

DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA E RAZÕES C/N E C/S EM SEDIMENTOS DE FUNDO DO ESTUÁRIO DE SANTOS - SP/BRASIL

Determination of organic matter, and C/N and C/S ratios in bottom sediments at Santos estuary, São Paulo State, Brazil".

Gilmar W. Siqueira¹, E.S.Braga², M.M.Mahíques², F.M. Aprile³

RESUMO

O Estuário de Santos têm sido muito estudados em função das atividades antropogênicas derivadas da presença de importante pólo industrial e urbano localizados nessa área. Os objetivos desse estudo foram: avaliar as distribuições espaciais de carbono orgânico, nitrogênio total e enxofre total para estabelecer as razões C/N e C/S e determinar o conteúdo em matéria orgânica relacionado ao aporte ao ambiente sedimentar. Os limites da concentração de carbono orgânico e nitrogênio total não apresentaram diferenças importantes quando considerado o conjunto dos pontos. Uma inversão nos valores de concentração do enxofre total foi observada devido a um possível processo de diagênese diferenciado. Os dados mostraram maiores valores de matéria orgânica em ambientes de baixa energia e valores relativamente menores nos setores onde os processos hidrodinâmicos são mais intensos. É possível concluir que os sedimentos estudados recebem contribuição de matéria orgânica tanto de origem continental quanto marinha.

Palavras-chaves: sedimentos, carbono, nitrogênio, enxofre, C/N, C/S, Estuário de Santos.

ABSTRACT

The Santos Estuary has been investigated in relation to antropogenic activities derived from the presence of an important industrial and urban pole located around these areas. The objectives of this study were to evaluate the spacial distributions of organic carbon, total nitrogen and total sulphur to stablish the C/N and C/S ratios and to determine the content of organic matter related to its input to the sedimentary environment. The limits of organic carbon and nitrogen concentrations do not present an important difference considering all points. An inversion in the concentration values of total sulphur was observed due to a possible distinct diagenetic process. The data showed higher values of organic matter in the low energy environments and relatively smaller values in the sectors where the hydrodynamic processes are intensive. It is possible to conclude that the sediments studied receive organic matter contributions from both continental and marine sources.

Key words: carbon, nitrogen, sulfur, C/N, C/S, sediments, Santos Estuary.

¹ Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Campus Universitário do Guamá, Belém – PA – Brasil, CEP: 66075-100. Fone: (91) 32018136, E-mail: gilmar@ufpa.br;

² Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, Praça do Oceanográfico 191, Butantã, São Paulo, SP, Brasil, CEP-05315-970, Brasil. E-mail: edsbraga@usp.br;

³ Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA), Max Planck, Av. André Araújo nº 2936, Manaus - AM – Brasil CEP: 69060-001. E-mail: aprilifm@hotmail.com

INTRODUÇÃO

Sob o ponto de vista ambiental, as regiões estuarinas caracterizam-se por apresentarem grande diversidade de ambientes potencialmente disponíveis para colonização, refúgio e criadouro de espécies economicamente importantes. Apresentam em consequência da sua própria diversidade, uma complexa trama trófica, com energia suficiente para sustentar os grandes ambientes costeiros. Essas áreas, de evidente importância ecológica e econômica, têm sofrido progressivas perturbações nas últimas décadas devidas principalmente à atividade antropogênicas, como urbanismo, industrialização, turismo e despejo de efluentes domésticos e industriais (Siqueira *et al.*, 2005).

O Estuário de Santos, inserido na região metropolitana da Baixada Santista (sudeste do Brasil), é formado pela baía de Santos e um complexo emaranhado de rios (Piaçabuçu, Paranhos, Cubatão, Morrão, Perequê, Moji da Onça, Quilombo, Jurubatuba, Diana, Santo Amaro, Bertioga, Casqueiro, Santana e outros não menos relevantes), além de vários canais, como os de Bertioga, Barreiros, Piaçaguera, Mar Pequeno, e ainda os largos da Pompeba, Canéu, Candinho, São Vicente e o de Santa Rita (Siqueira *et al.*, 2004). Encontram-se ainda nessa região cidades de grande porte e densamente povoadas, como São Vicente, Cubatão, Santos, Guarujá, Bertioga entre outras (Braga *et al.*, 2000; Siqueira, 2003). O município de Cubatão assume um ponto estratégico nessa região, pois abriga um dos mais importantes pólos industriais do Brasil, contendo mais de uma centena de fábricas, incluindo indústrias químicas, petroquímicas e de fertilizantes, além de uma grande siderúrgica (COSIPA), que são as principais fontes de contaminação do sistema (Siqueira & Braga, 2001; Luiz-Silva *et al.*, 2002).

O estudo da matéria orgânica presente nos sedimentos vem obtendo destaque em muitos trabalhos sedimentológicos (Magliocca & Kutner, 1964) e consequentemente em Oceanografia. Este material orgânico pode ter origem alóctone ou autóctone, ou mesmo uma combinação de ambas. Sua distribuição é afetada por muitas variáveis oceanográficas, como a profundidade da coluna de água, a hidrodinâmica local, o diâmetro das partículas e outros (Sommaruga & Conde, 1990). De maneira geral, as características dos compostos orgânicos depositados em sedimentos de fundo de regiões marinhas e costeiras têm sido amplamente utilizadas na correlação de diversos processos, como a produtividade de águas superficiais, aporte de materiais de origem continental para o oceano, dinâmica de massas de água, potencial de oxi-redução, índices de sedimentação e distribuição sedimentar (Meyers, 1997). Para Barcellos (2000), o conhecimento dos teores de matéria orgânica permite uma avaliação das

áreas de circulação mais efetiva, e tendências do meio quanto ao potencial redox, fornecendo parâmetros fundamentais para o estudo de ecossistemas bentônicos.

O carbono e o nitrogênio nas suas formas orgânicas são os principais constituintes da matéria orgânica depositada no compartimento de fundo. A análise destes componentes é uma das formas mais eficazes de assinaturas oceanográficas ao longo de um ambiente sedimentar.

A importância direta no estudo dos teores de sulfetos nos ambientes deposicionais, está no fato dos compostos de enxofre serem indicadores do potencial redox do meio (Eh e pH), possibilitando assim a inferência do ambiente como redutor ou oxidante baseado nos teores desse elemento (Barcellos, 2000).

