

**UNIVERSIDADE SANTA CECÍLIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SUSTENTABILIDADE DE  
ECOSSISTEMAS COSTEIROS E MARINHOS  
MESTRADO EM ECOLOGIA**

**BRUNO OTERO SUTTI**

**ESTUDO HIDROLÓGICO E DA QUALIDADE DA ÁGUA DE DOIS RIOS  
TRIBUTÁRIOS DO CANAL DE BERTIOGA, MUNICÍPIO DE GUARUJÁ (SP),  
SUJEITOS A DIFERENTES NÍVEIS DE INTERFERÊNCIAS  
ANTROPOGÊNICAS**

**SANTOS-SP**

**2014**

**BRUNO OTERO SUTTI**

**ESTUDO HIDROLÓGICO E DA QUALIDADE DA ÁGUA DE DOIS RIOS  
TRIBUTÁRIOS DO CANAL DE BERTIOGA, MUNICÍPIO DE GUARUJÁ (SP),  
SUJEITOS A DIFERENTES NÍVEIS DE INTERFERÊNCIAS  
ANTROPOGÊNICAS**

Dissertação apresentada à Universidade Santa Cecília como parte dos requisitos para obtenção de título de mestre no Programa de Pós Graduação em Ecossistemas Costeiros e Marinhos, sob orientação do Prof. Dr. Roberto Pereira Borges e coorientação da Profa. Dra. Luciana Lopes Guimarães.

**SANTOS-SP**

**2014**

Autorizo a reprodução parcial ou total deste trabalho, por qualquer que seja o processo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos.

\_\_\_\_\_  
Assinatura

Santos \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Sutti, Bruno Otero.

Estudo Hidrológico e da qualidade da água de dois rios tributários do canal de Bertioga, município de Guarujá (SP), sujeitos a diferentes níveis de interferências antropogênicas / Bruno Otero Sutti.

--2014.

110f.:il.; 30cm.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Pereira Borges

Coorientador: Profa. Dra. Luciana Lopes Guimarães

Dissertação (Mestrado)-- Universidade Santa Cecília, Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade de Ecossistemas Costeiros e Marinhos (ECOMAR), Santos, SP, 2014.

1. Estuários. 2. Manguezais. 3. Nutrientes. 4. Eutrofização. 5. Qualidade da água.

I. Borges, Roberto Pereira. II. Guimarães, Luciana Lopes. III. Título.

## DEDICATÓRIA

---

*Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos que sempre estiveram ao meu lado e me apoiaram em todos os momentos da minha vida.*

---

## AGRADECIMENTOS

---

- Ao Programa de Pós Graduação em Sustentabilidade de Ecossistemas Costeiros e Marinhos (ECOMAR) da Universidade Santa Cecília (UNISANTA) de Santos (SP) pela oportunidade da realização desse trabalho.
- Ao professor Dr. Roberto Pereira Borges pela orientação ao longo deste trabalho.
- À professora Dra. Luciana Lopes Guimarães pela coorientação, ensinamento em química analítica e principalmente pela orientação e auxílio durante a maioria das análises.
- Ao professor João Alberto Santos do curso de biologia marinha da UNISANTA por emprestar o fluxômetro mecânico e pelas informações sobre o manuseio do mesmo.
- Ao professor Dr. João Marcos Miragaia Schmiegelow pelos bons conselhos ao longo deste estudo.
- Ao Sandrinho, Marcão e estagiários do Laboratório de Biologia (UNISANTA) pelo auxílio nos procedimentos pré-análises.
- À equipe do Laboratório de Ecotoxicologia (UNISANTA), principalmente aos professores, Fernando Sanzi Cortez e Fabio Hermes Pusceddu, e aos estagiários pelos ensinamentos técnicos e auxílio durante as análises.
- Aos estagiários e funcionários dos laboratórios de química (UNISANTA), principalmente à Eng<sup>a</sup> responsável Kátia e aos técnicos, Luiz e Michel, pelo auxílio nas análises.
- A todos os professores e colegas de classe (2011/2012) do Mestrado em Ecologia pelos prazerosos momentos de convívio, tanto na Universidade como fora.
- Aos alunos da biologia marinha (UNISANTA) que atuaram no Laboratório de Peixes Continentais (LAPEC) no ano de 2013 pelo conhecimento passado em campo durante o estágio de docência.
- Ao meu orientador na graduação, Dr. João Thadeu de Menezes e aos demais professores que tive no Centro de Ciências Tecnológica da Terra

e do Mar (CTTMar) da Universidade do Vale do Itajaí (UNIVALI), por todo ensinamento em oceanografia.

- Ao meu cunhado e grande marinheiro Denis Balozzi por conduzir a embarcação nas campanhas de amostragem.
- Ao proprietário e funcionários da marina *Acqua Azul* da cidade de Bertioga (SP) por permitirem o retorno da embarcação após o horário comercial do estabelecimento nos dias de amostragem.
- Aos grandes amigos que tenho em Jundiaí (SP), Santa Catarina e Santos (SP), em especial ao Potchaco e à Thaís, que indiretamente muito contribuíram para a conclusão desse estudo.

**MUITO OBRIGADO!**

---

*“Descobrir consiste em olhar para o que todo mundo está vendo e pensar uma coisa diferente”.*

(Roger Von Oech)

*“Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, elas são a abertura para achar as que estão certas”.*

(Carl Sagan)

---

## RESUMO

---

A ausência de estações de tratamento de esgotos em diversas regiões estuarinas brasileiras é um agravante à deterioração dessas águas. Despejos de esgotos brutos são lançados na região à montante do Rio Crumaú, onde também existe um aterro sanitário. Por outro lado, o mangue nas adjacências do Rio Maratuã encontra-se em um bom estado de preservação. O objetivo do presente estudo é analisar a qualidade da água superficial desses rios, através de parâmetros físicos, microbiológicos, químicos e físico-químicos. Foram definidas duas estações oceanográficas na porção terminal dos rios e outra à montante do Rio Crumaú, próxima às fontes poluidoras de esgotos. Oxigênio dissolvido, temperatura, salinidade, nível d'água e velocidade de corrente foram medidos em campo. Em laboratório foram determinados, pH, sólidos (totais, orgânicos e inorgânicos), coliformes (totais e *Escherichia coli*), amônia e nutrientes (silicato, ortofosfato, nitrato, nitrito e amônio). A dinâmica de nutrientes e matéria orgânica durante o período chuvoso foi caracterizada por processos fluviais, demonstrando acentuada exportação de suas águas para o Canal de Bertioga. No período seco a transformação da matéria orgânica ocorreu de forma mais intensa no interior dos rios devido ao maior tempo de residência da água. As áreas desmatadas nas adjacências do Rio Crumaú proporcionaram elevadas concentrações de silicato dissolvido no período chuvoso. O estado saudável de manguezais nas margens do Rio Maratuã proporcionou maior concentração de matéria orgânica particulada, sugerindo que manguezais preservados contribuem por maiores percentuais de carbono refratário no meio aquático. A baixa circulação do local, os baixos teores de oxigênio dissolvido e as elevadas concentrações de N-amoniaco nas águas superficiais à montante do Rio Crumaú demonstraram que o local atingiu um estágio avançado de deterioração pós eutrofização, indicando um ambiente com características redutoras que tende a levar o ambiente a condições anóxicas de difícil recuperação.

**Palavras-chave:** Estuários, Manguezais, Nutrientes, Eutrofização, Qualidade da água.

---

## ABSTRACT

---

The absence of sewage treatment stations in several Brazilian estuarine regions is an aggravating factor to deterioration of these waters. The mangrove on the shores of the Maratua River is preserved. However, raw sewage is launched in the region upstream of the Crumau River, where there is also a landfill. The aim of this study was to analyze the quality of surface water from Crumau River and Maratua River, through physical, microbiological, chemical and physicochemical parameters. Two oceanographic stations were defined near of mouths of the rivers and other upstream Crumau River, near the sources of pollution of sewage. Dissolved oxygen, temperature, salinity, water level and velocity flow were measured in the field. In Laboratory were determined: pH, solids (total, organic and inorganic), coliforms (total and *Escherichia coli*), ammonia and nutrients (silicate, orthophosphate, nitrate, nitrite and ammonium). The dynamics of nutrients and organic matter during the rainy season was characterized by fluvial processes, demonstrating high export to the Bertioga Channel. In the dry season, the transformation of organic matter occurred more intensely inside the rivers, due to the long residence time of the water. The deforested areas adjacent to the Crumau River have provided high concentrations of dissolved silicate in the rainy season. The mangrove preserved on the shores of the River Maratua provided higher concentration of particulate organic matter in their surface waters, suggesting that preserved mangroves contribute to higher percentages of refractory carbon in aquatic environments. The low circulation of water, the low levels of dissolved oxygen and the high concentrations of ammonia nitrogen in surface waters upstream of Rio Crumaú demonstrated that the site reached an advanced stage of deterioration after eutrophication. This shows a tendency to anoxic waters, hindering the recovery of the environment.

**Keywords:** Estuaries, Mangroves, Nutrients, Eutrophication, Water quality.

---

## LISTA DE FIGURAS

---

- Figura 1.** Percentuais,  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  e  $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ , em função do pH. .... 24
- Figura 2.** Comportamento conservativo (linha reta contínua) e não conservativo (linhas pontilhadas) de elementos dissolvidos durante o processo de mistura em estuários. (A) Elementos de maior concentração no rio (Nutrientes). (B) Elementos de maior concentração no mar. .... 25
- Figura 3.** Dinâmica de nutrientes N (nitrogenados), P (fósforos) e Si (silicatos) durante a mistura da água fluvial e marinha..... 27
- Figura 4.** Tipos de circulação estuarina mostrando as diferenciações dos fluxos de água. À direita, perfis verticais de salinidade para cada tipo de estuário..... 27
- Figura 5.** Nível d'água em um canal de maré e nos bosques de manguezais durante preamar e baixa-mar ..... 30
- Figura 6.** Localização geográfica da área de estudo..... 33
- Figura 7.** Região centro-norte da ilha de Santo Amaro. Ao leste, porção inicial da Serra de Santo Amaro. No continente, ao norte, a proximidade da Serra do Mar ao Canal de Bertioga (CB). Ao sul, intervenções na nascente do Rio Crumaú..... 34
- Figura 8.** À esquerda, região das nascentes dos rios. À direita, áreas de manguezais sujeitas à inundação da maré; destacando a presença de Mata Atlântica (linha verde) e desmatamentos (linha amarela) nas margens dos rios. A linha digitalizada das áreas (azul e vermelha) de manguezais corresponde à declinação mínima dos bosques a partir da superfície d'água dos rios..... 35
- Figura 9.** Médias mensais de temperatura (ar) e precipitação da cidade de Santos-SP ..... 36
- Figura 10.** Vetores das máximas velocidades das correntes de superfície em maré de sizígia, destacando no interior do círculo a divergência das correntes de vazante na região do Largo do Candinho..... 37
- Figura 11.** Localização das estações oceanográficas. Distância 3→2 (~3,5 km) ..... 39

<b>Figura 12.</b> À esquerda, régua métrica fixada na margem do Rio Maratuã (estação oceanográfica 1). À direita, detalhes da régua utilizada em campo.....	40
<b>Figura 13.</b> À esquerda, modo de fixação e de operação do fluxômetro. À direita, modo de coleta e armazenamento das amostras. ....	41
<b>Figura 14.</b> Valores médios de temperatura do ar (linha vermelha) e do volume precipitado (colunas) nos meses de 2012 e de janeiro/fevereiro de 2013 na estação pluviométrica de Santos-SP. Destaque em azul para os meses de amostragem. ....	47
<b>Figura 15.</b> Temperatura e salinidade da água superficial das estações oceanográficas 1 e 2. N=22 (horários monitorados em intervalos de 30 min, das 08h00 às 18h30). ....	49
<b>Figura 16.</b> Variação relativa do nível da maré durante os dias de amostragem nos rios em ambos os períodos. Os triângulos indicam os horários das preamares na região da Torre Grande no canal do porto de Santos ..	51
<b>Figura 17.</b> Zona de confluência dos rios com o canal que interliga ao Canal de Bertioga. Área verde, banco lamoso à frente da desembocadura do Rio Crumaú.....	52
<b>Figura 18.</b> Variação das velocidades de correntes (VC) nas estações oceanográficas, 1 (azul – Rio Maratuã) e 2 (vermelho – Rio Crumaú). Os valores negativos referem-se às enchentes e os positivos às vazantes. ....	55
<b>Figura 19.</b> Temperaturas da água superficial em função do nível da maré.....	57
<b>Figura 20.</b> Salinidades da água superficial em função do nível da maré.....	58
<b>Figura 21.</b> Valores de oxigênio dissolvido (OD) da água superficial em função do nível da maré.....	60
<b>Figura 22.</b> Potencial hidrogeniônico (pH) em água superficial das estações oceanográficas 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú). Resultados na forma de média ± desvio padrão. ....	62
<b>Figura 23.</b> Sólidos Totais (ST) em água superficial das estações oceanográficas 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú). Resultados na forma de média ± desvio padrão. ....	65

<b>Figura 24.</b> Frações, Inorgânicas (FI) e Orgânicas (FO), em águas superficiais das estações oceanográficas 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú). Resultados na forma de média ± desvio padrão. ....	67
<b>Figura 25.</b> Silicato dissolvido (D-SiO <sub>2</sub> ) nas águas superficiais das estações oceanográficas 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú). Resultados na forma de média ± desvio padrão. ....	71
<b>Figura 26.</b> N-amoniacal (D-NH <sub>3</sub> + D-NH <sub>4</sub> ) nas águas superficiais das estações oceanográficas 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú). Resultados na forma de média ± desvio padrão. ....	74
<b>Figura 27.</b> Nitrato (D-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) e nitrito (D-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) dissolvidos nas águas superficiais das estações oceanográficas 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú). Resultados na forma de média ± desvio padrão. ....	76
<b>Figura 28.</b> Ortofosfato (D-PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> ) nas águas superficiais das estações oceanográficas 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú). Resultados na forma de média ± desvio padrão. ....	78
<b>Figura 29.</b> Unidades formadoras de Colônias (UFC) de coliformes, totais (CT) e E. coli nas águas superficiais das estações oceanográficas 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú). Resultados na forma de média ± desvio padrão. ....	80
<b>Figura 30.</b> Situação hipotética da massa d'água superficial do Rio Crumaú durante a ação conjunta de ciclos de maré de sizígia com elevada drenagem fluvial. ....	81
<b>Figura 31.</b> Sólidos Totais (ST) e suas frações orgânicas (FO) em águas superficiais à montante (amostras-CM) e próximo à desembocadura (amostras-CV) do Rio Crumaú. Resultados na forma de média ± desvio padrão. ....	83
<b>Figura 32.</b> Silicato dissolvido (D-SiO <sub>2</sub> ) em águas superficiais à montante (amostras-CM) e próximo à desembocadura (amostras-CV) do Rio Crumaú. Resultados na forma de média ± desvio padrão. ....	84
<b>Figura 33.</b> N-amoniacal (D-NH <sub>3</sub> + D-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) em águas superficiais à montante (amostras-CM) e próximo à desembocadura (amostras-CV) do Rio Crumaú. Resultados na forma de média ± desvio padrão. ....	86
<b>Figura 34.</b> Nitrato (D-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) e nitrito (D-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) dissolvidos nas águas superficiais à montante (amostras-CM) e próximo à desembocadura (amostras-CV) do Rio Crumaú. Resultados na forma de média ± desvio padrão. ....	87

<b>Figura 35.</b> Ortofosfato ( $D-PO_4^{-3}$ ) em águas superficiais à montante (amostras-CM) e próximo à desembocadura (amostras-CV) do Rio Crumaú. Resultados na forma de média $\pm$ desvio padrão.....	89
<b>Figura 36.</b> Unidades formadoras de Colônias (UFC) de E. coli nas águas superficiais à montante (amostras-CM) e próximo à desembocadura (amostras-CV) do Rio Crumaú. Resultados na forma de média $\pm$ desvio padrão. ....	92
<b>Figura 37.</b> Razão Si:N:P nas águas superficiais das três estações oceanográficas. Resultados na forma de média $\pm$ desvio padrão. ....	94
<b>Figura 38.</b> Significativas correlações de Spearman.....	96
<b>Figura 39.</b> Resultado das análises das componentes principais (PCA) em plano fatorial.....	99

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 1.</b> Percentuais (%) médios de parâmetros químicos de águas, fluvial e marinha. ....	26
<b>Tabela 2.</b> Coordenadas geográficas das três estações oceanográficas, especificando os locais dos cinco momentos amostrais. ....	38
<b>Tabela 3.</b> Aparelhos/materiais utilizados em campo. ....	39
<b>Tabela 4.</b> Temperatura média do ar e volume precipitado nos três dias anteriores e nos dias de tomada de amostras. ....	48
<b>Tabela 5.</b> Valores previstos das intensidades e direções de ventos/ondas na costa da Baixada Santista durante os dias de amostragem. ....	50
<b>Tabela 6.</b> Tábua das marés do Porto de Santos referente aos dias de tomadas de dados nos rios, Maratuã (28/10/2012 e 27/01/2013) e Crumaú (29/10/2012 e 28/01/2013). ....	51
<b>Tabela 7.</b> Velocidades de correntes (VC) em $\text{cm.s}^{-1}$ durante as duas fases da maré (ENC. e VAZ.) no Rio Maratuã. ....	53
<b>Tabela 8.</b> Velocidades de correntes (VC) em $\text{cm.s}^{-1}$ durante as duas fases da maré (ENC. e VAZ.) no Rio Crumaú. ....	54
<b>Tabela 9.</b> Valores médios de pH determinados em laboratório; e valores de salinidade em momento próximo as coletas de água. Enchente (ENC.) e vazante (VAZ.). ....	63
<b>Tabela 10.</b> Valores médios de Sólidos Totais (ST) e os percentuais orgânicos (%FO). ....	64
<b>Tabela 11.</b> Valores de silicato dissolvido (D-SiO <sub>2</sub> ) em águas estuarinas de diferentes regiões litorâneas do Brasil. ....	72
<b>Tabela 12.</b> Valores de ortofosfato D-PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> em águas estuarinas de diferentes regiões litorâneas do Brasil. ....	79
<b>Tabela 13.</b> Parâmetros físico-químicos das estações oceanográficas 3 e 2. ..	82
<b>Tabela 14.</b> Variáveis significativas (>0,7) que compõe os fatores determinantes, F1 e F2, de ambos os períodos. ....	98
<b>Tabela 15.</b> Resultado da qualidade da água dos rios Maratuã e Crumaú em face aos limites da Resolução CONAMA 357/2005 para águas de Classe 2.	100

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

- ANAMMOX** – *Anaerobic ammonium oxidation* (Oxidação Anaeróbica de  $\text{NH}_4^+$ )
- BM** – Baixa-mar (nível mais baixo da maré)
- CB** – Canal de Bertioga
- CE** – Crumaú Enchente (momento amostral)
- CEPTEC** – Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
- CIAGRO** – Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas
- CM** – Crumaú à Montante (momento amostral)
- CT** – Coliformes Totais
- CV** – Crumaú Vazante (momento amostral)
- DBO** – Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DE** – Diluição Empregada (quantificação de coliformes)
- DHN** – Diretoria de Hidrografia e Navegação
- D-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>** – Nitrito dissolvido
- D-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>** – Nitrato dissolvido
- D-PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>** – Ortofosfato (Fósforo inorgânico dissolvido)
- DQO** – Demanda Química de Oxigênio
- D-SiO<sub>2</sub>** – Silicato dissolvido ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ )
- E. coli*** – *Escherichia coli*
- ENC.** – Enchente (fase da maré)
- FI** – Fração Inorgânica
- FO** – Fração Orgânica
- GPS** – *Global Position System* (Sistema de Posição Global)
- NID** – Nutrientes Inorgânicos Dissolvidos
- NI-T** – Total de Nitrogênio Inorgânico dissolvido
- N<sub>org.</sub>** – Nitrogênio Orgânico
- NTC** – Número Total de Colônias (Quantificação de coliformes)
- ME** – Maratuã Enchente (momento amostral)
- MV** – Maratuã Vazante (momento amostral)
- NID** – Nutrientes Inorgânicos Dissolvidos
- OD** – Oxigênio Dissolvido
- PCA** – Principal Component Analysis (Análise de Componentes Principais)

**pH** – Potencial Hidrogeniônico

**PM** – Preamar (nível mais alto da maré)

**Sal.** – Salinidade

**Temp.** – Temperatura

**ST** – Sólidos Totais

**UFC** – Unidades Formadoras de Colônias (Coliformes)

**VAZ.** – Vazante (fase da maré)

**VC** – Velocidade de Corrente

**VFA** – Volume Filtrado da Amostra

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
1.1	BIOGEOQUÍMICA ESTUARINA ..... 20
1.1.1	Origens e fontes naturais de nutrientes..... 21
1.1.2	Influência físico-química na biodisponibilidade de nutrientes ..... 22
1.1.3	Dinâmica de nutrientes em estuários..... 25
1.2	ECOSSISTEMA MANGUEZAL ..... 28
1.3	IMPACTO AMBIENTAL E À SAÚDE HUMANA ..... 31
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>32</b>
2.1	OBJETIVO GERAL ..... 32
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS ..... 32
<b>3. ÁREA DE ESTUDO</b>	<b>33</b>
3.1	ASPECTOS GERAIS ..... 33
3.2	ASPECTOS CLIMÁTICOS E OCEANOGRÁFICOS ..... 36
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>38</b>
4.1	ESTRATÉGIA AMOSTRAL..... 38
4.1.1	Medição de corrente e coleta de água..... 40
4.2	ANÁLISES LABORATORIAIS ..... 41
4.2.1	Sólidos..... 41
4.2.1.1	Sólidos Totais..... 41
4.2.1.2	Fração Inorgânica ..... 42
4.2.1.3	Fração Orgânica..... 43
4.2.2	Coliformes ..... 43
4.2.3	Solúveis inorgânicos (nutrientes)..... 44
4.2.3.1	Nitratos e Nitritos..... 44
4.2.3.2	Ortofosfato..... 45
4.2.3.3	Silicato..... 45
4.2.4	N-amoniacal..... 45
4.3	ANÁLISES ESTATÍSTICAS ..... 46
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>46</b>
5.1	ANÁLISE HIDRODINÂMICA ..... 46
5.1.1	Influência pluviométrica na salinidade superficial ..... 47
5.1.2	Influência da maré meteorológica no nível dos rios..... 49
5.1.3	Forçantes hidráulicas..... 53
5.2	AValiação FÍSICO-QUÍMICA INTERMAREAL ..... 56
5.2.1	Temperatura ..... 57
5.2.2	Salinidade..... 58
5.2.3	Oxigênio dissolvido..... 58
5.3	AValiação QUÍMICA, FÍSICA E MICROBIOLÓGICA ..... 61
5.3.1	Potencial Hidrogeniônico (pH) ..... 62
5.3.2	Sólidos..... 63
5.3.3	Silicato dissolvido ..... 70
5.3.4	Nitrogênio inorgânico dissolvido ..... 73

5.3.5	Ortofosfato.....	77
5.3.6	Coliformes totais e Escherichia coli (E. coli).....	79
5.4	<b>AVALIAÇÃO ESPACIAL DO RIO CRUMAÚ.....</b>	<b>81</b>
5.4.1	Salinidade, pH e oxigênio dissolvido.....	82
5.4.2	Sólidos.....	83
5.4.3	Silicato dissolvido.....	84
5.4.4	Nitrogênio inorgânico dissolvido.....	85
5.4.5	Ortofosfato.....	88
5.4.6	Coliformes totais e Escherichia coli (E. coli).....	91
5.5	<b>RAZÃO Si : N : P.....</b>	<b>92</b>
5.6	<b>ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....</b>	<b>96</b>
5.6.1	Correlação de Spearman.....	96
5.6.2	Análises de Componentes Principais (PCA).....	98
5.7	<b>QUALIDADE DA ÁGUA DA REGIÃO ESTUARINA EM FACE DA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA.....</b>	<b>99</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>101</b>
6.1	TÓPICOS PRINCIPAIS.....	102
6.2	PROJEÇÕES E DESDOBRAMENTOS.....	103
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>104</b>
	<b>APÊNDICE.....</b>	<b>112</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>113</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A descarga de água doce na parte interna, a entrada da água do mar, e os transportes associados de sedimentos em suspensão e nutrientes são processos de grande importância para o desenvolvimento urbano, social e econômico de regiões estuarinas (MIRANDA et al., 2002), pois intervenções nesta dinâmica podem afetar uma variedade de biota marinha e ameaçar a saúde das populações que utilizam esses recursos naturais.

Historicamente a configuração estratégica de ambientes estuarinos permitiu o acesso ao interior do continente, proporcionando a existência de grandes cidades portuárias e/ou industriais (GARRISON, 2009). No Brasil, a ausência de estações de tratamento de esgotos adequadas em diversas regiões estuarinas é um agravante à deterioração dessas águas (MONTONE & BÍCEGO, 2008). Os processos empregados não são otimizados para a remoção de nutrientes, resultando em eutrofizações dos locais onde são lançados (PIVELI & KATO, 2006), principalmente em áreas de circulação restrita, como estabelecido por Pereira Filho et al. (2003).

Um aspecto biológico comum para a maioria dos estuários tropicais e subtropicais é a associação com ecossistemas de manguezais (SCHEFFER-NOVELLI, 1995), que são unidades de terras autossustentáveis (LUGO & SNEDAKER, 1974) e desempenham importante papel na produtividade primária costeira devido ao fluxo de energia e ciclagem de nutrientes (REZENDE et al., 2007). Dittmar et al. (2006) relataram que os manguezais, mesmo não ocupando expressivas áreas na superfície do Planeta, contribuem com cerca de 10% do carbono terrestre dissolvido para os oceanos.

O ambiente estuarino é um corpo aquoso litorâneo pouco ligado ao oceano (GARRISON, 2009). Suas dimensões consideravelmente inferiores ao oceano aberto permite a existência de uma relação entre o tamanho/forma de sua bacia com a oscilação de marés (MIRANDA et al., 2002). Além desses fatores, a magnitude do fluxo de água doce apresenta influência de destaque na circulação da água estuarina (ALFREDINI & ARASAKI, 2009).

A baixa profundidade de ambientes estuarinos permite que os nutrientes concentrados no sedimento atinjam a coluna d'água pela alta energia proveniente da variação das marés e dos gradientes de densidades gerados

pela entrada da água do mar (MIRANDA et al., 2002), demonstrando que o ciclo biogeoquímico nesses ambientes são também regulados por processos oceanográficos.

A química da água estuarina é muito influenciada pelas características da bacia através da qual os rios fluem, e as atividades humanas desempenham um papel importante na determinação da natureza da água fornecida (BEGON et al., 2007). A importância do ciclo hidrológico na regulação do intemperismo e saídas de nutrientes da bacia de drenagem fornecem dados de concentrações que variam sazonalmente (LEWIS et al., 1987).

O estudo dos ciclos biogeoquímicos dos nutrientes (N, P e Si), em paralelo ao levantamento de dados físico-químicos e hidrológicos, apontam possíveis desequilíbrios decorrentes de catástrofes naturais e antropogênicas (ESCHRIQUE et al., 2009), retratando um estudo interdisciplinar que permite avaliar amplamente a eutrofização de corpos aquáticos naturais. A complexidade da hidrologia e dos processos biogeoquímicos de estuários muitas vezes impede a recuperação de certos locais após hipoxia, mesmo depois de reduzida ou interrompida a carga de efluentes (LUI & CHEN, 2012).

Segundo Scarlato & Pontim (2011), a prática de aterro em manguezais é corrente na Baixada Santista, litoral centro-sul de São Paulo, devido principalmente à expansão industrial/municipal que geram loteamentos e edificações nessas áreas, tornando expressivas as fontes pontuais e difusas de esgotos não tratados.

A eutrofização das águas do sistema estuarino de Santos – São Vicente é habitualmente avaliada pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e pela comunidade científica, com destaque para Moser et al. (2005) e Ancona (2007), que efetuaram avaliação sazonal de nutrientes em áreas internas e externas (Baía de Santos) desse sistema. No entanto, a qualidade da água da porção estuarina interligada a nordeste a esse sistema ainda é pouco estudada, destacando-se apenas Ganesella et al. (2005) em análise sobre a dinâmica de nutrientes em curta escala de tempo no Canal de Bertioiga; região estuarina onde deságuam os rios aqui estudados, Maratuã e Crumaú.

Esses rios apresentam características físicas similares e correm paralelamente em uma pequena planície no norte da Ilha de Santo Amaro, uma região relativamente pouco habitada na cidade do Guarujá-SP, onde grande

parte da vegetação de manguezal é preservada, principalmente nas margens do Rio Maratuã.

Por outro lado, uma parte das margens nos arredores da nascente do Rio Crumaú é ocupada por uma população de baixa renda que vive sem saneamento básico, despejando constantemente esgoto não tratado. Além desse impacto, duas outras intervenções também podem estar comprometendo a qualidade da água dessa região estuarina, um aterro sanitário próximo à margem oposta de onde se instalou a população de baixa renda, e atividades agrícolas que crescem junto à margem leste desse mesmo rio.

Com base nesse contexto, pressupõe-se que tais impactos estão alterando o ciclo biogeoquímico natural nesse ecossistema, comprometendo a qualidade da água dessa região estuarina. Outra hipótese é o maior alcance da poluição orgânica em períodos chuvosos, sugerindo que os parâmetros aqui avaliados revelem comprometimento da qualidade da água na zona de confluência com o Canal de Bertioga em condições de elevada pluviosidade.

O objetivo do presente estudo é avaliar a qualidade das águas superficiais dos rios, Crumaú e Maratuã, através das análises de variáveis físicas, físico-químicas, químicas e microbiológicas em período seco e chuvoso.

## **1.1 BIOGEOQUÍMICA ESTUARINA**

Nos trabalhos científicos das áreas de oceanografia química, biogeoquímica marinha e hidrogeoquímica, os sais dissolvidos,  $\text{SiO}_2$  (silicato),  $\text{NH}_4^+$  (amônio),  $\text{NO}_2^-$  (nitrito),  $\text{NO}_3^-$  (nitrato) e  $\text{PO}_4^{-3}$  (ortofosfato) são conhecidos como Nutrientes Inorgânicos Dissolvidos (NID) (MENDES FILHO, 2009). Nutrientes, neste contexto, são considerados os elementos e substâncias químicas essenciais ao crescimento de organismos fotossintetizantes (BEGON et al. 2007). No caso, são classificados de macronutrientes por serem essenciais em concentrações relativamente elevadas quando comparados aos micronutrientes (ou elementos-traços), como ferro, zinco e outros, que são essenciais em baixas concentrações aos produtores primários (CAMPOS, 2010).

### 1.1.1 Origens e fontes naturais de nutrientes em estuários

Os NID ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{SiO}_2$ ) são compostos a partir de três diferentes elementos químicos (Nitrogênio, Fósforo e Silício) que têm o solo como compartimento fundamental de seus ciclos, por isso são abundantes no continente, retratando que neste compartimento os nutrientes nitrogenados são fornecidos em sua maioria pela matéria orgânica, o fosfato tanto pela matéria orgânica quanto pelos minerais (rochas fosfáticas), e o silicato pelos minerais (rochas silicatadas) (TROEH & THOMPSON, 2007).

Com base nisso, os NID se apresentam em águas costeiras em faixas elevadas de concentração, atingindo valores na ordem de até  $100 \mu\text{M}$  (MENDES FILHO 2009). Nos oceanos essas concentrações são raras e somente são alcançadas junto ao fundo ou em locais de ressurgência, por isso são classificados como íons minoritários, variando de  $0,1$  a  $100 \mu\text{M}$ , estando presentes muito abaixo dos íons majoritários como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  ( $>50 \text{ mM}$ ),  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  ( $10$  a  $50 \text{ mM}$ ), e acima dos elementos-traços ( $1$  a  $100 \text{ nM}$ ), como Zn, Cr, Cu, Al, Fe e outros (LIBES, 2009).

No ambiente estuarino, as formas orgânicas resultantes da morte de organismos (animais e vegetais) são rapidamente decompostos por várias espécies de bactérias proteolíticas em nitrogênio amoniacal (N-amoniacal),  $\text{NH}_3$  (amônia livre) e  $\text{NH}_4^+$  (FERNANDES, 2011). Os complexos químicos envolvendo o nitrogênio orgânico ( $\text{N}_{\text{org}}$ ) são constituídos em grande parte por grupos amina ( $\text{C-NH}_2$ ) (BAIRD, 2002). Uma molécula de  $\text{NH}_3$  é liberada se o grupo amina não tiver carga positiva, mas normalmente é absorvido um íon de hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) quando a ligação carbono nitrogênio é quebrada, liberando o  $\text{NH}_4^+$  (TROEH & THOMPSON, 2007). Essa relação demonstra que o percentual entre  $\text{NH}_3$  e  $\text{NH}_4^+$  no ambiente é altamente dependente do potencial hidrogeniônico (pH), como estabelecido por Winstanley (2003) (Figura 1).

A liberação de íons amônio de materiais orgânicos em decomposição é conhecida como amonificação ( $\text{N}_{\text{org}} \rightarrow \text{NH}_4^+$ ) (LENZI et al., 2012). Além da geração autóctone dos nutrientes nitrogenados, Souza et al. (2006) mencionaram as deposições atmosféricas como potenciais entradas em águas costeiras, principalmente na forma de nitrato e amônio.

O fósforo é liberado para o ambiente pela ação do intemperismo, principalmente do mineral apatita, que é considerado muito insolúvel (TROEH & THOMPSON, 2007). Cerca de 90% do fósforo presente nos rios que desembocam no oceano encontram-se na forma particulada (CONLEY et al., 1995). As bactérias indiretamente mediam a liberação do ortofosfato a partir dos fosfatos insolúveis no meio (TROEH & THOMPSON, 2007). Em ambientes não impactados a coluna sedimentar é o principal fornecedor de fosfatos para os produtores primários (BAUMGARTEN et al., 2003).

Oxigênio e Silício representam juntos 80% dos elementos da crosta terrestre com base no número de átomos e íons, respectivamente 60 e 20%; além de ser o mais abundante, o elemento oxigênio é o único a formar ânion ( $O^{2-}$ ), refletindo na abundância de minerais silicatos, como o quartzo ( $SiO_2$ ), que apresenta uma compacta estrutura através de  $Si^{+4}$  e  $O^{2-}$  (TROEH & THOMPSON, 2007). Deste modo, sua forma dissolvida ( $Si(OH)_4$ ) em estuários é conservativa, o que segundo Braga et al. (2009), o torna um indicador de aportes continentais em águas costeiras.

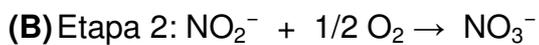
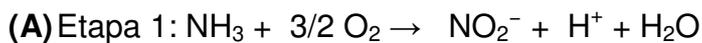
### **1.1.2 Influência físico-química na biodisponibilidade de nutrientes**

Este item apresenta inter-relações de parâmetros físico-químicos básicos, como oxigênio, temperatura, pH e salinidade, bem como suas influências na biodisponibilidade dos NID na coluna d'água e, conseqüentemente, no potencial da poluição orgânica de ambientes estuarinos.

