

NIXON CLAUDIO SAKAZAKI

**ESTUDO DA VARIABILIDADE SAZONAL DAS CONCENTRAÇÕES DE
ELEMENTOS TRAÇO (As, Cd, Co, Cr, Pb e Zn) NOS SEDIMENTOS
CONSIDERANDO AS CONDIÇÕES BIOGEOQUÍMICAS ADJACENTE EM DOIS
CANAIS ESTUARINOS DO ESTADO DE SÃO PAULO SOB DIFERENTES GRAUS
DE INFLUÊNCIA ANTRÓPICA**

São Paulo

2020

NIXON CLAUDIO SAKAZAKI

**ESTUDO DA VARIABILIDADE SAZONAL DAS CONCENTRAÇÕES DE
ELEMENTOS TRAÇO (As, Cd, Co, Cr, Pb e Zn) NOS SEDIMENTOS
CONSIDERANDO AS CONDIÇÕES BIOGEOQUÍMICAS ADJACENTE EM DOIS
CANAIS ESTUARINOS DO ESTADO DE SÃO PAULO SOB DIFERENTES GRAUS
DE INFLUÊNCIA ANTRÓPICA**

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

Orientador: Profa. Dra. Elisabete de Santis Braga da Graça Saraiva

São Paulo

2020

Sakazaki, Nixon Claudio

Estudo da variabilidade sazonal das concentrações de elementos traço (As, Cd, Co, Cr, Pb e Zn) nos sedimentos considerando as condições biogeoquímicas adjacente em dois canais estuarinos do Estado de São Paulo sob diferentes graus de influência antrópica. São Paulo, IOUSP, 2020.

130p.

Bibliografia.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.
Orientador: Profa. Dra. Elisabete de Santis Braga da Graça Saraiva.

1. Biogeoquímica 2. Poluição da água 3. Metais 4. Sedimentologia 5. Estuários I.
Título.

SAKAZAKI, Nixon C. Estudo da variabilidade sazonal das concentrações de elementos traço (As, Cd, Co, Cr, Pb e Zn) nos sedimentos considerando as condições biogeoquímicas adjacente em dois canais estuarinos do Estado de São Paulo sob diferentes graus de influência antrópica. Dissertação (Mestrado) apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Aprovado em: ___/___/_____.

Banca Examinadora

Prof. Dra. Elisabete de S. B. da Graça Saraiva Instituição _____

Julgamento _____ Assinatura _____

Prof. Dr. Edson Gonçalves Moreira _____ Instituição _____

Julgamento _____ Assinatura _____

Prof. Dr. Regis Nieto _____ Instituição _____

Julgamento _____ Assinatura _____

Dedico este trabalho a minha mãe e a minha esposa, com admiração e gratidão por seu apoio, carinho e presença ao longo do período de elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Fundação CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo fomento ao projeto.

À Profa. Dra. Elisabete de Santis Braga da Graça Saraiva, por compartilhar os seus conhecimentos e pela paciência nos anos de convivência, contribuindo para meu crescimento intelectual e pessoal.

A Profa. Dra. Deborah Inês Teixeira Fávoro, pelo apoio nas análises realizadas no Laboratório de Ativação Neutrônica do IPEN e pelo material de consulta e apoio durante o processo de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Edson Gonçalves Moreira pelo apoio e paciência na preparação das amostras e análises de Absorção Atômica do Centro do Reator de Pesquisa do IPEN.

Ao Instituto Oceanográfico - USP, pela oportunidade de realização do curso.

Aos colegas Leandro, Sérgio, Seu Nhonho, Adriano, Clovinho, da Base de Pesquisa “Dr. João de Paiva Carvalho” – Cananéia (SP), pelo suporte nas campanhas de coletas de amostras.

Ao Dr. Vitor Gonzalez Chiozzini pelo compartilhamento dos seus conhecimentos durante a fase laboratorial e durante a fase de confecção desse trabalho.

Ao Me. Bruno S. Sutti, em breve Dr., pela paciência e pelo compartilhamento dos seus conhecimentos e pelas ostras degustadas durante as nossas conversas em Cananéia.

Ao Talles Felix, que apesar de estar muito distante de São Paulo, pelo incentivo e força nas análises estatísticas.

Aos colegas do LABNUT, Bia, Luanny, Me. Ana Sofia, Bruno Pegoraro, Henrique, Eduardo, Giovana, Luma, Me. Carol, Dra. Gláucia e Pedro (Anvisa) pela companhia durante as campanhas de coletas de amostras e pelas horas intermináveis passadas juntos nas análises dessas amostras no laboratório da Base de Pesquisa de Cananéia.

Ao Roberto, Felipe e Cláudio, do depto. de veículos, pela paciência e ajuda em transportar todo o pessoal do LABNUT e os equipamentos necessários para a Base de Pesquisa “Dr. João de Paiva Carvalho” – Cananéia, onde foram coletadas as amostras e feitas as primeiras análises.

À Dra. Solange Utimura e Jorge Sato pela força e apoio que me deram durante todo o mestrado.

À Jackeline e Francine, eternas amigas e parceiras desde os tempos da graduação.

Ao Klaus Raske, por me motivar e incentivar a fazer pós graduação durante as pescarias.

Aos amigos Robert e Dorothy Carlson, que apesar da distância que nos separam, sempre me incentivaram e apoiaram os meus estudos.

Ao Dr. Carlos Alberto Zeituni pelo apoio e incentivo a entrar no mundo acadêmico.

À Mirian dos Santos Barboza pelo apoio, incentivo e força durante todo o mestrado.

A minha mãe pela sua tolerância, apesar da sua enfermidade e de todos os cuidados que ela necessita.

Finalmente a Cleonice Alves dos Reis Sakazaki, minha esposa e companheira, por suportar bravamente cada minuto de estudo e me incentivar nos momentos de fraqueza. Na pobreza e na riqueza, na saúde e na doença, a Cleonice é uma esposa que não mediu esforço e dedicação para enfrentar as dificuldades e as alegrias que a vida nos trouxe e trará.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Talvez isso seja esclarecimento suficiente: saber que não há um lugar de descanso final da mente; nenhum momento de clareza presunçosa. Talvez a sabedoria ... esteja percebendo o quão pequeno sou, e imprudente, e até onde ainda tenho que ir.

(BOURDAIN, Anthony)

RESUMO

SAKAZAKI, Nixon C. **Estudo da variabilidade sazonal das concentrações de elementos traço (As, Cd, Co, Cr, Pb e Zn) nos sedimentos considerando as condições biogeoquímicas adjacente em dois canais estuarinos do Estado de São Paulo sob diferentes graus de influência antrópica.** 2020. 130 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

A hidrodinâmica estuarina tem sido apontada como um dos fatores na distribuição de metais em sedimentos estuarinos, entretanto, a influência biogeoquímica da água de fundo na variabilidade desses metais em sedimentos superficiais ainda não é totalmente compreendida. Baseado nisso, o presente estudo avaliou os teores e a distribuição de elementos potencialmente tóxicos nos sedimentos superficiais e suas relações com propriedades hidrogeoquímicas da água de fundo ao longo de dois canais estuarinos com diferentes graus de influência antrópica, Canal de Ararapira (extremo sul do Complexo Estuarino Lagunar Cananéia-Iguape, de baixa pressão antrópica) e Canal de Bertioiga (setor nordeste do estuário de Santos, de mais elevada pressão antrópica). Sob campanhas de inverno (2018) e verão (2019), amostras de água de fundo e de sedimento superficial foram obtidas de seis locais do Canal de Ararapira e de nove do Canal de Bertioiga. Dados de marés e meteorológicos dos períodos amostrais foram considerados. Temperatura, salinidade, pH, oxigênio dissolvido (OD), material em suspensão (MES), fosfato e silicato foram as variáveis determinadas em água de fundo, enquanto que a granulometria, percentuais de matéria orgânica e carbonato, bem como elementos traços (As, Cd, Co, Cr, Pb, Zn, La, Eu, Nd, Sm, Sc, Na, K, Fe) foram as variáveis determinadas em sedimentos superficiais. Para a determinação de Pb e Cd foi utilizada a técnica de espectroscopia por absorção atômica em forno de grafite (GF AAS), enquanto os elementos As, Co, Cr e Zn foram determinados pela técnica de Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (AANI). O fator de enriquecimento (FE) foi observado nos sedimentos superficiais dos dois canais estuarinos estudados em ambas estações do ano, mostrando um enriquecimento em As em quase todas as estações, com destaque àquelas mais influenciadas por água mais salina (desembocaduras), tanto apontadas pelo normalizador Fe como Sc. De forma geral, os sedimentos superficiais dominados por areia fina (valor médio em 61,84%) nas estações do Canal de Ararapira corroboram com as mais baixas concentrações de metais, que variaram de 0,00 mg kg⁻¹ para o Cd a 34,70 mg kg⁻¹ para o Cr, subjacente a uma água de fundo mais salina (min. 22,77 máx.. 32,30) e mais saturada de oxigênio (valor médio de 91,64%). O Cr mostrou valores mais enriquecidos na região do Ararapira, que embora não atinjam enriquecimento significativos, devem ser acompanhados em futuros estudos. Por outro lado, os baixos teores de OD (min.

34,65%-máx.101,64%) e as elevadas concentrações de fosfato (min.0,31-max.4,63) evidenciaram uma elevada atividade decompositora na água de fundo do canal de Bertioga, principalmente durante o verão nas estações mais internas, onde os mais elevados percentuais orgânicos, tanto no MES como no sedimento (dominado por silte+ argila, valor médio 61,66 %), corroboraram com as mais elevadas concentrações de metais encontradas nos sedimentos superficiais, que variaram de 0,02 mg kg⁻¹ para o Cd a 93,27 mg kg⁻¹ para o Zn. O Cd teve um enriquecimento excepcionalmente alto (35,87 mg kg⁻¹) e de forma isolada no Canal de Bertioga (estação de monitoramento), devendo assim ser incentivado um estudo para identificação desta origem, pois o dado é indicador de poluição.

Palavras-chave: Propriedades Biogeoquímicas da água, Água estuarinas de fundo, Canais estuarinos, Sedimentos, Elementos traço, Metais potencialmente tóxicos, Poluição, Influência antrópica.

ABSTRACT

SAKAZAKI, Nixon C. Study of seasonal variability of trace elements concentrations (As, Cd, Co, Pb and Zn) in sediments considering the adjacent biogeochemical conditions in two estuarine channels in the state of São Paulo under different degrees of anthropic influence. 2020. 130 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Estuarine hydrodynamics has been identified as one of the factors in the distribution of metals in estuarine sediments, while the biogeochemical influence of bottom water on the variability of these metals in surface sediments is not yet fully understood. Based on this, the present study evaluated the contents and the distribution of potentially toxic elements in superficial sediments and their relationship with hydrogeochemical properties of the bottom water along two estuarine channels with different degrees of anthropic influence, Ararapira Channel (southern end of the Complex Lagoon Cananéia-Iguape, low anthropic pressure) and Bertioga Channel (northeast sector of the Santos estuary, with the highest anthropic pressure). Under winter (2018) and summer (2019) campaigns, samples of bottom water and surface sediment samples were obtained from six locations in the Ararapira Channel and nine in the Bertioga Channel. Tidal and meteorological data of the sampling periods were considered. Temperature, salinity, pH, dissolved oxygen (DO), suspended material (SM), phosphate and silicate were the following variables in bottom water, while granulometry, percentage of organic matter and carbonate, as well as trace elements (As, Cd, Co, Cr, Pb and Zn, La, Eu, Nd, Sm, Sc, Na, K and Fe) were the variables selected in superficial sediments. For the determination of Pb and Cd, a graphite furnace - atomic absorption spectroscopy (GF AAS) technique was used, while the elements As, Co, Cr and Zn were determined by the Instrumental Neutron Activation Analysis technique (INAA). The enrichment factor (EF) was observed in the superficial sediments of the two estuarine channels studied in both seasons, showing an enrichment in As in almost all seasons, with emphasis on those most influenced by saline water (outlets), both indicated by the normalizer Fe and Sc. In general, the superficial sediments dominated by fine sand (average value in 61.84%) in the stations of the Ararapira Channel corroborate with the lowest concentrations of metals, which ranged from 0.00 mg kg⁻¹ for Cd to 34,70 mg kg⁻¹ for Zn underlying a more saline bottom water (min. 22.77 max. 32.30) and more saturated with oxygen (average value of 91.64%). Cr showed more enriched values in the region of Ararapira, which, although they do not reach significant enrichment, should be followed up in future studies. On the other hand, the low DO levels (min. 34.65%-max. 101.64%) and the high phosphate

concentrations (min.0.31-max. 4.63) showed a high decomposing activity in the bottom water of the Bertioga channel, mainly during the summer in the inner stations, where the highest organic percentages, both in the SM and in the sediment (dominated by silt+clay, average value 61.66%), corroborated with how the most high metal concentrations found in surface sediments, ranging from 0.02 mg kg⁻¹ for Cd to 93.27 mg kg⁻¹ for Zn. Cd had an exceptionally high enrichment (35.87 mg kg⁻¹) and in an isolated way in the Bertioga Channel (monitoring station), so a study to identify this source should be encouraged, as the data is an indicator of pollution.

Keywords: Biogeochemical water properties. Estuarine bottom water. Estuarine channels. Sediments. Trace elements. Potentially toxic metals. Pollution. Anthropogenic influence.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Localização do Canal do Ararapira no complexo estuarino lagunar de Cananéia-Iguape (a) e o Canal de Bertioga (GIANESELLA, et al. 2005) na Baixada Santista (b) na costa do Estado de São Paulo (Google maps 2019)	15
Figura 2	Localização dos pontos de coleta de amostras na região do Canal de Bertioga (São Paulo – Brasil), no inverno de 2018 e verão de 2019	18
Figura 3	Localização dos pontos de coleta de amostras na região do Canal do Ararapira (São Paulo – Brasil), no inverno de 2018 e verão de 2019	19
Figura 4	Etapas analíticas: a) Peneira utilizada no fracionamento de sedimentos grosseiros. b) Otimização do fracionamento de grosseiros em agitador. c) Pirofosfato de sódio utilizado para início ao fracionamento de sedimentos finos. d) Provetas (1 L) aferidas com água <i>Mili-Q</i> ® e agitador mecânico utilizado na homogeneização das amostras. e) Amostras homogeneizadas para dar início a sua amostragem por pipetagem. f) Subamostras após secagem completa em estufa.	26
Figura 5	Valores de Z_i obtidos para cada elemento na análise do material de referência IAEA – SOIL-7 através do AANI.	31
Figura 6	Pontos de amostragem realizados no inverno 2018 e verão 2019 no Canal do Ararapira, São Paulo (SP)	35
Figura 7	Variação da temperatura do ar em Cananéia (SP) durante o ano de 2018 (CIIAGRO, 2020). Em vermelho: Temperatura máxima em 2018; Em azul: Temperatura mínima em 2018; Em verde: Temperatura no período da campanha (inverno) de coleta de amostras	36
Figura 8	Precipitação média na região de Cananéia (SP) durante o ano de 2018 (CIIAGRO, 2020) Variação da temperatura do ar em Bertioga (SP) durante o ano de 2019 (INMET,2020)	37
Figura 9	Precipitação média na região de Cananéia (SP) no período de janeiro a agosto/2019 (CIIAGRO, 2020) Precipitação acumulada na região de Bertioga (SP) durante o ano de 2019 (INMET, 2020)	38
Figura 10	Variação da temperatura do ar em Cananéia (SP) durante o ano de 2019. Período de 01 de janeiro a 11 de agosto de 2019 (CIIAGRO, 2020). Em vermelho: temperatura máxima em 2019; Em azul: Temperatura mínima em	

	2019; Em verde: temperatura no período da campanha (verão) de coleta de amostras.	38
Figura 11	Curvas de maré no Canal do Ararapira durante as amostragens de inverno de 2018(a) e verão de 2019 (b)	39
Figura 12	Distribuição dos valores de temperatura inverno (A) verão (B), salinidade inverno (C) verão (D); pH inverno (E), verão (F); Oxigênio dissolvido inverno (G) e verão (H) no Canal do Ararapira – Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape 2018-2019.	44
Figura 13	Distribuição dos valores de turbidez inverno (I), verão (J); silicato dissolvido inverno (K), verão (L); fosfato dissolvido inverno (M), verão (N); no Canal do Ararapira – Complexo estuarino - lagunar de Cananéia-Iguape 2018 - 2019.	45
Figura 14	Pontos de amostragem realizados no inverno 2018 e verão 2019 no Canal de Bertioga, São Paulo (SP)	47
Figura 15	Variação da temperatura média do ar em Bertioga (SP) durante o ano de 2018 (INMET, 2020). Em vermelho: Temperatura máxima em 2018; Em azul: Temperatura mínima em 2018; Em verde: Temperatura no período da campanha (inverno) de coleta de amostras.	48
Figura 16	Precipitação semanal acumulada na região de Bertioga (SP) durante o ano de 2018 (INMET, 2020)	48
Figura 17	Variação da temperatura média do ar em Bertioga (SP) durante o ano de 2019 (INMET, 2020). Em vermelho: Temperatura máxima em 2018; Em azul: Temperatura mínima em 2018; Em verde: Temperatura no período da campanha (inverno) de coleta de amostras.	49
Figura 18	Precipitação semanal acumulada na região de Bertioga (SP) durante o ano de 2019 (INMET, 2020).	50
Figura 19	Curvas de maré no Canal de Bertioga durante as amostragens de inverno de 2018(a) e verão de 2019 (b).	51
Figura 20	Distribuição dos valores de temperatura inverno (A ¹) verão (B ¹), salinidade inverno (C ¹) verão (D ¹); pH inverno (E ¹), verão (F ¹); Oxigênio dissolvido inverno (G ¹) e verão (H ¹) no Canal de Bertioga 2018-2019.	56
Figura 21	Distribuição dos valores de turbidez inverno (I ¹) verão (J ¹), silicato dissolvido inverno (K ¹) verão (L ¹); fosfato dissolvido inverno (M ¹), verão (N ¹); no canal de Bertioga. 2018-2019.	57

Figura 22	Box plot sazonais das variáveis da água de fundo nos dois Canais estuarinos: Ararapira e Bertioga, considerando dois períodos sazonais (inverno 2018 e verão 2019)	59
Figura 23	Porcentagem relativa das frações granulométricas observadas nos sedimentos superficiais amostrados no Canal do Ararapira nos períodos de Inverno/2018 e Verão/2019.	64
Figura 24	Conteúdo percentual de MO e CaCO ₃ nos sedimentos de superfícies amostrados no Canal do Ararapira (SP) no período de Inverno/2018 e Verão/2019.	65
Figura 25	Distribuição dos elementos sódio, potássio e ferro, todos em %, nos sedimentos superficiais, no inverno/2018 (azul) e no verão 2019 (vermelho) no Canal do Ararapira (SP).	66
Figura 26	Distribuição dos elementos lantânio, európio, neodímio, samário e escândio nos sedimentos superficiais no Canal do Ararapira (inverno 2018 e verão 2019).	67
Figura 27	Distribuição do As, Zn, Co, Cr, Cd e Pb nos sedimentos superficiais do Canal do Ararapira (SP), no inverno 2018 e verão 2019.	68
Figura 28	Porcentagem relativa das frações granulométricas observadas nos sedimentos superficiais amostrados no Canal de Bertioga nos períodos de Inverno/2018 e Verão/2019. Estações de a 3 localizam-se no Rio Itapanhaú.	73
Figura 29	Conteúdo percentual de MO e CaCO ₃ nos sedimentos de superficiais amostrados no Canal de Bertioga (SP) no período de Inverno/2018 e Verão/2019.	74
Figura 30	Distribuição dos elementos sódio, potássio e ferro, todos em %, nos sedimentos superficiais, no inverno 2018 (azul) e no verão 2019 (vermelho) no Canal de Bertioga (SP). A linha pontilhada separa as estações do Rio Itapanhaú (Est. 1, 2 e 3).	75
Figura 31	Distribuição dos elementos lantânio (a), európio (b), neodímio (c), samário (d) e escândio (e) nos sedimentos superficiais no Canal de Bertioga (inverno 2018 e verão 2019).	76
Figura 32	Distribuição do As, Zn, Co, Cr, Cd e Pb nos sedimentos superficiais do Canal de Bertioga (SP), no inverno 2018 e verão 2019.	78
Figura 33	Box Plot do fator de enriquecimento dos elementos traço potencialmente tóxicos nos dois canais, evidenciando as variações inverno-verão.	89

Figura 34	Box Plot do fator de enriquecimento dos elementos traço potencialmente tóxicos nos dois canais evidenciando as variações inverno-verão	91
Figura 35	Análise Multivariada (PCA) dos dados de inverno e verão do Canal do Ararapira	92
Figura 36	Análise Multivariada (PCA) dos dados de inverno e verão do Canal de Bertioga	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Números de habitantes nas principais cidades do Litoral Centro (Baixada Santista) e Litoral Sul (Complexo Estuarino Lagunar Cananéia – Iguape). <i>Fonte IBGE-2019</i>	14
Tabela 2.	Períodos de amostragem (inverno e verão) nos Canais de Bertioga e Ararapira, no estado de São Paulo.	17
Tabela 3.	Valores no material certificado e resultados dos teores de chumbo total e cádmio em mg kg^{-1} , obtidos para as determinações nos materiais de referência SS-2, BRS 8704 e WQB-3 e respectivos valores de recuperação de analitos e DPR, em porcentagem.	29
Tabela 4.	Valores de TEL e PEL para Sedimentos. Adaptado de CCME (1999)	34
Tabela 5	Dados hidrológicos e biogeoquímicos das águas de fundo do Canal do Ararapira (São Paulo – Brasil). Campanha de Inverno/2018. Data 2/08/2018	40
Tabela 6.	Resultados das análises de parâmetros físicos e químicos, nutrientes das amostras coletadas no Canal do Ararapira (São Paulo – Brasil). Campanha verão/2019. Data 13/02/2019	43
Tabela 7.	Resultados das análises de parâmetros físicos e químicos, nutrientes das amostras coletadas no Canal de Bertioga (São Paulo – Brasil). Campanha de Inverno/2018 com valores básicos de estatística. Data 03 e 04/09/2018.	53
Tabela 8.	Resultados das análises de parâmetros físicos e químicos, nutrientes das amostras coletadas no Canal de Bertioga (São Paulo – Brasil). Campanha de Verão/2018 com valores básicos de estatística Data 06 e 07/02/2019.	55
Tabela 9.	Composição granulométrica dos sedimentos de superfície das amostras coletadas no Canal do Ararapira (SP) nas campanhas de Inverno/2018 e Verão/2019	62
Tabela 10.	Composição granulométrica dos sedimentos de superfície das amostras coletadas no Canal de Bertioga nas campanhas de Inverno/2018 e Verão/2019.	71
Tabela 11.	Valores de As e dos metais Cd, Cr, Pb e Zn encontrados nas análises dos sedimentos do Canal do Ararapira – Inverno e verão comparados aos valores estabelecidos PEL e TEL. exceto para o Co.	79

Tabela 12.	Valores de As e dos metais Cd, Cr, Pb e Zn encontrados nas análises dos sedimentos do Canal de Bertioga – Inverno e verão comparados aos valores estabelecidos PEL e TEL exceto para o Co	81
Tabela 13.	Categorias para enquadramento do FE (SUTHERLAND, R.A. 2000)	82
Tabela 14.	Valores do FE das estações do Canal do Ararapira no período de Inverno. Elemento normalizador Fe.	83
Tabela 15.	Valores de FE das estações do Canal do Ararapira no período de inverno. Elemento normalizador Sc.	85
Tabela 16.	Valores de FE das estações do Canal de Bertioga no período de Inverno. Elemento normalizador Fe.	86
Tabela 17.	Valores do FE das estações do Canal de Bertioga no período de Inverno. Elemento normalizador Sc.	88
Tabela 18.	Correlação dos parâmetros com os componentes Canal do Ararapira (verão + Inverno).	93
Tabela 19	Correlação dos parâmetros com os componentes Canal de Bertioga (Verão + Inverno)	94
Tabela 20.	Valores mínimos e máximos de As metais de diferentes estudos	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Areia Fina
AG	Areia Grossa
AM	Areia Média
AMF	Areia Muito Fina
AMG	Areia Muito Grossa
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CIIAGRO	Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
FE	Fator de Enriquecimento
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
LABNUT	Laboratório de Biogeoquímica de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos
LD	Limite de Detecção
MOP	Matéria Orgânica Particulada
MPS	Material Particulado em Suspensão
OD	Oxigênio Dissolvido
OD%	Oxigênio Dissolvido Percentual
PEL	Nível de Efeito Provável (Probable Effect Level)
PTFE	Politetrafluoretileno
TEL	Nível de Efeito Limiar (Threshold Effect Level)
UCC	Upper Continental Crust
IOUSP	Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo
MR	Material de Referência

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	04
2	OBJETIVOS	11
2.1	OBJETIVO PRINCIPAL	11
2.1.1	Objetivos Específicos	11
3	ÁREAS DE ESTUDO	13
4	MATERIAL E MÉTODOS	17
4.1	ESTRATÉGIA DE AMOSTRAGEM	17
4.2	PARÂMETROS CLIMATOLÓGICOS E METAOCEANOGRÁFICOS	19
4.2.1	Dados Climatológicos	19
4.3	PARÂMETROS HIDROLÓGICOS	20
4.3.1	Amostragem de Água de Fundo	20
4.3.2	Maré	20
4.3.4	Temperatura da Água	21
4.3.5	Salinidade	21
4.3.6	Turbidez	21
4.3.7	Oxigênio Dissolvido	21
4.3.8	Potencial Hidrogeniônico	22
4.3.9	Nutrientes Dissolvidos (Fosfato e Silicato)	22
4.3.9.1	Fosfato Reativo Dissolvido	23
4.3.9.2	Silicato Reativo Dissolvido	23
4.3.10	Material Particulado em Suspensão	23
4.4	PARÂMETROS SEDIMENTOLÓGICOS	24
4.4.1	Amostragem do Sedimento	24
4.4.2	Determinação da Matéria Orgânica e Carbonato Biodetrítico	25
4.4.3	Análise Granulométrica	26
4.4.4	Preparo das Amostras e Materiais de Referência para Análise de Pb, Cd	27
4.4.4.1	Digestão das Amostras, Materiais de Referência e Brancos Analíticos	27
4.4.5	Análise por Absorção Atômica – Cd e Pb	28

4.4.6	Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (ANNI) -As, Co, Cr, Fe, K, Na, Sc e Zn	29
4.5	TRATAMENTO DE DADOS	31
4.5.1.	Fator de Enriquecimento	31
4,5,2.	Coeficiente de Correlação de Pearson	33
4.5.3.	Nível de Efeito Limiar TEL (Threshold Effect Level) – Nível de Efeito Provável – PEL (Probable Effect Level)	33
5.	RESULTADOS	35
5.1.1.	Água de Fundo – Região de Cananéia – Canal do Ararapira – SP	35
5.1.2.	Períodos de Amostragem (inverno 2018 e Verão 2019)	35
5.1.3.	Condições Climatológicas e Oceanográficas na região de Cananéia	36
5.1.4.	Variação sazonal do corpo hídrico no Canal do Ararapira – Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia – Iguape -Ararapira (SP)	39
5.1.4.1.	Variação sazonal – Inverno e Verão	39
5.2.	ÁGUA DE FUNDO – REGIÃO DE BERTIOGA – CANAL DE BERTIOGA – SP	46
5.2.1.	Períodos de Amostragem (Inverno 2018 e Verão 2019)	46
5.2.2.	Condição Climatológicas e Oceanográficas de Bertioiga	47
5.2.3.	Variação Sazonal – Inverno e Verão	50
6.	CONSIDERAÇÕES SOBRE AS ÁGUAS DE FUNDO DOS DOIS CANAIS ESTUARINOS	58
7.	PROPRIEDADES SEDIMENTOLÓGICAS	61
7.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS DE SUPERFÍCIE – CANAL DO ARARAPIRA – INVERNO/2018 E VERÃO/2019	61
7.1.1.	Granulometria	61
7.2	ELEMENTOS TRAÇO	65
7.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS DE SUPERFÍCIE – CANAL DE BERTIOGA – INVERNO/2018 e VERÃO/2019	70
7.3.1.	Granulometria	70
7.4.	ELEMENTO TRAÇO	74

8.	POTENCIAL DE EFEITO TÓXICO DOS METAIS Cd, Cr, Pb e Zn NOS SEDIMENTOS DAS DUAS REGIÕES DE ESTUDO – NÍVEL DE EFEITO LIMIAR – TEL E DE NÍVEL DE EFEITO PROVÁVEL – PEL (PROBABLE EFFECT LEVEL)	79
9.	FATOR DE ENRIQUECIMENTO	82
10.	COMPARAÇÃO DE As, Zn, Co, Cd e Pb EM SEDIMENTOS DE SUPERFÍCIE	89
11.	ANÁLISE PCA	92
12.	CONCLUSÃO	97
13.	REFERÊNCIAS	99
	APENDICE A – CORRELAÇÃO DE PEARSON	112

1. INTRODUÇÃO

As regiões costeiras são áreas de múltiplas ocupações que abrigam sistemas hídricos como estuários que acabam estando sob diferentes graus de influência antrópica revelados pelas condições de suas águas, sedimentos e recursos biológicos. Existem várias definições de estuário, desde a apresentada por Pritchard (1967) que definiu estuários como um corpo de água costeiro, semifechado, e com uma ligação livre com o mar aberto, sendo que ao longo desse sistema ocorre a diluição mensurável da água do mar com a entrada da água doce proveniente de drenagem terrestre”. Essa definição teve uma grande aceitação pela comunidade científica, porém, do ponto de vista geomorfológico, essa definição exclui as lagoas costeiras, focando somente na compreensão das propriedades físicas durante a oscilação da maré ao longo do corpo aquático. A definição de Fairbridge (1980) diz que “ estuário é uma entrada do mar em um vale de um rio até o limite máximo da preamar, sendo normalmente divisível em três setores: a) O estuário marinho ou inferior, com ligação livre ao mar aberto; b) O estuário médio, sujeito a forte mistura de águas salgada e doce; c) o estuário superior ou fluvial, caracterizado pela presença de água doce, mas sujeito à ação de ciclos de marés”. Embora essa definição seja mais detalhista com relação a circulação de água, ela manteve o foco nos limites internos do corpo d’água sob influência da maré e mistura de massas d’águas (marinha e fluvial), não levando em consideração a geomorfologia e dinâmica de outros sistemas costeiros associados, como lagoas, braços de mar e ilhas barreiras, que podem ser encontrados ao longo do litoral de São Paulo, como caracterizado em Dillemburg & Hesp (2009). No caso da definição de Day *et al.* (1989), esta mostra um progresso, levando os aspectos geomorfológicos e hidrodinâmicos e diz que “um ecossistema estuarino é uma reentrância costeira profunda com uma comunicação restrita com o mar e que permanece aberta pelo menos intermitentemente. Sob está definição, o ecossistema estuarino pode ser subdividido em três regiões: a) uma zona de mistura, o estuário propriamente dito, caracterizado pela ausência de salinidade mas sujeita ao efeito das marés; b) uma zona de mistura, o estuário propriamente dito, caracterizado pela mistura de massas de água e pela existência de fortes gradientes (físicos, químicos e biológicos da zona fluvial até a embocadura; c) uma zona de turbidez no mar adjacente, onde ainda pode ocorrer mistura até a extremidade da pluma de maré vazante.

Esta última definição aumenta os limites de um estuário, incluindo o meio marinho costeiro adjacente, o que é essencial para compreender a biogeoquímica dos metais associada tanto á maior ou menor presença de água salina, como também ao material em suspensão, material orgânico e propriedades físico-químicas dos sedimentos, uma vez que o presente

estudo avaliou as três zonas internas dos estuários, incluindo áreas inferiores sujeitas à elevada energia oceânica (onda e correntes).

Os estuários são ecossistemas dinâmicos e possuem a maior diversidade e produção biológica do mundo, sendo que a produção pesqueira e o enriquecimento em nutrientes, via rios e estuários, são positivamente correlacionados com muitos sistemas costeiros ao redor do mundo. A circulação estuarina, descarga de rios e lençóis freáticos, inundação pelas marés, eventos de ressuspensão e fluxo de troca com o sistema de pântanos constituem variáveis físicas que exercem algum nível de controle nos ciclos biogeoquímicos no estuário (BIANCHI, 2007).

Tratando-se de ecossistemas de transição entre o oceano e o continente, nos estuários, a complexidade e vulnerabilidade à influência do homem são características comuns que podem afetar o equilíbrio da biota. A descarga de água doce na parte interna, a entrada de água do mar e os transportes associados de sedimentos em suspensão e nutrientes orgânicos e inorgânicos são processos que desempenham, e continuam desempenhando uma grande importância para o desenvolvimento urbano, social e econômico das regiões estuarinas. Uma parte dessas substâncias é utilizada como alimento pelos organismos marinhos, e os poluentes, que também são transportados juntamente com as substâncias naturais, podem afetar uma grande parte da biota marinha e representar uma ameaça para a saúde das populações que utilizam esses recursos naturais como alimento (MIRANDA *et al.*, 1995).

Junto com o corpo d'água, muitos materiais atingem os estuários sendo acomodado e remobilizado nos sedimentos, assimilados pela biota, remineralizados, exportados, enfim, ficam sujeitos à diferentes processos biogeoquímicos que podem ser acompanhados nos diferentes compartimentos do sistema.

Metais traço como Mn, Fe, Co, Ni, Cu, e Zn, no sistema hídrico podem ter um papel de micronutrientes essenciais para funções biológicas, sendo que suas concentrações podem influenciar diretamente a distribuição de espécies de fitoplâncton em ambientes oceânicos e neríticos. A absorção biológica e a utilização desses elementos estão relacionadas às interações químicas e bioquímicas com os próprios organismos (STOCKDALE *et al.*, 2016).

Metais potencialmente tóxicos em águas estuarinas, especialmente Cd e Hg, comprometem a capacidade metabólica de degradação da matéria orgânica e regeneração mineral (ALMEIDA *et al.*, 2007). Provocam rupturas nos sistemas proteicos e mutações cromossômicas (Braga, 2002). Estudos recentes indicam que estes metais alteram a ação enzimática de bactérias denitrificantes, alterando a capacidade do meio em fechar o ciclo do nitrogênio (MAGALHÃES *et al.*, 2007). Uma das características dos metais traço é a bioacumulação quando introduzidos em ambientes costeiros. Os metais traço são incorporados

ao fito e zooplâncton passando por diferentes níveis da cadeia alimentar no processo de biomagnificação.

Os metais potencialmente tóxicos que tem efeitos sobre os sistemas biológicos são Hg, Pb, Cd e o Cr, devido à sua alta toxicidade, mesmo em baixas concentrações, o zinco e o cobre, porque tem um papel duplo no ambiente, participando como micronutriente ou tóxico, dependendo de suas concentrações (BRAGA, 2002).

O As é um metaloide amplamente distribuído na biosfera, sendo encontrado na atmosfera, na água, em solos, sedimentos e organismos (WATANABE, *et al.* 2013, FARIAS, *et al.* 2012. Compostos de As são facilmente absorvidos por via oral ou por inalação e a extensão da absorção depende da solubilidade de cada composto (BARRA, *et al.* 2000). Muitas desordens cardiovasculares como hipertensão e arritmias, disfunção vasculares, indução do estresse oxidativo, entre outras, estão sendo associado a exposição ao As (BALAKUMAR, P. *et al.* 2009). Os alimentos podem ser fontes de As. Dentre os alimentos que possuem As destacam-se os peixes, crustáceos e outros frutos do mar (SHIBATA, *et al.* 1992. HSUEH, *et al.* 2002).

O Cd é um componente natural do solo, rios e mares. Na exploração do minério de Zn, o Cd também é encontrado na proporção de 1:200 em relação ao Zn, sendo considerado como uma impureza. Sua utilização vem se expandindo nas mais diversas áreas (baterias, pigmentos para tintas, indústria de plásticos, ligas metálicas) e desta forma, a emissão de Cd no meio ambiente vem aumentando em uma ordem de magnitude em relação à emissão por fontes naturais (MARECEK *et al.*, 1986). O Cd e outros metais traço podem se acumular em vários níveis da cadeia trófica marinha, tendo início nos organismos vegetais (fitoplâncton). Podendo sofrer acúmulo nos demais organismos na sequência alimentar (BRAGA, 2002). Embora o Cd seja tão tóxico quanto o Hg, este destaca-se por causar maior diversidade de efeitos deletérios nos mamíferos (HIGGING, *et al.*, 1975). Acumulando-se principalmente em estruturas que contém cálcio (ossos, conchas e outros), o Cd provoca colapso no esqueleto, aumento da porosidade dos ossos e inibição do mecanismo de reparo ósseo, tal como observado em japoneses na década de 60, que foram envenenadas por Cd, 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 toxidade nos sistemas endócrino e reprodutivo (GOYER, *et al.*, 1995), como acontece também em organismos inferiores. Estudos sobre a interação biológica entre diferentes classes de poluentes ressaltam a interferência de metais traço, sobretudo o Cd, no metabolismo oxidativo de HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos

Aromáticos), alterando sensivelmente a resposta metabólica de organismos marinhos a estes poluentes orgânicos (BENEDETTI *et al.*, 2007).

O Co, assim como todos os micronutrientes essenciais, apresenta duas zonas de exposição incompatíveis com a vida: tanto a deficiência como o excesso podem levar a doenças ou à morte. O Co é um elemento químico presente na vitamina B12 e é utilizado em cobalto-terapia, que é a substituição do Ra em tratamento de alguns tipos de câncer (COMMISSION OF EUROPEAN COMMUNITIES INDUSTRIAL HEALTH AND SAFETY, 1987). Na indústria, o Co é utilizado na produção de aço de alta resistência, na produção de ímãs, catalisadores para veículos a combustão, pigmentos para tintas (STOCKINGER, 1981). O excesso de Co no organismo provoca a deficiência em Zn pela substituição do mesmo pelo Co em enzimas Zn-dependente, alterações no metabolismo de carboidratos, inativação de enzimas oxi-redutivas, redução da captação de iodo pela tiroide, danos nos rins e fígado (TSALV; ZAPRIONOV, 1983). Na crosta terrestre, o Co é um elemento relativamente raro, a concentração no solo pode variar de 1 a 40 mg kg⁻¹ na forma de minério como a cobaltita (CoS₂. CoAs₂), lineaita (Co₃S₄), esmaelita (CoAs₂) e eritrita (3CoO.As₂O₅.8H₂O) (MERCK INDEX, 1996).

O Cr é um metal que ocorre naturalmente em rochas, plantas, solos e poeira vulcânica (CERVANTES *et al.*, 2001). É altamente reativo em uma grande variedade de compostos tóxicos. As duas formas de Cr predominantes no meio ambiente são Cr (III) e Cr (VI). O Cr (VI) é solúvel, tóxico e carcinogênico e o Cr (III) é essencial para os seres humanos e a sua deficiência pode ter efeitos prejudiciais no metabolismo da glicose e lipídios. Por outro lado, a ingestão de grandes quantidades de Cr (III) pode causar problemas de saúde, como câncer de pulmão. Cr (VI) é tóxico para a biota em concentrações na ordem de 10 a 100 vezes mais baixas que Cr (III), sendo cancerígena e pode causar a morte de animais e humanos se ingerido em grandes doses (GONNELLI, *et al.* 2010).

O Pb possui uma abundância na crosta terrestre de 14,8 mg kg⁻¹ (WEDEPOHL, 1995) e é considerado como o metal não ferroso mais manipulado industrialmente pelo homem (PATTERSON, *et al.* 1991). Isso levou a uma extensa poluição dos solos de superfície, principalmente associada à mineração e fundição do metal e à adição de compostos orgânicos de Pb à gasolina. Outras fontes de poluição do Pb são campos de tiro e lodo de esgoto (STEINNES, 2010).

O Zn é um micronutriente essencial para os microrganismos, plantas e animais. O Zn, é talvez o exemplo mais marcante de um metal traço com uma distribuição de tipo nutriente nos oceanos (BRULAND *et al.*, 1978), ou seja, escasso nas águas superficiais aumentando em direção ao fundo. Tem um papel fundamental nos processos fisiológicos e metabólicos de

muitos microrganismos, tais como: síntese de muitas enzimas e seus componentes aminoácidos, produção de antibióticos, na cromosintetase, no controle da diminuição da síntese de ácidos orgânicos acoplados com o aumento da produção celular e fixação do nitrogênio (HIGGING, *et. al.*, 1975).

Outros metais como o Fe é um elemento com forte papel metabólico positivo, participando de biomoléculas importantes como a ferredoxina nos fotossistemas e nas proteínas do grupo heme como as hemoglobinas.

