



REATIVIDADE DE METAIS E B (BORO) NO SISTEMA ESTUARINO DE CANANÉIA-IGUAPE (LITORAL SUL DE SÃO PAULO, BRASIL)

Recebido: 01/09/2012

Aprovado: 05/11/2012

¹Vitor Rossi Victor
²Paulo Alves de Lima Ferreira
³Rubens Cesar Lopes Figueira

RESUMO

A reatividade de elementos dissolvidos na coluna de água influencia diretamente no comportamento químico, tóxico, na sua biodisponibilidade, enfim, no seu perfil ambiental em sistemas estuarinos, importantes por serem áreas de grande produtividade biológica e por estarem localizados principalmente em zonas com potenciais impactos antrópicos. Considerando este contexto, o presente trabalho avaliou o comportamento de metais (Ba, Fe, Li, Mn e Zn) e do semimetal B ao longo da mistura estuarina do Sistema Estuarino de Cananéia-Iguape. Como resultados principais, observou-se que B e Li apresentaram comportamento conservativo por não serem reativos, Ba, Fe e Zn apresentaram comportamento não conservativo com remoção em altas salinidades, e Mn apresentou comportamento misto, com adição em baixas salinidades e comportamento aproximadamente conservativo em altas salinidades. Com as informações de reatividade de elementos, pode-se em futuros estudos identificar qual a espécie química dominante em quais níveis de salinidade, assim verificando sua toxicidade e possíveis riscos ambientais na área de estudo.

Palavras-chave: metais, B, reatividade, comportamento, Cananéia-Iguape.

¹ Laboratório de Química da Universidade de São Paulo (LaQIMar-IO-USP), Brasil
Bacharel em Oceanografia pela Universidade de São Paulo (USP).
E-mail: vitor.rossi@usp.br

² Mestrando em Oceanografia Química pela Universidade de São Paulo (USP), Brasil
E-mail: paulo.alves.ferreira@usp.br

³ Doutorado pelo Instituto Oceanográfico da USP, Brasil
Professor do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP), Brasil
E-mail: rfigueira@usp.br



REACTIVITY OF METAL E B (BORO) IN THE ESTUARINE SYSTEM OF CANANÉIA –IGUAPÉ (SOUTH COAST OF SÃO PAULO, BRAZIL)

ABSTRACT

Dissolved elements reactivity in water column directly influences their chemical and toxic behavior, and in their bioavailability, therefore, in their environmental profile in estuarine systems, important for their great biological productivity and location in zones with potential anthropic impacts. In this context, this study evaluated the behavior of metals (Ba, Fe, Li, Mn and Zn) and the semimetal B throughout the estuarine mixture in the Estuarine System of Cananéia-Iguape. It was observed that B

and Li presented conservative behavior as they are not reactive, Ba, Fe and Zn presented not conservative behavior with removal in low salinities, and Mn presented mixed behavior, with addition in low salinities and approximately conservative behavior in high salinities.

Keywords: metals, B, reactivity, behavior, Cananéia-Iguape.

REACTIVIDAD DE LOS METALES E B (BORO) SISTEMA ESTUARINO CANANÉIA-IGUAPE (SUR COSTA DE SÃO PAULO, BRASIL)

RESUMEN

La reactividad de los elementos disueltos en la columna de agua directamente influye en el comportamiento químico, tóxico en su biodisponibilidad, por último, en su perfil ambiental en los sistemas estuarinos son importantes porque son áreas de alta productividad biológica y se encuentran principalmente en áreas con potenciales impactos humanos. Teniendo en cuenta este contexto, el presente estudio se evaluó el comportamiento de los metales (Ba, Fe, Li, Mn y Zn) y B semimetal a lo largo de la mezcla del estuario sistema estuarino Cananéia-Iguape. Como resultado principal, encontramos que B y Li se comportó conservador por no ser reactivo, Ba, Fe y

Zn mostraron conservador no con la eliminación en condiciones de alta salinidad, y Mn mostraron un comportamiento mixto, además de bajas salinidades y el comportamiento de aproximadamente conservador en condiciones de alta salinidad. Con la información de la reactividad de los elementos, puede en futuros estudios que permitan identificar a las especies dominantes química en la que los niveles de salinidad, por lo tanto verificar su toxicidad y los posibles riesgos ambientales en el área de estudio.

