

# Variação temporal de componentes geoquímicos nos sedimentos superficiais de Cananéia com destaque às distribuições de elementos metálicos

Eduardo P. Amorim<sup>1</sup>, Gláucia B. B. Berbel<sup>2</sup>, Déborah I.T. Fávoro<sup>1</sup> & Elisabete S. Braga<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP) – LAN/CRPQ  
Av. Professor Lineu Prestes 2242, São Paulo, SP, 05508-000, [ducamorim@yahoo.com.br](mailto:ducamorim@yahoo.com.br)

<sup>2</sup> Laboratório de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos – LABNUT - Instituto Oceanográfico – USP, Praça do Oceanográfico, 191, São Paulo, SP, 05508-120, [edsbraga@usp.br](mailto:edsbraga@usp.br)

## Abstract

The lagoon-estuary complex of Cananéia is located in the southern coast of São Paulo State. This preserved area composes a Biosphere Natural Reserve due to its environmental and cultural importance. The sediments from the South part of this system were sampled in two seasonal periods (summer and winter - 2005). This region shows three different parts composed by Cananéia Sea (stations 1-6), Cubatão sea (stations 10-13) and Trapandé Bay (stations 7-9). The sediments in this region are composed mainly by sand fractions, but in some points the pelitic fraction is representative. Associated with the siltic and clay sediments it was possible to observe the presence of organic matter, with values higher than 10%, with important content in total and organic P in three points (stations 4, 9 and 11). These points showed the most important values of pelitic sediments and the highest values in summer period that represents the rainy period. The metallic elements showed values positively associated to the organic matter content and to the % of pelitic fraction of sediments. The climate conditions at this region, the hidrodinamic and biogeochemical processes can promote differences in the seasonal concentrations of elements in some points, contributing to a spacial distribution. In the two periods studied it was possible to observe 3 important potential points of metallic elements retention in this system.

Key words: Cananéia, estuary, seasonal variation, sediments, metals, phosphorus

## Introdução

### *Sistema estuarino-lagunar de Cananéia Iguape*

O complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape é considerado um dos maiores berçários de vida marinha do mundo tendo importância singular, não só para a sobrevivência de diversas espécies, mas também, como fonte de renda para inúmeras famílias que vivem no seu entorno. A porção mais preservada do sistema é a área situada entre Cananéia e Paranaguá. A região de Cananéia-Iguape é considerada Área de Proteção Ambiental (APA) (Bernardes, 2001) e, em 1999, recebeu o título de Patrimônio da Humanidade pela UNESCO. No entanto, a região do Vale do Ribeira, como um todo, foi palco de intensa atividade de mineração e o refino de metais, até 1996, quando a empresa Plumbum e as últimas minas de chumbo foram fechadas, deixando importante passivo ambiental. Essa região abrigou várias minas de chumbo, zinco e prata, que estiveram em atividade de 1945 a 1995. Vários estudos comprovaram que a bacia do Ribeira foi extremamente afetada pelas atividades de refino e mineração, pela contaminação de sedimentos fluviais por chumbo, zinco, cobre e arsênio e, mais esporadicamente, pelo registro de elevadas concentrações de metais na água. Cunha (2003), estudando a região, concluiu que embora as atividades de mineração e metalurgia tenham cessado em 1996, as populações dessa região ainda convivem com várias fontes de contaminação ambiental, em especial, o chumbo e o arsênio, tipicamente originados da atividade de extração, beneficiamento e refino mineral. As emissões de metais para a atmosfera, durante décadas de funcionamento da refinaria, e a subsequente deposição de particulados, foram responsáveis pela contaminação de solos e sedimentos nessa região. Porém, a porção Sul do sistema, que envolve a Ilha de Cananéia, corresponde à região sob menor influência antrópica. No presente estudo, os sedimentos do estuário de Cananéia foram amostrados em 13 pontos contemplando dois Mares internos (Mar de Cananéia e Mar de Cubatão) e a Baía de Trapandé. Estes pontos localizam-se na porção sul do Complexo Estuarino-Lagunar e mostram hidrodinâmica diferenciada em relação à influência marinha. (Fig. 1).

## Materiais e Métodos

### **Amostragem**

As amostras de sedimento coletadas em triplicata com o auxílio de um pegador tipo van Veen, confeccionado em aço inox, foram reunidas em uma única amostra composta, por estação, para realização das análises químicas. Os métodos de análise são descritos a seguir para cada parâmetro analisado.