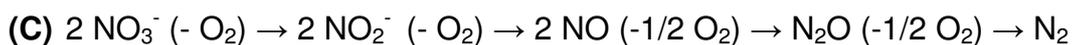
O conhecimento do gradiente salino pelo monitoramento da salinidade torna-se necessário, uma vez que os processos de mistura de estuários são muito variados (CAMPOS, 2010). O aumento da temperatura e da salinidade em águas naturais diminui a solubilidade de gases atmosféricos na coluna d'água (BAIRD, 2002). Em áreas estuarinas de baixa circulação essa relação pode ser significativa, principalmente em períodos de estiagem e dias quentes.

A distribuição do  $O_2$  na coluna d'água resulta de uma somatória de fenômenos que inclui: equilíbrio com o  $O_2$  da atmosfera; produção biológica na subsuperfície por meio de fotossíntese; uso biológico (respiração, oxidação da matéria orgânica e processo de nitrificação); e injeção de bolhas devido à turbulência causada pelos ventos (CAMPOS, 2010; LENZI et al., 2012).

Com relação ao uso biológico de  $O_2$ , Troeh & Thompson (2007) relataram que os principais microrganismos responsáveis pelo processo de nitrificação são as bactérias do gênero *Nitrosomonas* que convertem a amônia a nitrito (reação A), e as do gênero *Nitrobacter* que convertem o nitrito a nitrato (reação B). Como mencionado por Baird (2002), esse processo (nitrificação) ocorre em duas etapas (Reações A e B), nas quais o nitrito é a forma intermediária entre o íon amônio e o nitrato ( $NH_4^+ \leftrightarrow NO_2^- \leftrightarrow NO_3^-$ ), o que o torna geralmente instável na presença do  $O_2$ .



O processo contrário é a desnitrificação (reação inversa), no qual o nitrato é reduzido para nitrito e amônio, ou transformado diretamente em óxido nitroso ( $N_2O$ ), ou ainda a nitrogênio molecular ( $N_2$ ) (Reação C) (LENZI et al., 2012). Esse processo é realizado por várias bactérias anaeróbicas que podem estar presentes no ambiente marinho tanto no sedimento como em massas d'água de baixos teores de  $O_2$ , como relatado por Schmidt et al. (2003).



A fotossíntese é uma fonte importante de  $O_2$ , no entanto sua contribuição só é expressiva após grande parte da atividade bacteriana na decomposição da matéria orgânica ter ocorrido, bem como após terem desenvolvidos os protozoários que, além de decompositores, consomem bactérias clarificando as águas, favorecendo a penetração de luz (PIVELI & KATO, 2006).

O pH apresenta uma relação direta do sistema  $CO_2$  (dióxido de carbono), e assim também atua como um indicador dos processos envolvendo a produção e respiração biológica (LENZI et al., 2012). Como já dito, o N-amoniaco se apresenta em duas formas dissolvidas, o amoníaco ou amônia não ionizada ( $NH_3$ ) e o íon amônio ( $NH_4^+$ ), cujos percentuais dependem do pH, da temperatura, e da salinidade presentes no ambiente (PEREREIRA, 2004).

A amônia ( $\text{NH}_3$ ) é uma base fraca que combina com um próton ( $\text{H}^+$ ) e forma o íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) (BAIRD, 2002). A figura 1 mostra como as concentrações de  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  e  $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$  variam com o pH na faixa de águas naturais.

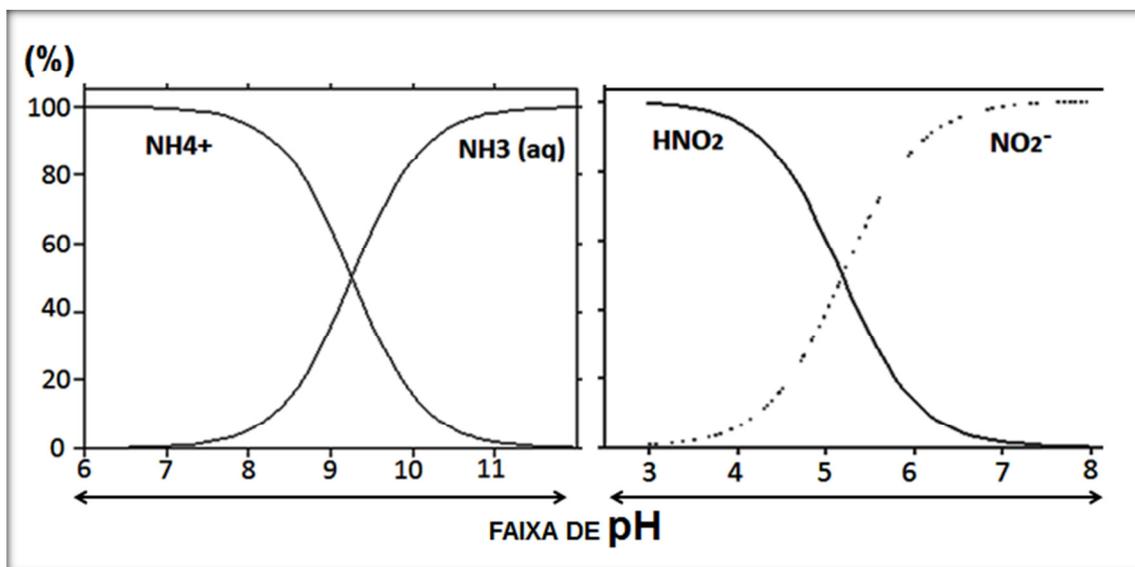


Figura 1. Percentuais,  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  e  $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ , em função do pH. Fonte: Nitrogen Cycles Project. Winstanley, 2003.

Em condições ácidas, os íons de  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-3}$  são dominantes e frequentemente reagem ou são adsorvidos por compostos de ferro e alumínio; em condições ligeiramente alcalina o íon de  $\text{HPO}_4^{-2}$  torna-se dominante e sua solubilidade apresenta-se baixa; já durante condições altamente alcalinas, o íon  $\text{PO}_4^{-3}$  começa a aparecer, mas normalmente combina com cálcio e precipita-se como fosfato de cálcio (BAIRD, 2002; TROEH & THOMPSON, 2007; LENZI et al., 2012). Os três íons citados são solúveis (ortofosfato) e facilmente assimilado pelo fitoplâncton.

A periódica variação da salinidade pela oscilação da maré pode alterar o pH e o oxigênio dissolvido da água de um determinado local estuarino (MENDES FILHO, 2009), interferindo na biodisponibilidade de nutrientes nitrogenados e do ortofosfato desse local (HARTZELL & JORDAN, 2010; LUI & CHEN, 2012).

### 1.1.3 Dinâmica de nutrientes em estuários

As deposições atmosféricas constituem um dos principais mecanismos da ciclagem e redistribuição de vários elementos químicos sobre a superfície do planeta (SOUZA et al., 2006). O volume precipitado no continente é organizado pelos rios, pois são sistemas abertos e com fluxo contínuo até suas desembocaduras (LEWIS et al., 1987), fatores que determinam os rios como as principais fontes alóctones de matéria orgânica e nutrientes para os estuários.

A mistura da água fluvial com a marinha pode diluir ou remover os nutrientes da coluna d'água, e o mesmo pode acontecer com os principais elementos da água marinha ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e etc.) ao adentrarem os rios (CAMPOS, 2010) (Figura 2). Desta forma, os Nutrientes Inorgânicos Dissolvidos (NID) atuam como os principais limitantes da produção primária em ambientes costeiros e marinhos, como estabelecido por Begon et al. (2007).

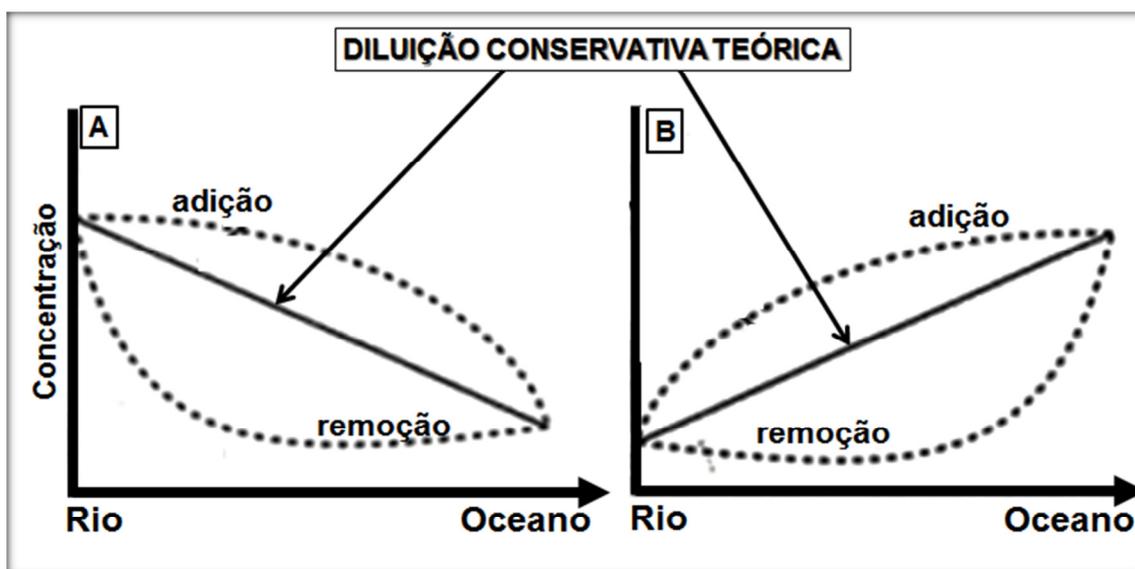


Figura 2. Comportamento conservativo (linha reta contínua) e não conservativo (linhas pontilhadas) de elementos dissolvidos durante o processo de mistura em estuários. (A) Elementos de maior concentração no rio (Nutrientes). (B) Elementos de maior concentração no mar. Fonte: Campos, 2010.

Segundo Lewis et al. (1987), o ciclo hidrológico tem expressiva participação na regulação do intemperismo e saídas de elementos da bacia de drenagem, proporcionando concentrações que variam sazonalmente. Em regiões úmidas, a elevada quantidade de materiais dissolvidos por lixiviação do

solo pode exceder o peso de silte e outros sólidos carregados para o oceano (TROEH & THOMPSON, 2007).

Em águas fluviais a elevada concentração de matéria orgânica dissolvida contribui para um pH inferior a 7 (LEWIS et al., 1987), já na água marinha, o predomínio de íons alcalinos conservativos torna o pH da água marinha pouco alterado, em torno de 8,2 (LIBES, 2009) (Figura 3).

A tabela 1 traz comparações sobre as taxas de liberação de elementos químicos em rios de regiões com climas distintos, apresentando um paralelo entre solúveis inorgânicos fluviais e marinhos.

**Tabela 1. Percentuais (%) médios de parâmetros químicos de águas, fluvial (TROEH & THOMPSON, 2007) e marinha (CAMPOS, 2010).**

	ÁGUA FLUVIAL		ÁGUA MARINHA
	AMÉRICA DO NORTE	AMÉRICA DO SUL	
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	33,40	32,48	0,4
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	15,31	8,04	7,72
Cl <sup>-</sup>	7,44	5,75	55,07
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,15	0,62	>0,05
Ca <sup>+2</sup>	19,36	18,92	1,17
Mg <sup>+2</sup>	4,87	2,59	3,68
Na <sup>+2</sup>	7,46	5,03	30,62
K <sup>+</sup>	1,77	1,95	1,1
(Fe,Al) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,64	5,74	-----
SiO <sub>2</sub>	8,60	18,88	>0,05

Espécies químicas orgânicas presentes no material em suspensão apresentam um excesso de cargas negativas e ao entrarem em contato com as águas marinhas fortemente iônicas, provoca uma neutralização das partículas devido aos cátions abundantes, o que resulta em aglomeração seguida de floculação (CAMPOS, 2010) (Figura 3). Essa dinâmica é compreendida como zona de máxima turbidez, a qual varia espacialmente em respostas às condições hidrodinâmicas de cada estuário (Figura 4), como exposto por Miranda et al. (2002).

Durante o processo de mistura os NID podem precipitar ou adsorver no material em suspensão, entretanto, a concentração total de matéria orgânica dissolvida, normalmente elevada, é pouco alterada (CAMPOS, 2010). Destaca Libes (2009), que quanto mais próximo à confluência com os mares adjacentes, a forma predominante tende à inorgânica (Figura 3).

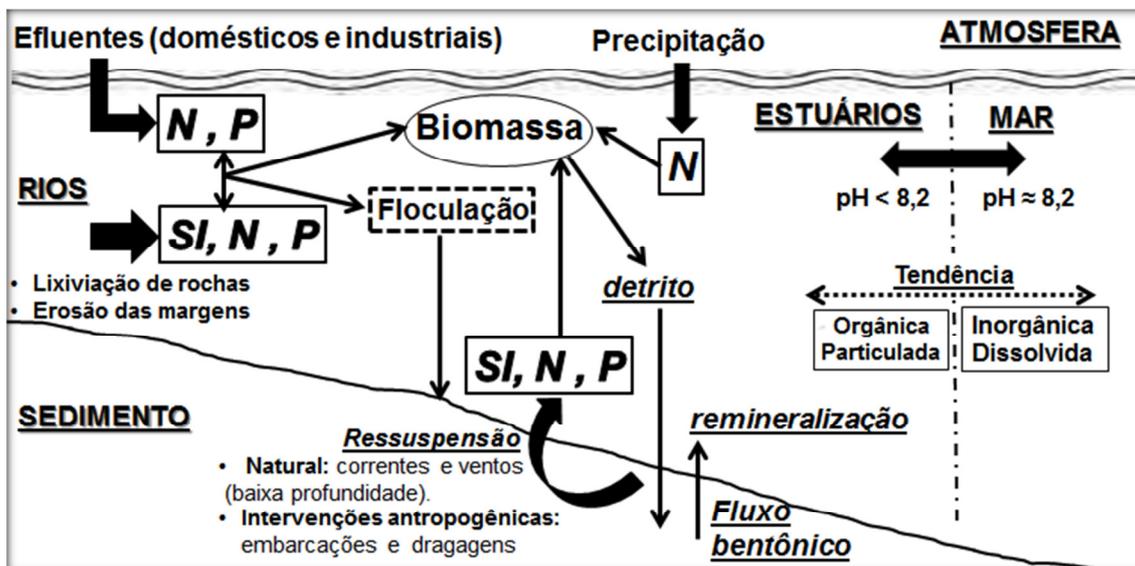


Figura 3. Dinâmica de nutrientes N (nitrogenados), P (fósforos) e Si (silicatos) durante a mistura da água fluvial e marinha.

De acordo com a circulação das águas, os estuários são classificados em três principais tipos: estuários bem misturados (tipo A), parcialmente misturados (tipo B) e altamente estratificado (tipo cunha salina) (tipo C) (MIRANDA et al., 2002) (Figura 4).

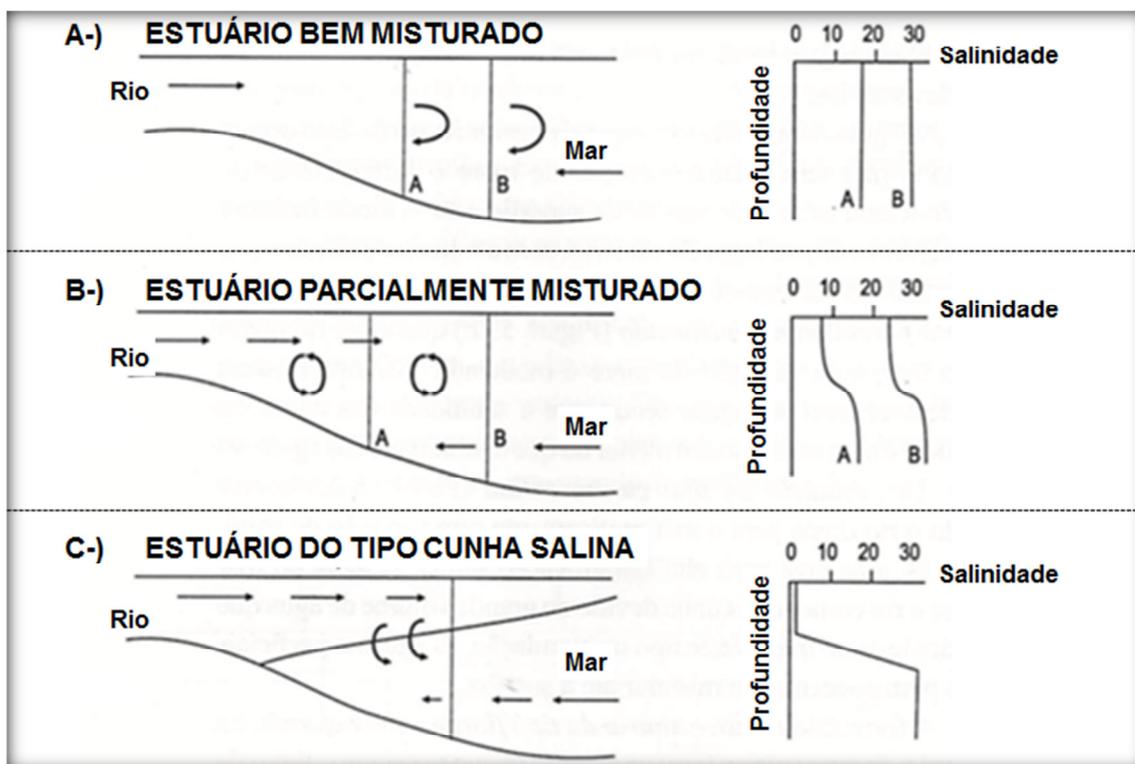


Figura 4. Tipos de circulação estuarina mostrando as diferenciações dos fluxos de água. À direita, perfis verticais de salinidade para cada tipo de estuário. Fonte: adaptado de Campos (2010).

Estuário bem misturado ocorre quando o mar tem grande variação de maré e fortes correntes, levando a uma salinidade similar da superfície até o fundo (MIRANDA et al. 2002) (Figura 4). A salinidade da água só varia lateralmente, sendo mais alta na região oceânica e mais baixa em direção ao continente (ALFREDINI & ARASAKI, 2009). Neste caso, os nutrientes são distribuídos de forma homogênea no estuário e exportados na íntegra após as transformações internas no sistema, no entanto, o transporte, a transformação e o potencial de exportação dependem essencialmente das condições físicas do estuário (SILVA, 2007).

O parcialmente misturado apresenta magnitudes comparáveis na influência da maré e do aporte fluvial, sendo que a salinidade das águas da superfície é apenas um pouco menor do que as salinidades das águas do fundo (MIRANDA et al. 2002) (Figura 4), proporcionando horizontalmente um aumento gradativo (ALFREDINI & ARASAKI, 2009). Neste tipo de estuário há um transporte vertical de nutrientes do fundo à superfície através de processos de “*entrainment*” (atrito da maré) em nível de macro difusão (SILVA, 2007).

O estuário altamente estratificado ou de cunha salina ocorre em regiões de baixa variação de maré e de drenagem fluvial moderada a alta, proporcionando a formação de uma área com alta estratificação salina (MIRANDA et al. 2002) (Figura 4). Esse tipo de estuário apresenta usualmente uma estratificação vertical na salinidade (ALFREDINI & ARASAKI, 2009). A entrada da cunha salina essencialmente pobre em nutrientes possui potencial de remoção de nutrientes do fundo devido ao atrito gerado durante a sua propagação adentro, entretanto poucos nutrientes removidos são transportados à superfície (SILVA, 2007).

## **1.2 ECOSISTEMA MANGUEZAL**

O regime pluviométrico de uma dada região costeira contribui para condicionar as áreas passíveis de ocupação da vegetação de manguezal (DITTMAR et al., 2006). De clima úmido, a região estuarina aqui estudada encontra-se acima do Canal de Bertiooga, indicando que o escoamento fluvial influencia na fisiografia do bosque ao longo das margens dos rios Maratuã e Crumaú.

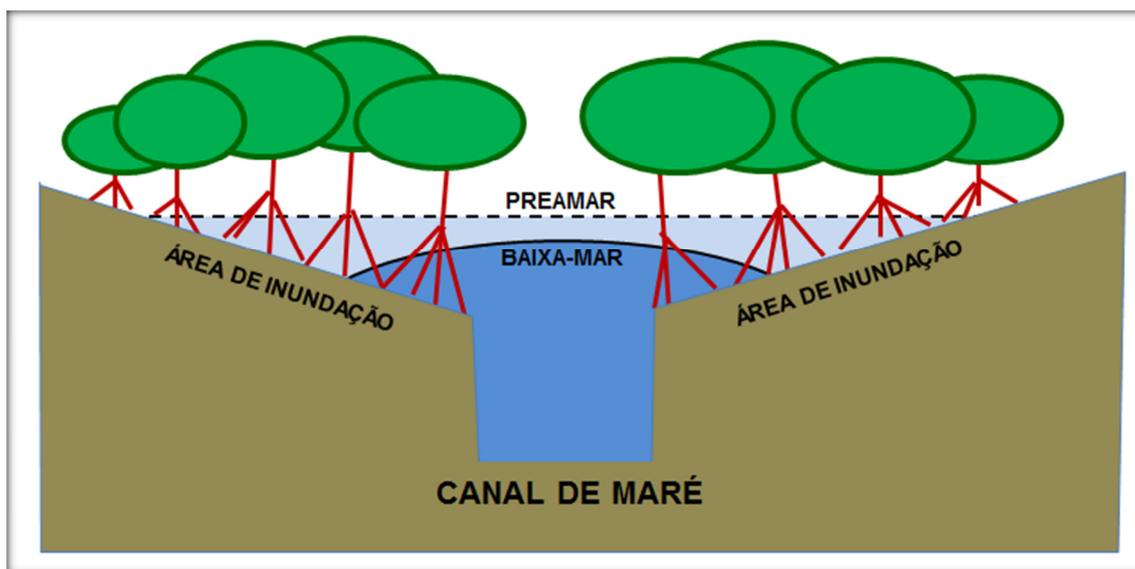
Lugo & Snedaker (1974) denominaram de ribeirão os bosques que se desenvolvem em locais com elevados índices pluviométricos em trechos de maior influência fluvial, onde pode existir diferentes espécies deste tipo de vegetação, como *Laguncularia racemosa*, *Avicennia schaueriana* e *Rhizophora mangle*. A última ocupa preferencialmente áreas que limitam o espelho d'água, fixando em solos de caráter alcalino, alta relação C/N e elevados teores de enxofre oxidável, nitrogênio, fósforo e carbono (DITTMAR et al., 2006). A granulometria fina do sedimento desse ecossistema estabelece afinidade química com metais, que em associação ao elevado conteúdo de matéria orgânica, proporciona baixos teores de oxigênio na coluna d'água (REZENDE et al., 2007).

A camada sedimentar superficial apresenta-se constantemente saturada de água, proporcionando taxa de difusão de oxigênio muito inferior à demanda microbiana para oxidação da matéria orgânica, como mencionado por Breemen & Buurman (2002). Desta forma, a decomposição passa a ocorrer através de microrganismos anaeróbicos que utilizam outros receptores de elétrons ao invés do  $O_2$ , com a seguinte sequência termodinâmica:  $NO_3^-$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ , e  $H^+$  (FROELICH et al. 1979). Nessas condições, a combinação dos elevados conteúdos de matéria orgânica e enxofre com as fontes de Fe reativo (via aportes de sedimentos inorgânicos) e  $SO_4^{2-}$  (sulfato) prontamente disponíveis (água do mar), tornam os solos de mangue um ambiente propício à ocorrência da redução bacteriana do sulfato a sulfeto e seu consequente acúmulo sob a forma de pirita ( $FeS_2$ ) (BREEMEN & BUURMAN, 2002).

Canais de manguezais apresentam uma profundidade que permite uma constante coluna d'água mesmo nas marés baixas, onde as áreas laterais (ocupadas pelas espécies vegetais lenhosas) apresentam declividades reduzidas, funcionando como planícies de inundação (WOLANSKI et al., 1992) (Figura 5). Os troncos e raízes de mangues formam uma intrincada rede de obstáculos ao escoamento; além destes, galhos e folhas caídas, bem como os túneis construídos pela macro e microfauna bentônica, tornam o micro-relevo do solo bastante movimentado (REZENDE et al., 2007).

A renovação periódica da água estuarina durante o ciclo de maré, como estabelecido por Miranda et al. (2002), tanto nas áreas de constantemente coluna d'água como nas áreas inundadas (Figura 5), alteram as propriedades

físico-químicas da água intersticial da camada superficial dos sedimentos de manguezais, influenciando na biodisponibilidade de certos nutrientes e outros compostos químicos para camada de água sobrejacente.



**Figura 5.** Nível d'água em um canal de maré e nos bosques de manguezais durante preamar e baixa-mar. Fonte: Adaptado de Wolanski et al. (2002).

Segundo Canfield et al. (1993), a redução de oxidróxidos de ferro libera cátions  $Fe^{2+}$  para a água intersticial que podem precipitar na forma de carbonatos, fosfatos e sulfetos. Todavia, o fluxo das marés aumenta o suprimento de oxigênio necessário para a completa piritização dos óxidos de Fe (III), e ainda facilita a remoção do bicarbonato formado durante a redução do sulfato, reduzindo o pH do meio (BREEMEN & BUURMAN, 2002). Esta condição pode disponibilizar íons  $HPO_4^{-2}$  (ortofosfato) para água intersticial do sedimento, como já exposto no item 1.1.2.

Entre as intervenções neste ecossistema, o desmatamento pode resultar na seguinte sucessão de impactos: redução da produção de serapilheira, diminuição da taxa de reciclagem de nutrientes, aumento da exposição do solo ao Sol, fragilização das margens, assoreamento do corpo aquático e redução da diversidade de espécies (FERNANDES, 2012).

Após o desmatamento, uma prática habitual em ecossistemas manguezais da Baixada Santista é o aterramento para moradias, que além de compacta o sedimento cessando a areação, disponibiliza na coluna d'água um material arenoso geralmente mais grosseiro, que pode vir a deposita nas raízes

de outros locais não desmatados, alterando a drenagem local (SCARLATO & PONTIM, 2011).

Na cidade do Guarujá-SP (região norte da Baixada Santista) esses ecossistemas estão sendo ocupados por população de baixa renda (PETROBRÁS – INSTITUTO PÓLIS, 2013), que facilmente livra-se dos esgotos gerados ao construir palafitas acima das áreas de inundações.

### **1.3 IMPACTO AMBIENTAL E À SAÚDE HUMANA**

Nutrientes nitrogenados e fosfatados são largamente gerados em ambientes aquáticos que apresentam efluentes de esgotos sanitários (PIVELI & KATO, 2006). As introduções pontuais e contínuas desses elementos em áreas estuarinas de baixa profundidade e restrita circulação estão mais sujeitas a eutrofização, como apresentado por Pereira Filho et al. (2003). Esse termo é habitualmente utilizado para caracterizar o excesso de nutrientes em corpos aquáticos naturais.

Como consequência da eutrofização, o ambiente aquático de pouca circulação tende a apresentar espessas florações de algas na superfície em resposta a assimilação desse excesso de nutrientes (LUI & CHEN, 2012). As algas começam a morrer assim que esgotam os nutrientes do meio, permitindo na sequência uma rápida multiplicação de bactérias decompositoras, podendo levar o ambiente a condições anóxicas (PIVELI & KATO, 2006). Microrganismos decompositores adaptados a estas condições geram substâncias tóxicas deteriorando ainda mais a qualidade da água e diminuindo a biodiversidade (LENZI et al., 2012).

Áreas marginais desmatadas, como às existentes no Rio Crumaú, tendem a deslocar para coluna d'água, em períodos chuvosos, uma sobrecarga de material em suspensão. Altas concentrações de material em suspensão em estuários inibem a produção fotossintética do meio (CAMPOS, 2010), limitando a qualidade da água bruta por estarem relacionadas com a turbidez, a salinidade e dureza da água (PEREIRA, 2004).

De acordo com Montone & Bicego (2008), a elevada fração biodegradável de esgotos sanitários pode aumentar as condições anóxicas pela elevação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química

de oxigênio (DQO). O N-amoniaco, gerado em grande escala pela decomposição das substâncias contidas em esgotos (SAVAGE, 2005), além de consumir acentuadamente o oxigênio dissolvido, é um tóxico bastante restritivo à vida dos peixes quando estão em concentrações acima de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  (PEREIRA, 2004), já o nitrato pode causar uma doença denominada metaemoglobina infantil, que é letal para crianças (o nitrato é reduzido a nitrito na corrente sanguínea, competindo com o oxigênio livre, tornando o sangue azul) (PIVELI & KATO, 2006).

Segundo Pereira (2004), o esgoto doméstico refere-se a águas utilizadas para higiene pessoal, cocção e lavagem de alimentos e utensílios, além da água usada em vasos sanitários. A quantificação de coliformes fecais (*Escherichia coli*) torna-se facilitada devido à sua elevada concentração e especificidade associadas a esgotos sanitários (MONTONE & BÍCEGO, 2008). Desta forma, a dispersão do esgoto sanitário gerado à montante do Rio Crumaú pode ser avaliada pela quantificação desse parâmetro em diferentes locais dessa região estuarina.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliação da qualidade das águas superficiais dos rios, Crumaú e Maratuã, afluentes do Canal de Bertioga (São Paulo, Brasil), através das análises de variáveis físico-químicas, químicas e microbiológicas em período seco e chuvoso.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

a) Avaliar espacialmente as águas superficiais do Rio Crumaú, em período seco e chuvoso, através das variáveis: salinidade, temperatura, pH, oxigênio dissolvido (OD), sólidos, nutrientes e *Escherichia coli* (*E. coli*).

b) Avaliar a influência antropogênica nas águas superficiais dos rios, Maratuã e Crumaú, em período seco e chuvoso, através das análises das variáveis: sólidos, nutrientes e *E. coli*.

c) Avaliar a dinâmica superficial do material em suspensão em marés de sizígia, em período seco e chuvoso, na zona de confluência dos rios Maratua e Crumaú com o Canal de Bertioga, através das variáveis: velocidade de correntes (VC), sólidos, *E. coli* e nutrientes.

### 3. ÁREA DE ESTUDO

#### 3.1 ASPECTOS GERAIS

Os rios Maratua e Crumaú, localizados entre as latitudes 23°54'S e 23°56'S e interseccionados pela longitude 46°15'W, pertencem ao município de Guarujá na costa central do Estado de São Paulo (Figura 6). Esses rios estão situados na região centro-norte da Ilha de Santo Amaro e ambos deságuam no Largo do Candinho, uma área estuarina de até 1 km de largura, localizada na porção mediana do Canal de Bertioga (CB).

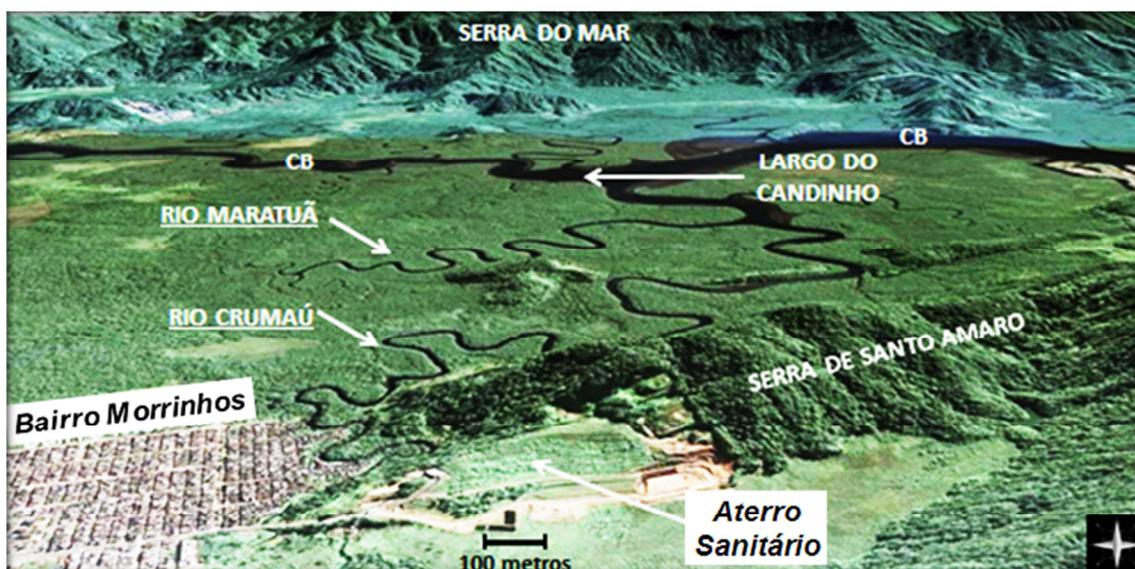
O CB apresenta uma extensão de 25 km, dividindo a Ilha do continente desde a Barra de Bertioga, a nordeste da Ilha, até sua conexão com o canal de Santos a noroeste da mesma (Figura 6). Miranda et al. (1998) mencionam esta ligação ao Canal de Santos como sendo uma conexão secundária do sistema estuarino de Santos ao oceano.



Figura 6. Localização geográfica da área de estudo. Fonte: Adaptado de Gianesella et al. 2005.

A altitude no trecho de planície da Baixada Santista varia de 0 a 30 metros (PELLEGATTI, 2007). De acordo com Schmiegelow (2009), as margens do Canal de Bertioga são ocupadas por manguezais constituídos por três espécies arbóreas: *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* e *Avicennia schaueriana*.

O Rio Crumaú encontra-se mais distante do Canal de Bertioga que o Maratuã e tem a maior parte de seu curso margeando a Serra de Santo Amaro. A figura 7 apresenta toda extensão do curso dos rios que correm paralelamente na direção SO-NE com uma parte inicial da Serra de Santo Amaro, demonstrando que o Rio Crumaú receba toda drenagem da vertente NO desta parte da Serra de Santo Amaro, impedindo que a água drenada atinja o Rio Maratuã.

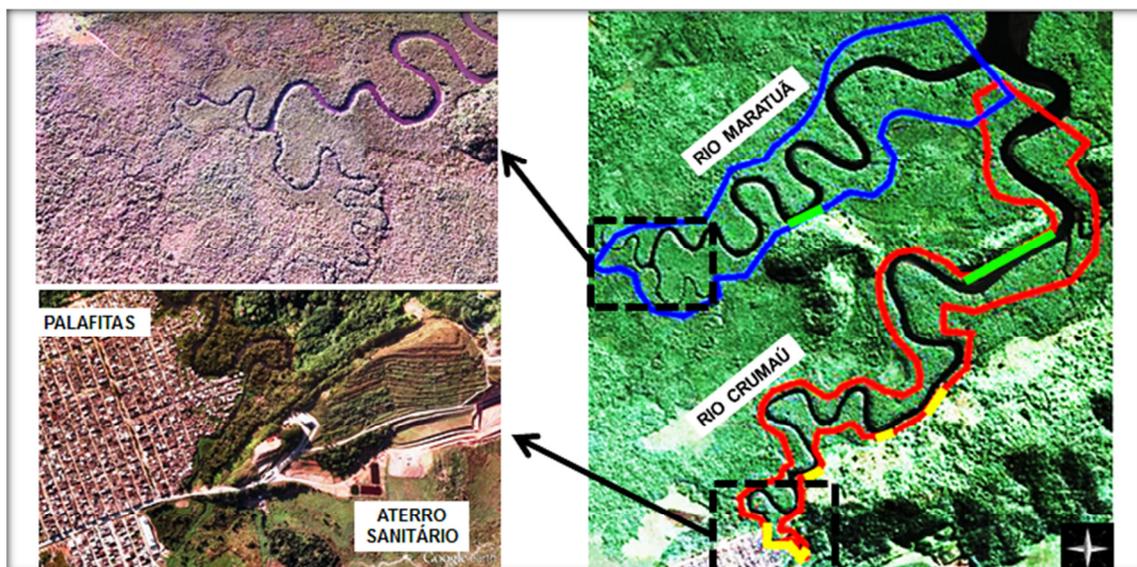


**Figura 7.** Região centro-norte da ilha de Santo Amaro. Ao leste, porção inicial da Serra de Santo Amaro. No continente, ao norte, a proximidade da Serra do Mar ao Canal de Bertioga (CB). Ao sul, intervenções na nascente do Rio Crumaú. Fonte: Imagens Landsat 2013.