Palabras-clave: metales, B, reactividad, comportamiento, Cananéia-Iguape.



1 INTRODUÇÃO

Estuários são áreas altamente importantes do ponto de vista ecológico, em virtude de sua dinâmica, pois apresentam elevados gradientes ambientais onde ocorrem mudanças notáveis na composição da água devido ao processo de mistura da água fluvial com a água do mar e onde processos químicos e biológicos causam adição, remoção ou alteração da concentração dos componentes dissolvidos no sistema, ditando seu destino do continente para o oceano (Fernández et al., 2008; Masson et al., 2011). Desempenham também um importante papel como ambiente costeiro, pois são sistemas de interface oceano-continente, em que processos sedimentológicos, hidrológicos e biogeoquímicos influenciam o transporte e toxicidade dos elementos dissolvidos nos próprios estuários e em corpos de água adjacentes (Masson et al., 2011; Trembley e Gagné, 2009).

Os componentes dissolvidos da água do mar podem apresentar um comportamento conservativo ou não conservativo com base na sua reatividade ambiental. De modo geral, os constituintes maiores da água do mar como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e SO_4^{2-} comportam-se de forma conservativa, ou seja, sofrem pouca variação da concentração ao longo do oceano devido à sua pouca reatividade ou à sua abundância na crosta terrestre; diferentemente destes, há os constituintes que possuem comportamento não conservativo, tais como os íons Br^- , Sr^{2+} , F^- e metais traços como Cu, Co, Fe, Hg, Li, Mn, Ni, Pb, U e Zn, cujas concentrações diferem (Statham, 2012). Outros fatores como evaporação, dissolução, precipitação, congelamento da água e oxidação atuam de uma maneira que aumentam ou diminuem a concentração dos constituintes principais influenciando dessa forma no seu comportamento (Kennish, 2000).

A reatividade de um constituinte do estuário pode ser interpretado traçando uma curva com a mistura do elemento pelo gradiente de salinidade (diagrama de mistura estuarina), e mostra como um constituinte pode ter sua distribuição linear alterada quando se dá a mistura entre as águas fluviais e marinhas no interior do estuário (Wen et al., 1999). O desvio do comportamento gráfico dos elementos em relação à linha de diluição teórica (que representa o comportamento teórico de um elemento para o caso de o mesmo apresentar um comportamento conservativo) pode identificar adição ou remoção dos elementos durante a mistura.