Nas Ciências Exatas e da Terra, a razão molar C/N é usada para caracterizar a origem da matéria orgânica, essa relação é amplamente utilizada pela facilidade em determinar os teores de carbono orgânico e nitrogênio total pelos métodos analíticos clássicos em sedimentos de um modo geral. Como indicativo da condição de oxi-redução do compartimento de fundo, geralmente é usada a relação C/S. Seu cálculo é baseado na análise quantitativa de carbono orgânico associada aos dados de enxofre total (Carreira, 2000; Barcellos, 2000).

Os objetivos desse trabalho foram avaliar a distribuição espacial de carbono orgânico, nitrogênio e enxofre total, determinar o teor de matéria orgânica e inferir a origem desta para o ambiente sedimentar próximo e por fim, estabelecer as razões C/N, C/S para o Estuário de Santos como um todo.

ASPECTOS GERAIS DA ÁREA DE ESTUDO

A Baixada Santista é a área central do litoral paulista compreendida entre Bertioga, a noroeste, Mongaguá a sudeste, Santos no litoral, e estendendo-se até a escarpa da Serra do Mar (Boldrini, 1990). Essa região ocupa uma área de 51.500 ha, onde 5.000 ha correspondem às águas (rios e braços de mar), 6.700 ha às montanhas (morros isolados), 10.800 ha de manguezais e 29.000 ha de áreas remanescentes, inclusive áreas urbanizadas (Boldrini, 1990). A Baixada Santista constitui, sem a menor dúvida, uma subunidade das mais bem definidas do litoral paulista (CETESB, 1978). Sua porção norte é caracterizada pela aproximação do Planalto Paulista (Serra do Mar) à orla litorânea e sua porção sul, pelo afastamento das escarpas em relação à orla litorânea (Azevedo, 1965 *apud* Aprile, 2001). O Sistema Estuarino de Santos, na Baixada Santista, compreende um complexo de terrenos sedimentares de idade Cenozóica, limitados no lado continental por

rochas de idade Pré-Cambriana pertencentes ao cinturão dos dobramentos do Sudeste brasileiro (Fúlfaro *et al.*, 1983).

Os solos da região de Santos são dos tipos Hidromórficos, Podzol Hidromórficos e Regossol, identificam-se duas unidades de mapeamento dessa área, que são: a) solos arenosos encontrados na orla marítima e que constituem as unidades de mapeamento Regossol e Podzol Hidromórficos; b) solos argilosos que foram incluídos dentro da unidade de mapeamento como solos salinos perto do mar (CETESB, 1978).

A região do Estuário de Santos apresenta clima quente e úmido, com uma estação chuvosa que vai de outubro a abril, com índice mensal superiores a 170 mm, e um período de secas que se prolongam de maio a setembro. A temperatura média anual é superior a 20°C e a pluviosidade é elevada, variando entre 2.000 a 2.500 mm (CETESB, 2001). Os ventos predominantes são de sudeste e escala decrescente de frequência relativa de sul e sudeste (SABESP, 1997).

A hidrologia do Estuário de Santos é caracterizada por dois canais de comunicação com o mar, a do canal de Paranapuã (São Vicente), e a do canal de Piaçaguera (Santos e Guarujá). Pelos estudos efetuados sobre a circulação das águas nos estuários de Santos e São Vicente verificou-se que existe um regime de circulação de águas que caracteriza os braços do porto dos canais de Santos e de São Vicente como parcialmente misturados (CETESB, 1981). De acordo com Fúlfaro & Polçano (1976), a baía de Santos divide-se em duas áreas de sedimentação distintas: uma é consequência de um fluxo unidirecional que provém do estuário santista, saindo pelo canal do porto. A outra é do domínio das marés, oriundas da plataforma continental adjacente.

As principais industriais localizadas no complexo de Cubatão são: Carbocloro, Concretex, Constran, Copebrás, Cosipa, Estireno, Gespa, IAP, Liquidquímica, Manah, Rhodia, Petrocoque, Petrobrás, Santista de Papel, Serrana, Solorrico, Ultrafertil, Cubatão, Ultrafertil Piaçaguera, Union Carbide entre outras. O processo de implementação dessas empresas deu-se em ritmo muito acentuado de modo que atualmente a disponibilidade da área está completamente esgotada (CETESB, 1985).

METODOLOGIA

Foram escolhidas estrategicamente 31 estações de amostragem ao longo do Estuário de Santos (23°50' - 24°S e 46°15' - 46°30'W), assim distribuídas: 1 a 9 no canal de Santos, 10 a 20 no canal de São Vicente e, finalmente, 21 a 31 na baía de Santos, realizadas entre as isóbatas de 3 a 15 m (Figura 1). As amostragens foram realizadas durante o período de inverno entre

Julho/Agosto de 2000, sendo que, algumas amostras coletadas também foram repetidas no período de verão (Março de 2001). Cada ponto foi georeferenciado com auxílio de um GPS portátil de marca Garmin. Foram obtidos aproximadamente 250g de amostras de sedimentos com auxílio de um coletor do tipo "van Veen". As amostras foram retiradas com uma espátula de polietileno, acondicionadas em sacos plásticos resistentes, lacradas e codificadas no campo até serem congeladas em câmara fria a -20°C. Posteriormente os sedimentos foram submetidos a descongelamento, secagem em estufa a 40°C, desagregação, pulverização, homogeneização e quarteamo. As etapas de preparação dos sedimentos coletados foram realizadas no Laboratório de Nutrientes, Macronutrientes e Traços no Mar do IO-USP (LABNUT) para posterior análise.

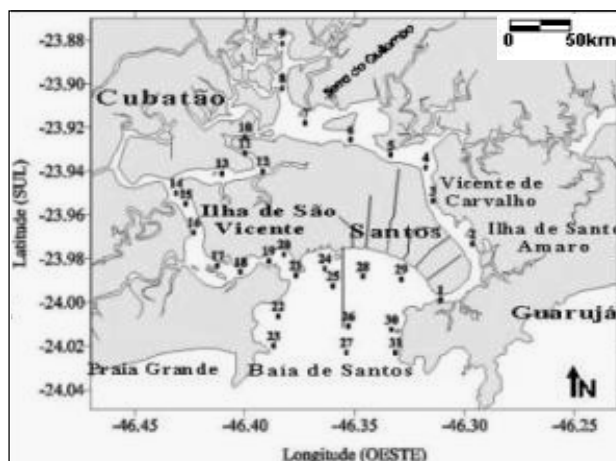


Figura 1 - Mapa mostrando o Estuário de Santos com os pontos de amostragem de sedimentos.