Os elementos terras raras compreendem os elementos químicos escândio, ítrio e os lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) (IUPAC, 2005). Devido a versatilidade desses elementos e sua baixa toxicidade, a importância econômica e ambiental tem aumentado significativamente (HENDRIK, 1985). Dentre as aplicações, citam-se o uso dos compostos de terras raras em composições de polímeros de vidros, catalisadores de automóveis etc. A baixa toxicidade dos ETR está levando a um trabalho de substituição de elementos de alta toxicidade, como o uso de baterias recarregáveis de lantânio-níquel-hidrogênio em substituição as baterias a base de chumbo e cádmio (HENDRIK; HAXEL, 2002). Não apresentam envolvimento em processos biológicos, de modo que possuem comportamento bastante conservativos, podendo ser usados em procedimentos de normalização.

A ação do corpo hídricos sobre o comportamento dos elementos traços presentes nos sedimentos é bastante dinâmica em sistemas estuarinos, que são influenciados pela hidrodinâmica, descargas de água doce, propriedades biogeoquímicas, mudanças físico-químicas e ação antrópica, de modo que a relação água de fundo e sedimentos são interessantes para estudo (ESCHRIQUE, 2011)

Os estuários são locais de desenvolvimento portuário, industrial, urbano e recreativo e importantes para muitas formas de vida animal. Eles frequentemente formam sumidouros para sedimentos e, portanto, contaminantes associados aos sedimentos que surgem de atividade antropogênicas em seu interior e ao longo de suas margens. Esses contaminantes podem afetar adversamente os ecossistemas estuarinos e são objetos de acordos internacionais de proteção ambiental. Por ambos os motivos, é importante aumentar o conhecimento da distribuição, concentração desses elementos potencialmente tóxicos nos sistemas costeiros de modo à contribuir ao controle de seus aportes ao sistema hidrológico, evitando a contaminação estuarina. Evidências em todo o mundo mostram que, embora os estuários sejam considerados sumidouros de contaminantes ao longo de seu percurso, o processo que ocorre de modo significativo é uma remoção para o sedimento, ficando este com concentrações maiores de contaminantes, como é o caso dos metais. O material terrestre escoado para o sistema hídrico

ou ressuspensão como o grão fino pode ser transportado para o mar na forma de material em suspensão representando uma superfície para o transporte de outros materiais agregados. Em virtude de sua natureza e posição, entre o ambiente marinho e terrestre, os estuários têm sido o ponto focal de uma ampla variedade de atividades humanas e tornaram-se locais de implantação de muitas cidades, localização de portos, polos industriais e de atividades recreativas. A agricultura é frequentemente uma atividade de comum ocorrência nas planícies costeiras, sobretudo ao longo das margens dos rios, em sua jusante. Estuários são importantes locais para a pesca, atuando como viveiros para muitas formas de vida aquática. As áreas entre marés atraem uma variedade de aves e geralmente são locais de importância global para espécies migratórias. Os estuários são importantes zonas de transferência de sedimentos entre sistemas fluviais e marinhos, geralmente formando sumidouros para sedimentos que se deslocam em suspensão rio abaixo, ao longo da costa ou para o interior e, conseqüentemente, para contaminantes dissolvidos e material particulados das indústrias agrícolas, industriais e extrativas, tanto em terra quanto no mar. O momento da maior influência do homem na morfologia e sedimentação nos estuários também variou globalmente, mas os efeitos mais marcantes, particularmente no que diz respeito à contaminação, ocorreram no período pós-revolução industrial, durante o qual a mineração, atividade industrial, desenvolvimento portuário, dragagem e a recuperação de terras esteve no auge (RIDGWAY, *et al.* 2002).

A descarga de nutrientes é um grave problema global que afeta as áreas costeiras e estuarinas próximas aos aportes de esgoto, resíduos de origem industrial e agricultura, e atividades portuárias, levando à eutrofização. Conseqüentemente, a eutrofização afeta e altera seriamente as propriedades físicas e químicas da coluna d'água e dos sedimentos. A análise dos sedimentos superficiais tem sido utilizada como indicadora ambiental da qualidade de um sistema hídrico devido à sua capacidade de acumular e incorporar contaminantes. Os resíduos industriais e domésticos atuam diretamente no sistema estuarino de Santos-São Vicente e os manguezais adjacentes, afetando a biota e a saúde humana (BRAGA *et al.*, 2000).

A coluna sedimentar, também reflete o grau de poluição por metais decorrente da poluição de um corpo de água costeiro, pois recebe de modo contínuo o aporte de material da coluna d'água e interage com o meio aquático registrando informações atuais e pretéritas do sistema hídrico. Por esse motivo, as medições de metais nos sedimentos constituem ferramentas para avaliar a poluição por metais e verificar suas possíveis fontes. As medições de metais na água apresentam ainda um grau de dificuldade analítica enquanto que pelo processo de acumulação, os valores de metais nos sedimentos possuem maior facilidade analítica em sua determinação, de modo que informações sobre as concentrações de metais nos sedimentos

superficiais estão mais disponíveis para avaliação dos graus de poluição em diferentes locais sob a luz da legislação ambiental. As concentrações de metais nos sedimentos também podem ser usadas para acompanhar o desenvolvimento de gradiente de poluição em uma distribuição espacial ao longo de um corpo hídrico (SEELIGER *et al.*, 1988), o que ocorre em estuários.

Diversos trabalhos foram feitos sobre metais traços e outros metais e semimetais em sedimentos superficiais em regiões estuarinas ao redor do mundo, por exemplo, CHIOZZINI, 2017; SIQUEIRA, 2003; SOUZA, *et al.* 2014; MCCOMB, *et al.* 2015; MUNIZ, *et al.* 2019; FENG. *et al.* 2011; BORDON. *et al.* 2011; LIU, *et al.* 2016. Esses estudos, entre outros reforçam a importância do comportamento dos metais traços e outros metais e semimetais nos sedimentos estuarinos e seu impacto ao meio ambiente.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

O objetivo principal deste trabalho é estudar os teores e o padrão de distribuição de elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Co, Cr, Pb e Zn) nos sedimentos superficiais e suas relações com propriedades hidrogeoquímicas da água de fundo ao longo de dois canais estuarinos com diferentes graus de influência antrópica, considerando dois períodos sazonais (inverno e verão), contribuindo à avaliação de risco de contaminação ambiental recente.

2.1.1 Objetivos Específicos

- ✓ Determinar as características hidrológicas e hidroquímicas da água de fundo nos pontos amostrados ao longo dos canais como: temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido, pH, nutrientes dissolvidos (fosfato e silicato) para caracterizar cada canal de modo a reconhecer os processos hidrológicos e biogeoquímicos que possam contribuir à compreensão da distribuição dos elementos estudados no sedimento;
- ✓ Avaliar o teor de material particulado em suspensão (MES) presente na água de fundo em suas frações total e orgânica para verificar sua possível contribuição na dinâmica de deposição/ressuspensão de metais dos sedimentos e estabelecer correlação com propriedades sedimentológicas observadas nos canais de Bertioxa e Arapira, ambos em dois períodos sazonais (inverno e verão).
- ✓ Com base nos valores hidroquímicos e sedimentológicos avaliados, verificar o grau de antropização de cada local diante de referências de contaminação ambiental da legislação e dos valores de enriquecimento observados em relação aos valores da crosta terrestre.
- ✓ Verificar se ocorrem respostas sazonais diferenciadas (inverno-verão) quanto à distribuição dos elementos traço no sedimento recente (superficial) acompanhando as propriedades da água de fundo nos dois canais estuarinos, podendo observar a ação de processos biogeoquímicos.

- ✓ Identificar os pontos onde sob a maior ou menor influência antrópica a partir dos dados hidroquímicos e geoquímicos ambientais e de elementos traço, com ênfase aos metais traço, sobretudo os limites indicados pela Legislação Ambiental.
- ✓ Identificar os locais onde os metais e metaloides potencialmente tóxicos analisados apresentam valores próximos aos valores de TEL e PEL, merecendo maior atenção em estudos de monitoramento e ações ambientais.
- ✓ Indicar os pontos onde o acúmulo de elementos é favorecido pelas condições hidrológicas e biogeoquímicas por meio de condições ambientais.
- ✓ Evidenciar os diferentes graus de influência antrópica nos dois sistemas estuarinos revelados pelo conjunto de propriedades analisadas, em especial, dos elementos encontrados nos sedimentos ao longo dos mesmos, associando-os às ocupações e atividades lotadas em suas proximidades, mostrando o papel da sazonalidade nos valores observados, contribuindo assim, ao suporte para ação de órgãos ambientais que atuam na manutenção da qualidade de corpos hídricos.

3. ÁREAS DE ESTUDO

O litoral de São Paulo é amplo e possui diferentes atividades econômicas localizadas na costa, sendo seu litoral centro uma área de intensa atividade econômica com o maior porto da América Latina localizado nela e ainda, dispõe de áreas de lazer mais abrigadas nas imediações. Os extremos norte e sul do litoral do estado de São Paulo abrigam áreas mais preservadas, onde o turismo é a atividade que mais se destaca. No atual estudo, serão estudados dois canais estuarinos: o Canal de Bertioga e o Canal do Ararapira, ambos se localizam em região subtropical úmida do litoral do estado de São Paulo. O Canal de Bertioga está situado em uma área de intensa pressão antrópica devido à sua proximidade da zona urbana da cidade de Bertioga e por estar conectado ao Canal de Piaçaguera, onde se localiza o Porto de Santos, maior porto da América Latina e também, encontra-se o Canal de Cubatão, região onde há muitas indústrias instaladas (Polo Industrial de Cubatão) com diferentes ramos de atividade, desde a petroquímica, de fertilizantes até a siderurgia. Enquanto, o Canal do Ararapira, que faz parte do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape-Ararapira (CELCI) encontra-se no litoral sul entre o continente e a Ilha do Cardoso, margeando área de pouca influência antrópica (Fig.1). A distância entre a barra do Canal de Bertioga e a barra do Canal de Ararapira é de aproximadamente 230 km.

A área em que se encontram os dois canais estudados constitui a maior região de maior planície costeira do Estado de São Paulo (SUGUIO, *et al.*, 1992), porém uma está localizada na área central do litoral do estado e a outra no extremo sul divisa com o estado do Paraná. Ambas regiões de estudo apresentam uma pluviosidade aproximada de 400 mm durante o verão devido a sua proximidade a Serra do Mar (NUNES, 1997). No período de inverno, o nível do mar tende a manter-se mais elevado devido às frentes frias frequentes desse período (CAMPOS, *et al.*, 2006)

O Canal de Bertioga sofre uma grande pressão antrópica devido à sua proximidade do Polo Petroquímico de Cubatão, onde várias indústrias produzem diversos produtos químicos como soda cáustica, nafta petroquímica, polímeros, aço, entre outros. O Canal de Bertioga tem uma extremidade junto às praias onde apresenta maior preservação e áreas de lazer, enquanto a outra extremidade faz conexão com o Canal de Santos, onde se localiza o porto de Santos, o qual realiza um movimento intenso de carga e descarga, conhecido por seus índices de poluição em nutrientes e metais traço em águas e sedimentos ((BRAGA, *et al.* 2000; SIQUEIRA, 2003, MALUF, 2009). Este local passa por dragagens periodicamente remobilizando metais traço e outros poluentes do sedimento para a coluna d'água. Assim, o Canal de Bertioga está situado

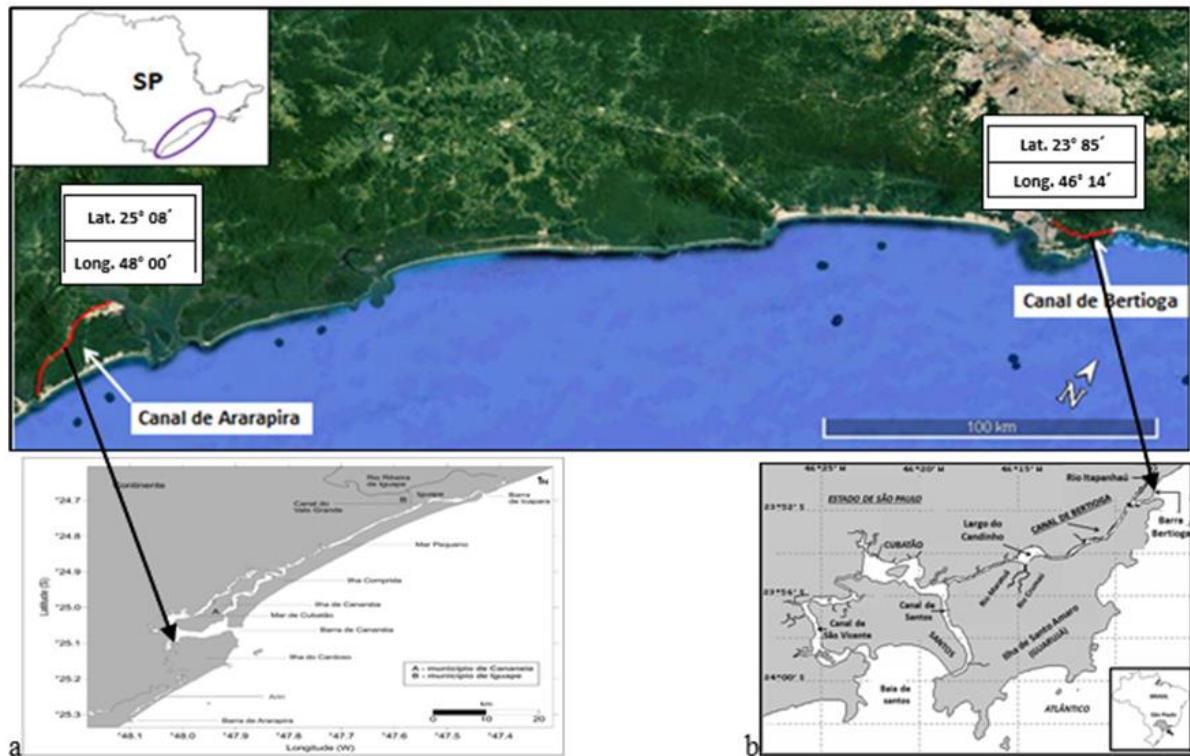
próximo às cidades de Santos, São Vicente, Guarujá, Cubatão e Bertioga, que fazem parte da Baixada Santista, estando assim próximo a aglomerados urbanos, sofre uma grande pressão antrópica devido à alta taxa de ocupação populacional (Tab. 1), além da grande concentração de indústrias na região e movimento portuário.

Tabela 1. Números de habitantes nas principais cidades do Litoral Centro (Baixada Santista) e Litoral Sul (Complexo Estuarino Lagunar Cananéia – Iguape). *Fonte IBGE-2019*

Litoral Centro		Litoral Sul	
Cidades	População	Cidades	População
Santos	433.311	Iguape	30.857
São Vicente	365.798	Cananéia	12.540
Guarujá	320.459	Ilha Comprida	11.166
Cubatão	130.705		
Bertioga	63.249		
Total	1.313.522	Total	54.563

Apesar da concentração de indústrias e de uma alta taxa populacional, a Baixada Santista possui um dos menores índices (19%) de tratamento de esgoto do Estado de São Paulo (Cetesb, 2017), o que deveria receber maior atenção dos governantes. A expansão urbana desordenada vem degradando os manguezais e aumentando as fontes difusas de esgoto bruto, principalmente no sistema estuarino de Santos (SCARLATO, F. C. *et al.*, 2009). O sistema estuarino de Santos-São Vicente apresenta uma integração de três grandes canais: Santos (Porto-Piaçaguera), São Vicente e Bertioga. Os canais de São Vicente e Santos apresentam largas desembocaduras e localizam-se na maior extensão da planície costeira do Estado de São Paulo, o que favoreceu a elevada densidade demográfica e as importantes atividades econômicas (portuária e industrial). Essa característica faz com que diversos estudos que avaliam a qualidade dos sedimentos e águas desses canais sejam alvo de pesquisa. Por outro lado, o Canal de Bertioga, devido a sua localização, entre uma estreita planície entre a Serra do Mar e a Serra do Santo Amaro, desfavoreceu a ocupação humana (Fig. 1b). No entanto, a região tem se caracterizado nas últimas décadas pela intensa atividade náutica, proporcionando assim algumas ações das autoridades públicas no sentido de conservar os ecossistemas do Canal (SANTOS, *et al.*, 2006).

Figura 1. Localização do Canal do Ararapira no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (a) e do Canal de Bertioga (GIANESELLA *et al.*, 2005) na Baixada Santista (b) na costa do estado de São Paulo (Google maps 2019).



No extremo sul da região costeira do estado de São Paulo, se encontra o complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (Fig. 1a) distando aproximadamente 250 km da cidade de São Paulo. Bem na porção Sul dessa região encontra-se o Canal do Ararapira, cercado por uma vegetação de mangue exuberante e poucos vilarejos, de modo que sofre uma menor pressão antrópica devido à baixa população local e total da área (Tab. 1). A região, como um todo, abrange quatro ilhas que se destacam por seu tamanho sendo elas: Iguape, Cananéia, Comprida e Cardoso além de uma série de pequenas ilhotas. Elas são cercadas por diferentes porções de água: o mar de Cananéia entre a ilha de Cananéia e Comprida; a baía de Trapandé, entre as ilhas de Cananéia e Cardoso; o mar de Itapitanguí e o de Cubatão, entre o continente e a ilha de Cananéia e ao norte, o Mar Pequeno. O sistema se comunica com o oceano adjacente por intermédio de quatro barras: a barra de Cananéia, a Barra do Ycapara e a Barra do Ararapira, sendo que esta última sofreu uma transformação com a ruptura do esporão da Ilha do Cardoso formando recentemente a Barra Nova (Erosão) e ocorrendo o assoreamento da barra anterior. A ruptura deu-se entre os dias 28 e 29 de agosto de 2018, conjugado as condições atmosféricas com fortes ventos (passagem de uma frente fria) e fase de lua cheia que favoreceu a

intensificação das marés levando a formação de ondas maiores de 2m com direção de arrebatção SE-SW. (CHELIZ, *et al.* 2019).

Os dois canais estuarinos estão sob diferentes pressões antrópicas e seu estudo pode fornecer dados importantes de variações mais naturais e sob maior influência antrópica que podem auxiliar as ações de preservação ambiental e de mitigação de processos de contaminação.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ESTRATÉGIA DE AMOSTRAGEM

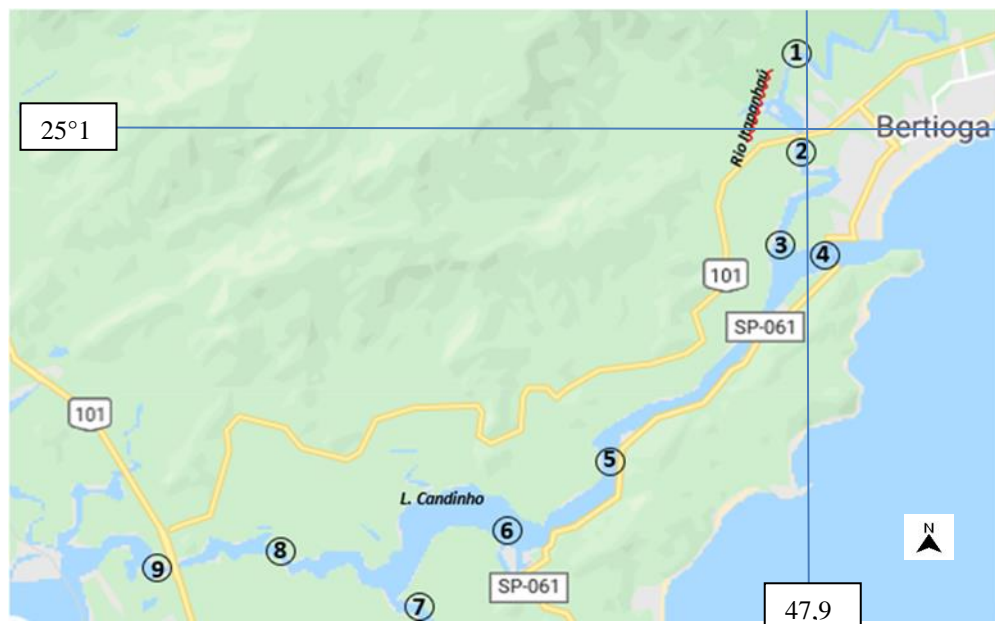
A amostragem de água e sedimentos nos canais estuarinos (Bertioga e Ararapira) foi realizada em duas estações sazonais (seca e úmida), nos períodos, sendo inverno de 2018 e no verão de 2019 conforme indicado na tabela 2. As campanhas integram o projeto FEBIOGEOQUIM (LABNUT-IOUSP) coordenado pela Profa. Dra. Elisabete de Santis Braga da Graça Saraiva coordenadora do LABNUT-IOUSP.

Tabela 2. Períodos de amostragem (inverno e verão) nos Canais de Bertioga e Ararapira, no estado de São Paulo.

Data	Bertioga	Ararapira
Inverno	3 - 4 /09/2018	22-23/08/2018
Verão	6-7/02/2019	13-14/02/2019

As estações amostradas foram distribuídas ao longo de cada canal. No caso do Canal de Bertioga (Fig. 2), região sob maior influência, devido à proximidade ao complexo petroquímico de Cubatão, do Porto de Santos e da cidade de Bertioga.

Figura 2. Localização dos pontos de coleta de amostras na região do Canal de Bertioga (São Paulo – Brasil), no inverno de 2018 e verão 2019.



<i>Estações</i>	<i>Latitude (S)</i>	<i>Longitude (W)</i>
1 Itatinga	23° 49' 043"	46° 09' 108"
2 Lixão	23° 50' 130"	46° 09' 073"
3 Desemb. Itapanhaú	23° 51' 204"	46° 09' 217"
4 Desemb. CB	23° 51' 262"	46° 08' 115"
5 Base Monit.	23° 54' 291"	46° 11' 368"
6 Marina Guarujá	23° 55' 009"	46° 12' 432"
7 Maratuã x Crumaú	23° 56' 015"	46° 13' 568"
8 Trecho Oeste	23° 55' 118"	46° 15' 487"
9 Piaçaguera	23° 55' 206"	46° 17' 165"

O Canal do Ararapira, parte integrante do complexo lagunar estuarino de Cananéia-Iguape-Paranaguá foi amostrado em estações definidas (Fig. 3) ao longo de seu trajeto e em suas extremidades (Mar de Cananéia e Mar Adjacente), sendo que algumas coincidem com um conjunto maior de estações realizadas em estudos anteriores no âmbito de Projeto FEBIOGEOQUIM (CNPq), e as coordenadas das estações encontram-se na tabela 5.

Figura 3. Localização dos pontos de coleta de amostras na região do Canal do Ararapira (São Paulo – Brasil), no inverno de 2018 e verão de 2019 (Fonte: Google maps 2020).



ARARAPIRA			
	Estações	Latitude (S)	Longitude (W)
1	Ilha da Casca	25° 05' 227"	48° 01' 031"
2	Tributários	25° 07' 342"	48° 01' 141"
3	Ararapira Centro	25° 10' 476"	48° 01' 578"
4	Marujá	25° 11' 693"	47° 59' 940"
5	Ariri	25° 13' 897"	48° 01' 461"
6	Erosão	25° 16' 056"	48° 03' 574"

Os dois canais possuem uma extremidade ligada a um corpo de água salobra como a Baía de Trapandé no caso de Ararapira e o Canal de Piaçaguera no caso de Bertiooga e a outra extremidade junto à desembocadura no oceano.

4.2 PARÂMETROS CLIMATOLÓGICOS E METAOCEANOGRÁFICOS

4.2.1 Dados Climatológicos

A temperatura do ar foi registrada durante as coletas de amostras com a leitura dos termômetros auxiliares do cartucho dos termômetros fabricados pela *Kahl Scientific Instrument Corporation*®, utilizados para a correção da temperatura *in situ*. A cobertura do céu foi observada e apresentada em oitavos. A velocidade do vento foi avaliada com um anemômetro

da marca Kestrel modelo Kestrel 5500 fabricado por *Nielsen-Kellerman Company*, com dados em m s^{-1} .

Os dados de pluviometria e da dinâmica costeira (ondas e ventos) foram obtidos no banco eletrônico do Instituto de Pesquisas Espaciais (INPE), em *websites* como o Centro de Previsão do tempo e Estudos Climáticos – CPTEC (<http://www.cptec.inpe.br/>) e no Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas – CIIAGRO (<http://www.ciiagro.sp.gov.br/>). No caso da cidade de Cananéia foram usados dados da estação meteorológica localizada na Base Dr. João Paiva Carvalho – Base Sul do Instituto Oceanográfico da USP disponíveis em <http://www.mares.io.usp.br/>

4.3 PARÂMETROS HIDROLÓGICOS

4.3.1 Amostragem de Água de Fundo

As amostras de água de fundo foram coletadas com o uso de garrafa tipo van Dorn fabricados em *nylon* e, também as garrafas tipo Nansen, fabricadas em policarbonato pela *Hydrobios®*. A embarcação utilizada na campanha de coleta de amostras no Canal do Ararapira foi o **Bp Albacora** do Instituto Oceanográfico da USP. Na campanha de coleta de amostras do Canal de Bertioiga foi utilizado o barco de recreio **Lilica** (15 pés) pertencente ao doutorando Bruno Otero Sutti, ao mesmo tempo de suas coletas de tese e mais uma embarcação alugada.

4.3.2 Maré

Os dados de altura de maré foram obtidos junto ao programa de projeções feitas pelo Laboratório de Processos Temporais e Oceânicos do Instituto Oceanográfico (MAPTOLAB) e corrigidos para as observações *in situ* registradas pelo marégrafo AOTT, localizado na Base Sul do IOUSP. Também foram consultadas as tábuas de maré do IOUSP para o porto de Santos.

4.3.4 Temperatura da Água

A determinação da temperatura da água *in situ*, foi feita utilizando termômetros de reversão protegidos, fabricados pela *Kahl Scientific Instrument Corporation*®, acoplados a garrafa de *Hydrobios*® junto com dois termômetros auxiliares. A precisão de leitura de temperatura é de $\pm 0,01$ °C. A correção dos valores obtidos através da leitura dos termômetros é feita com ábacos individuais fornecidos pela fabricante.

4.3.5 Salinidade

As amostras para a determinação de salinidade foram coletadas diretamente das garrafas de *Hydrobios*®, em frascos de borossilicato âmbar, com cerca de 250 mL de volume, onde foram completamente preenchidos pela amostra e fechados com uma tampa rosqueável e batoque perfurado. A salinidade foi determinada pelo método indutivo, com o uso de salinômetro da marca *Beckman*®, modelo RS-10, com precisão de $\pm 0,001$. O equipamento foi calibrado com o uso de material de referência de água do mar padrão, *IAPSO Ocean Scientific International*®, seguindo as recomendações de GRASSHOFF *et al.*, (1999). Os cálculos para a conversão da condutividade em salinidade foram feitos segundo as equações propostas por FOFONOFF E MILLLARD (1983).

4.3.6 Turbidez

As amostras para análise de turbidez foram coletadas em frascos de vidro óptico especial, com tampa rosqueável, após a coleta das amostras de OD e pH, diretamente das garrafas de Nansen. As determinações foram feitas através do método nefelométrico, usando um turbidímetro *HACH*®, modelo 2100P, de acordo com as recomendações da Associação Americana de Saúde Pública (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005). A calibração do turbidímetro foi checada com os padrões do fabricante (*HACK*® *Stabcal solutions*) a cada dia, antes do início das análises.

4.3.7 Oxigênio Dissolvido (OD)

As amostras de água foram coletadas diretamente das garrafas de Nansen da *Hydrobios*®. Para se retirar a amostra de água foi acoplado um redutor de fluxo para à garrafa

de Nansen para evitar a formação de bolhas. Os frascos utilizados eram de borossilicato com tampas mergulhadores de junta esmerilhadas e com volume conhecido (calibrado). Após cada coleta, as amostras foram imediatamente fixadas com 1 mL de solução de Cloreto de Manganês II e 1 mL de solução de Iodeto de Potássio alcalinizado. Após a fixação, os frascos foram armazenados ao abrigo da luz, em local fresco, sendo analisadas antes de perfazer 8h da coleta. Os teores de Oxigênio foram determinados com base no método de WINKLER (1988) como descrito por GRASSHOFF *et al.*, (1983), utilizando-se um titulador *TITRANDO METROHM*®. O método apresenta uma precisão de $\pm 0,01 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ para teores de até $2 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ e $\pm 0,02 \text{ cm}^3 \text{ dm}^{-3}$ para superiores ao citado. Para cálculos da porcentagem de saturação do OD foram utilizados tabelas auxiliares e fórmula descritas em AMINOT E CHAUSSEPIED (1983)

4.3.8 Potencial Hidrogeniônico

A determinação do pH foi feita imediatamente após a coleta de amostras do Oxigênio dissolvido, com amostras coletadas diretamente do coletor *Hydrobios*®, utilizando frascos de borossilicato de boca larga e juntas esmerilhadas. O mesmo cuidado para evitar a formação de bolha na coleta do Oxigênio Dissolvido foi adotado. A medida foi feita o mais breve possível e antes de completar 8h da coleta usando um potenciômetro portátil marca *Thermo Orion*®, modelo P210A, com eletrodo de vidro combinado e termômetro, com precisão de $\pm 0,001$. Os valores mensurados foram corrigidos com base na diferença de temperatura da amostra *in situ* e no momento da análise, seguindo as recomendações de AMINOT E CHAUSSEPIED (1983).

4.3.9 Nutrientes Dissolvidos (Fosfato e Silicato)

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. O filtrado foi armazenado em frascos de 250 mL fabricados em polietileno, marca *Nalgene*®. Estes foram previamente lavados com solução de Ácido Clorídrico (10%) e enxaguados com água destilada em *Mili-Q*®. As amostras foram preservadas a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ até o momento da análise.

4.3.9.1 Fosfato Reativo Dissolvido

O fosfato reativo inorgânico dissolvido foi analisado pela metodologia espectrofotométrico descrito em GRASSHOFF *et al.* (1983). A leitura espectrofotométrica da absorbância foi feita no espectrofotômetro Genesis 2, marca *Milton Roy*®, em 880nm 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 $2,8 \mu\text{mol L}^{-1}$.

4.3.9.2 Silicato Reativo Dissolvido

A determinação de silicato dissolvido seguiu a metodologia espectrofotométrica descrita em GRASSHOFF *et al.* (*op. cit.*). A leitura espectrofotométrica da absorbância foi feita no espectrofotométrico Genesis 2, marca *Milton Roy*®, em 810 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 4% para concentrações em torno de $4,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e de 2,5% para concentrações em torno de $45 \mu\text{mol L}^{-1}$.

4.3.10 Material Particulado em Suspensão

A amostragem de água para determinação de material particulado em suspensão (MPS) foi feita coletando-se 2 litros de água em cada nível amostrado, armazenados em garrafas de polietileno de alta densidade sob refrigeração e ao abrigo da luz. Ao chegar no laboratório, as amostras foram filtradas pelo processo de filtração à vácuo utilizando membranas da marca *Whatman*® *GF/F* com $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade nominal e $47 \mu\text{m}$ de diâmetro, previamente calcinadas em mufla à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas e pesados em balança analítica *Bel Engineering*, modelo *Mark 210A* (**m₁**). Os filtros, após a filtração à vácuo, foram armazenados em placas de petri de policarbonato em dessecador contendo sílica gel e colocados em freezers a -20°C até o momento da análise. O procedimento foi o recomendado por STRICKLAND E PARSONS (1968), em laboratório, os filtros foram secos em estufa a 60°C e novamente pesados, obtendo-se **m₂**. O valor do MPS é calculado a partir da equação 1:

$$\text{MPS} = \frac{\mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_1}{\mathbf{V}}$$

(equação 1)

Sendo:

MPS – teor de material particulado em suspensão;

m₁ – massa do filtro novo e seco;

m₂ – massa do filtro seco após a filtração, contendo material retido;

V – volume de amostra filtrado.

Em seguida os filtros foram calcinados a 450°C por 4 horas e colocados em dessecador até atingir a temperatura ambiente e depois foram pesados mais uma vez, obtendo-se **m₃**, e com a equação 2 são calculados o material orgânico particulado em suspensão:

$$\text{MOPS} = \frac{\mathbf{m}_2 - \mathbf{m}_3}{\mathbf{V}} \quad (\text{equação 2})$$

Sendo:

MOPS – teor de material orgânico particulado em suspensão;

m₂ – massa do filtro seco após a filtração, contendo material retido;

m₃ – massa do filtro contendo material retido após a calcinação;

V – volume de amostra filtrado.

As massas de **m₁**, **m₂** e **m₃** foram obtidas em uma balança analítica com precisão de 0,1 mg.

4.4 PARÂMETROS SEDIMENTOLÓGICOS

4.4.1 Amostragem do Sedimento

Os sedimentos de superfície foram amostrados utilizando-se um pegador de fundo fabricado em aço inox do tipo *van Veen*, com área de 0,05 m², coletando-se alíquotas de cerca de 5 cm da camada superficial do sedimento em cada uma das estações onde foram amostradas a coluna d'água. Cerca de 200 gramas de cada uma das amostras coletadas foram armazenadas em potes de polietileno, identificados e mantidos sob refrigeração na embarcação e depois congelados a -20°C no laboratório após o desembarque.

As análises granulométricas, teor de carbonato de cálcio (CaCO₃) e teor de matéria orgânica foram processadas no Laboratório de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos (LABNUT) da Universidade de São Paulo. Em laboratório ocorreu a secagem das

amostras em estufa, a 60°C, seguida da desagregação e homogeneização, para então prosseguir a análise granulométrica conforme descrita em SUGUIO, 1973.

4.4.2 Determinação da Matéria Orgânica e Carbonato Biodetrítico

No LABNUT-IOUSP, sob coordenação da Profa. Dra. Elisabete de Santis Braga Saraiva e utilizando as recomendações de INGRAM (1971). 2,0 g ± 0,1 g (**m₁**) de cada amostra foram pesados em uma balança analítica e colocadas em béqueres de vidro. Após a pesagem adicionou-se 50 mL de H₂O₂ a 10% em cada béquer e aqueceu-se a mistura a 60 °C para acelerar o processo de oxidação da matéria orgânica presente nas amostras. Para isso utilizou-se uma chapa de aquecimento. As amostras foram mantidas nessas condições por 24 horas, para que a liberação do CO₂ provocada pela reação de oxidação da matéria orgânica não fosse mais observada. Então, adicionou-se 5 mL de H₂O₂ concentrado (30%) em cada béquer contendo as amostras, observando se não havia mais efervescência, confirmando a extinção total da matéria orgânica. Após isso, as amostras foram enxaguadas com água destilada em *MILI-Q*® para a retirada do excesso de H₂O₂. Após isso as amostras foram secas a 60°C e transferidas para dessecadores até que atingissem a temperatura ambiente e pesadas novamente (**m₂**). O cálculo para a determinação do teor de matéria orgânica presente em cada amostra foi calculado de acordo com a equação 3:

$$\%MO = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad \text{(equação 3)}$$

Sendo:

m₁ – massa da amostra seca antes da oxidação com peróxido de hidrogênio;

m₂ – massa da amostra seca após a oxidação com peróxido de hidrogênio.

Após a determinação dos teores de matéria orgânica, foram adicionadas a cada amostra, individualmente, 50 mL de solução a 10% de HCl concentrado (37%). Após 12 horas foram adicionados mais 2 mL de HCl concentrado (37%) em cada amostra e observando a não efervescência, conclui-se que todo o teor de carbonato biodetrítico havia sido consumido. Depois as amostras foram enxaguadas seguidas vezes com água destilada em *MILI-Q*® para a completa remoção de HCl, e depois foram secas e pesadas (**m₃**). O teor de carbonato biodetrítico foi calculado através da equação:

$$\%CaCO_3 = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 100 \quad \text{(equação 4)}$$

Sendo:

m_1 – massa da amostra seca antes da oxidação com peróxido de hidrogênio;

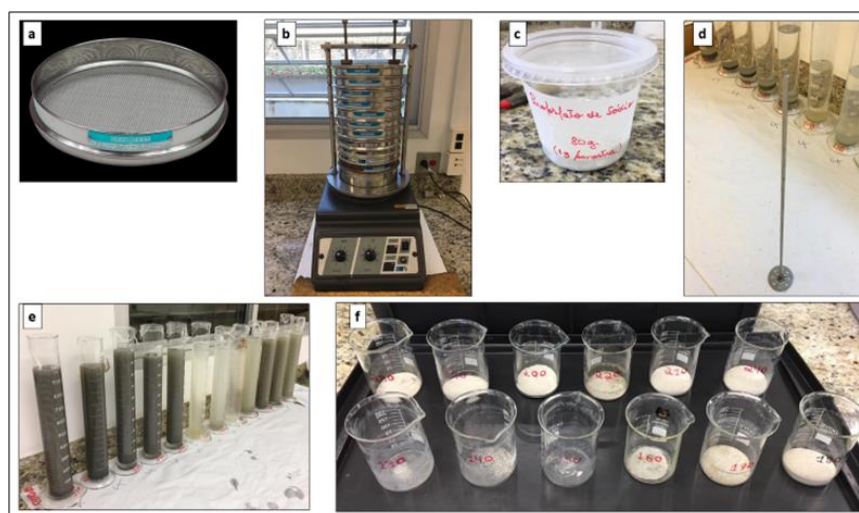
m_2 – massa da amostra seca após a oxidação com peróxido de hidrogênio;

m_3 – massa da amostra seca após eliminação do carbonato biodetrítico com ácido clorídrico.

4.4.3 Análise Granulométrica

A determinação granulométrica se deu a partir das amostras já processadas (peroxidadas e descarbonatadas), permitindo assim iniciar o procedimento com massas iniciais de aproximadamente 30 g. O fracionamento do tamanho dos grãos ocorreu inicialmente através de um jogo de peneiras (*Granulotest*®) (Fig. 4), separando partículas finas e grosseiras com rede de malha 0,063 mm. Na sequência, o fracionamento do sedimento grosseiro (areia fina, média e grossa) se deu por peneiramento com malhas de 2,0 a 0,063 mm (fracionamento seco). Neste procedimento, o peneiramento de cada amostra foi otimizado sob agitação mecânica (agitador *Granulotest*®) por 15 minutos antes da obtenção das massas de cada fração de sedimentos grosseiros em balança analítica (*BEL Engineering*®).

Figura 4. Etapas analíticas: a) Peneira utilizada no fracionamento de sedimentos grosseiros. b) otimização do fracionamento de grosseiros em agitador. c) pirofosfato de sódio utilizado para início ao fracionamento de sedimentos finos. d) provetas (1 L) aferidas com água *MiliQ*® e agitador mecânico utilizado na homogeneização das amostras. e) Amostras homogeneizadas para dar início a subamostragem por pipetagem. f) Subamostras após secagem completa em estufa.



Por sua vez, o fracionamento de sedimentos finos (< 0,063 mm) ocorreu por sistemas de pipetagem (fracionamento úmido). Esse procedimento teve início obtendo-se a massa total de sedimentos finos a partir do conteúdo retido na malha 0,063 mm, que na sequência foram

transferidos para provetas (1 L) previamente numeradas. Posteriormente, adicionou-se em cada amostra (contidas em provetas) 1 g de pirofosfato de sódio com a finalidade de evitar aglutinações e assim garantir que não ocorresse variação de tamanho de grão. Na sequência, as provetas foram aferidas com água destilada em *Mili-Q*® para dar início ao fracionamento úmido. Esta etapa iniciou-se após a homogeneização da coluna d'água de cada proveta para dar início na retirada sequencial de alíquotas (20 mL). Dentro da qual submergia-se a pipeta em duas profundidades (10 e 20 cm) sob intervalos de tempo distintos durante 4 horas. Ao fim desta etapa, cada amostra passava a ser representada por 5 subamostras (alíquotas de 20 mL) em pequenos béqueres (50 mL). Por fim, as porcentagens das frações de sedimentos finos de cada amostra foram calculadas após a secagem (estufa) completa das subamostras e posterior obtenção das massas em balança analítica.

4.4.4 Preparo das Amostras e Materiais de Referência para Análise de Pb e Cd.

O preparo e a digestão assistida por micro-ondas das amostras foram realizados de acordo com o método 3051A recomendado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2007). O método realiza a digestão parcial (pseudo-total). Foram pesados em uma balança analítica 500 mg \pm 0,1 mg de cada amostra e de cada material de referência e são colocados individualmente em tubos de perfluoralcoxi (PFA) utilizados na digestão. Em seguida colocou-se 7,5 mL de HNO₃ concentrado P.A. e 2,5 mL de HCl concentrado P.A. (3:1 v/v) em cada um dos tubos, que foram fechados e imediatamente encaminhados para a digestão. Os materiais de referência certificados utilizados para o controle de qualidade analítica foram: *SS2 Contaminated Soil*, produzido pela *EnviroMAT*®; *Bufallo River Sediment SRM 8704*, produzido pelo *National Institute of Standards and Technology – NIST*; *WQB-3*, produzido pelo *NATIONAL WATER RESEARCH INSTITUTE*. Os três materiais de referência utilizados possuem valores certificados para chumbo e cádmio, obtidos utilizando-se o mesmo método empregado neste trabalho.