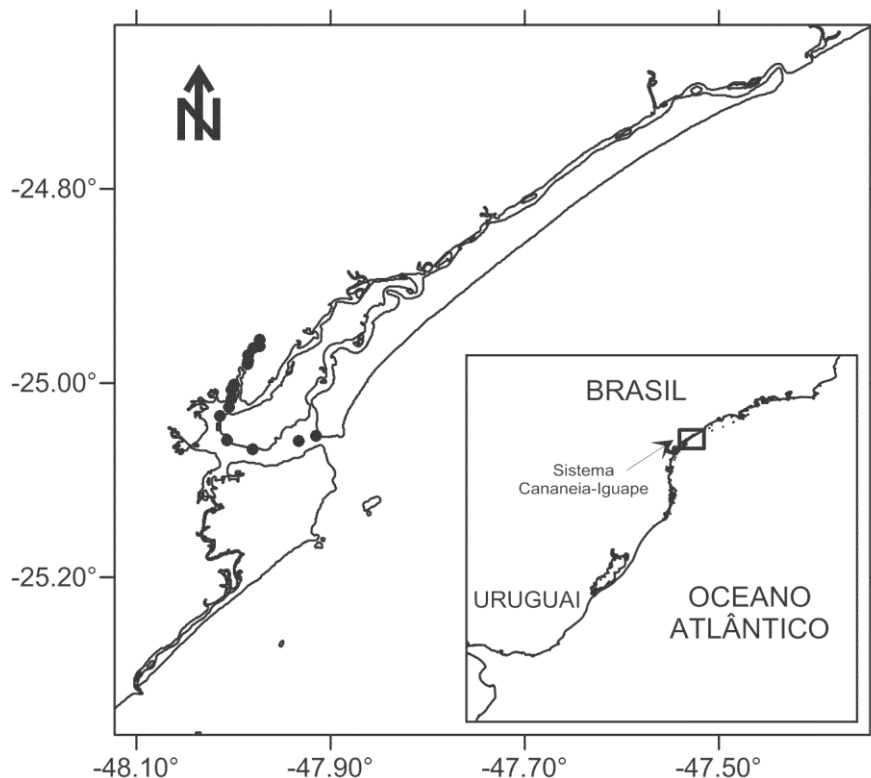
Vários trabalhos avaliaram a reatividade de metais e ametais ao redor do mundo através do diagrama de mistura estuarina, e verificaram que metais como Cr e Cr, Cd, Fe, Mn e Zn (Beck et al., 2010; Campbell e Yeats, 1984; Duinker et al., 1982) apresentam comportamento não conservativo, elementos como B (Liddicoat et al., 1983) e Li (Stoffyn-Egly, 1982) apresentam comportamento conservativo, e elementos como Cu e Ni tem comportamento conservativo ou não conservativo dependendo da geomorfologia e condições ambientais do estuário (Duinker et al., 1982; Windom et al., 1988).

A avaliação da reatividade de elementos, em especial aqueles com possibilidade de contaminação (como Pb e Zn), é relevante no contexto de estudos ambientais e decisões relativas à gestão e sustentabilidade (Hatje et al., 2003), pois a reatividade na coluna de água, resultante das interações dos elementos com o material particulado e matéria orgânica em suspensão, do pH, da salinidade e do oxigênio dissolvido (Takata et al., 2010), é um dos parâmetros que dita em qual compartimento ambiental ele estará presente, em qual espécie química será representativo, o seu nível de toxicidade, qual a sua biodisponibilidade (Wen et al., 2011). A reatividade elementar em colunas de água em estuários ainda carece de estudos científicos para a formação de um banco de dados no Litoral Sul do Estado de São Paulo, onde se localiza o Sistema Estuarino de Cananéia-Iguape.

O Sistema Estuarino de Cananéia-Iguape está localizado entre as latitudes 24°40'S e 25°20'S no Litoral Sul do Estado de São Paulo (Figura 1). Este sistema recebe parte da drenagem do Rio Ribeira de Iguape, o maior entre os rios paulistas que fluem para o Oceano Atlântico. O que determina a circulação geral do sistema, propriedades físico-químicas, processo de mistura e a renovação da água dos estuários são o movimento de maré e as descargas fluviais (Miyao et al., 1986).



Figura 1. Sistema Estuarino de Cananéia-Iguape. Pontos pretos correspondem às estações de coleta.



A bacia de drenagem do sistema restringe-se a uma faixa relativamente pequena ao redor do sistema, com rios de pequeno porte desaguando, a maioria deles no Mar do Cubatão e Baía de Trapandé. A maré observada na Base de Cananeia é do tipo mista, com predominância semidiurna e altura média da maré por volta dos 0,8 m, sendo que na condição de maré de sizígia a altura média está entorno de 1,2 m e de quadratura, de 0,26 m (Mesquita e Harari, 1983).

O estuário de Cananéia pode ser classificado morfológicamente como um estuário construído por barra, formado durante a transgressão marinha com a inundação de vales primitivos, e a formação da barra se dá devido à sedimentação. O sistema é raso com profundidade não superior a 20 - 30m, e as descargas fluviais variam com a estação do ano, podendo transportar grande quantidade de sedimentos em suspensão (Miranda et al., 2002).

Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar a reatividade de elementos metálicos (Ba, Fe, Li, Mn e Zn) e semimetálicos (B) através do estudo do comportamento conservativo e não conservativo destes elementos em diferentes níveis de salinidade das águas do Sistema Estuarino de Cananéia-Iguape.