As determinações químicas de carbono orgânico, nitrogênio e enxofre foram realizadas através do analisador de marca LECO (modelo CNS-2000) pertencente ao Laboratório de Oceanografia Geológica do Instituto Oceanográfico da USP. A concentração de matéria orgânica foi obtida pela multiplicação dos teores de carbono orgânico pelo fator de 1,72 (Jackson, 1962). A partir dos resultados gerados de carbono orgânico, nitrogênio e enxofre calcularam-se os valores para as razões C/N e C/S.

Visando identificar as possíveis similaridades existentes geoquímicas entre os pontos de amostragem, procedeu-se estudo estatístico de análise de correlação e regressão linear; o comportamento das variáveis foi analisado a partir de diagramas de dispersão, que se destinam ao estudo do grau de associação entre dois componentes para um certo universo (conjunto) de amostra. Para este estudo, empregou-se a metodologia para o cálculo do coeficiente de correlação de Pearson (r), que varia de -1 para 1; quando r for próximo de 1, significa haver uma forte correlação linear positiva,

ou seja, as variáveis (componentes) são diretamente proporcionais; valores próximos a zero indicam dispersão total entre as variáveis consideradas (Davis, 1973). Nesse estudo foi empregada análise de correlação por meio do teste de Student, com $n = 31$, ao nível de 5% de significância.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I apresenta os resultados de carbono orgânico, nitrogênio, enxofre e as razões C/N e C/S nos sedimentos de fundo provenientes do Estuário de Santos.

As concentrações de carbono orgânico presente nas amostras de sedimentos variaram de 0,09% (isóbata de 13 m) a 5,78% (isóbata de 3,5 m), com média de $2,25 \pm 1,53\%$ para todo o estuário estudado (Tabela I). Os teores mais elevados de carbono orgânico predominaram nos canais de Santos e São Vicente, com médias de 2,00 e 3,02%, respectivamente. Já na região da baía de Santos, a média obtida foi bem menor (cerca de 0,68%). Em princípio, a distribuição de carbono orgânico quanto comparado com a distribuição dos diversos tipos de sedimentos observados, deixa ver que as maiores concentrações se dão justamente nas regiões mais lamosas (canais de Santos e São Vicente), e que os menores teores (abaixo de 1%) aparecem principalmente no setor mais arenoso da baía de Santos, o que pode ser também indicativo do transporte de sedimentos na região (Figura 2). Através dos resultados obtidos, observou-se, teor mais elevado de carbono orgânico nas áreas sob influência dos canais de Santos e São Vicente, que possivelmente estão associados a cargas poluidoras orgânicas que afluiu para esses setores nos últimos anos. As concentrações médias nesses setores ficaram 6,6 e 10 vezes maiores, respectivamente, do que o valor de referência médio normalmente encontrado em ambientes não impactados que é 0,3% de carbono orgânico, de acordo com FAI/UFSCar-SAPESP (1997 *apud* CETESB, 1998). Para Siqueira (2003), os sedimentos provenientes dos setores de menores profundidades e mais abrigados (canais de Santos/São Vicente), ocorrem uma deposição de sedimentos finos, razoavelmente homogêneos, provenientes do transporte em suspensão, sendo que, esses substratos são depositados por processos de floculação e posterior sedimentação, o que favorece a deposição de compostos orgânicos no sistema.

Os conteúdos de matéria orgânica presente nos sedimentos coletados foram similares àqueles descritos para carbono orgânico; esses teores oscilaram entre 0,16 a 9,94%, com uma média de $3,87 \pm 2,63\%$ para a região de estudo (Figura 3). Para os canais de Santos e São Vicente, foram obtidas médias de 3,45 e 5,20%, respectivamente. Com relação à baía de Santos, a média

ficou próxima de 1,16%. As concentrações de matéria orgânica nas áreas de Santos e São Vicente apresentaram um comportamento bastante similar e homogêneo, enquanto que o setor da baía de Santos teve um comportamento mais heterogêneo, com valores diferenciados. Observaram-se níveis significativos de matéria orgânica em ambientes de baixa energia, com predominância de sedimentos mais finos, o que é normal, uma vez que esses são locais típicos de sedimentação (setores de Santos e São Vicente). De maneira geral, a baixa velocidade das correntes que ocorrem geralmente em estuários (regiões mais abrigadas), ocasiona o acúmulo de uma grande quantidade de compostos orgânicos e de partículas finas no ambiente sedimentar próximo. Em trabalho de Siqueira (2003), evidenciou-se uma maior quantidade de matéria orgânica para as áreas mais internas dos canais de Santos e São Vicente, em função de uma maior produção de biomassa e uma descarga de efluentes domésticos e industriais no sistema.

Tabela I - Resultados das análises dos teores de C-org, N-total, S-total, MO, razão C/N e C/S nos sedimentos de fundo do Estuário de Santos.

