

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
MICHELLE ALVES DE ABREU

PARTÍCULAS ESFEROIDAIS CARBONOSAS EM TESTEMUNHOS DE SEDIMENTOS NO
ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE, SP

PONTAL DO PARANÁ
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
MICHELLE ALVES DE ABREU

**PARTÍCULAS ESFEROIDAIS CARBONOSAS EM TESTEMUNHOS DE SEDIMENTOS NO
ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE, SP**

Monografia apresentada à disciplina de Estágio Supervisionado I como requisito parcial à conclusão do Curso de Oceanografia com Habilitação em Pesquisa Oceanográfica, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. César de Castro Martins

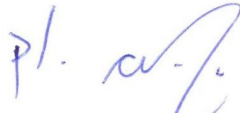
PONTAL DO PARANÁ
2008

TERMO DE APROVAÇÃO

Michelle Alves de Abreu

“PARTÍCULAS ESFEROIDAIS CARBONOSAS EM TESTEMUNHOS DE SEDIMENTOS NO ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE ,SP

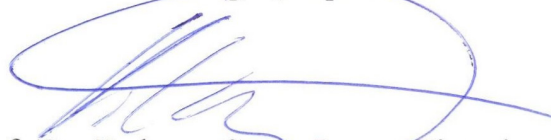
Monografia aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:



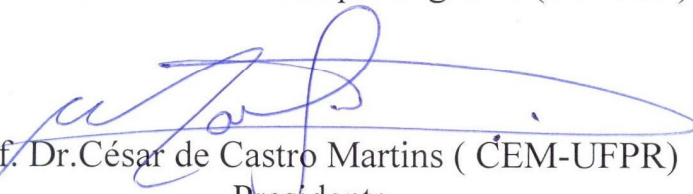
Prof. Dra. Márcia Caruso Bicego (IO-USP)



Dr. Fernando Alvim Veiga (Departamento de Geologia-UFPR)



Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira (IO-USP)



Prof. Dr. César de Castro Martins (CEM-UFPR)
Presidente

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos funcionários e amigos do Centro de Estudos do Mar, sem vocês seria impossível chegar até aqui.

A todos os colegas das turmas de Ciências do Mar dos anos de 2003 e 2004. Por todos os momentos de descontração durante as aulas, fazendo com que estas fossem mais divertidas e principalmente por terem me ajudado a aprender lições que nunca poderiam ter sido aprendidas apenas com os professores.

Aos professores, que a cada aula me faziam ter mais certeza de que eu havia feito a escolha certa.

Ao meu orientador, Prof. Dr. César de Castro Martins, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pela dedicação e disponibilidade em esclarecer todas as dúvidas e por todos os ensinamentos adquiridos na elaboração deste projeto.

Às Profs. Rosalinda Carmela Montone e Márcia Caruso Bicego por cederem as amostras analisadas neste projeto.

Aos membros da banca avaliadora: Márcia Caruso Bicego, Fernando Alvim Veiga e Rubens Cesar Lopes Figueira pelas correções e contribuições a este trabalho.

Aos queridos amigos adquiridos nestes 5 anos, em especial Mylene, Catherine, Paloma, Cris, Sérgio, Livia, Giovanna, Wagner, Carlos e Marco. A amizade e o companheirismo de vocês foram primordiais para que eu chegasse até aqui e certamente, vou querer mantê-los pelo resto de nossas vidas.

A minha família, meus pais José e Odete e irmãos, Luiza, Ozir e Osni, por todo amor e educação que me deram, meus bens mais preciosos, e por apoiarem minhas decisões e acreditarem na minha capacidade de chegar aonde cheguei. Eu amo vocês!

*“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.”
Cora Coralina*

RESUMO

As partículas esféricas carbonosas (SCPs) são indicadoras de processos de queima de combustíveis fósseis. Juntamente com outros tipos de partículas emitidas com os gases durante a combustão, constituem um material denominado *fly ash*. A facilidade, rapidez e baixo custo do método de análise e a intrínseca relação com outros indicadores de poluição justificam sua utilidade na avaliação de atividades antrópicas. O presente estudo teve como objetivos avaliar a concentração dessas partículas em testemunhos de sedimento no sistema estuarino de Santos e São Vicente, local historicamente marcado por intensas atividades humanas e industriais, com a presença de diversas fontes dessas partículas para o sedimento, e associar as variações de concentração de SCPs com eventos de ocupação humana na região. A comparação entre os valores de SCPs e outros parâmetros de análise ambiental como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, carbono orgânico, enxofre total, granulometria e susceptibilidade magnética, estudados previamente, permitiu avaliar a qualidade das SCPs como indicadoras de poluição. Foram coletados quatro testemunhos em três regiões distintas no estuário de Santos: Rio Casqueiro, Largo do Canéu e Largo de Santa Rita em setembro de 2002. As SCPs foram extraídas através de tratamentos ácidos sucessivos e contadas por microscopia óptica. Os valores máximos de SCPs registrados foram iguais a: 25500 gDM⁻¹ (número de partículas por grama de massa seca do sedimento) e 14500 gDM⁻¹ nos testemunhos CQ1 e CQ2, respectivamente; 13800 gDM⁻¹ no testemunho do LSR e 11000 gDM⁻¹ no testemunho LCN. A datação das seções dos testemunhos foi realizada em um estudo prévio através da análise do radionuclídeo ¹³⁷Cs. Com a obtenção de dados geocronológicos foram gerados gráficos dos perfis de distribuição das SCPs em função das datas estimadas. Deste modo foi possível realizar a associação entre a distribuição de SCPs e eventos de ocupação humana na área de estudo. Nos quatro testemunhos analisados, a datação através do radionuclídeo ¹³⁷Cs indicou que os valores máximos de concentração de SCPs localizam-se em seções equivalentes à períodos de intensas atividades industriais e urbanas nas localidades em que as colunas sedimentares foram obtidas. A comparação entre a concentração de SCPs e demais parâmetros analisados previamente através do índice de correlação de Pearson (*r*) revelou que as SCPs obtiveram forte correlação com outros parâmetros indicadores de atividades de queima de combustíveis fósseis (susceptibilidade magnética e PAHs de maior massa molecular). Os maiores valores de *r* foram obtidos na comparação entre SCPs e PAHs de maior massa molecular. Obteve-se *r* = 0,90 no testemunho CQ1; *r* = 0,97 no testemunho CQ2; *r* = 0,84 no testemunho LSR e; No testemunho LCN, não houve correlação significativa (*r* = 0,05). Assim, concluiu-se que as SCPs podem ser utilizadas como indicadores de processos de combustão gerados por atividades antrópicas e no estudo do histórico das atividades humanas na região.

Palavras-chave: SCPs, sedimentos, testemunhos, Estuário de Santos e São Vicente.

ABSTRACT

Spheroidal carbonaceous particles (SCPs) are indicators of processes of burning fossil fuels. Along with other types of particles emitted with the gases during combustion, is a material called fly ash. The ease, speed and low cost method of analysis and the intrinsic relationship with other indicators of pollution justify its usefulness in the evaluation of human activities. This study aimed to evaluate the concentration of particles in sediments of the estuarine system of Santos and Sao Vicente, historically land marked by intense human activities and industrial, with the presence of various sources of particulate matter in the sediment, and associated changes concentration of SCPs with events of human occupation in the region. The comparison between the values of SCPs and other parameters of environmental analysis as polycyclic aromatic hydrocarbons, organic carbon, sulfur, particle size and magnetic susceptibility, studied previously permitted to assess the quality of SCPs as indicators of pollution. Four sediment cores were collected in three distinct regions in the estuary of Santos: Rio Casqueiro, Largo Canel and Largo de Santa Rita in September 2002. The SCPs were extracted by successive acid treatments and counted by light microscopy. The maximum recorded SCPs were equal to: 25500 GDM⁻¹ (number of particles per gram of dry sediment) and 14,500 GDM⁻¹ in cores CQ1 and CQ2, respectively; 13800 GDM⁻¹ in the core LSR and 11000 GDM⁻¹ at LCN. The dating of the cores sections was made in a previous study by analyzing the radionuclide ¹³⁷Cs. By obtaining geochronological data, graphs of the distribution patterns of SCPs according to the estimated dates were generated. Thus it was possible to carry out the association between the distribution of SCPs and events of human occupation in the study area. In the four sediment cores examined, this method of dating indicated that the maximum concentration of SCPs are located in sections equivalent to periods of intense industrial and urban activities in the areas where the sedimentary column were obtained. The comparison between the concentration of SCPs and other parameters in advance through the index of correlation coefficient (r) revealed that the SCPs showed strong correlation with other parameters indicative of human activities that burn fossil fuels (magnetic susceptibility and PAHs of higher molecular weight) . The highest values of r were obtained in the comparison between SCPs and PAHs of higher molecular weight. r = 0.90 in the core CQ1; r = 0.97 in the core CQ2, r = 0.84 in the LSR and no significant correlation for LCN, (r = 0.05). Thus, it was concluded that SCPs can be used as indicators of combustion processes generated by human activities and the study of the history of human activities in the region.

Keywords: SCPs, sediment, cores, Estuary of Santos and Sao Vicente.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	- MODELO CONCEITUAL INTERLIGANDO A DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA DAS PARTÍCULAS <i>FLY ASH</i> AO REGISTRO SEDIMENTAR.....	02
FIGURA 2	- ESTRUTURA DAS SCPS PROVENIENTES DA QUEIMA QUEIMA DE CARVÃO (A) E DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS (B) OBSERVADAS COM AUXÍLIO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA E MICROSCOPIA ÓPTICA, RESPECTIVAMENTE.....	03
FIGURA 3	- ÁREA DE ESTUDO E LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRAIS.....	09
FIGURA 4	- FLUXOGRAMA DAS ETAPAS ENVOLVIDAS NA EXTRAÇÃO DAS SCPS DA MATRIZ SEDIMENTAR.....	16
FIGURA 5	- DISTRIBUIÇÃO VERTICAL DAS SCPS NOS TESTEMUNHOS CQ1, CQ2, LSR E LCN	19
FIGURA 6	- DISTRIBUIÇÃO VERTICAL DE SCPS E SM NOS TESTEMUNHOS CQ1, CQ2, LSR E LCN.....	21
FIGURA 7	- CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE OS VALORES DE CONCENTRAÇÃO DE SCPS E SM NOS TESTEMUNHOS CQ1, CQ2, LSR E LCN.....	23
FIGURA 8	- DISTRIBUIÇÃO VERTICAL DE SCPS E Σ PAHS NOS TESTEMUNHOS CQ1, CQ2, LSR E LCN	24
FIGURA 9	- CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE OS VALORES DE CONCENTRAÇÃO DE SCPS E Σ PAHS NOS TESTEMUNHOS CQ1, CQ2, LSR E LCN.....	25
FIGURA 10	- DISTRIBUIÇÃO VERTICAL DE SCPS E Σ PAHS (4-6 ANÉIS) NOS TESTEMUNHOS CQ1, CQ2, LSR E LCN	26
FIGURA 11	- CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE SCPS E Σ PAHS (4-6 ANÉIS) NOS TESTEMUNHOS CQ1, CQ2, LSR E LCN	28
FIGURA 12	- DISTRIBUIÇÃO VERTICAL DE SCPS E %C NOS TESTEMUNHOS CQ1, CQ2, LSR E LCN	29
FIGURA 13	- CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE OS VALORES DE CONCENTRAÇÃO DE SCPS E %C NOS TESTEMUNHOS CQ1, CQ2, LSR E LCN.....	31

FIGURA 14 - DISTRIBUIÇÃO VERTICAL DAS SCPS E %S NOS TESTEMUNHOS CQ1, CQ2, LSR E LCN	32
FIGURA 15 - CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE OS VALORES DE CONCENTRAÇÃO DE SCPS E %S NOS TESTEMUNHOS CQ1, CQ2, LSR E LCN	34
FIGURA 16 - DISTRIBUIÇÃO VERTICAL DE SCPS E %LAMA NOS TESTEMUNHOS CQ1, CQ2, LSR E LCN	35
FIGURA 17 - CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE OS VALORES DE CONCENTRAÇÃO DE SCPS E %LAMA NOS TESTEMUNHOS CQ1, CQ2, LSR E LCN	37
FIGURA 18 - DISTRIBUIÇÃO DAS SCPS EM FUNÇÃO DAS DATAS ESTIMADAS DAS CAMADAS SEDIMENTARES DOS TESTEMUNHOS CQ1, CQ2, LSR E LCN	38

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS E LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DOS PONTOS DE COLETA NO SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS E SÃO VICENTE.....	14
TABELA 2 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE OS VALORES DE SCPS E OS DEMAIS PARÂMETROS ANALISADOS NOS TESTEMUNHOS COLETADOS	41

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	01
1.1 O QUE SÃO PARTÍCULAS <i>FLY ASH</i> ?.....	01
1.2. HISTÓRICO DE UTILIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS ESFEROIDAIS CARBONOSAS (SCPS).....	03
1.3. RELAÇÃO ENTRE SCPS E OUTROS INDICADORES DE ATIVIDADES HUMANAS.....	04
1.4. VANTAGENS NA UTILIZAÇÃO DE SCPS COMO MARCADORES DE ATIVIDADES ANTRÓPICAS.....	06
1.5. SCPS E SUA IMPORTÂNCIA NOS ESTUDOS DO HISTÓRICO DE ATIVIDADES ANTRÓPICAS.....	06
2. OBJETIVOS.....	08
2.1. OBJETIVO GERAL.....	08
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	08
3. ÁREA DE ESTUDO.....	09
3.1. HISTÓRICO DE OCUPAÇÃO URBANO INDUSTRIAL.....	10
3.2. FONTES ATUAIS DE POLUIÇÃO.....	13
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	14
4.1. AMOSTRAGEM.....	14
4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	15
4.2.1. DETERMINAÇÃO DAS SCPS.....	15
4.2.2. DATAÇÃO DAS COLUNAS SEDIMENTARES.....	17
4.2.3. DETERMINAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (PAHS), SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA (SM), ENXOFRE TOTAL (%S), CARBONO ORGÂNICO (%C) E GRANULOMETRIA (%LAMA).....	18
4.2.4. CÁLCULO DA CORRELAÇÃO ENTRE SCPS E DEMAIS PARÂMETROS ANALISADOS.....	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
5.1. DISTRIBUIÇÃO DE SCPS NOS TESTEMUNHOS.....	19
5.2. CORRELAÇÃO ENTRE SCPS E DEMAIS PARÂMETROS ANALISADOS.....	21
5.2.1. SCPS VS SM.....	21
5.2.2. SCPS VS PAHS.....	23
5.2.3. SCPS VS PAHS DE ORIGEM PIROLÍTICA.....	26
5.2.4. SCPS VS %C.....	29

5.2.5. SCPS VS %S	31
5.2.6. SCPS VS %LAMA	34
5.3. HISTÓRICO DAS ATIVIDADES HUMANAS NO ESTUÁRIO DE SANTOS EM FUNÇÃO DAS SCPS	38
6. CONCLUSÕES	42
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
ANEXO	49

1. INTRODUÇÃO

1.1. O QUE SÃO PARTÍCULAS *FLY ASH*?

A queima de combustíveis fósseis é uma das atividades antrópicas mais importantes desde o início das atividades industriais e urbanas até os dias atuais, de modo que o estudo de indicadores de processos de combustão, em testemunhos, permite traçar o histórico de poluição em uma área a ser estudada.

Combustíveis fósseis são queimados a altas temperaturas para a produção de calor, energia e para a geração de eletricidade. Em temperaturas acima de 1750 °C e a um índice de aquecimento de aproximadamente 10^4 °C.s⁻¹, os grãos pulverizados de combustível são eficientemente queimados (LIGHTMAN & STREET, 1983). Os produtos desta combustão são esferas porosas constituídas principalmente de carbono elementar (GOLDBERG, 1985) e esferas inorgânicas fundidas, formadas a partir do componente mineral do combustível original (RAASK, 1984).

Essas partículas esferoidais carbonosas e o particulado inorgânico são coletivamente conhecidos como *fly ash*, o termo usado para descrever a matéria particulada emitida junto com os gases gerados em processos de combustão.

As partículas *fly ash* têm sido cada vez mais utilizadas em estudos envolvendo os registros históricos das atividades humanas, sendo indicadores de processos de poluição. Consistem em dois tipos:

- a) partículas esferoidais carbonosas (do inglês, *Spheroidal Carbonaceous Particles*, SCPs), formadas basicamente de carbono elementar, e;
- b) esferas inorgânicas (do inglês, *Inorganic Ash Spheres*, IASs), formadas pela inclusão de minerais em partículas geradas em processos de combustão.

As partículas *fly ash* são emitidas na atmosfera durante a queima de combustíveis fósseis e são transportadas através dela até sedimentarem no fundo de lagos ou estuários e, se não ocorrer perturbação, dificilmente são remobilizadas. Desta maneira, a análise de partículas *fly ash* reflete o registro da intensidade da queima de combustíveis fósseis (ROSE, 2001).

Os possíveis caminhos que levam essas partículas ao registro sedimentar são mostrados na figura 1.

Pode-se notar que as partículas *fly ash* carregadas pela chuva, neve ou geada são depositadas em bacias ou lagoas, de onde podem ser transferidas para o solo, para outras bacias, regiões litorâneas ou de grandes profundidades, ou para regiões de estoque temporário formadas por neve ou gelo. Ao sedimentarem, processos de ressuspensão podem transferi-las para a coluna d' água, removendo-as do sedimento.

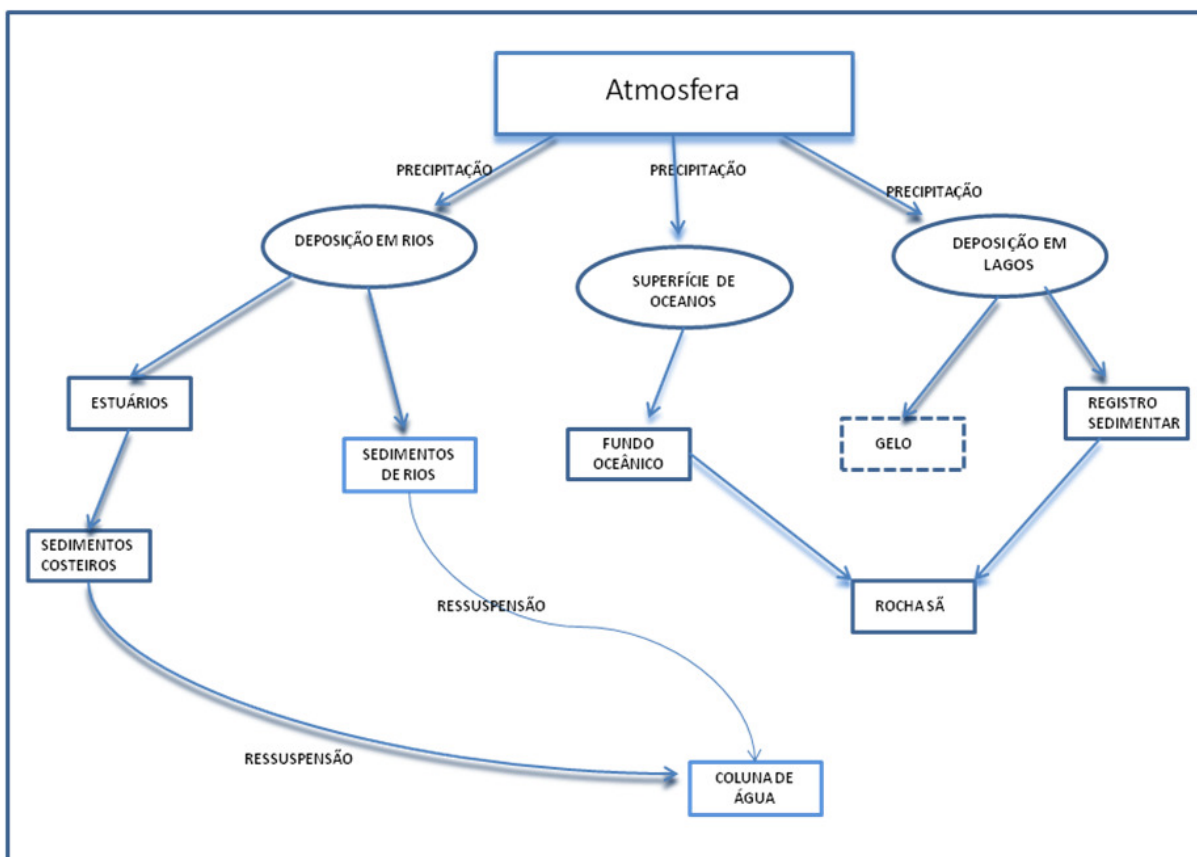


FIGURA 1 - Modelo conceitual interligando a deposição atmosférica das partículas *fly ash* ao registro sedimentar. São mostradas as entradas, saídas e os caminhos por onde as partículas são levadas. A caixa tracejada indica área de estoque temporário.