A cidade do Guarujá apresenta uma divisão por faixas de renda, com as classes de maior renda usufruindo de áreas valorizadas, servidas de infraestrutura e próximas à orla, enquanto a população de baixa renda habita áreas periféricas, impróprias à ocupação, como encostas e áreas de manguezal (PETROBRÁS – INSTITUTO PÓLIS, 2013).

O Rio Maratuã apresenta uma extensão de aproximadamente 3,5 km desde a sua bifurcação à montante até sua confluência com o canal que

interliga o Largo do Candinho, já o Rio Crumaú apresenta uma extensão de aproximadamente 6 km desde a nascente até o mesmo canal que interliga ao Largo do Candinho (Figura 8). A profundidade dos rios varia de 7 a 1m ao longo da maior parte de suas extensões, com uma média em seu canal principal em torno de 3m.



**Figura 8.** À esquerda, região das nascentes dos rios. À direita, áreas de manguezais sujeitas à inundação da maré; destacando a presença de Mata Atlântica (linha verde) e desmatamentos (linha amarela) nas margens dos rios. A linha digitalizada das áreas (azul e vermelha) de manguezais corresponde à declinação mínima dos bosques a partir da superfície d'água dos rios. Fonte: Imagens Landsat 2013.

O Rio Maratuã tem sua origem a partir da confluência de dois curtos tributários onde suas margens praticamente estão livres de ocupações humanas (Figura 8). As Intervenções humanas somente são evidentes no Rio Crumaú, que apresenta áreas desmatadas e atividades agrícolas na margem leste, bem como um aterro sanitário e urbanização (Bairro Morrinhos) nos arredores de sua nascente (Figura 8).

A porção do Bairro Morrinhos que margeia o Rio Crumaú é constituída por um assentamento precário em áreas de manguezal, onde a maioria das moradias são palafitas sem saneamento básico (PETROBRÁS – INSTITUTO PÓLIS, 2013). Esta atual condição socioambiental que envolve o Rio Crumaú esta proporcionando um acúmulo de diferentes tipos de resíduos sólidos no leito e margens de seu trecho inicial, com um típico avanço à desembocadura.

A figura 8 apresenta o mapeamento estimado das áreas de manguezais que estão sujeitas a inundações das marés. Embora o Rio Crumaú apresente maior extensão, as margens do Rio Maratuã obtêm maior presença de manguezais. Ao longo das margens do Rio Maratuã nota-se manguezais por quase toda sua extensão, exceto por um pequeno trecho de Mata Atlântica em sua margem SE. Por outro lado, as margens do Rio Crumaú apresentam áreas desmatadas e maior trecho de Mata Atlântica.

### 3.2 ASPECTOS CLIMÁTICOS E OCEANOGRÁFICOS

O clima na Baixada Santista é classificado como Tropical Úmido e o regime de chuvas são controlados tanto por sistemas intertropicais como extratropicais (CIIAGRO, 2012). O anticiclone do Atlântico Sul, que origina a massa Tropical Atlântica, é quem controla o clima na maior parte da região, pois as fortes insolações no verão torna essa massa instável, ocasionando as intensas chuvas características deste período (NUNES, 1997).

Pellegatti (2007) mencionou que a média anual no trecho de baixada (planície costeira) apresenta-se entre 2.000 mm e 2.700 mm, já em áreas próximas as vertentes oceânicas (Serra do Mar), como a região estuarina aqui estudada (Figura 7), os índices podem atingir até 4.000 mm. A temperatura atmosférica apresenta pouca variabilidade anual (Figura 9) (CIIAGRO, 2012).

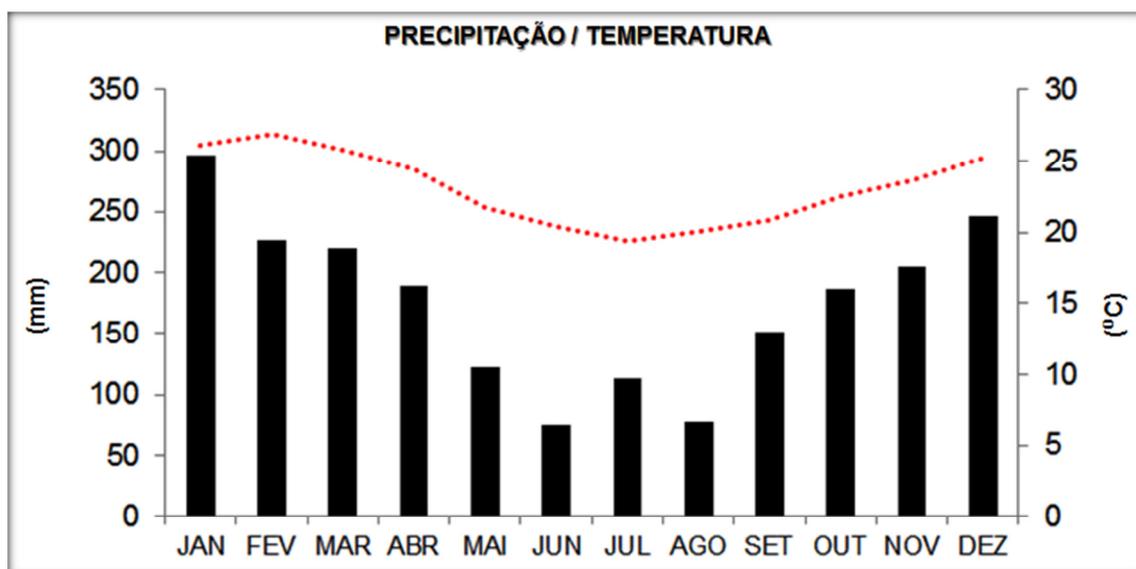


Figura 9. Médias mensais de temperatura (ar) e precipitação da cidade de Santos-SP. Fonte: CIIAGRO, 2012.

Os ventos prevaletentes na região são do quadrante leste, porém quando há chegada de frentes frias, que normalmente são mais frequentes e intensas no inverno, a circulação prevaletente é substituída pelos ventos predominantes de sul (CAMPOS et al., 2006).

A maré, a descarga de água doce, o gradiente de densidade, o vento e a circulação costeira são as principais forças geradoras da circulação e dos processos de misturas dos canais estuarinos da Baixada Santista (MIRANDA et al. 2002). Harari et al. (2000) classificam a maré regional como semidiurna com desigualdades diurnas, a qual, segundo Alfredini & Arasaki (2009), apresenta acentuada irregularidade devido às frequentes entradas de frentes frias.

Harari & Camargo (1998) caracterizaram na região do Largo do Candinho a convergência de enchentes e a divergência de vazantes, onde as profundidades e correntes superficiais são inferiores em relação a outros locais desse sistema estuarino (Figura 10), demonstrando que o material drenado dos rios aqui estudados pode vir a depositar nessa região do Canal de Bertioga, que também pode estar sendo impactada pelas intervenções antropogênicas existentes ao longo do Rio Crumaú. De acordo com Pereira Filho et al. (2003), áreas estuarinas de restrita circulação, que recebem constantes despejos de esgotos, tendem a apresentar sistemas eutrofizados.

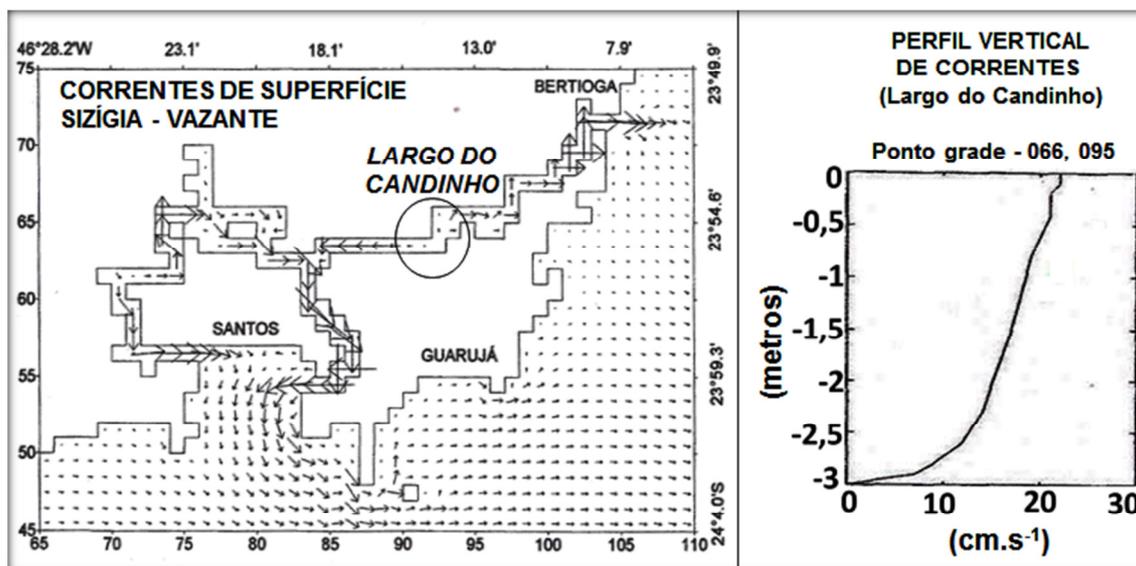


Figura 10. Vetores das máximas velocidades das correntes de superfície em maré de sizígia, destacando no interior do círculo a divergência das correntes de vazante na região do Largo do Candinho. Fonte: adaptado de Harari & Camargo (1998).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 ESTRATÉGIA AMOSTRAL

A tábua de marés para o Porto de Santos (DNH, 2012) foi consultada para selecionar dias de amostragem em marés de sizígia. Foram armazenados valores previstos das intensidades e direções de ventos/ondas desses dias em intervalos de 3 horas (CPTEC, 2012 e 2013). Através do banco de dados do Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas (CIIAGRO, 2013) da estação pluviométrica da cidade de Santos-SP foram obtidas as médias dos meses e dias em que foram realizadas as amostragens.

As amostragens foram realizadas em dias consecutivos, 28-29 de outubro/2012 (período seco) e 27-28 de janeiro/2013 (período chuvoso). O primeiro dia de amostragem de cada período foi realizado no Rio Maratuã.

Imagens de satélites foram observadas para definir estações oceanográficas em trechos retilíneos e próximos às desembocaduras dos rios. As campanhas foram realizadas por uma embarcação equipada com o Sonar & GPS modelo M52 (lowrance®). Em campanhas preliminares específicas à amostragem, foi levantada a profundidade do canal principal da maior parte da extensão dos rios, e georreferenciadas as estações oceanográficas.

Três estações oceanográficas e cinco momentos amostrais foram definidos: (1) Porção Terminal do Rio Maratuã, com amostragem na maré enchente (ME) e vazante (MV); (2) Porção Terminal do Rio Crumaú, com amostragem na enchente (CE) e vazante (CV); e (3) Região à montante do Rio Crumaú (CM), próximo às fontes poluidoras, com amostragem nas estofas das marés (Tabela 2).

**Tabela 2. Coordenadas geográficas das três estações oceanográficas, especificando os locais dos cinco momentos amostrais.**

Estações oceanográficas	Coordenadas Geográficas		Momentos Amostrais
	LAT.	LON.	
(1) RIO MARATUA - Porção Terminal	23°56'30"	46°14'64"	ME e MV
(2) RIO CRUMAÚ - Porção Terminal	23°56'30"	46°13'92"	CE e CV
(3) RIO CRUMAÚ - Região à Montante	23°57'08"	46°14'64"	CM (estofa)

A figura 11 apresenta os locais das estações oceanográficas.

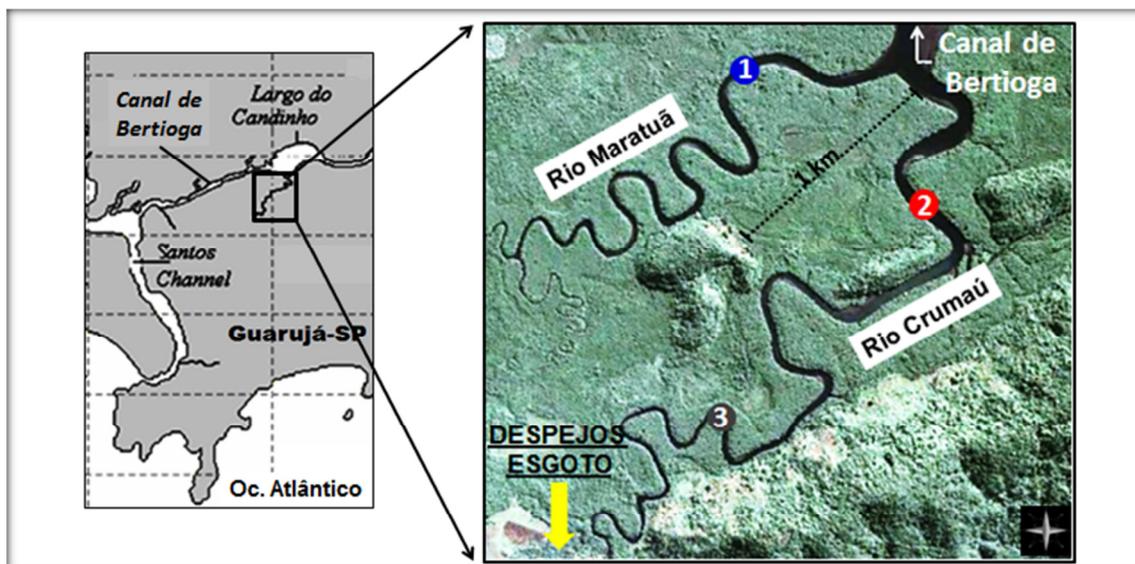


Figura 11. Localização das estações oceanográficas. Distância 3→2 (~3,5 km). Fonte: Imagens Landsat 2013.

Com a embarcação fundeada na secção de maior profundidade das estações oceanográficas, 1 e 2, iniciava-se as medições em intervalos de 30 minutos (das 08h00 às 18h30) dos seguintes parâmetros físico-químicos: nível d'água, oxigênio dissolvido, temperatura, salinidade e velocidade de correntes. A tabela 3 apresenta as variáveis físico-químicas mensuradas em campo, e os respectivos aparelhos/materiais utilizados.

Tabela 3. Aparelhos/materiais utilizados em campo.

PARÂMETROS	APERLHOS/MATERIAIS
Oxigênio dissolvido ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Oxímetro digital MO-910 ( <i>Instruterm</i> ®)
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Sensor acoplado ao oxímetro digital MO-910
Salinidade	Refratômetro RTS-10 ATC ( <i>Instruterm</i> ®)
Nível d'água (metros)	Régua métrica
Vel. de correntes ( $\text{cm.s}^{-1}$ )	Fluxômetro mecânico ( <i>General Oceanics</i> ®)

Os parâmetros físico-químicos foram medidos na camada superficial dos rios após a verificação do nível d'água na régua métrica. A figura 12 apresenta a régua métrica fixada em uma das margens da estação oceanográfica 1.



Figura 12. À esquerda, régua métrica fixada na margem do Rio Maratuá (estação oceanográfica 1). À direita, detalhes da régua utilizada em campo.

As campanhas no Rio Crumaú foram iniciadas na estação oceanográfica 3, onde as amostragens foram realizadas pontualmente durante as coletas de água nas estofas das marés, não havendo observação do nível d'água e medições de correntes como nas estações oceanográficas 1 e 2.

#### 4.1.1 Medição de corrente e coleta de água

As velocidades de correntes foram mensuradas por um fluxômetro mecânico (*General Oceanics®*) que foi adaptado para operação. A figura 13 apresenta a fixação num cano PVC (1m) e uma estrutura fixa na parte superior que identifica a direção da corrente.

Nas estações oceanográficas, 1 e 2, em paralelo as medições dos demais parâmetros físico-químicos, submergia-se o fluxômetro por aproximadamente 10 minutos para verificação da velocidade de corrente. As coletas de água foram realizadas após a detecção de elevada hidrodinâmica (elevada velocidade de corrente). Posteriormente as coletas de água, outras medições foram realizadas a fim de se registrar as máximas velocidades de correntes de cada fase da maré (enchente e vazante).

As amostras de água foram coletadas em triplicata com o emprego de garrafa Van Dorn (2L) e distribuídas em frascos de polipropileno (1L) estéreis (devido à análise de coliformes) de cor âmbar que foram armazenados em

caixas térmicas com gelo no interior da embarcação (Figura 13). Posteriormente às campanhas, as amostras foram mantidas refrigeradas até serem analisadas em laboratório.

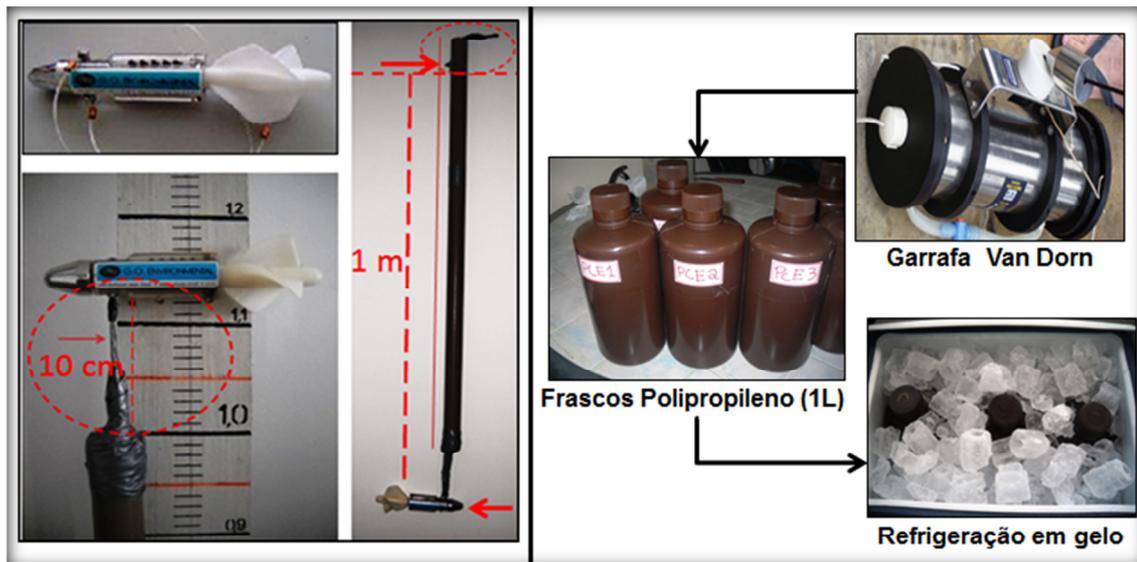


Figura 13. À esquerda, modo de fixação e de operação do fluxômetro. À direita, modo de coleta e armazenamento das amostras.

## 4.2 ANÁLISES LABORATORIAIS

### 4.2.1 Sólidos

As análises foram realizadas nos laboratórios de Química da Universidade Santa Cecília com o emprego do método gravimétrico para a determinação de sólidos em águas, de acordo com a norma NBR 10664 (1989).

#### 4.2.1.1 Sólidos Totais

Cápsulas de porcelana de volumes de 100 mL foram pesadas em balança analítica de precisão de  $\pm 0,005$  g e calcinadas em mufla a temperatura de  $555^{\circ}\text{C}$ . Na sequência, as mesmas foram esfriadas em dessecadores por cerca de 15 minutos e pesadas novamente até atingir precisão de 0,1 mg. Quando atingida a precisão, registrava-se o valor como massa inicial (M1).

Após a homogeneização das amostras, foram transferidos volumes de 50mL para as cápsulas calcinadas que na sequência foram acondicionadas em banho-maria até obter a evaporação completa do volume. Posteriormente, as cápsulas contendo os resíduos sólidos foram colocadas em estufa durante uma hora em temperatura de aproximadamente 100 °C. Após este processo, as mesmas foram esfriadas em dessecadores durante 15 minutos e na sequência pesadas até atingirem massa constante, registrando-se o valor como M2.

Obtidas as massas, M1 e M2, os resultados de sólidos totais (ST) foram expressos em mg.L<sup>-1</sup>, de acordo com a equação (1):

$$(1) \quad ST = \frac{(M2 - M1) \times 1000}{V(50mL)}$$

Sendo:

ST: sólidos totais

M2: massa final da cápsula

M1: massa inicial da cápsula

V: volume utilizado da amostra

#### 4.2.1.2 Fração Inorgânica

Os valores da Fração Inorgânica (FI) são equivalentes à fração de sólidos fixos. Este foi determinado submetendo-se os ST (sólidos totais) à calcinação em mufla a 550 °C por uma hora. Posteriormente a este procedimento as cápsulas contendo os sólidos fixos foram mantidas em dessecadores durante 15 minutos e na sequência pesadas em balança analítica com precisão 0,1 mg, registrando o valor como M2. Os resultados foram expressos em mg.L<sup>-1</sup>, de acordo com a equação (2):

$$(2) \quad FI = \frac{(M2 - M1) \times 1000}{V(50mL)}$$

Sendo:

M2: massa final da cápsula após calcinação

M1: massa inicial da cápsula

V: volume utilizado da amostra

#### 4.2.1.3 Fração Orgânica

Os valores da Fração Orgânica (FO) são equivalentes à fração de sólidos voláteis, sendo determinados pela diferença entre os valores de sólidos totais (ST) e os valores de FI, conforme apresenta a equação 3:

$$(3) \quad FO = ST - FI$$

Sendo:

FO: fração orgânica

ST: sólidos totais

FI: fração inorgânica

#### 4.2.2 Coliformes

Para a determinação de *E. coli* e outros coliformes nas amostras, o método adotado foi da técnica da filtração em membranas (modificado de CETESB, 2007 e APHA, 2012) que consistiu na filtração de um volume conhecido da amostra (após sucessivas diluições), através de uma membrana estéril com porosidade de 0,45 µm, sendo as mesmas dispostas em placas de Petri contendo o meio de cultura cromogênico (seletivo e diferencial) Agar Biochrome Coliform (Biolog®) e incubadas a 35° C por 24 horas.

Após o tempo de incubação, efetuou-se a contagem das colônias típicas de coliformes totais (CT) e *E. coli*, e os resultados foram expressos como Unidade Formadoras de Colônias (UFC)/100mL, de acordo com a equação 1:

$$(1) \quad \frac{UFC}{100mL} = \frac{NTC \times DE}{VFA} \times 100$$

Sendo:

UFC: unidade formadora de colônia;

NTC: número total de colônias;

DE: diluição empregada;

VFA: volume filtrado da amostra (mL). Sendo que a diluição empregada foi igual a 1000 vezes e o volume filtrado foi igual a 10 mL.

### 4.2.3 Solúveis inorgânicos (nutrientes)

Volumes de 100 mL das amostras foram filtrados utilizando-se bomba de vácuo através de membranas de acetato de celulose (*Millipore*®) com porosidade de 0,45  $\mu\text{m}$ , conforme apresentou Prista (2012). O volume filtrado foi transferido a frascos de 125 mL (previamente lavados com detergente alcalino) que foram mantidos em refrigeração até o início das análises.

Em corpos de água natural com alto teor de partículas com diâmetros próximo ou menor que 1  $\mu\text{m}$ , que formam as soluções coloidais, observam-se os maiores índices de dispersão de radiação (LENZI et al., 2012). Do ponto de vista analítico, a filtração é necessária porque as formas solúveis (< 0,45  $\mu\text{m}$ ) são separadas das particuladas, tornando as alíquotas filtradas livres do material em suspensão que são prejudiciais nas determinações químicas por espectrofotometria (BAUMGARTEN et al., 1996).

#### 4.2.3.1 Nitratos e Nitritos

Nitratos e nitritos foram determinados pelo método do N-(1-naftil)-etilenodiamina (NTD), adaptado do Standard Methods 21<sup>a</sup> ed. 4500 B, 4-118 (2005), através da utilização de kits adquiridos do fabricante Alfakit (Santa Catarina, Brasil), já padronizado para esse tipo de determinação. As determinações foram realizadas de acordo com as instruções do fabricante, efetuando-se a leitura em espectrofotômetro (CELM<sup>®</sup>, modelo E-225-D) em comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 535 nm.

Os teores de nitrogênio-nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ) das amostras foram calculados por meio de curva construída a partir de solução padrão de nitrato (Alfakit), com concentrações que variaram de 0,3125 a 10  $\text{mg.L}^{-1}$ , utilizando-se o programa Microsoft Excel for Windows versão 2010.

Os teores de nitrogênio-nitrito ( $\text{N-NO}_2^-$ ) das amostras foram calculados por meio de curva construída, a partir de solução padrão de nitrito (Alfakit), com concentrações que variaram de 0,0156 a 0,5  $\text{mg.L}^{-1}$ .

#### **4.2.3.2 Ortofosfato**

A determinação de ortofosfato foi realizada pelo método Azul de molibdênio, através da utilização de kit adquirido do fabricante Alfakit (Santa Catarina, Brasil), já padronizado para esse tipo de determinação. As determinações foram realizadas de acordo com as instruções do fabricante, efetuando-se a leitura em espectrofotômetro (CELM®, modelo E-225-D) em comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 650 nm. Os resultados dos teores de fosfato das amostras foram calculados por meio de curva construída a partir de solução padrão de Fosfato (Alfakit), com concentrações que variaram de 0,3125 a 10  $\text{mg.L}^{-1}$ , utilizando-se o programa Microsoft Excel for Windows versão 2010.

#### **4.2.3.3 Silicato**

A determinação de Silicato dissolvido foi realizada pelo método Azul de Heteropólio. As determinações foram realizadas de acordo com as instruções do fabricante, efetuando-se a leitura em espectrofotômetro em  $\lambda = 660\text{nm}$ . Os resultados dos teores de silicato das amostras foram calculados por meio de curva construída, a partir de solução padrão de Silicato, com concentrações que variaram de 0,3125 a 10  $\text{mg.L}^{-1}$ .

#### **4.2.4 N-amoniacoal**

A concentração de amônia foi determinada como nitrogênio amoniacoal pela metodologia volumétrica 4500-D com destilação preliminar como descrita no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1999). Primeiramente, 500 mL da amostra foram tamponados em pH 9,5 com 25 mL de tampão de borato. Em seguida, a amostra foi destilada e o nitrogênio amoniacoal foi coletado em 50 mL de uma solução absorvente de ácido bórico.

Esse destilado é titulado com o uso de um indicador colorido utilizando uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com concentração de 0,2 N.

Os valores observados durante o término da titulação foram rodados em tabela em função dos parâmetros físico-químicos (salinidade, pH, temperatura e oxigênio dissolvido), gerando automaticamente os valores de amônia ( $\text{NH}_3$ ) e íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) em  $\text{mg.L}^{-1}$ .

### 4.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os valores das variáveis determinadas a partir das amostras ( $n=3$ ), tanto em laboratório como no campo ( $n=22$ ) foram processados através do *software GraphPad Prism® for Windows* versão 5.03 e expressos como média  $\pm$  desvio padrão.

A matriz de dados para o estudo de correlação incluiu os valores médios dos parâmetros determinados em laboratório e os valores dos parâmetros obtidos em campo. A análise de correlação de *Spearman* foi realizada no *software* ESTATISTICA 7.0<sup>®</sup> com grau de significância em  $p \leq 0,05$ . A mesma matriz de dados foi utilizada para a Análise de Componentes Principais (PCA), empregando o mesmo *software*.

O emprego da PCA permitiu a análise integrada dos parâmetros registrados, utilizando como fator de rotação, varimax normalizado, baseando-se nas indicações de Cesar et al. (2007) e Zur et al. (2007). A consideração de valores dos pesos (*loadings*) acima de 0,40 como significativos nas análises seguiram as práticas adotadas por Pereira et al. (2008).

O procedimento foi repetido para cada período analisado (seco e chuvoso).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 ANÁLISE HIDRODINÂMICA

Este item analisa a hidrodinâmica das estações oceanográficas 1 (Rio Maratuã) e 2 (Rio Crumaú), em ambos os períodos, envolvendo parâmetros físicos medidos em campo (salinidade, temperatura, batimetria, nível d'água e

velocidade de corrente) em associação com os seguintes dados obtidos para os dias de amostragens: índices pluviométricos, níveis de marés previstos para o Porto de Santos e velocidades de ventos/ondas previstas para a costa da Baixada Santista.

Salinidade e temperatura são parâmetros também utilizados para caracterizar massas d'água, portanto são úteis para analisar a hidrodinâmica de corpos aquáticos costeiros e marinhos. Os resultados aqui levantados servem de suporte para discutir, nos próximos itens, a dinâmica dos demais parâmetros aqui avaliados (OD, pH, sólidos, nutrientes e coliformes).

### 5.1.1 Influência pluviométrica na salinidade superficial

O total pluviométrico registrado no mês de outubro/2012 (95,5mm) caracterizou o período como relativamente seco para Baixada Santista, enquanto que o mês de janeiro/2013, com total de 303,8mm, caracterizou um típico mês úmido (Figura 14).

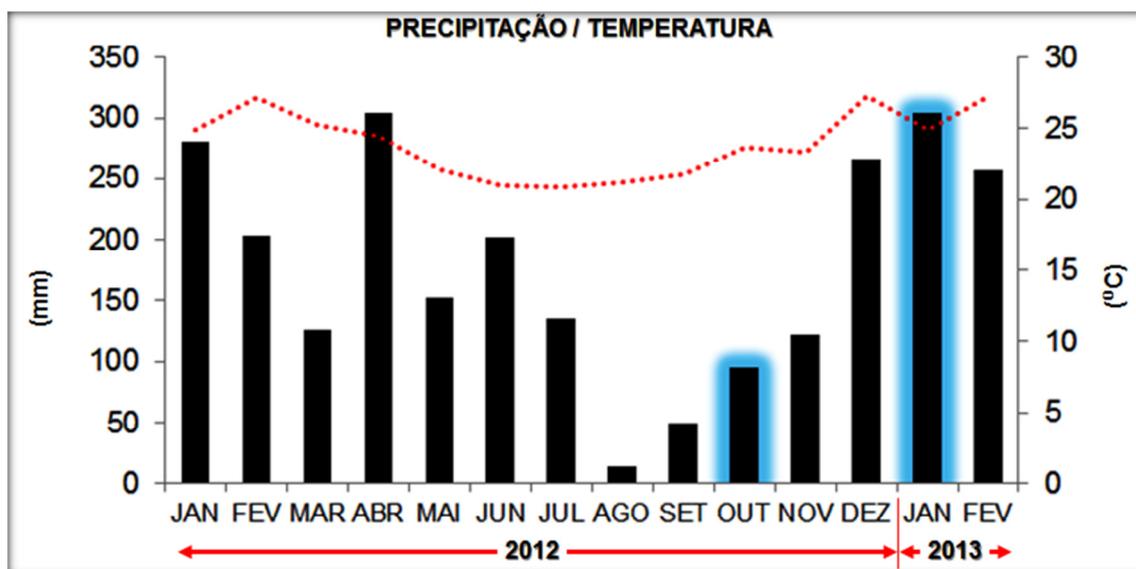


Figura 14. Valores médios de temperatura do ar (linha vermelha) e do volume precipitado (colunas) nos meses de 2012 e de janeiro/fevereiro de 2013 na estação pluviométrica de Santos-SP. Destaque em azul para os meses de amostragem. Fonte: CIIAGRO, 2013.

As amostragens foram realizadas em dias consecutivos no final de cada mês, o que tornou o volume médio mensal significativo para explicar os valores dos parâmetros registrados nos períodos. É importante destacar o volume

precipitado no dia que antecedeu as amostragens de janeiro/2013 (Tabela 4), que provavelmente deve ter influenciado ainda mais nos valores dos parâmetros registrados nesse período, principalmente a salinidade, que esteve notavelmente inferior a do período seco (Figura 15).

**Tabela 4. Temperatura média do ar e volume precipitado nos três dias anteriores e nos dias de tomada de amostras.**

LOCAL DE COLETA	OUTUBRO/2012			JANEIRO/2013		
	DIAS	Temp. (°C)	Precip. (mm)	DIAS	Temp. (°C)	Precip. (mm)
RIO MARATUÃ RIO CRUMAÚ	25	23,1	0	25	28,5	1
	26	23,75	0,3	26	25,5	2
	27	22,5	0	27	23,5	44,7
	<b>28</b>	<b>25,95</b>	<b>0</b>	<b>28</b>	<b>24,5</b>	<b>1</b>
	<b>29</b>	<b>28,1</b>	<b>0,3</b>	<b>29</b>	<b>24</b>	<b>1</b>

Fonte: CIIAGRO, 2013

No período chuvoso (Jan/2013) as salinidades na estação oceanográfica 2 (Rio Crumaú) estiveram pouco inferiores que as da estação oceanográfica 1 (Rio Maratuã) (Figura 15). A contribuição da drenagem da Serra de Santo Amaro para o Rio Crumaú provavelmente explique essa diferença. Como já descrito no item 3.1, a Serra de Santo Amaro estende-se por toda margem leste do Rio Crumaú, já o Rio Maratuã, por correr paralelamente a oeste do Rio Crumaú, não recebe a drenagem da Serra de Santo Amaro (Figura 7).

As superiores temperaturas das águas superficiais registradas durante os dias de amostragem do período seco em relação aos do chuvoso, também pode ter contribuído para as diferenças de salinidade entre os períodos (Figura 15).

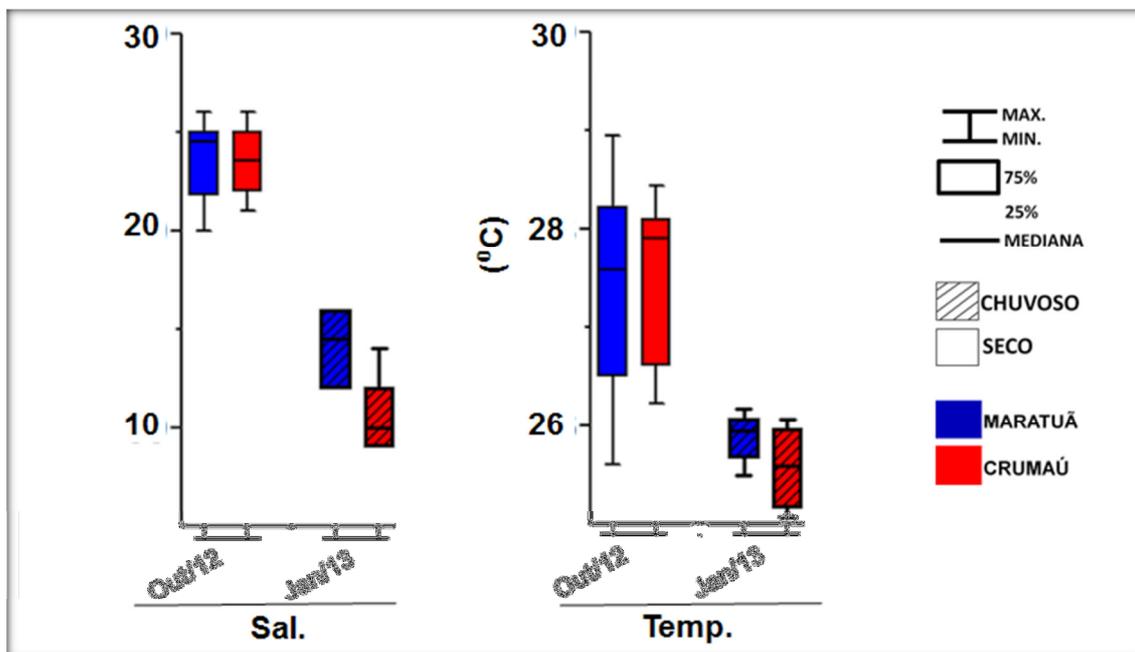


Figura 15. Temperatura e salinidade da água superficial das estações oceanográficas 1 e 2. N=22 (horários monitorados em intervalos de 30 min, das 08h00 às 18h30).