4.4.4.1 Digestão das Amostras, Materiais de Referência e Brancos Analíticos

Amostras, materiais de referência certificados e brancos (misturas de ácidos de digestão) foram simultaneamente submetidos ao procedimento de digestão através de aquecimento com forno de micro-ondas para a solubilização dos analitos de interesse (chumbo

e cádmio) presentes nos sedimentos. Os tubos foram selados com batoque de PTFE e levados ao forno de micro-ondas *CEM*® modelo *MARS 6*, onde passaram por um procedimento de aquecimento que elevou a temperatura das amostras a 175°C em 5 minutos e meio (tempo de rampa) e manteve a temperatura constante por mais 4 minutos e meio (tempo de plataforma). A potência utilizada neste procedimento variou entre 850 e 1800 W. Após o resfriamento, cada amostra, material de referência e branco foram filtrados por gravidade utilizando-se membranas de nitrato de celulose (filtração média) *Vetec*®. Para completa recuperação do material contido nos tubos e nas membranas, procedeu-se três vezes o enxágue dos tubos utilizando-se 10 mL de água destilada em *Mili-Q*® e filtrando-se o material resultante desse enxágue. As amostras obtidas no processo de filtração foram avolumadas a 50 mL utilizando-se água destilada em *Mili-Q*® e armazenadas em tubos *Falcon* de polipropileno. Os tubos contendo as amostras, os materiais de referência e os brancos foram então mantidos sob refrigeração (4°C) até o momento em que foram realizadas as determinações no Espectrômetro de Absorção Atômica de Forno de Grafite, fabricado por *Perkin Elmer*®, modelo *AAnalyst 800*.

4.4.5 Análise por Absorção Atômica – Cd e Pb

As determinações de Cd e Pb foram realizadas no Laboratório de Espectrometria Atômica, no Centro do Reator de Pesquisa (CERPq) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN – CNEM/SP utilizando da técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS – *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*), sob coordenação do Prof. Dr. Edson Gonçalves Moreira.

Para análise, 20 µL da amostra são inseridos por um autoamostrador no interior de um tubo de grafite pirolítico. Este tubo fica em contato com eletrodos de grafite que conduzem corrente elétrica variável, provocando seu aquecimento controlado, levando à evaporação do solvente utilizado no preparo da amostra, seguindo-se à pirólise ou calcinação do material constituinte da matriz e a atomização dos átomos do analito. Para se evitar interferências de natureza não espectral provocadas pela matriz ou contaminantes, é adicionado à amostra um modificador químico (10 µL) composto de fosfato de amônio monobásico e nitrato de magnésio, cujo objetivo é converter o analito em uma forma menos volátil, o que permite maiores temperaturas de pirólise e/ou converta os contaminantes em uma forma mais volátil, promovendo a separação analito-matriz (WELZ e SPERLING, 1999).

As análises das amostras por GF AAS foram realizadas em duplicata com o cálculo da média e desvio padrão. Além disso, para cada um dos elementos, foram construídas curvas

analíticas com 5 concentrações diferentes a partir de soluções padrão estoque dos elementos (SPEX). Também foram analisados os brancos do reagente e o branco da calibração (Tab.3).

Tabela 3. Valores do material certificado e resultados dos teores de chumbo total e cádmio em mg kg^{-1} , obtidos para as determinações nos materiais de referência SS-2, BRS 8704 e WQB-3 e respectivos valores de recuperação de analitos e DPR, em porcentagem.

Elemento	MRC	IC MRC	IC OBTIDO	DPR (%)	RECUPERAÇÃO (%)
Pb	SS-2	148 ± 18	146,6 ± 0,58	0,40	99,05
	BRS 8704	150 ± 17	166,3 ± 3,6	2,16	110,87
	WQB-3	240 ± 63	280 ± 6,2	2,21	116,67
Cd	SS-2	(2*)	1,035 ± 0,075	7,25	51,75
	BRS 8704	2,94 ± 0,29	2,57 ± 0,14	5,45	87,41
	WQB-3	3,87 ± 1,22	3,13 ± 0,014	0,45	81,94

* Valor não certificado

4.4.6 Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (AANI) - As, Co, Cr, Fe, K, Na, Sc e Zn

As análises por ativação neutrônica foram feitas no Laboratório de Ativação Neutrônica do Centro do Reator de Pesquisa (CERPq) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN – CNEN/SP sob a supervisão da Dra. Deborah Inês Teixeira Fávaro.

A AANI é uma técnica analítica não destrutiva que permite a determinação de até 40 elementos em uma única amostra. O L.D. (Limite de Detecção) para a maioria dos elementos determinados varia de 0,01 a 1 mg kg^{-1} . Esse método se baseia em reações que ocorrem nos núcleos atômicos e não com os elétrons dos orbitais (BODE, 1996).

Cerca de 150 mg de amostras de sedimentos (duplicata) e 120 mg de materiais de referência foram pesados em invólucros de polietileno previamente descontaminados com HNO_3 diluído com água destilada tipo MiliQ.

As amostras e os materiais de referência foram irradiados com nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, no Reator de Pesquisa IEA-R1, por um período de oito horas e duas séries de medição foram realizadas. A primeira medição foi realizada após um tempo de decaimento de 5 a 7 dias, por aproximadamente uma hora para amostras e materiais de referência, e de 15 a 30 minutos para os padrões dos elementos de interesse. Os seguintes radionuclídeos de $T_{1/2}$ intermediária: ^{76}As , ^{82}Br , ^{42}K , ^{140}La , ^{24}Na , ^{147}Nd , ^{239}Np , ^{122}Sb , ^{153}Sm e ^{175}Yb puderam ser

determinados. A segunda contagem foi realizada após um tempo de decaimento de quinze a vinte dias, e um tempo de contagem idêntico ao utilizado na primeira contagem. Os seguintes radionuclídeos de $T_{1/2}$ longa: ^{131}Ba , ^{141}Ce , ^{60}Co , ^{57}Cr , ^{134}Cs , ^{152}Eu , ^{59}Fe , ^{181}Hf , ^{177}Lu , ^{86}Rb , ^{124}Sb , ^{46}Sc , ^{182}Ta , ^{160}Tb , ^{169}Yb , ^{65}Zn e ^{65}Zn , puderam ser determinados.

Para verificação da precisão e exatidão do método foi analisado o material de referência certificado, Soil 7 (AIEA), que possui valores certificados para quase todos os elementos analisados. Para controle de qualidade dos resultados obtidos pela técnica de AAN, tem sido bastante utilizado o critério de índice Z (BODE, P. 1996). O cálculo da diferença padronizada ou valor de Z de um resultado analítico é dado pela equação 5:

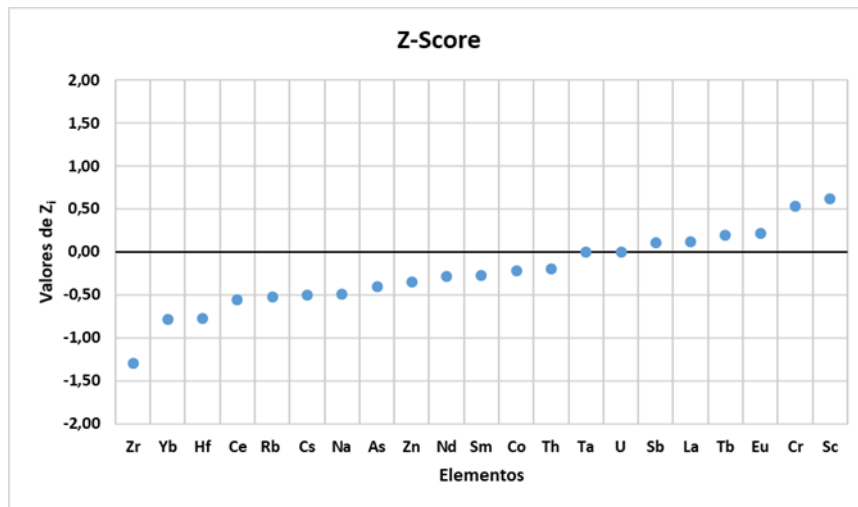
$$Z_i = C_i - C_{\text{ref},i} / (\sigma_i^2 + \sigma_{\text{ref},i}^2)^{1/2} \quad \text{(equação 5)}$$

Sendo:

- C_i = concentração do elemento i na análise do MR,
- $C_{\text{ref},i}$ = valor certificado de concentração ou de consenso para o elemento i,
- σ_i = incerteza da concentração do elemento i na análise do MR,
- $\sigma_{\text{ref},i}$ = incerteza do valor de consenso certificado para o elemento i.

No caso da técnica de AAN, o uso do valor de Z para a aprovação dos resultados considera que se $|Z| < 3$ tem-se que o resultado individual da amostra de controle, no caso o material de referência que está sendo analisado, deve estar dentro de 99% do intervalo de confiança do valor esperado. Os valores de Z obtidos para cada elemento encontram-se na figura 5.

Figura 5. Valores de Z_i obtidos para cada elemento na análise do material de referência IAEA - SOIL-7 através do AANI.



4.5. TRATAMENTO DOS DADOS

4.5.1. Fator de Enriquecimento

GRESENS (1967) definiu o Fator de Enriquecimento (FE) como a dupla razão normalizada para um elemento de referência. É um índice usado como uma ferramenta para avaliar a extensão da poluição por metais (AUDRY et.al., 2004).

Como elemento normalizador, podem ser utilizados vários elementos tais como Sc, Fe, Al, Mn, Ti, Y e Li (SUTHERLAND R. A. 2000., DIAS, M. I. 2007). Nesse estudo utilizamos o Fe e o Sc para cálculo do FE. O uso do Fe como normalizador é possível pois é pouco solúvel, está presente em grandes concentrações e a maior parte dos metais é adsorvida em oxihidróxidos de ferro, alumínio e manganês. Quando em uma determinada região há uma forte contaminação por ferro (mineração, siderúrgicas), usa-se outro elemento normalizador, no caso usamos o Sc. O Sc é um elemento que não apresenta origem litogênica e não apresenta fontes potenciais de contaminação (HORTELLANI; M. A. *et al.*2009)

A escolha do elemento normalizador segue algumas características desejáveis como:

- Fluxo crosta-rocha uniforme e amplo (AUDRY et al, 2004; SUTHERLAND, 2000);

- Quantificado e presente em concentrações traço e não deve sinergismo ou antagonismo com outros elementos (LOSKA et al. 1997);
- Ser exclusivamente de origem litogênica e não apresentar fontes potenciais de contaminação (CUKROV, 2011; LIN et al. 2008, RUBIO et al., 2000; HERNANDEZ et al. 2003);
- Deve ser estável e não sofrer a influência sinérgica ou antagonista com outros elementos e ser quantificado facilmente e presente em concentrações traço. (LOSKA et al. 1997);
- Deve ser estável e não sujeitos a influências ambientais, como redução/oxidação, adsorção/dessorção, e outros processos de diagênese e intemperismo, permanecendo em superfície e não sendo carregado por lixiviação (LIN et al. 2008; DIAS E PRUDENCIO, 2008);
- Deve ser escolhido por características geoquímicas, e não estatísticas (DIAS E PRUDÊNCIO, 2008).

O procedimento de normalização envolve o cálculo matemático relacionando a concentração de um elemento e a concentração de um elemento conservativo que representa certa fração mineral da amostra (LORING & RANTALA, 1992)

A técnica de normalização escolhida foi o cálculo do fator de enriquecimento (FE) os elementos Fe e Sc da UCC – Upper Continental Crust (Wedepohl, 1995) como padrão de comparação calculando-se como abaixo:

$$FE = (E_{am}/E_{N-am}) / (E_{am-ucc}/E_{N-ucc}) \quad \text{(equação 6)}$$

E_{am} = concentração do elemento na amostra ($\mu\text{g g}^{-1}$ ou %)

E_{N-am} = concentração do elemento normalizador na amostra – Fe e Sc ($\mu\text{g g}^{-1}$ ou %)

E_{am-ucc} = concentração do elemento da amostra na UCC ($\mu\text{g g}^{-1}$ ou %)

E_{N-ucc} = concentração do elemento normalizador na UCC – Fe e Sc ($\mu\text{g g}^{-1}$ ou %)

4.5.2 Coeficiente de correlação de Pearson

O coeficiente de correlação de Pearson é uma medida de relação entre duas variáveis, usado para medir a força de associação entre elas (DEVORE, 2014). O coeficiente de correlação varia entre -1 e +1, uma alta correlação positiva ou negativa indica que duas variáveis são colineares e contêm informações redundantes. Altas correlações entre variáveis ocorrem quando matrizes com quantidades de análises maiores do que a quantidade de amostras, uma vez que neste caso temos muito mais medidas do que objetos. Para a realização do cálculo do coeficiente de correlação de Pearson foi utilizado o programa STATISTICA 7.

4.5.3 Nível de Efeito Limiar - TEL (*Threshold Effect Level*) e de – Nível de Efeito Provável – PEL (*Probable Effect Level*)

De acordo com a CCME (1999 – atualizado 2001), em um banco de dados, conhecido como, *Biological Effects Database for Sediments (BEDS)*, os dados de co-ocorrência são compilados para se calcular o TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*). Esses dados foram coletados e avaliados a partir de diversos estudos individuais para estabelecer uma associação entre a concentração de cada produto químico medido no sedimento e qualquer efeito biológico adverso observado. A CCME fornece através do website (<http://st-ts.ccme.ca/en/index.html>) a tabela com os elementos calculados de TEL and PEL, (Tab. 4). Os valores da tabela da CCME para TEL e PEL foram adotados pela CONAMA através da Resolução N° 454 de 1° de novembro de 2012, onde são estabelecidos os parâmetros de TEL e PEL para materiais dragados entre outros parâmetros. Desta forma, é possível verificar se os valores de elementos traços potencialmente tóxicos estão em zonas de risco para efeitos ambientais.

Tabela 4. Valores de TEL e PEL para Sedimentos. Adaptado de CCME (1999).

		Diretrizes de Qualidade de Sedimentos para a Proteção da Vida Aquática					
		Água doce			Água do mar		
		Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$ Peso Seco)	Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$ Peso Seco)	Data	Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$ Peso Seco)	Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$ Peso Seco)	Data
Nome Químico	Grupo Químico	TEL	PEL		TEL	PEL	
Arsênio	Metais Inorgânicos	5900	17000	1998	7240	41600	1998
Cádmio		600	3500	1997	700	4200	1997
Cromo (Total)		37300	90000	1998	52300	160000	1998
Cobre		35700	197000	1998	18700	108000	1998
Chumbo		35000	91300	1998	30200	112000	1998
Mercúrio		170	486	1997	130	700	1997
Zinco		123000	315000	1998	124000	271000	1998

5. RESULTADOS

5.1.1 Água de Fundo – Região de Cananéia – Canal do Ararapira – SP

5.1.2 Períodos de Amostragem (Inverno 2018 e Verão 2019)

As coletas foram realizadas em duas estações sazonais, sendo que no final do inverno com amostragens entre 22 e 23 de agosto de 2018 e no verão, entre 13 e 14 de fevereiro de 2019.

Na campanha de início inverno no Canal do Ararapira, os pontos foram distribuídas ao longo do canal mantendo algumas referências: estação 1 (Ilha da Casca), próximo da embocadura do Canal do Ararapira, no fundo da Baía de Trapandé; estação 2 (Tributários), encontra-se no início do estreitamento do Canal do Ararapira; estação 3 (Ararapira – Centro), região onde há favorecimento de sedimentos devido à baixa energia; estação 4 (Marujá), localizada próximo a uma ilha formada no meio do canal, estação 5 (Ariri), está próxima a embocadura do Rio Ariri, estação 6 (Erosão), localizada próxima à área onde houve uma erosão modificando a localização da desembocadura do Canal do Ararapira (Fig. 6). Na campanha do período de verão foram mantidas as estações.

Figura 6. Pontos de amostragem realizados no inverno 2018 e verão 2019 no Canal do Ararapira, São Paulo (SP).



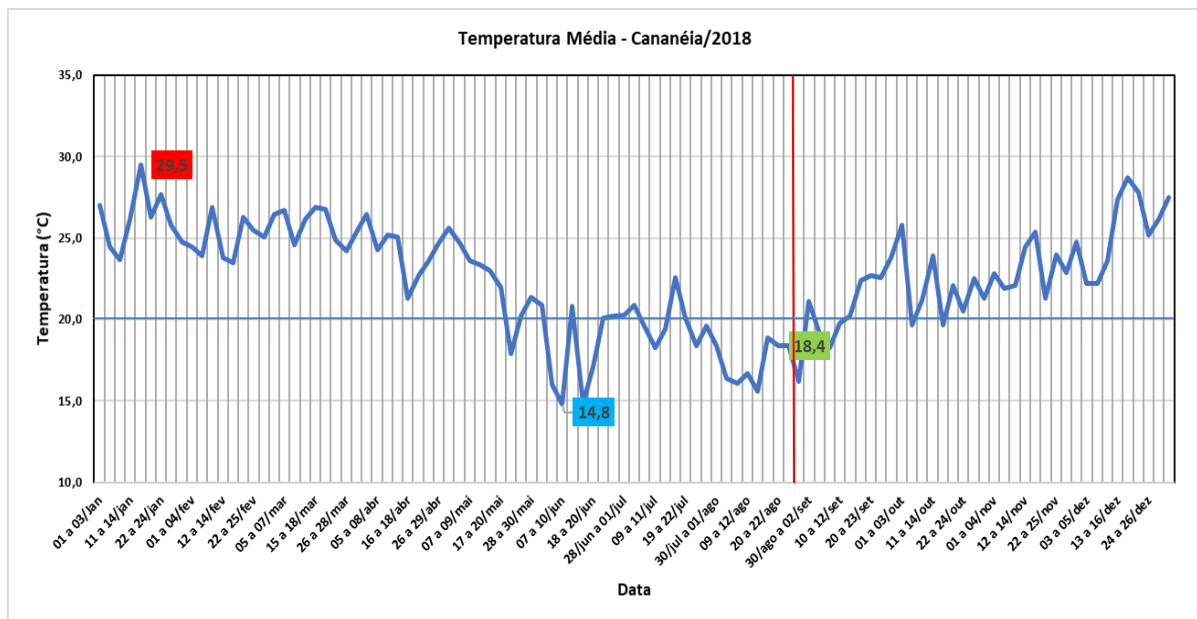
A posição das estações contempla as duas extremidades do canal e seu percurso interno com a entrada de tributários e pontos de menor ação hidrodinâmica, de modo a permitir o reconhecimento de regiões sob a ação de processos hidrodinâmicos distintos.

5.1.3. Condições Climatológicas e Oceanográficas na região de Cananéia

Em 2018

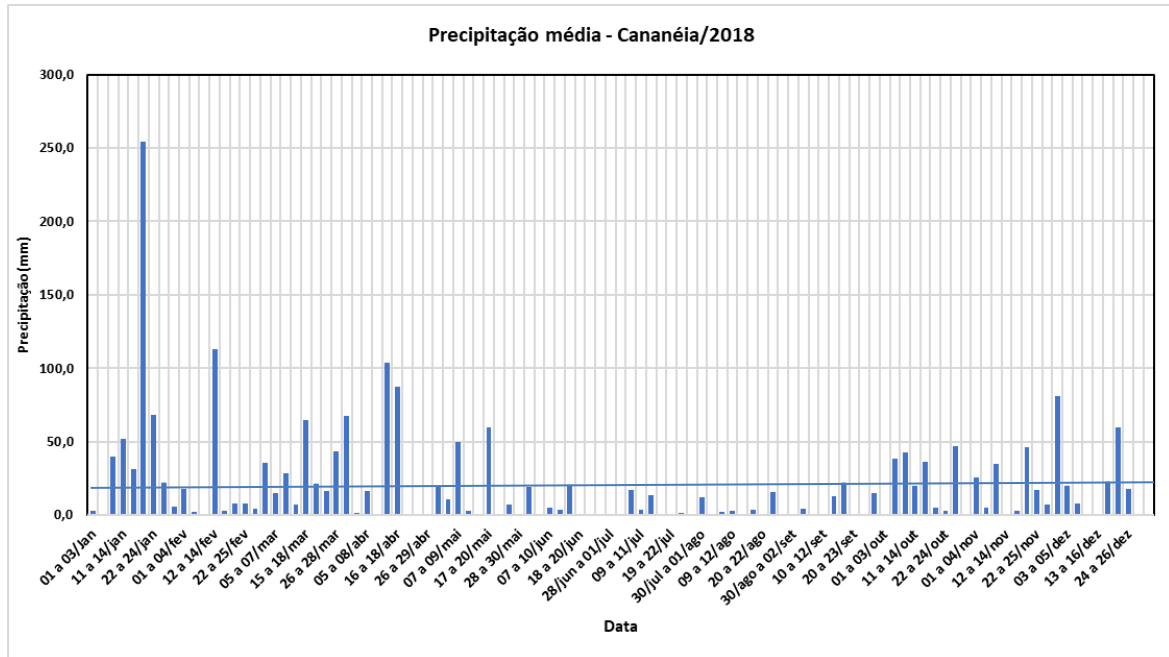
A temperatura média diária do ar em Cananéia, ao longo do ano de 2018 está na figura 7, variando entre 14,8°C (entre 7 e 10 de junho) e 29,5°C (entre 15 e 17 de janeiro). No período de amostragem de inverno, a temperatura média foi de 18,4°C (entre 20 a 26 de agosto de 2018), estando entre as temperaturas baixas representando o período de inverno.

Figura 7. Variação da temperatura média diária do ar em Cananéia (SP) durante o ano de 2018 (CIIAGRO, 2020). Em vermelho: Temperatura máxima em 2018; Em azul: Temperatura mínima em 2018; Em verde: Temperatura no período da campanha (inverno) de coleta de amostras.



A precipitação média semanal, em Cananéia, ao longo do ano de 2018 (Fig. 8) mostrou valor máximo de 254 mm dos dias 27 de fevereiro a 05 março. No período de 28 de agosto a 03 de setembro houve uma precipitação de 7 mm. No período de 04 a 10 de setembro houve uma precipitação de 21 mm. O período da campanha de amostragem de inverno foi de 22 a 23 de agosto de 2018, dentro do período de precipitação muito baixa.

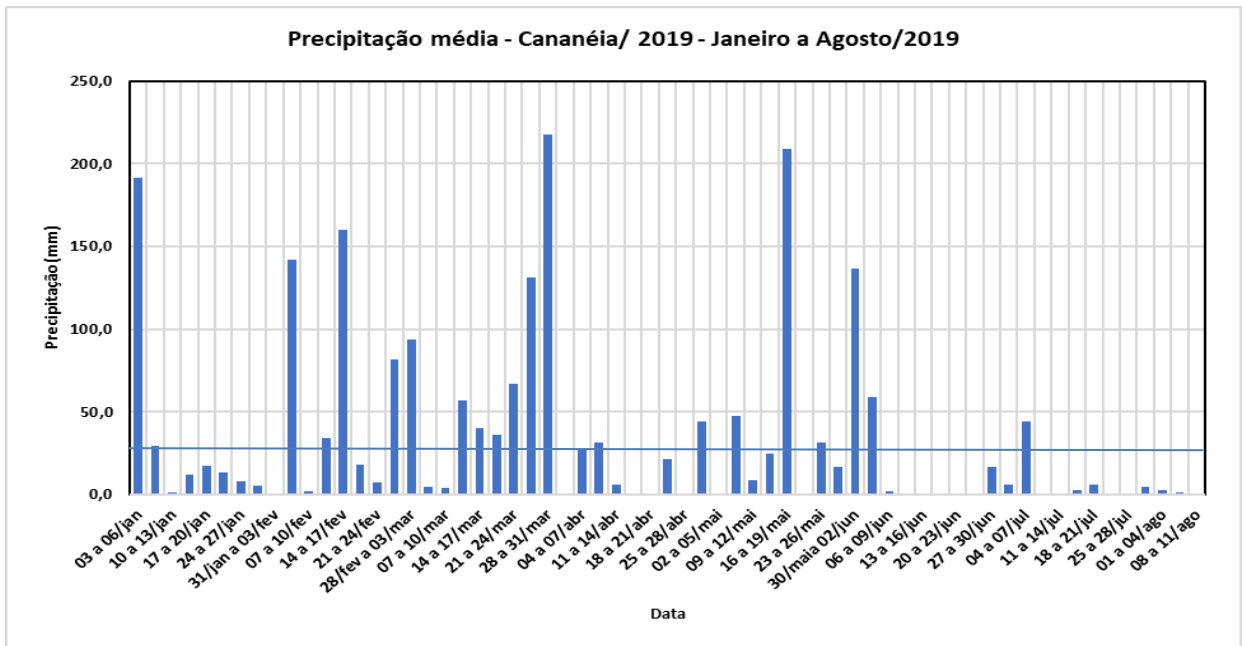
Figura 8. Precipitação média na região de Cananéia (SP) durante o ano de 2018 (CIIAGRO, 2020).



Em 2019

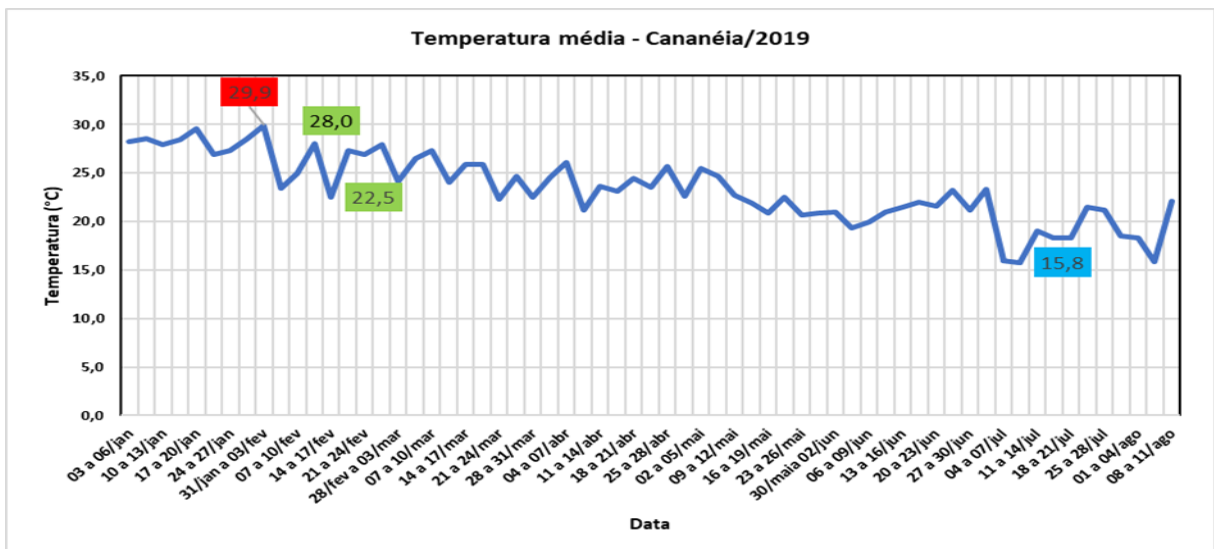
A precipitação média semanal, em Cananéia, ao longo do ano de 2019 (Fig. 9) apresentou um valor máximo de 217 mm entre os dias 28 a 31 de março. No período de 11 a 13 de março ocorreu uma precipitação de 57,2 mm e, no período de 14 a 17 de março houve uma precipitação de 40,0 mm. O período da campanha para a coleta de amostras compreendeu aos dias 13 e 14 de fevereiro de 2019, tendo ocorrido eventos de chuva neste período. No período de 01 a 14 de fevereiro, dentro do período de coleta das amostras que foi nos dias 13 e 14 de fevereiro, houve um acumulado de chuva de 58 mm, com uma temperatura média do ar de 24°C (CIIAGRO, 2020).

Figura 9. Precipitação média na região de Cananéia (SP) no período de janeiro a agosto/2019 (CIIAGRO, 2020).



A temperatura média diária, em Cananéia, ao longo do ano de 2019 (Fig. 10) variou entre 15,8°C entre os dias 07 a 10 de junho e, 29,9°C entre 15 e 17 de janeiro. No período da campanha de coleta verão, a temperatura variou entre 22,5 e 28°C.

Figura 10. Variação da temperatura do ar em Cananéia (SP) durante o ano de 2019. Período de 01 de janeiro a 11 de agosto de 2019 (CIIAGRO, 2020). Em vermelho: Temperatura máxima em 2019; Em azul: Temperatura mínima em 2019; Em verde: Temperatura no período da campanha (verão) de coleta de amostras.

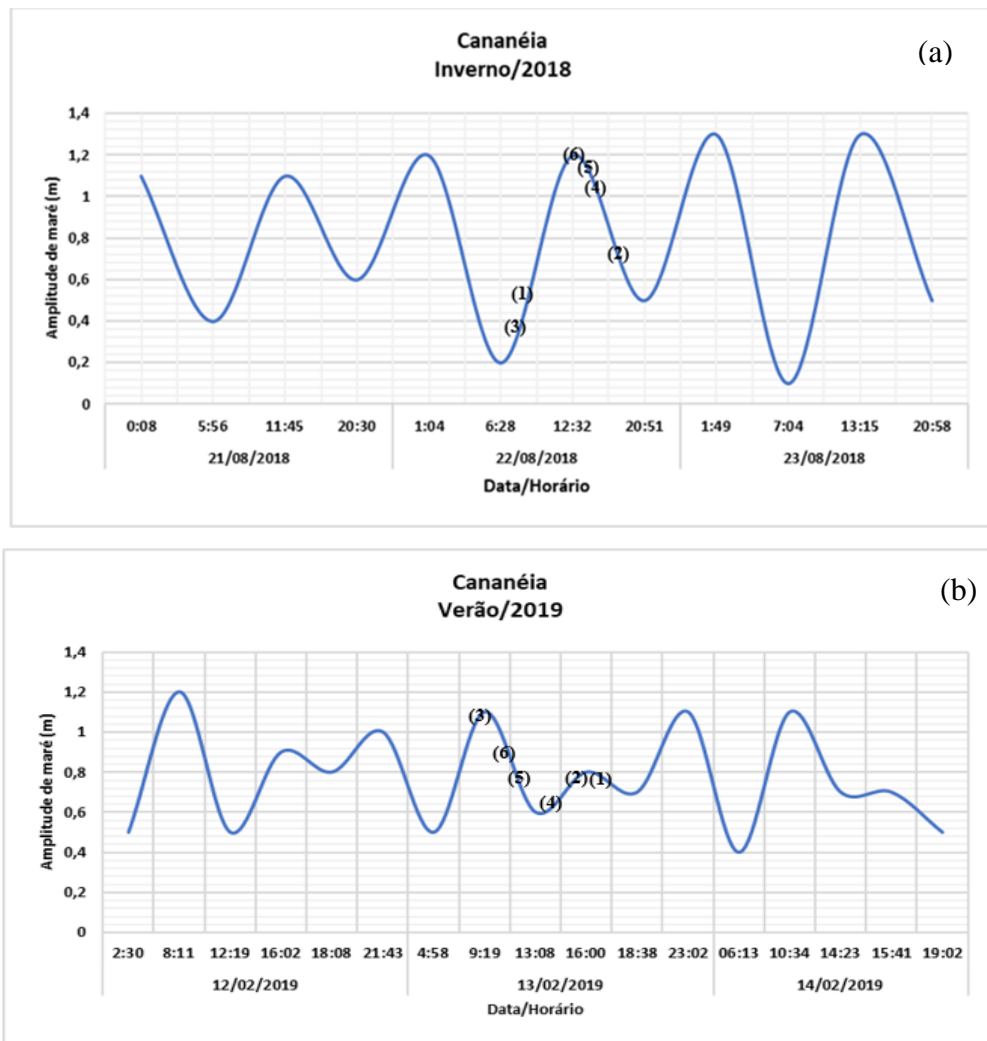


5.1.4. Variação sazonal do corpo hídrico no Canal do Ararapira – Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape-Ararapira (SP)

5.1.4.1 Variação Sazonal - Inverno e verão

Durante a amostragem do corpo de água as curvas de maré gerada com os dados dos modelos preditivos nos dois períodos de amostragem mostram um perfil de sizígia na amostragem de inverno e de quadratura no período de verão (Fig. 11).

Figura 11. Curvas de maré no Canal do Ararapira durante as amostragens de inverno de 2018 (a) e verão de 2019 (b).



As estações 1 e 3 no inverno (2018) estiveram em menor nível de água (<0,6 m) enquanto as estações 4,5 e 6 estiveram e maior nível de água (>1m). No verão 2019, somente a estação 3 foi amostrada na presença de um nível de água acima de 1m.

Inverno 2018

As principais características da água de fundo na região na amostragem de inverno no Canal do Ararapira estão na tabela 5. A temperatura da água na coleta de inverno variou de 18,70 a 19,50°C, sendo mais fria junto ao local que sofreu erosão (est. 6) e maior influência do mar. A salinidade apresentou um valor mínimo de 27,62 na superfície na estação 1 (Ilha da Casca) mostrando a menor influência salina desta estação bastante rasa e um valor máximo 30,92 na profundidade de 5 m, na estação 5 (Ariri), de certa forma os valores estiveram próxima a 30, com 3 locais com valores maiores que 30, mostrando a presença de água salina, nas estações mais ao sul do canal. O pH acompanhou os valores de salinidade com os maiores valores (>8) nas estações onde a água esteve mais salina, sendo o máximo na estação 6 e o mínimo na estação 1.

Tabela 5. Dados hidrológicos e biogeoquímicos das águas de fundo do Canal do Ararapira (São Paulo – Brasil). Campanha de Inverno/2018. Data 22/08/2018.

ESTAÇÕES	Hora	Prof. (m)	Temp. (°C)	Sal.	pH	OD mL L ⁻¹	OD %	Turb. NTU	MPS (mg L ⁻¹)	MOP	%MO	Silicato μmol L ⁻¹	Fosfato
(1) Ilha Casca	09:42	3,0	19,6	27,62	7,70	5,02	91,38	0,03	38,50	6,50	16,88	10,22	0,35
(2) Tributários	18:14	5,0	19,4	28,96	7,83	4,95	91,43	0,10	40,17	7,50	18,67	8,90	0,37
(3) Ararapira-Centro	08:00	3,0	19,2	30,11	7,92	4,96	91,89	0,03	88,57	14,00	15,81	6,37	0,51
(4) Marujá	16:35	3,0	19,2	29,54	7,89	4,95	91,40	0,07	39,67	7,17	18,07	8,32	0,33
(5) Ariri	15:42	5,0	19,2	30,92	8,05	5,45	101,46	0,30	39,83	6,50	16,32	9,54	0,33
(6) Erosão	14:31	5,0	18,7	30,87	8,06	5,54	102,13	3,36	46,67	9,00	19,29	5,00	0,38

O OD apresentou um valor mínimo de 4,95 mL L⁻¹ na profundidade de 5 m na estação 2 (Tributários) e na profundidade de 3m na estação 4 (Marujá), de um modo geral, os valores estiveram relativamente altos, próximos a 5,0 mL L⁻¹. A porcentagem de saturação do OD (%OD) apresentou um valor mínimo de 91,38 % na superfície da estação 1 (Ilha da Casca) evidenciando um maior consumo em relação à produção (subsaturação) e um valor máximo de

102,13 % na profundidade de 5 m na estação 6 (Erosão) o que deve ter contribuição da hidrodinâmica local, além dos processos biogeoquímicos

A Turbidez apresentou um valor mínimo de 0,03 NTU na superfície na da estação 1 (Ilha da Casca) e na profundidade de 3 m na estação 3 (Ararapira Centro), com um valor máximo de 3,36 NTU na profundidade de 5 m na estação 6 (Erosão), o que pode estar sendo influenciado pela ressuspensão de material. A MPS mostrou um valor mínimo de 38,50 mg L⁻¹ na estação 1 (Ilha da Casca) e um valor máximo 88,57 mg L⁻¹ na profundidade de 3 m na estação 3 (Ararapira – Centro), com o segundo maior valor junto a estação 6 com 46,67 mg L⁻¹. O MOP apresentou um valor mínimo de 6,50 mg L⁻¹ na superfície da estação 1 (Ilha da Casca) e na profundidade de 5 m na estação 5 (Ariri) e um valor máximo de 14,00 mg L⁻¹ na profundidade de 3 m na estação 3 (Ararapira – Centro). A %MO apresentou um valor mínimo de 15,81% na profundidade de 3 m na estação 3 (Ararapira-Centro) e um valor máximo de 19,29% na profundidade de 5 m na estação 6 (Erosão).

Os nutrientes avaliados para indicação de contribuição terrestre foram o silício e o fósforo nas formas de silicato dissolvido e fosfato dissolvido. O Silicato apresentou um valor mínimo de 5,00 µmol L⁻¹ na profundidade de 5 m na estação 6 (Erosão) que revela a influência das águas marinhas mais pobres, e um valor máximo de 10,22 µmol L⁻¹ na superfície da estação 1 (Ilha da Casca). O Fosfato apresentou um valor mínimo de 0,33 µmol L⁻¹ na profundidade de 3 m na estação 4 (Marujá) e na profundidade de 5 m na estação 5 (Ariri) e um valor máximo de 0,51 µmol L⁻¹ na profundidade de 3 (Ararapira – Centro), com uma mediana de 0,40 µmol L⁻¹. Estes são valores relativamente baixos para um sistema estuarino, uma menor biodisponibilidade deste elemento nestas águas em condições bem naturais, ou seja, com pouca influência antrópica.

Verão 2019

Os dados hidrológicos e biogeoquímicos da água de fundo do Canal do Ararapira – Verão/2019 encontram-se na tabela 6. A temperatura mínima da água de fundo foi de 27,5°C obtida na profundidade de 4 m na estação 6 (Erosão) e uma temperatura máxima de 29,1°C na profundidade de 3 m na estação 1 (Ilha da Casca), todas temperaturas bem maiores que no período de inverno. A Salinidade apresentou um valor mínimo de 22,70 na profundidade de 5 m na estação (Tributários) e um valor máximo de 32,30 na profundidade de 4 m na estação 6 (Erosão). A amplitude de variação da salinidade foi maior que no inverno.

O pH apresentou um valor mínimo de 7,81 na profundidade de 5 m na estação 2 (Tributários) e um valor máximo de 8,11 na profundidade de 4 m na estação 6 (Erosão), sendo que a partir da estação 2, os valores de pH já estiveram acima de 8. O OD apresentou valores menores que no inverno, sendo que as estações 1 e 2 mostraram concentrações menores que 4 mL L^{-1} . Um valor de OD mínimo ($3,29 \text{ mL L}^{-1}$) foi obtido na profundidade de 3 m na estação 1 (Ilha da Casca) e, um valor máximo de $4,71 \text{ mL L}^{-1}$ na profundidade de 4 m na estação 6 (Erosão). A saturação de OD (%OD) apresentou um valor mínimo de 70,51% na profundidade de 3 m na estação 1 (Ilha da Casca) e um valor máximo de 102,36% na profundidade de 4 m na estação 6 (Erosão). A Turbidez foi mínima (0,11 NTU) na profundidade de 5 m na estação 3 (Ararapira – Centro) e um valor máximo de 3,33 NTU na profundidade de 4 m na estação 6 (Erosão). A estação menos profunda, localizada no início da Canal do Ararapira mostrou as menores condições de oxigenação que podem estar associadas tanto à hidrodinâmica como à produção primária.

A MPS apresentou um valor mínimo de $41,20 \text{ mg L}^{-1}$ na profundidade de 5 m na estação 2 (Tributários) e um valor máximo de $73,54 \text{ mg L}^{-1}$ na profundidade de 4 m na estação 6 (Erosão), enquanto a MOP apresentou um valor mínimo de $5,17 \text{ mg L}^{-1}$ na profundidade 5 m na estação 3 (Ararapira – Centro) e um valor máximo de $9,20 \text{ mg L}^{-1}$ na profundidade 5 m na estação 5 (Ariri). Os valores de MOP corresponderam a %MO que apresentou um valor mínimo de 10,2% na profundidade de 4m na estação 6 (Erosão), evidenciando a pouca presença de matéria orgânica nesta área e um valor máximo de 14,38% na profundidade de 5m na estação 5 (Ariri), mais próximo a uma área de contribuição de MO ($9,20 \text{ mg L}^{-1}$) mais acentuada.

Em termos de nutrientes, o silicato dissolvido apresentou um valor mínimo de $5,90 \mu\text{mol L}^{-1}$ na profundidade de 4 m na estação 6 (erosão) confirmando a maior influência marinha com águas mais pobres em silicato em relação ao interior do sistema e, um valor máximo de $25,19 \mu\text{mol L}^{-1}$ na profundidade de 5 m na estação 2 (Tributários) com maior aporte deste nutriente. O Fosfato apresentou um valor mínimo de $0,21 \mu\text{mol L}^{-1}$ na profundidade de 5 m na estação 2 (Tributários) e um valor máximo de $0,45 \mu\text{mol L}^{-1}$ na profundidade de 4 m na estação 6 (Erosão), de um modo geral, os valores de silicato foram ligeiramente maiores que no inverno, provavelmente devido ao aporte pela chuva, enquanto o fosfato foi menor, muito provavelmente devido ao consumo pelos produtores primários mais intenso neste período.