2 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

A coleta das amostras de água foi realizada em agosto de 2012. Foram coletadas amostras de superfície da coluna de água, desde o Rio Itapitanguí até a Barra de Cananéia, desembocadura do sistema para o oceano (Figura 1). As amostras foram coletadas em frascos de polietileno, e a medida da salinidade foi realizada no momento da coleta com um refratômetro. Posteriormente, as amostras foram filtradas e acidificadas com HNO_3 até $\text{pH} = 1$ e posteriormente armazenadas em frascos plásticos a 4°C .

A análise dos elementos de interesse foi feita por ICP-OES (espectrometria óptica por plasma indutivamente acoplado) (Varian, modelo 710ES). Para cada elemento, foi construída uma curva de calibração com soluções padrão de concentrações conhecidas. O sinal obtido para cada amostra foi comparado com a curva para obtenção da concentração dos elementos. Observou-se, pelos cálculos de desvios padrões relativos (DPR) e erros relativos (ER) como medidas de precisão e exatidão, respectivamente, que há alta precisão (DPR inferiores a 10%) e alta exatidão (ER inferiores a 10%).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A comparação da variação da salinidade, parâmetro conservativo em estuários dependente apenas da mistura estuarina entre as águas interiores (provenientes dos fluxos fluviais) e marinhas, como o gradiente das concentrações de elementos identifica o comportamento deles sob o processo de mistura estuarina. A Figura 2 apresenta os diagramas de mistura estuarina para os elementos analisados. A Tabela 1 apresenta os valores de r de Pearson para os ajustes dos comportamentos dos elementos durante a mistura estuarina.

Tabela 1. Coeficientes de correlação de Pearson (r) ($\alpha = 0,05$) para os ajustes dos comportamentos reais dos elementos no Sistema Estuarino de Cananéia-Iguape.

Elemento	r
B	0,98 ($p < 0,05$)
Ba	0,99 ($p < 0,05$)
Fe	1,00 ($p < 0,05$)
Li	0,97 ($p < 0,05$)
Mn	0,99 ($p < 0,05$)
Zn	0,97 ($p < 0,05$)