### 5.1.2 Influência da maré meteorológica no nível dos rios

As velocidades de vento junto à costa da Baixada Santista durante os dias de amostragem de ambos os períodos não ultrapassaram  $17 \text{ m.s}^{-1}$ , e a altura das ondas não ultrapassou 1m. A direção dos ventos que atuaram junto à costa da Baixada Santista durante ambos os períodos oscilou entre Sudeste e Leste. A direção de ondulação oscilou de Sudeste e Leste durante o período seco, e de Sudeste e Sul durante o período chuvoso (Tabela 5).

Deve ser destacado que o Canal de Bertioga estende-se no sentido SO-NE numa estreita planície entre a Serra do Mar (ao Norte) e a de Santo Amaro (ao Sul); sendo a região do Largo do Candinho, que recebe a drenagem dos rios Maratuã e Crumaú, localizada no centro desse canal (Figura 7). Essa configuração provavelmente faz com que os ventos costeiros superficiais se intensifiquem ao circularem pelo Canal de Bertioga, principalmente no trecho compreendido entre a área de estudo e o extremo nordeste deste canal, onde as serras (Mar e Santo Amaro) se encontram mais próximas.

**Tabela 5. Valores previstos das intensidades e direções de ventos/ondas na costa da Baixada Santista durante os dias de amostragem.**

Parâmetro	Período	Dias	Horas			
			09h00	12h00	15h00	18h00
<b>VENTOS</b> Veloc. (m.s <sup>-1</sup> ) e direção	<b>Seco</b> Out./2012	28	6 – SE	6 – SE	12 – SE	8 – L
		29	6 – SE	10 – SE	13 – L	13 – L
	<b>Chuvoso</b> Jan./2013	27	17 – SE	14 – SE	14 – SE	15 – SE
		28	12 – L	13 – SE	16 – SE	18 – L
<b>ONDULAÇÃO</b> altura (m) e direção	<b>Seco</b> Out./2012	28	0,3 – S	0,3 – S	0,3 – S	0,3 – S
		29	0,2 – SE	0,2 – SE	0,2 – S	0,2 – S
	<b>Chuvoso</b> Jan./2013	27	0,9 – SE	0,9 – SE	0,9 – SE	0,9 – SE
		28	1 – SE	1 – SE	0,9 – SE	0,9 – SE

Fonte: CPTEC, 2012 e 2013.

Campos et al. (2006) relataram que durante as estações de outono e inverno as marés apresentam mais ocorrências de níveis positivos, já primavera e verão de negativos. O nível da maré no período chuvoso (Verão) esteve cerca de 20 cm superior ao nível registrado no período seco (Primavera) (Figura 16), provavelmente devido as maiores ondulações e velocidades de vento que atuaram junto à costa durante a amostragem desse período (Tabela 5).

As preamares nas estações oceanográficas 1 e 2 (porções terminais dos rios) ocorreram aproximadamente 01h15 após as preamares na Torre Grande, um dos locais de referência de nível para a navegação no Porto de Santos, onde as amplitudes são previstas pelo DHN (Diretoria de Hidrografia e Navegação). A figura 16 apresenta o nível d'água registrado em intervalos de 30min durante o tempo monitorado (08h00 às 18h30) nas estações oceanográficas (1 e 2), destacando as defasagens de tempo das preamares entre as estações oceanográficas e a região de Torre Grande.

A velocidade de propagação da maré em estuários depende da profundidade da lâmina d'água, proporcionando que a crista da onda longa da maré desloque mais rapidamente que seu cavado, condição que estabelece uma assimetria no ciclo da maré, com um intervalo relativamente longo entre a preamar e a sucessiva baixa-mar, e um intervalo mais curto entre a baixa-mar e a sucessiva preamar (MIRANDA et al., 2002; ALFREDINI & ARASAKI, 2009), explicando assim as defasagens de tempo entre as preamares ocorridas nas estações oceanográficas (1 e 2) e as ocorridas no canal de Santos (Torre Grande), que encontra-se mais próximo ao mar aberto (Figura 16).

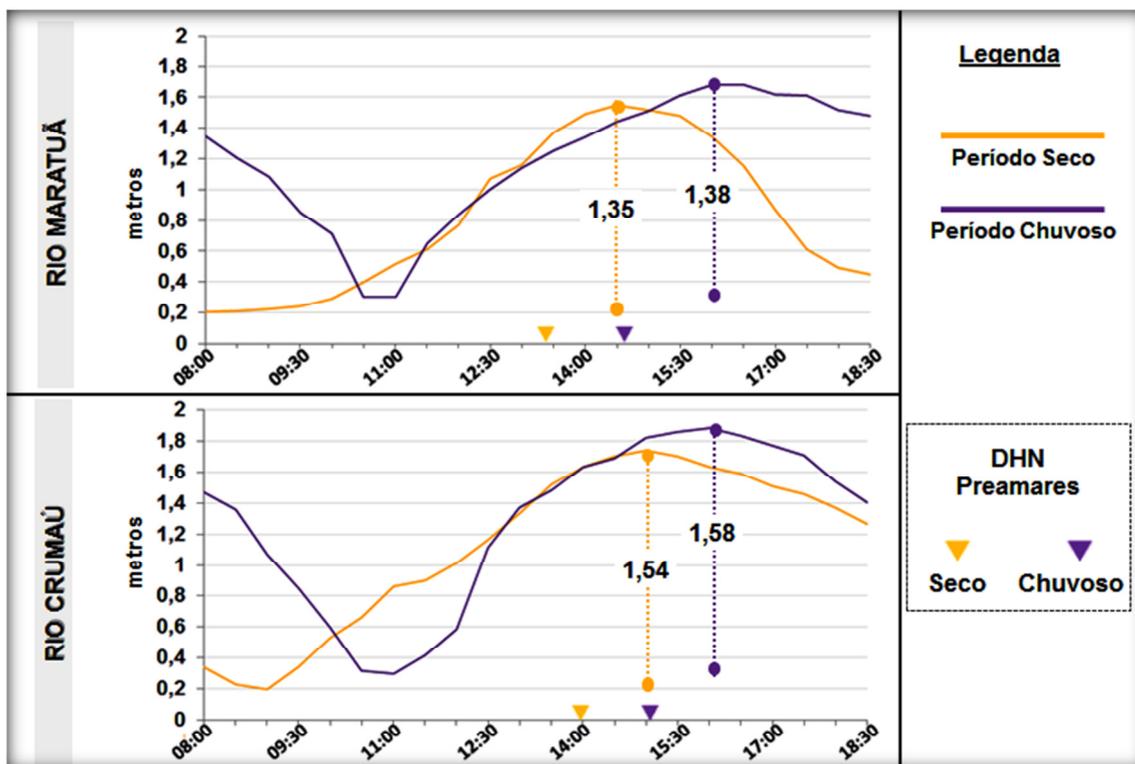


Figura 16. Variação relativa do nível da maré durante os dias de amostragem nos rios em ambos os períodos. Os triângulos indicam os horários das preamares na região da Torre Grande no canal do porto de Santos. Fonte: DHN, 2012 e 2013.

As marés nas estações oceanográficas dos rios apresentaram uma variação de nível entre baixa-mar e preamar cerca de 20 cm mais alta que as marés no Porto de Santos (Figura 16). A tabela 6 apresenta as amplitudes previstas na região de Torre Grande no Porto de Santos.

Tabela 6. Tábua das marés do Porto de Santos referente aos dias de tomadas de dados nos rios, Maratujá (28/10/2012 e 27/01/2013) e Crumaú (29/10/2012 e 28/01/2013).

PERÍODO SECO				PERÍODO CHUVOSO			
28/10/2012		29/10/2012		27/01/2013		28/01/2013	
01h41	1.4 m	02h11	1.5 m	03h24	1.4 m	03h54	1.4 m
07h26	0.2 m	08h06	0.2 m	09h08	0.3 m	09h49	0.2 m
<b>13h24</b>	<b>1.3 m</b>	<b>13h54</b>	<b>1.4 m</b>	<b>14h51</b>	<b>1.4 m</b>	<b>15h17</b>	<b>1.4 m</b>
19h41	0.2 m	20h19	0.2 m	21h26	0.1 m	22h04	0.1 m

Fonte: DHN, 2012 e 2013.

A existência de bancos lamosos na porção frontal das desembocaduras dos rios e possivelmente uma altitude pouco mais elevada (Figura 17), provavelmente contribuíram para as amplificações em relação canal do Porto de Santos (Tabela 6). Delgado Noriega et al. (2005) consideraram os bancos arenosos da região estuarina de Barra de Jangadas-PE influentes na

assimetria da maré local, caracterizando níveis superiores aos registrados no Porto do Recife.

As estações oceanográficas, 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú), estão situadas acima da desembocadura de seus respectivos rios, onde as secções transversais diminuem consideravelmente em relação ao canal que interliga ao Largo do Candinho (Figura 17), além do confinamento geográfico, o sonar da embarcação detectou aumento abrupto de profundidade na direção desembocadura→montante, bem como maiores oscilações da mesma até as respectivas estações oceanográficas (1 e 2), sugerindo a presença de bancos também nesses trechos fluviais; condição intensificada no trecho do Rio Crumaú. As reduzidas secções transversais e a irregularidade batimétrica nesses trechos fluviais são fatores que provavelmente também amplificam o nível d'água em relação ao estuário inferior, como a região do Largo do Candinho, e mais ainda em relação ao canal do Porto de Santos, que está mais próximo ao mar aberto (Figura 17).

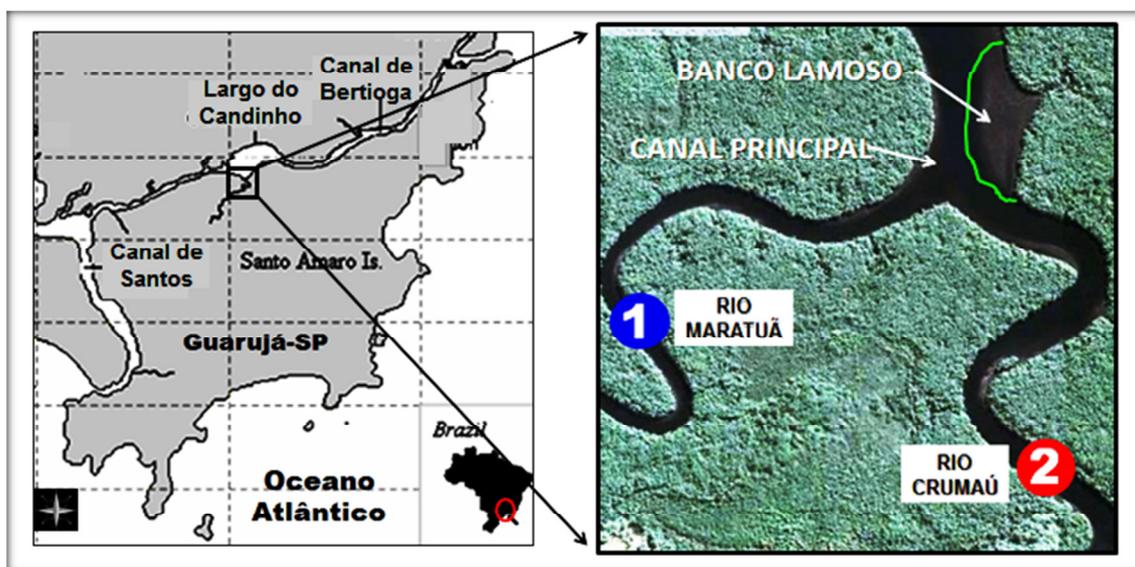


Figura 17. Zona de confluência dos rios com o canal que interliga ao Canal de Bertioga. Área verde, banco lamoso à frente da desembocadura do Rio Crumaú. Fonte: Imagens Landsat 2013.

Também foi observada uma diferença de amplitude entre as estações oceanográficas, com amplitudes na estação 1 aproximadamente 3,5cm inferiores às da estação 2 (Figura 16). A localização geográfica da estação 2, próxima à Serra de Santo Amaro, sugere que este local apresente uma altitude

mais elevada que a estação 1, localizada mais próxima ao Canal de Bertioga (Figura 7), além deste fator, a maior irregularidade batimétrica do trecho fluvial (desembocadura→estação 2) do Rio Crumaú em relação ao do Maratuã, também pode ter contribuído para as diferenças de ampliações.

### 5.1.3 Forçantes hidráulicas

As estações oceanográficas, 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú), estão localizadas em trechos retilíneos de seus respectivos rios (Figura 17), a primeira se situa numa secção transversal de aproximadamente 45m com profundidade média no canal principal (onde foram realizadas as amostragens) de 3,5m, já a segunda está localizada numa secção de cerca de 65m e profundidade média no canal principal de 2,5m. Segundo Alfredini & Arasaki (2009), a secção retilínea apresenta distribuição de velocidade quase simétrica e reduzida circulação transversal, com maiores velocidades no centro do canal, onde normalmente encontra-se a região mais profunda.

As tabelas 7 e 8 apresentam as velocidades de correntes (VC) respectivamente nos rios Maratuã e Crumaú. Durante o período de monitoramento (08h00 às 18h30) de ambos os rios, as medições de VC iniciaram nas enchentes no período seco e nas vazantes no período chuvoso.

**Tabela 7. Velocidades de correntes (VC) em  $\text{cm.s}^{-1}$  durante as duas fases da maré (ENC. e VAZ.) no Rio Maratuã.**

ESTAÇÃO OCEANOGRÁFICA 1 (RIO MARATUÃ)							
PERÍODO SECO				PERÍODO CHUVOSO			
ENC.	Horário	VAZ.	Horário	VAZ.	Horário	ENC.	Horário
>LD	08h30	>LD	15h00	-----	08h00	>LD	11h00
>LD	09h00	13,08	15h30	40,65	08h30	>LD	11h30
>LD	09h30	17,04	16h00	53,72	09h00	1,23	12h00
>LD	10h00	18,78	16h30	<b>71,30</b>	09h30	1,45	12h30
>LD	10h30	23,72	17h00	12,11	10h00	4,45	13h00
1,09	11h00	24,43	17h30	<b>BM</b>	10h30	6,76	13h30
2,98	11h30	26,93	18h00			13,91	14h00
6,02	12h00	-----	18h30			<b>14,02</b>	14h30
7,58	12h30					7,23	15h00
<b>8,51</b>	13h00					2,41	15h30
6,20	13h30					<b>PM</b>	16h00
2,19	14h00					>LD	16h30
<b>PM</b>	14h30					>LD	17h00

Nota: Realce em cinza para a maior velocidade de corrente. >LD (abaixo do limite de detecção da hélice do fluxometro). (-----) período sem medição de VC. PM (preamar) e BM (baixa-mar).

Durante a propagação da maré na estação oceanográfica 1 foi constatada uma defasagem de aproximadamente 01h30 entre a máxima VC de enchente e a preamar no período seco, e uma defasagem de aproximadamente 01h00 entre a máxima VC de vazante e a baixa-mar no período chuvoso (Tabela 7); dinâmica que também foi observada durante a propagação da maré na estação oceanográfica 2 (Tabela 8).

**Tabela 8. Velocidades de correntes (VC) em  $\text{cm.s}^{-1}$  durante as duas fases da maré (ENC. e VAZ.) no Rio Crumaú.**

ESTAÇÃO OCEANOGRÁFICA 2 (RIO CRUMAÚ)							
PERÍODO SECO				PERÍODO CHUVOSO			
ENC.	Horário	VAZ.	Horário	VAZ.	Horário	ENC.	Horário
>LD	09h00	>LD	15h30	-----	08h00	>LD	11h30
>LD	09h30	0,58	16h00	30,32	08h30	>LD	12h00
>LD	10h00	4,98	16h30	40,78	09h00	>LD	12h30
0,81	10h30	33,99	17h00	62,53	09h30	1,34	13h00
0,91	11h00	37,94	17h30	<b>63,12</b>	10h00	3,18	13h30
1,02	11h30	40,70	18h00	20,32	10h30	6,53	14h00
2,32	12h00	-----	18h30	<b>BM</b>	11h00	10,47	14h30
10,59	12h30					11,03	15h00
22,45	13h00					<b>11,46</b>	15h30
<b>24,21</b>	13h30					4,91	16h00
10,11	14h00					<b>PM</b>	16h30
3,98	14h30						
<b>PM</b>	15h00						

Nota: Realce em cinza para a maior velocidade de corrente. >LD (abaixo do limite de detecção da hélice do fluxometro). (-----) período sem medição de VC. PM (preamar) e BM (baixa-mar).

As curtas defasagens entre as máximas Velocidades de Correntes (VC) e as estofas das marés (Tabelas, 7 e 8), assim como as intensificações das VC de vazantes em relação às de enchente (Figura 18), são comportamentos normalmente esperados para áreas estuarinas superiores, como mencionado por Miranda et al. (2002).

De acordo com Alfredini & Arasaki (2009), as máximas velocidades das correntes de maré normalmente não estão em fase com as preamares e baixamares, demonstrando que à montante de um rio estuarino, a preamar pode vir a ocorrer em concomitância com a estofa, e a corrente de vazante, invariavelmente, tende a persistir por tempo mais longo do que a de enchente, em parte como resultado da assimetria referida, e em parte porque a vazão fluvial proporciona vazão residual para o mar, condição que explica parcialmente as mais intensas correntes de vazante em relação às de enchente registradas neste estudo (Figura 18).

Outro importante aspecto que provavelmente também explique essa diferença são os obstáculos que oferecem os bosques de manguezais às correntes enchentes, como observado por Wolanski et al. (1992) em grandes áreas de manguezais na Austrália. Os autores demonstraram que a fricção com o leito e as raízes durante a subida da maré desacelera o fluxo e faz com que as velocidades de vazantes nos canais de maré fiquem frequentemente 20 a 50% maiores do que as velocidades de enchente. Possivelmente esse fator também explique as mais intensas enchentes no Rio Crumaú em relação às do Maratuã, principalmente no período seco (Figura 18), sugerindo como causa a maior presença de mangues nas margens desse rio em relação às do Crumaú (Figura 8), como já exposto no item 3.1.

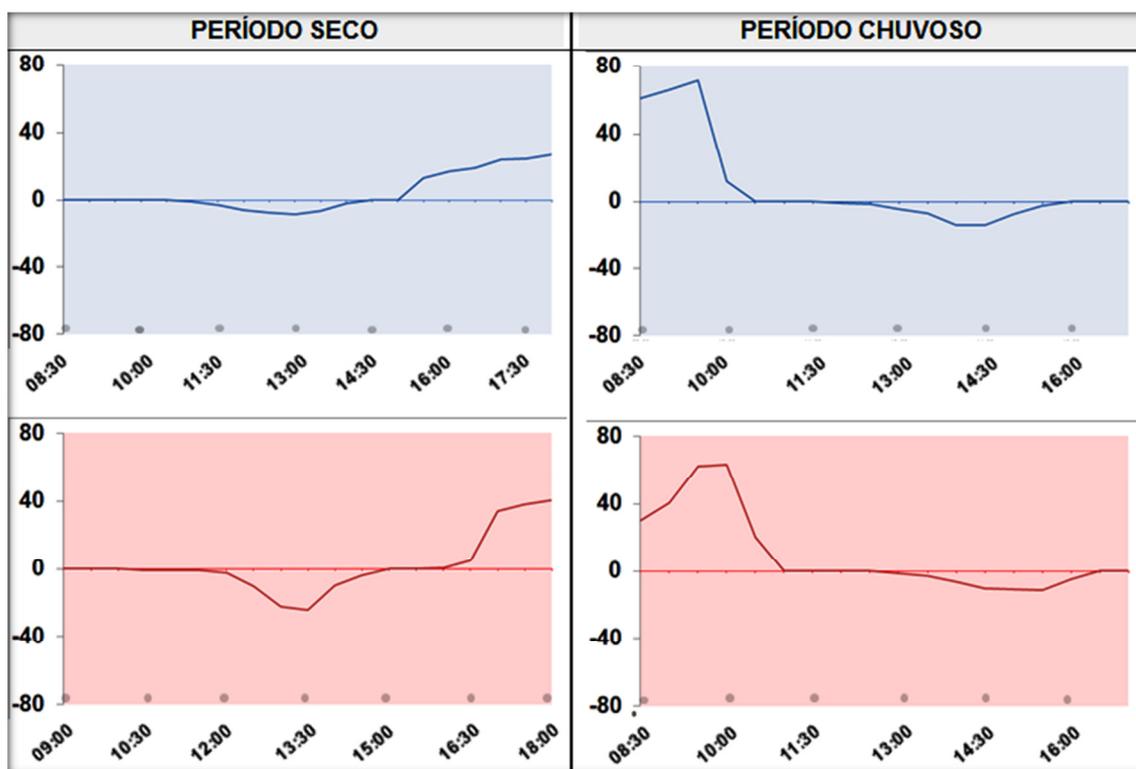


Figura 18. Variação das velocidades de correntes (VC) nas estações oceanográficas, 1 (azul – Rio Maratuã) e 2 (vermelho – Rio Crumaú). Os valores negativos referem-se às enchentes e os positivos às vazantes.

No período seco, além das inferiores correntes de vazantes, as mais intensas e variáveis salinidades superficiais durante o tempo amostrado (das 08h00 às 18h30) (Figura 15), sugerem que a maré atuou como a principal força física na mistura da coluna d'água, que segundo Miranda et al. (2002)

é responsável por uma característica troca vertical em resposta a conservação de volumes de sal durante um ciclo de maré em estuários.

A região estuarina das estações oceanográficas (1 e 2) são áreas consideravelmente mais confinadas que as demais regiões inferiores desse sistema estuarino, como o Largo do Candinho e o restante do Canal de Bertioga (Figura 10), condição que torna relativamente mais intensa as correntes dos rios Maratuã e Crumaú (Figura 18). Como já dito, a maior influência fluvial no período chuvoso reduziu as salinidades das águas superficiais (Figura 15), sugerindo como consequência a estratificação da coluna d'água que pode ter dificultado a troca vertical de sal durante o tempo monitorado (das 08h00 às 18h30) do ciclo da maré.

Miranda et al. (1998) classificaram o sistema estuarino do Canal de Bertioga como parcialmente misturado durante maré de quadratura e estratificado durante sizígia. No entanto, deve-se levar em consideração que área estuarina dos rios aqui estudados encontram-se acima do Canal de Bertioga, onde as menores secções transversais, a maior irregularidade batimétrica, bem como a maior influência fluvial pode determinar um padrão de circulação diferenciado ao do Canal de Bertioga, mesmo que os rios sejam interligados ao mesmo.

É importante mencionar que o estudo foi conduzido somente com medidas de salinidade e velocidades de correntes superficiais, não possibilitando caracterizar a penetração de cunha salina durante as enchentes das marés. Desta forma, as características hidrodinâmicas do período chuvoso são informações indiretas que podem ter levado à estratificação da coluna d'água dos rios.

## **5.2 AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA INTERMAREAL**

Esse item apresenta a avaliação das variáveis físico-químicas (temperatura, salinidade e oxigênio dissolvido) nas águas superficiais nas estações oceanográfica 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú) ao longo de ciclos de maré de sizígia em intervalos de 30 minutos. Posteriormente, nos itens 5.3 e 5.4, os parâmetros aqui avaliados são discutidos de forma integrada com os valores das variáveis determinadas em laboratório.

### 5.2.1 Temperatura

No geral, a temperatura da água superficial variou pouco ao longo dos dias monitorados em ambos os períodos (Figura 19). De acordo com Silva (2007), este comportamento é característico de regiões de baixa latitude, onde a temperatura se mantém elevada e constante durante grande parte do dia.

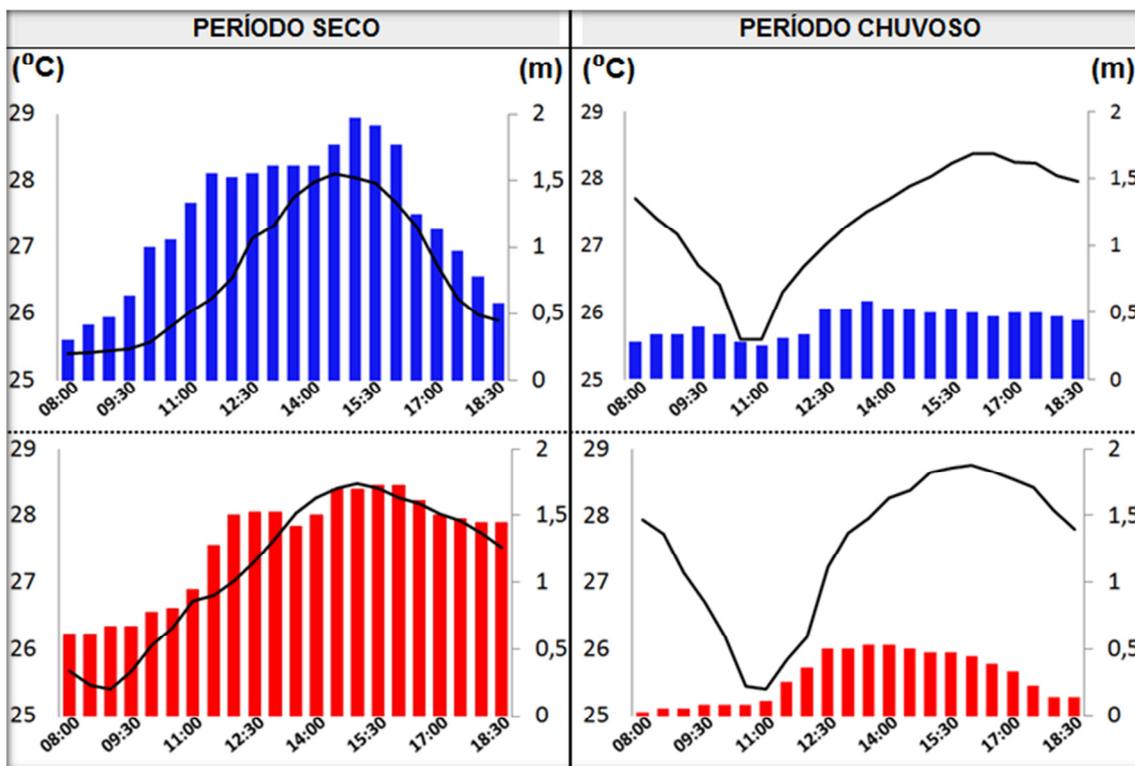


Figura 19. Temperaturas da água superficial em função do nível da maré.

A temperatura da água superficial apresentou maior variação durante o período seco, quando as menores temperaturas ocorreram no período da manhã durante as enchentes e as maiores no período da tarde durante as vazantes, respondendo aos horários de maior insolação e refletindo o resfriamento noturno. Durante o período chuvoso a elevada drenagem fluvial deixou a temperatura da água superficial mais baixa e pouco alterada durante o tempo monitorado (Figura 19).

No período seco, a elevação da temperatura com a enchente da maré provavelmente se deveu à penetração da massa d'água de áreas externas aos rios, onde o aquecimento é intensificado devido à inferior profundidade e maior

superfície d'água exposta ao Sol, como é a região do Largo do Candinho (Figura 6).

### 5.2.2 Salinidade

A salinidade das águas superficiais dos rios no período seco apresentou variação que acompanhou a subida e descida da maré (Figura 20). No período chuvoso foi caracterizado um período curto de acompanhamento durante o início da enchente, variando pouco a seguir, estabilizando o restante em torno de 14, como apresenta a figura 20. Fato que demonstra o aumento do escoamento fluvial durante esta fase da maré, que possivelmente veio a estratificar a coluna d'água, impedindo a troca vertical de sal, como já apresentado no item 5.1.3.

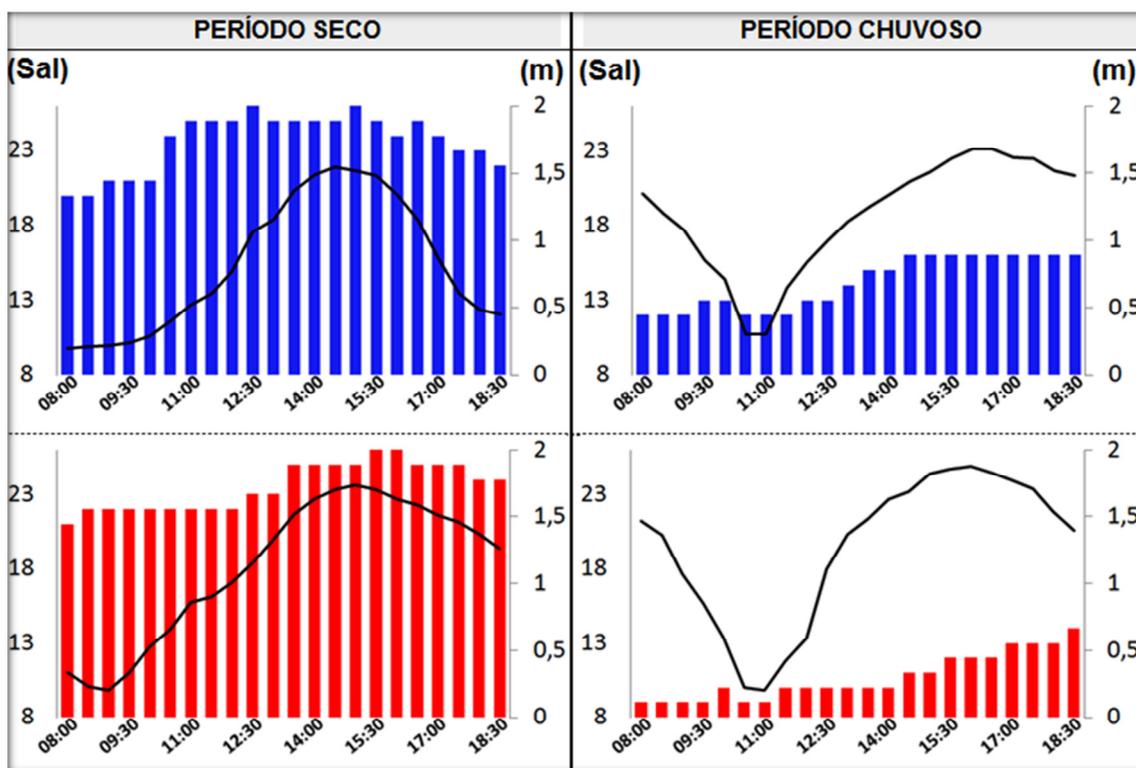


Figura 20. Salinidades da água superficial em função do nível da maré.

### 5.2.3 Oxigênio dissolvido

Os valores de oxigênio dissolvido (OD) no período chuvoso ( $2,5 \leftrightarrow 6,0$   $\text{mg.L}^{-1}$ ) estiveram inferiores aos do período seco ( $2,5 \leftrightarrow 12,0$   $\text{mg.L}^{-1}$ ) na maior

parte do monitoramento (Figura 21), condição que provavelmente refletiu ao aumento da carga orgânica pela elevada drenagem continental. A relação entre OD e carga orgânica é discutida no item 5.3.2.

Segundo Miranda et al. (2002), os estuários renovam periodicamente suas águas durante o ciclo da maré. Desta forma, o OD tende a aumentar estuário adentro durante a entrada da água mar (enchentes), como ocorreu nas estações oceanográficas 1 (Rio Maratuã) e 2 (Rio Crumaú) em ambos os períodos (Figura 21). Por se tratar de amostragem superficial, outros fatores podem estar contribuindo para as concentrações aqui levantadas, como os processos fotossintéticos e a ação dos ventos, já apresentados no item 1.1.2.

Eschrique (2007) caracterizou no estuário do Rio Jaguaribe-PE uma tendência de aumento dos teores de OD por atividade fotossintética na parte da tarde durante as enchentes das marés, atribuindo provavelmente às entradas de nutrientes via sedimentos em momentos que antecederam uma ideal luminosidade para a produção primária. Essa dinâmica provavelmente ocorreu no período seco na estação oceanográfica 1 (Rio Maratuã) na parte da manhã, quando os índices atingiram  $8 \text{ mg.L}^{-1}$  (Figura 21).

A suposta não estratificação da coluna d'água no período seco, já discutida no item 5.1.3, pode ter facilitado o alcance dos nutrientes da água intersticial do sedimento de atingir a superfície durante a subida das marés.

Segundo Silva (2007), em estuários parcialmente estratificados, há um transporte vertical de nutrientes do fundo à superfície através de processos de "entrainment" em nível de macro difusão; já o estratificado poucos nutrientes são transportados à superfície. Deste modo, possivelmente as amostras do período seco obteve maior parcela de nutrientes via sedimento em relação às do período chuvoso, que provavelmente obteve maior parcela da drenagem fluvial.

Durante os dias de amostragem do período seco, os ventos previstos para a costa da Baixada Santista se intensificaram na parte da tarde, principalmente após as 13h00 (Tabela 5), o que também pode ter contribuído para os elevados teores dessa parte do dia. Possivelmente a massa d'água estática durante as preamares intensificaram a difusão do oxigênio atmosférico pela injeção de bolhas causada pelos ventos, contribuindo para os elevados picos de OD no período seco (14h30 → 16h00) (Figura 21). No período

chuvoso essa dinâmica não pôde ser caracterizada devido a pouca variação das velocidades dos ventos ao longo da amostragem (Tabela 5).