Pontos de Coletas	Prof. (m)	C-org %	N-total %	S-total %	MO %	C/N	C/S
1	15,0	2,80	0,25	2,05	4,81	11,20	1,36
2	13,0	2,24	0,21	2,74	3,85	10,67	0,82
3	10,0	2,86	0,27	1,81	4,92	10,59	1,58
4	11,0	3,19	0,25	4,19	5,49	12,76	0,76
5	19,0	3,34	0,27	2,52	5,74	12,37	1,32
6	3,0	3,03	0,22	1,97	5,21	13,77	1,53
7	9,5	2,55	0,21	1,49	4,38	12,14	1,71
8	7,0	2,97	0,20	11,64	5,11	14,85	0,26
9	9,0	3,44	0,24	19,28	5,92	14,33	0,18
10	6,0	2,33	0,16	1,37	4,01	14,56	1,70
11	5,5	4,24	0,25	47,93	7,28	16,96	0,09
13	3,0	4,37	0,43	23,72	7,52	10,16	0,18
14	3,5	5,78	0,28	27,35	9,94	20,64	0,21
15	5,5	4,28	0,24	8,69	7,37	17,83	0,49
16	6,0	3,10	0,22	2,04	5,34	14,09	1,52
17	7,5	2,28	0,21	1,39	3,92	10,86	1,64
18	5,0	0,16	0,00	0,05	0,27	-	3,16
19	14,0	0,68	0,03	0,32	1,17	22,67	2,16
20	3,0	1,74	0,16	0,53	3,00	10,88	3,29
22	7,5	0,13	0,03	0,04	0,23	4,33	3,11
23	13,0	0,09	0,02	0,03	0,16	4,50	2,77
25	4,5	0,65	0,05	0,17	1,12	13,00	3,82
26	10,0	0,85	0,09	0,23	1,46	9,44	3,90
27	11,0	0,85	0,10	0,22	1,45	8,50	3,90
29	5,0	0,32	0,03	0,13	0,55	10,67	2,47
30	12,0	2,05	0,24	0,69	3,52	8,54	2,97
31	13,0	0,47	0,04	0,14	0,81	11,75	3,25
Média	-	2,25	0,17	6,03	3,87	12,39	1,86
Mínimo	-	0,09	0,00	0,03	0,16	4,33	0,09
Máximo	-	5,78	0,43	47,93	9,94	22,67	3,90
D.Padrão	-	1,53	0,11	11,20	2,63	4,07	1,26
Média do Canal de Santos	-	2,00	0,15	7,02	3,45	12,43	2,13
Média do Canal de São Vicente	-	3,02	0,20	12,54	5,20	15,97	1,24
Média da Baía de Santos	-	0,68	0,08	0,21	1,16	8,84	3,27

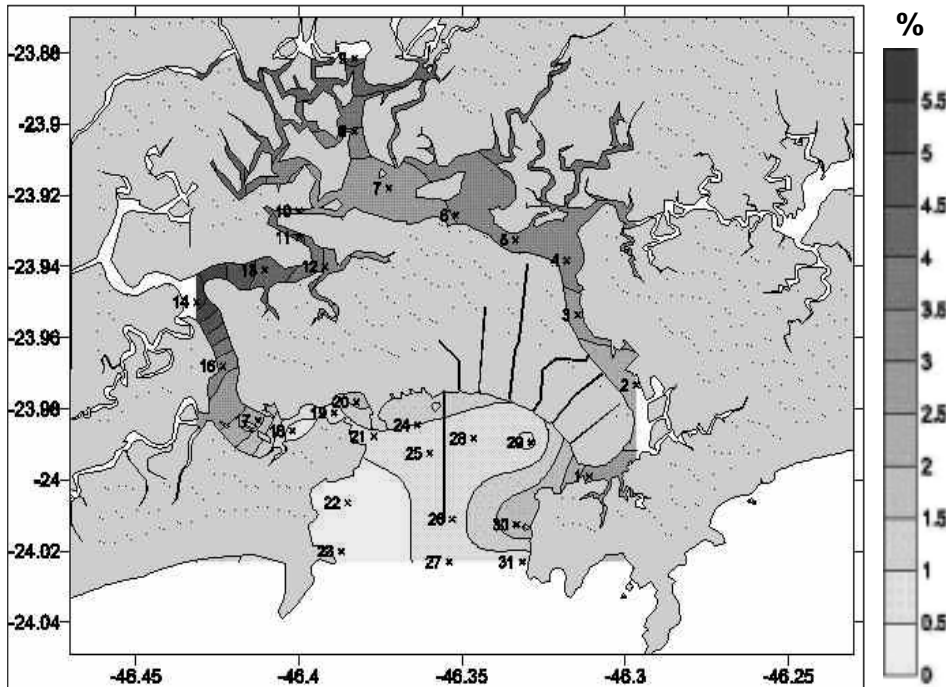


Figura 2 - Distribuição dos isovalores de C-org nas amostras coletadas no Estuário de Santos.

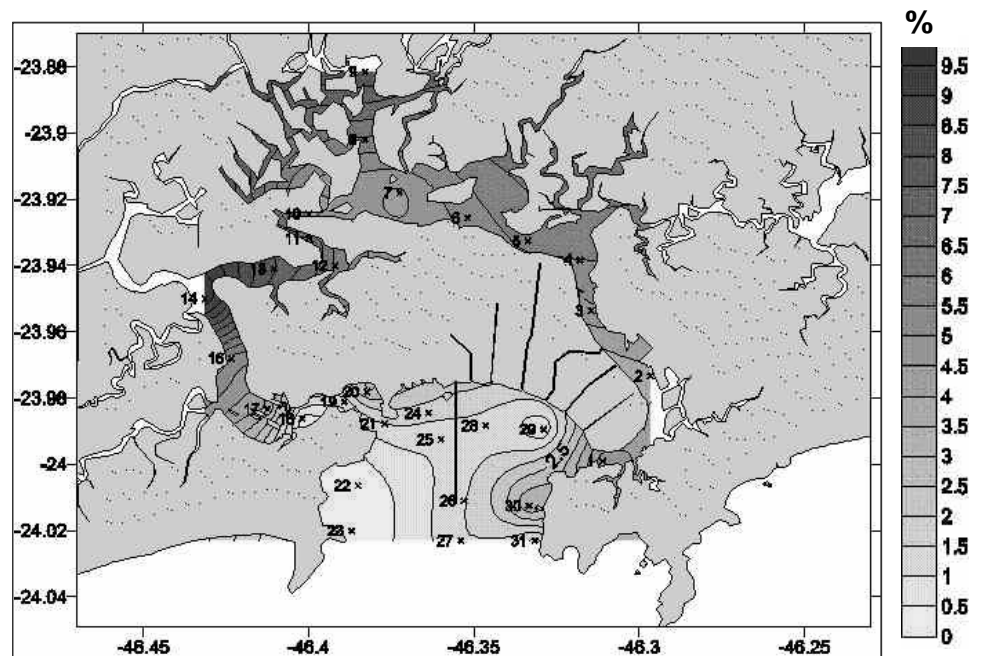


Figura 3 - Distribuição dos isovalores de MO nas amostras coletadas no Estuário de Santos.