Embora não prejudiquem diretamente o ambiente, as partículas *fly ash* são associadas a elementos que podem atuar como poluentes-traço, como por exemplo, o enxofre (DEL MONTE *et al.*, 1984), metais pesados (COLES *et al.*, 1979) e poluentes orgânicos persistentes (BROMAN *et al.*, 1990), que podem efetivamente causar dano ecológico. Conseqüentemente, a análise das partículas *fly ash* em sedimentos retirados de áreas sensíveis pode atuar potencialmente como um indicador substituto para esses poluentes mais prejudiciais, especialmente quando estes poluentes não deixam registros confiáveis.

As SCPs (figura 2) podem ser associadas exclusivamente à atividade antrópica, já que fontes naturais destas partículas ainda não foram identificadas. Assim, neste trabalho optamos pelo estudo da SCPs, visto que as esferas inorgânicas podem ser provenientes de fontes naturais, como erupções vulcânicas.

A morfologia e a textura da superfície da partícula, determinadas pelos processos de formação, permitem a identificação do tipo de combustível que originou essa partícula (ROSE *et al.*, 1994).

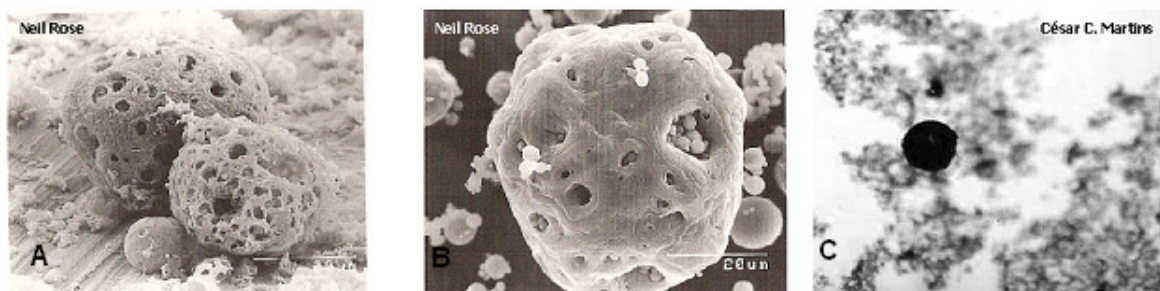


FIGURA 2 - Estrutura das SCPs provenientes da queima do carvão (A), de combustíveis fósseis (B), observadas com o auxílio de um microscópio eletrônico, e SCP observada em um microscópio óptico com aumento de 400 vezes (C). FONTE: Rose (2001), Martins (2007).

As SCPs originadas a partir da combustão de óleo combustível possuem uma complexa estrutura interna, são esferoidais e mais porosas que as SCPs oriundas da queima de carvão, devido à grande emissão de hidrocarbonetos (ROSE, 2001). No Reino Unido, as partículas carbonosas têm sido caracterizadas de acordo com o tipo de combustível (carvão, óleo, turfa) permitindo uma análise dos tipos de combustível usados ao longo do tempo na região estudada.

1.2. HISTÓRICO DA UTILIZAÇÃO DAS SCPS

Historicamente, as SCPs têm sido utilizadas de duas formas principais. Primeiro, para fornecer evidências para a hipótese de deposição ácida no debate sobre a acidificação da água superficial ocorrida na década de 1980, e segundo como uma maneira simples e barata para adicionar dados de geocronologia recente aos testemunhos de sedimento.

Na primeira, o registro sedimentar das SCPs juntamente com outros indicadores de deposição atmosférica (por exemplo, enxofre e metais) corresponde à acidificação que se origina de florações de diatomáceas (ROSE, 2001). Esse trabalho foi realizado no Atlântico, como parte do programa SWAP (Surface Water Acidification Project), na Europa (BATTARBEE & RENBERG, 1990) e na América do Norte no programa PIRLA (Paleoecological Investigation of Recent Lake Acidification) (CHARLES & WHITEHEAD, 1986).

O uso das SCPs na datação de sedimentos foi desenvolvido por Renberg & Wik (1985) na Suécia e tem sido empregado ultimamente na Europa, especialmente no Reino Unido e na Irlanda (ROSE *et al.*, 1995). Como anteriormente mencionado, a estrutura morfológica das SCPs tem sido utilizada na determinação do tipo de combustível que gerou as partículas individuais.

Desta forma, é possível traçar mudanças nas fontes de deposição através do tempo em um local específico (ROSE *et al.*, 1996) e mapear a deposição de material particulado

proveniente de diferentes fontes de combustíveis em uma região com SCPs em sedimentos superficiais (ROSE *et al.*, 1999).

Griffin e Goldberg (1975) foram os pesquisadores pioneiros na descrição da presença de esferas de carbono elementar em sedimentos marinhos costeiros da Califórnia e da Columbia Britânica, sendo os primeiros a extrair e identificar as SCPs em testemunhos de sedimento. Este trabalho resultou em uma classificação baseada na morfologia da partícula e textura da superfície para a determinação do tipo de combustível enquanto Goldberg *et al.*, (1981) mostraram uma comparação entre o perfil sedimentar de concentrações de carbono elementar e perfis de metais traço, fazendo-se supor que a queima de combustíveis fósseis também contribui para o registro de metais no sedimento (ROSE, 2001).

No Reino Unido, Rose (1994) desenvolveu a extração química das SCPs, possibilitando o tratamento simultâneo de um grande número de amostras e também a remoção de frações indesejáveis de sedimento para esta análise.

O método que permite a caracterização das fontes de SCPs foi desenvolvido por Rose *et al.* (1996). Esse método consiste no uso da química elementar de superfície produzida por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) juntamente com a análise morfológica utilizando microscopia eletrônica. A espectroscopia permite identificar os principais componentes químicos presentes no material particulado e as diferentes estruturas externas das partículas oriundas de diferentes fontes podem ser observadas com a ajuda de microscopia eletrônica

1.3. RELAÇÃO ENTRE SCPS E OUTROS INDICADORES DE ATIVIDADES HUMANAS

A distribuição das partículas *fly ash*, em particular das SCPs, é indicadora de processos de queima de combustíveis fósseis, portanto pode apresentar alguma correlação com a susceptibilidade magnética, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e a concentração de enxofre, pois todos estes parâmetros também estão associados à queima de combustíveis fósseis.

São conhecidos vários métodos de estudo que permitem identificar a presença de vestígios de queima de combustíveis fósseis. Entre esses métodos destaca-se a determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs).

Os PAHs são compostos químicos que apresentam em sua estrutura química pelo menos dois anéis aromáticos, sendo o naftaleno, o composto mais simples deste grupo. Os anéis aromáticos podem estar ou não substituídos por cadeias alifáticas.

Os PAHs prevalecem nos sedimentos de estuários onde intensas atividades humanas são desenvolvidas. Esses compostos podem ser sintetizados por algumas bactérias, plantas ou fungos, no entanto derivam principalmente de fontes antropogênicas,

incluindo a queima de combustíveis fósseis (FERNÁNDEZ *et al.*, 2001), o transporte de longo alcance dos PAHs adsorvidos no material particulado, a drenagem urbana da abrasão de asfalto e pneus automotivos, emissões veiculares e derrames de petróleo e sub-produtos que contêm complexas misturas de PAHs (YUNKER & MACDONALD, 2004).

Embora o estudo destes compostos seja bastante difundido, a aplicabilidade desses indicadores em estudos de poluição ainda é limitada quando se detém um número elevado de amostras, pois a extração desses componentes da matriz é laboriosa e cara.

No presente estudo optou-se pela comparação dos seguintes parâmetros de avaliação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com dados de SCPs:

- Σ -PAHs: corresponde a soma das concentrações de 44 compostos quantificados e não inclui a concentração do perileno, visto que este composto pode estar associado a fontes naturais (MARTINS, 2005).
- Σ -PAHs (4 – 6 anéis): corresponde a soma dos PAHs mais pesados (ou seja, de maior massa molecular). Compreende os 11 compostos que são associados prioritariamente com a queima de combustíveis fósseis e processos diversos de combustão quando há evidências destes eventos (YUNKER *et al.*, 2002).

Outro método que pode ser usado na identificação de poluição antropogênica é a susceptibilidade magnética. A assinatura magnética da queima de combustíveis está associada à formação de magnetita que se junta ao material particulado, chegando ao sedimento marinho, enriquecendo-o magneticamente (MARTINS *et al.*, 2007).

A susceptibilidade magnética tem sido utilizada com sucesso na detecção das atividades antrópicas causadas por queima de carvão ou combustíveis fósseis (KAPICKA *et al.*, 2000), poeira metalúrgica e particulados urbanos (MUXWORTHY *et al.*, 2001). A oxidação durante a combustão de material que contém uma quantidade relativamente grande de ferro, metais pesados (como Pb, Cu e Zn) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, explica a forte correlação entre a distribuição de partículas magnéticas e poluentes relacionados à combustão nas proximidades de regiões industriais (MORRIS *et al.*, 1995). Porém, a ambigüidade quanto à origem dos metais magnéticos (natural ou antrópico) limita a utilização da susceptibilidade magnética como um indicador conclusivo.

O enxofre é um elemento liberado em processos de combustão, sendo transportado através da atmosfera e, diretamente associado à queima de combustíveis fósseis. No entanto, a utilização do enxofre total como único parâmetro para se analisar a extensão da poluição por combustíveis fósseis pode ser duvidosa, pois existem muitas fontes naturais deste elemento.

Considerando todas as vantagens e desvantagens associadas aos parâmetros descritos anteriormente, pode-se dizer que as SCPs surgem como alternativa para o estudo da extensão espacial e temporal da contaminação de certa região por poluentes aerotransportados, como enxofre, metais magnéticos e PAHs.

Neste sentido, a utilização das SCPs auxilia no esclarecimento de possíveis dúvidas e juntamente com os demais parâmetros descritos possibilita uma avaliação precisa das atividades antrópicas associadas à queima de combustíveis fósseis.

1.4. VANTAGENS NA UTILIZAÇÃO DE SCPS COMO MARCADORES DE ATIVIDADES ANTRÓPICAS

As partículas esféricas carbonosas (SCPs) são originadas exclusivamente a partir da atividade antrópica. Por serem partículas quimicamente estáveis, não sofrem alterações pós-depositivas e degradação, guardando assim o registro de sua introdução (ROSE, 2001).

Além disso, o método de extração das SCPs das matrizes sedimentares é relativamente barato e simples, já que estas partículas podem ser identificadas e contadas utilizando um microscópio de luz com aumento de 400 vezes. Esta identificação está sujeita a pouca ambigüidade de modo que em um curto espaço de tempo é possível gerar perfis de SCPs com alto grau de confiança (ROSE, 1994).

Não há indícios de que SCPs sejam móveis na coluna sedimentar (exceto nas camadas superficiais) ou que estas partículas sejam degradadas com o tempo. Ainda, devido à especificidade com a fonte de origem destas partículas (atividades antrópicas), o registro de SCPs em uma coluna sedimentar torna-se um dos caminhos para datar o início das atividades industriais (ROSE *et al.*, 1995).

Como a identificação é feita partícula por partícula, os erros envolvidos nas contagens são relativamente baixos e constantes (< 10 %), principalmente quando há baixas concentrações de SCPs, não comprometendo a identificação de eventos nos perfis de distribuição (ROSE *et al.*, 1995).

1.5. SCPS E SUA IMPORTÂNCIA NOS ESTUDOS DO HISTÓRICO DE ATIVIDADES ANTRÓPICAS

A maioria dos estudos que utilizam perfis de concentração de SCPs para a obtenção de um registro das atividades industriais e urbanas se concentra no Hemisfério Norte utilizando SCPs, para traçar o histórico das atividades antrópicas. Estas partículas fornecem um registro histórico da deposição de poluentes atmosféricos, sendo que as camadas de

sedimento mais profundas equivalem aos registros mais antigos. Os perfis de concentração de SCPs são robustos, replicáveis e característicos de suas regiões de tal maneira que as principais características do perfil (início da detecção, rápido aumento, pico da concentração e subsequente declínio) podem ser utilizadas na datação de sedimentos fornecendo informações de suporte para técnicas mais usuais como a cronologia por radionuclídeos. Grande parte destes estudos foi realizada em lagos na Europa sendo que o registro sedimentar destas partículas é excepcionalmente consistente. Uma vez que o registro de SCPs de uma região foi estabelecido usando testemunhos apuradamente datados através de técnicas radiométricas, os perfis de SCPs podem ser usados para determinar datas em outros locais desta região (ROSE & APPLEBY, 2005) .

Os perfis de distribuição destas partículas em colunas sedimentares do Hemisfério Norte mostraram que o início da detecção ocorreu em sedimentos depositados na metade do século 19, como consequência da queima de carvão com a Revolução Industrial. Em seguida, nota-se um aumento fixo na concentração e um aumento mais significativo após a Segunda Guerra Mundial com o consumo elevado de óleos combustíveis. Um pico de alta concentração ocorre por volta de 1970 e em seguida, ocorre um declínio como consequência da crise do petróleo. (ROSE *et al.*, 1995).

A diminuição de SCPs em trechos de colunas sedimentares está diretamente relacionada com a diminuição do aporte de material particulado antrópico lançado no ambiente. A redução no consumo de combustíveis fósseis, e conseqüentemente, na combustão, assim como medidas de melhoria na retenção de gases e material particulado através de sistemas de filtros mais eficientes são fatores que tem sido verificados em perfis de SCPs de colunas sedimentares (ROSE *et al.*, 2003).

Poucos estudos envolvendo as SCPs foram realizados na costa brasileira. Em particular, o Estuário de Santos e São Vicente, SP, apresenta um histórico de mais de 100 anos de atividades antrópicas, passando pela criação do Porto de Santos, implantação do Pólo Industrial de Cubatão e melhoria da qualidade ambiental nas últimas décadas. Assim, a determinação das SCPs em colunas sedimentares desta região contribuirá para mostrar como evoluíram as atividades humanas nesta região, acrescentando dados inéditos a cerca de um indicador de poluição pouco empregado no Brasil.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste projeto consistiu na determinação da distribuição temporal das partículas esferoidais carbonosas (SCPs), a fim de descrever o histórico das atividades antrópicas, representadas pela queima de combustíveis fósseis em colunas sedimentares do Estuário de Santos e São Vicente, SP.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Foram objetivos específicos deste trabalho:

- Determinar a concentração de SCPs em testemunhos de sedimentos marinhos do Estuário de Santos e São Vicente, SP.
- Correlacionar a concentração de SCPs com outros indicadores de processos de combustão como a susceptibilidade magnética, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e o enxofre total.
- Traçar o histórico das atividades antrópicas no estuário santista associando as variações de concentração das SCPs com eventos de ocupação humana na região.

Deste modo, o presente estudo, buscou testar as seguintes hipóteses:

1º) se a concentração de SCPs possui boa correlação com outros indicadores de processos de combustão como a susceptibilidade magnética, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e o enxofre total, então essas partículas poderiam ser utilizadas como indicadoras de poluição antropogênica;

2º) se as SCPs podem ser utilizadas como indicadoras de eventos de ocupação urbana, então é possível traçar o histórico de atividades antrópicas em uma determinada região.

3. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo corresponde ao Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, localizado na porção central do Litoral do Estado de São Paulo, entre as latitudes de $23,90^{\circ}$ S e $24,00^{\circ}$ S e as longitudes de $46,30^{\circ}$ W e $46,50^{\circ}$ W, fazendo parte da região denominada Baixada Santista. O mapa da região estudada juntamente com as principais fontes de poluição do local é ilustrado na figura 3.

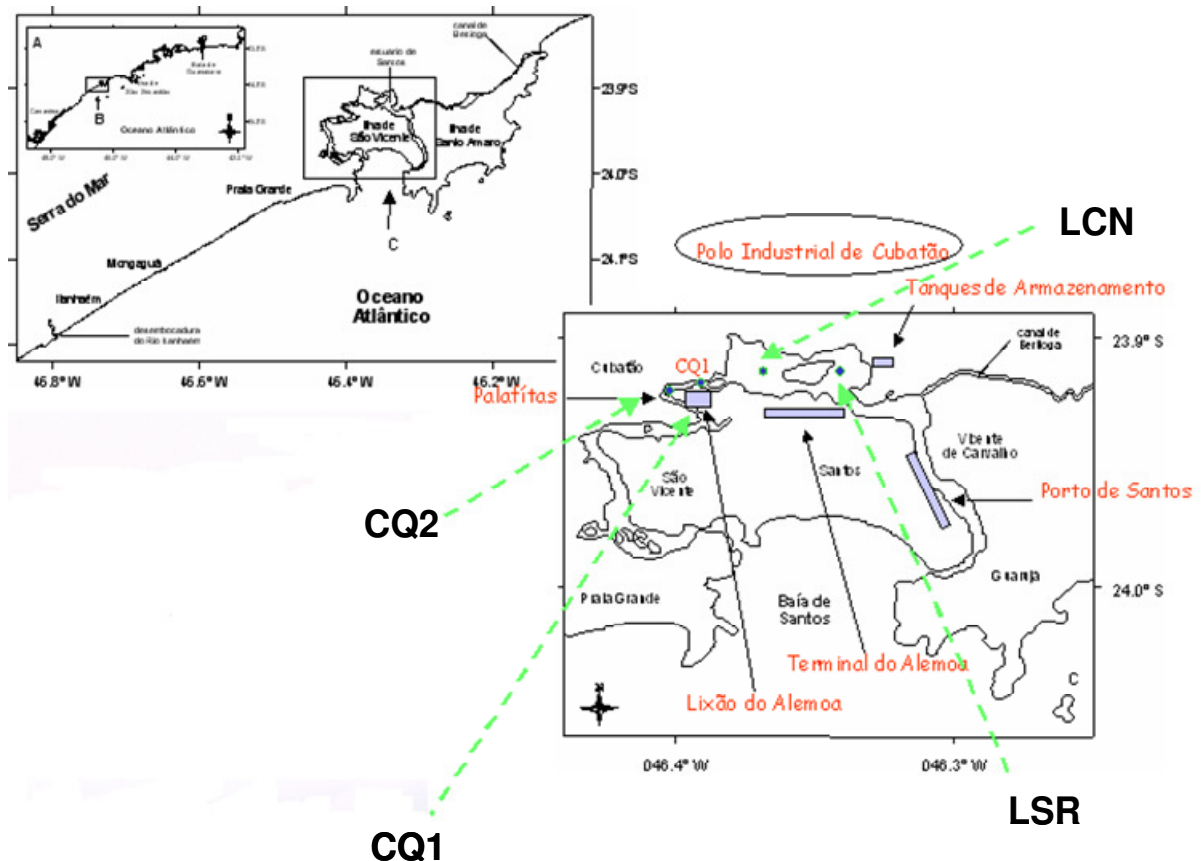


FIGURA 3 - Área de estudo e pontos de coleta. Os mapas A e B mostram a localização do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente no litoral do Estado de São Paulo, enquanto o mapa C indica os pontos de coleta juntamente com as principais fontes de poluição. FONTE: Martins (2005).