Tabela 6. Resultados das análises de parâmetros físicos e químicos, nutrientes das amostras coletadas no Canal do Ararapira (São Paulo – Brasil). Campanha de Verão/2019. Data 13/02/2019.

ESTAÇÕES	Hora	Prof. (m)	Temp. (°C)	Sal.	pH	OD mL L ⁻¹	%OD	Turbidez NTU	MPS (mg L ⁻¹)	MOP (mg L ⁻¹)	%MO	Silicato (μmol L ⁻¹)	Fosfato (μmol L ⁻¹)
(1) Ilha Casca	17:20	3,0	29,1	25,05	7,89	3,29	70,51	0,56	49,00	7,00	14,29	11,75	0,43
(2) Tributários	16:44	5,0	28,2	22,77	7,81	3,81	86,71	0,53	41,20	5,80	14,08	25,19	0,21
(3) Ararapira-Centro	09:10	5,0	28,2	29,03	8,00	4,10	88,51	0,11	49,67	5,17	10,40	16,93	0,29
(4) Marujá	14:25	5,0	28,2	30,65	8,04	4,03	87,79	0,48	52,45	6,23	11,87	14,43	0,27
(5) Ariri	13:16	5,0	27,8	31,88	8,05	4,32	94,13	0,95	64,00	9,20	14,38	11,84	0,36
(6) Erosão	11:36	4,0	27,5	32,30	8,11	4,71	102,36	3,33	73,54	7,50	10,20	5,90	0,45

A distribuição dos dados ambientais do Canal do Ararapira encontra-se nas figuras 12 e 13.

De modo geral resultados obtidos das análises físico e químicos são muito próximos ao trabalho de ESCHRIQUE (2011) que realizou amostragem na região de Cananéia e BASTOS (2014) fez a amostragem no Canal do Ararapira. A salinidade encontrada por Eschrique (mínimo de 7,5 e máximo de 32) e de acordo com outros estudos, (BERBEL, 2008, MALUF, 2009) pode haver diferenças na salinidade em setores diferentes do estuário. No caso do pH, OD, MPS e fosfato, os valores encontrados por Bastos são muito similares ao encontrados nesse trabalho corroborando com esse estudo. No caso do estudo de Eschrique, o valor de OD é próximo ao valor encontrado nesse trabalho, porém os valores de MPS (mínimo de 427 mg L⁻¹ e máximo de 102,27 mg L⁻¹) e a MOP (mínimo de 400 mg L⁻¹ e máximo de 980 mg L⁻¹) são maiores aos encontrados por este estudo e podem estar associados com o processo de ressuspensão de sedimentos de fundo devido a movimentação de maré enchente, o silicato (mínimo de 9,38 μmol L⁻¹ e máximo de 131,01 μmol L⁻¹) e fosfato (mínimo de 0,2 μmol L⁻¹ e máximo de 2,1 μmol L⁻¹) que foi justificado pelo maior aporte terrestre devido ao período de chuva e pela maré enchente.

A turbidez mostrou nos extremos do Canal do Ararapira valores maiores que as estações mais ao centro do canal. Na est. 6 (Erosão) a turbidez apresentou um valor de 3,33 NTU provavelmente pela abertura da Barra Nova.

Figura 12. Distribuição dos valores de temperatura inverno (A) verão (B), salinidade inverno (C) verão (D); pH inverno (E), verão (F); Oxigênio dissolvido inverno (G) e verão (H) no Canal do Ararapira – Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape 2018-2019.

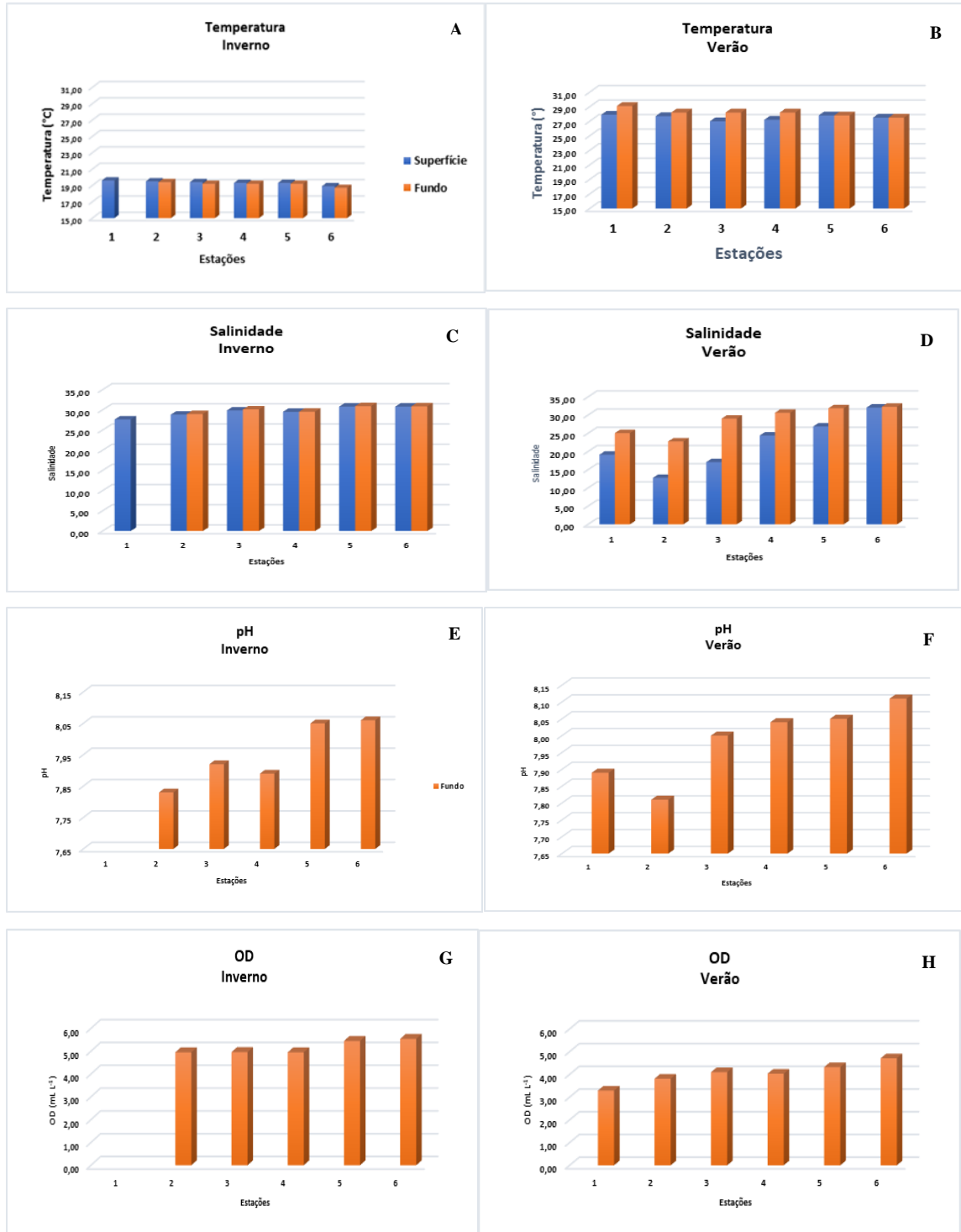
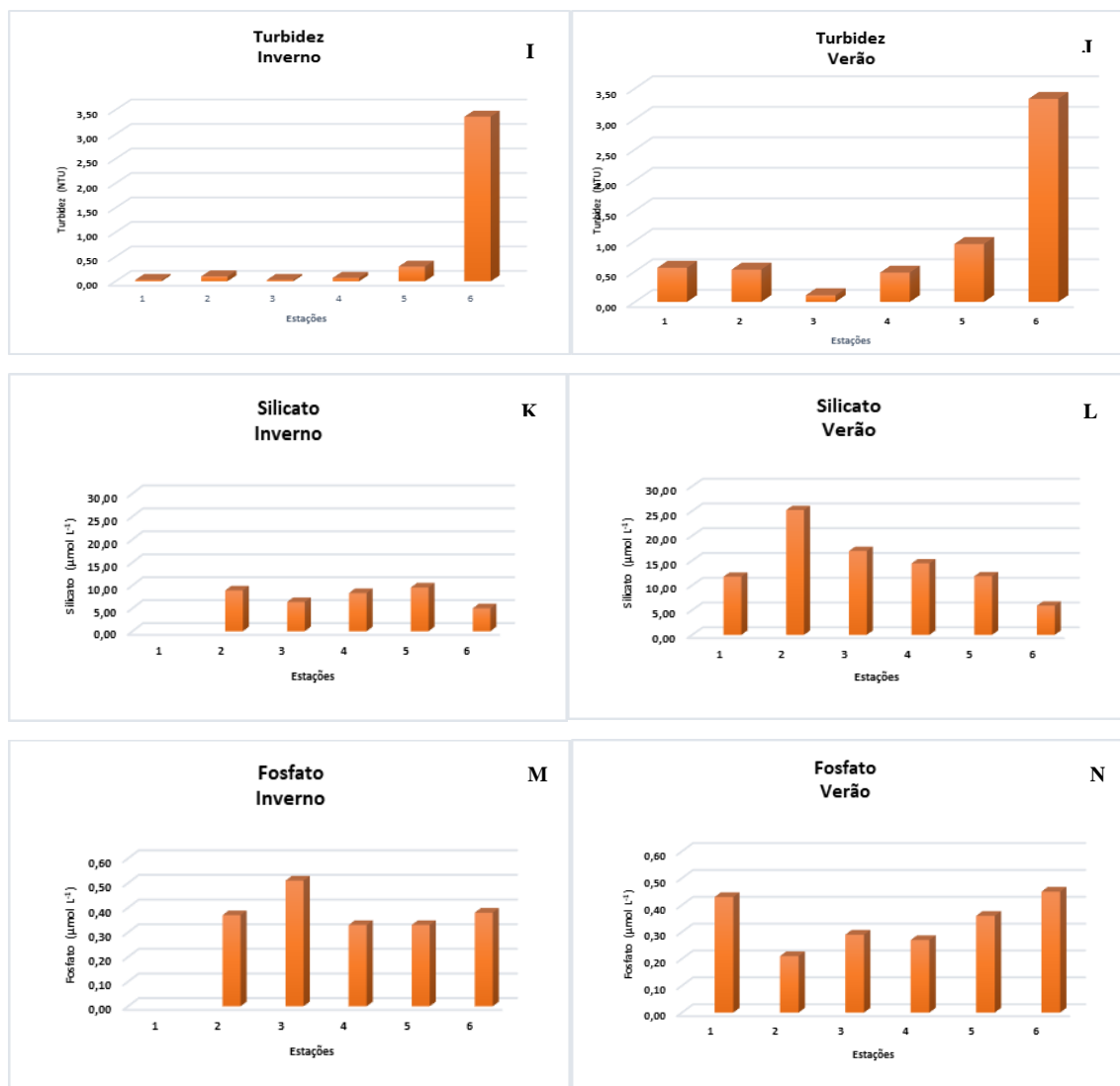


Figura 13. Distribuição dos valores de turbidez inverno (I) verão (J), silicato dissolvido inverno (K) verão (L); fosfato dissolvido inverno (M), verão (N); no Canal do Ararapira – Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape 2018-2019.



CHIOZZINI (2017), obteve no período de inverno, em amostras de água de fundo, valores de temperatura, salinidade, pH, OD, %OD similares ao encontrado neste trabalho. Para turbidez (mínimo de 4,5 e máximo de 78,0) está bem maior que o encontrado neste trabalho, o que pode ter sido causado pela ressuspensão de sedimentos devido a maré. Os valores de MPS encontrado (mínimo de 19,3 mg L⁻¹ e máximo de 112,7 mg L⁻¹) pode ser explicado pela maior turbidez pela maior presença de material em suspensão, o mesmo acontece com o %MO (mínimo de 19,1% e máximo de 26,9%). BASTOS (2012) em seu estudo encontrou valores similares a este trabalho em temperatura, salinidade, pH, OD, %OD, MPS, %MO, e turbidez. Em ambos estudos os valores encontrados corroboram com este estudo. ESCHRIQUE (2011) em seu estudo em Cananéia encontrou valores similares em temperatura, salinidade, pH e OD,

para MPS o valor mínimo ($29,0 \text{ mg L}^{-1}$) e máximo (110 mg L^{-1}) mostra uma maior ressuspensão de sedimentos na região, A MOP também apresentou valores (mínimo de 12 mg L^{-1} e máximo de $31,5 \text{ mg L}^{-1}$) mostra que há uma maior ressuspensão de sedimentos na região de Cananéia. O silicato apresentou valores (mínimo de $18 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e máximo de $60 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) maiores devido ao maior aporte terrestre, o fosfato apresentou o valor máximo ($1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) valor muito acima do máximo encontrado por este estudo.

5.2. ÁGUA DE FUNDO - REGIÃO DE BERTIOGA- CANAL DE BERTIOGA- SP

5.2.1 Períodos de Amostragem (Inverno 2018 e Verão 2019)

As coletas foram realizadas em duas estações sazonais, sendo que no inverno com amostragens 3 e 4 de setembro de 2018 e no verão, entre 6 e 7 de fevereiro de 2019.

Os pontos foram definidos ao longo do sistema de modo a manter algumas referências: estação 1 (Itapanhaú), localizada dentro do Rio Itapanhaú próximo a cidade de Bertioega e próximo à rodovia Dr. Manuel Hipólito do Rêgo; estação 2 (Lixão), localizada próximo ao aterro sanitário (desativado) de Bertioega; estação 3 (Desembocadura Itapanhaú), localizada na desembocadura do rio Itapanhaú e Canal de Bertioega; estação 4 (Desembocadura do CB), localizado na desembocadura do Canal de Bertioega com o mar; estação 5 (Base Monit.), localizada próxima a base de monitoramento da CETESB; estação 6 (Marina Guarujá), localizada próxima a entrada da Marina Guarujá. Estação 7 (Crumaú x Maratuã), localizada na confluência entre os rios Crumaú e Maratuã; estação 8 (Trecho Oeste), localizado próximo ao rio Caipira; estação 9 (Piaçaguera), localizado próximo à rodovia Cônego Domenico Rangoni (Fig.14).

Figura 14. Pontos de amostragem realizados no inverno 2018 e verão 2019 no Canal de Bertioga, São Paulo (SP).



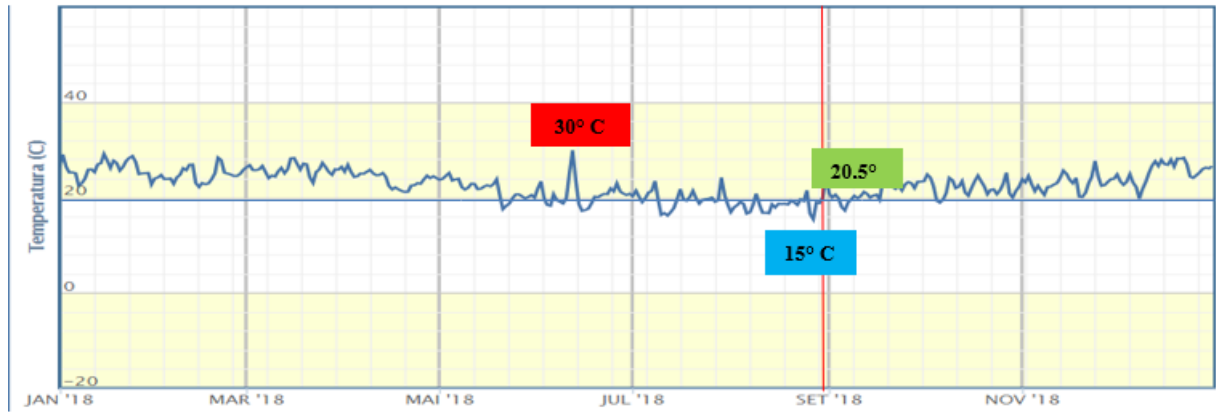
5.2.2 Condições Climatológicas e Oceanográficas de Bertioga

Em 2018

A variação de temperatura média diária do ar, em Bertioga, ao longo do ano de 2018 pode ser vista na figura 15 variou entre 15°C (27 de agosto) e 30°C (12 junho). No período amostragem de inverno, as temperaturas médias diárias foram de 21°C no dia 03 e 20°C no dia 04 de setembro de 2018. De um modo geral, no mês de agosto várias médias estiveram abaixo de 20°C, enquanto em setembro, muito poucas estiveram abaixo de 20°C.

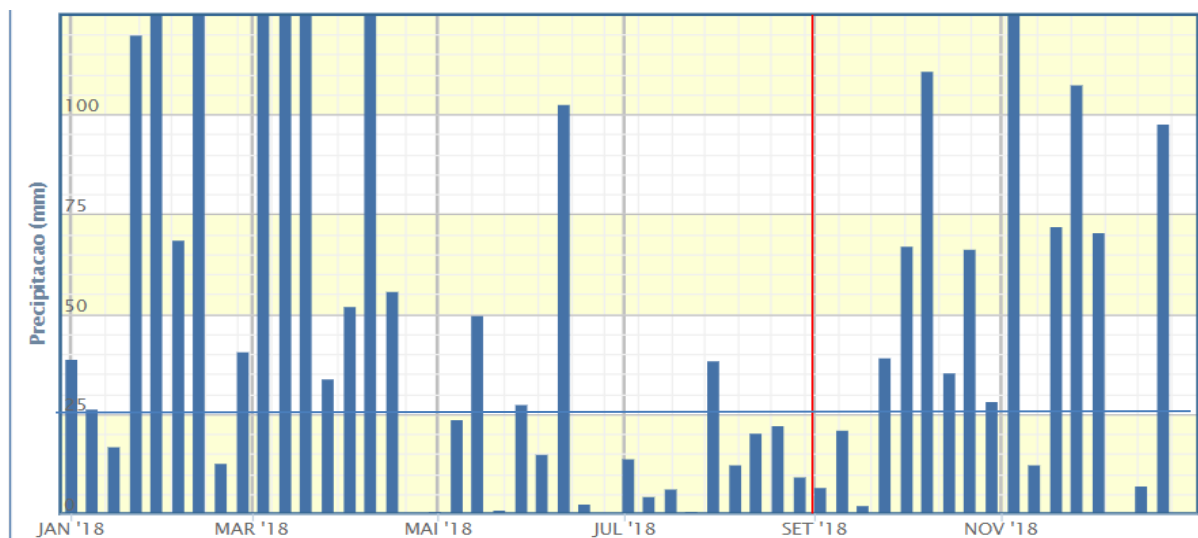
Figura 15. Variação da temperatura média do ar em Bertioga (SP) durante o ano de 2018 (INMET, 2020). Em vermelho: Temperatura máxima em 2018; Em azul: Temperatura mínima em 2018; Em verde: Temperatura no período da campanha (inverno) de coleta de amostras.

http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=home/page&page=rede_estacoes_auto_graf



A precipitação média semanal, em Bertioga, ao longo do ano de 2018 (Fig. 16) apresentou um valor máxima de 304 mm dos dias 27 de fevereiro a 05 março. No período de 28 de agosto a 03 de setembro houve uma precipitação de 7 mm e no período de 04 a 10 de setembro houve uma precipitação de 21 mm. O período da campanha de coleta de amostras compreendeu aos dias 03 e 4 de setembro de 2018.

Figura 16. Precipitação semanal acumulada na região de Bertioga (SP) durante o ano de 2018 (INMET, 2020).



Em 2019

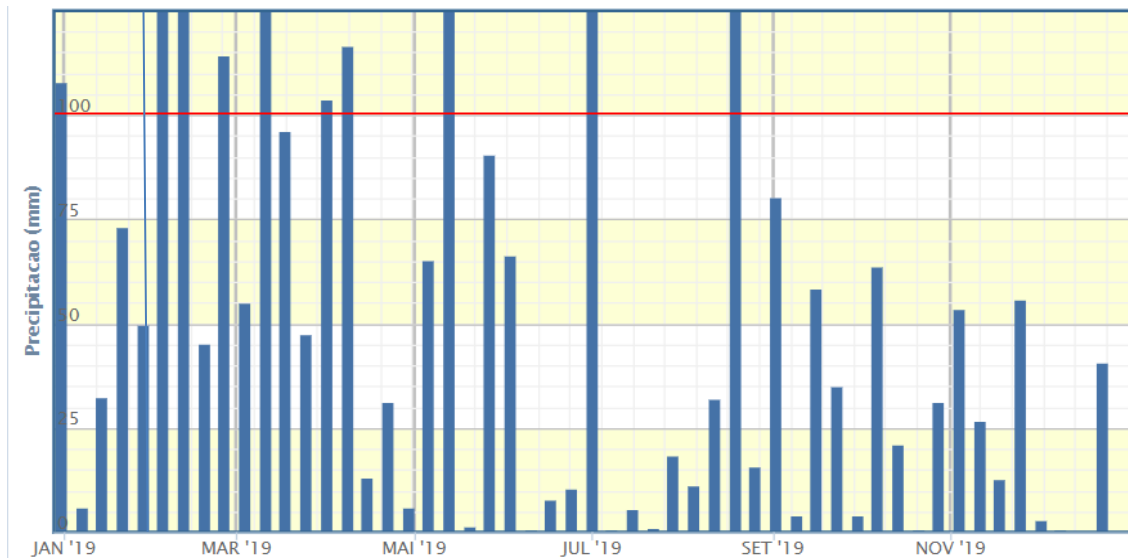
A temperatura média diária, em Bertioga, ao longo do ano de 2019 (Fig. 17) variou de 15°C (06 e 7 de julho) a 33°C (16 de dezembro). No período de campanha de amostragem de verão, a temperatura variou de 21°C (6 de fevereiro) e 24°C (07 de fevereiro). Não atingindo os valores mais altos registrados ao longo do mês.

Figura 17. Variação da temperatura média do ar em Bertioga (SP) durante o ano de 2019 (INMET, 2020). Em vermelho: Temperatura máxima em 2018. Em azul: Temperatura mínima em 2018. Em verde: Temperatura no período da campanha (inverno) de coleta de amostras.



A precipitação média semanal, em Bertioga, ao longo do ano de 2019 (Fig.18) apresentou o valor máximo de 240 mm (de 29 de janeiro a 04 de fevereiro). No período de 05 a 11 de fevereiro houve uma precipitação de 189 mm. O período da campanha de amostragem compreendeu aos dias 06 e 07 de fevereiro 2019, onde ocorreu importante precipitação no período de amostragem.

Figura 18. Precipitação semanal acumulada na região de Bertioga (SP) durante o ano de 2019 (INMET, 2020)

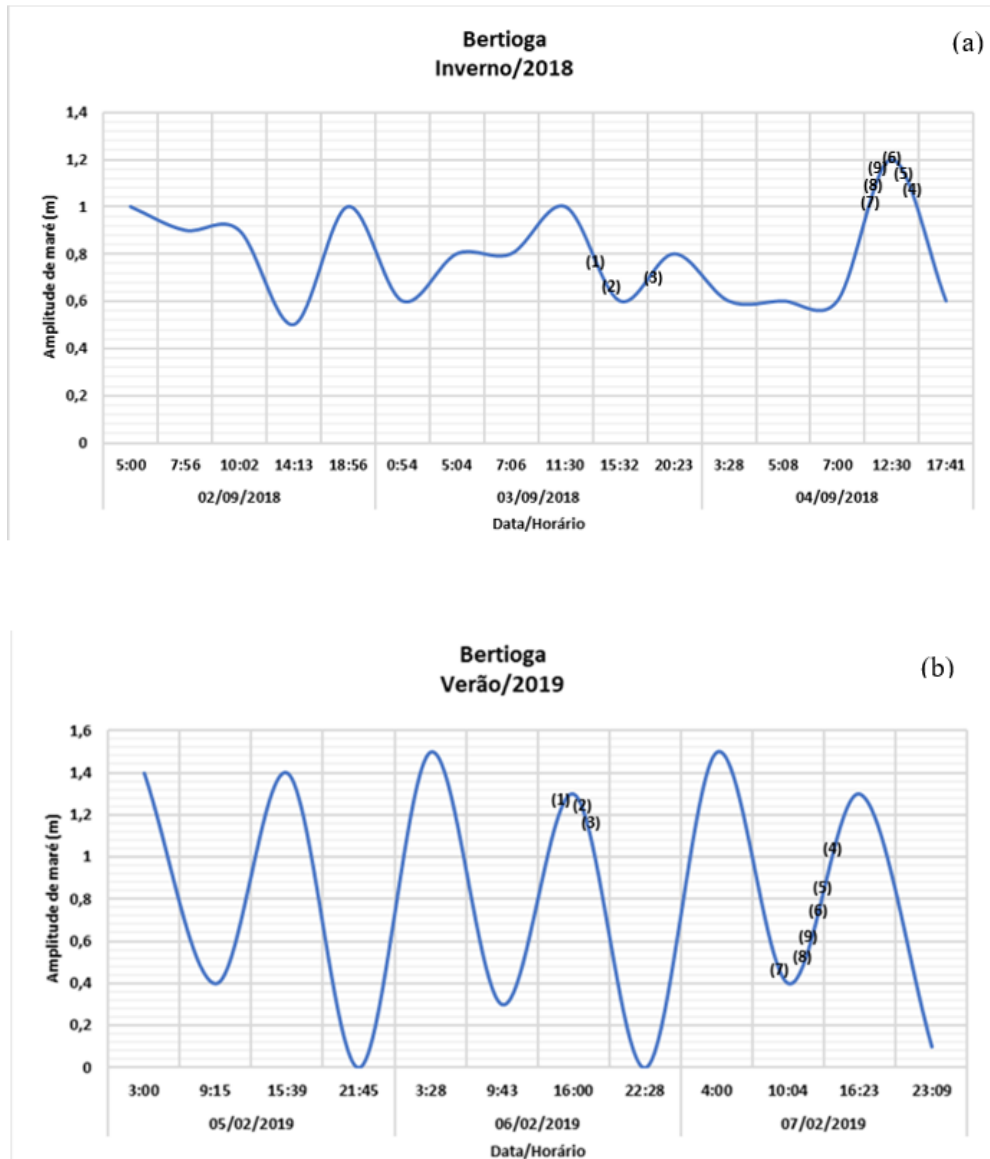


De modo que as baixas temperaturas do ar e o baixo nível de precipitação caracterizaram um período de inverno, lembrando que as coletas de inverno foram realizadas em 3 e 4 de setembro de 2018. Enquanto no período de verão, a amostragem foi realizada em 6 e 7 de fevereiro de 2019, sendo que a temperatura do ar no período de amostragem variou de 21,2 a 30,1°C e precipitação no mês atingiram 576 mm (INMET – 2020), confirmando ser este um período mais quente e chuvoso.

5.2.3 Variação Sazonal - Inverno e Verão

Durante a amostragem do corpo de água as curvas de maré geradas com os dados dos modelos preditivos nos dois períodos de amostragem um perfil de quadratura no inverno e sizígia no verão (Fig. 19).

Figura 19. Curvas de maré no Canal de Bertioga durante as amostragens de inverno de 2018 (a) e verão de 2019 (b).



Inverno 2018

Os dados hidrológicos e biogeoquímicos do Canal de Bertioga – Inverno 2018 – tabela 7. A temperatura apresentou um valor mínimo de 20,90°C na estação 9 (Piaçaguera) em 5m de profundidade, sendo este o setor mais interno do Canal. Um valor máximo de 22,20°C a uma profundidade de 3 m na estação 3 (Desemb. Itapanhaú). Os valores no Rio Itapanhaú (estações 1, 2 e 3) foram os maiores. A Salinidade apresentou um valor mínimo de 19,49 na estação 1 (5m) e, um valor máximo de 28,98 na estação 4 (Desemb. CB) em 3m de profundidade, local

sob influência maior marinha, porém a salinidade não atingiu 30, sendo a água ainda classificada como salobra.

Os valores de pH apresentaram um mínimo de 7,51 a uma profundidade de 5 m na estação 7 (Conf. Maratuã – Crumaú), ou seja, em um setor interno do canal e um valor máximo de 8,08 na profundidade de 3 m na estação 4 (Desemb. CB) sob maior influência do mar. O OD (Oxigênio Dissolvido) apresentou um valor mínimo 3,60 mL L⁻¹ na profundidade de 5 m na estação 7 (Conf. Maratuã – Crumaú) e um valor máximo de 5,34 mL L⁻¹ na profundidade de 3 metros na estação 4 (Desemb. CB), com uma mediana de 4,33 mL L⁻¹ e um Desvio Padrão de 0,53 mL L⁻¹. Verifica-se a menor disponibilidade de OD nas águas de fundo da estação Maratuã-Crumaú. A porcentagem de saturação de OD (%OD) apresentou um valor mínimo de 68,41% na profundidade de 5 m na estação 7 (Conf. Maratuã – Crumaú) e um valor máximo de 101,64% na profundidade 3 m na estação 4 (Desemb. CB).

A Turbidez apresentou um valor mínimo de 0,34 NTU na profundidade de 5 m na estação 5 (Base Monit.) e na profundidade de 5 m na estação 7 (Conf. Maratuã – Crumaú) e um valor máximo de 4,16 NTU na profundidade de 5 m na estação 1 (Itatinga). A MPS apresentou um valor mínimo de 27,73 mg L⁻¹ na profundidade de 5 m na estação 1 (Itatinga) e um valor máximo de 41,20 mg L⁻¹ na profundidade 3 m na estação 4 (Desemb. CB). A MOP apresentou um valor mínimo de 6,40 mg L⁻¹ na profundidade de 5 m na estação 5 (Base Monit.) e um valor máximo de 8,93 mg L⁻¹ na profundidade de 3 m na estação 3 (Desemb. Itapanhaú). A %MOP apresentou um valor mínimo de 17,16 % na profundidade de 5 m na estação 9 (Piaçaguera) e um valor máximo de 27,24% na profundidade de 3 m na estação 3 (Desemb. Itapanhaú). Assim, verificou-se a maior presença de matéria particulada em suspensão na água de fundo da saída do Canal devido, provavelmente, à hidrodinâmica atuando na ressuspensão, sendo que a parcela maior de matéria orgânica particulada no total de material foi observada na saída do rio Itapanhaú, mostrando que pode haver uma certa inserção de material orgânico de origem antrópica via este rio.

Em relação aos nutrientes, o silicato dissolvido apresentou um valor mínimo de 10,70 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na profundidade de 3 m na estação 4 (Desemb. CB) e um valor máximo de 43,55 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na profundidade de 5 m na estação 1 (Itatinga), mostrando o importante aporte continental pelos rios. O fosfato dissolvido apresentou um valor mínimo de 0,70 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na profundidade de 5 m na estação 1 (Itatinga) e um valor máximo de 4,63 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na profundidade de 5 m na estação 9 (Piaçaguera). O fosfato dissolvido mostrou uma contribuição maior em outra parte do sistema, não acompanhando o máximo de silicato, ou seja na estação 9, que pode mostrar a

influência de antropização mais localizada na parte superior do Canal, mais próxima a junção com o Canal de Piaçaguera, onde se localiza o porto.

Tabela 7. Resultados das análises de parâmetros físicos e químicos, nutrientes das amostras coletadas no Canal de Bertioga (São Paulo – Brasil). Campanha de Inverno/2018 com valores básicos de estatística. Data 03 e 04/09/2018.

Estações	Horário	Prof. (m)	Temp. (° C)	Sal.	pH	OD (mL L ⁻¹)	% OD	Turbidez NTU	MPS (mg L ⁻¹)	MOP	% MO	Silicato (μmol L ⁻¹)	Fosfato
(1) Itatinga	14:50	5,0	21,70	19,49	7,64	4,33	78,99	4,16	27,73	7,33	26,44	43,55	0,70
(2) Lixão	15:25	5,0	22,00	21,01	7,74	4,44	82,17	2,29	31,47	8,00	25,42	41,70	0,82
(3) Desemb. Itapanhaú	16:00	3,0	22,20	24,96	7,97	4,91	93,32	0,47	32,80	8,93	27,24	28,55	0,74
(4) Desemb. CB	14:52	3,0	21,00	28,98	8,08	5,34	101,64	2,65	41,20	8,53	20,71	10,70	0,79
(5) Base Monit.	13:42	5,0	21,50	25,76	7,72	4,26	80,30	0,34	31,07	6,40	20,60	19,30	2,00
(6) Marina Guarujá	13:00	2,0	21,80	25,24	7,60	3,90	73,70	0,48	33,73	7,73	22,92	18,10	2,00
(7) Maratuã - Crumaú	09:40	5,0	21,80	26,19	7,51	3,60	68,41	0,34	34,25	6,44	18,80	27,75	4,06
(8) Trecho Oeste	11:26	5,0	21,00	27,47	7,71	3,90	73,58	1,80	37,33	8,00	21,43	24,40	4,62
(9) Piaçaguera	10:52	5,0	20,90	27,94	7,84	4,40	83,08	1,01	40,40	6,93	17,16	22,00	4,63

Verão 2019

Os dados hidrológicos e biogeoquímicos do Canal de Bertioga – verão 2019 (Tab. 8). A temperatura da água apresentou um valor mínimo de 21,8°C a uma profundidade de 5 m na estação 1 (Itatinga) e um valor máximo de 26,4°C a uma profundidade de 8 m na estação 8 (Trecho Oeste). Pela ordem decrescente de temperatura, a ordem por estação foi (8)> (5)> (6) = (9)> (7)> (4)> (3)> (2)> (1). A Salinidade apresentou um valor mínimo de 0,06 na profundidade de 5 m na estação 1 (Itatinga) e um valor máximo de 27,43 na profundidade de 3 m na estação 4 (Desemb. CB). Pela ordem decrescente de salinidade, a ordem por estação foi (4)> (8)> (9)> (5)> (6)> (7)> (3)> (2)> (1). O Rio Itapanhaú apresentou águas bem menos salinas e a confluência do rio Maratuã-Crumaú, que são duas fontes de água doce ao sistema.

O pH apresentou um valor mínimo de 6,30 a uma profundidade de 5 m na estação 1 (Itatinga) onde ocorreu o menor valor de salinidade e um valor máximo de 8,18 em uma profundidade de 3 m na estação 4 (Desemb. CB), sob maior influência salina. Pela ordem decrescente do pH, a ordem por estação foi (4)> ((8)> (9)> (5)> (6)> (3)> (7)> (2)> (1). Sem dúvida, a maior influência marinha mostra os maiores valores de pH. O OD apresentou um valor mínimo de 1,89 mL L⁻¹ na profundidade de 2 m na estação 7 (Conf. Maratuã X Crumaú)

mas outro valor menor que 2 na estação Trecho Oeste (st.8 – $1,98\text{mg L}^{-1}$). Aliás, as estações de 5 a 9 apresentaram valores de OD <3 , mostrando a dominância de processos de consumo de OD. Um valor máximo de $4,55\text{ mL L}^{-1}$ em uma profundidade de 5 m na estação 1 (Itatinga). Pela ordem decrescente do OD, a ordem por estação foi (1)> (2)> (3)> (4)> (5)> (6)> (9)> (8)> (7). A % OD apresentou um valor mínimo de 34,65% em uma profundidade de 2 m na estação 7 (Maratuã X Crumaú) e um valor máximo de 77,07% em uma profundidade de 3 m na estação 4 (Desemb. CB). Da estação 5 até a 9 os valores de saturação foram menores que 50%, não havendo nenhum valor acima de 100% neste período. A ordem por estação foi (4)> (3)> (1)> (2)> (5)> (6)> (9)> (8)> (7).

A Turbidez apresentou um valor mínimo de 4,84 NTU em uma profundidade de 2 m na estação 7 (Maratuã Crumaú) e um valor máximo de 124 NTU em uma profundidade de 8 m na estação 8 (Trecho Oeste). Pela ordem decrescente da Turbidez, a ordem por estação foi (8)> (2)> (1)> (3)> (4)> (5)> (6)> (9)> (7). A MPS apresentou um valor mínimo de $30,4\text{ mg L}^{-1}$ em uma profundidade de 5 m na estação 1 (Itatinga) e um valor máximo de $118,6\text{ mg L}^{-1}$ em uma profundidade de 8 m na estação 8 (Trecho Oeste), enquanto a estação 4 também apresentou um valor importante de MPS (99 mg L^{-1}). Pela ordem decrescente da MPS, a ordem por estação foi de (8)> (4)> (9)> (5)> (6)> (2)> (3)> (7)> (1). A MOP apresentou um valor mínimo de $6,67\text{ mg L}^{-1}$ a uma profundidade de 2 m na estação 7 (Conf. Maratuã Crumaú) e um valor máximo de $26,94\text{ mg L}^{-1}$ a uma profundidade de 3 m na estação 4 (Desemb. CB). Pela ordem decrescente da MOP, a ordem por estação foi (4)> (8)> (9)> (5)> (2)> (6)> (3)> (1)> (7). A %MO apresentou um valor mínimo de 13,58% a uma profundidade de 8 m na estação 8 (Trecho Oeste) e um valor máximo de 26,94% a uma profundidade de 3 m na estação 4 (Desemb. CB). Pela ordem decrescente da %MO, a ordem por estação foi (4)> (2)> (1)> (3)> (9)> (7)> (6)> (5)> (8). Estes valores indicam que os mínimos de OD não estiveram necessariamente associados aos maiores de MOP sendo importante considerar a hidrodinâmica, o processo de oxidação no nível da matéria orgânica dissolvida.

Quanto aos nutrientes, o silicato dissolvido apresentou um valor mínimo de $9,55\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ a uma profundidade de 5 m na estação 1 (Itatinga) e um valor máximo de $57,62\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ a uma profundidade de 2 m na estação 7 (Conf. Maratuã-Crumaú) mostrando a maior contribuição continental. Pela ordem decrescente do silicato, a ordem por estação foi (7)> (9)> (8)> (5)> (3)> (6)> (2)> (4)> (1). Neste período a carga de silicato junto à confluência dos rios Maratuã e Crumaú foram bem altas. O fosfato dissolvido apresentou um valor mínimo de $0,31\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ a uma profundidade de 3 m na estação 4 (Desemb. CB) e um valor máximo de $5,94\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ a uma profundidade de 8 m na estação 8 (Trecho Oeste), porém também a estação 9

apresentou um valor acima de 5 uM, mostrando a influência do Canal de Piaçaguera nos valores de fosfato. Pela ordem decrescente do Fosfato, a ordem por estação foi (8)> (9)> (7)> (6)> (5)> (1)> (2)> (3)> (4). O setor mais interno do Canal apresentou maiores valores de fosfato, sendo o mesmo local do silicato máximo.

Tabela 8. Resultados das análises de parâmetros físicos e químicos, nutrientes das amostras coletadas no Canal de Bertioga (São Paulo – Brasil). Campanha de Verão/2019 com valores básicos de estatística. Data 06 e 07/2/2019.

ESTAÇÕES	Horário	Prof. (m)	Temp. (°C)	Sal.	pH	OD (mL L ⁻¹)	%OD	Turbidez NTU	MPS (mg L ⁻¹)	MOP (mg L ⁻¹)	% MO	Silicato (µmol L ⁻¹)	Fosfato (µmol L ⁻¹)
(1) Itatinga	14:41	5,0	21,8	0,06	6,30	4,55	74,25	26,80	30,40	7,20	23,68	9,55	0,50
(2) Lixão	15:28	2,5	22,1	0,14	6,35	4,45	73,07	41,40	35,20	9,20	26,14	16,58	0,49
(3) Desemb. Itapanhaú	16:15	2,0	23,1	5,26	7,02	4,32	74,48	18,50	34,40	7,60	22,09	29,90	0,38
(4) Desembocadura CB	14:00	3,0	24,3	27,43	8,18	3,85	77,07	12,00	99,00	26,67	26,94	14,70	0,31
(5) Base Monit.	13:30	3,0	26,3	14,46	7,19	2,40	46,23	11,20	57,14	9,71	17,00	33,51	1,67
(6) Marina Guarujá	13:10	2,0	26,1	12,41	7,06	2,27	43,07	6,20	46,29	8,57	18,52	25,89	1,93
(7) Maratuã x Crumaú	09:48	2,0	25,1	9,55	6,88	1,89	34,65	4,84	33,33	6,67	20,00	57,62	2,62
(8) Trecho Oeste	11:48	8,0	26,4	17,77	7,40	1,98	38,92	124	118,61	16,11	13,58	34,60	5,94
(9) Piaçaguera	11:10	5,0	26,1	16,44	7,33	2,20	42,70	6,13	57,50	11,94	20,77	39,65	5,52

Observando os dois canais, o período de inverno nas duas regiões é o que apresentou os valores mais associados aos índices naturais. No caso do verão, os valores de Bertioga apontaram uma situação de contaminação junto ao rio Crumaú X Maratuã, Trecho Oeste e Piaçaguera, que deve também apresentar os reflexos nos teores de metais nos sedimentos. O rio Itapanhaú apresenta um comportamento diferenciado do Canal de Bertioga. Na região do Canal do Ararapira, a estação 1 Ilha da Casca, Tributários e Erosão, são os pontos que apresentam influências da hidrodinâmica ou do aporte de rios que contribuem à diferenciação de propriedades como pode ser observado nas figuras 12 e 13.