### **Granulometria**

A análise granulométrica foi realizada pelo método de peneiramento e pipetagem, como descrito em Suguio (1973).

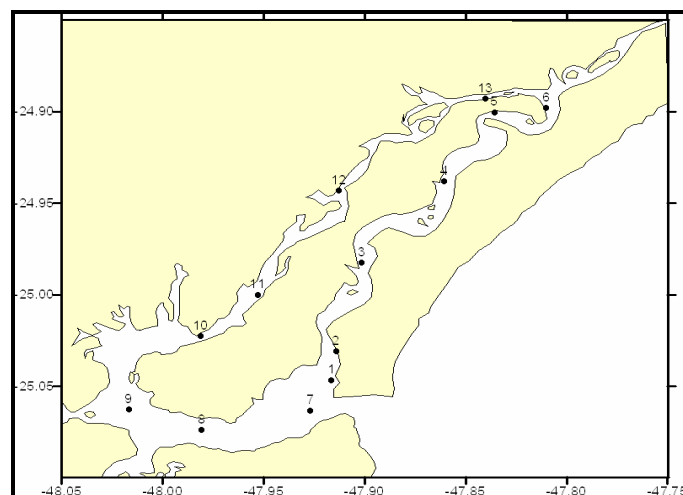


Figura 1 – Localização dos pontos de coleta de sedimentos superficiais em Cananéia.

### Matéria Orgânica

A determinação de matéria orgânica foi obtida segundo a metodologia de Byers *et al.* (1978), que consiste na calcinação a 450 °C por 4 horas de 2,000 g de sedimento seco em balança analítica de precisão  $\pm 0,0005$  g. A diferença entre o peso inicial e o peso final do sedimento fornece o teor de matéria orgânica.

### Determinação de Fósforo (inorgânico, orgânico e total)

A determinação do fósforo orgânico (P org) foi feita em fração de sedimento submetida à ignição seguindo as recomendações de Aspila *et al.* (1976), pesando-se 0,5000 g de sedimento seco em balança analítica de precisão  $\pm 0,0001$  g e colocado sob agitação com 50 mL de HCl 1 M por 16 horas para a determinação de P inorg. Para a determinação de P total outra alíquota de 0,5000 g de sedimento seco foi transferido para um cadinho e calcinado a 550° C por 1h 30 min e, posteriormente, extraído com HCl 1 M pelo mesmo período de tempo. Os extratos para determinação de fósforo foram analisados segundo as recomendações de Grasshoff *et al.* (1983). O P org é obtido então por diferença entre P total e P inorg. As unidades de concentração para P estão em  $\mu\text{mol g}^{-1}$ .

### Análise por ativação neutrônica instrumental

Amostras de sedimentos (duplicata), materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST SRM 2704), Soil-7 (IAEA) e BEN (Basalt-IWG-GIT) e os padrões sintéticos dos elementos analisados foram irradiados por 16h, sob um fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  no reator IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP. Foram feitas duas séries de contagem: a primeira após uma semana e a segunda, após 20 dias de decaimento. Na primeira contagem puderam ser identificados os radioisótopos:  $^{76}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Br}$ ,  $^{122}\text{Sb}$ ,  $^{239}\text{Np}$  (U). Na segunda contagem foram identificados:  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{181}\text{Hf}$ ,  $^{86}\text{Rb}$ ,  $^{46}\text{Sc}$ ,  $^{233}\text{Pa}$  (Th) e  $^{65}\text{Zn}$ . A espectrometria gama foi feita utilizando-se dois detectores de Ge hiperpuro da ORTEC e eletrônica associada e um detector de Ge hiperpuro CANBERRA modelo GX2020, acoplado a um sistema multicanal e eletrônica associada da CANBERRA. A análise dos dados foi feita pelos programas VISPECT2 e VERSÃO2 para identificar os picos de raios gamas e pelo programa ESPECTRO, para cálculo das concentrações. Detalhes da metodologia analítica estão descritos em Larizzatti *et al.* (2001).

### Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os valores de concentração ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para os elementos analisados por AAN e a Tabela 2, de % matéria orgânica (MO), % (silte, argila, areia),  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{P}_{\text{total}}$  (inorgânico e orgânico) analisados nas amostras de sedimentos, em cada ponto amostrado, nas duas campanhas de amostragem (verão e inverno, 2005). São apresentadas também, os valores médios, desvios, mínimos e máximos para cada parâmetro analisado em ambas as tabelas. Observa-se que a diferença sazonal média não é significativa, porém as diferenças espaciais são interessantes quando se consideram principalmente, as estações 4, 9 e 11, as quais apresentam valores da fração pelítica de sedimentos (silte + argila) bastante significativa (de 20,4 a 86,7 %), combinando com o alto valor de matéria orgânica (10.1-15,4%), e valores elevados de de P org ( $2,5$  a  $9,4 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ). No caso do ponto 4, o teor de lama (silte + argila) é superior a 80% nos dois períodos amostrados, bem como, a fração de fósforo inorgânico também é alta (>20 %). Estes dois componentes, ou seja, alto valor da fração fina e altas % de matéria orgânica auxiliam na retenção dos metais junto aos sedimentos, corroborando aos altos teores de metais traço observados. No caso ainda da estação 4, a importante presença de fósforo sob a forma inorgânica, mostra que os sedimentos neste local possuem uma riqueza mineral que pode ser proveniente da diagenese diferenciada dos sedimentos neste ponto, o qual pode estar recebendo considerável aporte de origem terrestre. No caso da estação 9, a presença de alta concentração de P orgânico destaca este ponto como um importante receptor de matéria orgânica.

Um segundo grupo é formado pelas amostras dos pontos 2, 3, 5 e 8, com importante conteúdo de matéria orgânica, o que facilita a retenção de metais e está de acordo com os resultados obtidos para a maioria dos elementos analisados. Essas amostras apresentam, em geral, valores de concentração próximos da média. O ponto 2 apresenta uma grande variação de concentração entre os períodos de inverno e o verão, destacando-se dos demais pontos (3, 5 e 8).

Para os demais pontos analisados, observam-se valores de concentração muito abaixo da média e, em geral, valores muito baixos comparativamente aos demais pontos amostrados. A Tabela 3 apresenta os coeficientes de correlação entre os parâmetros analisados nas amostras de sedimentos. Observam-se altos coeficientes de correlação (>0,60) para a maioria dos parâmetros analisados, com exceção dos elementos As e Hf.

A Figura 2 apresenta a análise de agrupamento tendo como variável os pontos amostrados, para as duas campanhas de amostragem. Observa-se que as amostras dos pontos 4 e 9 formam um grupo separado das demais, em ambas as figuras. Temos ainda dois importantes sub-grupos constituídos pelos pontos (1, 6, 7 e 13) e (2, 3, 5, 8, 10, 11, 12), para as amostras coletadas no inverno. Para as amostras coletadas no verão, os 2 sub-grupos são assim constituídos: (3, 8, 11 e 12) e (1, 2, 5, 6, 7, 10 e 13). A análise de agrupamento das amostras coletadas no inverno reflete melhor as observações feitas acima, com relação à separação dos grupos de amostras.

Este estudo revela a correlação entre os teores de matéria orgânica, a fração pelítica e os elementos metálicos neste sistema sob baixo impacto antrópico e também mostra que há diferenças suaves na distribuição espacial dos valores, considerando o período de inverno e verão, o que deve estar relacionado a hidrodinâmica e aos processos biogeoquímicos sazonais locais.