A Baixada Santista apresenta características climáticas e geomorfológicas peculiares, constituindo um ambiente de transição entre as porções norte e sul do Litoral do Estado de São Paulo, conferindo à região uma grande complexidade paisagística composta por vários “habitats”, caracterizados pelos diferentes tipos de vegetação que nele ocorrem: a zona de litoral arenoso, a zona dos brejos de água doce, a zona de mangue, e as zonas dos morros e das escarpas da serra do mar. (CETESB, 1978).

A localização da Baixada, entre as escarpas da Serra do Mar e o Oceano Atlântico, é um fator determinante na caracterização climática e geográfica da região. A Serra do Mar atua como barreira natural em relação à circulação atmosférica e a ocupação antropogênica, influenciando ainda a bacia hidrográfica local (FÚLFARO & PONÇANO, 1976).

Ao longo do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, notam-se vastas extensões de manguezais estabelecidos sobre um solo lamo-arenoso, atuando como filtro biológico e elo entre o estuário e o ecossistema marinho. Este tipo de vegetação apresenta extrema importância, pois cobre cerca de 100 km², excluindo-se as zonas devastadas (CETESB, 1978).

O Estuário Santista é uma região de grande equilíbrio no que se refere à sedimentação, onde taxas elevadas ocorrem apenas localmente, destacando-se as extremidades sul dos canais de São Vicente e do Porto, junto à desembocadura da baía, o Canal de Bertioga e o Largo do Canéu (FÚLFARO & PONÇANO, 1976).

Em relação à circulação, o Sistema Estuarino de Santos e São Vicente é constituído por quatro compartimentos, determinados em função do padrão de circulação existente: Baía de Santos, Canal de Santos, Canal de São Vicente e Canal de Bertioga. A onda de maré é semidiurna e se propaga simultaneamente pelos canais de Santos e São Vicente e de Bertioga, ocorrendo uma variação extrema de cerca de 3 m. No entanto, as amplitudes médias variam entre 27 cm na quadratura e 123 cm na sizígia (HARARI *et al.*, 1990).

3.1. HISTÓRICO DA OCUPAÇÃO URBANO-INDUSTRIAL

A ocupação de espaço nas regiões costeiras constitui problemática de difícil solução, devido à complexidade de sua natureza. A rápida ocupação desordenada da Baixada Santista, motivada pelo desenvolvimento econômico e potencializada por diferentes atividades turísticas, nessas últimas cinco décadas, resultou no desperdício de solo e recursos afetando os ecossistemas da área (IPRS, 2006).

A história da região se associa ao início da colonização brasileira. Fundada em 1532, por Martim Afonso de Sousa, São Vicente é o mais antigo município do País. Santos já era seu porto, por volta da metade do século XVI. Até o século XIX a região teve crescimento reduzido, mas o fortalecimento da cultura cafeeira levou a uma expansão intensa, graças ao aumento das atividades portuárias (CETESB, 1978).

A partir disso e da construção da Estrada de Ferro Santos–Jundiaí, em 1867, a região começou a ganhar seus contornos atuais, desenvolvendo um parque industrial importante baseado principalmente em Cubatão – consolidado a partir da década de 1950, com a inauguração da Companhia Siderúrgica Paulista (Cosipa), em 1953, e da Refinaria Presidente Bernardes, a primeira do País, em 1955 (CETESB, 1978).

Outro elemento de relevância, esse presente em todos os municípios da área, tem sido o turismo, muito auxiliado pela proximidade da capital paulista. O moderno complexo rodoviário Imigrantes–Anchieta facilita o transporte entre o planalto e o litoral (IPRS, 2006).

O desenvolvimento do Parque Industrial de Cubatão a partir da década de 50, com a implantação de diversas indústrias siderúrgicas, petroquímicas e de fertilizantes, motivadas pela existência de uma desenvolvida infraestrutura de transporte rodoviário, ferroviário e portuário e a disponibilidade local de água e energia elétrica em meio aos canais estuarinos e manguezais da Baixada Santista, motivou a ocupação humana de maneira rápida e desordenada (FUKUMOTO, 2007).

Neste mesmo período se deu a expansão do Porto de Santos, inaugurado em 1892. A ampliação do porto gerou desmatamento de vastas áreas de manguezais nas margens do estuário, a aceleração dos processos de remoção dos solos em virtude da construção de ferrovias, rodovias e núcleos habitacionais e a eliminação de vegetação pela terraplanagem excessiva em áreas de planície costeira. Com a ampliação do porto também passaram a ocorrer dragagens contínuas do leito do estuário, a fim de possibilitar o acesso de embarcações de alta tonelagem ao porto, no entanto a atividade foi embargada em dezembro de 1997 pela CETESB, por se desconhecer a extensão da contaminação dos sedimentos e as conseqüências da movimentação desse material (CETESB, 2001).

Estima-se que 97% dos resíduos gerados pelas atividades portuárias não têm destino adequado, sendo parte lançada no mar e parte incinerada sob condições precárias. Existem, também, os riscos potenciais nas áreas destinadas a movimentação e armazenagem, como fertilizantes, granéis sólidos e líquidos, inflamáveis corrosivos e tóxicos, nos cais de Saboó, Alemoa e Ilha Barnabé. As operações de limpeza de tanques, lavagens de porões, despejos de navios atracados no porto e as perdas de substâncias nas operações de carga e descarga também contaminam as águas (CETESB, 1985).

A inauguração da Rodovia dos Imigrantes impulsionou o turismo na região gerando especulação imobiliária nas áreas consideradas privilegiadas. Deste modo intensificou-se a ocupação de áreas consideradas pouco privilegiadas como as margens dos canais estuarinos, mangues aterrados e áreas de encostas, contribuindo para agravar os problemas já existentes de uso e ocupação do solo da região (ABESSA, 2002).

O crescimento populacional acarretou um aumento da geração de lixo. Os resíduos produzidos passaram a ser depositados a céu aberto no Bairro do Alemoa, localizado na cidade de Santos. O bairro passou a ser conhecido como Lixão do Alemoa. Devido ao estado de saturação deste, uma decisão judicial proibiu o descarte de lixo na região no ano de 2002, porém a Prefeitura de Santos o reativou no ano seguinte (MARTINS, 2005).

Os poluentes industriais, juntamente com os resíduos e esgotos do Porto de Santos e das cidades da região, provocaram um grave quadro de poluição ambiental com

significativos reflexos na área social e de saúde pública. Esse cenário foi agravado, ainda, pela disposição de resíduos sólidos industriais e domésticos em locais impróprios, além dos freqüentes acidentes com derramamentos de óleo e outras substâncias tóxicas nos cursos d'água (CETESB, 2001)

O desconhecimento dos danos que as atividades industriais realizadas na região poderiam causar à natureza foi uma das justificativas para a falta de planejamento na adoção de medidas de controle ambiental. Além disso, ainda não havia legislações específicas para a área ambiental.

A poluição generalizada nos diversos compartimentos dos ecossistemas locais levou a cidade de Cubatão a ser considerada uma das mais poluídas do mundo, sendo conhecida como "Vale da Morte" (MARTINS, 2005).

Em 1984, através da parceria entre a administração municipal, a Companhia de Água do Estado de São Paulo (CETESB), as indústrias e a comunidade, iniciou-se um rígido programa de despoluição ambiental. A CETESB iniciou um plano de recuperação do meio ambiente, submetendo as indústrias a um rígido cronograma de controle das 320 fontes poluidoras identificadas.

Em dois anos do programa constatou-se a redução das emissões de material particulado para menos da metade. O levantamento inicial indicava que as indústrias lançavam diariamente 236,6 toneladas diárias de poeira na atmosfera. Esse número caiu para 126,4 toneladas diárias dois anos depois. No mesmo período, das 320 fontes de poluição levantadas, 170 haviam sido controladas. No entanto, a região permanecia impactada devido às altas concentrações de metais pesados e compostos organoclorados presentes na água, nos sedimentos e organismos aquáticos (CETESB, 1990a).

Depois de 25 anos do início do programa de recuperação ambiental que somou mais de US\$ 1 bilhão em investimentos, um levantamento recomendado pelo Centro das Indústrias do Estado de São Paulo (CIESP) em 2008 relevou que a quantidade de fumaça e poeira emitida pelas empresas do pólo industrial de Cubatão, na Baixada Santista (SP), diminuiu 98,9% desde 1983, mesmo com a produção crescendo 39% nos últimos dez anos. O mesmo estudo revelou que a emissão de amônia diminuiu 99,4% no período, de 3.489 para 20 toneladas por ano e que a quantidade de hidrocarbonetos despejados anualmente caiu 95,7%, de 32.804 toneladas para 1.300 (Revista Cidades do Brasil, 2000).

O levantamento revelou que o consumo de energia caiu 23% e a "recirculação" da água no processo produtivo aumentou 65%, tornando possível redução de 28,3% na captação e 32,4% no lançamento de efluentes líquidos. Desde o início do programa, as 54 empresas dos segmentos químico, petroquímico, siderúrgico e de fertilizantes, além de prestadores de serviços do pólo, reduziram em 89% a destinação de resíduos para aterro ou

incineração, com a aplicação de "reutilização" e da reciclagem aumentando em 19% (LIMA, 2008).

Embora tenha ocorrido uma sensível melhora na qualidade da água, uma recuperação substancial dos manguezais e o aumento da diversidade de aves aquáticas, levantamentos recentes (1997 e 1998) apontam a persistência de problemas de acumulação de poluentes nos sedimentos, que são potencialmente disponíveis à biota aquática. Além disso, o controle de poluentes não foi suficiente para melhorar a qualidade do ar respirado na cidade, que continua saturado (CETESB, 2001).

3.2. FONTES ATUAIS DE POLUIÇÃO

O Sistema Estuarino de Santos é hoje uma das regiões mais críticas quanto à contaminação dos ecossistemas aquáticos (ABESSA, 2002).

As atuais fontes potenciais de poluição existentes na região incluem terminais portuários, lixões, aterros sanitários, áreas contaminadas pela disposição inadequada de resíduos tóxicos, estações de tratamento de águas e esgotos, contribuições difusas e lançamentos *in natura* de esgotos em canais e rios (IPRS, 2006).

A poluição atmosférica é problema, basicamente, em Cubatão. O município tem cerca de 260 fontes poluidoras, como indústrias químicas / petroquímicas, fábricas de fertilizantes, gesso, cimento, papel e uma siderúrgica. Mesmo com um controle mais severo, a emissão de partículas inaláveis e em suspensão segue acima do índice desejável (IPRS, 2006).

Quanto à disposição de resíduos sólidos, apenas Itanhaém e Mongaguá apresentam problemas. Já em relação à carga orgânica doméstica, há um desnível acentuado: enquanto Santos faz 98% da coleta e 100% do tratamento, Itanhaém e Mongaguá não passam de 11% e 81%, respectivamente (IPRS, 2006).

O Porto de Santos, localizado na porção leste do Estuário Santista, é o maior porto do Brasil em termos de carga e descarga, movimentando cerca de 35 milhões de toneladas (50 % do total do país). As atividades desenvolvidas nas docas e adjacências são fontes importantes de contaminantes, devido ao lançamento de petróleo e seus derivados na água, a introdução de substâncias poluidoras decorrentes das tintas dos cascos de navios e pela produção de lixo e esgotos das docas e dos navios (CETESB, 2001).

O tráfego constante de embarcações, as operações de limpeza de tanques, a lavagem de porões, os despejos de navios atracados no porto e a perda de substâncias nas operações de carga e descarga também são fontes significativas de poluição (MARTINS, 2005).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. AMOSTRAGEM

A coleta foi efetivada em quatro pontos dentro do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente (figura 3). A tabela 1 fornece a exata localização e características desses pontos, justificando a escolha destes locais de amostragem. A proximidade com fontes potenciais de poluição foi um dos fatores que contribuíram para a escolha dos pontos de coleta.

TABELA 1 - Características e localização geográfica dos pontos de coleta no Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP. FONTE: Martins (2005).

Estação (nome)	CQ1 (Rio Casqueiro – ponto 1)
Latitude	23° 55,142' S
Longitude	46° 23,663' W
Testemunho	227 cm
Características	Área localizada no sopé do morro que abriga o “Lixão” do Alemoa. A presença de lixo e a percolação de líquidos nas margens do Rio Casqueiro são comuns, e aumentam sensivelmente após períodos de chuva.
Estação (nome)	CQ2 (Rio Casqueiro - ponto 2)
Latitude	23° 55,346' S
Longitude	46° 24,186' W
Testemunho	249 cm
Características	Área de ocupação humana irregular composta por palafitas, onde ocorre lançamento de esgoto não tratado. Recebe influência do pólo Industrial de Cubatão devido aos inúmeros rios de pequeno porte que desembocam na região, e do “Lixão” do Alemoa.
Estação (nome)	LSR (Largo de Santa Rita)
Latitude	23° 54,987' S
Longitude	46° 19,786' W
Testemunho	232 cm
Características	Área de mangue, próxima a tanques de estocagem de produtos químicos e ao Terminal Petrolífero de Carga e Descarga do Alemoa
Estação (nome)	LCN (Largo do Canéu)
Latitude	23° 54,735' S
Longitude	46° 21,686' W
Testemunho	283 cm
Características	Área de mangue, próxima ao Terminal Petrolífero do Alemoa (sul). Este local recebe material terrígeno proveniente do Pólo Industrial de Cubatão (ao norte) devido à proximidade com o Canal de Piaçaguera (área de trajeto de navios desde o Porto de Santos até indústrias como a COSIPA).

No estudo do histórico da poluição, faz-se necessário obter colunas sedimentares onde as múltiplas camadas de sedimentos fornecem informações sobre o período no qual este material foi depositado.

As amostras utilizadas neste trabalho são as mesmas analisadas no projeto “*Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP : um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho*” (FAPESP 01/10704-8). Informações mais detalhadas sobre a etapa de coleta podem ser acessadas na tese de doutorado de Martins, 2005.

A coleta dos testemunhos foi feita pela técnica de testemunhagem por vibração na qual um tubo de 3,0 m de altura e 10 cm de diâmetro é segurado por uma cinta metálica no seu topo. Tal cinta é conectada a um motor e, por vibração, o tubo é introduzido no fundo marinho até encontrar uma barreira suficientemente maciça que impossibilite a penetração do tubo (MARTINS, 2005).

A escolha das seções para a análise de SCPs foi feita com base no perfil de distribuição de PAHs (4-6 anéis) obtido por Martins, (2005). Estes compostos possuem os mesmos tipos de fontes que as SCPs, desse modo parte-se da hipótese de que existe maior probabilidade de se obter SCPs onde a concentração de PAHs de maior massa molecular é mais elevada.

4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1. Determinação das SCPs

O procedimento adotado para a extração das partículas é baseado no método desenvolvido por Rose (1994). Esta etapa do procedimento foi realizada nos laboratórios de Geoquímica e Poluição Marinha do Centro de Estudos do Mar, da Universidade Federal do Paraná.

Das amostras selecionadas, separa-se 0,1-0,2g de sedimento seco e acondiciona-se em tubos de polipropileno de 12 mL. A cada tubo, adiciona-se 1,5mL de ácido nítrico concentrado. Os tubos são cobertos e deixados em um lugar seguro por 12 horas. Isso permite que qualquer material orgânico reativo seja removido antes do aquecimento e evita perda de qualquer amostra por reação excessiva quando se aquece mais tarde.

No segundo dia da análise, adiciona-se mais 1,5 mL de ácido nítrico concentrado a cada tubo. Os tubos são mantidos em banho-maria por duas horas à temperatura de 80°C. Após os tubos serem removidos do banho-maria, eles são preenchidos com água destilada e centrifugados a 1500 rpm por 5 minutos.

O próximo passo consiste na adição de 3 mL de ácido hidrófluorídrico 40% a cada tubo, retornando-os ao banho-maria por duas horas à 80°C. Os tubos são centrifugados por 5 minutos a 1500 rpm. Nesta etapa são removidos os silicatos presentes nas amostras.

No terceiro dia, as amostras são tratadas com 3 mL de ácido clorídrico 6 mol.L⁻¹. Em seguida, os tubos são colocados em banho-maria por 2 horas a 80°C. Depois de removidos do banho-maria, os tubos são preenchidos com água destilada e centrifugados a 1500 rpm por 5 minutos, sendo esta operação repetida por mais duas vezes. O ácido clorídrico irá remover o carbonato das amostras.

Um frasco de 10 mL com uma tampa hermética para cada amostra é utilizado para o acondicionamento de cada uma delas. Determina-se por pesagem em balança analítica a massa do frasco vazio ('VE').

O resíduo da amostra resultante dos múltiplos tratamentos ácidos é transferido para esses frascos e novamente pesado, obtendo-se a massa do frasco + amostra ('VS').

De cada amostra, denominada "solução" de sedimento, retira-se uma ou duas gotas com pipeta descartável, dispendo-as sobre placas esféricas de vidro. As amostras são aquecidas em uma chapa metálica para evaporação da água.

Os frascos com as amostras são novamente pesados e o peso do frasco corresponde ao valor da sub-amostragem ('Vsub').

Após a evaporação da água, as amostras são fixadas em lâminas de vidro com cola *Naphrax*. A figura 4 mostra um fluxograma resumindo das etapas envolvidas na extração das SCPs da matriz sedimentar.

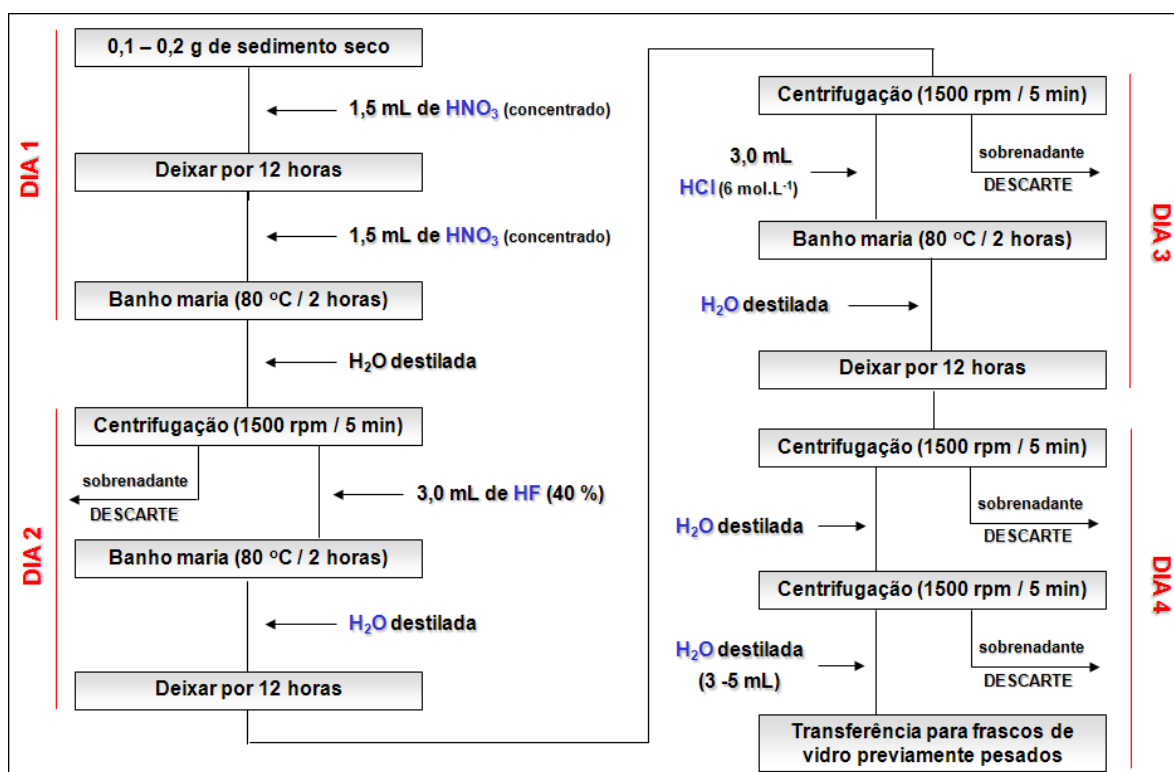


FIGURA 4 - Fluxograma das etapas envolvidas na extração de SCPs da matriz sedimentar.