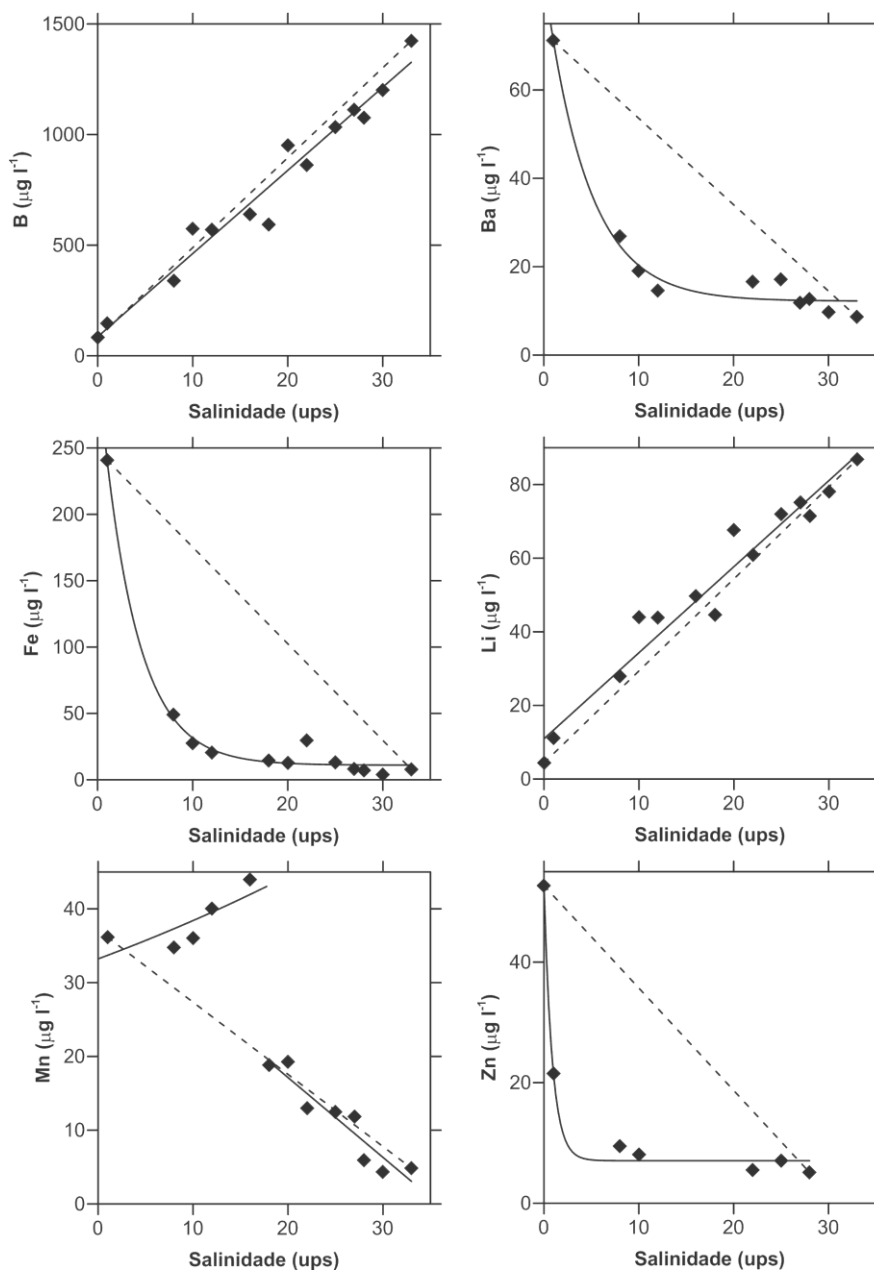


Figura 2. Diagramas de mistura estuarina para metais (Ba, Fe, Li, Mn e Zn) e B (em $\mu\text{g l}^{-1}$) no Sistema Estuarino de Cananéia-Iguape. As curvas tracejadas representam a linha de diluição teórica para os elementos, e as linhas cheias representam os ajustes para os comportamentos reais dos elementos.

Pela Figura 2 percebe-se que tanto B quanto Li apresentam comportamento conservativo, sendo que as águas estuarinas recebem estes elementos das águas marinhas, pois ambos não são elementos reativos na coluna de água e não desempenham papel biológico nos organismos.



Enquanto isso, observou-se que Ba, Fe e Zn são elementos reativos ao longo da mistura estuarina, de comportamento não conservativo com remoção em altas salinidades. Isso é consistente com a química destes elementos. Estes elementos dissolvidos, em águas interiores, estão presentes na forma de complexos orgânicos, espécies quimicamente estáveis. Conforme a salinidade e o pH da água aumentam, ele é continuamente extraído da coluna de água para a fase particulada por floculação e precipitação na forma de óxidos e hidróxidos (Boust, 2006)

Mn foi um elemento com comportamento diferenciado, com reatividade dependente do tipo de água em que está presente, pois na região do Mar do Itapitanguí (de domínio fluvial, com salinidades entre 0 e 15 ups) apresentou comportamento não conservativo, com adição em baixas salinidades, enquanto que na região da Baía de Trapandé (de domínio marinho, com salinidades entre 15 e 33 ups) apresentou comportamento aproximadamente conservativo. Isso se dá por processos de dissolução de carbonatos e desorção em baixas salinidades (Boust, 2006).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo representa um dos poucos trabalhos na literatura sobre a reatividade de metais e semimetais em ambientes da costa brasileira, caracterizando-se, portanto, como de grande relevância no ponto de vista de gestão ambiental. A partir dos diagramas de mistura estuarina dos metais e B, puderam-se observar diferentes graus de salinidade no Sistema Estuarino de Cananéia-Iguape. Analisando-se a reatividade desses elementos, pôde-se verificar que B e Li apresentaram comportamento conservativo para o período amostrado, Ba, Fe e Zn apresentaram comportamento não conservativo, com remoção em altas salinidades (Ba, Fe, Zn), e Mn, comportamento misto, com adição em baixas salinidades e quase conservativo em altas salinidades. Com as informações de reatividade de elementos, pode-se em futuros estudos identificar qual a espécie química dominante em quais níveis de salinidade, assim verificando sua toxicidade e possíveis riscos ambientais na área de estudo.