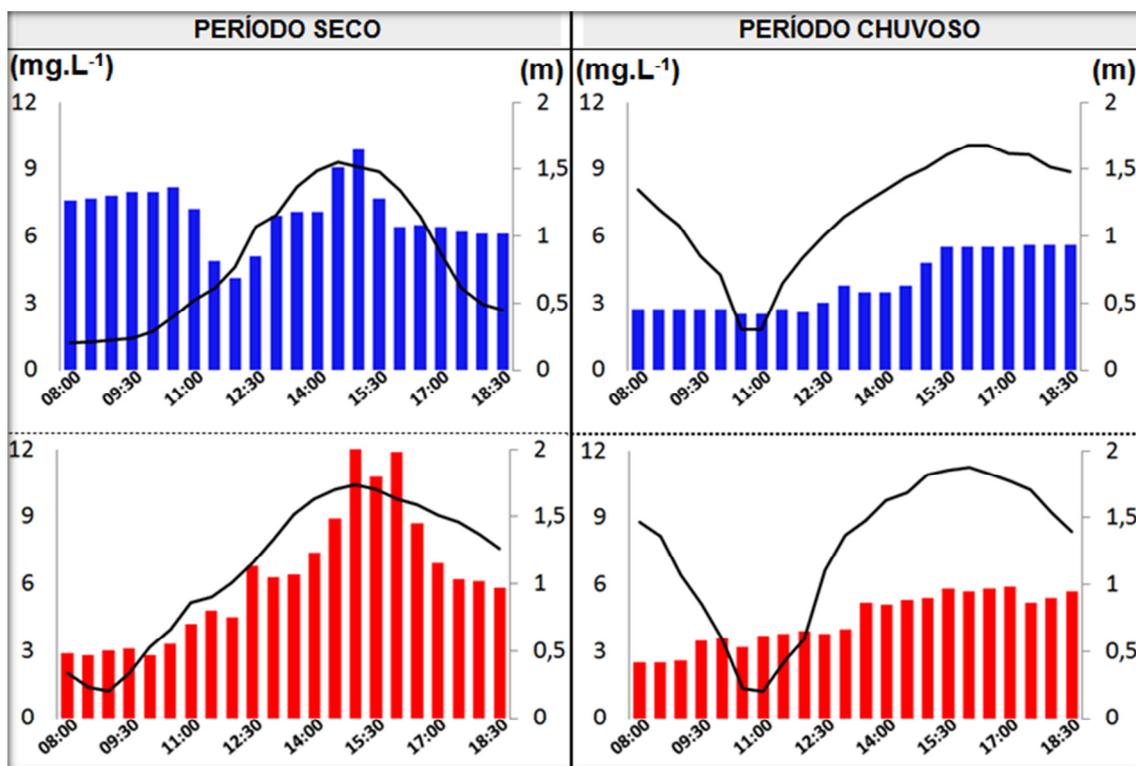


Figura 21. Valores de oxigênio dissolvido (OD) da água superficial em função do nível da maré.

Durante os dias de amostragem do período seco a luminosidade esteve constante. Nesse período, os elevados teores registrados ( $\sim 8 \text{ mg.L}^{-1}$ ) durante as enchentes (parte da manhã) na estação oceanográfica 1 (Maratuã), provavelmente foi ocasionado por processos fotossintéticos, uma vez que os ventos não estiveram intensos nessa parte do dia (Tabela 5). Por outro lado, nesse mesmo período (seco), foi observado concentrações de OD abaixo de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  na parte da manhã na estação oceanográfica 2 (Rio Crumaú) (Figura 21), indicando processos de respiração ao invés de fotossintéticos.

De acordo com Baird (2002), os processos fotossintéticos contribuem para o aumento de OD, favorecendo ambientes oxidantes. Por outro lado, níveis inferiores a  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  em águas naturais favorecem processos anaeróbicos, que produzem grande quantidade de substâncias redutoras, as quais, por sua vez, consomem mais oxigênio para oxidação (LENZI et al.,

2012), condição que provavelmente esteja ocorrendo com mais frequência nas águas do Rio Crumaú (Figura 21).

O OD é um bom indicador da poluição gerada pelas águas residuais sanitárias, uma vez que os constituintes orgânicos decrescem o OD na água (SAVAGE, 2005). No entanto, além das complexas hidrologia e biogeoquímica do ambiente estuarino, como já apresentado, a casual ação dos ventos pode prejudicar o diagnóstico da poluição orgânica, principalmente quando se trata de medições superficiais, o que torna necessárias medições em momentos de baixa energia eólica. Desta forma, os valores obtidos na parte da manhã no período seco foram mais expressivos para indicar as transformações da matéria orgânica do meio e, conseqüentemente, da poluição gerada.

### **5.3 AVALIAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MICROBIOLÓGICA**

Este item traz a comparação entre os rios relacionando parâmetros químicos, físicos e microbiológicos das águas superficiais das estações oceanográficas 1 e 2, localizadas nas porções terminais, respectivamente, do Rio Maratuã e Rio Crumaú. Os parâmetros foram determinados em laboratório (pH, Sólidos, amônia, NID e Coliformes) a partir das seguintes amostras: ME e MV, referentes respectivamente às enchentes e vazantes do Rio Maratuã; e CE e CV, referentes respectivamente às enchentes e vazantes do Rio Crumaú.

Como já mencionado no item 1.1, as principais tendências ao equilíbrio em sistemas aquáticos são as reações de ácido-base, oxidação-redução, complexação, dissolução-precipitação, entre outras (LENZI et al., 2012). A entrada livre de energia e massa de um sistema aberto, como estuários, impossibilita o equilíbrio químico (MENDES FILHO, 2009), devido à variação das concentrações de gases/sólidos dissolvidos e do material particulado, constituído tanto por orgânicos como inorgânicos (CAMPOS, 2010). Dessa forma, esses sistemas são descritos como modelos simplificados e condições de contorno definidas para aquele instante de medida (LENZI et al., 2012) ou, no caso deste item, do momento que foram realizadas as coletas de água.

### 5.3.1 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Segundo Souza et al. (2006) a água da chuva apresenta pH em torno de 5,6, valor bastante diferente da água do mar, que segundo Campos (2010) possui pH 8,2. Os valores inferiores de pH das amostras do período chuvoso (Figura 22) são atribuídos primariamente a drenagem fluvial, porém deve ser destacado a parcela direta da água da chuva devido a elevada precipitação que antecedeu a amostragem de janeiro (período chuvoso) (Tabela 4).

Os maiores valores de pH das amostras do período seco (Figura 22) refletem em primeiro plano a influência da água marinha durante o baixo fluxo de água doce para o Canal de Bertioga e, em segundo plano, pelos processos fotossintéticos. Deve-se lembrar que esses processos tendem a elevar o pH durante a assimilação do  $\text{CO}_2$ , como consequência principal da hidrólise do íon bicarbonato em  $\text{CO}_2$  e  $\text{OH}^-$ , como apresentado por Lenzi et al. (2012). Valores elevados podem estar associados à proliferação de algas em corpos d'água (PIVELI & KATO, 2006).

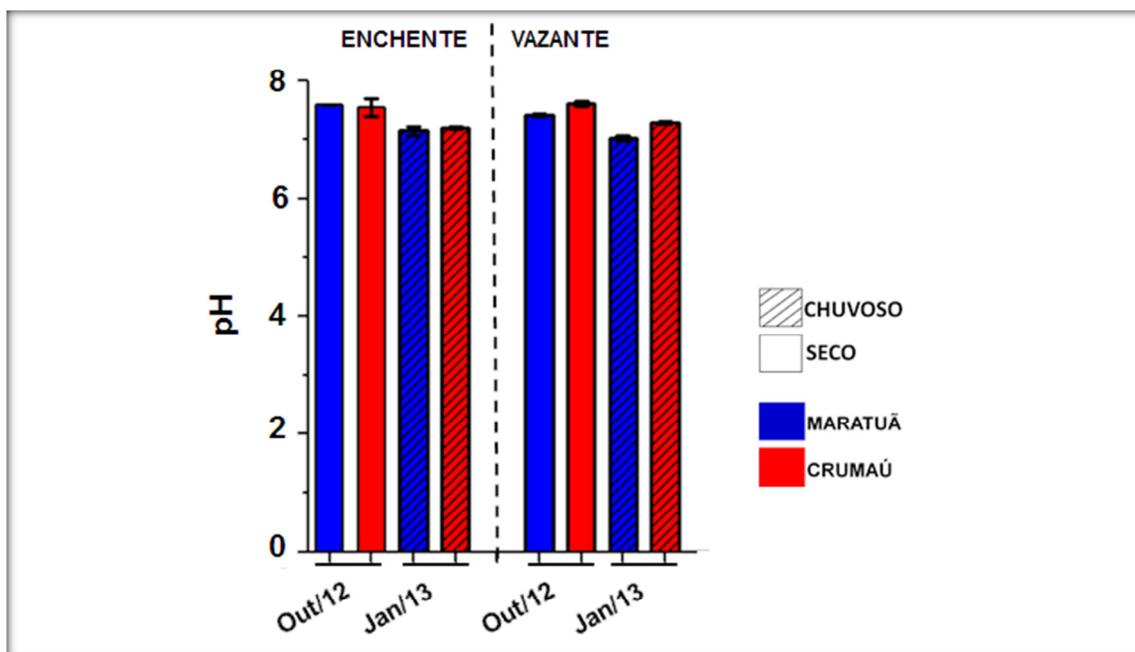


Figura 22. Potencial hidrogeniônico (pH) em água superficial das estações oceanográficas 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú). Resultados na forma de média  $\pm$  desvio padrão.

Estuários tropicais obtêm através do ecossistema manguezal uma fonte constante de matéria orgânica e, conseqüentemente, de nutrientes inorgânicos

dissolvidos (NID) na coluna d'água (REZENDE et al., 2007), que são essenciais para a produção primária (CAMPOS, 2010). Nesse ambiente, os processos fotossintéticos são imprevisíveis ao longo do dia devido principalmente à variação de luminosidade (ESCHRIQUE, 2007) e disponibilidade dos NID na camada superficial, proveniente principalmente da energia da variação das marés, como caracterizou Silva (2007) no estuário do rio Jaguaribe-PE.

Durante as enchentes das marés, o pH das águas dos rios tendem a subir devido à intrusão da água marinha de características alcalinas (devido aos íons de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e outros), como observado por Mendes Filho (2009). Neste estudo o pH esteve pouco mais elevado nas vazantes em relação às enchentes em ambos os períodos (Figura 22), provavelmente porque se trata de amostras de águas na zona liminética, região onde os autótrofos podem produzir alimento por fotossíntese, sugerindo que durante as vazantes as condições de luminosidade estiveram ideais para a realização desse processo, o qual, por sua vez, elevou o pH nessa fase da maré.

A tabela 9 traz os valores de salinidade e pH, demonstrando que durante o período chuvoso esses valores diminuíram em resposta a pluviosidade que intensificou o escoamento fluvial rumo ao Canal de Bertiooga, aumentando assim o volume de água doce nas camadas superficiais da região estuarina das estações oceanográficas 1 e 2, como já apresentado no item 5.1.3.

**Tabela 9. Valores médios de pH determinados em laboratório; e valores de salinidade em momento próximo as coletas de água. Enchente (ENC.) e vazante (VAZ.).**

	MARATUÁ (estação 1)				CRUMAÚ (estação 2)			
	SECO		CHUVOSO		SECO		CHUVOSO	
	ENC.	VAZ.	ENC.	VAZ.	ENC.	VAZ.	ENC.	VAZ.
pH	7,41	7,58	6,97	7,15	7,61	7,55	7,28	7,19
Sal	23	25	15	13	25	22	10	9

### 5.3.2 Sólidos

Azevedo & Braga (2011) avaliaram a concentração de sólidos das águas de dois sistemas estuarinos do litoral de São Paulo, um impactado (Canal de São Vicente) e outro preservado (Cananéia - Iguape). Os valores retirados desse trabalho referem-se a coletas de água em regiões superiores de seus

respectivos estuários, permitindo assim uma comparação mais próxima com as regiões dos rios aqui estudados (Tabela 10).

A tabela 10 apresenta valores médios de Sólidos Totais (ST) e suas porcentagens orgânicas (%FO) das águas dos rios aqui estudados e de outras áreas estuarinas que tiveram esses parâmetros quantificados pelo método proposto por Strickland & Parsons (1968), que é habitualmente empregado para águas estuarinas.

Como já apresentado no item 1.1.3, a química da água estuarina é muito influenciada pelas características da bacia através da qual os rios fluem, e as atividades humanas desempenham um papel importante na determinação da natureza da água fornecida (BEGON et al., 2007). A importância do ciclo hidrológico na regulação do intemperismo e saídas de materiais (orgânicos e inorgânicos) da bacia de drenagem fornecem dados de concentrações que variam sazonalmente (LEWIS et al., 1987).

**Tabela 10. Valores médios de Sólidos Totais (ST) e os percentuais orgânicos (%FO).**

<b>REGIÕES ESTUARINAS SUPERIORES – LITORAL DE SÃO PAULO</b>								
	Mar de Cubatão (Cananéia)		Canal de São Vicente		Ilha de Santo Amaro (Guarujá) Rio Maratuã		Rio Crumaú	
	<b>Seco</b>	<b>Chuva</b>	<b>Seco</b>	<b>Chuva</b>	<b>Seco</b>	<b>Chuva</b>	<b>Seco</b>	<b>Chuva</b>
<b>ST (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	28	38	25	75	14	16	12	11
<b>FO (%)</b>	22	24	28	42	18	21	17	28
Fontes:	Azevedo & Braga (2011)				Este trabalho			

Localizadas em planícies de mesma formação geológica devido à proximidade geográfica, as regiões estuarinas citadas na tabela 10 apresentam o mesmo clima (Tropical Úmido), proporcionando regimes pluviométricos similares. No entanto, diferença de tamanho das bacias de drenagem e na hidrologia pode proporcionar também diferenças na quantidade do material em suspensão.

Segundo Azevedo & Braga (2011) os despejos de esgotos brutos ao longo do canal de São Vicente é o principal fator que determina os elevados percentuais orgânicos. Possivelmente a grande ocupação ao longo do canal de São Vicente explique os maiores percentuais de FO em relação aos apresentados no Rio Crumaú (Tabela 10). No entanto, deve ser levado em consideração que a área de manguezal ao longo do canal de São Vicente e

Cananéia é maior que a área de manguezal nas adjacências dos rios aqui estudados, o que pode também estar contribuindo para os maiores percentuais orgânicos em relação aos apresentados nesse estudo (Tabela 10).

Como já mencionado, as concentrações de sólidos totais (ST) na coluna d'água pode ser consequência do tamanho da bacia de drenagem, com um aumento gradual da nascente à desembocadura. A bacia dos rios aqui estudados drena uma pequena área no centro-norte da Ilha de Santo Amaro (Figura 6), já as outras regiões estuarinas (Cananéia e São Vicente) são áreas continentais que recebem a drenagem da Serra do Mar, proporcionando maiores concentrações de ST em suas águas em relação às dos rios Maratuã e Crumaú (Tabela 10).

Por se tratar de áreas estuarinas, as concentrações do material em suspensão na coluna d'água oscilam em função da maré, como estabelece Miranda et al. (2002). Isso demonstra que o material drenado pelos rios, ao atingir os estuários, passa a ser condicionado pela circulação estuarina, proporcionando variações de concentrações na coluna d'água durante o ciclo de maré. No geral, as concentrações de sólidos totais (ST) nas águas superficiais do Rio Maratuã foram superiores e menos variáveis entre as fases da maré (enchente e vazante) que as do Rio Crumaú (Figura 23).

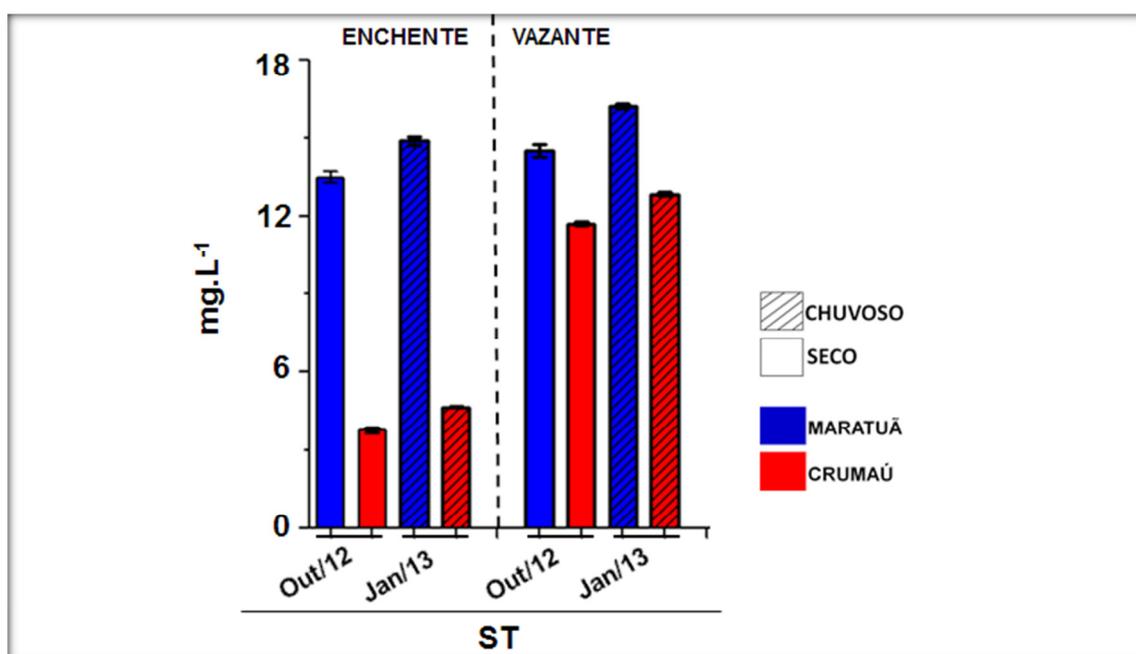


Figura 23. Sólidos Totais (ST) em água superficial das estações oceanográficas 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú). Resultados na forma de média  $\pm$  desvio padrão.

Em ambos os períodos, as amostras das enchentes no Rio Crumaú apresentaram concentrações de ST consideravelmente inferiores às observadas das vazantes, já as diferenças entre as amostras de vazantes e enchentes do Rio Maratuã não foram acentuadas (Figura 23). Possivelmente as enchentes nessa região estuarina carregam para o Rio Maratuã uma maior quantidade de material em suspensão em relação ao Rio Crumaú.

Na zona de confluência desses rios com o Canal de Bertiooga, o canal principal está mais direcionado à desembocadura do Rio Maratuã, proporcionando uma área de deposição (banco lamoso) à frente da desembocadura do Rio Crumaú (Figura 17). Tal condição permite que as enchentes atinjam a desembocadura do Rio Maratuã de forma mais intensa, carregando mais sedimentos para lá.

Como já apresentado no item 5.1.3, as diferenças de profundidades, das seções transversais e das velocidades de correntes entre os trechos fluviais onde estão localizadas as estações oceanográficas 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú) (Figura 17), provavelmente expliquem as maiores concentrações de ST na estação oceanográfica 1, sugerindo que o trecho onde se situa a mesma seja mais favorável a sedimentação que o trecho onde esta localizada a estação 2.

De acordo com Alfredini & Arasaki (2009), as concentrações de material em suspensão são maiores após as enchentes, pois durante esta fase da maré as correntes atuam com considerável uniformidade no estuário, agindo sobre os sedimentos das margens, bancos e canais, depositando-os nas estofas de preamar. Este comportamento hidrológico mostra a movimentação que acontece no momento de virada da maré adentrando a boca dos rios, responsável pela notória presença de material em suspensão na superfície momentos após a transição.

As concentrações de ST apresentadas na figura 23 são pontuais, com coleta realizada entre a meia maré e suas estofas, coincidindo com momentos de moderada-alta velocidade de corrente. Essas condições sugerem que a realização das coletas cobriram momentos do ciclo de maré com reduzidas concentrações de material em suspensão, sugerindo que os valores de ST tende a ser mais elevados em outros momentos do ciclo de maré de sizígia.

Em períodos chuvosos a concentração do material em suspensão na superfície tende a aumentar em resposta à intensificação da drenagem

continental (LEWIS et al., 1987). Nesse estudo, os valores de ST da amostragem no período chuvoso estiverem pouco superiores aos da amostragem no seco, exceto entre as vazantes de cada período na estação oceanográfica 2 (Rio Crumaú), que apresentou valores no período seco pouco superiores aos do chuvoso (Figura 23). Por se tratar de rios de pouca largura e extensão, a maior parte do material lavado durante o período chuvoso provavelmente veio a sedimentar em porções estuarinas inferiores.

A dinâmica apresentada com o ST (sólidos totais) nos rios refletiu também com a fração inorgânica (FI), não havendo acentuado aumento no período chuvoso e com comportamento similar entre as fases da maré. Ou seja, as amostras das enchentes apresentaram concentrações de FI consideravelmente inferiores que as das vazantes no Rio Crumaú. E no Rio Maratuã, as amostras de vazantes apresentaram concentrações de FI pouco superiores que as de enchentes (Figura 24).

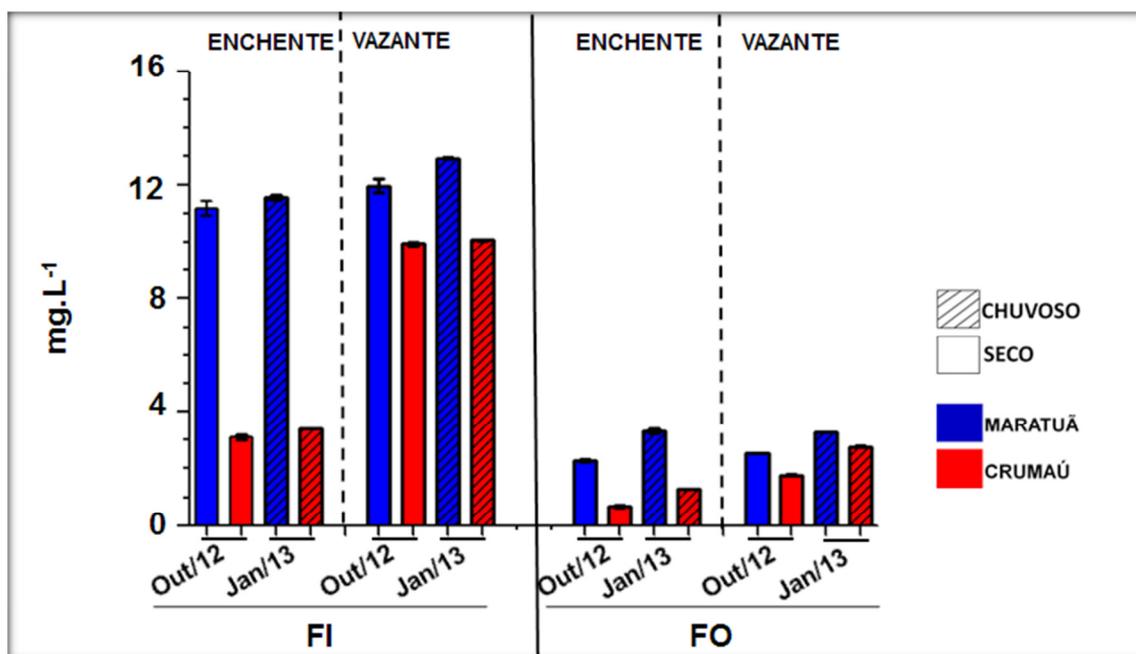


Figura 24. Frações, Inorgânicas (FI) e Orgânicas (FO), em águas superficiais das estações oceanográficas 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú). Resultados na forma de média  $\pm$  desvio padrão.

Por outro lado, a fração orgânica (FO) aumentou consideravelmente em ambas as estações oceanográficas no período chuvoso em relação ao período seco, com proporções equivalentes (Figura 24), explicando as baixas concentrações de OD ao longo dos dias de amostragem desse período (Figura

21), que provavelmente responderam ao aumento do conteúdo orgânico pela intensa drenagem fluvial.

Na estação oceanográfica 1 (Rio Maratuã), as concentrações de FO estiveram consideravelmente superiores que as da estação oceanográfica 2 (Rio Crumaú) (Figura 24), provavelmente devido a maior presença de vegetação de manguezal nas margens do primeiro. Segundo Borges (2006), o sedimento de áreas com vegetação de manguezal viva apresenta maior conteúdo orgânico, demonstrando que durante a inundação, a coluna d'água também passa a incorporar maior conteúdo de matéria orgânica.

Ferreira (2002) analisou a composição química do solo de mangue em áreas marginais ao longo do Rio Crumaú, levantando concentrações de matéria orgânica em torno de  $37 \text{ g.kg}^{-1}$  na camada superficial (até 20 cm) em um perfil adentro do rio; e concentrações em torno de  $57 \text{ g.kg}^{-1}$  na camada superficial de outro perfil próximo à confluência com o canal que interliga ao Largo do Candinho (ANEXO A). Como já dito, as maiores concentrações nesse último local, tanto no sedimento como na água, respondem primariamente a maior presença de boques de manguezais, no entanto, deve ser levada em consideração a contribuição do carbono (C) proveniente da biomassa fitoplanctônica. De acordo com Vannucci (1999), esses processos fotossintéticos são mais significativos em porções estuarinas inferiores onde as maiores secções transversais do canal proporcionam maior período de luminosidade, sugerindo que a matéria orgânica na região de confluência dos rios obtém maior parcela dessas taxas fotossintéticas do que o conteúdo orgânico presente nas águas interiores.

É importante mencionar que os valores aqui gerados de sólidos (inorgânico e orgânico) correspondem às formas particuladas, não apresentando concentrações de matéria orgânica dissolvida. A falta desse dado prejudica a interpretação da origem do conteúdo orgânico. Por exemplo, de acordo com Clareto (1997), a fração orgânica de resíduos sólidos municipais é composta em sua maior parte por substâncias solúveis e altamente biodegradáveis, como alimentos ( $\approx 30\%$ ), já a fração pouco biodegradável (Ex: madeira) corresponde apenas 5%. Somado a isso, a poluição gerada pelas águas residuais de esgotos sanitários também são altamente biodegradáveis, como estabelecido por Savage (2005).

Com base nessas informações, pode-se dizer que a água estuarina de um ecossistema manguezal saudável tende a apresentar maiores concentrações de matéria orgânica particulada em resposta ao maior conteúdo vegetal gerado. Por outro lado, as habituais intervenções antropogênicas nesses ecossistemas reduzem o conteúdo vegetal por desmatamento ou aumentam a concentração da matéria orgânica dissolvida por efluentes/despejo doméstico.

É importante mencionar que o produto do processo da decomposição dos manguezais também proporciona certa quantidade de matéria orgânica dissolvida, porém pressupõe-se que as substâncias solúveis geradas a partir dos esgotos sanitários à montante do Rio Crumaú sejam mais expressivas que as geradas pelo manguezal dessa região estuarina. Essa hipótese poderá ser testada em futuros estudos através da quantificação da matéria orgânica dissolvida de amostras de água de diferentes locais dessa região estuarina.

Como apresentado no item 5.2.3, os menores teores de OD nas águas superficiais do Rio Crumaú sugerem elevada decomposição da matéria orgânica. No contrário, os maiores teores de OD levantados nas águas superficiais do Rio Maratuã sugerem que a decomposição não é intensa. Uma possível explicação para o ocorrido, além da hidrodinâmica local, está na diferença da qualidade da matéria orgânica decomposta, relacionada pela presença de diferentes percentuais de carbono lábil entre os rios.

A eventual elevada decomposição nas águas superficiais do Rio Crumaú provavelmente esteja indicando fonte alóctone de matéria orgânica (efluentes domésticos) de elevado teor solúvel e altamente biodegradável, a qual consome intensamente o OD. Somado a isso, as vegetações reduzidas por desmatamento propiciam menores percentuais de carbono vegetal na coluna d'água.

O comportamento diferenciado da relação entre OD e FO (fração orgânica) apresentado entre as estações oceanográficas, sugere que as águas do Rio Crumaú apresentam maior DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) que as do Rio Maratuã, dinâmica que provavelmente determina o alcance da poluição orgânica em áreas próxima a desembocadura do Rio Crumaú.

### 5.3.3 Silicato dissolvido

Braga et al. (2009), ao quantificarem silicato dissolvido (D-SiO<sub>2</sub>) em estuários da Baixada Santista, caracterizaram comportamento conservativo deste nutriente, semelhante a salinidade, estabelecido por uma remoção biológica pequena diante ao seu elevado aporte continental e também pela entrada de água intersticial do sedimento.

No período chuvoso foram caracterizadas maiores concentrações de D-SiO<sub>2</sub> em ambos os rios (Figura 25). Mendes Filho (2009) relatou que a sobrecarga de D-SiO<sub>2</sub> em águas estuarinas durante períodos chuvosos está relacionada ao maior aporte fluvial que carregam boa parte de acumulações de componentes arenosos e siltico-argilosos.

As concentrações D-SiO<sub>2</sub> no período seco foram semelhantes nos rios, no entanto, o aumento das concentrações no período chuvoso foi mais expressivo no Rio Crumaú do que no Rio Maratuã (Figura 25). Possivelmente a inferioridade mineral na composição do ST (sólidos totais), em função da maior fração orgânica (FO) nas águas superficiais da estação oceanográfica 1 (Figura 24), proporcionaram reduzidas concentrações de D-SiO<sub>2</sub> nas águas superficiais dessa estação (Figura 25).

No período chuvoso, a sobrecarga de D-SiO<sub>2</sub> nas águas superficiais do Rio Crumaú, provavelmente provém de suas margens L-SE desprovidas de mangues (Figura 8). Isso pode se dever ao terreno instável pela ausência dessa vegetação, proporcionando maiores aportes de sedimentos arenosos de camadas mais profundas e/ou externas, as quais são relativamente mais ricas em minerais e pobres em matéria orgânica. Durante períodos chuvosos, as argilas (também denominadas de alumínioossilicatos) disponibilizadas via erosão, lixiviação e percolação do solo carregam para o corpo aquático íons, particulados e micelas de natureza coloidal que irão participar na formação de equilíbrios de complexos no sistema aquático (LENZI et al., 2012).

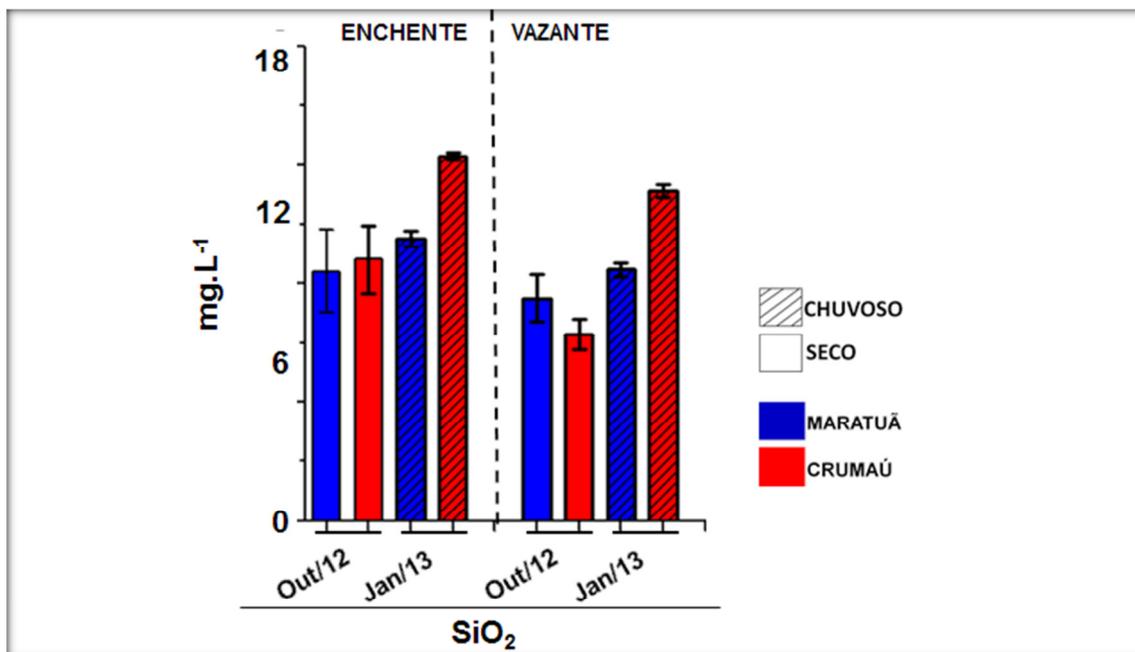


Figura 25. Silicato dissolvido (D-SiO<sub>2</sub>) nas águas superficiais das estações oceanográficas 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú). Resultados na forma de média  $\pm$  desvio padrão.

Como já visto no item 1.2, os bosques de manguezais fixam em sedimentos de granulometria fina e ricos em matéria orgânica. Isto demonstra que a falta deste tipo de vegetação modifica a hidrodinâmica local, resultando na deposição de sedimentos mais grosseiros, os quais, por sua vez, apresentam reduzidos acúmulos orgânicos, aumentando o percentual de minerais e, conseqüentemente, de D-SiO<sub>2</sub> no meio aquático. De acordo com Troeh & Thompson (2007), os compostos argilosos são considerados minerais secundários e situam nas camadas superficiais do solo logo abaixo ao acúmulo de materiais húmicos, que segundo Lenzi et al. (2012) são compostos homólogos polifuncionais resultantes da mineralização da matéria orgânica.

A pouca variação nas concentrações D-SiO<sub>2</sub> entre as fases da maré nas águas superficiais dos rios Maratuã e Crumaú (Figura 25), com índices similares entre vazantes e enchentes, demonstraram o caráter conservativo deste nutriente pela desprezível remoção biológica, no entanto deve ser destacado que a não estratificação da coluna d'água durante o período seco pode ter permitido uma adição desse nutriente nas águas superficiais via sedimentos durante as correntes de enchente, mascarando assim a assimilação das microalgas (diatomáceas) durante este período.

Possivelmente áreas estuarinas confinadas e de baixa profundidade, mesmo em litorais de regime de micro marés (< 2m), tendem a obterem nas camadas superficiais *inputs* de D-SiO<sub>2</sub> via água intersticial, principalmente durante enchentes de sizígia e desprezível escoamento fluvial. A tabela 11 apresenta valores desse nutriente em águas estuarinas de diferentes regiões litorâneas do Brasil, regidas por diferentes climas e amplitudes de maré.

Segundo Melo (1998), o litoral do estado do Maranhão apresenta regime de macromarés, com amplitudes acima de 5 metros, onde as águas dos estuários dos rios Paciência e Bacanga apresentaram considerável variação nas concentrações de D-SiO<sub>2</sub> (Tabela 11). De acordo com Mendes Filho (2009), a variabilidade de D-SiO<sub>2</sub> nas águas do Rio Paciência é devida em grande parte a períodos de elevada hidrodinâmica de correntes de marés.

**Tabela 11. Valores de silicato dissolvido (D-SiO<sub>2</sub>) em águas estuarinas de diferentes regiões litorâneas do Brasil.**

Rio / Estuário (Estado)	Valores em µM D-SiO <sub>2</sub>	Referências
Paciência (MA)	9,13 a 223,0	Mendes Filho (2009)
Bacanga (MA)	19,0 a 196,0	Melo (1998)
Itajaí-Açu (SC) *	2,6 a 156,8	Pereira Filho et al. (2003)
Lagoa dos Patos (RS)	13,2 a 16,6	Baumgarten (2003)
Lagoa dos Patos (RS) *	28,6 a 35,8	Baumgarten (2003)
Canal de Santos (SP)	0,2 a 2,6	Masuda et al. (2011)
Canal de Bertioga (SP)	10,0 a 40,0	Gianesella et al. (2011)
Maratuã (SP)	71,6 a 79,9	Este estudo
Crumaú (SP) *	96,5 a 104,9	Este estudo

Nota: (\*) Regiões estuarinas com efluentes de esgotos.

Segundo Pereira Filho et al. (2003), os elevados teores de D-SiO<sub>2</sub> nas águas superficiais do baixo estuário do Itajaí-Açu (micromarés), próximo à região portuária, é devido a elevada drenagem deste rio, já a concentração mínima apresentada neste local foi de amostras de fundo durante a penetração da cunha salina pobre em nutrientes. Diferentemente da região estuarina dos rios Maratuã e Crumaú, ou de outras áreas confinadas e de pouca profundidade, as enchentes atuantes no Rio Itajaí-Açu provavelmente não obtêm força necessária para remobilizar o sedimento, nem para misturar a coluna d'água rio adentro, características que segundo Miranda et al. (2002) são típicas de estuários do tipo cunha salina.