As SCPs presentes nas lâminas de vidro são contadas utilizando-se microscopia ótica com aumento de 400 vezes. A concentração de SCPs nas amostras de sedimentos é, então, determinada pela relação:

$$\text{Concentração de SCP} = 100N / E * M$$

Onde:

- E: porcentagem da suspensão final evaporada na placa de vidro
($E=100 * (VS - V_{sub}) / (VS - VE)$)
- N: número de partículas contadas
- M: massa de amostra utilizada, em g.

A concentração de SCP é dada em unidade de “número de partículas por grama de massa seca do sedimento” ($g.DM^{-1}$).

Para cada grupo de 20 amostras, um sedimento padrão, preparado pelo Dr. Neil Rose deve ser analisado a fim de avaliar o método analítico envolvido nesta determinação. Rose (2006) analisou 30 réplicas do sedimento padrão, encontrando valores entre 5541 e 6767 gDM^{-1} , sendo o valor médio de 6005 gDM^{-1} .

Para o conjunto de amostras analisadas neste trabalho, foram extraídas quatro amostras de sedimento padrão, uma em cada testemunho, sendo os resultados obtidos iguais a $5737 \pm 1503 gDM^{-1}$ (CQ1), $6027 \pm 1781 gDM^{-1}$ (CQ2), $5745 \pm 1505 gDM^{-1}$ (LSR) e $6853 \pm 1541 gDM^{-1}$ (LCN).

Considerando esses intervalos de confiança com valores semelhantes ao valor padrão determinado por Rose (2006), pode se dizer que o método analítico empregado neste trabalho foi adequado, resultando em dados com elevado grau de confiabilidade.

4.2.2. Datação das colunas sedimentares

As taxas de sedimentação dos testemunhos foram obtidas a partir da determinação do radionuclídeo ^{137}Cs , sendo o pico máximo de atividade encontrado na coluna sedimentar, associado ao ano de 1964, considerado período de máximo *fall out* deste elemento no Hemisfério Sul, devido aos múltiplos testes com artefatos nucleares realizados na região do Pacífico Sul (FUKUMOTO, 2007).

Conhecida a data de ocorrência do pico de máxima atividade do ^{137}Cs para a área estudada, foi possível determinar a taxa de sedimentação para qualquer coluna sedimentar

coletada na região, apenas com base no perfil vertical de distribuição deste elemento. Para tal utilizou-se a seguinte equação:

$$S = \frac{D}{T_c - T}$$

Onde:

- D: profundidade com a maior atividade do radionuclídeo ^{137}Cs (em cm)
- T_c: ano de realização da coleta
- T: ano correspondente a maior concentração de ^{137}Cs em sedimentos (1964)
- S: taxa de sedimentação (em cm.ano⁻¹)

Na tese de Fukumoto (2007) foram realizadas datações de testemunhos obtidos nas mesmas áreas do presente estudo, portanto a obtenção das datas estimadas das seções das colunas sedimentares do presente estudo foi baseada nesta tese. Deste modo, detalhes sobre o método instrumental de análise do ^{137}Cs são fornecidos na tese de doutorado de Fukumoto (2007).

4.2.3. Determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), susceptibilidade magnética (SM), enxofre total (% S), carbono orgânico (% C) e granulometria (% lama).

Neste projeto, os resultados obtidos para as SCPs foram comparados com diferentes parâmetros químicos e geológicos, cujos métodos de análise se encontram detalhadamente descritos em Martins (2005).

4.2.4. Cálculo da correlação estatística entre SCPs e os demais parâmetros

Para o cálculo da correlação entre as SCPs e os demais parâmetros analisados (PAHs, SM, %S, %C e %lama) utilizou-se o coeficiente de correlação de Pearson.

Em estatística descritiva, o coeficiente de correlação de Pearson, também chamado de “coeficiente de correlação produto-momento” ou simplesmente de “*r* de Pearson” mede o grau da correlação e a direção dessa correlação - se positiva ou negativa - entre duas variáveis de escala métrica (intervalar ou de rácio).

Este coeficiente, normalmente representado por *r* assume apenas valores entre -1 e 1. Para valores de $r = 1$ têm-se uma correlação positiva perfeita entre as duas variáveis. Valores de $r = -1$ representam uma correlação negativa perfeita entre as duas variáveis,

isto é, se uma aumenta, a outra sempre diminui. Se o valor de r for igual a 0, significa que as duas variáveis não dependem linearmente uma da outra.

A existência de correlação linear entre as SCPs e demais parâmetros também foi analisada, através da análise do valor de R^2 , sendo considerada uma forte correlação linear quando o valor de R^2 for superior a 0,70.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. DISTRIBUIÇÃO DAS SCPS NOS TESTEMUNHOS

Para a representação da distribuição das SCPs nos testemunhos analisados, foram gerados gráficos das concentrações dessas em número de partículas por grama de sedimento seco (gDM^{-1}) nas diferentes profundidades coletadas (figura 5).

No anexo 1, encontram-se os valores detalhados das concentrações de SCPs em todos os testemunhos analisados.

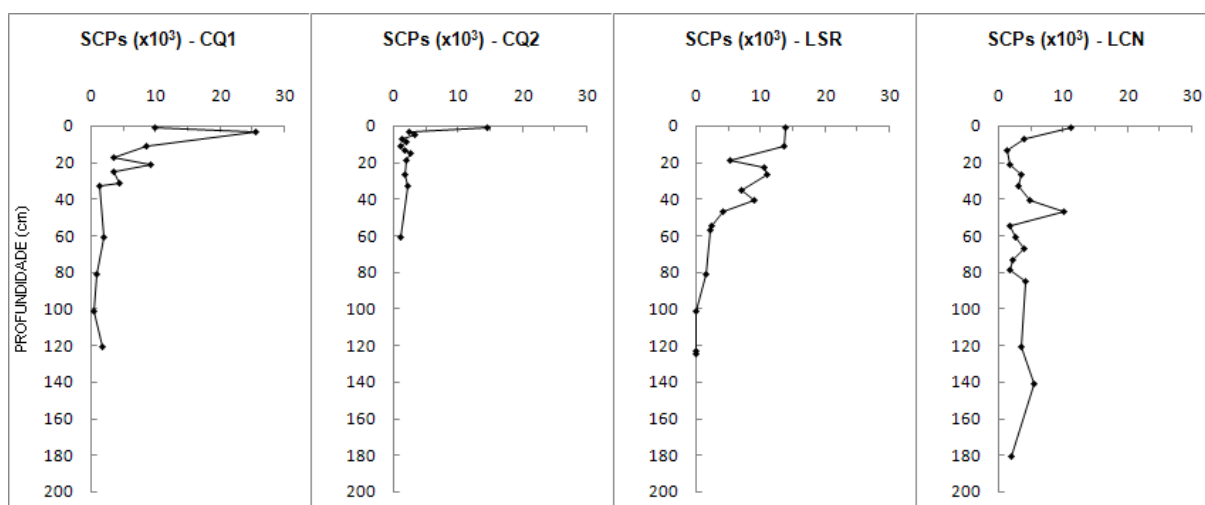


FIGURA 5 - Perfis de concentração de SCPs (em gDM^{-1}) em função da profundidade (em cm) nos testemunhos CQ1, CQ2, LSR e LCN.

O testemunho coletado na região do rio Casqueiro (CQ1) apresentou maior quantidade dessas partículas. A área onde se localiza o testemunho CQ1 fica próxima ao lixão do Alemoa. As constantes queimas de lixo a céu aberto constituem uma fonte importante de SCPs para o sedimento nesta localidade. O valor máximo registrado na coluna sedimentar foi de 25500gDM^{-1} na profundidade de 3 cm.

No testemunho CQ2 foram registradas baixas concentrações ao longo de praticamente toda a coluna sedimentar. Obteve-se apenas um valor elevado no topo do

perfil, reflexo da ocupação recente na região. O ponto do Rio Casqueiro onde se localiza o testemunho CQ2 apresenta uma pequena extensão entre suas margens e uma área de vegetação de mangue proporcionalmente menor que os demais pontos, além de receber a influência direta das correntes de maré que circundam todo o estuário.

Estes fatores parecem dificultar a deposição de sedimentos, acarretando uma taxa de sedimentação inferior às outras regiões do estuário, o que acarreta uma maior concentração de SCPs em uma faixa pequena de profundidade (Martins, 2005). Isso explicaria os menores valores de concentração de SCPs encontrados nas amostras abaixo da camada superficial do testemunho CQ2.

O perfil de distribuição das SCPs no testemunho LSR mostrou-se bastante variável. O primeiro aumento significativo é registrado entre 60 e 40 cm, onde as concentrações passam de 2000 para 9000 gDM^{-1} . Logo em seguida, obteve-se uma diminuição desse valor e um novo aumento. O pico é registrado em uma concentração de 13800 gDM^{-1} na seção equivalente a profundidade de 1 cm.

O perfil de distribuição das SCPs no testemunho LCN foi o que mais variou ao longo das profundidades coletadas. Um grande aumento na concentração é registrado pouco acima dos 60 cm. Acima dessa profundidade ocorre uma diminuição brusca de SCPs. O pico de concentração deu-se no topo do testemunho, com um valor aproximadamente 11000 gDM^{-1} .

Os valores de concentração de SCP obtidos no presente estudo são superiores aqueles obtidos em um estudo realizado por Rose *et al.* (1999) na Escócia em que se obteve o valor máximo de concentração de SCPs de 12000 gDM^{-1} , com predomínio de menores concentrações (800 - 1000 gDM^{-1}) na maioria dos testemunhos. As águas do lago onde foram coletadas as amostras são consideradas limpas e os baixos valores de SCPs predominantes refletem um menor grau de poluição antrópica.

Em trabalho realizado na Baía do Almirantado, Antártica, (MARTINS, 2007) os valores de concentração obtidos variaram entre não detectado e 600 gDM^{-1} . Por se tratar de uma região remota, onde as atividades humanas são menos intensas em relação ao Estuário Santista, os baixos valores refletem as atividades antrópicas realizadas pontualmente nas estações de pesquisa.

Um estudo realizado com testemunhos coletados no lago Taihu, China (ROSE *et al.* (2004), procurou identificar a extensão e as causas dos impactos humanos nesse lago. Entre outros indicadores de poluição atmosférica, foram utilizadas as SCPs. Neste estudo foram determinadas as concentrações e os índices de acumulação dessas partículas. O valor máximo de concentração de SCPs encontrado foi de 9000 gDM^{-1} , valor relativamente baixo em comparação com os valores obtidos no presente estudo.

5.2. CORRELAÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA ENTRE SCPS E DEMAIS PARÂMETROS

5.2.1. SCPS vs susceptibilidade magnética

Os perfis da variação da susceptibilidade magnética (SM) em função da profundidade em conjunto com os perfis de concentração das SCPs são apresentados na figura 6.

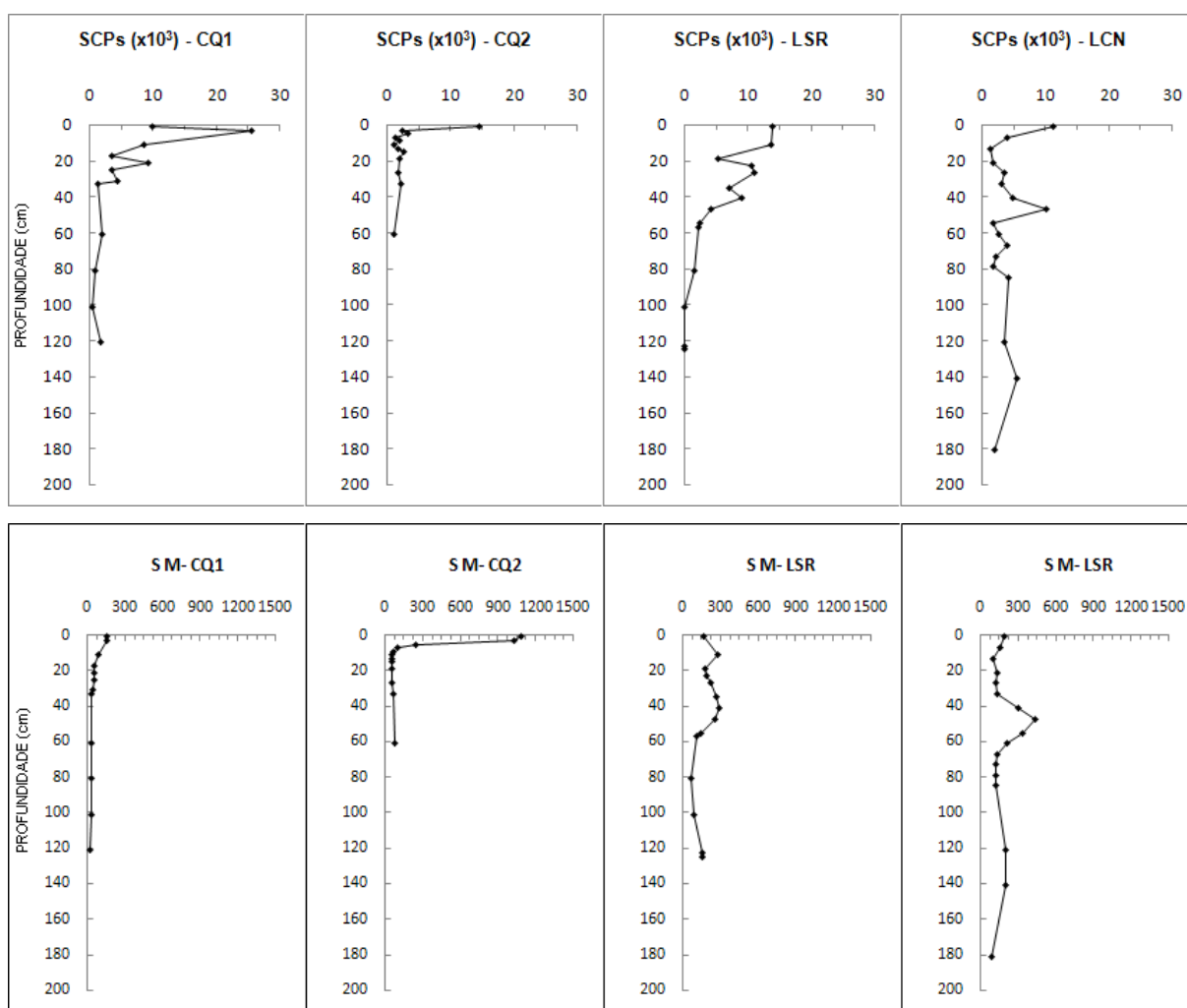


FIGURA 6 - Perfis verticais de valores de SM (em μSI) e SCPS (em gDM^{-1}) em função da profundidade (em cm) nos testemunhos CQ1, CQ2, LSR e LCN.

Comparando os perfis da susceptibilidade magnética com os perfis de distribuição das SCPs, pode-se verificar o alto grau de semelhança entre os mesmos, principalmente nos testemunhos CQ1 e CQ2.

No testemunho CQ1, o valor de SM aumenta a partir dos primeiros 40 cm. Assim como pode ser verificada para a concentração de SCPs. O máximo valor de SM, 160 μ SI, foi registrado no topo do perfil, entre 5 cm e superfície, o mesmo ocorrendo para as SCPs.

No testemunho CQ2, o perfil de SM tem forma muito similar ao de SCP. Ambos os perfis apresentam valores baixos nas profundidades abaixo dos 10 cm e um pronunciável aumento na concentração dos dois parâmetros a partir dessa profundidade em direção ao topo. Assim como o perfil de SCP neste testemunho, o pico do valor de SM, 1080 μ SI, foi registrado nas camadas de topo, entre 5 e a superfície.

No testemunho LSR, a comparação qualitativa entre os perfis de SM e SCPs indica uma aparente similaridade. Verificou-se que o pico do registro de SM (aproximadamente 290 μ SI) ocorre na profundidade de 41 cm, enquanto altas concentrações de SCPs nesse testemunho foram verificadas entre 40 - 50 cm. Nas seções mais profundas do testemunho LSR, ocorreu um leve aumento na SM relacionado a algum evento natural, já que a concentração de SCPs foi baixa próxima a base desta coluna sedimentar.

No testemunho LCN, o máximo valor de SM (430 μ SI) foi registrado na camada próxima a 50 cm. No perfil de concentração de SCP, também foi registrado um alto valor nesta seção do testemunho.

Os coeficientes de correlação de Pearson (r) apresentam valores que indicam alta correlação entre os dois parâmetros nos testemunhos CQ1 e CQ2 ($r = 0,84$ e $0,72$ respectivamente), sendo menores em LSR e LCN ($r = 0,63$ e $0,52$ respectivamente).

Os metais magnéticos, assim como as SCPs, podem ser gerados a partir da queima de combustíveis fósseis. Deste modo, quando há alta correlação entre os dois valores como nos testemunhos CQ1 e CQ2, pode-se dizer que as fontes tanto de SCPs quanto de metais magnéticos podem ser coincidentes.

Os menores valores de correlação entre a susceptibilidade magnética e a concentração de SCPs, nos testemunhos LSR e LCN podem ser justificados por alterações nos valores de susceptibilidade causadas pelo aporte natural de metais magnéticos, provenientes de processos particulares, como por exemplo, a lixiviação do solo em períodos de fortes chuvas (Martins, 2005), ou até mesmo contribuições de origem antrópica que não apresentam SCPs como, por exemplo, o descarte de efluentes industriais.

Os gráficos de correlação linear (R^2) entre os valores de susceptibilidade magnética e a concentração de SCPs são apresentados na figura 7.

A análise do coeficiente de correlação linear mostrou que não houve correlação linear entre SM e SCPs nos testemunhos LCN e LSR. No entanto, uma alta correlação pode ser verificada nos testemunhos CQ1 e CQ2 caso os pontos 1 e 2 sejam desconsiderados. Neste caso, através deste modelo, seria possível prever a concentração da SM com base nos valores de SCPs e vice-versa.

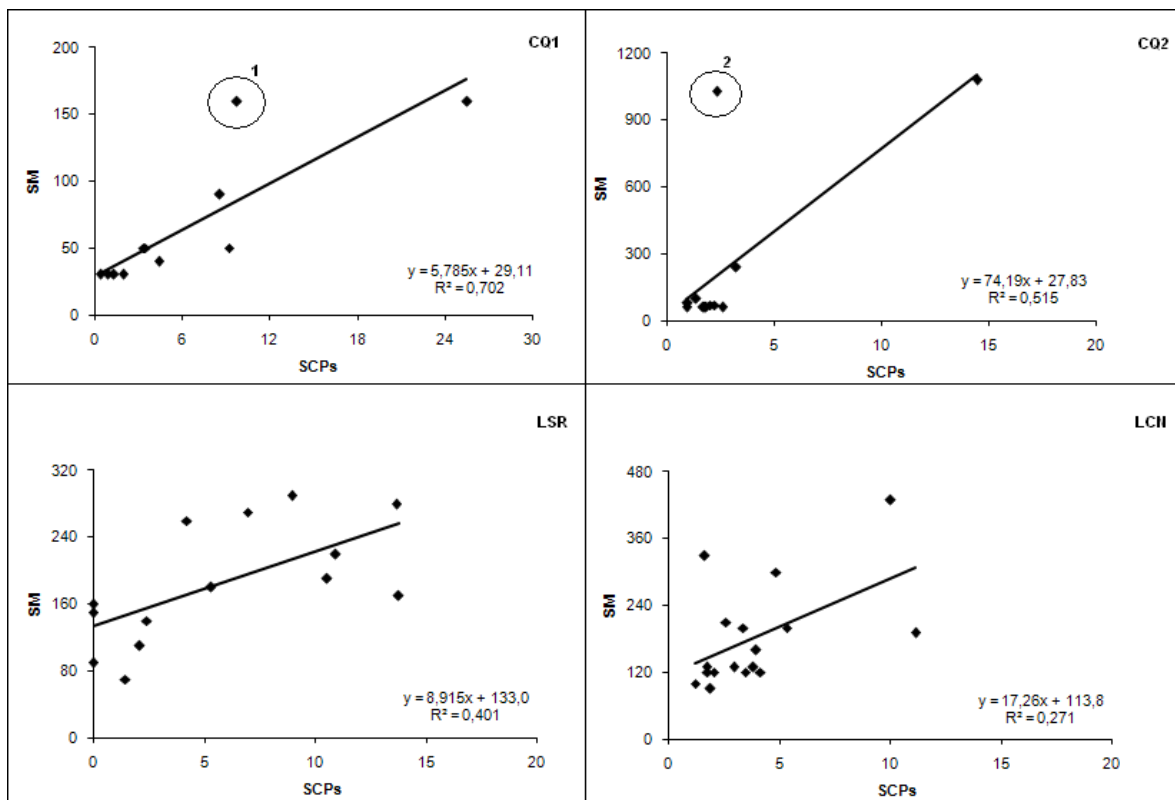


FIGURA 7 - correlação linear (R^2) entre as concentrações de SCPs e os valores de susceptibilidade magnética nos testemunhos estudados.