A carga orgânica e inorgânica que aporta para o Estuário de Santos como um todo (canais de Santos, São Vicente e baía de Santos) já foi discutida em outros trabalhos. De acordo com Tommasi (1979) e Braga *et al.* (2000), as águas da baía de Santos encontram-se bastante contaminadas pelos diversos efluentes domésticos, rejeitos portuários e despejos de origem industrial que são lançados na região estuarina, e que provavelmente chegaram até essa área pelos canais la-

terais dos setores de Santos e São Vicente. Segundo a CETESB (2001), as cargas poluidoras orgânicas de origem industrial excedem as cargas orgânicas de origem domésticas no sistema estuarino. Em trabalho realizado por Aprile *et al.* (2001), que aplicaram modelo de fluxo baseado no programa do LOICZ (Land-Ocean Interaction in the Coastal Zone), concluíram que o Estuário de Santos está em estado não-conservativo no que diz respeito ao fluxo de massa de carbono

orgânico dissolvido (COD). Em trabalho realizado por Ferrer (2001), no manguezal de Cubatão, determinou teores matéria orgânica abaixo de 3% e acima de 9%, que se assemelham com os percentuais determinados no trabalho atual, principalmente para regiões mais internas do estuário. Um fator que pode ter influenciado nos resultados obtidos é a localização dos pontos de amostragem em regiões mais abrigadas, provavelmente com baixa movimentação sob o fundo, facilitando assim a acumulação de matéria orgânica dissolvida (MOD).

As concentrações de nitrogênio total determinada em termos percentuais foram muito baixas. Os níveis ficaram entre os valores de 0 e 0,43%, sendo que, os maiores teores foram encontradas em sedimentos de fundo (isóbatas de 3 m). A média para todo o sistema encontrado foi de $0,17 \pm 0,11\%$ (Figura 3). Em termos setoriais, os maiores percentuais foram encontrados nos canais de Santos e São Vicente, com médias de 0,15 e 0,20%, respectivamente. Na baía de Santos os valores percentuais médios ficaram próximos de 0,08%. As concentrações médias mais elevadas de nitrogênio total situaram-se nos setores de Santos e São Vicente, mostrando uma pequena carga orgânica poluidora para essas áreas. Entretanto, esses valores ficaram abaixo do valor médio normalmente encontrado em ambientes não impactados de 0,29% de nitrogênio total, segundo FAI/UFSCar-SAPESP (1997 *apud* CETESB, 1998). De acordo com Braga (2002), os organismos autótrofos necessitam de nitrogênio na forma inorgânica: íons amônia por um lado, nitrito e nitrato ou ainda nitrogênio molecular de outro lado, em alguns casos nitrogênio orgânico. Em sistemas costeiros e estuarinos, as variações de concentrações ou mesmo a sobrecarga de nitrogênio constituem um importante fator para sua evolução sua dos ecossistemas.

O enxofre foi o elemento que apresentou as maiores variações de estação para estação. Os teores de enxofre determinado nas amostras de sedimentos oscilaram entre 0,03% (isóbata de 13 m) e 47,93% (cerca da isóbata de 5,50 m), com média de $6,03 \pm 11,10\%$ para toda região de estudo (Figura 4). Para os canais de Santos e São Vicente, determinaram-se médias de 7,02 e 12,54%, respectivamente. Na baía de Santos a média obtida ficou abaixo dos valores encontrados nas demais áreas, aproximadamente 0,21%. De maneira geral, o ciclo de enxofre

nos ecossistemas está diretamente relacionado a ciclos de outros elementos principais, como o carbono, o oxigênio, o cálcio e regula principalmente o comportamento geoquímico dos metais pesados. Para Mahiques (1988), este elemento na forma de sulfeto é predominante no fundo marinho.

As concentrações encontradas de enxofre no compartimento de fundo para os canais de Santos e São Vicente confirmaram o fato de que há uma forte predominância de um regime redutor nos sedimentos para esses setores. Em trabalho de Prósperi et al. (1998), realizado no canal de Santos observou-se (através de medidas de Eh) que os sedimentos apresentam agentes redutores, situação bastante parecida com a encontrada para o canal de Santos no trabalho atual. Dadas às condições redutoras encontradas nos sedimentos provenientes dessas áreas, é provável que o aumento de enxofre seja decorrente da formação e acumulação de sulfeto, originário da redução de enxofre liberado pelas indústrias, principalmente do complexo siderúrgico de Cubatão. Outra provável rota de introdução de sulfeto para esses sítios pode ser via manguezal, ecossistema que acumula muito sedimento por se encontrar numa área de deposição onde as águas perdem a capacidade de transporte e acumulam partículas finas. Esses sedimentos são anóxicos devido ao alto consumo de oxigênio durante a decomposição da matéria orgânica pela atividade bacteriana, das bactérias, que passam a usar sulfato, cuja redução pode estar elevando a concentração de sulfeto nesse setor.

Os menores teores de enxofre total foram encontrados na baía de Santos, que já era de se esperar, dada à ligação com o mar aberto, essa área apresenta características mais oxidantes quando comparadas com os

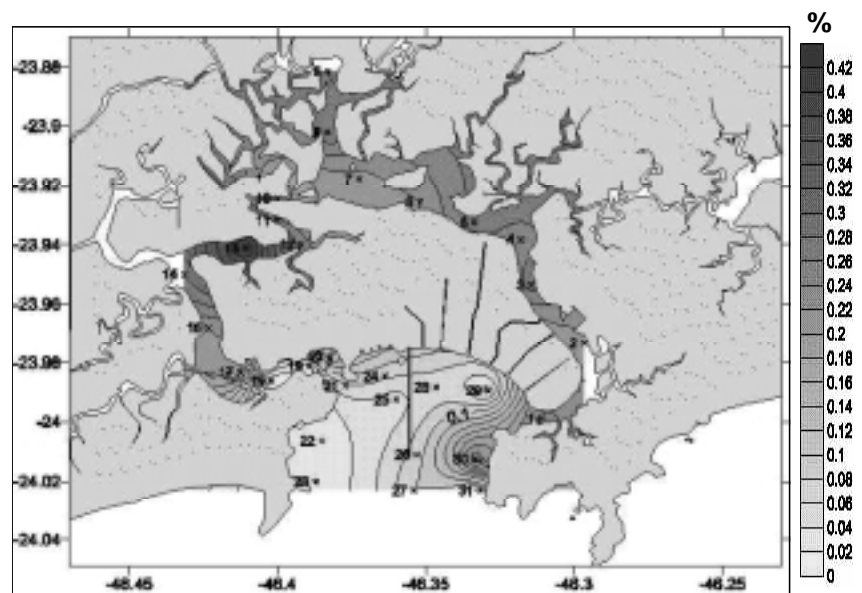


Figura 4 - Distribuição dos isovalores de N-total nas amostras coletadas no Estuário de Santos.

canais de Santos e São Vicente. Esses resultados podem estar associados possivelmente aos processos oceanográficos locais, como correntes costeiras e de marés, ventos e outros parâmetros relevantes, sendo indicativo de ambiente oxidado. De certa forma, na maioria dos setores da baía de Santos o comportamento indicado é sugestivo da ocorrência de sulfato-redução nos sedimentos de fundo.