Como já mencionado, a elevada abundância continental de D-SiO<sub>2</sub> demarca com clareza sua diluição no estuário à medida que atinge o mar

adjacente. Esta relação pode ser interpretada na tabela 11 pelos valores retirados de diferentes áreas do sistema estuarino da Baixada Santista no litoral de São Paulo (Figura 17), onde no canal de Santos (área próxima a Baía de Santos), Masuda et al. (2011) levantaram valores inferiores aos levantados por Giancesella et al. (2011) em uma estação dentro do Canal de Bertioga, localizada abaixo da desembocadura dos rios Maratuã e Crumaú, onde as concentrações levantadas estiveram inferiores às deste estudo.

Aparentemente não são comuns estudos que associam a sobrecarga de D-SiO<sub>2</sub> em estuários com aportes de esgotos domésticos. Os estudos correlacionados na tabela 11 não vinculam essa associação, no entanto os valores apresentados estão mais elevados em áreas estuarinas com efluentes domésticos.

#### **5.3.4 Nitrogênio inorgânico dissolvido**

Moser et al. (2005), ao explicarem a inferioridade de teores de N-amoniaco durante ciclos de maré nos canais de Santos e São Vicente em relação aos canais de Cananéia e Bertioga, mencionaram que os casuais eventos de maiores concentrações nas águas dos primeiros estão relacionadas com as fontes difusas de esgotos sanitários, enquanto que a predominância relativamente elevada nas águas dos segundos estão relacionadas com a degradação da matéria orgânica gerada por bosques de manguezais. Neste caso, os autores levantaram a hipótese de que o estado saudável de manguezais nos estuários de Cananéia e Bertioga estabelece baixa flutuação de N-amoniaco durante o ciclo da maré.

Nas águas superficiais das porções terminais dos rios (estações oceanográficas 1 e 2) houve pouca diferença entre as fases das marés (vazante e enchente) e também entre os períodos (Figura 26), sugerindo que a decomposição da serapilheira do mangue obtém maior contribuição na geração de N-amoniaco nesses locais do que a decomposição do esgoto gerado à montante do Rio Crumaú.

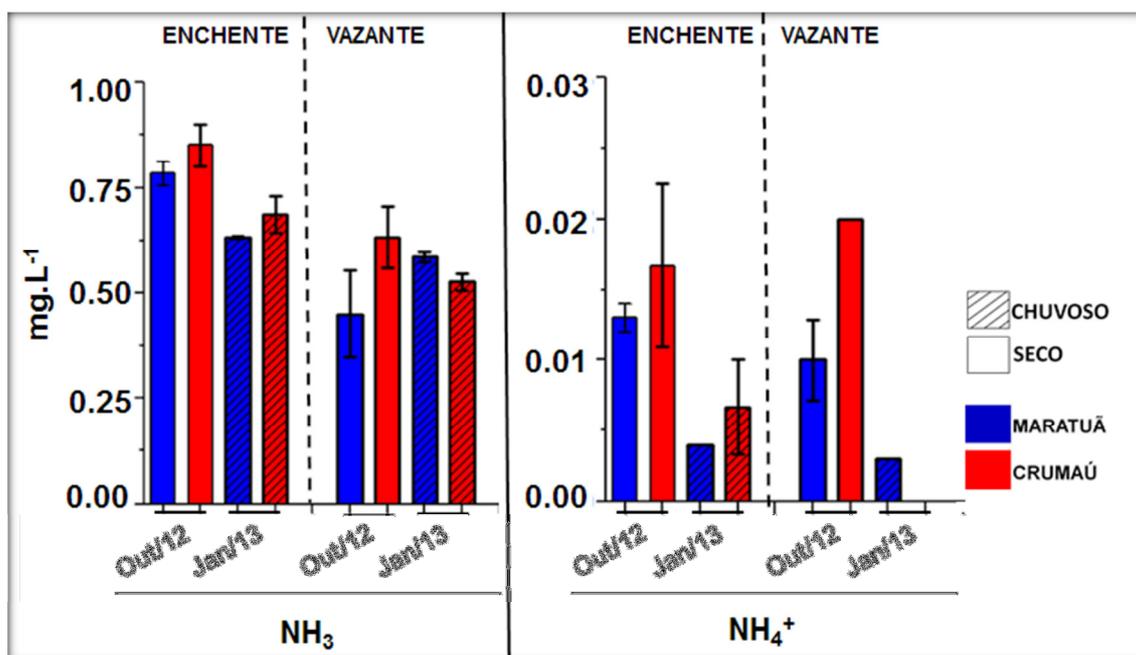


Figura 26. N-amoniacoal (D-NH<sub>3</sub> + D-NH<sub>4</sub>) nas águas superficiais das estações oceanográficas 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú). Resultados na forma de média ± desvio padrão.

Segundo Piveli & Kato (2006), elevadas concentrações de N-amoniacoal em rios indica proximidade de esgotos sanitários. As concentrações pouco superiores na porção terminal do Crumaú em relação a do Maratuã (Figura 26) pode estar indicando contribuição antropogênica, mesmo que os despejos de esgotos encontram-se a aproximadamente 5 km à montante da estação 2 (Figura 11). No entanto, é importante mencionar que a elevada volatilização da amônia (NH<sub>3</sub>) provavelmente proporcionou grande remoção de N-amoniacoal ao longo desse percurso (efluentes → estação 2), demonstrando que este parâmetro é ineficiente para caracterizar esgotos em áreas distantes de efluentes, principalmente quando se trata de estuários com presença de manguezais, pois de acordo com Moser et al. (2005), o contínuo processo da decomposição desses bosques estabelece um constante nível de N-amoniacoal na água, o que pode mascarar a contribuição antropogênica desse composto.

De acordo com o método descrito no item 4.2.4, as concentrações de N-amoniacoal foram estabelecidas durante a titulação, sendo os percentuais de NH<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> gerados automaticamente em função dos parâmetros físico-químicos. A faixa de pH levantada das amostras foi de aproximadamente 7,0-7,6 (Tabela 9), determinando o ambiente de neutro a levemente alcalino, condição que, segundo Winstanley (2003), neutraliza o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, reduzindo seu

percentual em relação a  $\text{NH}_3$ . Durante a quantificação desses percentuais, verificou-se alta sensibilidade na variação de  $\text{NH}_4^+$  dentro desta faixa de pH, proporcionando elevados desvios padrões de algumas amostras (Figura 26), mesmo com a pouca diferença de pH apresentada entre as réplicas.

O fitoplâncton metaboliza mais facilmente o íon amônio do que o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) (CHIOZZINI et al., 2011), sendo este, outro fator que pode estar determinando as baixas concentrações de  $\text{D-NH}_4^+$  (Figura 26). As concentrações de  $\text{D-NO}_2^-$  se apresentaram na mesma escala que as de  $\text{D-NH}_4^+$  (Figura 27), só que neste caso, suas baixas concentrações podem ser explicadas pela instabilidade na presença de oxigênio, pois é rapidamente oxidado a nitrato, como revelado Baird (2002).

O entendimento de processos avançados na remoção biológica do nitrogênio em tratamento de esgotos traz informações que podem explicar as baixas concentrações de amônio (Figura 26) e nitrito (Figura 27) nos rios Maratuã e Crumaú, ou até mesmo no ambiente estuarino em geral. Na década de 80 foi observada em reatores a remoção de amônio em condições anóxicas, processo que ficou conhecido como *Anammox* (MULDER et al., 1995). Em experimentos posteriores foi observado que o nitrito (e não o nitrato) é o acceptor de elétrons deste processo, proporcionando remoção de amônio/nitrito e permanência de nitrato (SCHMIDT et al. 2003).

A faixa de pH considerada ideal para este processo se situa entre 6,7 e 8,3 (STROUS et al. 1999), que é frequente em águas estuarinas, como já exposto no item 1.1.3. Somado a isso, Schmidt et al. 2003 reportaram que as bactérias *Anammox* são também encontradas no ambiente marinho, especialmente em sedimentos ou em zonas com baixas concentrações de OD. Essas características condizem com o ambiente estuarino, principalmente quando se trata de porções superiores e de baixa profundidade, como a região aqui estudada.

As maiores concentrações levantadas nas porções terminais dos rios foram de  $\text{D-NO}_3^-$  durante o período chuvoso (Figura 27). Souza et al. (2006), ao pesquisarem aportes atmosférico na Ilha Grande (RJ), região relativamente próxima a área de estudo, caracterizou o nitrato como a forma nitrogenada predominante na composição da água da chuva, em torno de  $12\mu\text{M}$ , seguida de amônio ( $9,9\mu\text{M}$ ).

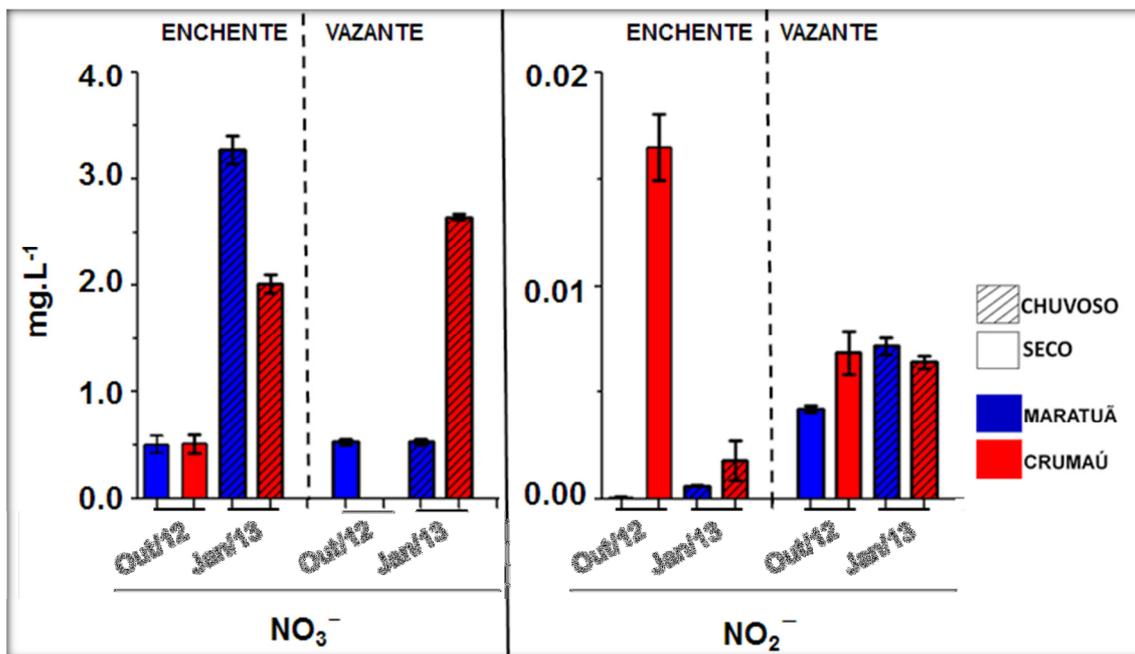


Figura 27. Nitrato (D-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e nitrito (D-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) dissolvidos nas águas superficiais das estações oceanográficas 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú). Resultados na forma de média ± desvio padrão.

A água da chuva apresenta pH em torno de 5,6, condição que torna estável o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, porém, ao atingir águas estuarinas de pH mais elevado (~ 6,5 ≤ pH < 8,2), o mesmo tende a ser neutralizado a amônia (NH<sub>3</sub>). Isso indica que o nitrato tende a ser o macronutriente de maior adição às águas costeiras durante períodos chuvosos, sendo altamente influente na produção primária.

Mallin et al. (1993) também quantificaram concentrações elevadas de nitrato durante eventos de elevada pluviosidade em um sistema estuarino da costa leste dos Estados Unidos, o que proporcionou elevada produção primária no estuário inferior, onde foi caracterizado sistemas eutrofizados. Esses autores demonstraram que em condições normais, isto é, quando a pluviosidade não proporciona acentuadas vazões, as águas internas atuam como filtro, reduzindo as concentrações de nutrientes na coluna de água principalmente pela atividade biológica. Deste modo, levanta-se a hipótese que a região do Largo do Candinho (Figura 7), abaixo dos rios aqui estudados, tende a apresentar sistemas eutrofizados em períodos chuvosos, uma vez que essa área é relativamente de baixa circulação e profundidade (Figura 10), prejudicando a dispersão de nutrientes e matéria orgânica, como já mencionado no item 2.2.

### 5.3.5 Ortofosfato

O fósforo inorgânico dissolvido se adsorve nas partículas em sistemas de água doce e é transportado como material particulado até chegar aos estuários onde é novamente liberado (CONLEY et al., 1995). É importante ressaltar que o fosfato é um nutriente que frequentemente apresenta comportamento não conservativo em águas estuarinas (PEREIRA FILHO et al., 2003). Na zona de mistura em estuários, o  $D-PO_4^{-3}$  tende a ser novamente removido da coluna d'água principalmente por floculação ao reagir com compostos contendo ferro e fósforo, os quais estão associados ao material em suspensão por diferentes meios, como argilas, siltes, óxidos de ferro, manganês, alumínio e substâncias húmicas (BAUMGARTEN, 2003).

Segundo Conley et al. (1995), o excesso de fósforo na coluna d'água pode ser mascarado por um processo de tamponamento entre a coluna d'água e o sedimento. Este tamponamento tem como efeito manter o equilíbrio das concentrações de fósforo na coluna d'água, principalmente através de processos de adsorção/dessorção, caracterizando adsorção (remoção) quando abundante na coluna d'água e dessorção (adição) do sedimento quando há pouca concentração na coluna d'água (BAUMGARTEN, 2003).

O elevado desvio padrão apresentado entre as amostras CE (Crumaú enchente) durante o período seco (Figura 28) pode ter sido consequência de enxágue insuficiente de um dos frascos (125 mL) após a lavagem com detergente alcalino em laboratório.

É importante mencionar sobre a possibilidade de uma considerável parcela desse nutriente surgir via água intersticial do sedimento durante a amostragem do período seco, favorecida pela suposta não estratificação da coluna d'água, já apresentada no item 5.2.3.

O fósforo antropogênico encontra-se principalmente nas formas inorgânicas devido ao uso indiscriminado de fertilizantes químicos nos solos, ou pelas emissões de efluentes urbanos que contêm polifosfatos dos produtos de limpeza, assim como ortofosfato e fosfatos inorgânicos condensados dos esgotos não tratados (ESCHRIQUE, 2007).

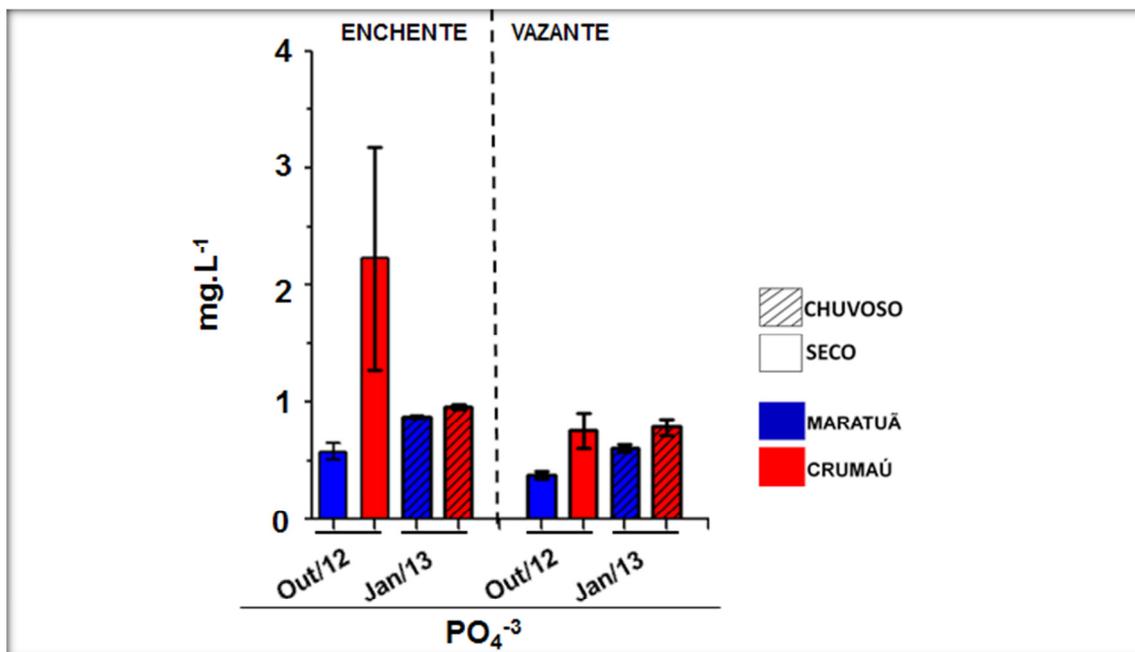


Figura 28. Ortofosfato (D- $\text{PO}_4^{-3}$ ) nas águas superficiais das estações oceanográficas 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú). Resultados na forma de média  $\pm$  desvio padrão.

Os teores de  $\text{D-PO}_4^{-3}$  estiveram levemente superiores nas águas superficiais da estação oceanográfica 2 (Rio Crumaú) em relação às da estação 1 (Rio Maratuã) (Figura 28). A sobrecarga deste parâmetro nas águas superficiais do Rio Crumaú pode ter sido gerada por fertilizantes utilizados em áreas agrícolas nas adjacências de suas margens, pelas fontes de esgotos sanitários à montante, bem como do fósforo carregado de porções de rochas fosfáticas da Serra de Santo Amaro, que se encontra presente por toda sua margem Leste e Sudeste (Figura 7).

Em estudo na Baía da Guanabara (RJ), Borges (2006) demonstrou que o sedimento e a vegetação de manguezal podem influenciar a qualidade ambiental de áreas afastadas de efluentes urbanos devido à retenção ou incorporação de contaminantes como fósforo. Esse estudo demonstrou que em ambientes com vegetação viva, o sedimento apresenta maior conteúdo de fósforo orgânico em relação ao inorgânico devido à incorporação do P-inorgânico pela vegetação, e produção do P-orgânico pela mesma, estabelecendo que em áreas degradadas o sedimento passe a incorporar maiores teores de P-inorgânico com significativa parcela antropogênica.

Com base nessa teoria, sugere-se que os sedimentos erodidos das margens desprovidas de vegetação ao longo do Rio Crumaú apresentam maiores teores de fósforo antropogênico que provavelmente estão depositando

em áreas inferiores. Esta dinâmica pode estar contribuindo para a sobrecarga de  $D-PO_4^{-3}$  nas águas superficiais do Rio Crumaú, principalmente quando este nutriente passa a ser disponível no sistema em períodos de estiagem e não estratificação da coluna d'água, como já apresentado.

Mesmo diante aos potenciais processos que podem mascarar a poluição por esgoto ao longo das águas superficiais dos rios Maratuã e Crumaú, o quadro comparativo com outras regiões estuarinas brasileiras (Tabela 12), coloca a região estudada com índices de  $D-PO_4^{-3}$  similares a outras áreas estuarinas que recebem constantes aportes de esgotos domésticos. Porém deve ser destacado que o potencial de degradação ambiental também fica condicionado às características hidrodinâmicas do local.

**Tabela 12. Valores de ortofosfato  $D-PO_4^{-3}$  em águas estuarinas de diferentes regiões litorâneas do Brasil.**

Rio / Estuário (Estado)	Valores em $\mu M$ $D-PO_4^{-3}$	Referências
Paciência (MA)	0,02 a 4,96	Mendes Filho (2009)
Bacanga (MA)	0,15 a 12,0	Melo (1998)
Itajaí-Açu (SC) *	0,15 a 1,7	Pereira Filho et al. (2003)
Lagoa dos Patos (RS)	1,9 a 5,5	Baumgarten (2003)
Lagoa dos Patos (RS) *	5,6 a 7,3	Baumgarten (2003)
Canal de Santos (SP)	0,0 a 0,5	Masuda et al. (2011)
Canal de Bertioga (SP)	0,4 a 1,2	Gianesella et al. (2005)
Maratuã (SP)	3,25 a 9,25	Este estudo
Crumaú (SP) *	4,84 a 11,68	Este estudo

Nota: (\*) Regiões estuarinas com efluentes de esgotos.

### 5.3.6 Coliformes totais e *Escherichia coli* (*E. coli*)

De acordo com Montone & Bicego (2008), esses organismos não sobrevivem por longo tempo em ambientes marinhos, especialmente devido à ação da radiação solar, temperatura, salinidade, predação/competição e antibióticos produzidos por organismos marinhos. Esses fatores explicam as concentrações mínimas no período seco deste estudo (Figura 29), quando as temperaturas e salinidades das águas superficiais estiveram mais elevadas (Figura 15), desfavorecendo a ocorrência desses microrganismos em áreas afastadas das fontes, com valores de coliformes totais (CT) inferiores a  $2,5 \cdot 10^5$  e valores de *Escherichia coli* (*E. coli*) inferiores a  $5,0 \cdot 10^4$  UFC/100mL (Figura 29).

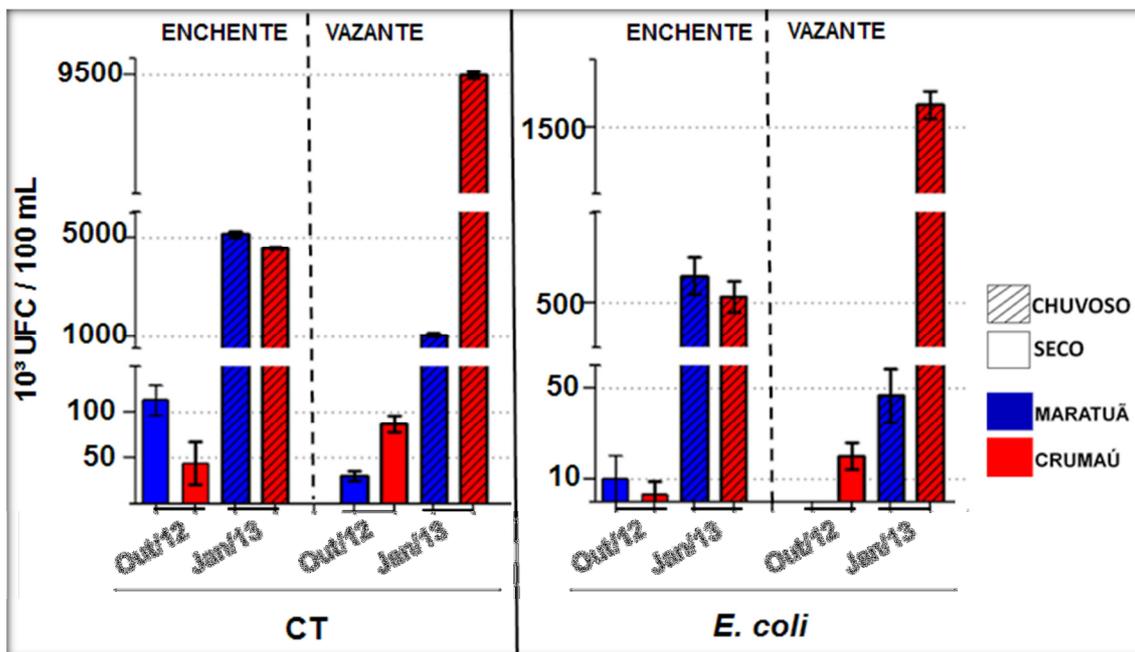


Figura 29. Unidades formadoras de Colônias (UFC) de coliformes, totais (CT) e *E. coli* nas águas superficiais das estações oceanográficas 1 (Maratuã) e 2 (Crumaú). Resultados na forma de média  $\pm$  desvio padrão.

No período chuvoso, as concentrações de *E. coli* indicaram a presença de esgotos sanitários nas estações 1 e 2, uma vez que a temperatura amena e a intensa drenagem fluvial tornou possível elevadas concentrações desses microrganismos em áreas afastadas das fontes, com valores que atingiram  $1,7 \cdot 10^6$  UFC/100mL na estação oceanográfica 2 (Rio Crumaú) durante a vazante da maré (Figura 29).

Possivelmente o esgoto advindo das fontes poluidoras à montante do Rio Crumaú tende a atingir com mais frequência à região de confluência com o Canal de Bertioga durante a ação conjunta de vazante de sizígia com elevada drenagem fluvial, sugerindo que esses microrganismos, provenientes do trecho inicial do Rio Crumaú, atingem áreas externas a desembocadura pelas vazantes e, quando iniciam as enchentes, parte dos mesmos, ao retornarem, provavelmente também atingem áreas da estação oceanográfica 1 (Rio Maratuã) (Figura 30).

A dinâmica caracterizada no período chuvoso provavelmente esteja confirmando o que mostra a figura 8, que destaca expressivas intervenções antropogênicas somente nas margens do Rio Crumaú, como as visíveis moradias nos arredores da nascente desse rio; demonstrando que essa região

seja a principal fonte de *E. coli* para a zona de confluência desses rios com o Canal de Bertioga.

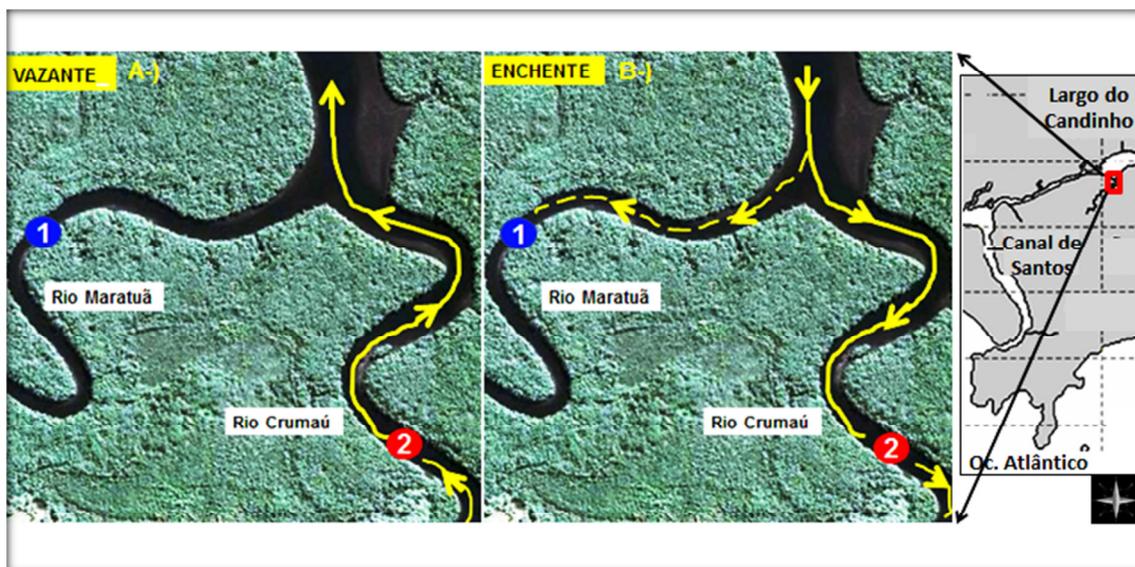


Figura 30. Situação hipotética da massa d'água superficial do Rio Crumaú durante a ação conjunta de ciclos de maré de sizígia com elevada drenagem fluvial.

O próximo item apresenta as concentrações dos parâmetros à montante do Rio Crumaú (estação oceanográfica 3), bem como a discussão sobre a superioridade das concentrações de *E. coli* e nutrientes desse local em relação às das estações oceanográficas 1 e 2.

#### 5.4 AVALIAÇÃO ESPACIAL DO RIO CRUMAÚ

Este item avalia sob o ponto de vista espacial, em período seco e chuvoso, as águas superficiais do Rio Crumaú utilizando os valores das amostras CM da estação oceanográfica 3 (região à montante) e das amostras CV da estação oceanográfica 2 (porção terminal).

O momento de coleta à montante (CM) ocorreu no início do dia durante as estofas da maré, baixa-mar no período seco e preamar no chuvoso (Tabela 3), proporcionando momentos de amostragem em coluna d'água com profundidades distintas. No período seco a coluna d'água do local apresentava profundidade em torno de 1m e no período chuvoso estava com mais de 2m.

A baixa energia durante as estofas da maré dificulta a dispersão dos poluentes na região à montante do Rio Crumaú (estação oceanográfica 3),

favorecendo a deposição na coluna d'água local pelas agregações a materias particulados em suspensão, que inclui os compostos orgânicos.

#### 5.4.1 Salinidade, pH e oxigênio dissolvido

As salinidades superiores na estação oceanográfica 2 refletiu a maior influência marinha neste local do estuário (Tabela 13). As inferiores salinidades no período chuvoso apresentaram valores próximos entre as estações oceanográficas, 2 (desembocadura) e 3 (montante), o que também pode estar indicando a estratificação da coluna d'água internamente às desembocaduras dos rios durante o período chuvoso.

**Tabela 13. Parâmetros físico-químicos das estações oceanográficas 3 e 2.**

Estações	Salinidade		pH		* OD (mg.L <sup>-1</sup> )	
	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)
P. SECO	12	22	7,0	7,5	3,6	6,5
P. CHUVOSO	5	9	6,45	7,2	2,7	4,6

Nota: (\*) Oxigênio Dissolvido.

O pH esteve mais baixo durante o período chuvoso em resposta a acidificação provocada pela maior presença da água doce na superfície. O aumento na direção 3→2 responde ao aumento gradativo da participação da água marinha. O ambiente levemente ácido à montante (estação oceanográfica 3) é atribuído não somente pela maior presença da água fluvial, como também do resultado da decomposição de substâncias altamente biodegradáveis advindas de fontes difusas de esgotos sanitários, bem como da contribuição de material em contínuo processo de decomposição da serrapilheira do manguezal. De acordo com Lenzi et al. (2012), a mineralização da matéria orgânica, seja na forma aeróbica ou anaeróbica, acidifica o meio pela liberação de ácidos orgânicos e inorgânicos.

A maior presença de água fluvial no período chuvoso refletiu nos baixos valores de OD em relação aos levantados no período seco. Especialmente esses valores aumentaram na direção 3→2 (montante → desembocadura), provavelmente devido ao distanciamento das fontes poluidoras de esgotos sanitários e possivelmente de algum percolato do aterro sanitário, ambos localizados à montante da estação oceanográfica 3 (Figura 11).

### 5.4.2 Sólidos

Os valores de sólidos totais (ST) estiverem mais elevados durante o período seco (Figura 31), respondendo a intensificação do ciclo biogeoquímico pela massa d'água estática e do maior tempo de residência no local, onde provavelmente a agregação dos poluentes ao material particulado em suspensão e a consequente deposição estiveram intensas.

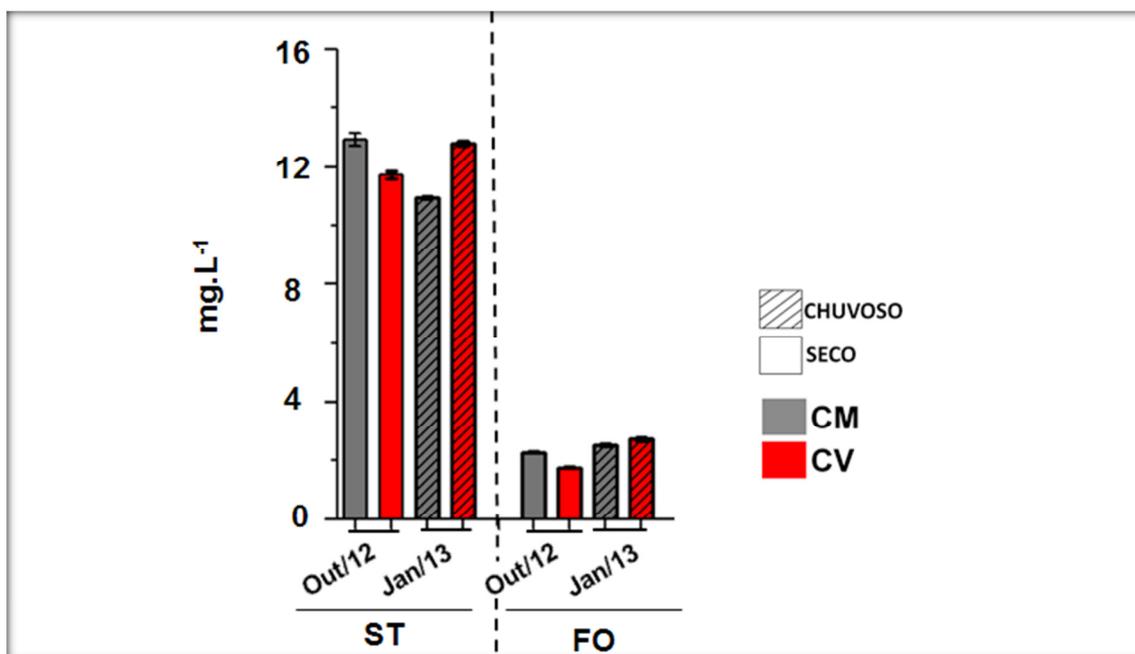


Figura 31. Sólidos Totais (ST) e suas frações orgânicas (FO) em águas superficiais à montante (amostras-CM) e próximo à desembocadura (amostras-CV) do Rio Crumaú. Resultados na forma de média  $\pm$  desvio padrão.

Durante o período chuvoso as concentrações de ST aumentaram na direção CM→CV (montante→desembocadura) decorrente a maior área drenada (Figura 31). Deve ser destacado que as áreas desmatadas estão localizadas entre as duas estações oceanográficas (3 e 2) (Figura 11), onde as margens instáveis provavelmente são locais que intensificaram o aporte de material em suspensão durante o intenso escoamento fluvial deste período.

O percentual orgânico aumentou durante o período chuvoso nas estações oceanográficas devido a maior drenagem fluvial (Figura 31). Provavelmente o intenso escoamento fluvial deslocou para a estação oceanográfica 3 (CM) uma massa d'água enriquecida de esgoto "in natura", já

na estação 2 (CV) a maior área de manguezal drenada provavelmente contribuiu para a maior fração orgânica registrada nesse período.

### 5.4.3 Silicato dissolvido

Durante ambos os períodos houve decréscimo nas concentrações de D-SiO<sub>2</sub> na direção CM-CV (montante → desembocadura) (Figura 32), justificando seu papel como indicador de aportes continental.

Entre as estações 3 e 2, as margens instáveis pela falta de vegetação provavelmente permitiram o carreamento de compostos sílticos-argilosos para o corpo aquático, proporcionando maiores concentrações de D-SiO<sub>2</sub> durante o período chuvoso, o que pode explicar as maiores concentrações levantadas das amostras CV deste período em relação às CV do período seco (Figura 32).