5.2.2. SCPs vs PAHs

Os perfis de variação da concentração do Σ PAHs e das SCPs em função da profundidade são apresentados na figura 8.

Observando os perfis de distribuição do Σ PAHs, pode-se notar uma relativa semelhança com os perfis de distribuição das SCPs.

No testemunho CQ1, o pico de concentração desses compostos é verificado na profundidade de 3 cm ($7,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento seco) ocorrendo uma rápida diminuição nas camadas superiores. A concentração de SCP também diminui no topo do testemunho logo após ter sido registrado um valor máximo na camada localizada logo abaixo da superfície.

O testemunho CQ2 apresenta baixos valores de Σ PAHs em profundidades superiores a 10 cm. Apenas nas camadas superficiais foram encontradas quantidades elevadas desses compostos com o valor máximo de Σ PAHs alcançando $2,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento seco.

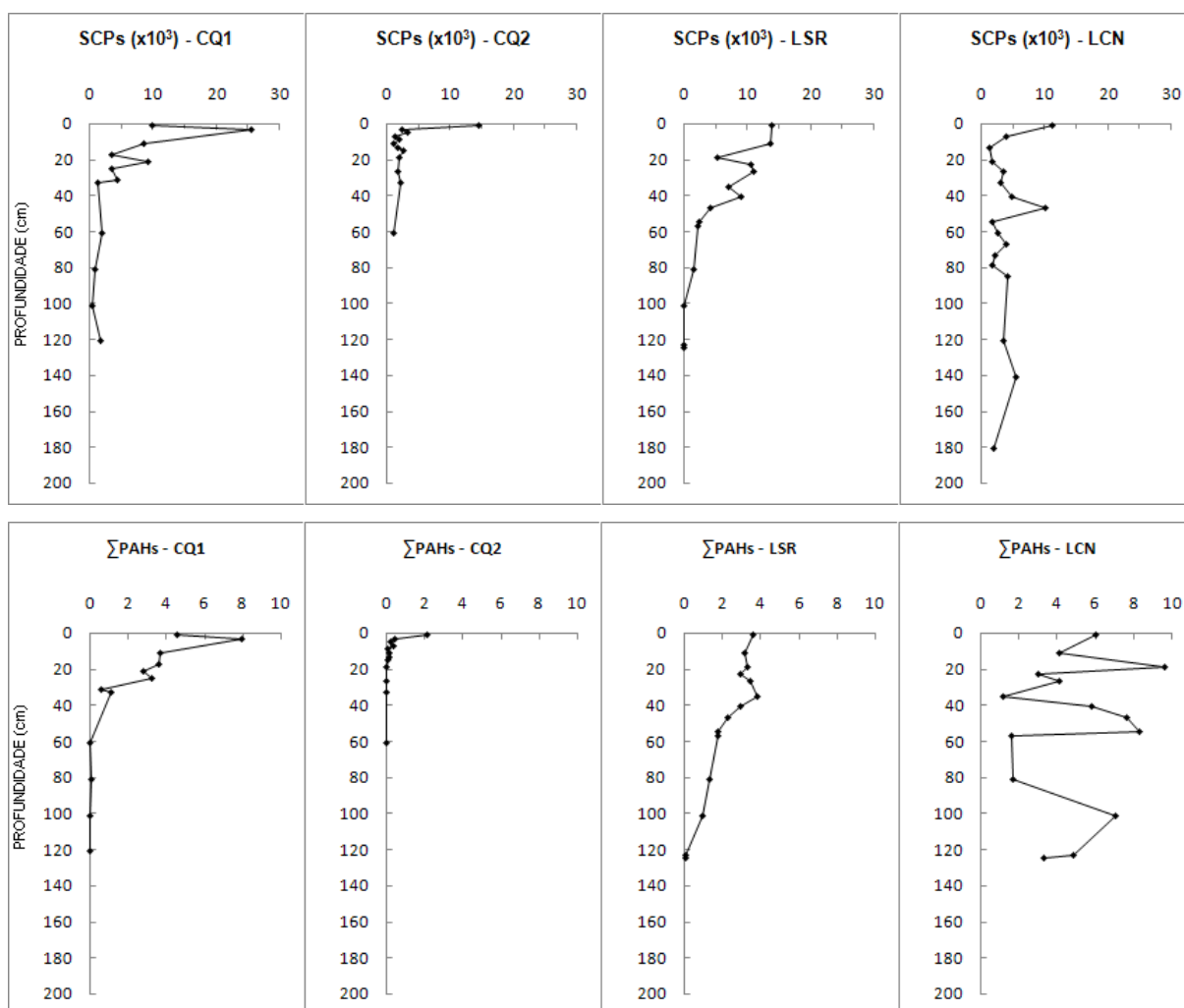


FIGURA 8 - Perfis verticais de Σ PAHs (em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de sedimento seco) e SCPs (em gDM^{-1}) em função da profundidade (em cm) nos testemunhos CQ1, CQ2, LSR e LCN.

A mesma tendência se verifica no perfil de distribuição das SCPs, onde a concentração dessas partículas apresentou baixos valores em quase todo o perfil e se elevou subitamente próximo ao topo desta coluna sedimentar.

No testemunho LSR, o máximo valor de concentração do Σ PAHs ($3,81\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de sedimento seco) foi registrado na profundidade de 35 cm, sendo que os valores aumentaram sistematicamente desde 120 cm. Uma abrupta diminuição no Σ PAHs ocorreu em 20 cm, aproximadamente. Neste testemunho, a concentração de SCPs também diminuiu bruscamente nesta profundidade, porém não apresentou valores máximos de concentração nas camadas mais profundas.

O pico de concentração de Σ PAHs no testemunho LCN ocorreu na profundidade de 13 cm, com concentração igual a $9,6\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de sedimento seco, sendo o maior valor de Σ PAHs entre todos os testemunhos. Entre as profundidades de 60 cm e 40 cm, o perfil de concentração do Σ PAHs é bastante similar ao perfil de distribuição das SCPs.

Valores baixos de concentração dos dois parâmetros foram verificados na profundidade aproximada de 60 cm. Um pronunciado aumento desses valores ocorre na profundidade de 50cm e novamente são registrados valores baixos desses parâmetros próximos à profundidade de 40 cm. Comparativamente, as variações de Σ PAHs são efetivamente maiores que as variações notadas no perfil de concentração de SCPs.

Em três dos quatro testemunhos estudados houve forte correlação entre as concentrações de Σ PAHs e SCPs. No testemunho CQ1, CQ2 e LSR os valores obtidos foram respectivamente $r = 0,89$, $r = 0,96$ e $r = 0,85$. O menor valor de correlação ($r = 0,15$) foi obtido no testemunho LCN, o que, de certa forma, era esperado devido às maiores flutuações de Σ PAHs nas diferentes profundidades e em relação ao perfil de SCPs.

Os altos valores de correlação em três dos quatro testemunhos indicam uma coincidência de origem quanto a estes compostos e as SCPs. O valor de Σ PAHs inclui não apenas os compostos provenientes de processos de combustão, mas também contribuições vindas de fontes petrogênicas (pequenos derrames, óleo de embarcações, descarte de efluentes industriais e esgoto, por exemplo). Devido à forte correlação entre Σ PAHs e SCPs, pode-se dizer que a principal fonte de PAHs neste sistema é pirolítica. Por outro lado, a falta de correlação entre Σ PAHs e SCPs no testemunho LCN pode indicar que a origem de PAHs neste ponto não é predominantemente de processos de queima.

A figura 9 mostra as correlações lineares (R^2) entre as SCPs e o Σ PAHs:

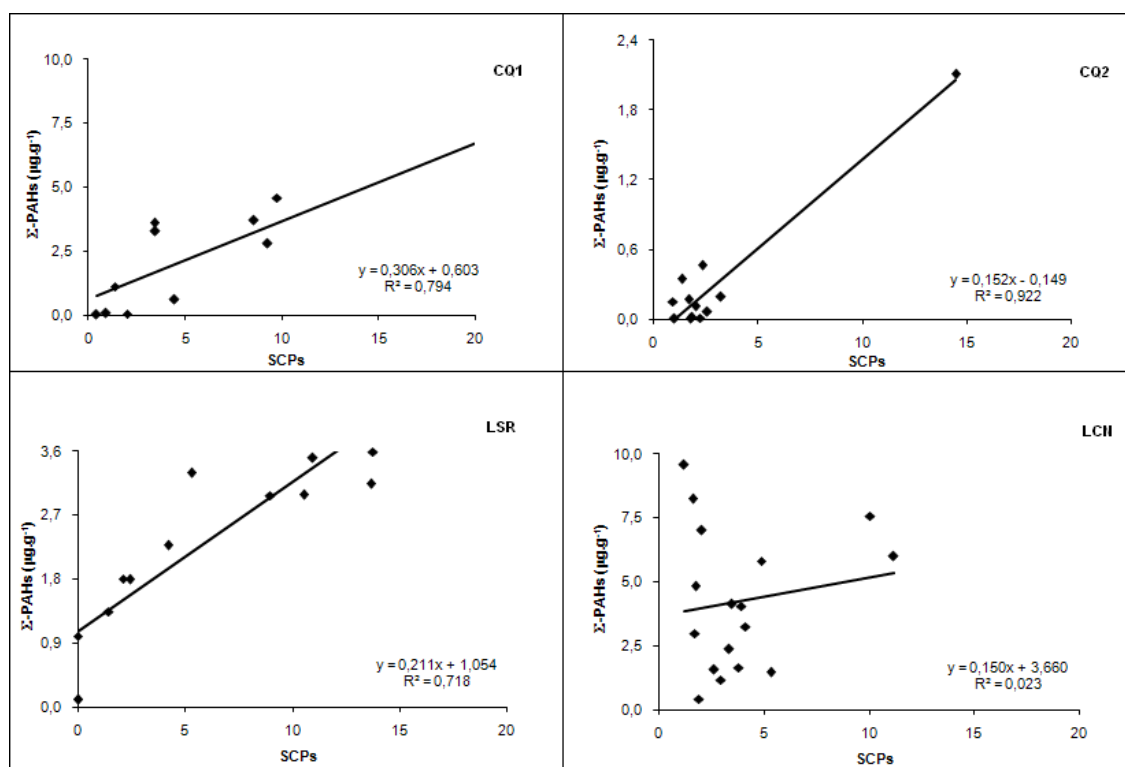


FIGURA 9 - coeficientes de correlação linear (R^2) entre a concentração do Σ PAHs e a concentração de SCPs nos testemunhos coletados.

Os valores de R^2 também indicaram forte correlação nos testemunhos CQ1, CQ2 e LSR ($R^2 = 0,79, 0,92$ e $0,72$, respectivamente) e concordando com o baixo valor de r , em LCN, o valor de R^2 obtido ($0,023$) indicou uma fraca correlação linear entre Σ PAHs e SCPs neste testemunho, pelas razões já explanadas no parágrafo anterior.

Desta maneira, é possível dizer que existe uma correlação linear entre Σ PAHs e SCPs como verificado com a SM, comparando os dados destes parâmetros nesta região.

5.2.3. SCPs vs PAHs de origem pirolítica

Os perfis de distribuição do Σ PAHs (4-6 anéis) estão representados na figura 10.

Ao comparar os perfis de distribuição do Σ PAHs de maior massa molecular com os perfis de distribuição das SCPs, é possível verificar certa similaridade entre esses perfis, principalmente nos testemunhos CQ1 e CQ2.

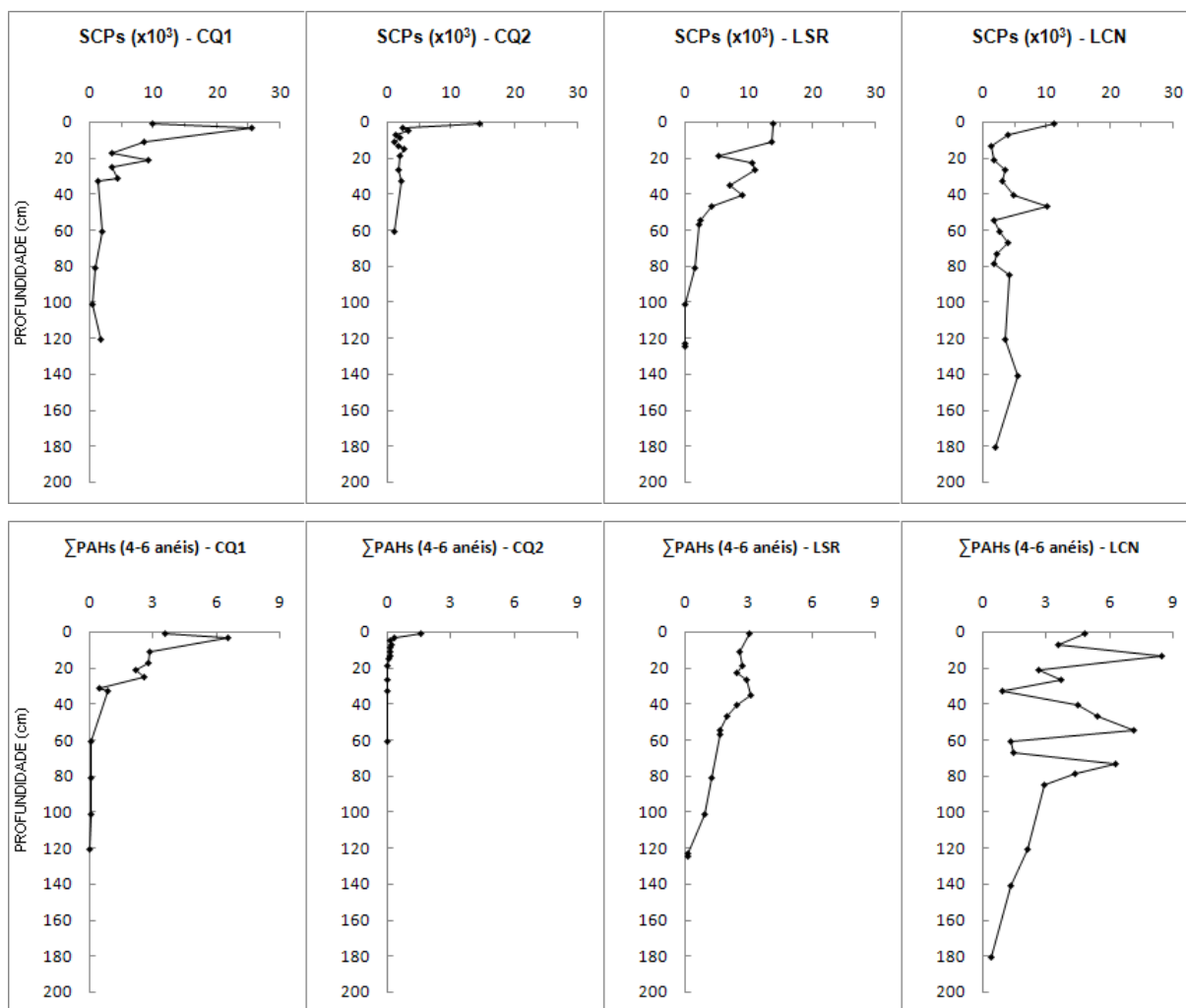


FIGURA 10 - Distribuição vertical de Σ PAHs de maior massa molecular (em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento seco) e SCPs (em gDM^{-1}) em função da profundidade (em cm) nos testemunhos CQ1, CQ2, LSR e LCN.

No testemunho CQ1, os perfis dos dois parâmetros são coincidentes. O pico de concentração do Σ PAHs com 4 a 6 anéis ($6,49 \mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento seco) foi registrado em 3 cm, diminuindo na amostra de topo para uma concentração de $3,56 \mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento seco. Essas mesmas variações de concentração são verificadas no perfil de distribuição das SCPs.

Os perfis de Σ PAHs (4-6 anéis) e SCPs registrados no testemunho CQ2 acompanharam a tendência verificada no CQ1. As concentrações dos dois parâmetros apresentaram baixos valores desde a base do perfil até profundidades bem próximas à superfície onde foram encontrados valores elevados desses parâmetros. O pico de concentração de Σ PAHs (4-6 anéis) foi registrado no topo do testemunho com um valor de $1,56 \mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento seco, o mesmo ocorrendo para as SCPs.

O perfil de valores de Σ PAHs (4-6 anéis) no testemunho LSR apresentou valores crescentes desde a base do testemunho até a profundidade de 35 cm, onde se obteve o valor máximo de $3,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento seco. O perfil de concentração de SCPs também apresentou valores crescentes registrados desde a base do testemunho até aproximadamente 40 cm, porém o registro do valor máximo ocorreu nas camadas mais superficiais. Entretanto, valores proporcionalmente altos também foram obtidos nas seções intermediárias deste testemunho.

Entre os quatro perfis de Σ PAHs (4-6 anéis), aquele registrado no testemunho LCN foi o que apresentou menor semelhança com o perfil de SCPs obtido no mesmo testemunho. Os valores de Σ PAHs (4-6 anéis) foram crescentes desde a base do testemunho até 80 cm, aproximadamente. Na seção de 70 cm, registrou-se uma significativa diminuição na concentração destes compostos (partindo de $6,3 \mu\text{g.g}^{-1}$, atingindo $1,42 \mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento seco). A partir dessa profundidade grandes variações no valor de concentração de Σ PAHs (4-6 anéis) ocorrem sistematicamente. O valor máximo deste parâmetro ($8,42 \mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento seco) ocorre na profundidade de 13 cm, coincidindo com o valor máximo de SCPs.

Os valores do coeficiente de correlação de Pearson (r) mostram que no testemunho CQ2 ocorreu a maior correlação entre os valores de concentração de Σ PAHs (4-6 anéis) e de SCPs ($r = 0,96$). No testemunho CQ1 foi registrado o segundo maior valor ($r = 0,90$). No testemunho LSR, obteve-se $r = 0,83$ e no testemunho LCN, registrou-se o menor valor para esse coeficiente, $r = 0,004$.

A alta correlação entre os valores de concentração de Σ PAHs (4-6 anéis) e de SCPs está relacionada ao fato de que PAHs de maior massa molecular, assim como as SCPs são associados prioritariamente com a queima de combustíveis fósseis e processos diversos de combustão quando há evidências destes eventos.

No testemunho LCN, o baixo valor de r indica que os padrões não são correlacionáveis. Desta maneira, pode-se dizer que as fontes de PAHs (4-6 anéis) não são necessariamente as mesmas que contribuem para o aporte de SCPs neste testemunho em particular. A ocorrência de processos de diagênese ou combustão espontânea de biomassa vegetal pode contribuir com estes compostos, explicando a falta de correlação neste ponto, processos estes que não contribuem com SCPs.

Na figura 11 são apresentadas as correlações lineares (R^2) entre os valores de concentração de Σ PAHs (4-6 anéis) e os valores de concentração de SCPs.