Figura 20. Distribuição dos valores de temperatura inverno (A¹) verão (B¹), salinidade inverno (C¹) verão (D¹); pH inverno (E¹), verão (F¹); Oxigênio dissolvido inverno (G¹) e verão (H¹) no Canal de Bertioja 2018-2019.

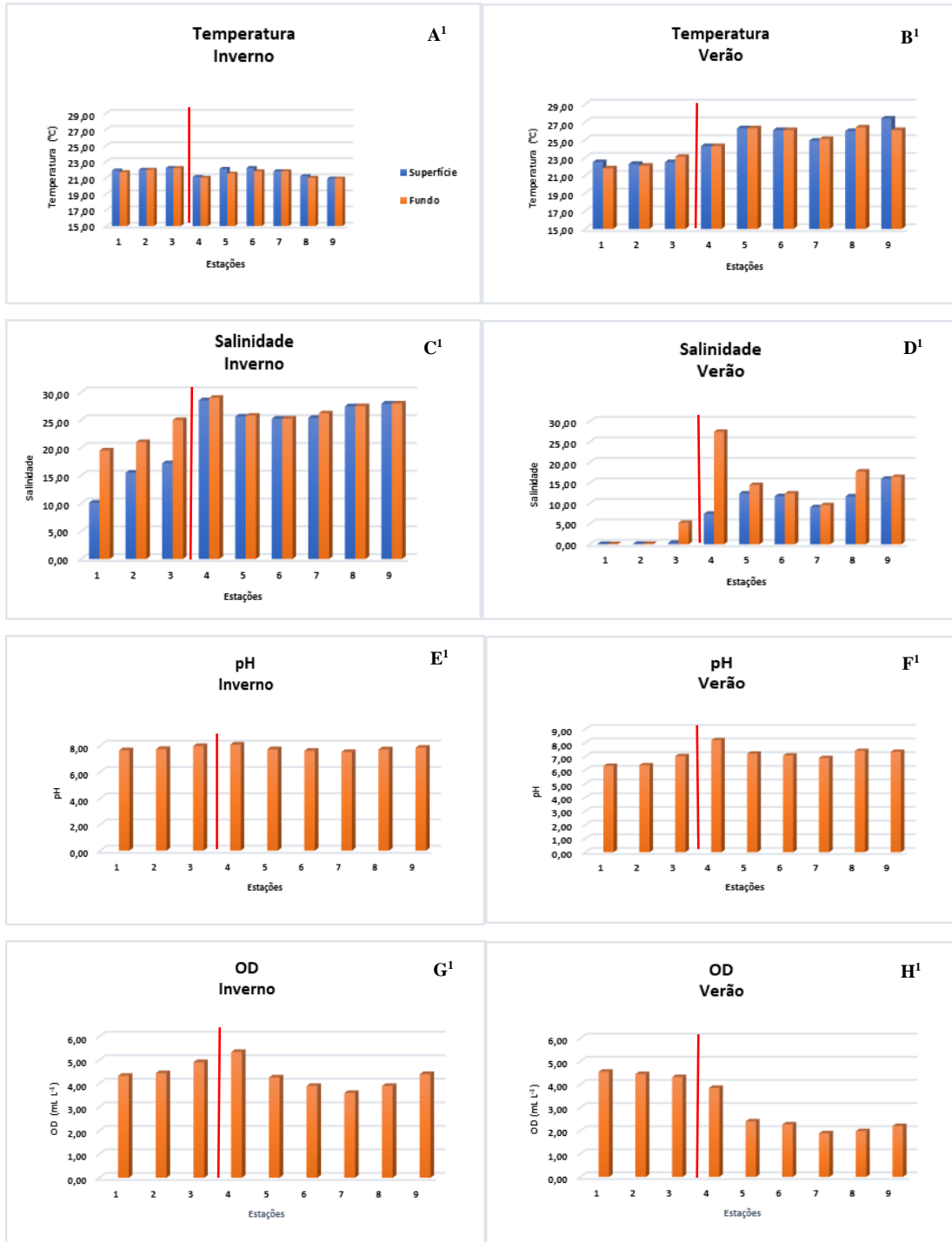
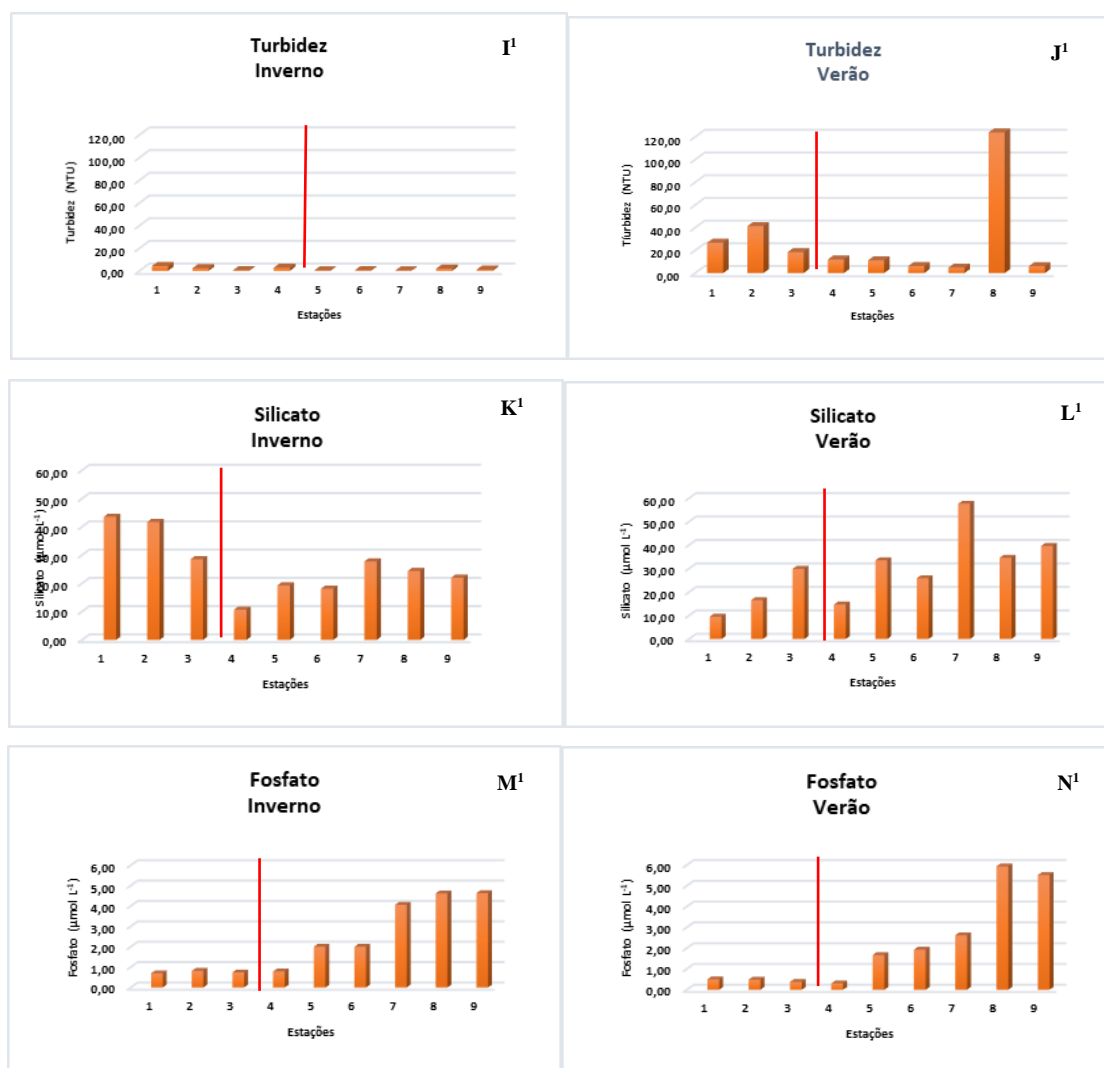


Figura 21. Distribuição dos valores de turbidez inverno (I^1) verão (J^1), silicato dissolvido inverno (K^1) verão (L^1); fosfato dissolvido inverno (M^1), verão (N^1); no Canal de Bertioga. 2018-2019.



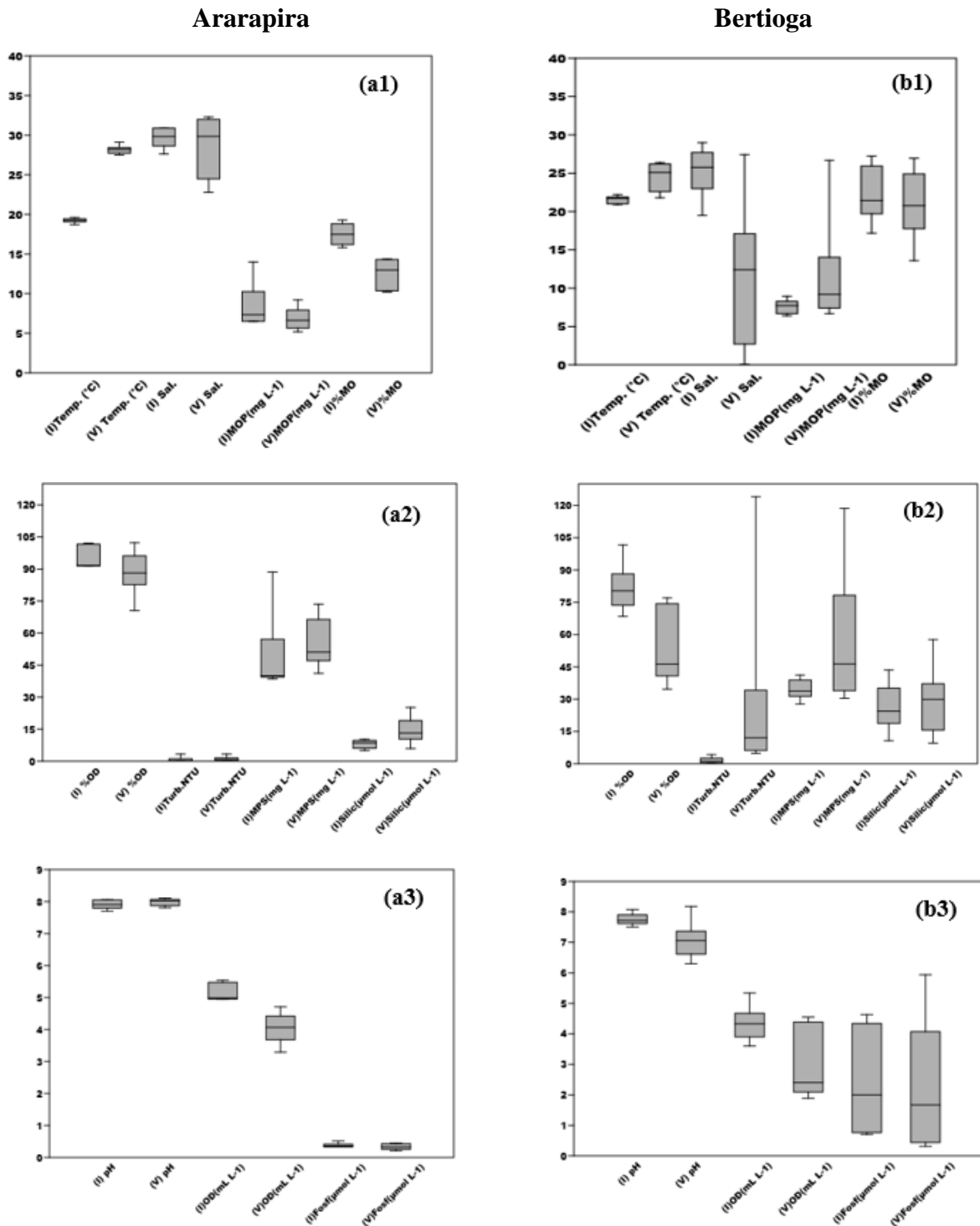
Neste canal, as condições hidrobiogeoquímicas da água de fundo são diferenciadas como podemos observar na tabela 5. Observou-se que o OD apresentou um valor máximo de $5,54 \text{ mL L}^{-1}$ na estação 6 (Erosão) e um valor mínimo de $4,95 \text{ mL L}^{-1}$ na estação 2 (Tributários) e 4 (Marujá), sendo que o valor máximo de %OD foi de 102,13% na estação 6 (Erosão) e o valor mínimo de 91,38% na estação 1 (Ilha da Casca). O pH determinado na amostra de água de fundo nesse período de Inverno no Canal do Ararapira, apresentou um valor mínimo de 7,70 na estação 1 (Ilha da Casca) e um máximo de 8,06 na estação 6 (Erosão). O silicato determinado nas amostras apresentou um valor máximo de $10,22 \mu\text{mol L}^{-1}$ na estação 1 (Ilha da Casca) e um valor mínimo de $5,00 \mu\text{mol L}^{-1}$ na estação 6 (Erosão). As águas estiveram bem oxigenadas e o pH mostrou a influência de água salina. O valor de fosfato mostrou a maior influência continental na estação no início do Canal.

6. CONSIDERAÇÕES SOBRE AS ÁGUAS DE FUNDO DOS DOIS CANAIS ESTUARINOS

De forma geral, a temperatura da água respondeu a sazonalidade da água costeira, apresentando valores similares a outras avaliações sazonais (Inverno/Verão) realizadas em águas estuarinas da Baixada Santista e do complexo estuarino lagunar de Iguape-Cananéia (BRAGA et al. 2000; MOSER et al. 2005; GIANESELE et al. 2005; CHIOZZINI, V. 2017; ESCHRIQUE, S. A. 2011; BASTOS, A. T. C. C., 2014). As variações de temperaturas no Canal de Bertioga durante o verão podem estar respondendo a variação diária da insolação (boa luminosidade e elevadas temperaturas do ar). Em águas rasas e de baixa hidrodinâmica, SUTTI (2014) monitorou por aproximadamente 10 horas a temperatura da água em um dia ensolarado de verão, observando que as maiores temperaturas corresponderam aos horários de maior insolação. Essa dinâmica pode estar conduzindo a flutuação observada no dia 07/02/2019 no Canal de Bertioga. Os estudos de BERBEL (2008) e MALUF (2009) mostram que pode haver diferenças na salinidade em setores diferentes do estuário influenciadas como pluviosidade e maré (sizígia, quadratura). As variações de salinidade no Canal de Bertioga, no período de verão, nas estações 1 (Itatinga), 2 (Lixão) e 3 (Desemb. Itapanhaú) são devidos a essas estações estarem localizadas no próprio rio, sendo influenciado pela água doce e pela pluviosidade do período de verão. Na estação 4 (Desemb. CB), localizada próximo a estação 3 (Desemb. Itapanhaú) é influenciada pela descarga de água doce e pela água salina do mar. Os valores de pH, OD e turbidez das amostras coletadas nessas estações a influência do rio Itapanhaú. Normalmente os valores de OD tendem a se elevarem durante a intrusão salina que estabelece a renovação da água de fundo do estuário (BIANCHI, 2007), explicando assim os valores mais elevados observados nas desembocaduras em relação as estações mais internas dos canais.

É importante mencionar que a coluna d'água do canal de Bertioga carece de avaliações biogeoquímicas espaciais, destacando somente GIANESELE *et al.* 2005 e SUTTI *et al.* 2016. Os autores avaliaram o trecho que se estende do Largo do Candinho até a desembocadura, levantando índices que corroboram com o presente estudo, como as altas concentrações de nutrientes (até $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de fosfato) e a baixa %OD (mínimo 30%).

Figura 22. Box plot sazonais das variáveis da água de fundo nos dois Canais estuarinos: Ararapira e Bertioiga, considerando dois períodos sazonais (inverno 2018 e verão 2019)



As reações de adsorção que ocorrem ao longo dos estuários são consideradas como um dos principais mecanismos de controle da distribuição de metais entre as fases líquida e sólida. Tais reações são dependentes de interações intermoleculares que incluem complexação

e eletrostática. Os metais, uma vez introduzidos em estuários, tendem a participar de processos de adsorção/dessorção ao MPS em função da variação de pH, salinidade e OD na coluna d'água, bem como o tamanho de partícula e percentual de matéria orgânica. (MARTIN, J. M. & WHITEFIED, M. 1983). As argilas e partículas de natureza orgânica possuem na sua área superficial hidroxilas (OH^-), que podem doar prótons para o meio aquático e assim permitir a captura de metais (BIANCHI, 2007).

As características físico-químicas favorecem à adsorção de um elemento em um determinado local do estuário e a magnitude de deposição de um certo metal (junto ao MPS), passa, então a ser condicionada pela hidrodinâmica local. As áreas de baixa hidrodinâmica favorecem a deposição de partículas mais finas, que por sua vez, permitem maiores agregados de matéria orgânica devido a sua maior área superficial (MIRANDA, 2012).

Assim, o conhecimento das propriedades do sistema hídrico, sobretudo na camada de contato com o sedimento, auxilia na compreensão dos valores observados nos sedimentos recentes.

7. PROPRIEDADES SEDIMENTOLÓGICAS

7.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS DE SUPERFÍCIE – CANAL DO ARARAPIRA – INVERNO/2018 E VERÃO/2019

7.1.1. Granulometria

O estudo dos metais traços em sedimentos têm sido feito intensivamente para avaliar o impacto das atividades do homem nas áreas costeiras. A composição granulométrica dos sedimentos, bem como sua fração orgânica e calcária são importantes para o estudo da presença e distribuição dos metais nos sedimentos em sistemas costeiros, os quais estão sujeitos à influência antrópica. A afinidade dos metais pela fração fina dos sedimentos, sobretudo às argilas conforme descrito por Forstner (1983) possuem carga favorecendo a retenção de metais, existe também a afinidade pela matéria orgânica por meio de ligações químicas.

Essas associações são determinadas usualmente correlacionando concentrações de metais traço com a proporção de sedimentos finos ou pela determinação das concentrações de metal em várias frações de tamanho das partículas de uma amostra de sedimento (MAYER, L. M. *et al.* 1980). A concentração de metais traço em sedimentos mais finos também leva em conta o aumento da área superficial específica dos grãos e às propriedades da superfície dos minerais argilosos (CAUWET, C. 1987).

As amostras de sedimento de superfície coletadas nas estações do Canal do Ararapira em cada período (Inverno 2018 e Verão 2019), totalizaram 12 amostras, sendo 6 amostras do período de Inverno/2018 e 6 do período de Verão/2019 e a granulometria se encontra na tabela 9.

Tabela 9 Composição granulométrica dos sedimentos de superfície das amostras coletadas no Canal do Ararapira (SP) nas campanhas de Inverno/2018 e Verão/2019.

CANAL DO ARARAPIRA - INVERNO 2018										
Estação	Cascalho (%)	AMG (%)	AG (%)	AM (%)	AF (%)	AMF (%)	Silte (%)	Argila (%)	AF+A MF	Silte+ Argila
(1) Ilha da Casca	0,00	0,03	0,90	4,77	79,18	9,62	3,30	2,20	88,80	5,50
(2) Tributários	0,00	0,06	0,08	8,50	77,53	6,91	3,84	3,08	84,45	6,92
(3) Arara. Centro	0,00	0,08	0,11	0,49	66,64	22,98	5,82	3,88	89,63	9,70
(4) Marujá	0,00	0,20	0,56	6,28	72,87	11,85	4,60	3,63	84,72	8,23
(5) Ariri	8,22	4,09	1,98	4,63	72,46	5,57	2,53	0,51	78,04	3,04
(6) Erosão	0,00	0,08	1,73	7,92	79,76	5,14	3,57	1,79	84,90	5,36
CANAL DO ARARAPIRA - VERÃO 2019										
(1) Ilha da Casca	0,00	0,16	0,30	0,53	84,45	10,09	3,25	1,22	94,54	4,47
(2) Tributários	1,77	1,03	7,16	22,77	43,70	9,11	5,56	8,89	52,81	14,45
(3) Arara. Centro	0,16	0,16	0,37	1,66	52,58	24,83	10,33	9,90	77,41	20,24
(4) Marujá	3,90	4,33	4,21	12,11	58,69	8,72	3,28	4,74	67,42	8,03
(5) Ariri	0,00	0,00	0,11	0,47	14,32	55,22	10,93	18,95	69,54	29,88
(6) Erosão	0,00	0,03	0,04	0,10	39,96	48,71	5,70	5,46	88,67	11,17

AMG=Areia Muito Grossa; AG=Areia Grossa; AM=Areia Média; AF=Areia Fina; AMF=Areia muito fina.

Nos dois períodos amostrados (Tab. 9), a % de cascalho foi pouco considerável, exceto no Ariri (est. 5) no inverno, com 8,22%, enquanto no inverno, a estação do Marujá (est.4) apresentou em valor de 3,90% e tributários (1,77%) as demais a presença foi insignificante. Os valores de Areia Muito Grossa (AMG), se destacaram no Ariri (est.5) no inverno, e no Marujá (est.4) no verão. Esta tendência de apresentação de sedimentos em frações mais grossas, se manteve para Areia Grossa no Ariri no inverno (1,98%) e no Marujá (est.4) no verão (4,21%). Porém, neste último período, verão, Tributários (est.2) mostrou uma boa contribuição em areia grossa 7,16%.

Na amostragem de inverno/2018 (Tab. 9), a composição das frações arenosas mais finas (AF+AMF) de sedimento do Canal do Ararapira no período de Inverno/2018 apresentou um valor mínimo de 78,04% na estação 5 (Ariri) e um máximo de 89,63% na estação 3 (Ararapira Centro), mostrando assim a predominância de sedimentos com esta característica no setor estudado. A fração pelítica, (silte + argila) neste período foi pequena com um valor mínimo de 3,04% na estação 4 (Ariri) e um valor máximo de 9,70% na estação 3 (Ararapira Centro), mesmo local onde ocorreu um máximo de fração arenosa, destacando estes tipos de sedimentos nesta área de menor hidrodinâmica.

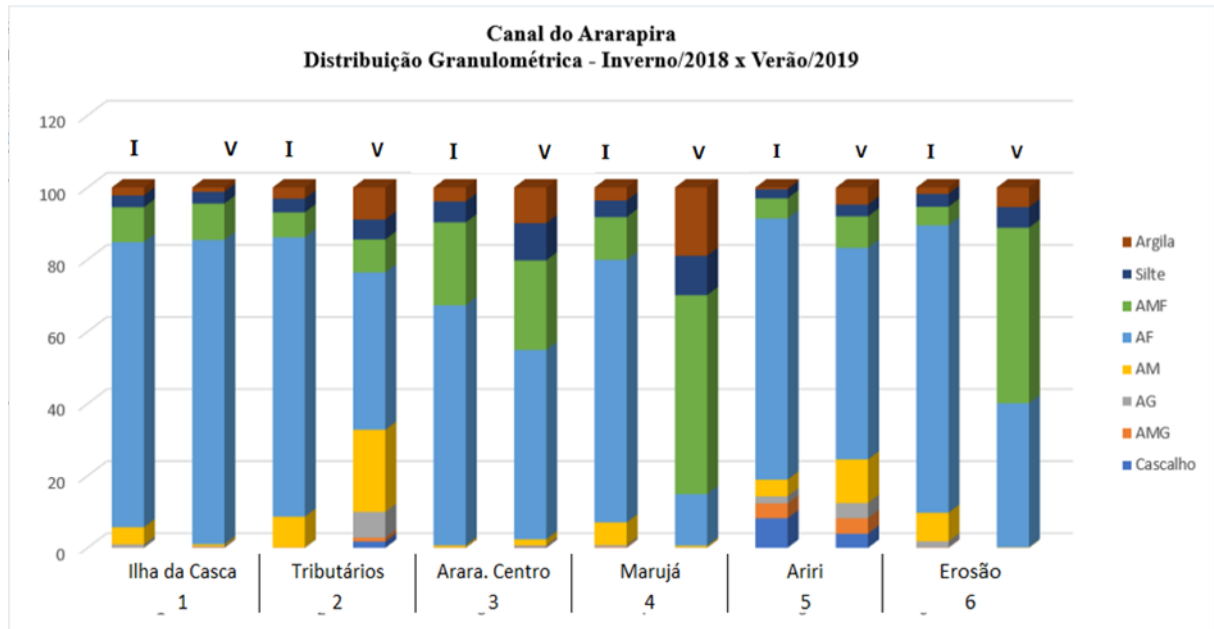
Na amostragem de verão/2019 (Tab. 9) a fração arenosa (AF+AMF) mostrou um valor mínimo de 52,81% na estação 2 (Tributários) e um valor máximo de 94,54% na estação 1 (Ilha da Casca). O conteúdo de Silte + Argila apresentou um valor de mínimo de 4,47% na estação

1 (Ilha da Casca) e um valor máximo de 29,88% na estação 5 (Ariri). Neste período, a presença de sedimentos finos aumentou, talvez devido a drenagem do continente no período mais chuvoso.

A figura 23 mostra as distribuições das frações granulométricas observadas nos sedimentos amostrados do Canal do Ararapira no período de Inverno/2018 (I) e Verão/2019 (V). Observa-se que as frações de areia fina (AF) e areia média fina (AMF) dominam os sedimentos amostrados, variando de 53 a 94% da composição, porém o sistema possui distribuição dos sedimentos quase que em mosaico como observados por Barcellos (2005) que também realça que as correntes mais forte observadas na vazante como mostra Miyao (1989) dificultam a deposição de sedimentos mais finos, sobretudo ao sul, onde há maior influência da hidrodinâmica, do efeito do meandramento e dos aportes de matéria orgânica e dos processos biogeoquímicos nos diferentes pontos amostrados. A presença de sedimentos finos devido aos processos de deposição favorecido pelo menor efeito da hidrodinâmica, auxiliou a observação de maiores níveis de metais traços como será visto adiante.

A figura 23 mostra, como destaque, as estações 3 (Ararapira Centro) e 4 (Marujá), locais, onde as frações mais finas (silte e argila) se destacam no verão, muito provavelmente devido à baixa hidrodinâmica que favorece aprisionamento de sedimentos finos e são locais de forte de meandramento. As condições biogeoquímicas também se distinguem nesse trecho, sobretudo no verão, com valores de salinidade limites entre águas salobras e salinas, em torno de 30 e oxigênio dissolvido não tão elevado quanto no inverno.

Figura 23. Porcentagem relativa das frações granulométricas observadas nos sedimentos superficiais amostrados no Canal do Ararapira nos períodos de Inverno/2018 e Verão/2019.

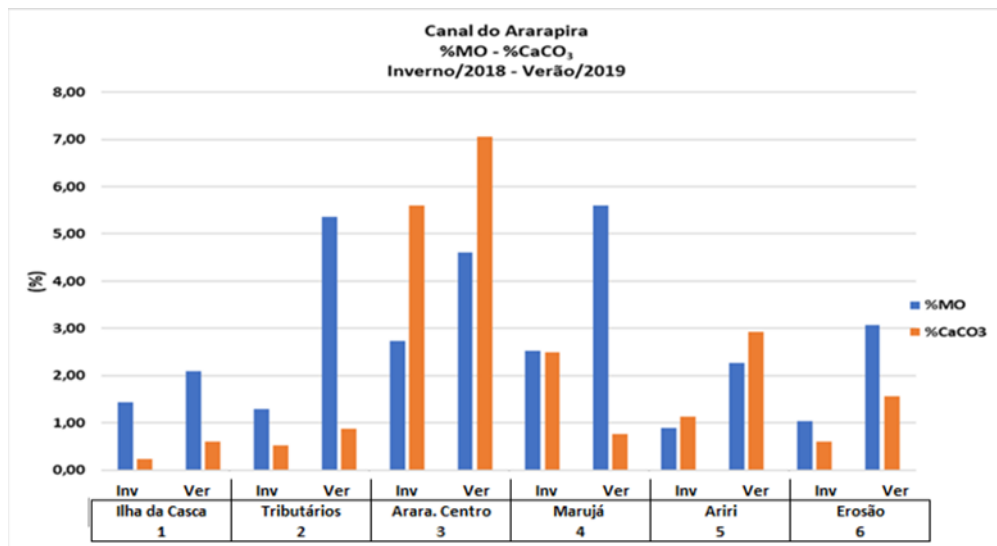


A figura 24 mostra a composição percentual de MO e CaCO_3 das amostras, por estação, coletadas no Canal do Ararapira no período de Inverno/2018 e Verão/2019. A composição relativa em matéria orgânica demonstrada pela %MO foi maior no período de verão em relação ao período de inverno em todos os pontos amostrados, com destaque para as estações Tributários (2) (5,36%), Ararapira Centro (3) (4,60%) e o maior valor de %MO (5,60%) foi encontrado no Marujá (Est. 4). No caso do período de inverno, o valor máximo de %MO (2,73%) foi encontrado no Ararapira Centro (est. 3) e o menor valor foi de 0,90% na estação 5 (Ariri). De um modo geral, as estações dos extremos apresentaram os menores valores de %MO nos dois períodos. No período de verão, normalmente há maior produção de matéria orgânica e, maiores atividades de excreção, predação e maior deposição de material orgânico vindo da coluna d'água devido à drenagem continental como observado. Assim, a variação de % de MO na região foi de 0,90 a 5,60% com o menor valor no inverno e o maior no verão.

Os valores de carbonato de cálcio foram relativamente menores no inverno, também como resultado de uma maior contribuição para o sedimento neste período, exceto na estação do Marujá (est. 4) onde o maior valor (2,50 %) foi observado no inverno. Os valores de carbonato de cálcio foram mais elevados na estação Ararapira Centro (est.3), nos dois períodos, sendo que no verão atingiu 7,06%. Lembrando que esta região possui muitos sambaquis como

relatam Calippo (2004) e Dermatini (2006). Assim, a presença de carbonato de cálcio ocorre no sistema vinda destes depósitos de conchas, além da contribuição dos organismos *in situ*, sobretudo em áreas de baixa energia. O trabalho de Chiozzini (2017) observaram % de CaCO_3 variando de 0,10% a 10,98% observou os maiores valores de Carbonato de Cálcio na região sul do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape, justamente no Canal do Ararapira. Neste estudo os valores estiveram entre 0,23% no inverno (est.1) a 7,06 no verão (est.3).

Figura 24. Conteúdo percentual de MO e CaCO_3 nos sedimentos de superficiais amostrados no Canal do Ararapira (SP) no período de Inverno/2018 e Verão/2019.



7.2. ELEMENTOS TRAÇO

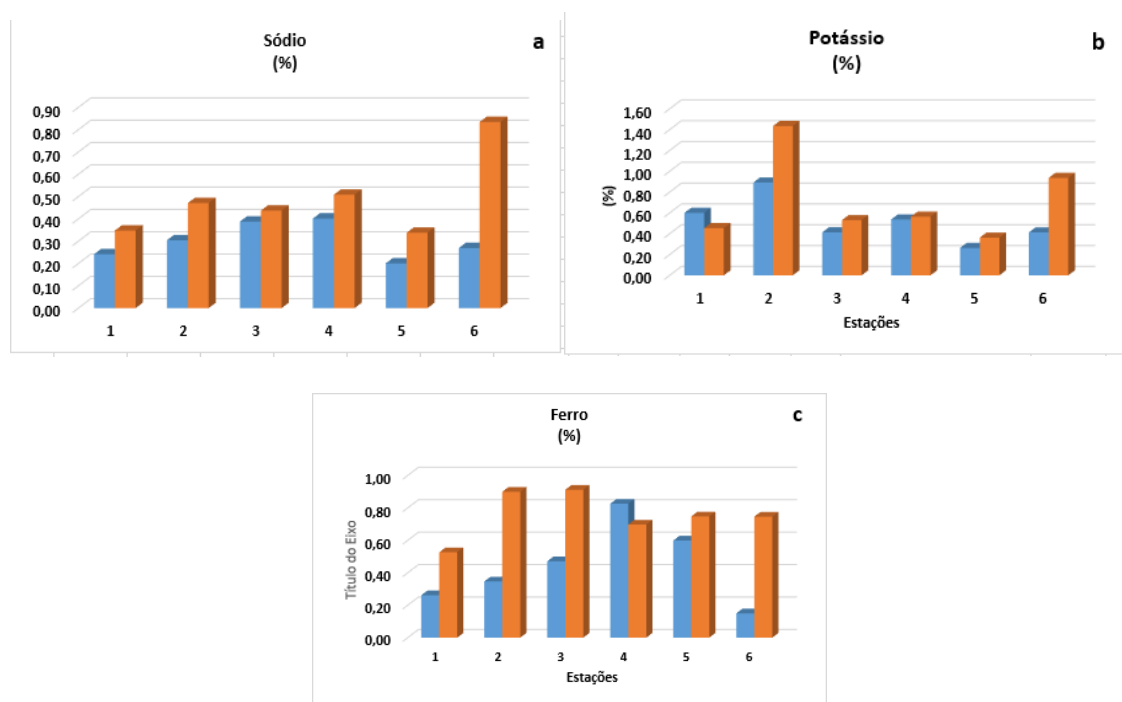
As distribuições dos elementos: As, Zn, Co, Cr, Cd, Pb, Fe, K, Sc, Na, La, Eu, Nd, Sm estão nas figuras de 25 a 27.

A figura 25 mostra a distribuição dos elementos Na, K e Fe no inverno e verão, no Canal do Ararapira. Os elementos de maior participação na composição dos sedimentos como o Na e o K também são abundantes na água e foram encontrados com valores mais altos nas estações onde a presença da água salgada dominou, ou seja na estação 6, onde ocorreu a abertura da nova barra devido à erosão que já havia acontecido no verão, nela o sódio foi elevado. O potássio também mostrou um sinal mais evidente na estação 6, porém na estação 2 (Tributários) onde ocorre aporte terrestre, foi observada a maior concentração de K (1,43) no verão. No caso do Fe, ele apresentou maiores valores nas estações mais internas, evidenciando uma contribuição mais interna (est. 2 e est.3) sobretudo no verão, observando que também havia

uma boa parcela de argila nestas estações no verão. O ferro tem sido associado a contribuições terrestres e presença de sedimentos finos como mostram os autores Barrera-Alba (2001), O`neill, P (1998), Wedepohl (1995). O Fe mostrou os maiores valores nas estações mais ao norte (estação 2- Tributários e estação 3 – Ararapira Centro)

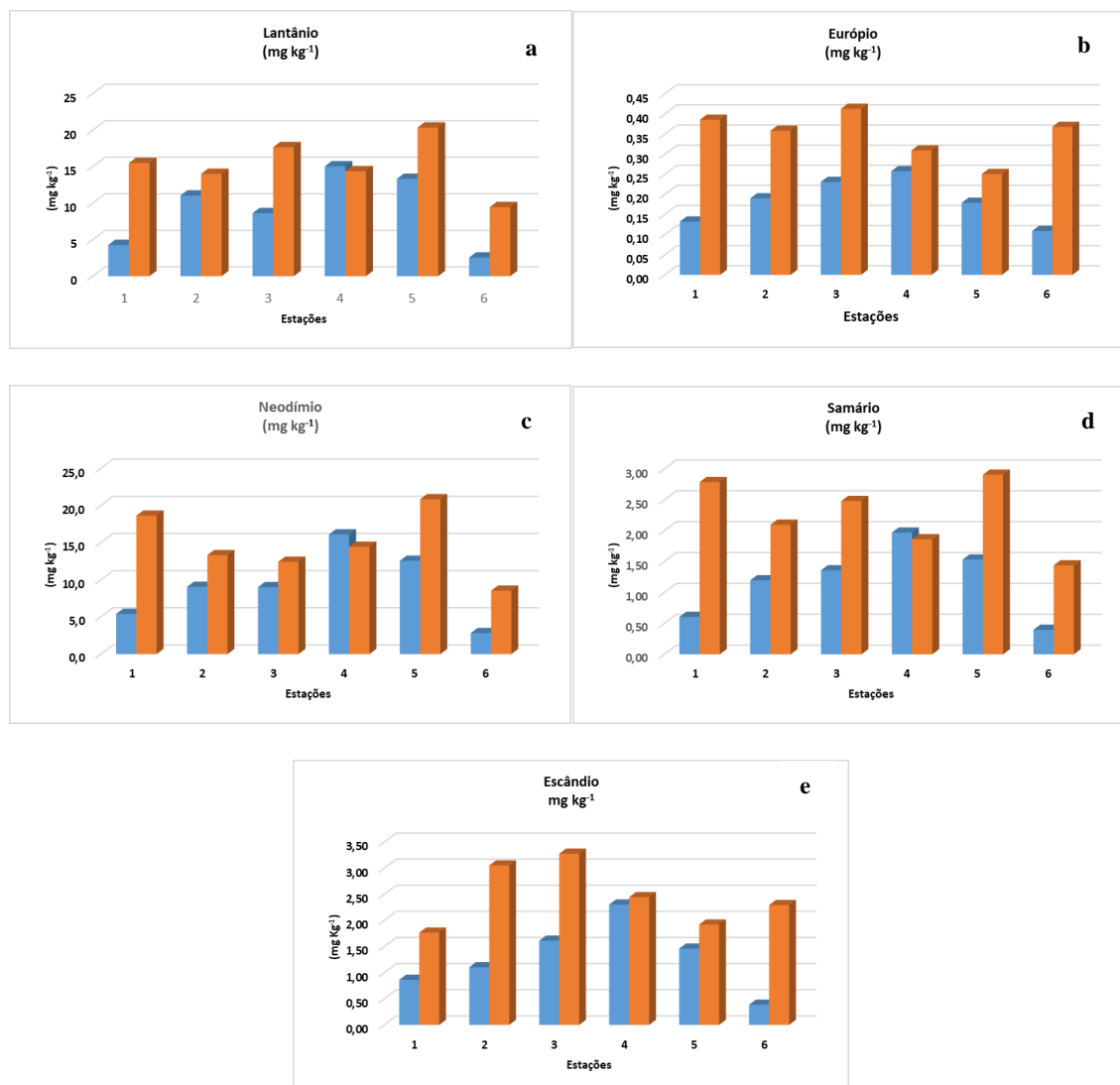
O ferro, por exemplo, em algumas especiações químicas participa de biomoléculas importantes como a ferredoxina que atua no sistema fotossintético.

Figura 25. Distribuição dos elementos sódio, potássio e ferro, todos em %, nos sedimentos superficiais, no inverno2018 (azul) e no verão 2019 (vermelho) no Canal do Ararapira (SP).



A figura 26 mostra a distribuição dos elementos La, Eu, Nd, Sm e Sc. Os elementos lantânio, európio, neodímio e samário e escândio apresentaram valores menores no inverno, em todas as estações exceto na estação 4, onde os elementos lantânio, neodímio, samário ficaram ligeiramente menores no verão. De toda forma, a estação 4 (Marujá) é a que se diferenciou das demais quanto ao comportamento sazonal. Esta estação apresentou um valor de argila bastante acentuado no verão em relação ao inverno. Mesmo diferindo em termos de fração fina (silte + argila) com maiores valores no verão, os teores dos elementos mencionados estiveram próximos neste ponto, mostrando outra entrada destes elementos.

Figura 26. Distribuição dos elementos lantânio, európio, neodímio e samário e escândio nos sedimentos superficiais no Canal do Ararapira (inverno 2018 e verão 2019).