A Figura 5 apresenta o diagrama de dispersão para carbono orgânico e nitrogênio total, nesse gráfico é possível observar uma forte correlação positiva entre essas variáveis ($r = 0,9010$; $P < 0,05$), que mostrou uma grande proporcionalidade entre essas variáveis, sendo também um indicativo de que as fontes destes constituintes para os sedimentos de fundo estão presentes em todo o sistema, pelas várias formas elementares resultantes dos ciclos biogeoquímicos. Provavelmente, ocorre um intercâmbio entre as fontes da matéria orgânica de origens terrestre e marinha, antes de sua deposição final ocasionada por parâmetros hidrodinâmicos. Uma outra situação pode ser encontrada, quando extrapolado até zero do percentual de carbono orgânico, podendo indicar a presença das diferentes formas nitrogenadas. As Figuras 6 e 7 permitem observar as correlações da matéria orgânica com as variáveis carbono orgânico elementar ($r = 0,9999$; $P < 0,05$) e e nitrogênio total ($r = 0,9010$; $P < 0,05$), confirmando os resultados encontrados em Aprile (2001). Foram constatadas correlações insignificantes entre enxofre total e os outros constituintes orgânicos (carbono orgânico e nitrogênio total), indicando possíveis processos diagenéticos distintos.

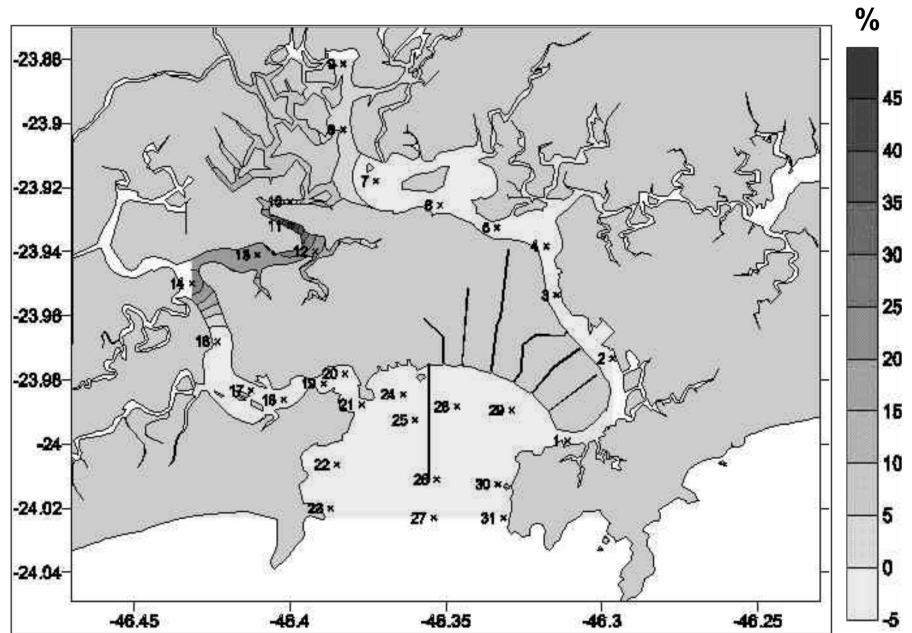


Figura 5 - Distribuição dos isovalores de S-total nas amostras coletadas no Estuário de Santos.

As razões C/N presentes variaram de 4,33 a 22,67, com média de $12,39 \pm 4,07$ para todo o Estuário de Santos (Tabela I). Nos canais de Santos e São Vicente, foram obtidas médias de 12,43 e 15,97, respectivamente. Já na baía de Santos, a média determinada foi de 8,84. As razões C/N determinadas refletem certa estabilidade da matéria orgânica preservada nos sedimentos coletados, com padrão C:N < 20, excluindo as estações 14 e 19 localizadas no canal de São Vicente (largo e barra de São Vicente), que apresentaram eventos de C/N = 20,64 e 22,67, respectivamente. Estes sítios podem estar sendo influenciados pelas descargas fluviais dos rios Santana e Piaçabuçu que deságuam no largo de Santa Rita e/ou canal dos Barreiros, com apreciáveis quantidades de detritos orgânicos, eventualmente de origem vegetal. Essas razões C/N obtidas podem ser ainda resultados da deposição do material residual da vegetação terrestre da bacia de drenagem da Baixada Santista. De certa forma, esse tipo de material é mais rico em lignina e celulose,

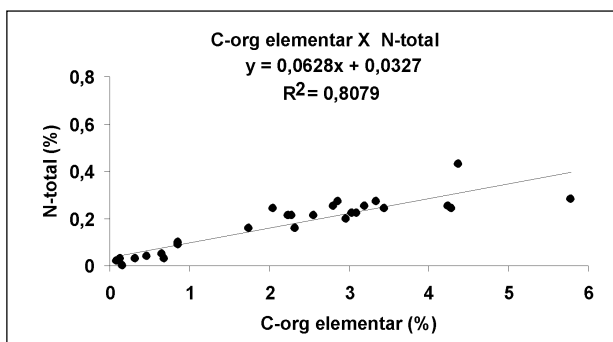


Figura 6 - Gráfico de correlação linear entre carbono orgânico e nitrogênio total.