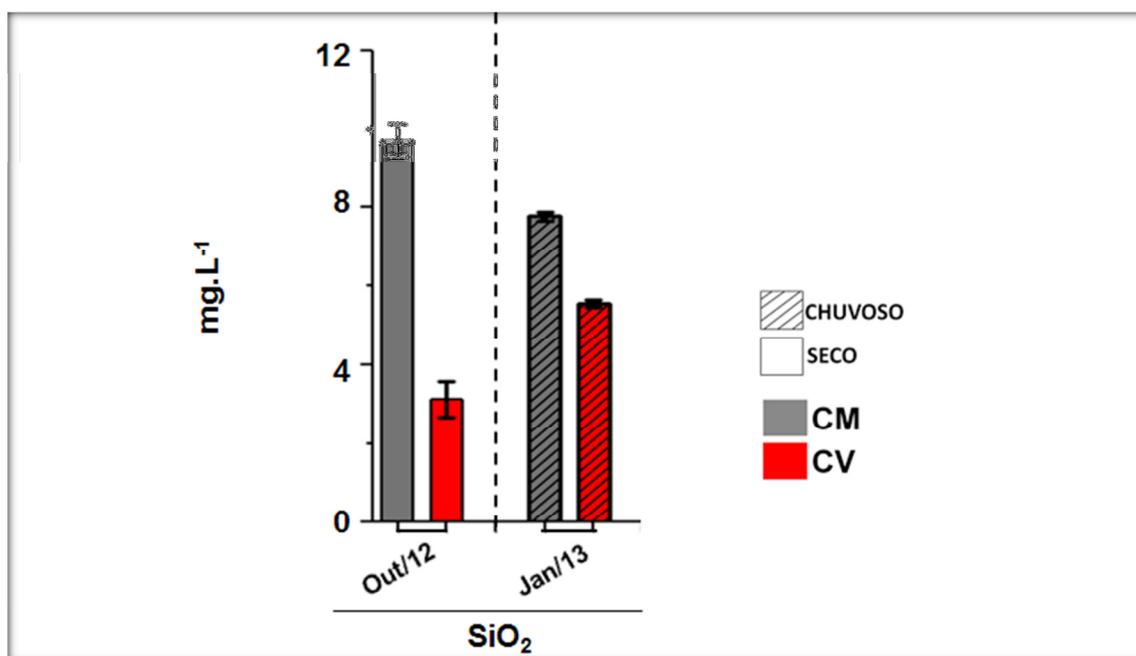


Figura 32. Silicato dissolvido (D-SiO<sub>2</sub>) em águas superficiais à montante (amostras-CM) e próximo à desembocadura (amostras-CV) do Rio Crumaú. Resultados na forma de média ± desvio padrão.

No período seco, a região à montante (CM) apresentou valores de D-SiO<sub>2</sub> superiores aos levantados durante o período chuvoso (Figura 32). Além do momento de baixa energia do local (estufa de baixa-mar), a baixa profundidade da coluna d'água durante a amostragem no período seco,

provavelmente intensificou o alcance da água intersticial do sedimento à superfície.

Ovalle et al. (1990) descreveram uma relação entre *inputs* de água intersticial do sedimento para a coluna d'água em função da profundidade de uma gamboa na região da Baía de Sepitiba (Rio de Janeiro), demonstrando que quando o nível d'água aumenta ao atingir a preamar, a migração da água intersticial para a coluna d'água diminui, inundando o sedimento. No contrário, quando o nível d'água diminui na baixa-mar, a água intersticial migra para a coluna d'água. Deste modo, a entrada da água intersticial durante a baixa-mar no período seco possivelmente seja uma adição representativa de D-SiO<sub>2</sub> para a coluna d'água na estação oceanográfica 3 (CM). Porém deve ser destacado que a falta de dados da preamar durante este período não permitiu obter informações sobre a parcela que representou o *input* de água intersticial para águas superficiais.

#### **5.4.4 Nitrogênio inorgânico dissolvido**

O predomínio de N-amoniaco nas águas superficiais à montante do Rio Crumaú (CM) foi evidenciado pelo seu percentual elevado em relação às demais formas de nitrogênio (Figuras 33 e 34), indicando intensa atividade decompositora do nitrogênio orgânico (N<sub>org.</sub>), que segundo Savage (2005), representa significativa parcela do material dissolvido de esgotos sanitários, como a uréia e outros. Com a degradação deste conteúdo, o material proteico contido nas estruturas orgânicas é liberado como N-amoniaco (FERNANDES, 2011).

Em setembro/2012 observamos máxima concentração de N-amoniaco de 9,22 mg.L<sup>-1</sup> no mesmo local CM (SUTTI et al., 2012), similar às levantadas no presente estudo (9,6 mg.L<sup>-1</sup>) (Figura 33). As diferenças de teores de N-amoniaco entre os locais CM e CV sugerem a volatilização de NH<sub>3</sub> (amônia) como uma significativa remoção desta substância nas águas superficiais do Rio Crumaú, respondendo à supersaturação no meio aquático e ao pH do meio, que esteve acima de 7 (Tabela 13), favorecendo a presença de amônia livre, como já exposto no item 1.1.2.

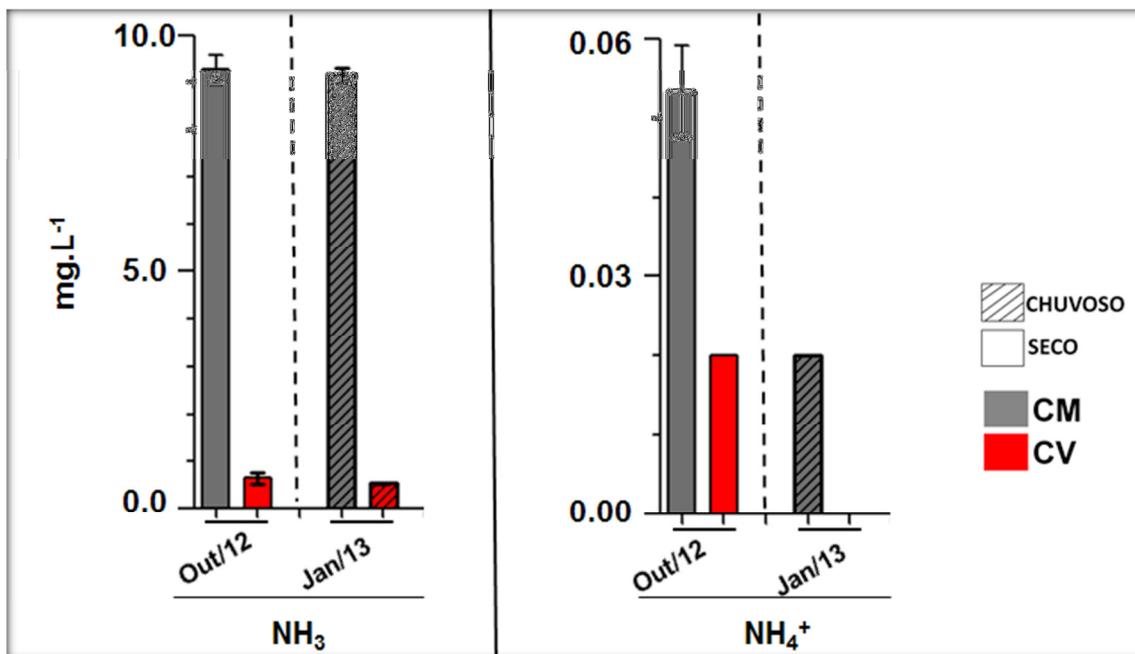


Figura 33. N-amoniaco ( $D-NH_3 + D-NH_4^+$ ) em águas superficiais à montante (amostras-CM) e próximo à desembocadura (amostras-CV) do Rio Crumaú. Resultados na forma de média  $\pm$  desvio padrão.

No canal de São Vicente (região metropolitana da Baixada Santista), onde o despejo de esgoto “in natura” é a principal causa de eutrofização do meio (MOSER et al., 2005), Azevedo & Braga (2011) levantaram valores máximos de N-amoniaco em torno de  $2,8 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\sim 45 \mu\text{M}$ ) e Chiozzini et al. (2011) em torno de  $3,4 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\sim 55 \mu\text{M}$ ); esses autores atribuíram esse quadro a baixa circulação do local. Com as mesmas condições descritas, a região à montante do Rio Crumaú apresentou índices consideravelmente superiores aos levantados recentemente no canal de São Vicente (Figura 33).

Ambientes confinados tendem a apresentar deterioração mais rápida de suas águas quando sujeitos a constantes *inputs* de esgotos sanitários, no entanto, a inferior área da região à montante do Rio Crumaú em relação ao canal estuarino de São Vicente (Figura 6), provavelmente não seja o único fator que justifique significativa diferença de teores de N-amoniaco entre as regiões. Ao se avaliar outras áreas estuarinas da Baixada Santista, valores similares aos encontrados no local CM somente foram registrados no Rio Mogi (complexo industrial de Cubatão), porém os efluentes locais não são apenas domésticos, mas também industriais (CETESB, 2008, 2009 e 2010) (ANEXO B).

As elevadas concentrações de N-amoniaco observadas nas amostras CM (Figura 33) sugerem que talvez possa ocorrer contribuição do aterro sanitário presente nos arredores da nascente do Rio Crumaú, a aproximadamente 1 km da estação oceanográfica 3 (CM) (Figura 7). Destacou Clareto (1997) que o chorume formado em aterros sanitários pode apresentar até  $5.000 \text{ mg.L}^{-1}$  de N-amoniaco,  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  de nitrato e  $40 \text{ mg.L}^{-1}$  de nitrito.

Segundo Schmidt et al. (2003), além da oxidação anaeróbica pelas bactérias *Anammox*, como já dito no item 5.3.4, existe um metabolismo anóxico realizado por *Nitrosomonas* e *Nitrosospira* na oxidação do amônio e nitrito. As características redutoras das águas na maior parte do Rio Crumaú induzem que esses processos anaeróbicos também sejam significativos na remoção desses íons. No entanto, é importante mencionar que o elevado conteúdo biodegradável de esgotos estimula um rápido crescimento de desnitrificantes, consumindo mais rapidamente o nitrito que as bactérias *Anammox* (TANG et al. 2010), fator que pode estar contribuindo para a não detecção de nitrito nas amostras CM e para as baixas concentrações de nitrato no período seco (Figura 34).

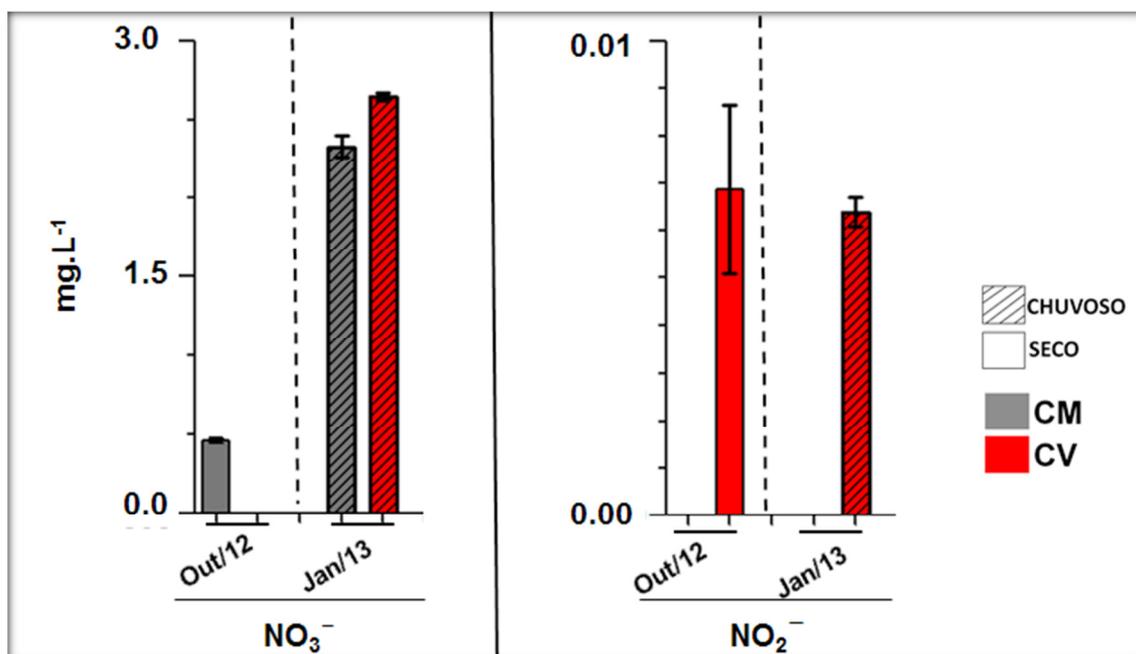


Figura 34. Nitrato ( $\text{D-NO}_3^-$ ) e nitrito ( $\text{D-NO}_2^-$ ) dissolvidos nas águas superficiais à montante (amostras-CM) e próximo à desembocadura (amostras-CV) do Rio Crumaú. Resultados na forma de média  $\pm$  desvio padrão.

Por outro lado, o volume precipitado no período chuvoso e a conseqüente renovação da água pela intensificação do escoamento fluvial, proporcionaram elevadas concentrações de nitrato (Figura 34), uma vez que a remoção biológica provavelmente esteve reduzida pela baixa residência da água.

Como já visto, diversos mecanismos explicam a remoção do nitrogênio na água de estuários tropicais/subtropicais, como nitrificação/desnitrificação, volatilização e absorções da vegetação e solo de manguezais. Em sistemas *wetlands* (banhados utilizados para tratamentos de esgotos), Kuschik et al. (2003) observaram um aumento significativo na taxa de remoção de nitrogênio por nitrificação/desnitrificação em função do aumento de temperatura no verão. Isso indica que a remoção do nitrogênio por nitrificação/desnitrificação em águas estuarinas de baixa circulação seja bastante significativa, principalmente em estuários subtropicais/tropicais, onde a temperatura da água é elevada e pouco variada ao longo do ano, como mencionado por Moser et al. (2005).

As informações sugerem que em estuários subtropicais/tropicais a nitrificação/desnitrificação e volatilização sejam os principais processos que removem o nitrogênio da água de locais de baixa circulação onde há despejos de esgotos. Outro aspecto que reforça essa hipótese é a baixa remoção que desempenham as plantas e solos de sistemas *wetlands*. Thable (1984) estimou que no máximo 10% da carga nitrogenada de um esgoto doméstico foram incorporadas a biomassa das plantas. De forma similar, a transformação de nitrogênio em material do solo (material húmico ou adsorção para minerais argilosos) não é significativa, contribuindo com menos de 10% da carga de nitrogênio removida (OSMAN, 1981).

#### **5.4.5 Ortofosfato**

Como provavelmente tenha ocorrido com o silicato, o *input* via água intersticial do sedimento à superfície, favorecido pela baixa profundidade, também deve ter contribuído para as elevadas concentrações de ortofosfato das amostras CM (região à montante) do período seco (Figura 35). O elevado tempo de residência da água deste período é outro fator que favorece a adição deste nutriente, permitindo a reciclagem na própria coluna d'água.

Por outro lado, o intenso escoamento fluvial durante o período chuvoso diminuiu o tempo de residência da água, fazendo com que os processos biogeoquímicos relacionados à ciclagem da matéria orgânica ocorressem em áreas externas, o que provavelmente explicam as reduzidas concentrações deste nutriente nas amostras CM deste período em relação às CM do período seco (Figura 35).

Em ambos os períodos houve decréscimo deste nutriente na direção CM→CV (montante → desembocadura), apontando as fontes de esgotos sanitários e possivelmente algum efluente proveniente do aterro sanitário como os principais responsáveis pela sobrecarga deste nutriente. Por exemplo, o chorume de aterros sanitários pode apresentar concentrações de Fósforo total de até 31 mg.L<sup>-1</sup> (CLARETO, 1997).

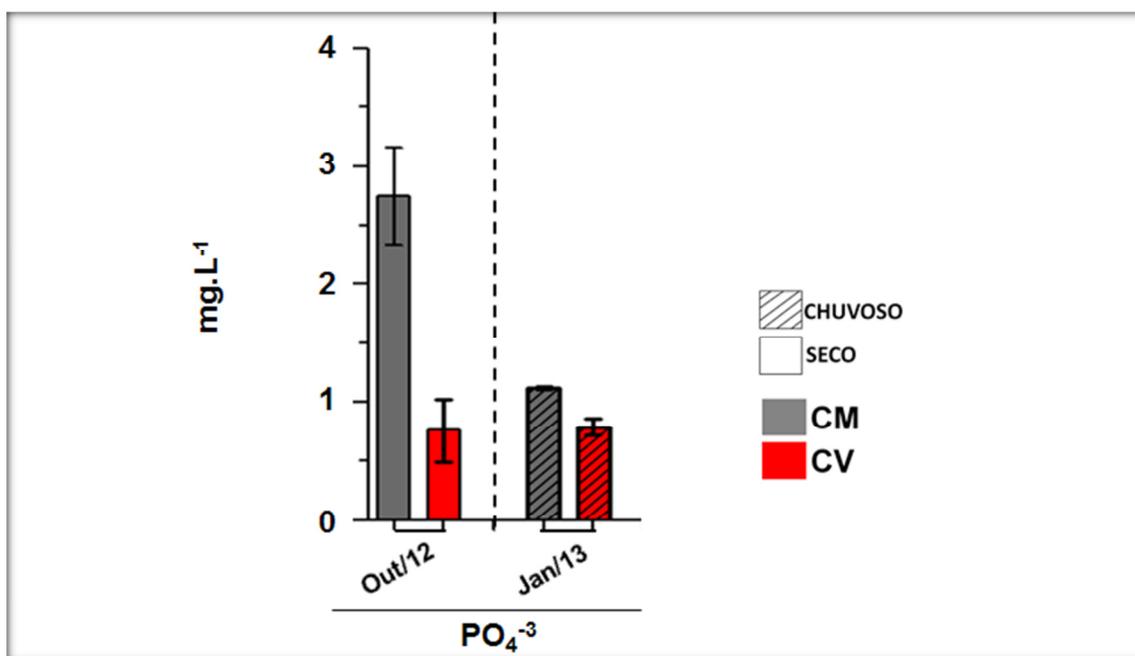


Figura 35. Ortofosfato (D-PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) em águas superficiais à montante (amostras-CM) e próximo à desembocadura (amostras-CV) do Rio Crumaú. Resultados na forma de média ± desvio padrão.

Através de perfis verticais no solo de mangue ao longo do Rio Crumaú, Ferreira (2002) levantou concentrações de fósforo em torno de 57 mg.kg<sup>-1</sup> na camada superficial (até 20cm) de um local à montante do Rio Crumaú, próximo a estação oceanográfica 3. Por outro lado, o autor observou valores consideravelmente inferiores em um local próximo à desembocadura,

localizado abaixo da estação oceanográfica 2, com teores em torno de  $16 \text{ mg.kg}^{-1}$  em meio a uma elevada presença de matéria orgânica (ANEXO A).

De acordo com Borges (2006), em porções estuarinas onde os sedimentos de manguezais apresentam elevados teores de matéria orgânica há uma queda dos teores de P assimilável ( $\text{D-PO}_4^{-3}$ ) em resposta à formação de compostos orgânicos de P não disponível (Ex: fosfolipídeos, inositol, ácido nucléicos e outros). Essa condição pode estar refletindo nas elevadas concentrações de  $\text{D-PO}_4^{-3}$  nas águas superficiais da estação 3 (amostras CM) e nas reduzidas concentrações na estação 2 (amostras CV) (Figura 35), principalmente no período seco quando o escoamento fluvial esteve baixo, intensificando os processos biogeoquímicos e o intercâmbio com o sedimento.

Como já visto, além da energia proveniente da variação das marés, a retenção ou liberação do  $\text{PO}_4^{-3}$  a partir do sedimento estão altamente correlacionadas às atividades microbianas, as condições de oxirredução (Eh) e ácido-base, bem como das concentrações de P (total),  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{-2}$  na interface água-sedimento. Nesse contexto, a matéria orgânica, tanto no sedimento como no material em suspensão, pode atuar em sentidos opostos, oferecendo receptores de elétrons alternativos (Ex:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$  e etc.) ao Ferro ou competindo com  $\text{PO}_4^{-3}$  pelos sítios disponíveis para sorção (STUMM, 1985).

Por causa da afinidade do  $\text{PO}_4^{-3}$  com  $\text{Fe}^{3+}$ , o  $\text{PO}_4^{-3}$  pode ser adsorvido à superfície de óxidos e hidróxidos em condições oxidadas, enquanto que em condições reduzidas a liberação de  $\text{PO}_4^{-3}$  é normalmente maior (KISAND & NÖGES, 2003). Esse fator pode ser significativo para explicar as elevadas concentrações de  $\text{D-PO}_4^{-3}$  nas águas superficiais da estação oceanográfica 3 (Figura 35), uma vez que o local apresentou baixos teores de OD (Tabela 13). Destacam Lui & Chen (2012) que em porções estuarinas eutrofizadas, a liberação de fosfato a partir do sedimento é contínua, mesmo quando cessadas as fontes externas.

Os decréscimos de  $\text{D-PO}_4^{-3}$  nas águas superficiais em direção a desembocadura (CM→CV) pode estar obedecendo a uma flocculação pela formação de complexos com  $\text{Ca}^{2+}$  (fosfato de cálcio), um processo comum na água intersticial do sedimento em condições alcalinas, como estabelecido por Troeh & Thompson (2007). Esse processo torna-se mais evidente na coluna

d'água quando a fonte de  $\text{Ca}^{2+}$  é abundante, o que irá depender principalmente da herança geológica (sedimentos marinhos) e da presença de atividades agrícolas (fertilizantes) na região. Destaca Ferreira (2002) que os horizontes superficiais dos solos de mangue do Rio Crumaú apresentaram concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  relativamente elevada para este tipo de solo (ANEXO A), o que pode ser um indicativo da sobrecarga desse íon na coluna d'água, uma vez que há áreas agrícolas ao longo da margem Leste deste rio (SUTTI et al., 2012).

Em águas estuarinas na Baixada Santista, índices equivalentes e/ou superiores aos levantados na estação à montante do Rio Crumaú são frequentemente monitorados nas águas superficiais na foz do Rio Mogi, região adjacente ao complexo industrial de Cubatão (CETESB, 2008, 2009 e 2010) (ANEXO B). Às margens desse rio encontram-se grandes depósitos de fosfogesso originados da atividade da indústria de fertilizantes existente na área.

#### **5.4.6 Coliformes totais e *Escherichia coli* (*E. coli*)**

Como já apresentado no item 5.3.6, os coliformes totais (CT) estiveram presentes na ordem de  $9,5 \cdot 10^6$  na estação oceanográfica 2 (desembocadura) durante o período chuvoso (Figura 29), no entanto, a superioridade desses microrganismos nas águas superficiais na estação oceanográfica à montante (3), próximo às fontes poluidoras, não puderam ser quantificados em laboratório devido ao grande número de confluências de colônias destes microrganismos visualizadas nas placas de *Petri* durante a etapa de contagem.

No período seco, o valor médio de *E. coli* nas águas superficiais à montante (estação oceanográfica 3), estabelecido através das amostras CM, foi de  $2,75 \cdot 10^6$  UFC/100mL (Figura 36), da mesma ordem de grandeza ao valor ( $\sim 1,0 \cdot 10^6$  UFC/100mL) que levantamos no mesmo local, também em período seco (SUTTI et al., 2012).

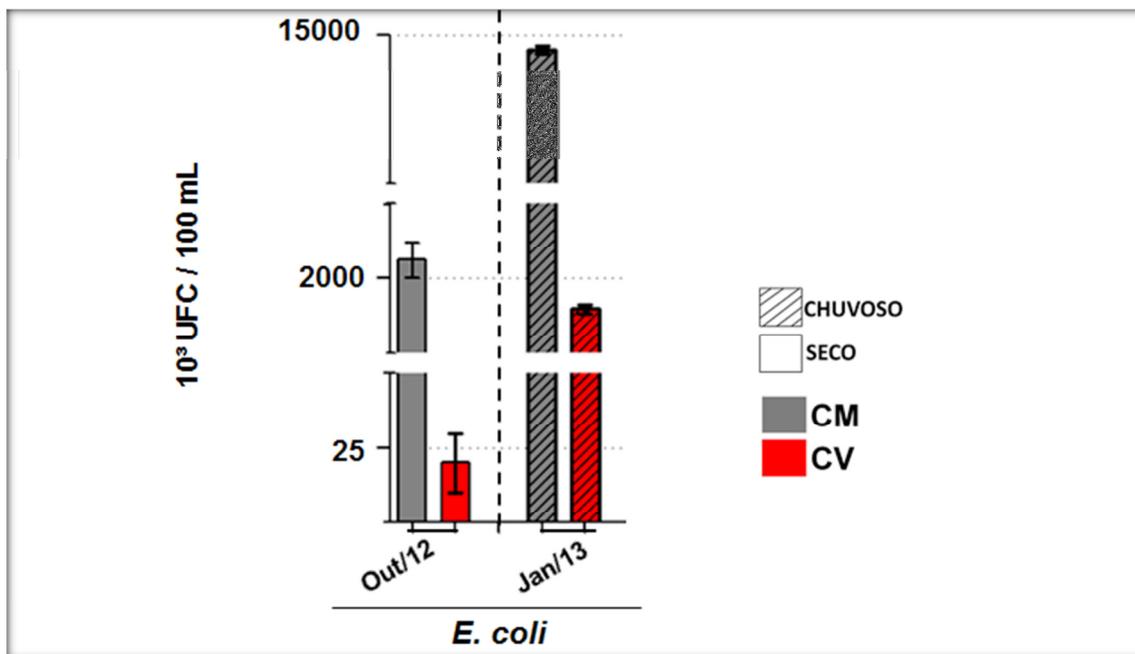


Figura 36. Unidades formadoras de Colônias (UFC) de *E. coli* nas águas superficiais à montante (amostras-CM) e próximo à desembocadura (amostras-CV) do Rio Crumaú. Resultados na forma de média  $\pm$  desvio padrão.

Os valores de *E. coli* aumentaram consideravelmente em ambas as estações durante o período chuvoso, com valor máximo levantado das amostras CM de  $15 \cdot 10^6$  UFC/100mL e de  $2,6 \cdot 10^6$  UFC/100mL das amostras CV (Figura 36). Devido a maior drenagem fluvial, elevadas concentrações destes microrganismos conseguiram atingir a desembocadura, condição facilitada pelas temperaturas amenas, salinidade reduzida e pela elevada velocidade das correntes de vazante que atuaram no dia de amostragem deste período.

## 5.5 RAZÃO Si : N : P

Este item destaca a razão Si:N:P na água superficial das três estações oceanográficas utilizando os valores de silicato dissolvido ( $D\text{-SiO}_2$ ), ortofosfato ( $D\text{-PO}_4^{-3}$ ) e o Total de Nitrogênio Inorgânico dissolvido (NI-T), sendo este estabelecido pela soma de N-amoniacal, nitrato e nitrito. Os valores que representam as estações oceanográficas, 1 e 2, foram estabelecidos pelas médias entre as réplicas das fases de maré (enchente e vazante).

A Figura 37 apresenta as concentrações de  $D\text{-SiO}_2$ ,  $D\text{-PO}_4^{-3}$  e NI-T nas águas superficiais das três estações oceanográficas, região à montante do Rio Crumaú (3), porção terminal do Rio Crumaú (2), e porção terminal do Rio

Maratuã (1), informando do ponto de vista espacial as proporções Si:N:P à medida que se distanciam das fontes poluidoras.

Devido ao intenso escoamento fluvial no período chuvoso, os nutrientes provavelmente foram originados, em sua maior parte, na bacia de drenagem, o que inclui contribuição direta das intervenções antropogênicas. Já as concentrações apresentadas no período seco provavelmente representam grande parcela da transformação da matéria orgânica no meio, bem como das entradas de água intersticial do sedimento, principalmente durante as enchentes e estofas das marés, como já apresentado, respectivamente, nos itens 5.3 e 5.4.

O Total de Nitrogênio Inorgânico (NI-T) nas águas superficiais das três estações oceanográficas durante o período chuvoso deve-se, em sua maior parte, pela considerada adição de nitrato via pluviosidade. Na estação oceanográfica 3 os valores de NI-T são representados, em sua maior parte, pelas elevadas concentrações de N-amoniacal devido à intensa decomposição do material dissolvido de esgotos sanitários. O decréscimo dos valores de D-SiO<sub>2</sub> na direção 3→1 (montante → jusante) demarca a diluição deste nutriente pela água marinha (Figura 37).

A elevada drenagem fluvial, que possivelmente estratificou a coluna d'água cessando o intercâmbio com o sedimento, associada ao pouco tempo de residência da água, desfavoreceu intensas transformações do fósforo orgânico ao longo da coluna d'água no interior dos rios durante o período chuvoso. Por outro lado, o maior tempo de residência da água e a baixa drenagem fluvial durante o período seco refletiram nas maiores concentrações de ortofosfato (D-PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) (Figura 37), proporcionando maior contribuição via água intersticial do sedimento.

Em ecossistemas aquáticos, o nutriente limitante é o nutriente que é insuficiente para sustentar a produtividade primária (LUI & CHEN, 2012). Desta forma, o conhecimento do nutriente limitante pode determinar o nutriente responsável pela eutrofização de áreas impactadas. Em ambientes com maior proporção de nitrogênio em relação ao fósforo, o fósforo passa a ser limitante e vice-versa (HARTZELL & JORDAN, 2010). Para o silicato, a diminuição da razão Si:N pode reduzir o crescimento potencial das diatomáceas favorecendo

os flagelados nos rios, e a diminuição da razão Si:P, a longo prazo, pode favorecer *blooms* de algas não silicosas (BEGON et al., 2007).

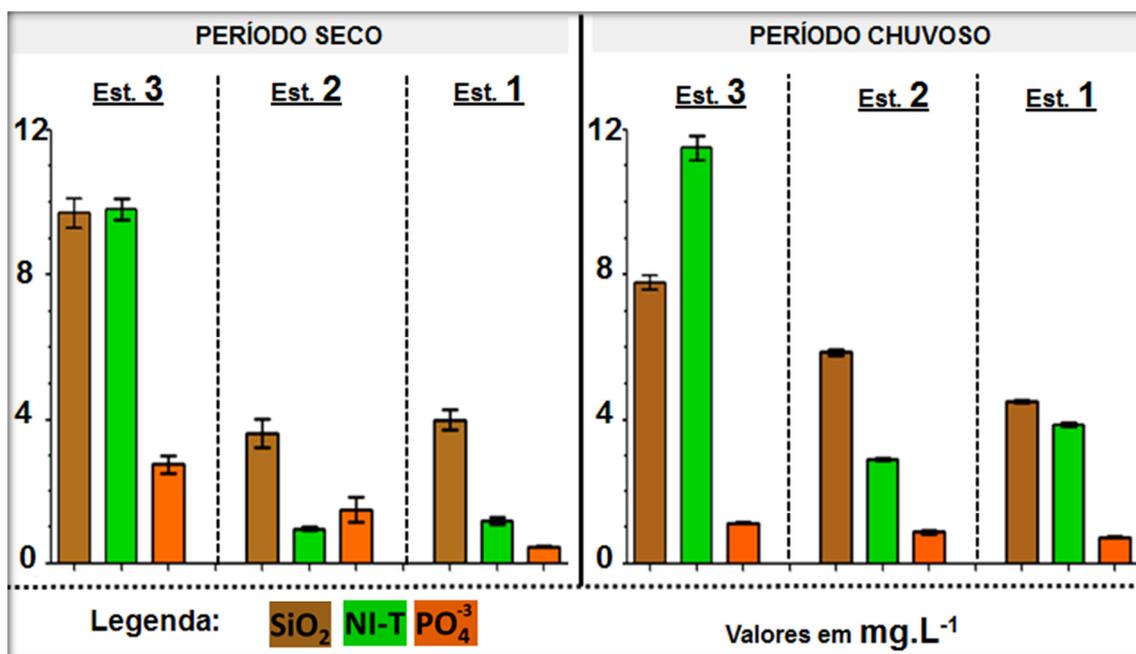


Figura 37. Razão Si:N:P nas águas superficiais das três estações oceanográficas. Resultados na forma de média  $\pm$  desvio padrão.

Mencionou Vannucci (1999) que o confinamento geográfico de porções estuarinas superiores estabelece elevado período de sombreamento devido à proximidade dos bosques de manguezais ao espelho d'água desses locais, onde as diatomáceas tendem a ser substituídas por bactérias, e principalmente por flagelados que são capazes de mudar o tipo de metabolismo, de autótrofos para heterótrofos, quando a intensidade de luminosidade cair abaixo do mínimo necessário para a fixação de carbono pela fotossíntese. Com base nisso, pode-se dizer que a elevada concentração de D-SiO<sub>2</sub> na estação oceanográfica 3 (Figura 37) também pode ser atribuída à ausência ou baixa biomassa de diatomáceas, uma vez que esse local apresenta reduzida seção transversal e maior proximidade da Serra de Santo Amaro (Figura 7), fatores que estabelecem longo período de sombreamento durante grande parte do dia.

Segundo Lui & Chen (2012), porções superiores de estuários apresentam o P como nutriente limitante e as inferiores o N, destacando que o conhecimento do gradiente salino é necessário para distinguir estas zonas. Segundo Dettmann (2001), a elevada taxa de desnitrificação favorecida pelo

aumento da salinidade contribui por estabelecer o N como limitante no estuário inferior.

Em ambos os períodos, a estação oceanográfica 3 apresentou valores de NI-T superiores aos de  $D\text{-PO}_4^{-3}$  e  $D\text{-SiO}_2$  (Figura 37). Isso indica que o P provavelmente limita a produção primária e o N é o responsável pela eutrofização nas águas da estação oceanográfica 3 (região à montante do Rio Crumaú), demonstrando que os despejos “in natura” de esgotos sanitários, ricos em compostos nitrogenados, estabeleceram este quadro.

Em ambos os períodos, a estação oceanográfica 1 (porção terminal do Rio Maratuã) apresentou o P como limitante. De acordo com Lui & Chen (2012), a inversão de P para N como limitante ocorre normalmente no baixo estuário, onde a salinidade é elevada. As três estações oceanográficas apresentaram considerada influência fluvial, o que determina a região estudada como uma porção superior do sistema estuarino do Canal de Bertioga, sugerindo que a inversão de P para N ocorra com mais frequência abaixo das estações oceanográficas, 1 e 2, como a região do Largo do Candinho, onde Miranda et al. (1998) observaram salinidades em torno de 30.

A razão N:P nas águas superficiais da estação oceanográfica 2 (porção terminal do Rio Crumaú) apresentou comportamento diferenciado entre os períodos, pois durante o período seco as concentrações de  $D\text{-PO}_4^{-3}$  superaram às de NI-T, indicando que o N passou a ser o nutriente limitante nesta região. Segundo Hartzell & Jordan (2010), a disponibilidade de  $D\text{-PO}_4^{-3}$  em estuários pode aumentar com o aumento da salinidade, pois durante as enchentes o sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) abundante na água marinha, ao atingir a água intersticial do sedimento, libera (produz) sulfetos para a coluna d'água que passa a combinar com o  $\text{Fe}^{2+}$ , disponibilizando o  $D\text{-PO}_4^{-3}$ .

No período seco, o comportamento diferenciado da razão N:P observado entre as estações oceanográficas, que apresentou o P como limitante na estação 1 e o N na estação 2, sugere que o sedimento inundado pela maré na porção terminal do Rio Crumaú (estação oceanográfica 2) apresente maiores teores de fósforo inorgânico antropogênico em relação ao sedimento inundado ao longo do Rio Maratuã, como já discutido no item 5.3.5.

## 5.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

### 5.6.1 Correlação de Spearman

Através dos valores dos parâmetros obtidos no momento das amostragens e dos determinados em laboratórios (APÊNDICE), foram determinadas as correlações de *Spearman* (Figura 38).