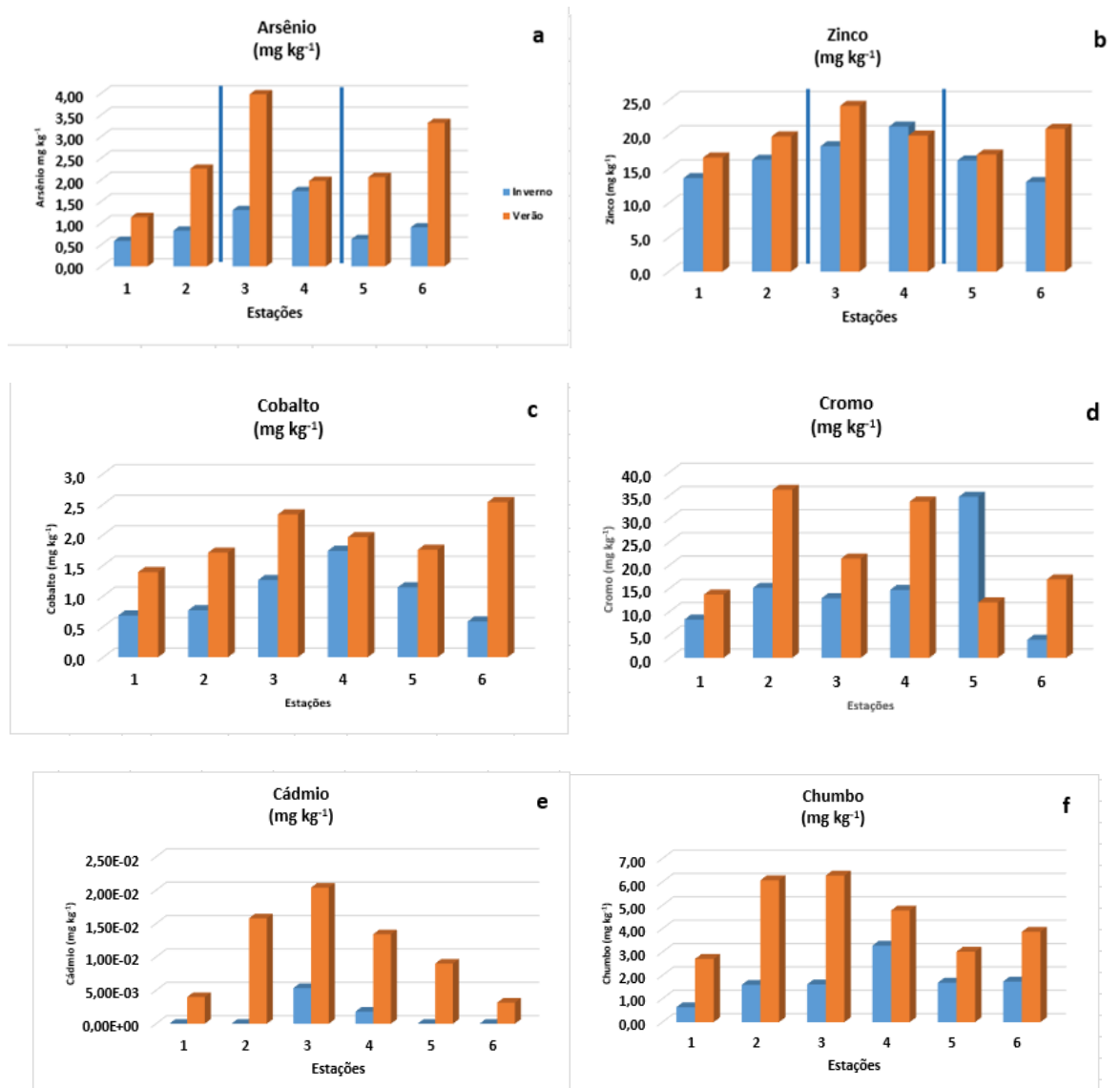


A distribuição dos elementos traços potencialmente tóxicos As, Zn, Co, Cr, Cd e Pb (Fig., 27) também exibiram suas maiores concentrações no verão, com exceção da estação 4 (Marujá) para Zn. De um modo geral, a estação 1 (Ilha da Casca), no extremo norte do Canal, apresentou sempre os valores mais baixos destes elementos.

O Arsênio variou de 0,63 a 1,74 mg kg⁻¹ no período de inverno e de 1,14 a 3,98 mg kg⁻¹ no período de verão, de modo geral, os valores de verão foram maiores que os de inverno exceto na estação 4 (Marujá) onde ocorreram valores bastante próximos nos dois períodos, porém com o maior no inverno (Fig 27a). O As apresentou o maior valor (3,98 mg kg⁻¹) na estação 3 (Ararapira Centro) seguido da estação 6 (Erosão) com 3,31mg kg⁻¹. No caso da

estação Ararapira centro, a presença de sedimentos finos no verão foi maior que o inverno e corrobora a presença de As, porém no caso da estação Erosão, nem a granulometria, nem a maior presença relativa de matéria orgânica explicaria este valor mais alto no verão, mas sim a maior influência de água salgada. Assim, a qualidade da matéria orgânica presente nos sedimentos na est.6, na zona de erosão deve ter contribuído ao sinal de Arsênio naquela estação. De um modo geral, a correlação entre o As e %MO ($r=0,85$) no inverno foi significativa, enquanto no período de verão ela não foi tão evidente.

Figura 27. Distribuição do As, Zn, Co, Cr, Cd e Pb nos sedimentos superficiais do Canal do Ararapira (SP), no inverno 2018 e verão 2019.



No caso da distribuição do Zn (Fig. 27 b), foi observado na estação do Marujá (est. 4), o valor de 21,86 mg kg⁻¹ no inverno, maior que o valor de verão, (19,16 mg kg⁻¹), ou seja, diferente da tendência observada para os demais elementos de ser mais elevado no verão. Este local apresentou maior valor de sedimentos finos no verão, assim questiona-se por que o valor de inverno foi superior. De um modo geral, as correlações deste metal foram significativas com o metaloide As (r=0,85), com o Co (r=0,96) e também com o Eu (r=0,99) e La (r=0,89), no inverno. No caso do verão, a relação significativa é mantida com o As (r=0,90), com o Pb (r=0,86) e com o Sc (r=0,81), sendo que, com os demais ela não é evidente. Essas correlações significativas podem indicar origens similares para tais elementos e participação em processos biogeoquímicos similares nos períodos referidos. O Zn foi observado por Amorin (2012) que encontrou valores entre 2,4 a 60,6 mg kg⁻¹ no inverno/2005 e 3,00 a 57,7 mg kg⁻¹ no mar de Cananéia.

No caso do Co, a distribuição (Fig. 27c) mostrou valores menores no inverno, variando de 0,58 a 1,74 mg kg⁻¹ e de 1,39 a 2,34 mg kg⁻¹ no verão. Os valores observados no verão na estação 3 (Ararapira Centro) e estação 6 (Erosão) foram os maiores. Este metal mostrou correlação significativa com As (r=0,90) somente no verão, quando a fração granulométrica mais fina teve maior representatividade. Vucan (2011), no CELCI – (Brasil) encontrou Co em sedimentos de superfície variando de 0,37 a 13,60 mg kg⁻¹, Ho (2010) em Cua Ong Harbor – Há Long Bay – Vietnam encontrou o cobalto em sedimentos de superfície variando de 1,00– 13,00 mg kg⁻¹, Chiozzini (2017) no CELCI - (Brasil) encontrou o Co em sedimento de superfície variando de 0,52 a 21,55 mg kg⁻¹.

O Cromo é um elemento presente em todas os tipos de rochas (GONELLI, et al. 2010), tendo uma concentração na crosta terrestre superior de 126,00 mg kg⁻¹ (WEDEPOHL, 1995). Seus valores variaram de 3,90 a 34,70 mg kg⁻¹ no inverno e de 11,90 a 36,20 mg kg⁻¹ no verão. A sua distribuição (Fig. 27d) mostrou maiores valores no verão que no inverno e a estação 5 (Ariri) exibiu um comportamento diferenciado, com maior valor no inverno (34,7)

É interessante notar que o zinco e o cromo apresentaram comportamento sazonal diferenciado na estação 4 (Marujá) em relação aos demais pontos, com um valor maior no inverno, onde o valor de MO é mais alto. Assim neste ponto a associação do Zn e do Cr com a MO foi evidenciada. No conjunto geral, a correlação do zinco com o cromo não aparece como significativa na relação de Pearson, podendo os mesmos ter origem diferentes ou estar submetidos a processos biogeoquímicos diferenciados, ficando evidente a associação com a MO na estação 4.

O Cd é um elemento que deve ser encontrado em muito baixa concentração em sistemas mais prístinos. A figura 27e mostra distribuição dos valores encontrados, sendo observado valores muito baixos no inverno (variando de 0,00 a 0,005 mg kg⁻¹) com os maior valor na estação 3 (Ararapira Centro) e em torno deste ponto central, onde há hidrodinâmica é menor, os valores são maiores. No entanto sua maior correlação com a %MO (r=0,89), silte + argila (r=0,82) e CaCO₃ (r=0,99) foi significativa no inverno. Assim o comportamento nas estações mais medianos do canal Estações 2, 3 e 4 que apresentaram maior porcentagem relativa de sedimentos finos no verão, onde os valores de Cd acompanharam a tendência que não foi significativa na correlação de Pearson, mas foi evidente na participação relativa do sedimento fino na fração granulométrica.

A figura 27e mostra a distribuição do chumbo nos sedimentos. O chumbo apresentou valores variando de 0,64 a 3,27 mg kg⁻¹ no inverno e de 2,71 a 6,28 mg kg⁻¹ no verão. A tendência de distribuição do Pb foi similar a do Cd, com os maiores valores nas estações medianas no canal no período de verão. No geral correlação entre Cd e Pb se mostrou significativa (r=0,88) no verão.

Na figura 27, os metais e metalóides de maior toxicidade (As, Zn, Co, Cr, Cd e Pb) mostram claramente uma concentração maior no período de verão para todas as estações, sendo que as exceções são o Zn na estação 4 (Marujá) e o Cr na estação 5 (Ariri). Em ambos os casos os valores de inverno apresentaram uma concentração maior que a de verão.

7.3. CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS DE SUPERFÍCIE – CANAL DE BERTIOGA – INVERNO/2018 E VERÃO/2019

7.3.1 Granulometria

Foram coletados sedimentos superficiais nas estações do Canal de Bertioega em cada período (Inverno 2018 e Verão 2019), totalizando 18 amostras, sendo 9 amostras do período de Inverno/2018 e 9 do período de verão/2019 e a granulometria se encontra na tabela 10.

Tabela 10. Composição granulométrica dos sedimentos de superfície das amostras coletadas no Canal de Bertiooga nas campanhas de Inverno/2018 e Verão/2019.

CANAL DE BERTIOGA - INVERNO 2018										
Estação	Cascalho (%)	AMG (%)	AG (%)	AM (%)	AF (%)	AMF (%)	Silte (%)	Argila (%)	AF+AMF	Silte+Argila
(1) Itatinga	0,00	0,06	0,29	1,45	8,25	38,75	34,38	16,82	47,01	51,20
(2) Lixão	0,09	1,54	4,49	13,64	38,89	20,35	11,35	9,66	59,24	21,01
(3) Desemb. Itap.	0,00	0,02	2,01	21,35	59,68	11,09	4,78	1,08	70,77	5,86
(4) Desemb. CB	0,00	0,00	0,02	0,36	54,37	43,17	1,73	0,35	97,54	2,08
(5) Base Monit.	0,00	0,01	0,13	2,06	5,15	17,14	45,30	30,20	22,29	75,50
(6) Marina Guarujá	0,00	0,01	0,07	0,17	0,85	3,88	53,28	41,74	4,73	95,02
(7) Maratuã X Crumaú	0,00	0,02	0,13	0,17	0,43	0,56	42,98	55,71	0,99	98,69
(8) Trecho Oeste	0,00	0,00	0,07	0,05	0,25	0,33	75,89	23,40	0,59	99,29
(9) Piaçaguera	0,00	0,04	0,49	6,35	8,43	1,46	66,53	16,71	9,89	83,24

CANAL DE BERTIOGA - VERÃO 2019										
Estação	Cascalho (%)	AMG (%)	AG (%)	AM (%)	AF (%)	AMF (%)	Silte (%)	Argila (%)	AF+AMF	Silte+Argila
(1) Itatinga	23,68	13,52	18,19	20,10	12,28	7,61	3,23	1,39	19,89	4,62
(2) Lixão	0,60	2,32	18,51	45,78	18,78	5,97	5,25	2,80	24,74	8,05
(3) Desemb. Itap.	0,00	0,97	14,34	59,21	19,24	1,90	2,53	1,81	21,14	4,34
(4) Desemb. CB	0,00	0,00	0,04	0,73	74,31	21,85	3,08	0,00	96,16	3,08
(5) Base Monit.	0,00	0,62	4,02	14,88	19,70	12,95	37,68	10,15	32,65	47,83
(6) Marina Guarujá	0,00	0,01	0,09	0,11	0,57	3,24	57,72	38,25	3,81	95,97
(7) Maratuã X Crumaú	0,00	0,00	0,06	0,08	0,13	0,27	60,72	38,75	0,39	99,47
(8) Trecho Oeste	0,00	0,03	0,06	0,10	0,11	0,25	83,21	16,24	0,36	99,45
(9) Piaçaguera	0,40	1,46	2,17	3,29	2,26	0,77	77,33	12,32	3,03	89,65

AMG=Areia Muito Grossa; AG=Areia Grossa; AM=Areia Média; AF=Areia Fina; AMF=Areia muito fina.

Nos dois períodos amostrados, a % de cascalho foi pouco considerável, sendo evidente apenas no verão no Rio Itapanhaú, nas estações Itatinga (est. 1) no verão, com 23,68%, seguido do lixão (Est.2) com 0,60% ,enquanto no Canal apenas Piaçaguera (est. 9) apresentou 0,40% no setor oposto da barra de Bertiooga. No inverno, apenas a estação do Lixão (est. 2) apresentou em valor de 0,09% de cascalho. Os valores de Areia Muito Grossa (AMG), se destacaram também no rio Itapanhaú, em Itatinga (est.1) no verão, com 13,52%, enquanto no inverno, a estação 2 (Lixão) apresentou em valor de 1,54%. Essa tendência de apresentação de sedimentos em frações mais grossas se manteve para Areia Grossa no Itatinga (est. 1) no verão (18,19%) e Lixão (est.2) no inverno (4,49%). Na estação Lixão (est.2), no período do verão também se destacou com o valor de 18,51%. Assim, as estações no Rio Itapanhaú foram as que mostraram os maiores valores de sedimentos de granulometria mais grossa.

Os sedimentos de inverno/2018 (Tab. 11), as frações arenosas mais finas (AF+AMF) no período de Inverno/2018 apresentou um valor mínimo de 0,59% na estação 8 (Trecho Oeste)

e um máximo de 97,54% na estação 4 (Desemb. CB), mostrando assim, a predominância de areia fina na entrada do Canal. A fração pelítica (silte + argila) por sua vez, foi mínima (2,08%) na estação 4 (Desemb. CB) e um valor máximo de 99,29% foi observado na estação 8 (Trecho Oeste). Destaca-se ainda, no período de inverno, os valores da fração pelítica (silte + argila) encontrados na estação 5 (Base. Monit.) (75,50%), estação 6 (Marina Guarujá) (95,02%), estação 7 (Maratuã x Crumaú) (98,69%) e estação 9 (Piaçaguera) (83,24%), sendo muito provavelmente associados à menor hidrodinâmica nestes locais.

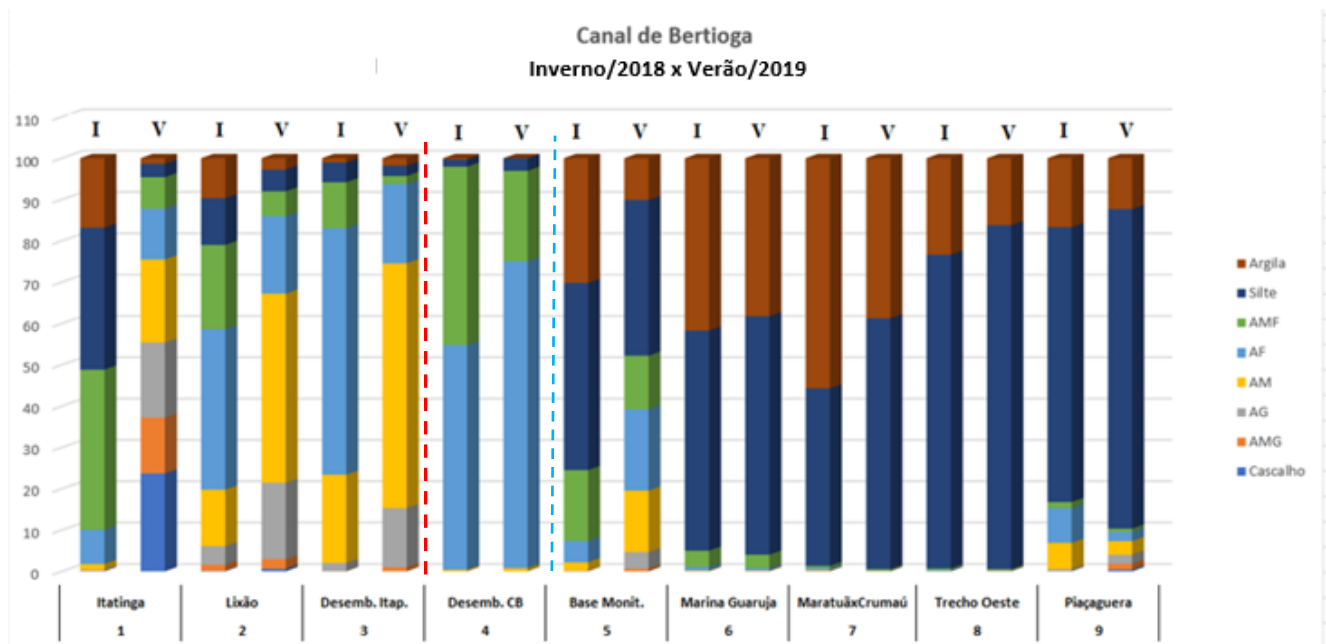
Na amostragem de verão/2019, a fração arenosa (AF+AMF) (Tab. 11) mostrou um valor mínimo de 0,36% na estação 8 (Trecho Oeste) e um valor máximo de 96,16% na estação 4 (Desemb. CB). O conteúdo de Silte + Argila apresentou um valor mínimo de 3,08% na estação 4 (Desemb. CB) e um valor máximo de 99,47% na estação 7 (Maratuã X Crumaú). Mais uma vez, a Barra (est.4) apresentou a maior fração de areia fina.

Neste canal, as condições biogeoquímicas da água de fundo foram diferenciadas daquelas observadas no Ararapira. Observou-se que o OD apresentou um valor máximo de 5,34 mL L⁻¹ na estação 4 (Desemb. CB) e um valor mínimo de 3,60 mL L⁻¹ na estação 7 (Maratuã X Crumaú), sendo que o valor máximo de %OD foi de 101,64% na estação 4 (Desemb. CB) e o valor mínimo de 68,41% na estação 7 (Maratuã X Crumaú). O pH determinado na amostra de água de fundo nesse período de Inverno no Canal de Bertiooga apresentou um valor mínimo de 7,51 na estação 7 (Maratuã X Crumaú) e um máximo de 8,08 na estação 4 (Desemb. CB). O fosfato determinado nas amostras apresentou um valor máximo de 4,63 µmol L⁻¹ na estação 9 (Piaçaguera) e um valor mínimo de 0,70 µmol L⁻¹ na estação 1 (Itatinga). A água de fundo mostrou uma boa oxigenação com um valor máximo de 101,64% na estação 4 (Desemb. CB) e uma valor mínimo de 60,41% na estação 7 (Maratuã X Crumaú) e o pH mostrou a influência de água salina. O valor de fosfato mostrou a maior influência continental com o valor máximo de 4,63 µmol L⁻¹ na estação 9 (Piaçaguera) e um valor mínimo de 0,70 µmol L⁻¹ na estação 1 (Itatinga).

As distribuições das frações granulométricas nos sedimentos do Canal de Bertiooga no período de Inverno/2018 (I) e Verão/2019 (V) (Fig. 28), de um modo geral mostra as frações de Silte + Argila dominam nas estações 6 (Marina Guarujá), 7 (Maratuã X Crumaú), 8 (Trecho Oeste) e 9 (Piaçaguera), variando de 83 a 99% da composição, porém o sistema possui distribuição dos sedimentos diferenciada nas estações 1, 2 e 3, que correspondem ao Rio Itapanhaú, que destaca-se pela presença de frações granulométricas mais grossas. A presença de sedimentos finos no interior do sistema, em direção ao canal de Piaçaguera, favorece a associação com os teores de metais.

A figura 28 mostra como destaque as estações 5 (Base Monit.), 6 (Marina Guarujá), 7 (Maratuã X Crumaú), 8 (Trecho Oeste) e 9 (Piaçaguera), locais onde as frações mais finas (Silte + Argila) se destacam no verão, muito provavelmente devido à baixa hidrodinâmica que favorece aprisionamento de sedimentos finos e o maior aporte no período mais chuvoso. As condições biogeoquímicas também se distinguem nesse trecho, sobretudo no verão com valores de salinidade entre águas salobras e salinas, variando entre 5 e 27 e de água doce nas estações 1 (Itatinga) e 2 (Lixão) localizadas no Rio Itapanhaú, com a salinidade variando de 0,06 a 0,14 e oxigênio dissolvido não tão elevado quanto no inverno.

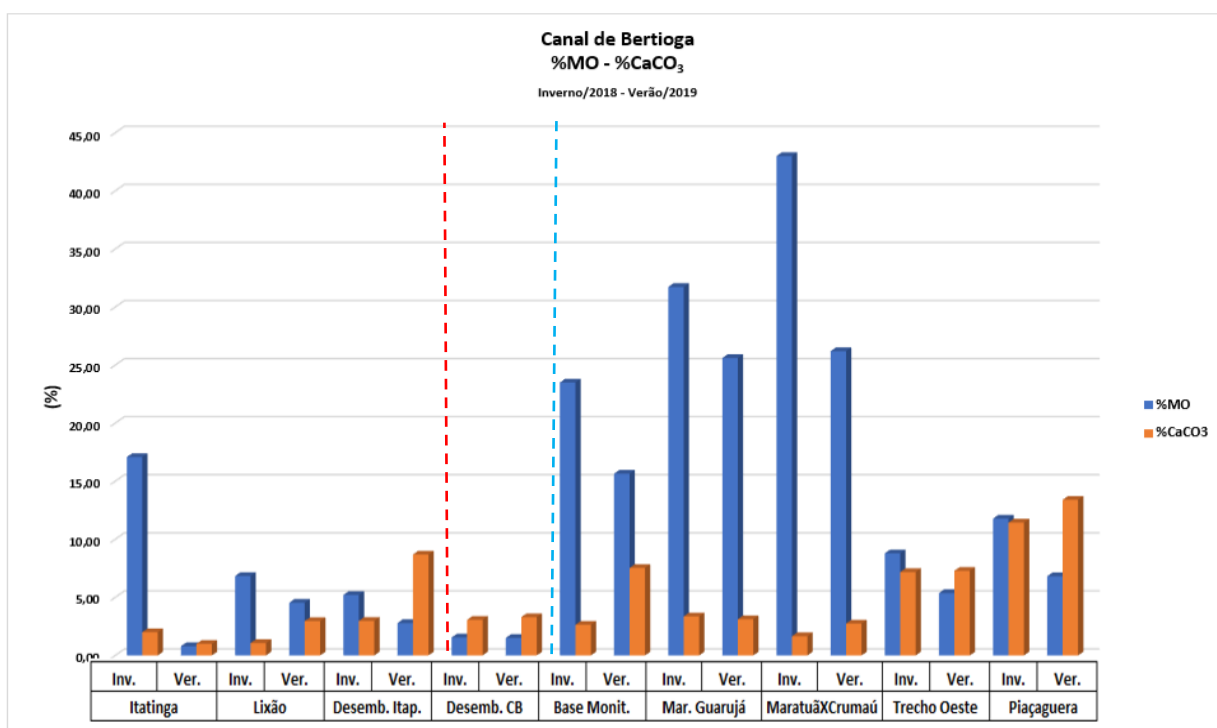
Figura 28. Porcentagem relativa das frações granulométricas observadas nos sedimentos superficiais amostrados no Canal de Bertioga nos períodos de Inverno/2018 e Verão/2019. Estações de 1 a 3 localizam-se no Rio Itapanhaú.



A figura 29 mostra a distribuição da composição percentual de MO e CaCO_3 das amostras, por estação, coletadas no Canal de Bertioga no período de Inverno/2018 e Verão/2019. A composição relativa em matéria orgânica demonstrada pela %MO foi maior no período de inverno em relação ao período de verão em todos os pontos amostrados, com destaque para as estações Itatinga (1) (17,08%), Base Monit. (5) (23,50%), Mar. Guarujá (6) (31,73%) e o maior valor de %MO (43,00%) foi encontrado na estação Maratuã X Crumaú (7). No caso do período de verão, o valor máximo de %MO (26,20%) foi encontrado em Maratuã X Crumaú (7), onde há também uma alta % de sedimentos finos e o menor valor foi de 0,80% em Itatinga (1), onde foram encontradas as frações mais grossas de sedimentos. De modo geral, a influência de

drenagem fluvial foi maior no verão em Bertioga, demonstrada pelos valores menores de salinidade, isso sugere que o maior percentual orgânico no sedimento superficial, principalmente das estações 5 (Base Monit.), 6 (Marina Guarujá) e 7 (Maratuã X Crumaú) que são as estações mais internas, receberam esta contribuição. Amorim (2005) observou o valor máximo de %MO (18%) no inverno nos sedimentos do estuário de Santos o valor mínimo de 4,6 %. No período do inverno, o valor máximo encontrado foi de 15,2% e o valor mínimo de 3,6%. Nesse mesmo estudo, foi avaliado o %MO na região de Cananéia, onde o valor mínimo encontrado no inverno foi de 0,5% e o valor máximo de 11,8%, e no verão o valor máximo foi de 15,4% e o valor mínimo de 0,5%.

Figura 29. Conteúdo percentual de MO e CaCO₃ nos sedimentos de superficiais amostrados no Canal de Bertioga (SP) no período de Inverno/2018 e Verão/2019.



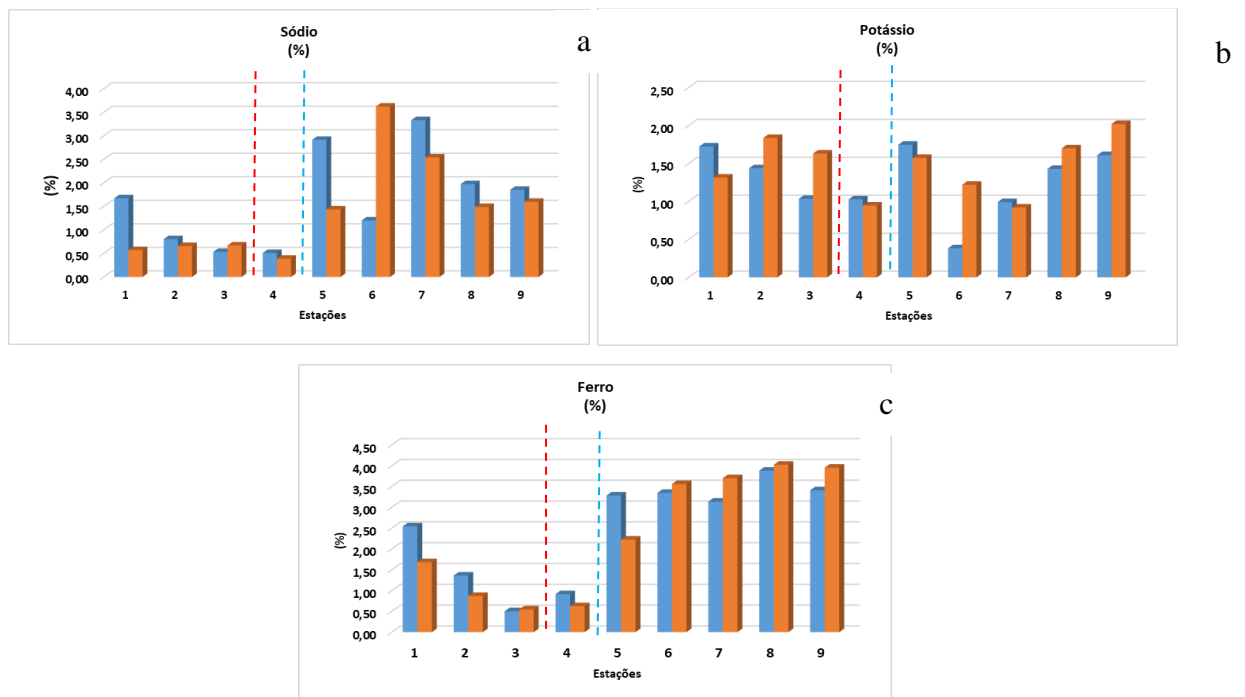
7.4. ELEMENTOS TRAÇO

As distribuições dos elementos: As, Zn, Co, Cr, Cd, Pb, Fe, K, Sc, Na, La, Eu, Nd, Sm estão nas figuras de 30 a 32.

A figura 30 mostra a distribuição dos elementos Na, K e Fe no inverno e verão, no Canal do Bertioga. A água do mar tem um valor alto de concentração de sódio, quando se

observa os valores de sódio nos sedimentos de superfície do Rio Itapanhaú, são os menores observados (de 0,06 a 0,14) tanto no inverno quanto no verão exceto na estação 1 no inverno (19,49), lembrando que a água neste setor também apresentou os mais baixos valores de salinidade, mostrando a muito menor influência do mar, sobretudo na estação mais a montante (est. 1). Curioso foi a observação de um valor baixo na estação 4, Desembocadura de Canal de Bertioiga, com comportamento similar para K e Fe, ainda mostrando valor ligeiramente maior no inverno que no verão. Isto parece mostrar a influência das águas do Rio Itapanhaú na entrada da barra de Bertioiga, enquanto as estações mais internas ao Canal de Bertioiga apresentam um comportamento de enriquecimento sobretudo mostrado pelo valor de %Fe. Houve destaque no teor de sódio na estação 6 (Marina do Guarujá) em termos de sódio no período de verão (3,62%). No caso do Canal de Ararapira, o maior valor de Na ocorreu no local onde o mar invadiu o sistema, na estação erosão.

Figura 30. Distribuição dos elementos sódio, potássio e ferro, todos em %, nos sedimentos superficiais, no inverno 2018 (azul) e no verão 2019 (vermelho) no Canal de Bertioiga (SP). A linha pontilhada separa as estações do Rio Itapanhaú (Ests. 1, 2 e 3).

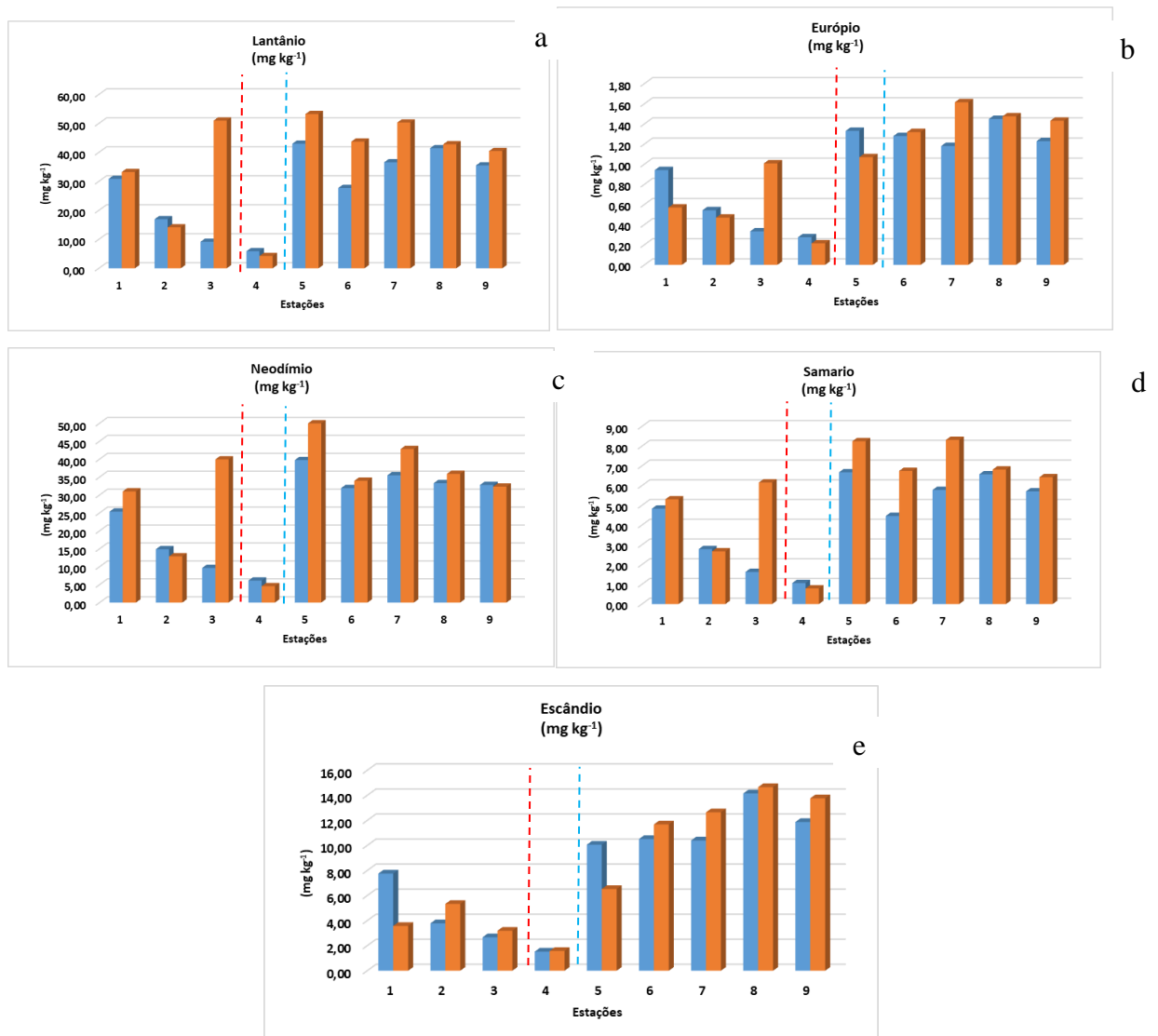


A figura 31 mostra a distribuição dos elementos La, Eu, Nd, Sm e Sc. Os elementos, diferentemente da tendência observada no canal do Ararapira, não apresentaram sempre valores menores no inverno, sobretudo no setor mais interno do Rio Itapanhaú. Enquanto no setor do

canal de Bertioga propriamente dito, os valores tenderam mais a apresentar maiores valores no verão. O comportamento diferenciado ocorreu na estação de monitoramento (est.5) para európio e escândio. A fração fina parece predominante nos valores e distribuição destes elementos. Sendo os menores valores se encontram na estação 4 (Desem. CB) incluindo valores similares de Sc nos dois períodos.

No caso do chumbo, a distribuição mostra a mesma tendência das demais exceto a partir da estação

Figura 31. Distribuição dos elementos lantânio (a), európio (b), neodímio (c) e samário (d) e escândio (e) nos sedimentos superficiais no Canal de Bertioga (inverno 2018 e verão 2019). Azul = inverno, laranja = verão.



A distribuição dos elementos traços potencialmente tóxicos As, Zn, Co, Cr, Cd e Pb (Fig., 32) mostra valores de inverno maiores que os de verão, sobretudo nas estações do rio

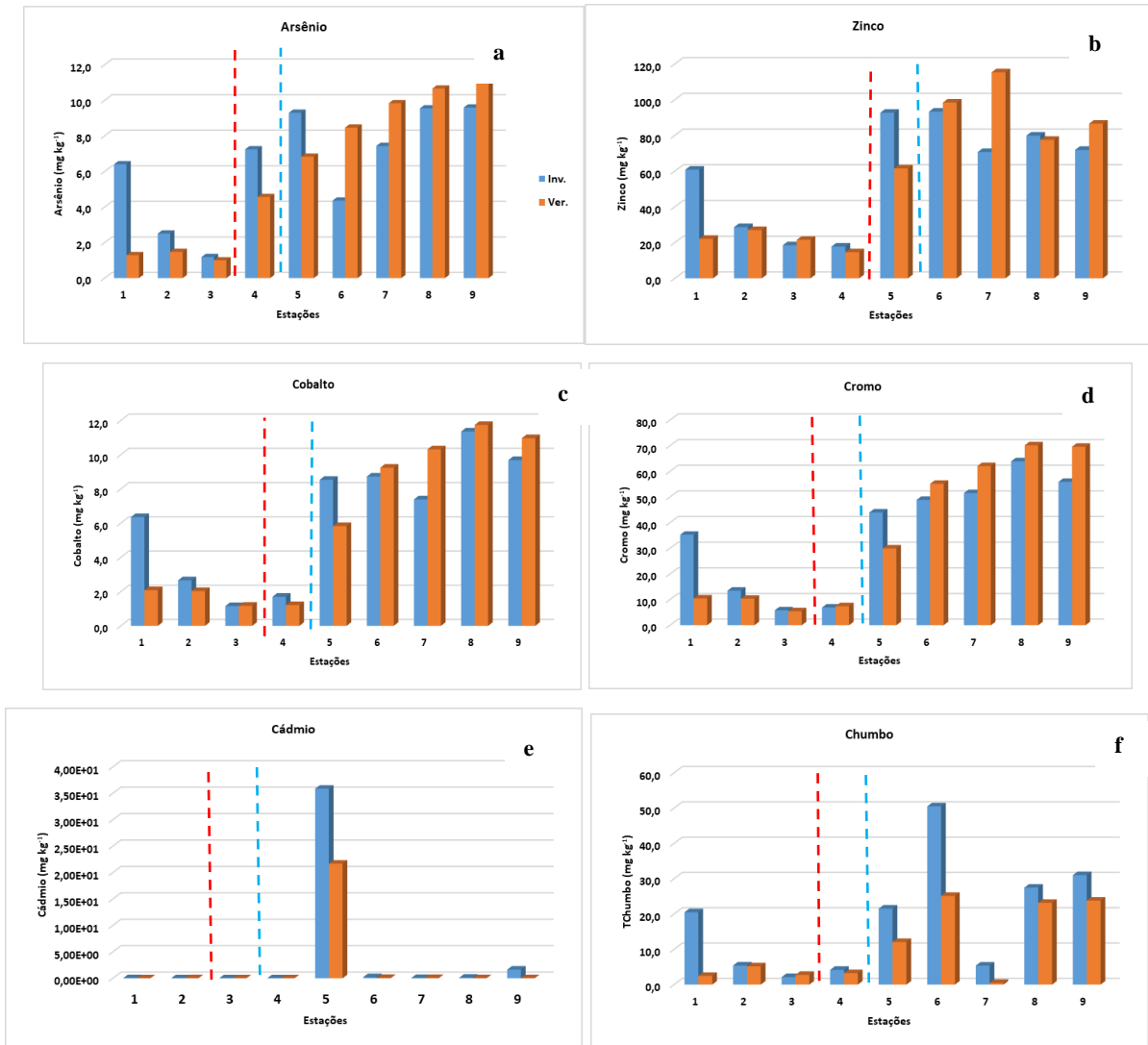
Itapanhaú (1, 2 e 3), Barra e Base de monitoramento estações 4 e 5. Neste trecho, as estações 3 e 4 é que derivaram um pouco deste padrão e a estação 1 sempre mostra valores maiores que as demais, exceto para o cádmio neste trecho. Destaca-se o valor de arsênio na estação 4 e cádmio na estação 5. A partir da estação 6, os valores de verão foram mais altos. De um modo geral, no Canal de Bertioga propriamente dito, os valores foram mais elevados e observa-se isoladamente um alto valor de chumbo na estação 6 em contraste com um muito baixo valor na estação 7.

O As variou de 1,18 a 9,59 mg kg⁻¹ no inverno e de 1,00 a 11,82 mg kg⁻¹ no verão. O maior valor de arsênio ocorreu na estação 5 (Base de Monitoramento) no verão, e os menores valores foram observados nas estações 2 e 3 no inverno e verão e na 1 no verão. Observando as correlações entre os elementos, O As mostrou correlação significativa ($P < 0,01$) com os elementos Co ($r=0,72$), com Cr ($r=0,70$), com Sc ($r=0,67$) e com Fe ($r=0,71$) no período de inverno enquanto o verão as correlações forma bem maiores, ou seja com Co ($r=0,95$) com Cr ($r=0,96$), com Sc ($r=0,92$) e apresentando correlação com Pb ($r=0,69$), Co Zn ($r=0,87$) e argila+silte ($r=0,94$). Os demais elementos apresentaram valores se correlação bastante similares entre os períodos de inverno e verão, sendo que no verão houve maior correlação com a fração fina dos sedimentos para Zn, Co, Cr Pb e Fe e de Fe com o pH e salinidade da água de fundo.

Os valores de Zn variaram de 17,74 a 93,27 mg kg⁻¹ inverno e de 14,57 a 115,30 mg kg⁻¹ no verão, mostrando a mesma tendência de distribuição que o As exceto nas estações 8 e 9, onde valores foram ligeiramente menores que nas estações anteriores. No caso do Co e Cr, as distribuições foram similares àquela do As. Enquanto no caso do Cd, todos os valores foram baixos com exceção daqueles encontrados na Base de monitoramento (est.5), tanto no inverno quanto no verão, o que causou bastante estranheza, podendo haver aí uma fonte desconhecida deste elemento

No caso do Pb, a tendência de distribuição é bastante similar ao demais elementos, exceto a partir da estação 7, o Pb é bastante reduzido, coincidindo com o máximo de %MO observado neste ponto e nas duas últimas estações com uma redução dos teores de Pb em relação à tendência mostrada para As, Co e Cr.

Figura 32. Distribuição do As, Zn, Co, Cr, Cd e Pb nos sedimentos superficiais do Canal de Bertiooga (SP), no inverno 2018 e verão 2019.



8. POTENCIAL DE EFEITO TÓXICO DOS METAIS Cd, Cr, Pb e Zn NOS SEDIMENTOS DAS DUAS REGIÕES DE ESTUDO – NIVEL DE EFEITO LIMIAR TEL (*THRESHOLD EFFECT LEVEL*) E DE – NIVEL DE FEITO PROVÁVEL – PEL (*PROBABLE EFFECT LEVEL*)

Canal do Ararapira

Considerando os valores de TEL e PEL como aqueles limites nos sedimentos para observação de efeitos deletérios na biota, notou-se que no Canal do Ararapira, não foi observado nenhum valor acima dos limites mencionados, nem no inverno nem no verão.