REFERÊNCIAS

Beck, A. J., Cochran, J. K., Sañudo-Wilhelmy, S. A. (2010). The distribution and speciation of dissolved trace metals in a shallow subterranean estuary. *Marine Chemistry* 121, pp. 145-156.

Boust, D. (2006). Behaviour of iron and manganese in the water column during their transit in the estuary. In: D. Boust, Iron and manganese: Reactivity and recycling (p. 42). Rouen: Seine-Aval.

Campbell, J. A., Yeats, P. A. (1984). Dissolved chromium in the St. Lawrence Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 19, pp. 513-522.

Duinker, J. C., Hillebrand, M. T., Nolting, R. F. (1982). The River Elbe: processes affecting the behaviour of metals and organochlorines during estuarine mixing. *Netherlands Journal of Sea Research*, pp. 141-169.

Fernández, S., Villanueva, U., Arana, A. D., Madariaga, J. M. (2008). Monitoring trace elements (Al, As, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn) in deep and surface waters of the estuary of the Nerbioi-Ibaizabal River (Bay of Biscay, Basque Country). *Journal of Marine Systems* 72, pp. 332-341.

Hatje, V., Payne, T. E., Hill, D. M., McOrist, G., Birch, G. F., Szymczak, R. (2003). Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. *Environmental International* 29, pp. 619-629.

Kennish, M. J. (2000). *Practical handbook of the marine science*. CRC Press.

Liddicoat, M. I., Turner, D. R., Whitefield, M. (1983). Conservative behaviour of boron in the Tamar Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 17, pp. 467-472.



Masson, M., Lanceleur, L., Tercier-Waeber, M., Schäfer, J., Hezard, T., Larrose, A., Blanc, G. (2011). Distribution and reactivity of oxyanions (Sb, As, V, Mo) in the surface freshwater reaches of the Gironde Estuary (France). *Applied Geochemistry* 26, pp. 1222-1230.

Mesquita, A. R., & Harari, J. (1983). Tides and tide gauges of Cananéia and Ubatuba - Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography* 11, pp. 1-14.

Miranda, L. B., Castro, B. M., Kjerfve, B. (2002). Princípios de oceanografia física de estuários. São Paulo: Edusp. 411p. São Paulo: EDUSP.

Miyao, S. Y., Nishihara, L., Sarti, C. C. (1986). Características físicas e químicas do Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape. *Boletim do Instituto Oceanográfico* 34, 23-36.

Statham, P. J. (2012). Nutrients in estuaries - An overview and the potential impacts of climate change. *Science of the Total Environment* 434, pp. 213-227.

Stoffyn-Egly, P. (1982). Conservative behaviour of dissolved lithium in estuarine waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 14, pp. 577-587.

Takata, H., Aono, T., Tagami, K., Uchida, S. (2010). Processes controlling cobalt distribution in two temperate estuaries, Sagami Bay and Wakasa Bay, Japan. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 89, pp. 294-305.

Tremblay, L., Gagné, J. (2009). Organic matter distribution and reactivity in the waters of a large estuarine system. *Marine Chemistry* 116, pp. 1-12.

Wen, L., Shiller, A., Santschi, P. H., Gill, G. (1999). Trace element behavior in Gulf of Mexico estuaries. In: T. S. Bianchi, J. R. Pennock, & R. R. Twilley, *Biogeochemistry of Gulf of Mexico estuaries* (pp. 303-346). Nova Iorque: John Wiley.



Windom, H. I., Smith, R., Rwalinson, C., Hungspreugs, M., Dharmvanij, S., Wattayakorn, J. (1988). Trace metal transport in a tropical estuary. *Marine Chemistry* 24, pp. 293-305.