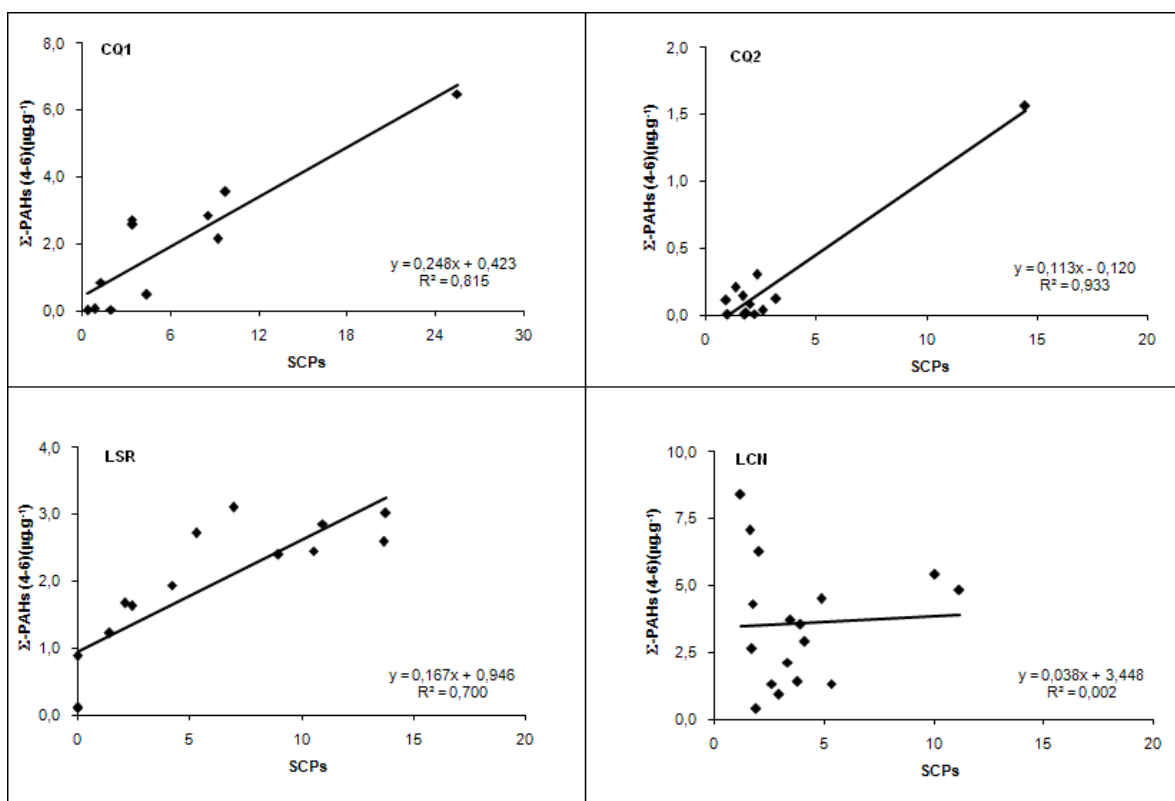


FIGURA 11 - correlação linear (R^2) entre os valores de concentração de Σ PAHs (4-6 anéis) e de SCPs nos testemunhos analisados.

Os valores de R^2 também indicam forte correlação entre PAHs de origem pirolítica e SCPs nos testemunhos CQ1, CQ2, LSR. Nestes, os valores obtidos foram iguais a $R^2 = 0,82$, $R^2 = 0,93$ e $R^2 = 0,70$, respectivamente. O baixo valor de R^2 no testemunho LCN indica a ausência de correlação entre os dois parâmetros analisados.

Assim como verificado na comparação entre SCPs, SM e Σ PAHs, é possível dizer que existe uma correlação linear entre PAHs pirolíticos e SCPs para a maioria dos sedimentos desta região.

5.2.4. SCPs vs carbono orgânico (%C)

A figura 12 mostra a comparação entre os perfis de SCPs e a porcentagem de carbono orgânico.

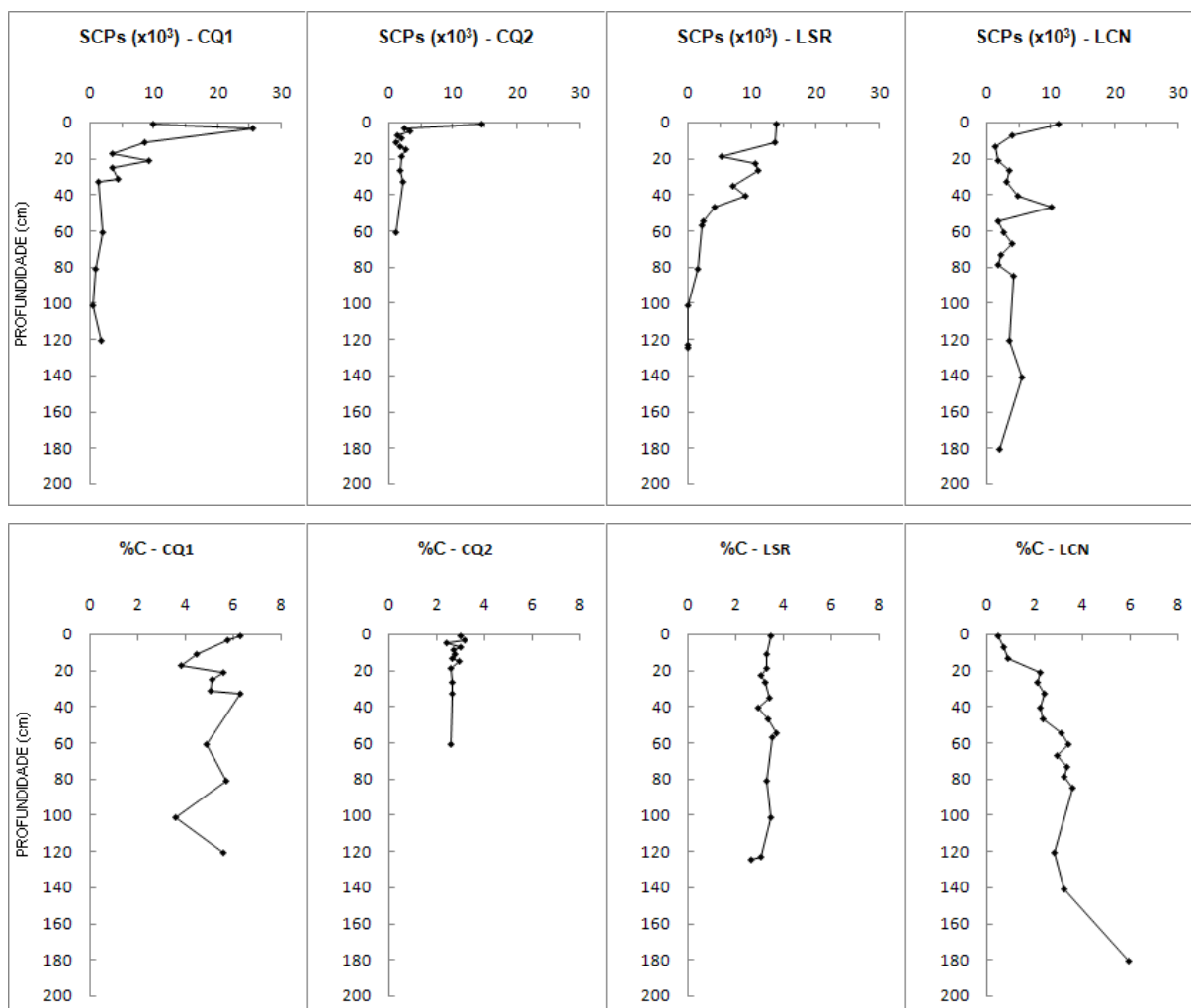


FIGURA 12 - Distribuição vertical da porcentagem de carbono orgânico e SCPs (em gDM^{-1}) em função da profundidade (em cm) nos testemunhos CQ1, CQ2, LSR e LCN.

A comparação entre os perfis de SCPs e porcentagem de carbono orgânico (%C) mostrou pouca semelhança.

Os perfis das SCPs e de %C no testemunho CQ1 apresentaram uma distribuição bastante distinta. Por exemplo, as %C na base e no topo desta coluna sedimentar apresentaram valores próximos, 5,58% e 6,27%, respectivamente. Entretanto, nas demais seções os valores variaram entre 3,5% e 7,0%. A tendência observada para %C foi diferente daquela encontrada para SCPs, em que os maiores valores estiveram no topo e os menores não seções mais profundas.

No testemunho CQ2, os perfis de %C e SCPs apresentaram semelhança quando se comparam o topo e as seções localizadas desde a base até 20 cm. Valores mais baixos foram verificados neste local em comparação com os demais testemunhos. O perfil de SCPs apresentou um valor máximo no topo e valores constantes nas outras camadas. Neste local, foram encontrados valores relativamente menores de %C e de SCPs em comparação com os demais testemunhos. O perfil de SCPs apresentou um valor máximo no topo e constantes nas outras camadas, enquanto o perfil de %C apresentou registros com valores próximos ao valor máximo entre o 20 cm e topo, variando em torno de 3%.

No testemunho LSR o valor máximo de %C (3,54%) foi registrado na profundidade de 57 cm. O pico de concentração de SCPs neste testemunho foi verificado na superfície. No fundo do perfil (120 cm), registrou-se o menor valor de %C, 2,61%. Nesta mesma profundidade, os valores de SCPs também foram mínimos.

No testemunho LCN, os perfis de SCPs e %C apresentam valores máximos e mínimos em posições inversas. O pico de %C (5,91%), foi registrado na base do testemunho, enquanto o pico de SCPs apareceu na superfície. O valor mínimo de SCPs se encontra na base do perfil e o valor mínimo de %C (0,48%), foi registrado na superfície. Neste testemunho, os valores de %C variaram em torno de 3,00 % entre as camadas de 140 cm e 20 cm, semelhantes ao verificado nos outros locais.

A análise dos índices de correlação de Pearson entre os valores de concentração de SCPs e de %C mostra que há pouca correlação entre esses dois parâmetros. Os valores de r encontrados para os quatro testemunhos foram respectivamente: CQ1 (0,33); CQ2 (0,32); LSR (0,00) e LCN (0,38).

A ausência de correlação significativa entre SCPs e %C pode ser explicada pelo aporte natural de carbono orgânico para o sedimento desta região, considerando as múltiplas fontes terrígenas que podem ocorrer. Como dito anteriormente, as SCPs não possuem fontes naturais, sendo provenientes exclusivamente da queima de combustíveis fósseis. Desta maneira, pode-se dizer que a origem do carbono orgânico sedimentar está mais relacionada a fontes diversas diferentes daquelas responsáveis pela entrada de SCPs no ambiente estudado.

As correlações lineares (R^2) entre os valores de concentração de SCPs e porcentagem de carbono orgânico são mostrados na figura 13.

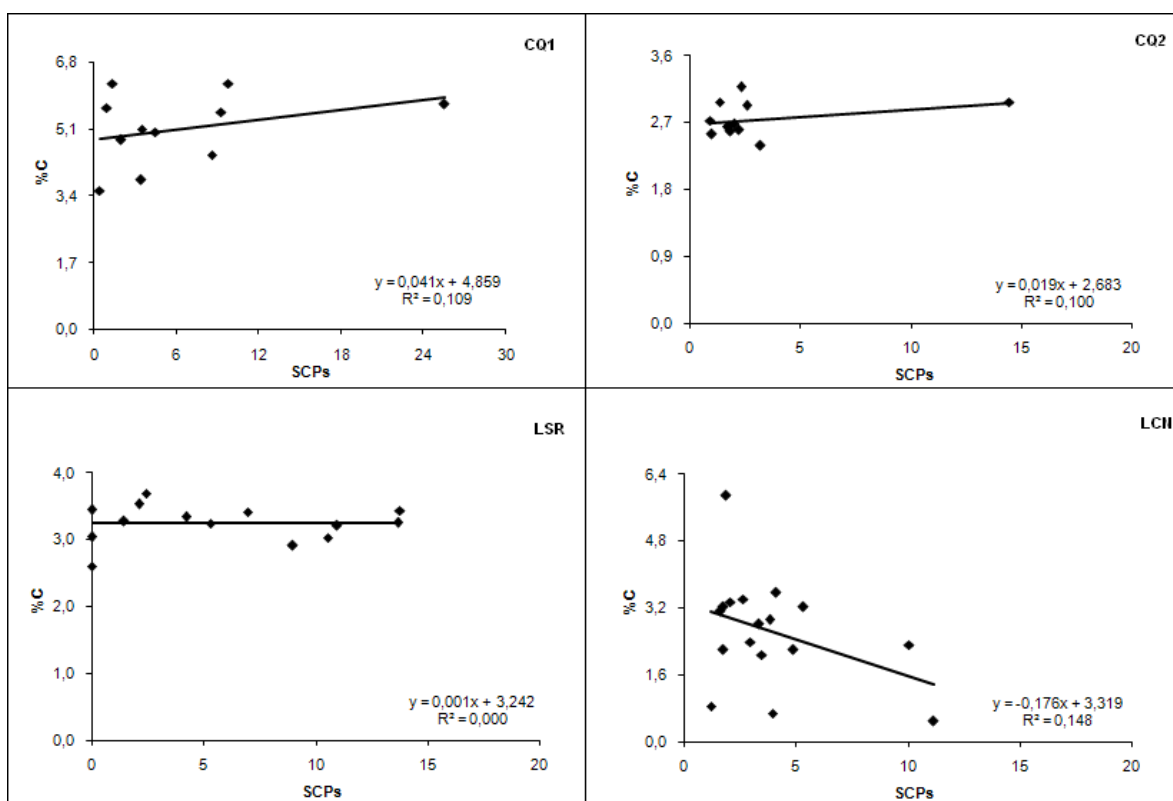


FIGURA 13- correlações lineares entre a concentração de SCPs e os valores de %C nos testemunhos estudados.

A análise dos valores de R^2 mostrou que os baixos valores obtidos em todos os testemunhos indicam ausência ou fraca correlação linear entre SCPs e %C. Os valores de R^2 nos testemunhos CQ1, CQ2, LSR e LCN foram iguais a 0,10, 0,10, 0,00 e 0,15, respectivamente.

5.2.5. SCPs vs enxofre total (%S)

Na figura 14 são apresentados os gráficos dos perfis de porcentagem de enxofre total (%S) e SCPs nos testemunhos analisados.

No testemunho CQ1, os valores de %S variaram entre 1,25% e 2,34%. A menor concentração registrada (1,25%) se deu na profundidade de 101 cm. O mínimo valor de concentração de SCPs também ocorreu nesta profundidade. O valor de máxima porcentagem de S (2,34%) foi obtido em uma camada logo abaixo da superfície, localizada a 11 cm de profundidade. O pico do valor de concentração de SCPs, neste testemunho, também se localizou logo abaixo da superfície. Entretanto, apesar destas coincidências, de uma forma geral, os perfis não foram semelhantes.

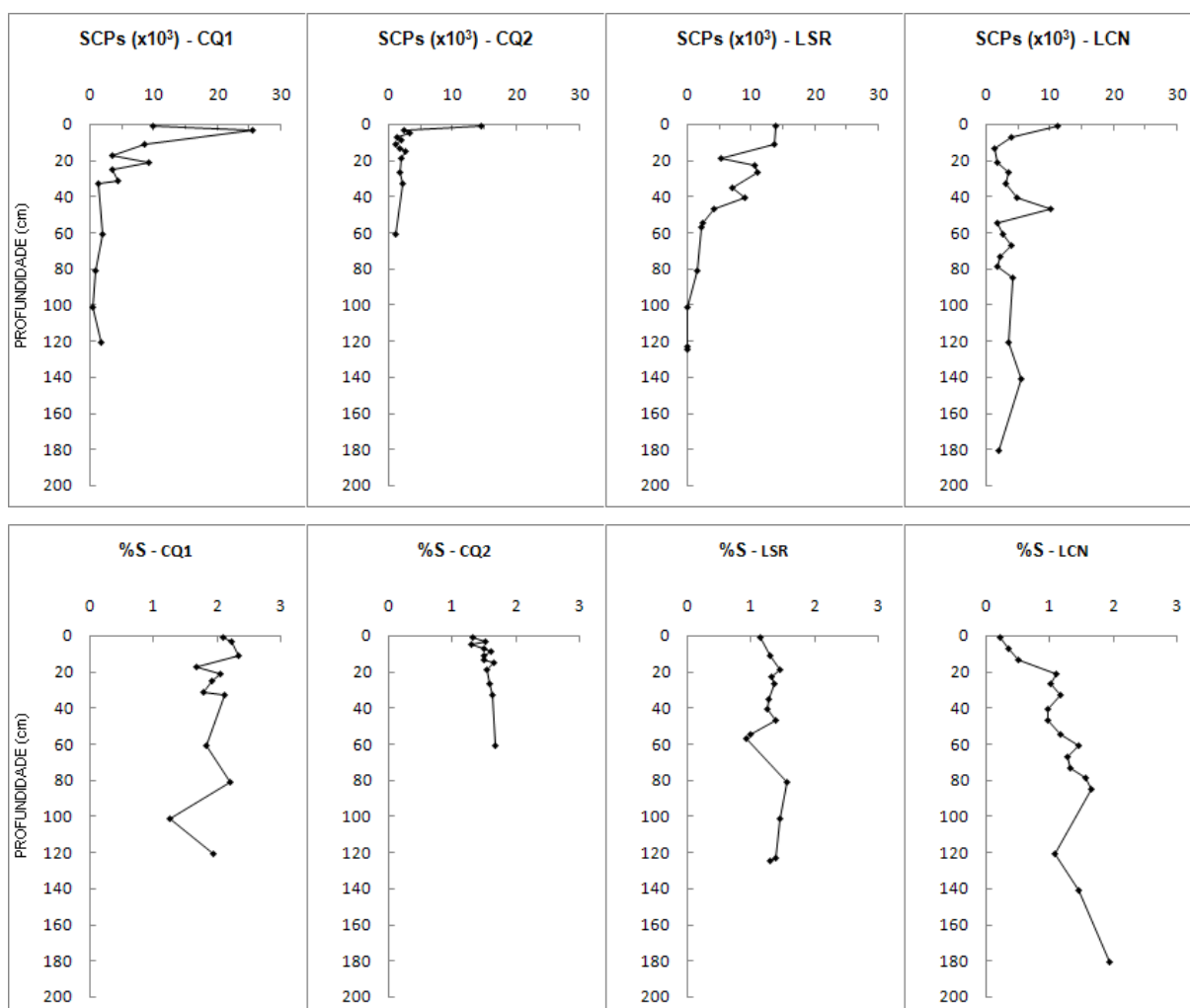


FIGURA 14 - Distribuição vertical de SCPs (em gDM^{-1}) e de teor de enxofre total nas diferentes profundidades coletadas nos testemunhos CQ1, CQ2, LSR e LCN.

No testemunho CQ2, os valores de SCPs e %S encontrados ao longo de todo o perfil vertical apresentaram pouca variação, com exceção a concentração de SCPs elevada na seção do topo.

O perfil de %S gerado no testemunho LSR apresenta forma bem distinta em comparação ao perfil de distribuição das SCPs. O maior valor de %S (1,56 %), foi encontrado na camada de 81 cm de profundidade, enquanto que para as SCPs, o maior valor se deu na superfície do testemunho. O menor valor de %S (0,92 %), apareceu na profundidade de 57 cm, enquanto que o mínimo de SCPs foi obtido na base do testemunho, na camada de 120 cm de profundidade.

No testemunho LCN o perfil de %S apresentou um valor máximo de 1,92% na camada mais profunda do testemunho, com 181 cm de profundidade. Nesta camada, foi

encontrado o menor valor de concentração de SCPs. Na superfície do testemunho, a 1 cm de profundidade, foi registrado o valor mínimo de %S (0,21 %), enquanto que no perfil de concentração de SCPs, o valor máximo ocorreu na superfície.

A análise dos índices de correlação de Pearson mostra que há fraca correlação entre os parâmetros %S e concentração de SCPs em todos os testemunhos analisados.

Em geral, os valores dos índices de correlação de Pearson foram baixos. O valor de r foi negativo no testemunho CQ2 (- 0,59), indicando moderada correlação inversa e significativa.

Nos testemunhos CQ1, LSR e LCN, os valores de r foram, respectivamente, 0,48, -0,12 e -0,44. Os sinais negativos de r nos testemunhos CQ2, LSR e LCN indicam que se o valor de SCP aumenta, o valor de %S diminui, no entanto, de maneira não proporcional, devido à ausência de correlação.