Observando-se a tabela 11, notou-se que no Ariri (est. 5) foi observado um valor de Cr de 34,70 mg kg⁻¹ (66% do valor de TEL) no inverno. Enquanto no verão os valores de Cr foram mais importantes em Tributários (est.2) com 36,20 mg kg⁻¹ (69% de TEL) e no Marujá (est. 4) foi observado 33,60 mg kg⁻¹(64% do valor de TEL). Ainda no verão, os valores de As se destacaram em Ararapira Centro (est.3) com 3,98 mg kg⁻¹ (55%) e na Erosão (est. 6) com 3,31 mg kg⁻¹ (46%), pontos assim que poderiam ser monitorados.

Tabela 11. Valores de As e dos metais Cd, Cr, Pb e Zn encontrados nas análises dos sedimentos do Canal do Ararapira – Inverno e verão comparados aos valores estabelecidos PEL e TEL. exceto para o Co.

Canal do Ararapira – Inverno						
Estações	mg kg ⁻¹					
	As	Cd	Cr	Pb	Zn	Co
(1) Ilha da Casca	0,59	<LD	8,3	0,64	13,64	0,68
(2) Tributários	0,83	<LD	15,1	1,6	16,32	0,77
(3) Ararapira Centro	1,30	0,01	12,8	1,62	18,28	1,26
(4) Marujá	1,74	<LD	14,6	3,27	21,16	1,74
(5) Ariri	0,63	<LD	34,7	1,69	16,22	1,14
(6) Erosão	0,90	<LD	3,9	1,74	13,07	0,58
Canal do Ararapira – Verão						
(1) Ilha da Casca	1,14	<LD	13,6	2,71	16,64	1,39
(2) Tributários	2,26	0,02	36,2	6,07	19,72	1,71
(3) Ararapira Centro	3,98	0,02	21,4	6,28	24,19	2,34
(4) Marujá	1,97	0,01	33,6	4,78	19,86	1,96
(5) Ariri	2,06	0,01	11,9	3,01	17,09	1,76
(6) Erosão	3,31	<LD	16,9	3,87	20,84	2,54
TEL	7,24	0,70	52,3	30,2	124	n/d
PEL	41,60	4,20	160,0	112,0	271	n/d

Canal de Bertioiga

Comparando os resultados obtidos do arsênio e dos metais Cd, Cr Pb e Zn com os valores de TEL e PEL (CCME), tanto no período de inverno como o de verão (Tab.12), observa-se que alguns limites foram ultrapassados.

O arsênio e os metais Cd, Cr, Pb e Zn, no período de inverno, foram maiores que os obtidos no Canal do Ararapira. Para o arsênio, no inverno as concentrações nas estações 4 (Desemb. CB) (limite de $7,24 \text{ mg kg}^{-1}$), na estação 5 (Base Monit.) foi 128%, na estação 7 (Crumaú x Maratuã) foi 102%, na estação 8 (Trecho Oeste) foi de 131% e, na estação 9 (Piaçaguera) foi de 132% do TEL. O cádmio apresentou contração acima do TEL (236%) na estação 9 (Piaçaguera) e, acima de PEL (854%) na estação 5 (Base Monit.). O cromo apresentou concentrações acima de TEL (122%) na estação 8 (Trecho Oeste) e, 107% na 9 (Piaçaguera). O chumbo apresentou concentrações acima de TEL (167%) na estação 6 (Marina Guarujá) e, 103% na estação 9 (Piaçaguera).

Tabela 12. Valores de As e dos metais Cd, Cr, Pb e Zn encontrados nas análises dos sedimentos do Canal de Bertioiga – Inverno e verão comparados aos valores estabelecidos PEL e TEL.

BERTIOGA INVERNO						
Estação	(mg kg ⁻¹)					
	As	Cd	Cr	Pb	Zn	Co
(1) Itatinga	6,40	0,02	35,27	20,50	60,80	6,36
(2) Lixão	2,51	<LD	13,47	5,41	28,64	2,66
(3) Desemb. Itapanhaú	1,18	<LD	5,81	2,13	18,49	1,15
(4) Desemb. CB	7,24	<LD	6,90	4,18	17,74	1,70
(5) Base Monit.	9,30	35,88	43,95	21,52	92,66	8,53
(6) Marina Guaruja	4,36	0,21	48,87	50,49	93,27	8,72
(7) Crumaux Maratuã	7,43	0,04	51,52	5,38	70,66	7,39
(8) Trecho Oeste	9,55	0,11	63,92	27,47	79,87	11,35
(9) Piaçaguera	9,59	1,65	55,89	31,02	71,86	9,68
BERTIOGA VERÃO						
(1) Itatinga	1,29	<LD	10,46	0,28	22,06	2,08
(2) Lixão	1,48	0,01	10,32	0,40	26,95	2,03
(3) Desemb. Itapanhaú	1,00	<LD	5,44	0,36	21,49	1,17
(4) Desemb. CB	4,56	<LD	7,42	0,85	14,57	1,21
(5) Base Monit.	6,83	21,68	29,94	0,76	61,50	5,83
(6) Marina Guaruja	8,47	0,06	55,13	0,89	98,34	9,24
(7) Crumaux Maratuã	9,83	0,05	62,05	0,02	115,30	10,31
(8) Trecho Oeste	10,66	0,01	70,17	0,65	77,49	11,74
(9) Piaçaguera	11,82	0,02	69,59	0,71	86,53	10,97
TEL	7,24	0,70	52,3	30,2	124	n/d
PEL	41,60	4,20	160,0	112,0	271	n/d

Em azul = valores acima de TEL

Em vermelho = valores acima de TEL e PEL

No período de verão, o Canal de Bertioiga apresentou concentrações de arsênio nos sedimentos de superfície com valores acima de TEL nas estações 6 (Marina Guarujá), 7 (Crumaú x Maratuã), 8 (Trecho Oeste) e 9 (Piaçaguera) estiveram com valores 117, 136, 147 e 163% do TEL. O cádmio apresentou uma concentração acima do PEL na estação 5 (Base Monit.) de 516%. As concentrações de cromo nas estações 6 (Marina Guarujá), 7 (Crumaú x Maratuã), 8 (Trecho Oeste) e 9 (Piaçaguera) apresentaram valores de 105, 119, 134 e 133% do TEL. Sem dúvida alguma, o valor de Cd na estação 5 tem que ser monitorado.

9. FATOR DE ENRIQUECIMENTO

Os dados do Fator de Enriquecimento (FE) são apresentados com base no valor de referência UCC (WEDEPOHL K. H. 1995), tendo como elementos normalizadores o Fe e o Sc, sendo colocados em categorias conforme recomendado por SUTHERLAND, 2000, conforme mostra a tabela 13.

Tabela 13. Categorias para enquadramento do FE. (SUTHERLAND, R.A. 2000).

FE	Descrição
< 2	Depleção ou baixo enriquecimento
2 - 5	Enriquecimento moderado
5 - 20	Enriquecimento significativo, sugestivo de um sinal significativo de poluição
20 - 40	Enriquecimento muito alto, indicando um sinal de poluição muito forte
> 40	Extremamente enriquecido, indicando um sinal de poluição extrema

Canal de Ararapira

O Fator de Enriquecimento (FE) para os metais traço potencialmente tóxicos, no Canal do Ararapira, tendo como elemento normalizador o ferro apresentou os resultados de inverno 2018 e verão 2019 que se encontram na tabela 14.

Tabela 14. Valores do FE das estações do Canal do Ararapira no período de Inverno. Elemento normalizador Fe.

FE Ararapira INVERNO							
Localização	Fe*	As	Cd	Co	Cr	Pb	Zn
(1) Ilha Casca		3,47	0,00	0,69	2,78	0,44	3,10
(2) TRIBUTARIOS		3,68	0,00	0,59	3,84	0,84	2,80
(3) ARARAPIRA CENTRO		4,27	0,34	0,71	2,40	0,62	2,31
(4) MARUJA		3,25	0,07	0,56	1,56	0,72	1,52
(5) ARIRI		1,62	0,00	0,51	5,11	0,51	1,61
(6) EROÇÃO		9,30	0,00	1,04	2,29	2,11	5,18
FE Ararapira VERÃO							
(1) Ilha Casca		3,34	0,23	0,70	2,28	0,93	1,88
(2) TRIBUTARIOS		3,87	0,53	0,51	3,55	1,23	1,30
(3) ARARAPIRA CENTRO		6,74	0,68	0,68	2,07	1,25	1,58
(4) MARUJA		4,38	0,58	0,75	4,26	1,25	1,69
(5) ARIRI		4,26	0,37	0,63	1,41	0,73	1,36
(6) EROÇÃO		6,86	0,13	0,91	2,00	0,94	1,66
Valor de Fe (mg Kg⁻¹) **	3,089	2,00	0,10	11,60	35,00	17,00	52,00

*Elemento normalizador

** Wedepohl

- ✓ Para As, no período de inverno, os valores do FE variaram de 1,62 (estação 5 – Ariri) a 9,30 (estação 6- Erosão), estando todas enquadradas na categoria de enriquecimento moderado, exceto a estação 1, com baixo enriquecimento e a estação 6 com enriquecimento significativo, indicando possível introdução não natural, ou seja, poluição. No caso do verão, os valores variaram de 3,34 (estação 1- Ilha da Casca) até valores >6 encontrados nas estações 3 e 6. Assim os valores mostraram enriquecimento moderado em todas as estações exceto na 3 e 6 cujos valores apontam para o enriquecimento significativo que podem estar indicando introdução não natural dos elementos configurando poluição.
- ✓ Para o Cd, no período de inverno, os valores do FE variaram de zero (0,00) a 0,34 sendo que apenas a estação 3 - Ararapira Centro (FE =0,34) e estação 4- Marujá (FE= 0,07) apresentaram valores de baixo enriquecimento. No verão, os valores de FE foram ligeiramente maiores, mais permanecendo em baixo enriquecimento para todas estações, variando de 0,13 na estação 6 (Erosão) a 0,68 na estação 3 (Ararapira Centro).

- ✓ Para o Co no período de inverno o valor do FE variou de mínimo de 0,51 na estação 5 (Ariri) a 1,04 na estação 6 (Erosão) enquanto no verão variou de 0,51 na estação 2 (Tributários) a 0,91 na estação 6 (Erosão), portanto todas as estações são enquadradas como depleção ou baixo enriquecimento.
- ✓ Para o Cr, no período de inverno o valor do FE variou de 1,56 na estação 4 (Marujá) e 5,11 na estação 5 (Ariri), esta última enquadrada como enriquecimento significativo e a primeira como baixo enriquecimento, as demais ficaram como enriquecimento moderado. No caso do verão, os valores variaram de 1,41 na estação 5 (Ariri) e 4,26 na estação 4 (Marujá), ficando todos no enquadramento de enriquecimento moderado, exceto a estação 5.
- ✓ Para o Pb no período de inverno os valores de FE variaram de 0,44 na estação 1 (Ilha da Casca) e 2,11 na estação 6 (Erosão), enquanto no verão variaram de 0,73 na estação 5 (Ariri) e 1,25 nas estações 3 (Ararapira Centro) e 4 (Marujá), portanto todas as estações, nos dois períodos foram enquadradas como depleção ou baixo enriquecimento, não havendo risco de contaminação por este elemento.
- ✓ No período de inverno, o valor do FE de Zn variou de mínimo de 1,52 na estação 4 (Marujá) e máximo de 5,18 na estação 6 (Erosão), sendo que as estações 4 e 5 foram enquadradas em baixo enriquecimento, as estações 1, 2 e 3, em enriquecimento moderado e a estação 6 com enriquecimento significativo. No verão, os valores variaram de 1,30 na estação 2 (Tributários) e 1,88 na estação 1 (Ilha da Casca), sendo que todas as estações se enquadram como depleção ou baixo enriquecimento.

Desta forma o enriquecimento por arsênio é considerável na região, sobretudo o observado na estação 6, nos dois períodos. O mesmo deve ser observado para o cromo, principalmente na estação 5 (Ariri) no inverno.

Considerando a normalização pelo Sc, os FE mostraram quase que mesma tendência mostrada com Fe (Tab. 15) com alguns destaques, como a minimização dos efeitos de Chumbo (estação 6) e zinco no Tributários e Ararapira Centro, diminuindo o número de locais classificados como enriquecimento moderado enquanto para o cromo as diferenças foram

maiores, aumentado a classificação para baixo enriquecimento com base na normalização por escândio

Tabela 15. Valores do FE das estações do Canal do Ararapira no período de inverno. Elemento normalizador Sc.

Canal do Ararapira INVERNO							
Localização	Sc*	As	Cd	Co	Cr	Pb	Zn
(1) Ilha Casca		2,38	0,00	0,48	1,91	0,30	2,13
(2) TRIBUTARIOS		2,61	0,00	0,42	2,73	0,59	1,99
(3) ARARAPIRA CENTRO		2,82	0,23	0,47	1,59	0,41	1,53
(4) MARUJA		2,64	0,05	0,46	1,27	0,58	1,24
(5) ARIRI		1,51	0,00	0,47	4,75	0,48	1,50
(6) EROSAO		8,15	0,00	0,91	2,01	1,85	4,54
Canal do Ararapira VERÃO							
(1) Ilha Casca		2,25	0,16	0,48	1,54	0,63	1,27
(2) TRIBUTARIOS		2,59	0,36	0,34	2,37	0,82	0,87
(3) ARARAPIRA CENTRO		4,25	0,43	0,43	1,30	0,79	0,99
(4) MARUJA		2,82	0,38	0,48	2,75	0,80	1,09
(5) ARIRI		3,76	0,32	0,55	1,24	0,65	1,20
(6) EROSAO		5,05	0,09	0,67	1,47	0,69	1,22
Valor de Sc (mg Kg ⁻¹) **	7,00	2,00	0,10	11,60	35,00	17,00	52,00

*Elemento normalizador

** Wedepohl

Canal de Bertioiga

O Fator de Enriquecimento (FE) para os metais traço potencialmente tóxicos, no Canal do Bertioiga, tendo como elemento normalizador o ferro apresentou os resultados de inverno 2018 e verão 2019 que se encontram na tabela 16.

✓ Para o As, no período de inverno, o valores do FE variaram de 2,01 na estação 6 (Marina Guarujá) e 12,26 na estação 4 (Desemb. Itapanhaú), sendo que todos os pontos foram enquadrados como enriquecimento moderado exceto a Desembocadura do Canal de Bertioiga (est. 4) com o valor máximo, classificado como enriquecimento significativo, sugestivo de um sinal significativo de poluição. Enquanto no verão, os valores variaram de 1,19 na estação 1 (Itatinga) a 11,32 na estação 4 (Desemb. CB) permanecendo a classificação de enriquecimento moderado para todos, exceto para a estação 4 que continuou com o enriquecimento significativo na estação sob maior influência marinha.

Tabela 16. Valores do FE das estações do Canal de Bertioiga no período de Inverno. Elemento normalizador Fe.

Canal de Bertioiga - INVERNO							
Localização	Fe*	As	Cd	Co	Cr	Pb	Zn
(1) Itatinga		3,89	0,24	0,67	1,23	1,47	1,42
(2) Lixão		2,85	0,11	0,52	0,87	0,72	1,25
(3) Desemb. Itapanhaú		3,64	0,00	0,61	1,02	0,77	2,19
(4) Desemb. CB		12,26	0,00	0,50	0,67	0,83	1,15
(5) Base Monit.		4,38	331,03	0,69	1,18	1,19	1,68
(6) Marina Guarujá		2,01	1,87	0,69	1,29	2,74	1,66
(7) Crumau x Maratuã		3,66	0,41	0,63	1,45	0,31	1,34
(8) Trecho Oeste		3,80	0,83	0,78	1,45	1,29	1,22
(9) Piaçaguera		4,35	14,65	0,76	1,45	1,65	1,25

Canal de Bertioiga - VERÃO							
(1) Itatinga		1,19	0,02	0,33	0,55	0,27	0,78
(2) Lixão		2,63	0,29	0,62	1,05	1,08	1,84
(3) Desemb. Itapanhaú		2,83	0,00	0,57	0,88	0,92	2,34
(4) Desemb. CB		11,32	0,00	0,52	1,05	0,95	1,39
(5) Base Monit.		4,74	295,01	0,70	1,19	0,99	1,64
(6) Marina Guarujá		3,67	0,55	0,69	1,37	1,28	1,64
(7) Crumau x Maratuã		4,10	0,41	0,74	1,48	0,02	1,85
(8) Trecho Oeste		4,10	0,08	0,78	1,54	1,05	1,15
(9) Piaçaguera		4,62	0,12	0,74	1,55	1,09	1,30
Valor de Fe (mg Kg ⁻¹) **	3,089	2,00	0,10	11,60	35,00	17,00	52,00

*Elemento normalizador

**Wedepohl

- ✓ Para o Cd, no período de inverno, os valores de FE variaram zero (0,00) nas estações 3 (Desemb. Itapanhaú) e 4 (Desemb. CB) até 331,03 na estação 5 (Base Monit.). Os valores todos estiveram enquadrando como depleção ou baixo enriquecimento exceto na estação 9 (Piaçaguera) que apresentou FE 14,65 sendo enquadrado como enriquecimento moderado e na Base de Monitoramento (estação 5) que mostrou um valor muito alto sendo enquadrada como extremamente enriquecida. No período de verão, o valor variou de (0,00) a 295,01 na estação 5 (Base Monit.), mostrando o mesmo enquadramento do inverno, exceto para a estação 9, que passou abaixo enriquecimento no verão.
- ✓ Para o Co, no período de inverno, os valores de FE variaram de mínimo de 0,50 na estação 4 (Desemb. CB) e máximo de 0,78 na estação 8 (Trecho Oeste), portanto todas as estações enquadram-se como depleção ou baixo enriquecimento. No período de verão, o valor do FE variou de mínimo de 0,33

na estação 1 (Itatinga) e máximo de 0,78 na estação 8 (Trecho Oeste), portanto todas as estações se enquadram como depleção ou baixo enriquecimento.

- ✓ Para o Cr, no período de inverno, os valores de FE variaram de 0,67 na estação 4 (Desemb. CB) a 1,45 nas estações 7 (Crumaú X Maratuã), 8 (Trecho Oeste) e 9 (Piaçaguera), portanto todas as estações enquadram-se como depleção ou baixo enriquecimento. No período de verão, o valor do FE variou de mínimo de 0,55 na estação 1 (Itatinga) e máximo de 1,55 na estação 9 (Piaçaguera), portanto todas as estações enquadram-se como depleção ou baixo enriquecimento;
- ✓ Para o Pb, no período de inverno, os valores de FE variaram de 0,31 na estação 7 (Crumaú X Maratuã) a 2,74 na estação 6 (Marina Guarujá), todas estações enquadrando-se como depleção ou baixo enriquecimento exceto na estação 6 com enriquecimento moderado. No período de verão, o valor do FE variou de 0,02 na estação 7 (Crumaú X Maratuã) a 1,28 na estação 6 (Marina Guarujá), portanto todas as estações enquadram-se como depleção ou baixo enriquecimento.
- ✓ Para o Zn, no período de inverno, os valores de FE variaram de 1,15 na estação 4 (Desemb. CB) e 2,19 na estação 3 (Desemb. Itapanhaú), enquadrando-se, somente este último, como enriquecimento moderado e os demais como baixo enriquecimento. No verão, os valores do FE variaram de 0,78 na estação 1 (Itatinga) e 2,34 na estação 3 (Desemb. Itapanhaú), com valores de enriquecimento moderado em as estações como nas estações 2, 3 5, 6, e 7.

Considerando a normalização pelo Sc, os FE mostraram quase que mesma tendência mostrada com Fe (Tab. 17) com alguns destaques, como a minimização dos efeitos do Cd (est. 9 – Piaçaguera, inverno), Pb (esta. 6 – Marinha do Guarujá) e Zn na desembocadura do Itapanhaú (est 4) no inverno. No caso do verão houve diminuição do enriquecimento para baixo, nas estações 2, 3, 5, 6 e 7.

Tabela 17. Valores do FE das estações do Canal de Bertioiga no período de Inverno. Elemento normalizador Sc.

Canal de Bertioiga - INVERNO							
Localização	Sc*	As	Cd	Co	Cr	Pb	Zn
(1) Itatinga		2,89	0,18	0,49	0,91	1,09	1,05
(2) Lixão		2,32	0,09	0,42	0,71	0,59	1,02
(3) Desemb. Itapanhaú		1,55	0,00	0,26	0,43	0,33	0,93
(4) Desemb. CB		16,59	0,00	0,67	0,90	1,13	1,56
(5) Base Monit.		3,23	244,59	0,51	0,87	0,88	1,24
(6) Marina Guarujá		1,45	1,35	0,50	0,93	1,98	1,19
(7) Crumaú x Maratuã		2,50	0,28	0,43	0,99	0,21	0,91
(8) Trecho Oeste		2,36	0,51	0,48	0,90	0,80	0,76
(9) Piaçaguera		2,83	9,53	0,49	0,94	1,08	0,81
Canal de Bertioiga - VERÃO							
(1) Itatinga		1,27	0,02	0,35	0,58	0,28	0,83
(2) Lixão		0,97	0,11	0,23	0,39	0,40	0,68
(3) Desemb. Itapanhaú		1,10	0,00	0,22	0,34	0,36	0,91
(4) Desemb. CB		10,11	0,00	0,46	0,94	0,85	1,24
(5) Base Monit.		3,66	228,03	0,54	0,92	0,76	1,27
(6) Marina Guarujá		2,54	0,38	0,48	0,94	0,89	1,13
(7) Crumaú x Maratuã		2,72	0,27	0,49	0,98	0,02	1,23
(8) Trecho Oeste		2,55	0,05	0,48	0,96	0,65	0,71
(9) Piaçaguera		3,00	0,08	0,48	1,01	0,71	0,85
UCC	7,00	2,00	0,10	11,60	35,00	17,00	52,00

*Elemento normalizador

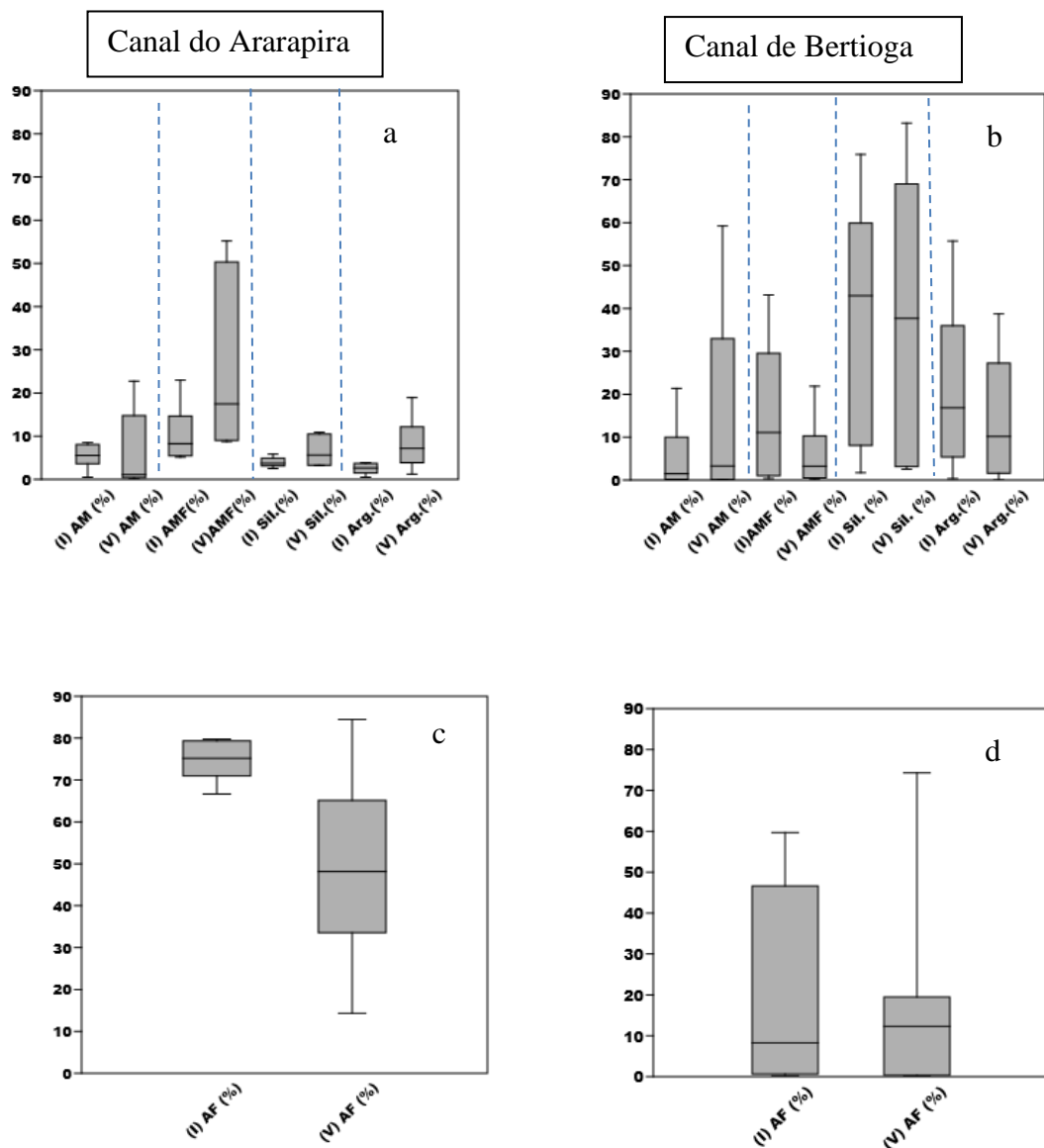
De um modo geral, permanecem os enriquecimentos por arsênio nas duas regiões, sobretudo com os maiores valores nas áreas sobre maior influência marinha. O cádmio teve um FE excepcionalmente alto na estação de monitoramento da CETESB (est. 5), sem sinal de enriquecimento significativo em Ararapira. O cobalto não mostra sinal de enriquecimento importante em nenhum dos pontos amostrados nas duas regiões. O cromo mostrou valores de enriquecimento no Ararapira, que embora moderados abrangeu um número maior de pontos. O chumbo só mostrou um valor moderado na marina do Guarujá (est. 6). O Zn apresentou valores de enriquecimento nos dois canais, ora mais proeminentes no inverno, ora no verão.

10. COMPARAÇÕES DE As, Zn, Co, Cd e Pb EM SEDIMENTOS DE SUPERFÍCIE

Box Plot

Os dois canais estuarinos apresentaram diferenças nas composições granulométricas como nos valores de elementos traço, além de uma distribuição com características distintas ao longo de cada sistema, como já foi abordado. No caso das principais características relativas à granulometria pode-se observar a variação entre canais e sazonalidade na figura 33.

Figura 33. Fração granulométrica representativa dos dois canais, apresentada em box plot evidenciando as variações inverno-verão.



A fração de sedimentos finos é maior no Canal de Bertioga chegando a perfazer pouco mais de 40%, com ligeira diminuição no verão, mas apresentando grande variabilidade em sua distribuição. Enquanto no Ararapira, a dominância de areia fina no inverno (>70%) passando para valores ligeiramente menores no verão, diante de cerca de 10 a 15% em Bertioga. Por outro lado, a presença de silte foi bem significativa em Bertioga, tanto no inverno quanto no verão. Assim considerando a afinidade dos metais potencialmente tóxicos por frações finas de sedimento, o potencial de retenção mostra-se mais acentuado no Canal de Bertioga.

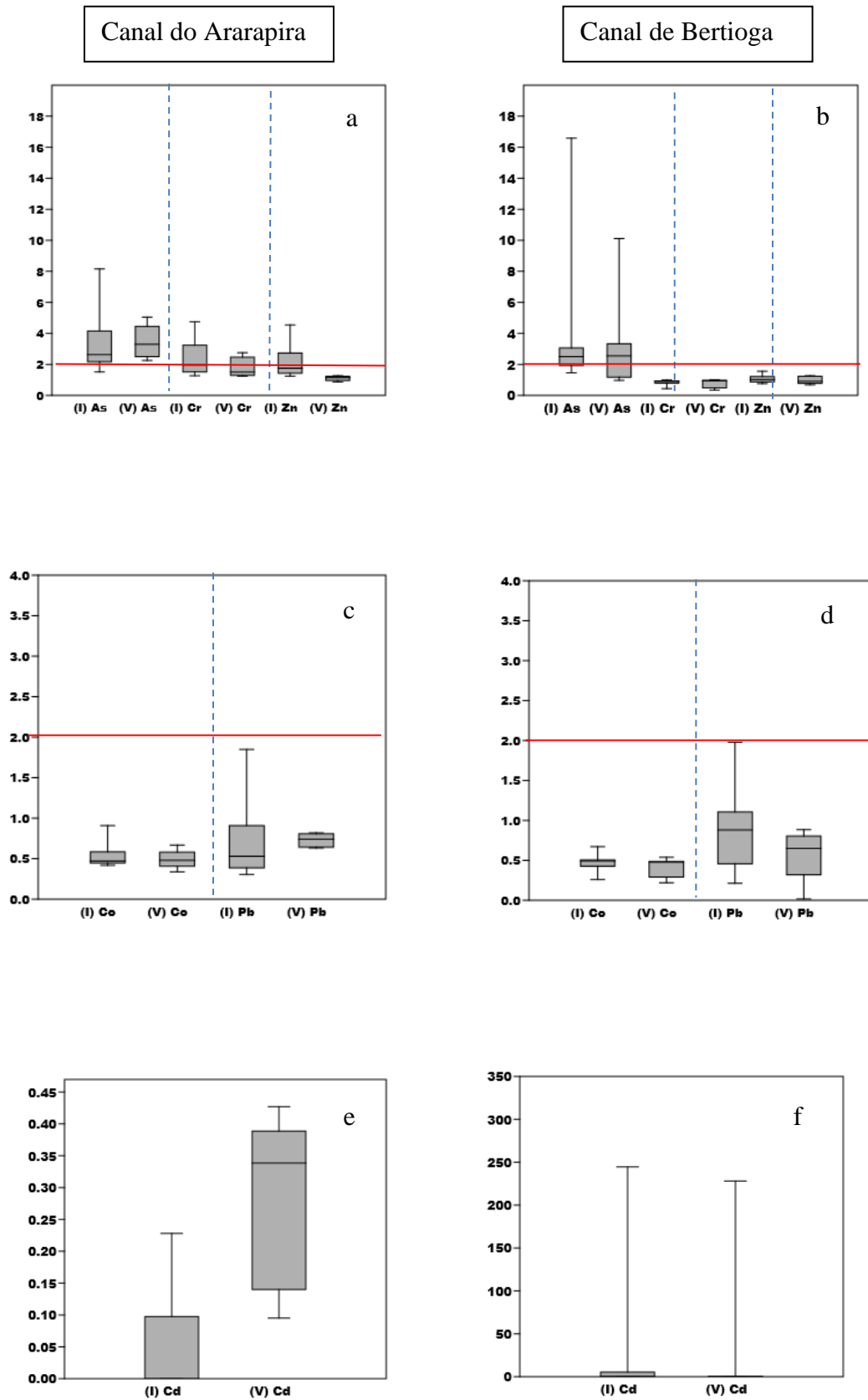
Quanto ao enriquecimento em metais traço potencialmente tóxicos (Fig. 34) observados nos dois canais, observa-se que o As apresentou FE (Fig. 34a, b) similar nos dois Canais no período de inverno, sendo que no verão, ocorreu um enriquecimento maior no Canal do Ararapira, talvez isto esteja ligada à abertura da Barra Nova, com maior entrada de água do mar e de seus componentes, sendo que a matéria orgânica marinha pode apresentar um maior conteúdo de As devido a presença de Arsenobetaina em organismos marinhos, como peixes, caranguejos, lagostas, e camarões (Li *et al.* 2003; WHO, 2000). Kuniyoshi (2011) mostram o maior conteúdo em As em peixes naquela região, não devido à contaminação, mas a presença desta substância que tem papel osmorregulador.

No caso do Cromo e mesmo do Zn no inverno, os FE em Ararapira foram maiores que os encontrados no Canal de Bertioga (Fig. 34b). Ainda no caso do Zn, no Canal de Bertioga, os valores foram similares entre o inverno e o verão e mais baixos que os da crosta em vários pontos, sendo importante uma avaliação do solo na região.

O FE de Co em ambos os Canais (Fig. 34c, d) mostram valores muito similares nos dois períodos. No caso do Pb (Fig. 34c, d) os valores no Canal de Bertioga no inverno foram um pouco maiores, porém em ambos os canais os valores medianos são considerados baixos, somente um ponto mostra preocupação em Bertioga e no Ararapira.

No caso do Cd (Fig. 34e, f), os valores foram considerados baixos nos dois locais com exceção da Base de Monitoramento em Bertioga.

Figura 34. Box Plot do fator de enriquecimento dos elementos traço potencialmente tóxicos nos dois canais, evidenciando as variações inverno-verão.



11. ANÁLISE DO PCA

Considerando a análise de todos os parâmetros em um tratamento multivariado (PCA) (Fig. 35), levando em conta os dois principais eixos explicativos em 74,43% das associações (Tab.18), no caso o eixo X relativo a componente 1, onde o CaCO_3 , salinidade e pH apresentam maior relação na estação Ararapira Centro, (inverno e verão) e Ariri (verão). Se aproximam mais da componente 2, Tributários (verão) e Marujá (verão), onde os fatores K, AM, Cr, silte + argila, MO dominam. No caso de erosão (V), há associação às componentes 1 e 2, enquanto os demais apresentaram baixa associações entre os componentes 1 e 2.

Figura 35. Análise Multivariada (PCA) dos dados de inverno e verão do canal do Ararapira.

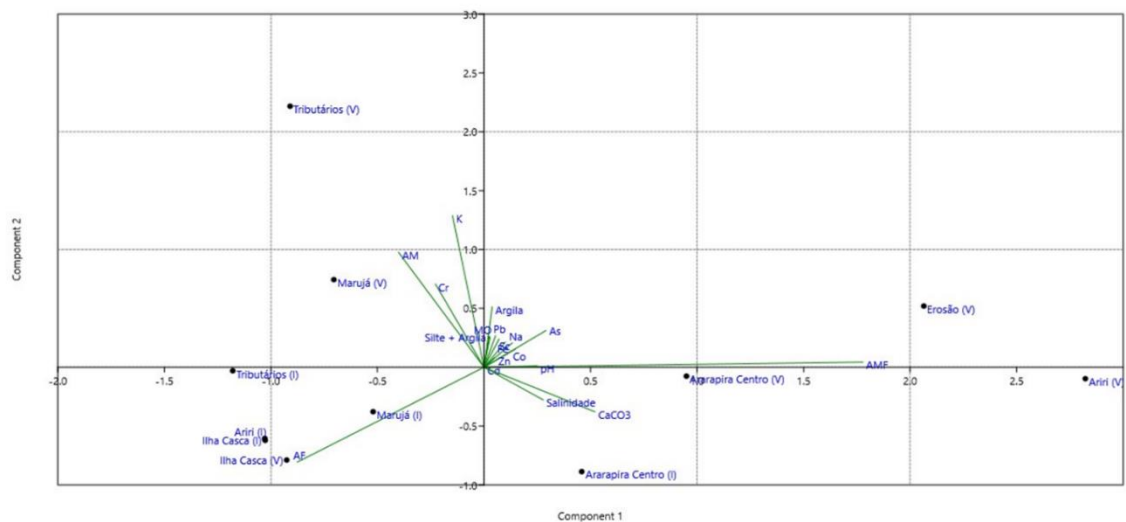


Tabela 18. Correlação dos parâmetros com os componentes Canal do Ararapira (verão + inverno).

Canal do Ararapira		
Parâmetros	PC 1	PC 2
As	0,1335	0,1432
Cd	0,0002	0,0006
Co	0,0675	0,0704
Cr	-0,1048	0,3252
Fe	0,0459	0,0978
K	-0,0679	0,5920
Na	0,0610	0,0950
Pb	0,0249	0,1231
Sc	0,0327	0,1102
Zn	0,0227	0,0371
AM	-0,1847	0,4495
AF	-0,4033	-0,3709
AMF	0,8184	0,0201
Argila	0,0176	0,2361
Silte + Argila	0,0130	0,1172
MO	0,0114	0,1222
CaCO ₃	0,2393	-0,1739
Salinidade	0,1281	-0,1279
pH	0,1146	0,0053

No caso do canal de Bertioga, o PCA (Fig. 36), as estações Desembocadura do Canal de Bertioga (inverno e verão), Desembocadura do Rio Itapanhaú (inverno) e Lixão (inverno) apresentaram maior associação com AF e AMF. No caso da componente 1, as estações Trecho Oeste (verão), Piaçaguera (verão) Marina do Guarujá (verão), Crumaú x Maratuã (verão) estiveram mais associados ao As, Co, Cr, Pb, Sc, Zn, Argila, Argila + silte, MO. Sendo que no inverno houve uma associação mista Componente 1 e 2, nas estações Base de Monitoramento, Trecho Oeste, Piaçaguera, Marina do Guarujá, Crumaú x Maratuã. No verão, desembocadura do Itapanhaú, Itatinga e lixão não apresentaram associação com as componentes principais. As componentes principais 1 e 2 estão na tabela 19 e explicam 67,59% das associações.

Figura 36. Análise Multivariada (PCA) dos dados de inverno e verão do canal de Bertioga.

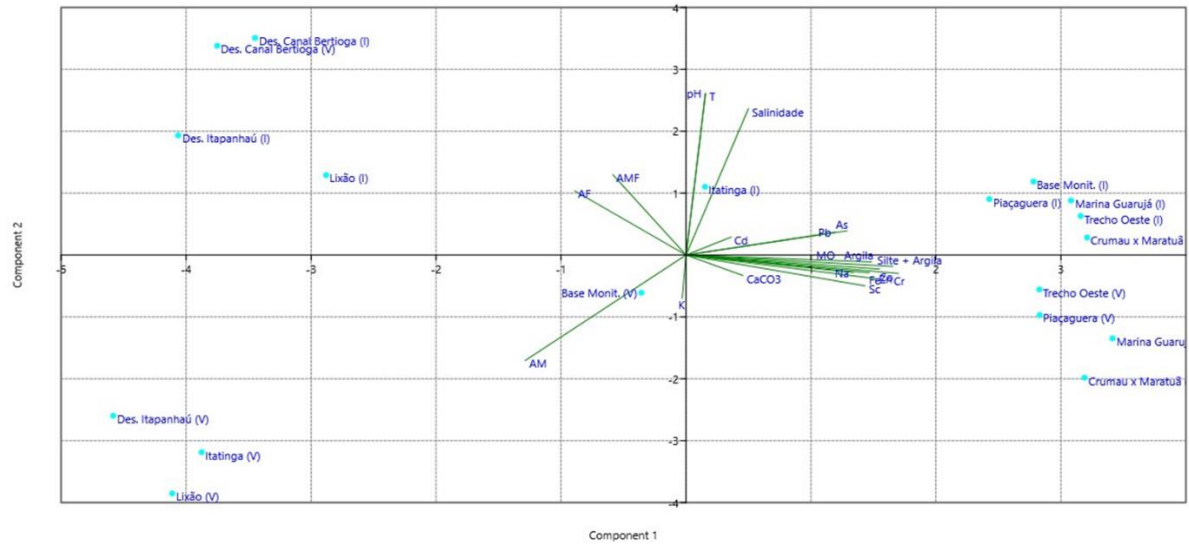


Tabela 19. Correlação dos parâmetros com os componentes Canal do Bertioga (verão + inverno)

Canal de Bertioga		
Parâmetro	PC 1	PC 2
As	0,2497	0,0657
Cd	0,0697	0,0870
Co	0,3008	-0,0663
Cr	0,3303	-0,0827
Fe	0,2849	-0,0646
K	-0,0051	-0,2039
Na	0,2606	-0,0215
Pb	0,2315	0,0553
Sc	0,2786	-0,1274
Zn	0,2960	-0,0679
AM	-0,2474	-0,4153
AF	-0,1746	0,2214
AMF	-0,1155	0,3095
Argila	0,2882	0,0411
Silte + Argila	0,3215	-0,0384
MO	0,2385	0,0770
CaCO3	0,0882	-0,1855
Salinidade	0,0929	0,5039
pH	0,0257	0,5404

Muitos estudos de As e metais traços em sedimentos de superfície em estuários têm sido realizados no Brasil e em outros países. Na tabela 18, são colocados os resultados de alguns estudos feitos nos últimos anos para comparação com os resultados obtidos nesse estudo.