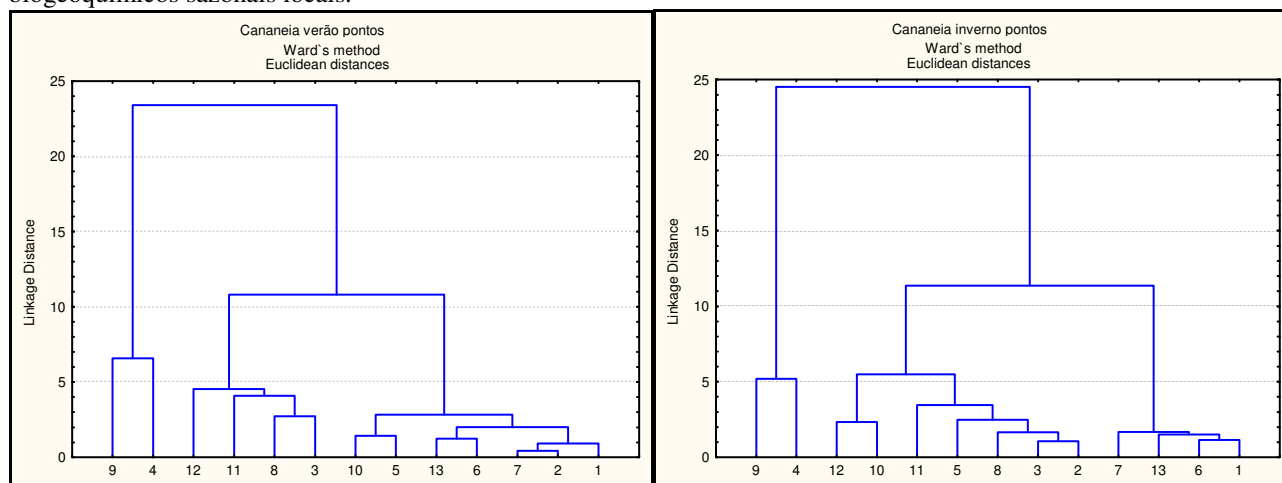


Figura 2 – Análise de Agrupamento (pontos de amostragem) para os sedimentos nas duas campanhas (verão e inverno).

### Referências Bibliográficas

- Aspila K. I. H., Agemian A. S., Chau Y. 1976. A semi-automatic method for determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst*, vol. 101, pp.187-197.
- Bernardes, M.E.C. 2001. Circulação estacionária e Extratificação de Sal em Canais Estuarinos parcialmente misturados: simulação com modelos analíticos. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 214p.
- Braga, E. S. 2006. Matéria orgânica na avaliação de impacto ambiental no meio marinho – bioquímica, biogeoquímica, bioacumulação e biotoxinas. Relatório n.1, Projeto FAPESP n. 2005/50769-2, 230p.
- Byers C., Mills E.L., Stewart P.L. 1978. A comparison of methods of determining organic carbon in marine sediments with suggestions of a standard method. *Hydrobiologia*, vol. 58 (1), pp: 43-47.
- Cunha, F.G. 2003. Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira nos Estados de São Paulo e Paraná. Tese de doutorado, Departamento de Geologia e Recursos Naturais, UNICAMP.
- Grasshoff K., Ehrhardt M., Kremling K. 1983. *Methods of Seawater Analysis*, 2<sup>nd</sup> ed. Weinheim, Verlag Chemie, 419p.
- Larizzatti F. E.; Favaro D. I. T.; Moreira S. R. D.; Mazzilli B. P.; Piovano E. L. (2001). Multielemental Determination by Instrumental Neutron Activation Analysis and Recent Sedimentation Rates Using <sup>210</sup>Pb Dating Method at Laguna del Plata, Cordoba, Argentina. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 249(1), pp.263-268.
- Perretti A. R. 2006. Estudo biogeoquímico das águas de fundo e de matéria orgânica sedimentar com ênfase às proteínas e carboidratos totais em dois sistemas estuarinos do Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 106 p.
- Suguio K. 1973 *Introdução à Sedimentologia*. São Paulo, Ed Edgard Blücher, EDUSP,317p.

Tabela 1 – Valores de concentração (mg kg<sup>-1</sup>) dos elementos analisados nas amostras de sedimentos por ativação neutrônica (i – inverno v – verão)