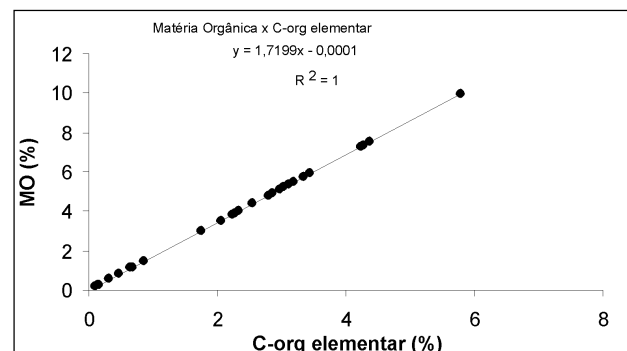


Figura 7 - Gráfico de correlação linear entre matéria orgânica e carbono orgânico.

tendo uma proporção C/N muita mais alta (10 a 50) que do material marinho, satisfazendo as exigências relatadas por Magliocca & Kutner (1964) e Packington (1976). Para Navarra *et al.* (1980), alguns compostos vegetais (celuloses e lignina) são mais resistentes que a maioria dos componentes de origem animal (carboidratos, proteínas, gorduras). Mahiques *et al.* (1999) advogam que os valores da relação C/N acima de 24 podem ser assumidos como grandes estimativas de influência continental para matéria orgânica nos sedimentos. De uma forma geral, com exceção da estação 31 (morro da barra), os menores valores obtidos a partir da razão C/N foram encontrados na baía de Santos, mostrando, haver condições para uma decomposição mais ativa da matéria orgânica. Neste setor, dada a ligação com o mar aberto, o material biológico de origem marinha é enriquecido em nitrogênio quando comparado com material terrestre, este fato, provavelmente influenciaram os valores encontrados da razão molar C/N relativamente baixos. Os processos diagenéticos do carbono orgânico modificam as razões C:N que se tornam elevadas. Segundo Meyers (1994 *apud* Carreiras, 2000), razões molares C:N típicas de fitoplâncton marinho apresenta valores de 4 a 10.

Os sedimentos de acordo com Berner (1989 *apud* Barcellos, 2000), para sedimentos quaternários finos de ambientes marinhos normais, a razão C/S média é de $2,8 \pm 1,3$ os valores abaixo dessa média indica ambientes redutores e acima oxidantes. A razão molar determinada de C/S apresentou média de $1,86 \pm 1,26$ para todo o Estuário de Santos, com mínimo de 0,09 na estação 11 (canal de São Vicente) e máximo de 3,90 na estação 27 (baía de Santos) (Tabela I). Nota-se que a razão média C/S determinada no trabalho atual indica uma tendência de caráter redutor no compartimento de fundo em parte do estuário estudado. Baseado nesse critério, os sedimentos coletados mais oxidantes foram encontrados na baía de Santos e saída do canal de São Vicente, enquanto os sedimentos com características mais redutoras foram encontrados no canal de Santos e porção norte do canal de São Vicente.

CONCLUSÕES

Em linhas gerais, a distribuição da matéria orgânica no sistema estudado, ficou de acordo com as indicações fornecidas pelos elementos analíticos determinados neste trabalho. As áreas mais oxigenadas acham-se relacionadas às zonas de maior movimentação de sedimentos de fundo, em especial a baía de Santos, apresentando menores valores de matéria orgânica. Observaram-se, níveis maiores de matéria orgânica em ambiente de baixa energia, com predomi-

nância de sedimentos finos, o que já era esperado, uma vez que estes são locais típicos de sedimentação, como é o caso dos setores de Santos e São Vicente. O comportamento em termos de teores de carbono orgânico e nitrogênio total, não foi muito diferente entre os pontos de amostragem. No entanto, há uma inversão nos teores de enxofre total determinado, devido a um comportamento diagenético distinto, evidenciando também influências diferenciadas para deposição desse elemento no ambiente sedimentar.

Baseados nos dados gerados para relação a molar C/N, pode-se afirmar que os sedimentos do estuário em geral recebem contribuições de compostos orgânicos tanto de origem continental como marinha. Entretanto, algumas estações apresentaram razões intermediárias entre uma fonte e outra. Com relação à razão C/S, os setores de Santos e São Vicente apresentaram sedimentos mais redutores, enquanto que os substratos de fundo presentes na baía de Santos foram bastante oxidantes.

Foi possível concluir que a contínua poluição gerada no ecossistema local, oriunda de despejos de origem doméstica e industrial, contribuiu para o aumento das concentrações de compostos orgânicos no Estuário de Santos.

Agradecimentos – Agradecemos à FAPESP pelo financiamento do projeto “Estudo da Dinâmica do Sistema Estuarino de Santos: Aspectos Biogeoquímicos e Influência de Efluentes Domésticos e Industriais no Sistema” nº 2000/0090-9; ao Departamento de Química da CCEN/UFGA; e, finalmente, não podemos deixar de reconhecer a dedicação e o empenho dos técnicos dos Laboratórios de Nutrientes, Macronutrientes e Traços no Oceano (LABNUT) e de Oceanografia Geológica do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, pelo apoio nas coletas das amostras e análises químicas dos sedimentos. Esses dados fazem parte da tese de doutorado do primeiro autor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aprile, F.M. *Estudo da dinâmica e do modelo de balanço de massa do carbono no sistema estuarino de Santos, São Paulo-Brasil*. Relatório final de bolsa de Pós-Doutorado, Instituto Oceanográfico da USP, São Paulo (FAPESP/PROC. 00\07394-4), 210 p., 2001.

Aprile, F.M.; Siqueira, G.W & Braga, E.S. Mass balance of carbon dissolved and heavy metals in Santos estuarine system - Brazil. *Anais do IX Congresso Latino Americano sobre Ciência del Mar*. Colômbia, (in cd-rom), 2001..

Barcellos, R.L. *Processo sedimentar atual e a distribuição da matéria orgânica sedimentar (C, N e S) do Canal de São Sebastião (SP) e plataforma continental adjacente*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998.