Os resultados obtidos nas análises dos sedimentos de superfície estudados por BARUAEM, L. M., *et al.* (2012), HO, H. H., *et al.* (2010), MUNIZ, P., *et al.* (2019), WANG, Y., *et al.* (2017), LIU, J., ET AL. (2016), BORDON, C. A. C. I., *et al.* (2011), SALAROLI, A. B. (2013), SIQUEIRA, G. W. (2003) foram realizados em estuários com forte influência antrópica, como relatados em seus artigos. A exceção foi com relação ao artigo de VUKAN, W., *et al.* (2011) e CHIOZZINI, V. G. (2017), que foram feitos na região do complexo estuarino-lagunar de Cananéia/Iguape está localizada em uma reserva da biosfera, protegido pela Organização da Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura (UNESCO). O Canal do Ararapira faz parte dessa reserva e localizado no extremo sul (S 25° 28'', W 48° 08'') do Estado de São Paulo.

O As determinado por esses trabalhos variou de mínimo de 0,44 mg kg⁻¹ (VUKAN – 2011) e máximo de 62 mg kg⁻¹ (HO- 2010). BARUEM (2012) não determinou a concentração de As nos sedimentos de superfície.

O Zn determinado nos estuários estudados variaram de mínimo de 0,82 mg kg⁻¹ (VUKAN – 2011) e máximo de 1077,33 mg kg⁻¹ (BARUEM, 2012).

O Co apresentou um valor mínimo de 0,37 mg kg⁻¹ (VUKAN – 2011) e um valor máximo de 49,00 mg kg⁻¹ (SIQUEIRA - 2003), BARUEM (2012), MUNIZ (2019), WANG (2017), LIU (2016) e SALAROLI (2013) não determinaram a concentração do Co.

O Cr apresentou uma concentração mínima de 2,3 mg kg⁻¹ (VUKAN – 2011) e máximo de 115,64 mg kg⁻¹ (MUNIZ – 2019).

O Cd apresentou uma concentração mínima de zero (este estudo) no Canal de Bertioiga e do Ararapira e um máximo de 35,90 mg kg⁻¹ (este estudo) no Canal de Bertioiga. VUKAN (2011), SALAROLI (2013) e SIQUEIRA (2003) não determinaram a concentração de Cd nos sedimentos de superfície.

O Pb apresentou uma concentração mínima de 0,49 mg kg⁻¹ (este estudo) no Canal de Bertioega e máximo de 242,00 mg kg⁻¹ (SIQUEIRA – 2003). VUKAN (2011) não determinou a concentração de Pb nos sedimentos de superfície.

Tabela 20. Valores mínimos e máximos de As e metais de diferentes estudos

Estuários	Classif.	As	Zn	Co	Cr	Cd	Pb	Método	Autor/ano
		(mg kg ⁻¹)							
		Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.	Min. Max.		
Iguape - Cananéia (Brasil)	Sub Tropical	0,44-8,9	0,82 - 99,8	0,37 - 13,6	2,3 - 78,7			INAA/CV AAS	VUKAN, W., <i>et al.</i> 2011
Santos (Brasil)	Sub Tropical	-	509,08-1077,33	-	26,31 - 42,74	< 0,60	7,57 - 12,76	FS AAS	BARUAEM, L.M., <i>et al.</i> 2012
Cua Ong Harbor - Ha Long Bay (Vietnam)	Tropical	13 - 62	12 -- 93	1 - 13	10 - 49	0,02 - 0,20	4 - 41	FS AAS/ICP-MS	HO, H.H., <i>et al.</i> , 2010
Rio de La Plata (Uruguai)	Temperado	1,48 - 8,60	54,89-246,58	-	32,77-115,64	0,19 - 1,11	19,08 - 87,83	ICP-OES	MUNIZ, P., <i>et al.</i> 2019
Yellow River - Laizhou Bay - (China)	Sub Tropical	4,1 - 22,9	29,6 - 81,5	-	14,5 - 63,9	0,04 - 0,20	3,2 - 34,2	AAS	WANG Y. <i>et al.</i> 2017
Luanhe River - (China)	Sub Tropical	3,4 - 13,6	12,9 - 94,7	-	11,6 - 76,2	0,020 - 0,240	22,6 - 43,7	ICP - MS	LIU J., <i>et al.</i> 2016
Santos (Brasil)	Sub Tropical	-	20,36 - 231,36	1,07 - 27,72	6,48 - 42,50	0,04 - 0,34	1,08 - 37,78	ICP - MS/FS-FAAS	BORDON C.A.C.I., <i>et al.</i> 2011
Canal de Bertioega (Brasil)	Sub Tropical	0,46 - 14,74	7,45 - 94,39	-	3,14 - 33,13		1,54 - 43,43	ICP-OES	SALAROLI, A. B. 2013
Santos - São Vicente (Brasil)	Sub Tropical	6,00 - 27,00	8,50-624,00	1,00-49,00	66,00-84,00		9,20-242,00	ICP-AAS	SIQUEIRA, G. W. 2003
Iguape - Cananéia (Brasil)	Sub Tropical	0,65-10,10	< 3 - 139,00	0,52 - 21,55	2,60 - 87,10	0,00 - 0,15	0,4 - 56,2	INAA/GF AAS	CHIOZZINI, V. G. 2017
Canal do Ararapira (Brasil)	Sub Tropical	0,59 - 3,98	13,07 - 24,19	0,58 - 2,54	3,90 - 36,20	0,00 - 0,009	0,64 - 6,28	INAA/GF AAS	<i>Este Estudo</i>
Canal de Bertioega (Brasil)	Sub Tropical	1,00 - 11,82	14,57 - 115,30	1,15 - 11,74	5,44 - 70,17	0,00 - 35,90	0,49 - 50,49	INAA/GF AAS	<i>Este Estudo</i>

WANG, M. (2017), determinou a concentração de metais pesados (Cu, Pb, Zn, Cr, Cd, As e Hg) em sedimentos de superfície do estuário do Rio Amarelo (China). As maiores concentrações encontradas de Pb (3,2 – 34,2 mg kg⁻¹), Cd (0,04 – 0,20 mg kg⁻¹), Cr (14,5 – 63,9 mg kg⁻¹), Zn (29,6 – 81,5 mg kg⁻¹) e As (4,1 – 22,9 mg kg⁻¹) são maiores que os encontrados nesse estudo no Canal do Ararapira. Em comparação aos valores mínimos encontrados neste estudo para o Canal de Bertioega são menores que o encontrados no Rio Amarelo. Os valores máximos encontrados no Canal de Bertioega para o Zn, Cr, Cd e Pb são maiores.

12. CONCLUSÃO

- As águas de fundo quando avaliadas quanto às suas propriedades biogeoquímicas já indicam alguns pontos diferenciados e, elas auxiliam no conhecimento hidrodinâmica que atua nestes pontos de modo a corroborar na elucidação dos valores observados de elementos traço nos sedimentos, fornecem assim, informações que auxiliam na compreensão do trajeto dos elementos em termos de origem, retenção e destino.

- Em relação à granulometria, as frações finas, os teores MO e CaCO₃ apresentam pequenas variações nos dois sistemas em relação ao inverno e verão, sendo que o Canal de Bertioiga apresentou um maior valor de fração fina, sobretudo nas estações mais internas, em direção ao Canal de Piaçaguera o que aumenta a afinidade de metais potencialmente tóxicos pelos sedimentos, sobretudo no verão.

- Os demais elementos traço analisados, como Sm, Eu, Sc, e mesmo elementos mais abundantes como Na, K e Fe também dão indícios dos pontos que possuem comportamento diferenciado, como o caso do sódio em estações com maior influência de água salina, o Ferro com estações com mais granulometria fina e outros indícios de comportamento biogeoquímicos com tendências de distribuição diferente em locais mais internos dos canais e aqueles mais externos.

- Os valores observados para os metais potencialmente tóxicos, embora o Canal do Ararapira esteja localizado em uma região protegida como reserva da Biosfera, ele mostrou valores de As e Cr que merecem monitoramento, mesmo não atingindo valores de enriquecimento significativos. No caso do Canal de Bertioiga, os valores de As, Pb e especificamente na estação da Base de monitoramento e Zn no geral, requerem acompanhamento e causa extrema preocupação o valor Cd na estação de monitoramento da CETESB.

- Considerando as duas regiões e os dois períodos de amostragem, verifica-se que há diferenças entre o período de maior drenagem (verão) em alguns pontos verificados até a amenização do valor de FE.

- O enriquecimento (FE) foi observado nos sedimentos superficiais dos dois Canais estuarinos estudados, mostram em comum, um enriquecimento em As em quase todas as estações, com destaque àquelas mais influenciadas por água mais salgada, ou seja, mais próximas às comunicações com o mar, tanto apontadas pelo normalizador Fe como Sc, nas duas estações sazonais.

- O Cd teve um enriquecimento excepcionalmente alto e de forma isolada no Canal de Bertioga, mais exatamente na estação de monitoramento, devendo ser incentivado um estudo para identificação desta origem, pois o dado é indicador de poluição.

-O Cr mostrou valores mais enriquecidos na região do Ararapira, que embora não atinjam enriquecimento significativos, devem ser acompanhados, pois aparecem em vários pontos. O chumbo só se destacou nas proximidades da Marina do Guarujá. O zinco é bastante variável em termos dos sinais de enriquecimento de modo irregular no inverno e no verão.

-Quanto aos limites para observação de efeitos tóxicos em organismos, nenhum valor observado no Canal do Ararapira atingiu o valor de TEL, mas sugere-se o monitoramento do trecho mais ao sul do Canal sobretudo para os valores de Cr. No caso do Canal de Bertioga, o valor observado na Base de monitoramento esteve acima do PEL para Cd e vários pontos estiveram com valores acima do TEL para As e Cr, de modo que há necessidade de se manter um monitoramento com foco em metais nos sedimentos.

- A associação dos parâmetros biogeoquímicos da água de fundo e dos sedimentos superficiais, permitem uma compreensão da ação da hidrodinâmica da sazonalidade sobre o comportamento dos elementos traço em termos de valores e distribuição, auxiliando na localização de fontes de pontos de maior risco de contaminação.

13. REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A.; CUNHA, A.; FERNANDES, S.; SOBRAL P.; ALCÂNTARA, F., 2007. Copper effects on bacterial activity of estuarine silty sediments. *Estuary Coast. Shelf Sci.*: 1–10.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for examination of water and wastewater, 21ª ed. Method 2130B. Washington: Port City Press, 2005.
- AMINOT, A.; CHAUSSEPIED, M. 1983. Manuel des analyses chimiques em milieu marin. Brest: CNEXO (Centre Nacional pour l'Exploration des Océans).
- AMORIM, E. P.; Avaliação da concentração de metais e outros elementos de interesse em amostras de sedimentos dos estuários de Santos/São Vicente e Cananéia, Estado de São Paulo, Brasil. 2012. 350 fls. Tese (Doutorado em Ciências na área de tecnologia nuclear) Instituto de pesquisas Energéticas e Nucleares, autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.
- AUDRY, S.; SCHAFER, J.; BLANC, G.; JOUANNEAU, J. M. 2004. Fifty-year record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoir (France). *Environmental Pollution*, 132. P413-426.
- BALAKUMAR, P.; KAUR, J.; 2009. Arsenic Exposure and Cardiovascular Disorders: An Overview. *Cardiovasc. Toxicol.* Vol. 9. P169-176.
- BARCELLOS, R. L. Distribuição da matéria orgânica sedimentar e o processo sedimentar atual no Sistema Estuarino Lagunar de Cananéia-Iguape (SP). 2005. 89 fls. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; DE LA GUARDIA, M. 2000. Especiação de arsênio – Uma revisão. *Quimica Nova*. Vol. 23, n. 1. 58 – 70 p.

BARRERA-ALBA, J. J.; GIANESELLA, S. M. F.; HARARI, J.; MIRANDA, L. B. DE; MOSER, G. A. O.; NISHIHARA, L.; PICARELLI, S. S.; SALDANHA-CORREA, F.M. P.; JAKOVAC, A. C. C.; RICCI, R. P.; MELLO, R. L. 2001. Transporte de ferro e silicate dissolvidos nas entradas do Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape, Julho de 2001.

BARUEM, L. M.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E.; COSTA-LOTUFO, L. V.; ABESSA, D. M. S. 2012. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystem of Brasil. *Marine Pollution Buletin*, 64. p479-488.

BASTOS, A. T. C. C. Estudo do ciclo biogeoquímico do silício em diferentes sistemas marinhos como ferramenta para identificação de alterações ambientais de origem natural e/ou antrópica. 2014. 111 fls. Dissertação. (Mestrado em Oceanografia Química. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014

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). 167-175p.

BERBEL, G. B. B. Distribuição espacial das especiações de fósforo sedimentary, suas relações com as componentes da matéria orgânica nas plataformas sudeste e região Antártica e sua interação com a água adjacente de fundo no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente e na porção sul do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (Estado de São Paulo). 2008. 280 fls. Tese. (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica), Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

BIANCHI, T. S. *Biogeochemistry of estuaries*. Oxford: Oxford University Press, 2007. 706 p.

BODE, P. 1996. Instrumental and organizational aspect for a neutron activation analysis laboratory. Deft, Netherlands: Interfaculty Reactor Institute, 251p.

BORDON, I. C. A. C.; SARKIS, J. E. S.; GOBBATO, HORTELLANI, M. A.; PEIXOTO, C.M. 2011. Metal concentration in sediments from the Santos Estuarine System: a recente assessment. *J. Braz. Chem. Soc.* Vol. 22. No 10, p 1858-1865.

BRAGA, E. S., 2002. Bioquímica marinha e efeitos da poluição nos processos bioquímicos, 2ª ed., Fundespa, 108p.

BRAGA, E. S.; BONETTI, C. V. D. H.; BURONE, L.; BONETTI, J. 2000. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista estuarine system – Brasil. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 40. No 2pp. 165-173. Elsevier Science Ltd.

BRULAND, K. W.; KNAUER G.; MARTIN J. 1978. Zinc in northeast pacific waters. *Nature* 271. 741 -743p.

CALIPPO, F. R. Os sambaquis submersos de Cananéia: Um estudo de caso de arqueologia subaquática. 2004. 151 fls. Dissertação (Mestrado em Arqueologia). Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas e do Museu de Arqueologia. Universidade de São Paulo, São Paulo.

CAMPOS, M. R.; CAMARGO, R.; HARARI, J. 2006. Caracterização de eventos extremos do nível do mar em Santos e sua correspondência com as reanálises do modelo do NCEP no sudoeste do Atlântico Sul. *Revista Brasileira de Meteorologia*, 25. 175-184p.

CAUWET, G. 1987. Influence of sedimentological features on the distribution of trace metals in marine sediments. *Marine Chemistry*. P 221-234

CCME – Canadian council of ministers of the environment. Water Quality guidelines for the protection of aquatic life. Disponível em: <http://st-ts.ccme.ca/en/index.html>

CERVANTES, C.; CAMPOS-GARCIA, J.; DEVARAS, S.; GUTIÉRREZ-CORONA, F.; LOZA-TAVERA.; TORRES-GUZMAN, J. C.; MORENO-SANCHEZ, R.; 2001 Interection of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews*. V.25, p335-347.

CETESB – Cia. Ambiental do Estado de São Paulo. Perfis sedimentares. Apénice O. 2013. Disponível em <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Ap%C3%AAndice-O-Perfis-Sedimentares.pdf> .Acessado em 26 mar. 2020.

CETESB – Cia. Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo. 2017.

CHELIZ, P. M.; SOUZA, C. R. G.; NASCIMENTO, E. R.; NUNES, M.; OLIVEIRA, R. C. 2019. Apontamentos sobre oscilações geomorfológicas e impactos ambientais na ruptura da Ilha do Cardoso, e formação de nova barra do Canal de Ararapira (Cananéia – SP). XVIII SBGFA – Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada – Fortaleza – CE.

CHICOUREL, E.; TENUTA-FILHO, A.; SAKUMA, A. M.; ZENEBON, O.; AMORIN, A. R., 1995. Mercúrio em pescado comercializado em São Paulo – SP. Ciência tecnol. aliment. 15(2). 144-149 p.

CHELIZ, P. M.; SOUZA, C. R. G.; NASCIMENTO, E. R.; NUNES, M.; OLIVEIRA, R. C. 2019. Apontamentos sobre oscilações geomorfológicas e impactos ambientais na ruptura da Ilha do Cardoso, e formação de nova barra do Canal de Ararapira (Cananéia – SP). Trabalho apresentado no XVII SBGFA – Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada – Fortaleza -CE em 2019.

CHIOZZINI, V. G. Tese de Doutorado. Estudo da abundância, proveniência e padrões de distribuição elementar em sedimentos da superfície e perfiz sedimentares no complex estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, São Paulo – Brasil, com ênfase aos elementos terras raras e seu significado Ambiental. Universidade de São Paulo. 2017

CIIAGRO – Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas. Disponível em <http://www.ciiagro.sp.gov.br/>. Acessado em 23 mar. 2020.

COMMISSION OF EUROPEAN COMMUNITIES INDUSTRIAL HEALTH AND SAFETY. 1987. Biological indicators for the assessment of human exposure to industrial chemicals: cobalts. P. 51-61.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 454 de 1º de novembro de 2012.

CUKROV, N.; FRANCISKOVIC-BILINSKI, S.; HLACA, B.; BARISIC, D. A recente history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea, Croacia. *Marine Pollution Bulletin*. 2011. V. 62. P154-167.

DAY, J. W. JR.; HALL, C. A. S.; KEMP, W. M.; YÁNEZ-ARANCIBIA, A. 1989. *Estuarine Ecology*. John Wiley & Sons, Inc. 558p.

DEMARTINI, C. M. C. 2006. O mito do paraíso tropical: Caracterização cultural e gerenciamento do patrimônio arqueológico do parque estadual da ilha do Cardoso. In: *Canindé – Revista do Museu de Arqueologia de Xingó*. No. 8 p 11-41.

DEVORE, J. L. *Probabilidade e Estatística para Engenharia e Ciências*. São Paulo: Cengage Learning, 2014. Tradução da 8ª ed. norte-americana.

DIAS, M. I.; PRUDÊNCIO, M.I. 2007. On the importance of using scandium to normalize geochemical data preceding multivariate analyses applied to archaeometric pottery studies. *Microchemical journal*. P 136 – 141.

DILLENBURG, S., HESP, P., eds., 2009, *Geology and Geomorphology of Holocene Coastal Barriers of Brazil*: Berlin, Springer, *Lecture Notes in Earth Sciences*, n. 170, 380p.

ESCHRIQUE, S. A. Estudo do balanço biogeoquímico dos nutrientes dissolvidos principais como indicador da influência antrópica em sistemas estuarinos do nordeste e sudeste do Brasil. 2011. 254 fls. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008

FAIRBRIDGE, R. W. The estuary: its definition and geodynamic cycle. In: OLAUSSEN, E.; CATO, I. (Eds.). *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*. Chichester: John Wiley & Sons, 1980. P 1-35.

FARIAS, J. S.; MILANI, M. R.; NIENCHESKI, L. F. H.; PAIVA, M. L.; 2012. Especificação Química de Arsênio Inorgânico no Estuário da Laguna dos Patos (RS, Brasil). *Química Nova* Vol. 35. N. 7 p-1401-1406

FENG, H.; JIANG, H.; GAO, W.; WEINSTEIN, M. P.; ZHANG, Q. ZHANG, W.; YU, D.; YUAN, D.; TAO, J. 2011. Metal contamination in sediments of the western Bohai Bay and adjacent estuaries, China. *Journal of Environmental Management*, p-1185-1197.

FOFONOFF, P.; MILLARD, R. C. Jr. 1983. Algorithms for computation of fundamental properties of seawater. UNESCO Tech. Pap. In Mar. Sci., Sci., No 44, 53p.

FORSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W.; 1983. Metal pollution in the aquatic environmet. Springer, Heidelberg, 486pp.

GIANESELLA, S. M. F.; SALDANHA-CORREA, F. M. P.; MIRANDA L. B.; CORRÊA, M. A.; MOSER, G. A. O. 2005. Short-term variability and transport of nutrients and Chlorophyll-a in Bertioga Channel, São Paulo State, Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*. Vol 53. p 99-114.

GONNELLI, C.; RENELLA, G. Nickel and chromium. Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their availability. Springer, Dordrecht, p. 335-366, 2013.

GOYER, R. A.; CHERIAN, M. G., 1995. Toxicology of metals – biochemical aspects. New York, Springer-Verlag, p229-266.

GRASSHOFF, K.; EHRHRDT, M.; KREMLING, K. Methods of seawater analysis, 3^a ed. Weijheim: Verlag Chemie, 1999. 419p.

GRESENS, R. L. Composition-volume relationships of metasomatism. *Chemical Geology*, v. 2 p47-55, 1967.

HENDRIK, J. B. in Mineral yearbook, Vol. 1, 1985, Washington, DC, US. Dept. of Interior.

HENDRIK, J. B.; HAXEL, G. B.; ORRIS, G. J.; 2002. Rare earth elements: Critical resources for high technology. Facto Sheet. Report. 4p.

HERNANDEZ, L.; PROBST, A.; PROBST, J. L.; ULRICH, E.; Heavy metal distribution in some French Forest soils: Evidence for atmospheric contamination. *The Science of the total Environment*. V. 312. 2003. P195-219

HIGGING, I.J.; BURNS, R. G.; 1975. *The chemistry and microbiology of pollution*. Academic Press, 256p.

HO, H. H.; SWENNEN, R.; VAN DAMME, A. 2010. Distribution and contamination status of heavy metals in estuarine sediments near Cua Ong Harbor, Há Long Bay, Vietnam. *Geologica Belgica*, p37-47.

HOBBIE, J. E; *Estuarine Science: A syntethic approach to research and practice*. Island Press 2000. 527p.

HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; ABESSA, D. M. S.; SOUSA, E. C. P. M. 2008. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário de Santos – São Vicente. *Quim. Nova*. Vol.31 No. 1 p 10-19

HSUEH, Y.M.; TSENG, C. H.; TSENG, C. P. CHIOU, H. Y.; CHONG, C. K.; CHEN, C. J.; 2002. Epidemiologic evidence of diabetogenic effect of arsenic. *Toxicology Letters*. Vol. 133. 69-76p

IBGE 2019. Dados estatísticos das cidades. Disponível em <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados.html?view=municipio>. Acessado em 05/02/2020

INGRAM, r. l. Sieve analysis. In: CARVER, R. E. (Ed.). *Procedures in sedimentar petrology*. New York: Wiley-interscience, 1971. P. 47-67.

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em <http://www.inmet.gov.br>. Acesso em 22 mar. 2020.

IUPAC. Nomenclature of inorganic chemistry. In: *IUPAC recommendations*. 2005. Cambridge, 2005

KUNIYOSHI, L. S. Bioacumulação de elementos traço e expressão de micronúcleos em *Cathrops spixii* (biomonitor) como ferramentas de avaliação da influência antrópica em dois setores do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, São Paulo, Brasil. Dissertação de Mestrado. 2011. 142 fls. (Mestrado Oceanografia Química e Geológica). Universidade de São Paulo, São Paulo 2011

LI, W.; WEI, C.; ZHANG, C.; VAN HULLE, M.; CORNELIS, R.; ZHANG, X.; 2003. A survey of arsenic species in chinese seafood. *Food and Chemical Toxicology*, 41, 1103-1110.

LIN, C.; HE, M.; ZHOU, Y.; GUO, W.; YANG, Z. Distribution and contamination assessment of heavy metals in sediment of the Second Songhua River, China. *Environmental Monitoring Assessment*. 2008. Vol. 137. P 329-342.

LIU, J.; YIN, P.; CHEN, B.; GAO, F.; SONG, H.; LI, M. 2016. Distribution and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of the Luanhe Estuary, northwest of Bohai Sea. *Marine Pollution Bulletin* (109). p633-639.

LORING, D. H. & R. T. T. RANTALA. 1992. Manual for the geochemical of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science. Ver.*, Amsterdam, 32:235-283

LOSKA, K.; CEBULA, J.; PELCZAR, J.; WIECHULA, D.; KWAPULISKI, J. Use of enrichment and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water, Air and Soil Pollution*. Vol. 93. 347-365 p.

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.* P 332 – 341.

MALUF, J. J. Dissertação. Estudo dos metais traço (zinco, cádmio e chumbo) em duas regiões do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP) sob diferentes pressões antrópicas. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo, 125p. 2009

MARECEK, V.; JÄNCHENOVÁ, H.; SAMEC, Z.; BREZNA, M. 1986. Voltammetric determination of nitrate, perchlorate and iodine at a hanging electrolyte drop electrode. *Anal. Chim. Acta.* 185-359.

MARTIN, J. M.; WHITFIELD, M. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: WONG, C. S. et al. (Eds.). *Trace metals in seawater*. London: Plenum Press, 1983. V. 4, p. 265-296.

MAYER, L. M.; FINK JR, L. K. 1980. Granulometric dependence of chromium accumulation in estuarine sediments in Maine. *Estuarine and Coastal Marine Science*, p. 491-503.

MCCOMB, J. Q.; HAN, F. X.; ROGERS, C.; THOMAS, C.; SRSLAN, Z.; ARDESHIR, A.; TCHOUNWOU, P. B. 2015. Trace elements and heavy metals in the Grand Bay National Estuarine Reserve in the northern Gulf of Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. P. 61-69.

MERCK INDEX: an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. 12 ed. Whitehouse Station: Merck, 1996. P. 2488-2504.

MIRANDA, L.B.; MESQUITA, A. R., FRANÇA, C. A. S.; Estudo da circulação e dos processos de mistura no extremo sul do Mar de Cannanéia: condições de dezembro de 1991. *Boletim do Instituto Oceanográfico – USP*, v. 43, n. 2, p 153-164, 1995.

MOSER, G. A. O.; GIANESELLA, S. M. F.; BARRERA-ALBA, J. J.; BÉRGAMO, A. L.; SALDANHA-CORRÊA, F. M. P.; MIRANDA, L. B. DE 7 HARARI, J. 2005. Instantaneous transport of salt, nutrients, suspended matter and chlorophyll-a in the tropical estuarine system of Santos. *Braz. J. Oceanogr.* V.53, p 3-4

MUNIZ, P.; MARRERO, A.; BRUGNOLI, E.; KANDRATAVIVIVUS, N.; RODRÍGUEZ, M.; BUENO, C.; VENTURINI, N.; FIGUEIRA, R. C. L. 2019. Heavy metals and As in surface sediments of the north coast of the Río de la Plata estuary: Spatial variations in pollution status and adverse biological risk. *Regional Studies in Marine Science* (28). 10p

NUNES, L. H. 1997. Tese Doutorado. Distribuição espaço-temporal da pluviosidade no Estado de São Paulo: variabilidade, tendências, processos intervenientes. 1997. Universidade de São Paulo, São Paulo.

O'NEILL, P. 1998. Environmental Chemistry. 3 ed. Blackie Academic & Professional, Thomson Science, London.

PATTERSON, C.; ERICSON, J.; MANEA-KRICHTEN, M.; SHIRAHATA, H.; 1991. Natural skeletal levels of lead in Homo sapiens sapiens uncontaminated by technological lead. Science of The Total Environment. Vol. 107, p 205-236.

POOLE, H. H., ATKINS, W. R. G. 1929. Photo-Eletric measurements of submarine illumination through-out the year. J. mar. Boil. U.K. 16, 297-324.

PRITCHARD, D. W. What is an estuary, physical view point. In: LAUF, G. H., (Ed.). Estuaries American Association for the Advancement of Science publications, n. 83, p. 3-5, 1967

RIDGWAY, J.; SHIMMIELD, G. 2002. Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 55, 903-928p.

RUBIO, B.; NOMBELA, M. A.; VILAS, F. Geochemistry of mayor ad trace elements in sediments of Ria de Vigo (NW Spain): Assessment of Metal Pollution. 2000. Marine Pollution Bulletin. Vol. 40. P968-980

SALAROLI, A. B. Dissertação. Distribuição de elementos metálicos e As em sedimentos superficiais ao longo do Canal de Bertiooga (SP). Universidade de São Paulo. 2013

SANTOS, L. C. M.; CUNHA-LIGNON, M.; SCHAEFFER – NOVELLI, Y. 2006. Ocupação antrópica na zona costeira de São Paulo: alteração da paisagem em torno do Canal de Bertiooga (Baixada Santista, Brasil). Oceanografia e mudanças globais. III Simpósio Brasileiro de Oceanografia, 599 – 605.

- SCARLATO, F. C.; PONTIM, J. A. 2009. Do nicho ao lixo, 18ª ed. São Paulo: Atual, 129p.
- SEELIGER, U.; LACERDA, L. D.; PATCHINEELAN, S. R. 1988. Metal in coastal environments of Latin America, Spring-Verlag. Berlim, 301p.
- SHIBATA, Y.; MORITA, M.; FUWA, K. 1992. Selenium and arsenic in biology: Their chemical forms and biological functions. In: Advances in Biophysics. Vol. 28. P 31-80
- SIQUEIRA, G. W., Tese Doutorado. Estudo dos teores de metais pesados e outros elementos de interesse em sedimentos superficiais da Baixada Santista (São Paulo) e da plataforma continental do Amazonas (Norte do Brasil). Universidade de São Paulo. 2003.
- SOUZA, J. M. T.; PAIXÃO, J. F.; NASCIMENTO, S. A. M.; BARBOSA, J. S. F.; DOMINGUEZ, J. M. L. 2014. Ocorrência de metais nos sedimentos marinhos da plataforma continental entre Itacaré e Olivença (BA). *Geochimica Brasiliensis* (28). P161-170
- STEINNES, E. 2010. Chapter 14: Lead. In: Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. 3 ed. Springer. P 395-409
- STOCKDALE, A.; TIPPING, E.; LOFTS, S.; MORTIMER, R. J. G. 2016. Effect of Ocean Acidification on Organic and Inorganic Speciation of Trace Metals, *Environ. Sci. Technol.* 50, 1906-1913p.
- STOCKINGER H. E. 1981. The metals, in: *Patt's industrial Hygiene and Toxicology-Third Revised Edition* – G. GLAYTON, F. E. Clayton Eds. A Wiley Interscience Publication – John Wileyand Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto. p 1065-1619
- STRICKLAND, J. D. H.; PARSONS, T.R. 1968. A manual for sea water analysis, *Bull. Fish. Res. Bd. Canada*, 167p.
- SUGUIO, K. 1973. Introdução à sedimentologia. Ed Edgard Blucher. 317p.
- SUGUIO, K.; TESSLER, M. G. 1992. Depósitos quaternários de planícies costeiras de Cananéia-Iguape (SP). *Publicação Especial do Instituto Oceanográfico/USP* (9). 1 – 33p.

SUTHERLAND, R. A.; 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* (39). Springer-Verlag. P611-627.

SUTTI, B. O.; BORGES, R. P.; GUIMARÃES, L. L. & SCHMIELOW, J. M. M. 2016. Nitrogênio e matéria orgânica em dois rios com diferentes graus de impactos no Sistema estuarino de Santos (São Paulo, Brasil). *Braz. J. Aquat. Sci. Technol.* P.93-104.

SUTTI, B. O.; MARIA, B. C.; SCHMIEGELOW, J. M. M.; GUIMARÃES, L. L.; BORGES, R. P. 2012. Caracterização da qualidade das águas superficiais do rio Crumaú, principal área de drenagem da ilha de Santo Amaro para o canal de Bertioiga, litoral central de São Paulo. *UNISANTA Bioscience* – vol. 1. No. 2 p65-70.

TSALEV, D. L.; ZAPRIANOV, Z. K. 1983. Atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice. Boca Raton: CRC Press. Vol 1 p. 117-121

USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). 2007. Method 3051A -Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soil and Oils. Rev. 1 2007.

VUKAN, W.; BRAGA, S.B.; FÁVARO, D.I. T. 2011. Avaliação da concentração de metais e elementos traço em sedimentos da região do complexo estuarino-lagunar de Cananéia/Iguape, com ênfase à influência do Valo Grande, pelo uso da técnica de ativação neutrônica. 2011 International Nuclear Atlantic Conference -INAC. Belo Horizonte, MG, Brasil. Associação Brasileira de Energia Nuclear – ABEN. ISBN: 978-85-99141-04-5. 12p.

WANG, Y.; LING, M.; LIU, R.; YU, P.; TANG, A.; LUO, X.; MA, QIMIN. 2017. Distribution and source identification of trace metals in the sediment of Yellow River Estuary and adjacent Laizhou Bay. *Physics and Chemistry of the Earth* (97). p62-70.

WATANABE, T.; HIRANO, S. 2013. Metabolism of arsenic and its toxicological relevance. *Arch Toxicol.* V 87, p 969-979.

WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v59. p. 1217-1232, 1995.

WELZ, B.; SPERLING, M. Atomic Absorption Spectrometry. Weinheim:Wiley – VCH, 1999. P. 1-56.

WHO – Regional Office for Europe, Copenhagen; 2000, Air Quality Guidelines Second Edition, Denmark. <http://www.euro.int/> (Acessado em 18/06/2020)

WINKLER, L. W. 1888. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21:2843-2855. In GRASSHOFF, K.; KREMILING, K.; EHHARDT, M. 1983. Methods of seawater analysis. 3^a ed. Weinheim:Verlag Chemie, 1999. 419p

APÊNDICE A – Correlação de Pearson

Tabela 1: Correlação de Pearson – Canal do Ararapira – Inverno -2018

Em vermelho $p < 0,05$

	As	Ba	Br	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe* (%)	Hf	K* (%)	La	Lu	Na* (%)	Nd	Pb	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn	Zr	Argila	Site+Arg.	%MO	%CaCO3					
As																																					
Ba	-0,29																																				
Br	0,95	-0,28																																			
Cd	0,66	-0,34	0,69																																		
Ce	0,51	-0,25	0,57	0,28																																	
Co	0,81	-0,52	0,87	0,58	0,85																																
Cr	-0,19	-0,38	-0,12	-0,10	0,69	0,37																															
Cs	0,27	0,52	0,45	0,36	0,41	0,31	-0,01																														
Eu	0,79	-0,21	0,85	0,66	0,87	0,92	0,32	0,59																													
Fe* (%)	0,65	-0,47	0,73	0,36	0,93	0,96	0,56	0,31	0,87																												
Hf	0,46	-0,41	0,57	0,23	0,96	0,87	0,72	0,33	0,80	0,97																											
K* (%)	-0,01	0,95	0,02	-0,22	-0,03	-0,24	-0,36	0,68	0,06	-0,20	-0,17																										
La	0,45	-0,20	0,51	0,18	0,99	0,80	0,71	0,40	0,82	0,91	0,95	0,02																									
Lu	0,58	-0,44	0,67	0,32	0,96	0,93	0,63	0,34	0,86	0,99	0,99	-0,18	0,94																								
Na* (%)	0,92	-0,02	0,90	0,78	0,38	0,65	-0,34	0,50	0,77	0,46	0,28	0,21	0,32	0,40																							
Nd	0,57	-0,33	0,65	0,27	0,98	0,90	0,63	0,39	0,86	0,98	0,99	-0,07	0,97	0,99	0,40																						
Pb	0,85	-0,35	0,74	0,27	0,68	0,79	0,13	0,01	0,70	0,76	0,63	-0,09	0,66	0,71	0,63	0,72																					
Rb	-0,24	0,99	-0,21	-0,32	-0,19	-0,45	-0,36	0,59	-0,14	-0,39	-0,33	0,97	-0,14	-0,36	0,01	-0,26	-0,32																				
Sb	0,91	-0,39	0,94	0,89	0,50	0,83	-0,09	0,38	0,84	0,65	0,49	-0,15	0,42	0,59	0,91	0,55	0,63	-0,34																			
Sc	0,74	-0,38	0,84	0,54	0,90	0,98	0,43	0,49	0,95	0,97	0,92	-0,09	0,86	0,96	0,63	0,94	0,71	-0,29	0,78																		
Sm	0,63	-0,33	0,70	0,42	0,98	0,92	0,60	0,43	0,93	0,97	0,96	-0,07	0,96	0,98	0,50	0,98	0,72	-0,26	0,64	0,96																	
Ta	0,18	-0,44	0,27	0,00	0,89	0,69	0,90	0,14	0,59	0,85	0,94	-0,28	0,90	0,89	-0,04	0,89	0,47	-0,38	0,20	0,73	0,84																
Tb	0,71	-0,43	0,72	0,49	0,94	0,94	0,55	0,29	0,92	0,94	0,90	-0,19	0,91	0,94	0,56	0,93	0,80	-0,38	0,70	0,93	0,97	0,78															
Th	-0,06	-0,39	0,09	-0,16	0,74	0,52	0,90	0,12	0,39	0,71	0,85	-0,28	0,76	0,77	-0,27	0,76	0,23	-0,32	0,01	0,58	0,67	0,95	0,57														
U	0,52	-0,36	0,61	0,52	0,95	0,87	0,68	0,46	0,91	0,90	0,92	-0,16	0,91	0,93	0,45	0,92	0,56	-0,30	0,63	0,92	0,97	0,83	0,94	0,68													
Yb	0,55	-0,45	0,65	0,31	0,95	0,92	0,65	0,33	0,84	0,99	0,99	-0,19	0,93	1,00	0,36	0,99	0,68	-0,37	0,57	0,95	0,97	0,91	0,92	0,79	0,92												
Zn	0,85	-0,27	0,89	0,61	0,87	0,96	0,29	0,51	0,99	0,91	0,82	0,02	0,83	0,89	0,77	0,89	0,80	-0,20	0,85	0,97	0,94	0,60	0,94	0,40	0,88	0,87											
Zr	0,48	-0,40	0,60	0,25	0,95	0,88	0,69	0,36	0,81	0,97	1,00	-0,16	0,94	0,99	0,30	0,98	0,62	-0,32	0,51	0,93	0,96	0,93	0,89	0,84	0,92	1,00	0,83										
Argila	0,74	0,29	0,76	0,70	0,20	0,42	-0,49	0,70	0,63	0,24	0,09	0,48	0,15	0,19	0,93	0,21	0,36	0,32	0,76	0,45	0,32	-0,23	0,32	-0,40	0,28	0,16	0,60	0,12									
Site+Arg.	0,76	0,14	0,77	0,82	0,19	0,45	-0,45	0,60	0,64	0,24	0,08	0,31	0,12	0,19	0,95	0,19	0,35	0,16	0,83	0,46	0,32	-0,24	0,36	-0,42	0,32	0,16	0,61	0,11	0,98								
%MO	0,85	-0,21	0,92	0,89	0,39	0,72	-0,22	0,54	0,78	0,53	0,37	0,02	0,31	0,47	0,92	0,44	0,47	-0,15	0,97	0,71	0,54	0,06	0,56	-0,10	0,54	0,46	0,77	0,40	0,86	0,91							
%CaCO3	0,64	-0,41	0,65	0,99	0,34	0,61	0,02	0,30	0,68	0,41	0,29	-0,31	0,25	0,38	0,73	0,32	0,30	-0,41	0,87	0,56	0,47	0,09	0,56	-0,07	0,58	0,36	0,62	0,31	0,61	0,75	0,85						

Tabela XXX. Correlação de Pearson – Canal do Ararapira – Verão- 2019

	As	Ba	Br	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe* (%)	Hf	K* (%)	La	Lu	Na* (%)	Nd	Pb	Rb	Sb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	U	Yb	Zn	Zr	Argila	Site+Arg.	%MO	%CaCO3						
As																																						
Ba	0,10																																					
Br	0,51	-0,06																																				
Cd	0,43	0,28	-0,13																																			
Ce	-0,08	-0,46	-0,63	0,36																																		
Co	0,90	-0,04	0,82	0,13	-0,32																																	
Cr	0,03	0,61	0,21	0,60	-0,34	0,00																																
Cs	0,18	0,88	-0,23	0,69	-0,10	-0,09	0,74																															
Eu	0,38	0,26	0,10	0,14	-0,46	0,23	0,07	0,24																														
Fe* (%)	0,74	0,55	0,13	0,77	0,09	0,50	0,45	0,72	0,11																													
Hf	-0,60	0,43	-0,75	0,22	0,10	-0,83	0,33	0,54	0,21	-0,13																												
K* (%)	0,16	0,97	0,17	0,17	-0,63	0,12	0,63	0,78	0,27	0,51	0,26																											
La	-0,15	-0,40	-0,71	0,39	0,99	-0,42	-0,28	-0,03	-0,42	0,07	0,22	-0,59																										
Lu	-0,42	0,19	-0,69	0,21	0,11	-0,68	0,13	0,34	0,51	-0,21	0,90	0,03	0,22																									
Na* (%)	0,49	0,23	0,89	-0,33	-0,81	0,76	0,10	-0,11	0,23	0,15	-0,64	0,44	-0,87	-0,62																								
Nd	-0,70	-0,41	-0,79	-0,12	0,75	-0,80	-0,37	-0,25	-0,55	-0,46	0,42	-0,57	0,79	0,33	-0,86																							
Pb	0,60	0,55	0,18	0,88	-0,11	0,38	0,74	0,79	0,39	0,85	0,12	0,53	-0,08	0,11	0,10	-0,55																						
Rb	0,25	0,98	0,04																																			