pontos	As		Br		Co		Cr		Fe(%)		Hf		Rb		Sb		Sc		Th		U		Zn	
	i	v	i	v	i	v	i	v	i	v	i	v	i	v	i	v	i	v	i	v	i	v	i	v
1	1.2	3.0	14	23	0.5	1.3	3	6	0.2	0.4	2.0	4.0	16	23	0.09	0.15	0.4	1.3	0.9	1.7	0.4	0.5	1	12
2	6.1	2.2	50	22	3.7	1.7	24	11	1.2	0.5	6.0	2.7	42	22	0.24	0.14	4.0	1.8	3.7	2.4	2.2	0.5	25	14
3	4.3	6.4	37	42	3.4	4.1	19	31	1.2	1.3	6.6	6.7	44	n.d.	0.24	0.30	3.7	4.3	3.9	6.3	1.8	1.2	25	29
4	11.3	2.1	74	91	12.2	11.7	76	71	4.7	4.5	3.7	4.5	76	86	0.87	n.d.	14.8	14.1	13.1	12.0	3.7	3.3	94	96
5	5.3	3.9	17	17	3.8	2.8	22	16	1.3	1.0	4.8	4.7	27	24	0.48	0.32	4.1	3.0	8.1	3.9	1.6	1.0	28	29
6	1.0	1.0	6	7	0.8	0.7	5	5	0.2	0.2	2.2	2.9	11	14	0.07	0.10	0.6	0.7	0.9	1.3	0.5	0.5	3	8
7	2.1	2.5	12	21	1.0	1.8	3	9	0.3	0.5	1.2	2.6	21	22	0.10	0.14	0.6	1.5	0.9	2.0	0.3	0.5	7	13
8	5.6	5.3	35	42	4.2	4.3	19	24	1.2	1.3	3.4	3.5	40	46	0.34	0.29	3.5	3.9	3.3	3.7	1.3	1.3	33	35
9	15.4	15.8	109	74	8.8	10.1	57	60	3.0	3.4	5.0	5.4	75	77	0.47	0.61	9.7	11.2	8.6	10.4	3.2	2.9	70	62
10	2.6	2.6	23	22	1.6	1.7	15	12	0.5	0.5	9.7	5.7	13	10	0.21	0.26	1.6	1.8	2.3	3.4	2.0	1.9	19	14
11	6.3	9.4	60	42	4.1	4.6	31	41	1.6	1.5	4.7	4.6	40	22	0.38	0.40	5.5	5.4	5.3	5.5	2.1	4.8	32	29
12	2.0	2.8	17	26	2.9	2.7	21	29	0.9	0.9	16.1	11.9	34	17	0.25	0.24	2.8	1.7	5.3	6.3	2.8	2.5	16	19
13	1.7	1.3	11	14	1.1	1.2	4	12	0.3	0.3	2.7	5.3	28	8	0.11	0.15	0.8	1.0	3.2	1.5	0.6	0.8	11	1
Média	5.0	4.5	36	34	3.7	3.8	23	25	1.3	1.3	5.2	5.0	36	31	0.30	0.24	4.0	4.0	4.6	4.7	1.7	1.7	28	28
Desvio	4.2	4.1	30	24	3.4	3.4	22	21	1.3	1.3	4.0	2.4	21	25	0.22	0.16	4.1	4.1	3.6	3.4	1.1	1.3	27	26
Min	1.0	1.0	6	7	0.5	0.7	3	5	0.2	0.2	1.2	2.6	11	8	0.07	0.00	0.4	0.7	0.9	1.3	0.3	0.5	1	1
Max.	15.4	15.8	109	91	12.2	11.7	76	71	4.7	4.5	16.1	11.9	76	86	0.87	0.61	14.8	14.1	13.1	12.0	3.7	4.8	94	96

Tabela 2 – Valores de MO (%), silte, argila e areia (%) e P (μmol g<sup>-1</sup>)

pontos	%MO*		%Sil + Arg*		%Areia*		%CaCO <sub>3</sub>		P inorg		P org.		P total	
	I	V	I	V	I	V	I	V	I	V	I	V	I	V
1	3.1	1.0	0.7	0.4	99.3	99.6	2.1	2.7	1.0	1.3	0.0	0.9	1.0	2.2
2	3.0	1.3	0.7	1.7	99.3	98.3	2.0	1.9	2.2	1.2	2.4	0.9	4.6	2.1
3	2.2	8.3	4.1	3.1	95.9	96.9	3.0	2.9	3.7	3.0	0.9	2.3	4.5	5.3
4	11.8	15.4	85.5	86.7	14.5	13.3	7.1	9.8	26.1	26.4	6.4	6.7	32.5	33.1
5	3.5	3.7	12.6	17.2	87.5	82.8	2.6	2.6	2.9	2.1	1.6	1.3	4.5	3.4
6	0.5	0.5	0.0	0.0	100	100	0.0	0.4	1.3	1.3	0.2	0.2	1.5	1.5
7	0.7	2.2	3.5	0.0	96.5	100	4.1	1.2	1.5	2.0	0.6	0.8	2.0	2.7
8	3.2	3.1	18.8	8.4	81.2	91.7	3.4	4.7	3.7	3.2	2.9	2.6	6.6	5.8
9	11.7	10.5	49.5	63.9	50.5	36.1	8.7	9.2	7.8	7.5	9.4	7.6	17.2	15.0
10	2.1	2.7	0.6	0.1	99.4	99.9	1.6	1.7	1.4	1.3	1.6	1.3	3.0	2.6
11	11.2	10.1	20.4	39.6	79.6	60.2	2.9	3.8	4.2	2.8	4.1	2.5	8.3	5.3
12	3.1	5.8	11.5	1.3	88.5	98.7	1.9	4.0	1.2	1.7	2.2	1.5	3.4	3.2
13	0.7	0.6	0.1	0.1	99.9	99.9	1.0	0.9	2.6	1.8	1.5	0.6	4.1	2.4
média	4.4	5.0	16.0	17.1	84.0	82.9	3.1	3.5	4.6	4.3	2.6	2.2	7.2	6.5
desvio	4.2	4.7	25.0	28.5	25.0	28.5	2.4	2.9	6.7	6.9	2.7	2.3	8.7	8.7
min	0.5	0.5	0.0	0.0	14.5	13.3	0.0	0.4	1.0	1.2	0.0	0.2	1.0	1.5
max	11.8	15.4	85.5	86.7	100.0	8.7	9.8	26.1	26.4	9.4	7.6	32.5	33.1	