As principais fontes de enxofre para o ambiente aquático são a decomposição das rochas, o aporte de material terrígeno contendo resíduos de sulfo-fertilizantes utilizados na agricultura e a queima de combustíveis fósseis acompanhada da deposição atmosférica (MARTINS, 2005). Desta maneira, a falta de correlação entre %S e a concentração de SCPs nos testemunhos estudados pode ser um indício de que os aportes antrópicos de %S não contribuem tão significativamente quanto as fontes naturais.

As correlações lineares entre a %S e a concentração de SCPs nos testemunhos estudados são apresentados na figura 15.

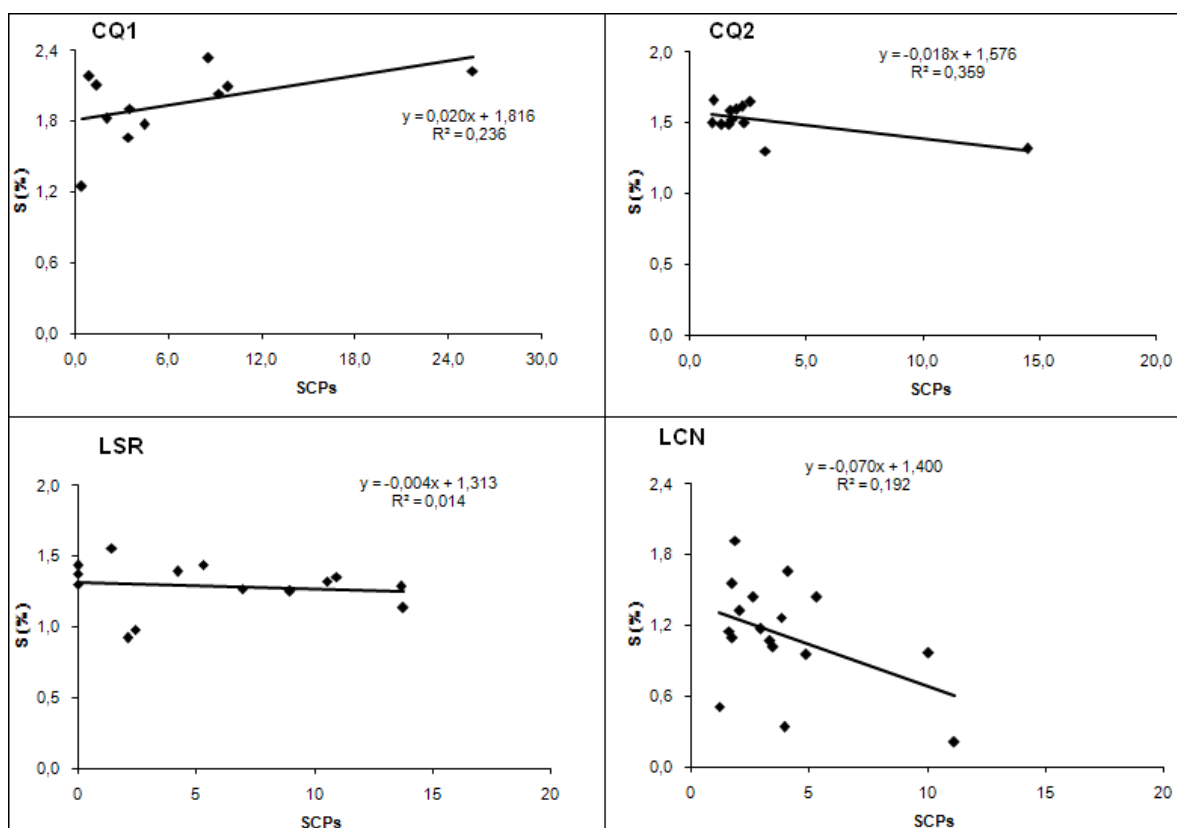


FIGURA 15 - coeficientes de correlação linear (R^2) entre %S e concentração de SCPs nos testemunhos analisados.

Os coeficientes de correlação linear confirmam a ausência de correlação entres os parâmetros analisados. O maior valor de R^2 foi obtido no testemunho CQ2 (0,37), ainda aquém do valor indicativo da presença de correlação significativa (0,75).

Nos testemunhos CQ1, LSR e LCN, os valores de R^2 foram iguais a 0,24, 0,01 e 0,20, respectivamente. Esses valores reforçam a hipótese de que esteja ocorrendo maior contribuição de fontes naturais de enxofre no sistema estudado.

5.2.6. SCPs vs granulometria (% LAMA)

No presente estudo, verificou-se como parâmetro granulométrico a porcentagem de silte e argila (% lama). Este parâmetro corresponde à soma das porcentagens relativas das frações granulométricas com tamanho inferior a 0,062 mm no total de sedimento analisado.

Os perfis de % lama e SCPs são apresentados na figura 16.

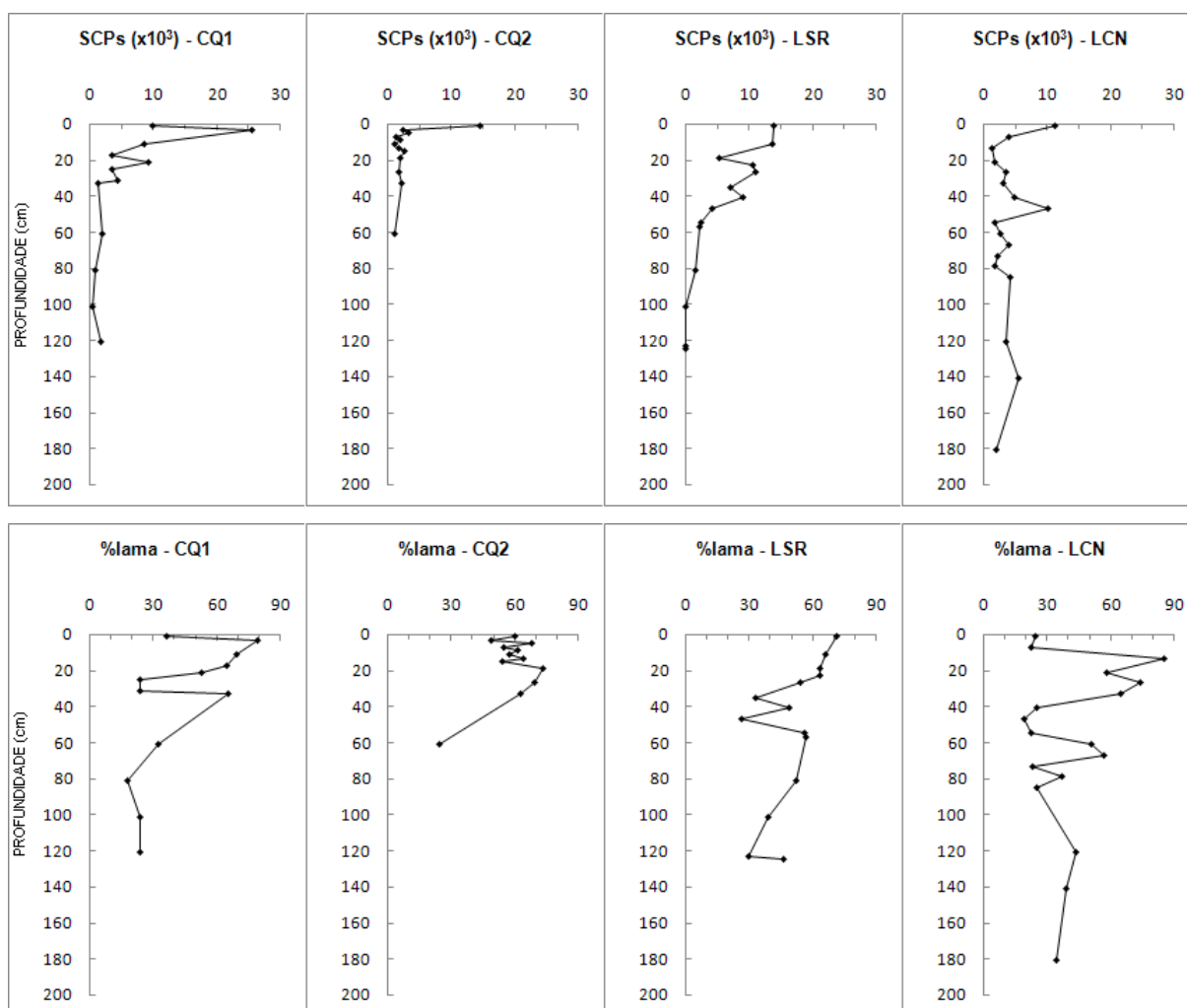


FIGURA 16 - Distribuição vertical de SCPs (em gDM^{-1}) e de teor de lama nas diferentes profundidades coletadas nos testemunhos CQ1, CQ2, LSR e LCN. Os perfis de %lama foram obtidos a partir de dados presentes em Martins (2005).

A comparação entre os perfis de %lama e SCPs no testemunho CQ1 mostrou semelhança significativa. O valor máximo de %lama (78,8 %) foi observado na mesma seção do testemunho (3 cm) onde se deu o valor máximo de SCPs. Na camada localizada no topo da coluna sedimentar foi observada uma diminuição no valor de % lama (de 78,8% para 36,4%). No registro de SCPs obtido no mesmo testemunho também foi verificada uma diminuição nas SCPs na seção superficial.

Os dados de granulometria mostram que a região do Rio Casqueiro consistiu, historicamente, em uma área de deposição de sedimento arenoso. O aumento do teor de lama entre as camadas de 21 e 3 cm pode estar associado à implantação do Lixão do Alemoa, próximo à região do rio Casqueiro. As atividades desenvolvidas neste local têm levado à erosão das margens próximas ao Rio Casqueiro, disponibilizando grandes

quantidades de material fino que alcançam o estuário em função do escorregamento do morro e da drenagem pelas águas em períodos de chuva (Martins, 2005).

No testemunho CQ2 foi verificado um aumento significativo de %lama desde a base do testemunho, na profundidade de 60 cm até a profundidade de 19 cm (de 24,5 % para 73,2 %, respectivamente). Nas camadas localizadas acima dos 15 cm, os valores de %lama permaneceram oscilando entre 48 % e 67 %. O registro das SCPs obtidos neste testemunho mostrou pequenas oscilações desde a base até a profundidade de 3 cm. Somente no topo dessa coluna sedimentar obteve-se um valor mais elevado de SCPs.

O aumento no teor de lama a partir da seção de 33 cm pode ser justificado pela ocupação humana nesta região, caracterizada pela construção de palafitas, ou pelas atividades do Lixão do Alemoa. Porém, os menores valores na concentração de SCPs e outros indicadores de poluição indicam pequena influência desta ocupação no processo sedimentar. Deste modo, os processos naturais explicam melhor o aumento do teor de lama, nas seções próximas ao topo deste testemunho.

O perfil de %lama obtido no testemunho LSR apresentou forma bastante distinta do perfil de SCPs obtido nesta coluna sedimentar. Após uma leve diminuição nas primeiras seções do fundo, o valor de %lama aumentou desde a profundidade de 123 cm até 55 cm. Após oscilarem entre 55 cm e 27 cm, esses valores novamente se tornam crescentes na seção de 33 cm até a profundidade de 1 cm, onde foi registrado o maior valor neste testemunho (71,3 %). O perfil de SCPs no mesmo testemunho apresentou valores crescentes até a profundidade de 41 cm. Do mesmo modo que no perfil de %lama, valores mais elevados de SCPs foram obtidos nas camadas superficiais.

O aumento do teor de lama e das SCPs nas camadas superficiais, indicando maior deposição de sedimentos finos e aporte de material particulado ao longo dos anos, pode ter ocorrido em função das atividades industriais e da ocupação populacional nas áreas próximas ao Largo de Santa Rita.

O testemunho LCN apresentou valores elevados de %lama nas seções do testemunho onde foram obtidos valores relativamente baixos de concentração de SCPs. O valor máximo de %lama foi obtido na profundidade de 13 cm, por outro lado, o perfil de SCPs mostrou o menor valor registrado nesta profundidade da coluna sedimentar.

Assim como no testemunho LSR, nesta coluna sedimentar foi verificado um aumento no teor de lama em direção ao topo. A ocupação das margens do Canal de Piaçaguera, devido ao desenvolvimento industrial, e a constante dragagem deste canal, a fim de tornar possível o tráfego de navios de alto calado, podem justificar o aumento do aporte de sedimentos finos ao longo dos anos nesta região (MARTINS, 2005).

A análise do índice de correlação de Pearson mostrou baixos valores de r nos quatro testemunhos, indicando ausência de correlação significativa entre %lama e SCPs.

No testemunho CQ1, foi obtido $r = 0,60$, o maior valor registrado entre os quatro testemunhos. Os valores de r nos testemunhos CQ2, LSR e LCN foram iguais a 0,13, 0,58 e -0,43, respectivamente.

Na figura 17 são mostradas as correlações lineares (R^2) entre os valores de teor de lama e concentração de SCPs.

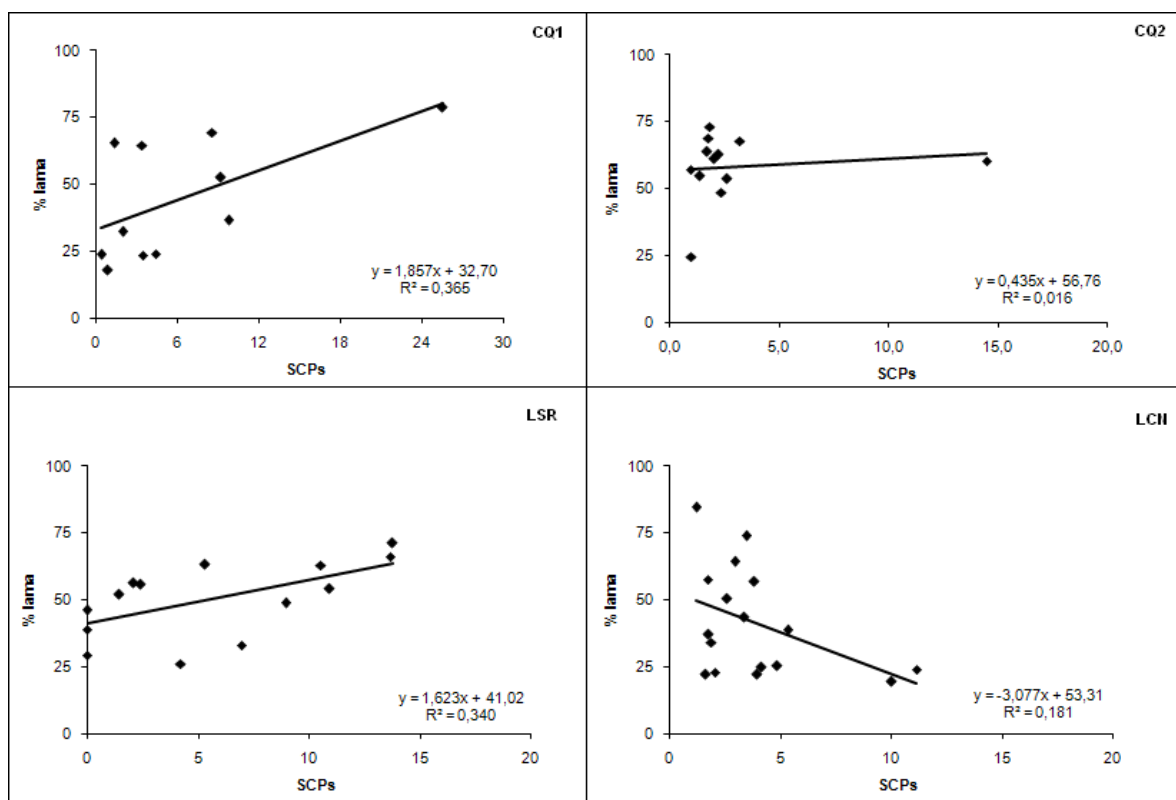


FIGURA 17 - correlações lineares (R^2) entre %lama e concentração de SCPs nos testemunhos analisados.

Os valores de R^2 também indicaram ausência de correlação significativa entre os dois parâmetros. No testemunho CQ1, foi obtido $R^2 = 0,37$, o maior valor encontrado entre os quatro testemunhos. Porém, esse valor ainda está abaixo do valor que indicaria a presença de correlação significativa entre os dois parâmetros (0,75).

A ausência de correlação entre %lama e SCPs indica que a introdução de SCPs nos sedimentos analisados independe da presença de granulometria favorável.

5.3. DESCRIÇÃO DO HISTÓRICO DAS ATIVIDADES HUMANAS NO ESTUÁRIO DE SANTOS E SÃO VICENTE, ATRAVÉS DAS SCPS

Com base na distribuição vertical do radionuclídeo ^{137}Cs determinou-se a taxa de sedimentação nos diferentes locais estudados, o que possibilitou estimar a data de deposição de cada uma das camadas dos testemunhos (FUKUMOTO, 2007).

Através da datação das camadas de sedimento nos testemunhos, foram obtidos gráficos com os perfis de distribuição das SCPs em função da data estimada. A figura 18 mostra os perfis obtidos.

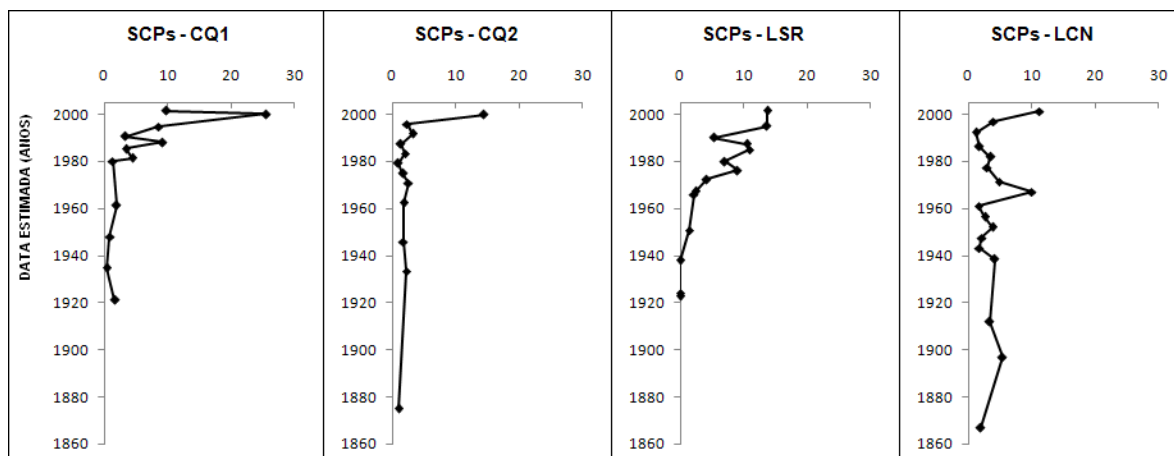


FIGURA 18 - Perfis de distribuição das SCPs (em gDM^{-1}) em função da data estimada para as diferentes profundidades dos testemunhos estudados.

As variações de concentração de SCPs e os diferentes eventos históricos associados às atividades humanas realizadas na região foram confrontados com a data estimada de cada seção, para cada um dos sedimentos estudados.

Testemunho CQ1

O perfil de SCPs apresentado anteriormente mostrou valores constantes entre a base do testemunho e 40 cm, onde a concentração aumenta sistematicamente. A datação indicou que esse aumento de SCPs deu-se na camada correspondente à década de 70.

A implantação do Lixão do Alemoa, na década de 70, e conseqüentemente, o maior descarte de dejetos em função da expansão turística e populacional neste período, explica o aumento da concentração de SCPs. Outros parâmetros que obtiveram forte correlação de

Pearson com as SCPs, como SM, Σ PAHs e Σ PAHs (4-6 anéis) também apresentaram aumento nas concentrações a partir dessa profundidade em direção à superfície.