- tação de Mestrado, Instituto Oceanográfico da USP, 187 p., São Paulo, 2000.
- Boldrini, C.V. Mercúrio na baixada santista, p.161-195, in Racon, S.; Lacerda, L.D.; Pfeiffer, W.C & Carvalho, D.(eds.), *Seminário Nacional "Riscos e Consequência do Uso do Mercúrio, Rio de Janeiro, 1990*.
- Braga, E.S. *Bioquímica marinha e efeitos da poluição nos processos bioquímicos*. Instituto Oceanográfico da USP, FUNDESPA, , 2ª edição, 90 p., São Paulo, 2002.
- Braga, E.S.; Bonetti, C.V.D.H.; Burone, L. & Bonetti Filho, J. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista estuarine system–Brazil. *Mar. Poll. Bull.*, v. 40, n. 2, p.165-173, 2000.
- Carreiras, R.S. *Investigação sobre o acréscimo da estocagem de carbono em ambientes fertilizados pela ação antropogênica: a baía de Guanabara como modelo*. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 201 p., 2000.
- CETESB. *Poluição das águas no estuário e baía de Santos, I*. Companhia de Tecnologia e Saneamento do Estado de São Paulo 71 p., 1978.
- CETESB. *Metais pesados na baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente*. Companhia de Tecnologia e Saneamento do Estado de São Paulo, 98 p., 1981
- CETESB. *Baixada Santista – memorial descritivo. Carta do meio Ambiente e sua dinâmica*. Companhia de Tecnologia e Saneamento do Estado de São Paulo, 33 p., 1985.
- CETESB. *Monitoramento integrado–bacias do alto médio Tiête. Avaliação da qualidade da água, sedimentos e peixes*. Companhia de Tecnologia e Saneamento do Estado São Paulo 312 p., 1998.
- CETESB. *Sistema estuarino de Santos e São Vicente*. Companhia de Tecnologia e Saneamento do Estado de São Paulo, 177 p., 2001.
- Davis, J.C. *Statistics and data analysis in geology*. John Wiley & Sons, 550 p., New York, 1973.
- Ferrer, L.M.. *Fixação e mobilidade de espécies de mercúrio no sistema sedimentológico/água do mangue no município de Cubatão, SP*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 122 p., 2001.
- Fúlfaro, V.J & Ponçano, W.L. Sedimentação atual do estuário e baía de Santos: Um modelo geológico aplicado a projetos de expansão da zona portuária, p. 67-90, in *Anais do Congresso da Associação Brasileira de Geologia de Engenharia*, Rio de Janeiro, 1976.
- Fúlfaro, V.J.; Requejo, C.S.; Landim, F.M.B & Fúlfaro, R. Distribuição de elementos metálicos nos sedimentos da Baía de Santos, SP, p. 275-289, in *Atas do 4º Simpósio Regional de Geologia, SBG/SP, 1983*.
- Jackson, M.L. *Soil chemical analysis*. Prentice-Hall, Inc., 498 p., 1962.
- Luiz-Silva, W.; Matos, R.H.R. & Kristoch, G.C. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos-Cubatão (SP). *Rev. Química Nova*, v. 25, p. 753-756, 2002.
- Magliocca, A & Kutner, A.S. Conteúdo orgânico dos sedimentos de fundo de Cananéia/SP. *Contr. Avul. Inst. Oceanogr.*, v.7, p.1-15, 1964.
- Mahiques, M.M. *Caracterização da matéria orgânica sedimentar da plataforma continental interna e média entre a Baía da Guanabara (RJ) e São Francisco do Sul (SC)*. Tese de Livre-Docência, Instituto Oceanográfico, USP, 86 p., 1998.
- Mahiques, M.M.; Mishima, Y. & Rodrigues, M.. Characteristics of the sedimentary organic matter on the inner and middle continental shelf between Guanabara Bay and São Francisco Sul, Southeastern Brazilian Margin. *Cont. Shelf. Res.*, v.19, p.775-798, 1999.
- Massad, F. Baixada Santista: implicações da história geológica no projeto de fundações. *Rev. Lat. Amer. Geot.*, v.22, p.3 - 49, 1999.
- Meyers, P.A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanography, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Organ. Geochem.*, v.27, p.213-250, 1997.
- Navarra, C.T.; Furtado, V.V.; Eichler, B.B. & Prado, O.R. Distribuição da matéria orgânica nos sedimentos marinhos costeiros e nos solos hidromórficos da orla litorânea do estado de São Paulo, *Bol. Inst. Oceanogr.*, São Paulo, v.29, n.2, p.267-270, 1980.
- Packlington, R. Terrigenous organic matter in surface sediment from Gulf of St. Lawrence. *J. Fish. Res. Board Can.*, v.33, n.1, p.93-97, 1976.
- Prósperi, V.; Eysink, G.G.J & Saito, L.M. *Avaliação do grau de contaminação de sedimentos ao longo do canal de navegação do porto de Santos*. Relatório Técnico da CETESB, 33 p., São Paulo, 1998.
- SABESP. 1997. *Programa de investimento em saneamento básico na Baixada Santista*, São Paulo, 70 p., 1997.
- Siqueira, G.W. *Estudos dos teores de metais pesados e outros elementos em sedimentos superficiais do sistema estuarino de Santos (Baixada Santista/São Paulo) e plataforma continental do Amazonas (margem continental norte do Brasil)*. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 386 p., 2003.
- Siqueira, G.W & Braga, E.S. Estudo dos teores de Hg na fração fina do sedimento: uma visão ambiental com aplicação de normalizantes geoquímicos para as regiões estuarinas de Santos/São Vicente e baía de Santos. *Anais do VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica & I Simpósio de Geoquímica do Mercosul*, Curitiba, 2001.
- Siqueira, G.W.; Braga, E.S.; Lima, W.N. & Pereira, S.F.P. Estudo granulométrico e de metais pesados (Pb, Zn e Cu) nos sedimentos de fundo do sistema estuarino de

Santos/São Paulo-Brasil, p. 64-68, in *Anais do IV Congresso Brasileiro de Pesquisas Ambientais e Saúde*, Santos, v.1, 2004.

Siqueira, G.W.; Lima, W.N.; Mendes, A.S.; Aprile, F.M.; Braga, E.S & Mahiques, M.M. · Evolução do impacto ambiental causado por matéria orgânica, mercúrio e arsênio nos sedimentos de fundo do sistema estuarino de Santos. *Rev. Geol. Brasil.*, 2005 (no prelo).

Sommaruga, R & Conde, D. Distribución de materia orgânica em los sedimentos recientes de la Laguna de Rocha (Rocha, Uruguay). *Atlântica, Rio Grande*, v.12, n.1, p.35-44, 1990.

Tommasi, L.R. *Considerações ecológicas sobre o sistema estuarino de Santos, SP*. Tese de Livre-Docência. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 2 vols, 489 p., 1979.