\*Dados de Braga (2006) e Perretti (2006) I-inverno V- verão

Tabela 3 – Coeficientes de Correlação entre os parâmetros analisados nas amostras de sedimentos (p<0,05)

	%MO	CaCO <sub>3</sub>	Pinorg	Porg	Ptot	As	Br	Co	Cr	Fe(%)	Hf	Rb	Sb	Sc	Th	U	Zn
%MO	1,00	0,85	0,78	0,85	0,84	0,52	0,91	0,91	0,96	0,91	0,26	0,73	0,67	0,91	0,95	0,81	0,89
CaCO <sub>3</sub>	0,85	1,00	0,79	0,97	0,88	0,57	0,96	0,97	0,94	0,96	0,17	0,70	0,65	0,95	0,93	0,64	0,94
Pinorg	0,78	0,79	1,00	0,76	0,99	0,05	0,84	0,85	0,79	0,89	-0,03	0,61	0,97	0,87	0,78	0,45	0,91
Porg	0,85	0,97	0,76	1,00	0,86	0,66	0,96	0,98	0,94	0,96	0,09	0,74	0,59	0,97	0,93	0,62	0,92
Ptot	0,84	0,88	0,99	0,86	1,00	0,22	0,91	0,92	0,87	0,95	-0,00	0,67	0,92	0,94	0,86	0,52	0,96
As	0,52	0,57	0,05	0,66	0,22	1,00	0,54	0,57	0,59	0,49	0,09	0,48	-0,17	0,53	0,54	0,55	0,41
Br	0,91	0,96	0,84	0,96	0,91	0,54	1,00	0,98	0,96	0,98	0,08	0,80	0,71	0,97	0,93	0,64	0,95
Co	0,91	0,97	0,85	0,98	0,92	0,57	0,98	1,00	0,97	1,00	0,08	0,76	0,70	0,99	0,95	0,65	0,97
Cr	0,96	0,94	0,79	0,94	0,87	0,59	0,96	0,97	1,00	0,96	0,25	0,73	0,66	0,96	0,97	0,78	0,92
Fe(%)	0,91	0,96	0,89	0,96	0,95	0,49	0,98	1,00	0,96	1,00	0,08	0,75	0,76	0,99	0,95	0,64	0,98
Hf	0,26	0,17	-0,03	0,09	-0,00	0,09	0,08	0,08	0,25	0,08	1,00	0,08	-0,05	0,01	0,35	0,35	0,03
Rb	0,73	0,70	0,61	0,74	0,67	0,48	0,80	0,76	0,73	0,75	0,08	1,00	0,48	0,75	0,76	0,26	0,75
Sb	0,67	0,65	0,97	0,59	0,92	-0,17	0,71	0,70	0,66	0,76	-0,05	0,48	1,00	0,74	0,65	0,36	0,80
Sc	0,91	0,95	0,87	0,97	0,94	0,53	0,97	0,99	0,96	0,99	0,01	0,75	0,74	1,00	0,93	0,64	0,97
Th	0,95	0,93	0,78	0,93	0,86	0,54	0,93	0,95	0,97	0,95	0,35	0,76	0,65	0,93	1,00	0,71	0,92
U	0,81	0,64	0,45	0,62	0,52	0,55	0,64	0,65	0,78	0,64	0,35	0,26	0,36	0,64	0,71	1,00	0,58
Zn	0,89	0,94	0,91	0,92	0,96	0,41	0,95	0,97	0,92	0,98	0,03	0,75	0,80	0,97	0,92	0,58	1,00