O tráfego de pequenas embarcações na região do Rio Casqueiro, intensificado após o início da ocupação populacional das margens desta região nos anos 80, a introdução de hidrocarbonetos de petróleo em outros locais do estuário e a deposição atmosférica do material particulado contendo resíduos de queima, também explicam o aumento das SCPs nas seções próximas ao topo (Martins, 2005).

Nas seções entre a base e 40 cm, pode-se destacar a presença de valores constantes para as SCPs e também para a suscetibilidade magnética, sugerindo que as atividades pretéritas ao final da década de 70, como a implantação e ampliação do Porto de Santos e do Complexo Industrial de Cubatão tiveram limitada influência na região do Rio Casqueiro.

Testemunho CQ2

No testemunho CQ2 foram obtidos os menores valores de concentração de SCPs, sendo detectada uma concentração mais elevada apenas na camada superficial da coluna sedimentar, que é o registro principal das atividades humanas recentes.

O aumento relativo na concentração das SCPs nas camadas superficiais pode ser associado à ocupação populacional do Rio Casqueiro, em particular, pela formação do bairro da Vila dos Pescadores. O lixão do Alemoa também constitui uma fonte de contaminantes para esta região, porém, com influência inferior àquela apresentada para o testemunho CQ1, devido à maior distância desde a fonte.

As SCPs detectadas entre 15 e 5 cm apareceram em concentrações inferiores aos sedimentos das seções superficiais, podendo ser atribuídas às atividades industriais desde a implantação do Pólo Industrial de Cubatão (anos 60 até os dias atuais).

Desta forma, a associação entre os perfis de distribuição das SCPs e os eventos históricos locais sugere que o intervalo de profundidade entre 15 e 5 cm corresponde a uma data relacionada ao período entre os anos 60 e 80, enquanto as seções entre 5 cm e o topo estariam indicando desde os anos 80 até os dias atuais.

A datação pelo radionuclídeo ^{137}Cs indica que a seção dos 15 cm corresponde ao ano de 1971, enquanto para a seção de 5cm estimou-se a data correspondente ao ano de 1992, coincidindo com a aproximação feita entre a distribuição de SCPs e os eventos históricos.

Testemunho LSR

A partir dos perfis de distribuição das SCPs, foram selecionadas quatro seções que marcam o início das principais variações nos valores de concentração deste parâmetro. Estas seções são: (I) 80 cm: marca a introdução de SCPs devido às atividades como a criação do Porto de Santos e o início da industrialização; (II) 60 cm: ocorre um aumento acentuado nos valores de SCPs que pode estar relacionado à ampliação do Porto de Santos e à formação do Pólo Industrial de Cubatão; (III) 30 cm: início do decréscimo da introdução de SCPs em virtude das medidas de preservação ambiental do Estuário Santista; (IV) 10 cm: pico de concentração das SCPs que pode ser justificado pelas atividades da Refinaria Presidente Bernardes, do Terminal Petrolífero do Alemoa e da COSIPA, e ao aumento do tráfego de navios na região em função da ampliação do Porto de Santos.

Pela figura 18, verifica-se que estes eventos correspondem ao período entre os anos 50 e 80, com valores máximos encontrados nas seções equivalentes ao passado recente (1990 – 2000). O tráfego intenso de navios e caminhões em direção ao Porto de Santos e os automóveis rumo às cidades turísticas da Baixada são responsáveis pela introdução das SCPs através da queima de combustíveis fósseis (diesel e gasolina) e óleo bruto. Outra fonte importante das SCPs está relacionada à queima de carvão pelas indústrias do pólo siderúrgico.

A seção onde se dá o início do registro das SCPs equivale às décadas de 50 e 60, época em que ocorreram a instalação e o desenvolvimento do Pólo Industrial de Cubatão, a ampliação do Porto de Santos com subsequente aumento do tráfego de navios e caminhões, bem como da atividade industrial.

Desta maneira, o perfil vertical da distribuição das SCPs corresponde de forma significativa aos eventos mais importantes de ocupação humana e industrial nesta região.

Testemunho LCN

A partir da figura 18 foi possível verificar três seções que marcam as variações mais importantes na concentração dos hidrocarbonetos. Estas seções são: (I) 180 cm: início da introdução de SCPs, provenientes de atividades industriais ou relacionadas ao Porto de Santos; (II) 50 cm: rápido aumento na concentração de SCPs ocasionado pelo aumento das atividades industriais e portuárias e; (III) 20 cm: decréscimo no valor de SCPs que pode ter sido ocasionado pela implantação de medidas de preservação ambiental no Estuário de Santos e; (IV) 1cm: pico da concentração de SCPs ocasionado por atividades recentes e pontuais.

A datação com o radionuclídeo ^{137}Cs na seção onde ocorreu o início do registro de SCPs indicou a período equivalente ao final do século XIX, época da instalação do Porto de Santos.

A seção localizada na profundidade de 50 cm equivale à década de 60, período marcado pela ampliação das atividades do Porto de Santos e instalação de um complexo siderúrgico com a inauguração da Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA).

As seções equivalentes às profundidades localizadas entre 20 cm e 5 cm correspondem às décadas de 1980 e 1990. Neste período foram implementadas medidas de preservação ambiental no Estuário de Santos, o que pode justificar o decréscimo nos valores de SCPs registrado nessas camadas da coluna sedimentar.

Devido ao elevado de grau de poluição a que chegou a região da Baixada Santista na década de 80 iniciou-se, na região, um programa de despoluição ambiental. Uma das principais medidas adotadas neste programa foi a instalação de filtros específicos nas chaminés das indústrias, contribuindo para maior retenção do material particulado gerado pela queima de combustíveis fósseis das indústrias. Entretanto, Martins (2005) verificou que a concentração de ΣPAHs (4-6 anéis) não diminuiu significativamente após a adoção dessas medidas. Por outro lado, baixos valores de SCPs foram encontrados nestas seções, o que sugere uma maior retenção de partículas maiores, como as SCPs.

Na camada superficial, onde foi obtido o registro do pico de SCPs, a datação indicou o ano de 2001. O valor máximo de SCPs pode ser explicado pelas diversas atividades pontuais da região responsáveis pela liberação dessas partículas para o ambiente, como o intenso tráfego de caminhões e navios em direção ao Porto de Santos, o conjunto de indústrias do Pólo Industrial de Cubatão, a queima de combustíveis pelos automóveis e a abrasão de asfaltos nas áreas urbanas ao redor da Baixada Santista.

Entretanto, deve-se analisar este resultado com ressalva, pois a camada superficial é aquela mais exposta aos processos de interface, sofrendo maior percolação de água intersticial. Estes fatores poderiam alterar o padrão usual de concentração destas partículas.

6. CONCLUSÕES

As análises das SCPs no estuário de Santos e São Vicente revelaram que a concentração dessas partículas foi maior que em outros locais onde se realizaram estudos similares.

Em estudos realizados na Escócia, Antártica e China os valores máximos obtidos foram de 12000 gDM⁻¹, 600 gDM⁻¹ e 9000 gDM⁻¹, respectivamente. No presente estudo obteve-se um valor máximo de 25500 gDM⁻¹, valor alto se comparado com os valores obtidos em outros locais. As altas concentrações de SCPs revelam intensas atividades de queima de combustível fóssil na área estudada. De fato, a área estudada já foi considerada uma das mais poluídas do mundo, justificando a elevada concentração de SCPs nos testemunhos analisados.

Os valores de correlação entre as SCPs e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, a susceptibilidade magnética, o teor de enxofre total, teor de carbono orgânico e granulometria (teor de lama) são mostrados na Tabela 2.

TABELA 2 - Coeficiente de correlação de Pearson (*r*) entre os valores de SCPs e os demais parâmetros estudados nos testemunhos coletados.

Correlação	SCPs - CQ1	SCPs - CQ2	SCPs - LSR	SCPs - LCN
SM	0,84	0,72	0,63	0,52
Σ-PAHs	0,90	0,96	0,85	0,15
Σ-PAHs(4 - 6 anéis)	0,90	0,97	0,84	0,05
C (%)	0,30	0,32	0,02	-0,39
S (%)	0,48	-0,60	-0,12	-0,44
% lama	0,62	0,13	0,58	-0,43

A integração dos resultados de diversos parâmetros como SCPs, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, a susceptibilidade magnética, o teor de enxofre total, teor de carbono orgânico e granulometria (teor de lama) indica presença de forte correlação entre as SCPs e os PAHs e entre as SCPs e a susceptibilidade magnética para a maioria dos testemunhos analisados.

A presença de correlação entre esses dados nos testemunhos coletados no Rio Casqueiro e no Largo de Santa Rita indica que o aporte de metais magnéticos e de PAHs, nestes locais, está ocorrendo principalmente via queima de combustíveis fósseis.

Por outro lado, no testemunho coletado no Largo do Canéu, os valores de *r* indicaram ausência de correlação significativa entre as SCPs e os demais parâmetros estudados. Deste modo, pode-se dizer que a queima de combustíveis fósseis pouco contribuiu para a entrada de PAHs e metais magnéticos neste local.

A ausência de correlação entre carbono orgânico e enxofre com as SCPs indicam a introdução de carbono e enxofre através da queima de combustíveis fósseis é menos significativa do que o aporte natural destes elementos

As SCPs apresentaram forte correlação com parâmetros indicadores de queima de combustíveis fósseis na maioria dos testemunhos e a variação da concentração destas partículas ao longo do tempo pode ser associada aos eventos de ocupação humana na região. Desta maneira pode-se dizer que as SCPs podem ser utilizadas como um indicador de atividades industriais e na descrição do histórico dessas atividades na região estudada.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABESSA, D. M. S. 2002. Avaliação da Qualidade de Sedimentos do Sistema Estuarino de Santos, SP, Brasil. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico. São Paulo, SP. 260p.

BATTARBEE, R. W. & I. RENBERG, 1990. The Surface Water Acidification Project (SWAP) paleolimnology programme. Phil. Trans. R. Soc. Lond. B327: 227-232.

BROMAN D., C. NAF, M. WIK, I. RENBERG, 1990. The importance of espheroidal carbonaceous particles (SCPs) for the distribution of particulate polycyclic aromatics hydrocarbons (PAHs) in an estuarine-like urban coastal water area. Chemosphere, 21: 69-77.

CHARLES, D. F. & D. R. WHITEHEAD (eds.), 1986. Paleoeological Investigation of Recent Lake Acidification. Methods and project description. Report EA-4609 Eletric Power Research Institute, Palo Alto, CA., 228p.

COLES D.G., R.C. RAGAINI, J.M. ONDOV, G.L. FISHER, D. SILBERMAN, B.A. PRENTICE, 1979. Chemical studies of stack *fly ash* from a coal-fired power plant. Environ. Sci, Technol., 13: 455-459.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. 1985. Baixada Santista, carta do Meio Ambiente e sua dinâmica. São Paulo. 33p.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. 1990a. Síntese sobre a poluição na Baixada Santista. São Paulo. SP. 44p..

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. 2001. Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. Relatório Técnico CETESB. São Paulo 178p.

DELMONTE M., C. SABBIONI, O. VITTORI, 1984. Urban stone sulphation and oil-fired carbonaceous particles. Sci. Total Environment, 36: 369-376.

FERNÁNDEZ, P., ROSE, N.L., VILANOVA, R.M., GRIMALT, J.O. 2001. Spacial and Temporal Comparision of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Spheroidal Carbonaceous Particles in Remote European Lakes. Water, Air, and Soil Pollution, 2: 261–274.

FUKUMOTO, M. M., 2007. Determinação da história deposicional recente do Alto Estuário Santista, com base nos teores de metais e na susceptibilidade magnética dos sedimentos. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 123p.

FÚLFARO, V. J. & W. L. PONÇANO. 1976. Sedimentação atual do Estuário e Baía de Santos: um modelo geológico aplicado a projetos de expansão da zona portuária. In: Anais do 1º Congresso Brasileiro de Geologia e Engenharia. Rio de Janeiro, Associação Brasileira de Geologia de Engenharia. 2: 67-90.

GOLDBERG, E. D., V. F. HODGE, J.J. GRIFFIN & M. KOIDE, 1981. Impact of fossil fuel combustion on the sediments of Lake Michigan. *Envir. Sci. Technol.*, 15: 466-470.

GOLDBERG, E.D., 1985. Black carbon in the environment: properties and distribution. Wiley Interscience Publication, New York, 198p.

GRIFFIN, J.J. & E.D. GOLDBERG, 1975. The fluxes of Elemental carbon in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 20: 256-263.

HARARI, J.; A. R. MESQUITA, E. MARONE, C. A. S. FRANÇA, R. CAMARGO, J. E. R. PEREIRA, C. J. G. P. ADÃO & I. L. SÁ JUNIOR. 1990. Technical report of the Project Flow measurements in the Bay of Santos. FUNDESPA. São Paulo.S.P. 56p.

IPRS 2006 – ÍNDICE PAULISTA DE RESPONSABILIDADE SOCIAL / INSTITUTO DO LEGISLATIVO PAULISTA. São Paulo : Assembléia Legislativa do Estado, 2006. 304 p.

KAPICKA, A., JORDANOVA, N., PETROVSKI, E., USTAK, S., 2000. Magnetic stability of Power plant fly ash in different soil solutions. *Phys. Chem. Earth* 25: 431-436.

LIGHTMAN P. & P.J. STREET, 1983. Single drop behaviour of heavy fuel oils and fuel oils fraction. *J. Inst. Energy* 56: 3-11.

LIMA, R. Poluição diminui 98,9% em Cubatão – São Paulo, mostra estudo. Bol Notícias, São Paulo, 25 de julho de 2008. Disponível em: <<http://noticias.bol.uol.com.br/brasil/2008/07/25/ult4469u28905.jhtm>> Acesso em: agosto de 2008.

MARTINS, C.C., 2005. Marcadores Orgânicos Geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 215p.

MARTINS , C. C. 2007. Registro deposicional de partículas “*fly ash*” e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) em testemunhos de sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica. Evolução geocronológica das atividades humanas baseadas em indicadores de queima de combustíveis fósseis em sedimento da Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Península Antártica (557306/2005-1: PROANTAR).

MARTINS, C.C., M.M. MAHIQUES, M.C. BÍCEGO, M.M FUKUMOTO, R.C. MONTONE, 2007. Comparison between anthropogenic hydrocarbons and magnetic susceptibility in sediment cores from the Santos Estuary, Brazil. Mar. Pollut. Bull (2007), 54: 240-246.

MORRIS, W.A.; J.K. VERSTEEG; D.W. BRYANT; E. MCCARRY & H. MARVIN. 1995. Preliminary comparisons between mutagenicity and magnetic susceptibility of respirable airborne particulate. Atmos. Environ. 29: 3441-3450.

MUXWORTHY, A.R., J. MATZKA, N. PETERSEN, 2001. Comparison of magnetic parameters of urban atmospheric parameters of urban atmospheric particulate matter with pollution and meteorological data. Atmos. Environ. 35: 4379-4386.

RAASK, 1984. Creation, capture and coalescence of mineral species in coal flames. J. inst. Energy 57: 231-239.

REMBERG, I. & M. WIK, 1985B. Carbonaceous particles in lake sediments-pollutants from fossil-fuel combustion. Ambio 14: 161-163.

REVISTA CIDADES DO BRASIL. ED. 06. 2000. Disponível em <<http://cidadesdobrasil.com.br/cgicn/news.cgi?cl=099105100097100101098114&arecod=19&newcod=674>>. Acesso em: agosto de 2008.

ROSE, N. L. 2001. *Fly ash* particles. In: Tricking environmental change using lake sediments. Vol. 2. Physical and Geochemical methods. Last, W. M. & Smol, J. P. (eds.). Kluwer academic Publishers. Dordrecht. The Netherlands. P.P. 319 – 349.

ROSE, N.L. 1994. A note on further refinements to a procedure for the extraction of carbonaceous *fly ash* particles from sediments. *J. Paleolim.* 11:201-204.

ROSE, N.L., S. JUGGINS, J. WATT & R.W. BATTARBEE, 1994. Fuel-type characterization of spheroidal carbonaceous particles using surface chemistry. *Ambio.* 23: 296-299.

ROSE, N.L., S. HARLOCK, P.G. APPLEBY & R.W. BATTARBEE, 1995. The dating of recent lake sediments in the United Kingdom and Ireland using spheroidal carbonaceous particle concentration profiles. *Holocene* 5: 328-335.

ROSE, N.L., S. JUGGINS & J. WATT, 1996. Fuel type characterization of carbonaceous *fly ash* using EDS-derived surface chemistries and its application to particles extracted from lake sediments. *Proc. Roy. Soc. London (Series A)* 452: 881-907.

ROSE N.L., S. HARLOCK & P.G. APPLEBY. 1999. Within basin profile variability and crosscorrelation of lake sediment cores using the spheroidal carbonaceous particle record. *Journal of Paleolimnology* 21: 85–96.

ROSE N.L., E. SHILLAND, H. YANG, T. BERG, L. CAMARERO, R. HARRIMAN, K. KOINIG, L. LIEN, U. NICKUS, E. STUHLÍK, H. THIES, M. VENTURA. 2002. Deposition and storage of Spheroidal Carbonaceous *Fly ash* Particles in European mountain lake sediments and catchment soils. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* 2: 251–260.

ROSE, N. L.; FLOWER, R. J. & APPLEBY, P. G. 2003. Spheroidal carbonaceous particles (SCPs) as indicators of atmospherically deposited pollutants in North African wetlands of conservation importance. *Atmospheric Environment*, 37: 1655 – 1663.

ROSE N.L., J.F. BOYLE, Y. DU, C. YI, X. DAI, P.G. APPLEBY, H. BENNION, S. CAI, L. YU. 2004. Sedimentary evidence for changes in the pollution status of Taihu in the Jiangsu region of eastern China. *Journal of Paleolimnology* 32: 41–51.

ROSE, N.L. & APPLEBY, P.G. 2005. Regional applications of lake sediment dating by spheroidal carbonaceous particle analysis I: United Kingdom. *Journal of Paleolimnology*, 34: 349–361.

ROSE, N. L. 2006. A reference standard for spheroidal carbonaceous particle (SCP) analysis in lake sediments. In: Abstract book of 10th International Paleolimnology Symposium - June 25-29, Duluth, Minnesota, USA.

YUNKER, M. B.; R. W. MACDONALD, R. VINGARZAN, R. H. MITCHELL, D. GOYETTE & S. SYLVESTRE. 2002. PAHs in Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.*, 33: 489-515.

YUNKER, M. B. & R. W. MACDONALD. 2004. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from Fraser River basin and Strait of Georgia, Canada. *Org. Geochem.*, 34: 1429-1454.

ANEXO

CQ1			CQ2			LSR			LCN		
Prof.	Data	SCPs	Prof.	Data	SCPs	Prof.	Data	SCPs	Prof.	Data	SCPs
1	2001	9,8	1	2000	14,5	1	2001	13,8	1	2001	11,0
3	2000	25,5	3	1996	2,3	11	1995	13,7	7	1997	4,0
11	1995	8,6	5	1992	3,5	19	1990	5,3	13	1992	1,0
17	1991	3,4	7	1987	1,4	23	1987	10,6	21	1986	2,0
21	1988	9,2	9	1983	2,0	27	1985	11	27	1982	3,0
25	1985	3,5	11	1979	0,9	35	1980	7,0	33	1877	3,0
31	1981	4,4	13	1975	1,7	41	1976	9,0	41	1971	5,0
33	1980	1,4	15	1971	2,6	47	1972	4,2	47	1967	10,0
61	1961	2,0	19	1962	1,8	55	1967	2,4	55	1961	2,0
81	1948	0,9	27	1946	1,8	57	1966	2,1	61	1956	3,0
101	1935	0,4	33	1933	2,2	81	1951	1,4	67	1952	4,0
121	1921	1,7	61	1875	1,0	101	1938	0,0	73	1948	2,0
						123	1924	0,0	79	1943	2,0
						125	1923	0,0	85	1939	4,0
									121	1012	3,0
									141	1897	5,0
									181	1867	2,0

ANEXO I - Tabela com os valores de SCPs x 10³ em gDM⁻¹, as profundidades em que as amostras foram coletadas e as datas estimadas das seções nos testemunhos CQ1, CQ2, LSR e LCN.