Como destacado no item 1.1.2, o conhecimento do gradiente salino pelo monitoramento da salinidade torna-se necessário, uma vez que os processos de mistura de estuários são muito variados. Desta forma, a correlação da salinidade com os demais parâmetros é uma das principais formas para caracterizar a dinâmica dos mesmos, vinculando informações sobre entrada ou remoção dos parâmetros na coluna d'água dos rios.

Quando as águas mostraram salinidades reduzidas, principalmente durante o período chuvoso, silicato e nitrato revelaram concentrações elevadas. A significativa correlação negativa (-0,749) entre salinidade e silicato reflete a diluição (remoção) deste nutriente durante a maior presença da água marinha, como estabelecido por Mendes Filho (2009).

	ST	FO	PO4 <sup>3-</sup>	NO3-	NH4+	NH3	SIO2	OD	pH	Sal	<i>E. coli</i>
ST	1										
FO		1									
PO4 <sup>3-</sup>	0,586		1								
NO3-		0,644		1							
NH4+			0,464	-0,733	1						
NH3			0,510		0,780	1					
SIO2			0,546			0,481	1				
OD			-0,388				-0,680	1			
pH		-0,650		-0,577			-0,636	0,631	1		
Sal		-0,404		-0,442			-0,749	0,912	0,774	1	
<i>E. coli</i>		0,459	0,502	0,366		0,381	0,840	-0,859	-0,855	-0,906	1

significâncias (p<0,05)

Figura 38. Significativas correlações de *Spearman*.

Por ser menos conservativo que o silicato em águas estuarinas, o nitrato formou uma fraca correlação negativa (-0,442) com a salinidade. A considerada adição deste nutriente durante o período chuvoso, como também caracterizado

por Mallin et al. (1993), é o principal fator que estabeleceu essa correlação. No entanto, é importante considerar o processo de desnitrificação como uma potencial remoção desse nutriente, pois de acordo com Dettmann (2001), há aumento dessa atividade em estuários quando as salinidades se elevam.

A instabilidade do nitrito na presença de oxigênio (BAIRD 2002) e sua importante participação no metabolismo de bactérias ANAMMOX em ambientes redutores (SCHMIDT et al., 2003), provavelmente são fatores que prejudicam a interpretação de suas correlações. No caso do amônio, além do papel de seus oxidadores (*Anammox* e outros), deve ser destacado o papel do fitoplâncton, que encontra nesse íon uma mais fácil metabolização em relação aos demais nutrientes nitrogenados (CHIOZZINI et al., 2011), o que também pode estar prejudicando a interpretação de suas correlações.

O ortofosfato foi o macronutriente que apresentou maior correlação positiva (+0,586) com os sólidos totais (ST), demonstrando significativa associação com as partículas em suspensão na coluna d'água, como revelado por Conley et al. (1995); Baumgarten (2003); e Lenzi et al. (2012).

Mesmo diante a imprevisibilidade dos processos biológicos no meio e das diferentes dinâmicas na transformação da matéria orgânica entre os períodos, importantes correlações com o pH foram apresentadas, entre as quais, pH/OD (+0,631) e pH/FO (-0,650), demonstrando o consumo de OD durante a degradação da fração orgânica (FO) e, conseqüentemente, a redução do pH. A correlação positiva do pH com a salinidade (+0,774) demarcou a visível diferença entre os períodos da presença de água fluvial na superfície.

A significativa e forte correlação negativa (-0,906) apresentada entre salinidade e *E. coli* refletiu o insucesso desses organismos em ambientes marinhos. As correlações positivas de amônia (+0,381), nitrato (+0,366) e ortofosfato (+0,502) com *E. coli*, embora de pequena intensidade, provavelmente estejam indicando a entrada destes compostos via esgoto e/ou efluente proveniente do aterro sanitário. A volatilização da amônia, a considerada adição de nitrato no período chuvoso e o sistema tampão que envolve o ortofosfato em águas estuarinas são fatores que provavelmente estejam mascarando suas entradas por efluentes de esgotos, explicando assim suas fracas correlações positivas com *E. coli*.

### 5.6.2 Análises de Componentes Principais (PCA)

A análise de componentes principais (PCA) foi aplicada tanto para o período seco quanto para o chuvoso. Os fatores 1 e 2 representam juntos 87,62% e 85,63% da variância total dos dados da análise realizada respectivamente para o período seco e chuvoso, demonstrando que o fator 3 apresenta pouca influência (<15%) para caracterizar a dinâmica físico-química e microbiológica das águas superficiais dos rios Maratuã e Crumaú. A tabela 14 apresenta os autovalores significativos (>0,7) que compõe os fatores de maior relevância, F1 e F2.

O Fator 1 (mais importante) gerado para o período seco provavelmente represente o intenso processo biogeoquímico favorecido pelo maior tempo de residência da água neste período, caracterizado principalmente pelo autovalor de OD (- 0,981) que contrapõe os autovalores de N-amoniaco ( $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NH}_3$ ) e  $\text{PO}_4^{-3}$  (Tabela 14), indicando o consumo de oxigênio para formação desses compostos. Já a salinidade contrapondo estes mesmos compostos, bem como o  $\text{SiO}_2$  (Figura 39), representa provavelmente a diluição dos mesmos em resposta ao maior alcance da intrusão salina no período seco, principalmente o silicato, que frequentemente apresenta comportamento conservativo em estuários, como estabelecido no item 5.3.3.

**Tabela 14. Variáveis significativas (>0,7) que compõe os fatores determinantes, F1 e F2, de ambos os períodos.**

PERÍODO SECO		PERÍODO CHUVOSO					
F1 - 56,27%		F2 - 31,34%		F1 - 52,40%		F2 - 33,23%	
Sal.	- 0,991	ST	+ 0,997	FO	+ 0,988	$\text{NH}_3$	- 0,988
OD	- 0,981	FI	+ 0,997	ST	+ 0,985	Sal.	+ 0,962
$\text{NH}_3$	+ 0,972	<i>E.coli</i>	- 0,970	FI	+ 0,980	$\text{NH}_4^+$	- 0,949
$\text{NH}_4^+$	+ 0,972	FO	+ 0,918	<i>E.coli</i>	- 0,878	$\text{SiO}_2$	- 0,912
$\text{SiO}_2$	+ 0,967	pH	+ 0,911	$\text{PO}_4^{-3}$	+ 0,754	OD	+ 0,781
$\text{PO}_4^{-3}$	+ 0,719	$\text{NO}_2^-$	- 0,906				

A *E. coli* e os sólidos (ST, FI e FO) passam a representar o Fator 1 do período chuvoso como variáveis significativas (Tabela 14), caracterizando o escoamento fluvial como o principal transporte do material em suspensão. Isso sugere que a transformação da matéria orgânica não é a principal responsável na geração dos nutrientes na água superficial durante este período, indicando

que os mesmos foram originados na bacia de drenagem, o que inclui contribuição direta das fontes poluidoras.

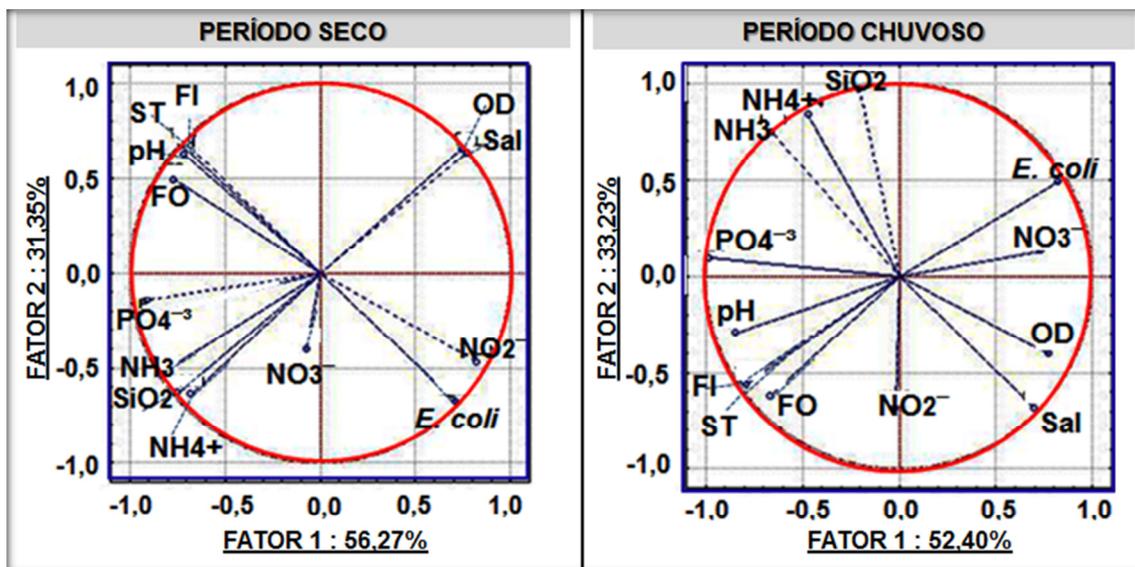


Figura 39. Resultado das análises das componentes principais (PCA) em plano fatorial.

O plano fatorial gerado para ambos os períodos apresenta o ortofosfato ( $D\text{-PO}_4^{-3}$ ) como o nutriente que mais se aproxima aos sólidos (ST) e suas frações (FO e FI) (Figura 39), o que pode estar indicando a afinidade que esses íons apresentam com os materiais húmicos presentes no material em suspensão em estuários.

A remineralização da matéria orgânica passa a ter representatividade secundária (Fator 2) na concentração dos nutrientes durante o período chuvoso, enquanto que os nutrientes carreados da bacia de drenagem durante o período seco são representados pelo Fator 2, representando uma contribuição secundária.

## 5.7 QUALIDADE DA ÁGUA DA REGIÃO ESTUARINA EM FACE DA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA

A diferença de salinidade levantada entre os períodos (5 no chuvoso e 25 no seco) demonstram que as águas dos estuários dos rios Maratuã e Crumaú tendem ao longo do ano obterem classificação salobra, conforme a Resolução 357 do CONAMA ( $0,5 \leq \text{Sal} < 30$ ). Por se tratar de uma região com frequente pesca amadora, as águas salobras dessa região estuarina

enquadram-se na classe 2 (águas destinadas à pesca amadora; e à recreação de contato secundário), como estabelece a mesma Resolução. A tabela 15 apresenta os limites impostos para os parâmetros químicos aqui levantados, estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/2005 de águas Classe 2 .

Como a amônia é mais tóxica que o íon amônio e prevalece em faixa mais elevada de pH, a Resolução 357 do CONAMA estabelece limites de N-amoniaco na água em função do pH para diferentes classes (PIVELI & KATO, 2006). O estudo mostrou que valores de N-amoniaco similares ao estabelecido pela Resolução CONAMA 357 são comuns em ambientes estuarinos com manguezais preservados, onde naturalmente a decomposição da matéria orgânica gerada pode apresentar concentrações de N-amoniaco em torno de 1 mg.L<sup>-1</sup>, isto é, acima do limite estabelecido (Tabela 15). Com base nesses dados, recomenda-se um limite mais elevado deste parâmetro para a avaliação das águas salobras de Classe 2.

**Tabela 15. Resultado da qualidade da água dos rios Maratuã e Crumaú em face aos limites da Resolução CONAMA 357/2005 para águas de Classe 2.**

	CONAMA357	RIO MARATUÃ	RIO CRUMAÚ
pH	6,5 e 8,5	6,8 – 7,54	6,44 – 7,72
<sup>1</sup> OD (mg.L <sup>-1</sup> )	5	4,6 – 7,1	2,7 – 6,9
N-amoniaco (mg.L <sup>-1</sup> )	0,70	0,25 – 0,80	0,32 – 9,05
Nitrito (mg.L <sup>-1</sup> )	0,20	0 – 0,008	0 – 0,009
Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )	0,70	0,41 – 3,41	0 – 2,70
Polifosfato (mg.L <sup>-1</sup> )	0,093	0,31 – 0,89	0,46 – 3,20
<sup>2</sup> <i>E. coli</i> (UFC/100mL)	2,5.10 <sup>3</sup>	5.10 <sup>3</sup> – 6.10 <sup>5</sup>	5.10 <sup>4</sup> – 1,5.10 <sup>7</sup>

Nota: (1) valor mínimo permitido. (2) valores estabelecidos pela CONAMA, 274 (2000). Realce em cinza = Não atendimento aos padrões de qualidade.

Entre as formas oxidadas do nitrogênio, apenas o nitrato apresentou índices acima do estabelecido, com máximo de 3,41 mg.L<sup>-1</sup> durante o período chuvoso (Tabela 15). A instabilidade do nitrito na presença de oxigênio e a elevada sobrecarga de nitrato durante períodos chuvosos são fatores que os tornam imprecisos para avaliar a qualidade da água pelos valores impostos nesta Resolução. No entanto, os níveis de OD inferiores a 5 mg.L<sup>-1</sup> (valor mínimo da CONAMA 357/05) em ambas as estações oceanográficas do Rio Crumaú (2 e 3) durante o período chuvoso, evidenciam intensa atividade decompositora neste rio.

Os processos envolvendo a dinâmica de  $D-PO_4^{-3}$  em águas estuarinas, como tamponamento do fósforo, incorporação por vegetações de manguezais, floculação com compostos férricos e/ou substâncias húmicas, entre outros, podem estar mascarando a real contribuição antropogênica nas águas superficiais dos rios, demonstrando que este parâmetro não é adequado para avaliar a qualidade da água superficial de estuários. Este estudo mostrou que até mesmo ambientes estuarinos não impactados apresentaram concentrações acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357, sugerindo que este parâmetro apresentaria maior eficiência na indicação de intervenções humanas quando avaliado de amostras de sedimento.

No período chuvoso a avaliação microbiológica por *E. coli* demonstrou o alcance da poluição por esgoto sanitário na zona de confluência dos rios com o Canal de Bertioga, com valores acima do permitido pela Resolução CONAMA 274 (Tabela 15) nas três estações oceanográficas.

## **6. CONCLUSÕES**

O estudo procurou investigar o quanto e como as interferências antropogênicas ao longo do Rio Crumaú estão interferindo no ciclo biogeoquímico natural do ecossistema manguezal da região estuarina centro-norte da Ilha de Santo Amaro. Também se aventou a hipótese de que os esgotos gerados à montante deste mesmo rio atingiriam, em período de elevada pluviosidade, a região de confluência dos rios Maratuã e Crumaú com o Canal de Bertioga.

A proximidade e a similaridade física entre esses rios na mesma bacia de drenagem sugerem que a dinâmica do material em suspensão e a consequente biogeoquímica também sejam similares. Deste modo, a aparente ausência de efluentes de esgotos sanitários e o bom estado de preservação dos manguezais nas áreas adjacentes do Rio Maratuã possibilitou utilizar as informações obtidas desse rio como referência para diagnosticar a ocorrência de poluição orgânica causada pelas intervenções antropogênicas ao longo do Rio Crumaú.

## 6.1 TÓPICOS PRINCIPAIS

➤ O maior volume precipitado e as maiores intensidades de ventos e ondas que atuaram junto à costa da Baixada Santista no período chuvoso aumentaram o nível dos rios, intensificando o escoamento fluvial. Desta forma, as concentrações de sólidos (ST, FI e FO) e nutrientes deste período provavelmente representam grande parcela de fontes alóctones, incluindo participação direta dos despejos de esgotos à montante do Rio Crumaú.

➤ No período seco os parâmetros físico-químicos responderam de forma mais significativa à variação de nível da maré, demonstrando que a transformação da matéria orgânica aconteceu de forma mais intensa no interior dos rios devido ao maior tempo de residência da água. Desta forma, as concentrações de sólidos (ST, FI e FO) e nutrientes deste período provavelmente representam grande parcela de fontes autóctones, incluindo maior representatividade da água intersticial do sedimento.

➤ A maior conservação de *E. coli* durante o período chuvoso permitiu traçar a massa d'água fluvial (superficial) do Rio Crumaú durante os ciclos de marés de sizígia, demonstrando que durante a enchente, a mesma adentrou também a desembocadura do Rio Maratuã. Essa dinâmica provavelmente determinou o alcance de substâncias altamente biodegradáveis de esgotos no Rio Maratuã e Canal de Bertioga em condições sobrepostas de maré de sizígia com elevada drenagem fluvial, uma vez que os teores de oxigênio estiveram relativamente mais baixos nessas localidades durante este período.

➤ No período chuvoso as áreas marginais desmatadas do Rio Crumaú provavelmente disponibilizaram para o corpo d'água uma sobrecarga de silicato dissolvido, demonstrando que este parâmetro pode ser um indicativo deste tipo de interferência, principalmente em períodos chuvosos, uma vez que a lixiviação e os processos erosivos são intensificados, o que aumenta o percentual de minerais no corpo aquático.

➤ Provavelmente o estado saudável de manguezais por quase toda adjacência do Rio Maratuã refletiu na maior concentração de matéria orgânica particulada em suas águas superficiais, sugerindo que manguezais preservados contribuem por maiores percentuais de carbono refratário no meio aquático, dificultando a degradação. Por outro lado, as substâncias orgânicas

antropogênicas nas águas superficiais do Rio Crumaú consomem de forma mais intensa o oxigênio dissolvido.

➤ A baixa circulação do local, os baixos teores de oxigênio dissolvido e as elevadas concentrações de N-amoniaco nas águas superficiais à montante do Rio Crumaú demonstraram que o local atingiu um estágio avançado de deterioração pós eutrofização, indicando um ambiente com características redutoras que tende a levar o ambiente a condições anóxicas de difícil recuperação.

## 6.2 PROJEÇÕES E DESDOBRAMENTOS

A caracterização da circulação estuarina é fundamental para o diagnóstico da poluição gerada por efluentes de esgotos sanitários e outros. Deste modo, é necessário que futuros estudos na região também apresentem dados de salinidade e correntes em água de fundo, o que poderia gerar informações mais precisas sobre o transporte vertical no local amostrado.

Além dos aspectos hidrodinâmicos, o potencial de degradação ambiental também fica condicionado a propriedades físicas e biogeoquímicas dos poluentes, como capacidade de adsorção, tempo de residência e biodisponibilidade, o que torna necessário a avaliação de outros parâmetros para dar mais precisão ao diagnóstico da poluição orgânica.

A clorofila-a no ambiente aquático é a consequência direta da produção primária, o que permite obter maiores informações sobre o nível de eutrofização do ambiente, somado a isso, o aumento da biomassa primária pode revelar um comprometimento progressivo da capacidade de diluição das cargas poluidoras lançadas.

A periódica oscilação de salinidade, a faixa de pH ( $\approx 6 - 8$ ), bem como a variabilidade do oxigênio dissolvido em águas estuarinas tornam dinâmicos alguns íons metálicos ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e etc) e outros como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{-2}$ . Esses podem estar dissociados em águas estuarinas e formarem complexos com os nutrientes aqui avaliados, principalmente o ortofosfato ( $\text{PO}_4^{-3}$ ), que dependendo da condição físico-química do meio, pode formar complexos com um desses íons citados e, conseqüentemente, ser removido da coluna d'água por

precipitação/floculação; ou no contrário, ser dissociado de complexos químicos envolvendo esses íons, tornando biodisponível.

Através dos valores obtidos de ortofosfato em águas superficiais, levantou-se a hipótese que os sedimentos ao longo do Rio Crumaú estão acumulando fósforo antropogênico. Desta forma, para um diagnóstico mais preciso da eutrofização dessa região estuarina, recomenda-se para futuros estudos a quantificação dos íons citados no parágrafo anterior ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{-2}$ ), em paralelo aos nutrientes, tanto de amostras de superfície como da água intersticial do sedimento. O resultado integrado desses dados poderá caracterizar com mais precisão os nutrientes que estão limitando (N ou P) a produção primária em diferentes locais dessa região estuarina.

Para obter um quadro ainda mais completo sobre os impactos que estão sofrendo o ecossistema manguezal da região centro-norte da Ilha de Santo Amaro, deve-se incluir na avaliação biológica o levantamento de comunidades do fitoplâncton e zooplâncton; além do reconhecimento da carcinofauna (Ex: caranguejos) e de filtradores (Ex: bivalves), os quais, respectivamente, contribuem para a areação do sedimento e controlam comunidades do plâncton.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFREDINI, P.; ARASAKI, E. **Obras e Gestão de Portos e Costa**. 2.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2009. p. 776.

ANCONA, C. M. **Aspectos da variação espacial e temporal da biomassa e produção fitoplanctônica e parâmetros correlatos no estuário e baía de Santos**. São Paulo: USP, 229 p. Dissertação, Mestrado em Oceanografia Biológica, São Paulo, 2007.

AZEVEDO J. S.; BRAGA E. S. Caracterização hidroquímica para qualificação ambiental dos estuários de Santos-São Vicente e Cananéia. **Arq. Ciên. Mar**, v.44, p. 52-61, 2011.

APHA. American Public Health Association. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 20.ed. Washington: Port City Press. 1999.

APHA. American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 2.ed. Washington: Port City Press. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR10664: Águas - Determinação de resíduos (sólidos) - Método gravimétrico. Rio de Janeiro: 1989.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2.ed. Trad. M.A.L. Recio e L.C.M Carrera. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 622.

BAUMGARTEN, M. G. Z.; NIENCHESKI, L. F. & VEECK, L. Nutrientes na coluna da água e na água intersticial de sedimentos de uma enseada rasa estuarina com aportes de origem antrópica. **Atlântica**, v.23, p. 101-116. 2003.

BAUMGARTEN, M. G. Z; ROCHA, J. M.; NIENCHESKI, L. F. H. Manual de análises em oceanografia química. Rio Grande: FURG, p. 132. 1996.

BEGON, M.; TOWNSEND, C.R.; HARPER, J.L. **Ecologia**: De Indivíduos a Ecossistemas. 4.ed. Porto Alegre: Artmed, 2007. p. 740.

BORGES, A. de C. **Dinâmica do fósforo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação da vegetação**. Niterói: UFF, 152p. Dissertação de mestrado - Programa de Pós-Graduação em Geociências, 2006.

BRAGA, E. S.; ESCHRIQUE, S. A.; BASTOS, A. T. C. C.; COELHO, L. H. Silicato dissolvido e seu papel traçador de aportes terrestres/sedimentares em sistemas estuarinos. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica. **Anais**. Ouro Preto – MG, 2009.

BREEMEN, N.V. & BUURMAN, P. **Soil formation**. 2.ed. Dordrecht, Kluwer Academic, 2002. p. 404.

CAMPOS, M. L. A. M. **Introdução à biogeoquímica de ambientes aquáticos**. Campinas: Átomo, 2010. p. 209.

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

CANFIELD, D. E.; THAMDRUP, B.; HANSEN, J. W. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction and sulfate reduction. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.57, p. 3867-3883, 1993.

CESAR, A.; CHOUERI, R.B.; RIBA, I.; MORALES-CASELLES, C.; PEREIRA, C.D.S.; SANTOS, A.R.; ABESSA, D.M.S.; DEL VALLS, T.A. Comparative sediment quality assessment in different littoral ecosystems from Spain (Gulf of Cadiz) and Brazil (Santos and São Vicente Estuarine System). **Environmental International**, v. 33, p. 429-435, 2007.

CETESB. **L5.241**: coliformes totais - determinação pela técnica de membrana filtrante – método de ensaio. São Paulo, 2007.

CETESB. Relatório da qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo – 2007. São Paulo. Relatório Técnico Cetesb, v.1, 536p. 2008.

CETESB. Relatório da qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo – 2008. São Paulo. Relatório Técnico Cetesb, v.1, 528p. 2009.

CETESB. Relatório da qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo – 2009. São Paulo. Relatório Técnico Cetesb, v.1, 310p. 2010.

CLARETO, C. R. **Tratamento biológico de líquidos percolados gerados em aterros sanitários utilizando reator anaeróbio compartimentado, São Carlos**. São Paulo: UFSCar. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia de São Carlos, 1997.

CHIOZZINI, V.G.; MALUF, J.C.C.; TORRES, J.L.R. & BRAGA, E.S. Balanço entre as formas nitrogenadas dissolvidas como indicador de qualidade das águas no sistema estuarino de Santos - São Vicente, São Paulo – Brasil. V Simpósio Brasileiro de Oceanografia (V SBO). **Anais**. Santos-SP, 2011.

CENTRO INTEGRADO DE INFORMAÇÕES AGROMETEOROLÓGICAS -  
CIIAGRO. Disponível em  
<http://www.ciiagro.sp.gov.br/ciiagroonline/Quadros/QchuvaPeriodo.asp>.  
Acessado em: 22 set. 2012.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Edição publicada entre julho de 1984 e novembro de 2008 – 2.ed. / Conselho Nacional do Meio Ambiente. – Brasília: Conama, 2008. 928 p.

CONLEY, D. J.; SMITH, W. M.; CORNWELL; FISHER, T. R. Transformation of particle-bound phosphorus at the land-sea interface. **Estuarine, Coast. Shelf Sci**, v. 40, p. 161–176, 1995.

CENTRO DE PREVISÃO DE TEMPO E ESTUDOS CLIMÁTICOS - CPTEC. Disponível em: <http://www.cptec.inpe.br>. Acessado em 12 out. 2012.

DELGADO NORIEGA, C.; MUNIZ, K.; ARAÚJO, M. C.; TRAVSSOS, R. K. Fluxos de nutrientes inorgânicos dissolvidos em um estuário tropical – Barra de Jangadas – PE, Brasil. **Tropical Oceanography**, Recife, v.33, p. 133-145, 2005.

DETTMANN, E. H. Effect of water residence time on annual export and denitrification of nitrogen in estuaries: a model analysis. **Estuaries**, v. 24, p. 481-490, 2001.

DITTMAR, T., HERTKORN, N., KATTNER, G., LARA, R.J. Mangroves, a major source of dissolved organic carbon to the oceans, **Global Biogeochemical Cycles**, v. 20, 2006.

DIRETORIA DE HIDROGRAFIA E NAVEGAÇÃO - DHN. Tábuas das marés. Disponível em: <https://www.mar.mil.br/dhn/chm/tabuas/>. Acessado em 12 out. 2012.

ESCHRIQUE, S. A.; MARINS, R. V.; BRAGA, E. S. Nutrientes como sinalizadores de impactos antrópicos em dois sistemas estuarinos de regiões extremas do Brasil. In: *VIII Congresso Latinoamericano de Ciencias del Mar, COLACMAR 2009*, Habana, Abstract 1343. 2009.

ESCHRIQUE, S. A. **Hidrogeoquímica do Fósforo no Estuário do Jaguaribe (CE)**. Ceará: UFC. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Fortaleza, 2007.

FERNANDES, L. Origin and biochemical cycling of particulate nitrogen in the Mandovi estuary. **Estuar. Coast. Shelf Sci.**, v.94, p. 291-298, 2011.

FERNANDES, R. T. V. **Recuperação de Manguezais**. Rio de Janeiro: Interciência, 2012.

FROELICH, P. N.; KLINKHAMMER, G. P.; BENDER, M. L.; LURDTKE, N. A.; HEATH, G. R.; CULLEN, D.; DAUPHIN, P.; HAMMOND, D.; HARTMAN, B.; MAYNARD, V. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, p. 1075-1090, 1979.

GARRISON, T. 2010. **Fundamentos de Oceanografia**. 4.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

GIANESELLA, S. M. F.; SALDANHA-CORRÊA, F. M. P.; MIRANDA, L. B.; CORRÊA, M. A.; MOSER G. A. O. Short-term variability and transport of nutrients and chlorophyll-a in Bertioga Channel, São Paulo State , Brazil. **Brazilian journal oceanography**. v.53, p. 3-4, 2005.

HARARI, J.; CAMARGO, R.; CACCIARI, P. L. Resultados da modelagem numérica hidrodinâmica em simulações tridimensionais das correntes de marés na Baixada Santista. **Revista brasileira de recursos hídricos**. v.5, n.2, p. 71-87, 2000.

HARARI, J.; CAMARGO, R. Modelagem numérica da região costeira de Santos (SP): Circulação de maré. **Revista brasileira de oceanografia**. v.46, n.2, p. 135-156, 1998.

KISAND, A.; NÖGES, P. Sediment phosphorus release in phytoplankton dominated versus macrophyte dominated shallow lakes: importance of oxygen conditions. **Hydrobiologia**, Dordrecht, v. 506, p. 129-133, 2003.

KUSCHK, P.; WIEBNER, A.; KAPPELMEYER, U.; WEIBRODT, E.; KASTNER, M.; STOTTMEISTER, U. Annual cycle of nitrogen removal by a pilot-scale subsurface horizontal flow constructed wetland under moderate climate. **Water Research**, v.37, p. 4236-4.242, 2003.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B.; LUCHESE, E. D. **Introdução à química da água: ciência, vida e sobrevivência**. Rio de Janeiro: LTC, 2012. p. 604.

LEWIS, W. M.; HAMILTON, S. K.; JONES, S. L.; RUNNELS, D. D. Major element chemistry, weathering and element yields for the Caura River drainage, Venezuela. **Biogeochemistry**. v.4, p. 159-181, 1987.

LIBES, S. M. **Introduction to Marine Biogeochemistry**. University of South Carolina – Coastal Carolina College. San Diego: Academic Press (imprint of Elsevier), 2009. p. 909.

LUGO, A. E.; SNEDAKER, S. C. The Ecology of Mangroves. **Annual Review of Ecology and Systematics**. v.5, p. 39-64., 1974.

LUI, H. K.; CHEN C.T. A. The nonlinear relationship between nutrient ratios and salinity in estuarine ecosystems: implications for management. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v.4, p. 227–232, 2012.

HARTZELL, J. L.; JORDAN, T. E. Shifts in the relative availability of phosphorus and nitrogen along estuarine salinity gradients. **Biogeochemistry**, DOI 10.1007/s10533-010-9548-9, 2010.

MALLIN, M. A.; PAERL, H. W.; RUDEK, J.; BATES P. W. Regulation of estuarine primary production by watershed rainfall and river flow. **Marine ecology progress series**, v. 93, p. 199-203, 1993.

MASUDA, L. S. M.; BARRERA- ALBA, J. J.; MOSER, G. A. O. Composição e variação da comunidade microfitoplanctônica no canal Estuarino de Santos (SP) em ciclos completos de maré. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v.15, p. 79-93, 2011.

MELO, O. T. **Comportamento biogeoquímico de nutrientes no estuário do Rio Bacanga - Ilha de São Luis, Belém-PA**. Pará: UFPA, 118p. Dissertação de mestrado - Programa de Pós-Graduação em geoquímica e Petrologia, Belém, 1998.

MENDES FILHO, N. E. **Caracterização química da matéria orgânica nos sedimentos do solo do manguezal e dinâmica de nutrientes nas águas superficiais e intersticial no médio estuário do rio paciência em Iguaiá – Paço Lumiar (MA)**. Paraíba: UFPB, 149p. Tese de Doutorado em Química Analítica, João Pessoa, 2009.

MIRANDA, L. B. de; CASTRO, B. M. de; KJERFVE, B. Circulation and mixing due to tidal forcing in the Bertioga Channel, São Paulo, Brazil. **Estuaries**, v.21, p.204-214, 1998.

MIRANDA, L. B. de; CASTRO, B. M. de; KJERFVE, B. **Princípios de Oceanografia Física de Estuários**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2002. p. 427.

MONTONE, R. C.; BÍCEGO, M. C. Contaminação por esgoto. In: NETO, J. A. B.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S.M. **Poluição marinha**. Rio de Janeiro: Interciência, 2008. p. 412.

MOSER, G. A. O.; GIANESELLA, S. M. F.; BARRERA ALBA, J. J.; BÉRGAMO, A. L.; SALDANHA-CORRÊA, F. M. P.; MIRANDA, L. B.; HARARI, J. Instantaneous transport of salt, nutrients, suspended matter and chlorophyll-a in the tropical estuarine system of Santos. **Revista Brasileira de Oceanografia**. v.53, p. 115-127, 2005.

MULDER, A.; VAN DE GRAAF, A. A.; ROBERTSON, L. A.; KUENEN, J. G. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiology Ecology*, v.5, p. 177-184, 1995.

NUNES, L. H. **Impacto pluvial na Serra do Paranapiacaba e Baixada Santista**. São Paulo: USP. Dissertação de mestrado - Departamento de Geografia, São Paulo, 1997.

OSMAN, R. **Nitrogen turnover in a wetland influenced by domestic sewage**. Hessen: Universidade de Kassel. Tese de Doutorado, Kassel, 1981.

OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E.; LACERDA, L. D.; SILVA, C. A. R. Factors affecting the hydrochemistry of a Mangrove Tidal Creek, Sepetiba Bay, Brazil. **Estuarine Coast Shelf Science**, v.31, p.639-650, 1990.

PELLEGATTI, C. H. G. **Avaliação espaço-temporal da precipitação no perfil Baixada Santista – Vertentes Oceânicas – Robordo Interiorano da escarpa da Serra do Mar-SP**. São Paulo: USP, 128p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas. São Paulo, 2007.

PEREIRA, C. D. S., CESAR, A., BORGES, R. P., GIANESELLA, S. M. F., SOUSA, E. C. P. M., SALDANHA-CORREA, F. M. P., GASPARRO, M. R., BERZIN, G., RIBEIRO, R. B., FIORI, E. F. Potential Use of Ecological Tool to Lead Public Policies: An Integrative Approach in the Santos Estuarine System. In: NEVES, R; BARETA, J.; MATEUS, M. (Org.). **Perspectives on Integrated Coastal Zone Management in South America**. Lisboa: IFT Press, p. 463-474, 2008.

PEREIRA-FILHO, J.; SPILLERE, L. C.; SCHETTINI, C. A. F. **Dinâmica de nutrientes na região portuária do estuário do Rio Itajaí-Açu, SC**. *Atlântica*, Rio Grande, v.25, n.1, p. 11- 20, 2003.

PEREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**. IPH – UFRGS. v.1, p. 20-36. 2004.

PETROBRÁS – INSTITUTO PÓLIS. Relatório regional – litoral sustentável. Diagnóstico urbano socioambiental do município do Guarujá. n.6. 2013. Relatório.

PIVELI, R.P.; KATO, M.T. **Qualidade da água e poluição: aspectos físico-químicos**. 1.ed. São Paulo: ABES, 2006. 285p.

PRISTA, G. Águas marinhas e estuarinas: métodos de amostragem e armazenamento para nutrientes. **Grupo de Investigação em Recursos Marinhos (GIRM)**. Peniche (Portugal), v.4, p. 69-75, 2012.

REZENDE, C. E.; LACERDA, L. D.; OVALLE, A. R. C.; SILVA, L. F. F. Dial organic carbon fluctuations in a mangrove tidal creek in Sepetiba bay, Southeast Brazil. **Braz. J. Biol.** v. 67, p. 673-680, 2007.

SAVAGE, C. Tracing the influence of sewage nitrogen in a coastal ecosystem using stable nitrogen isotopes. **Ambio: A Journal of the Human Environment**. v. 34, p. 145-150, 2005.

SCHMIEGELOW, J. M. M. **Manguezais no sistema estuarino de Santos (SP): Estrutura e produção de serapilheira**. São Paulo: USP. Tese de doutorado - Instituto oceanográfico-USP, São Paulo, 2009.

SCARLATO, F. C.; PONTIN, J. A. **Do nicho ao lixo**. 18.ed. São Paulo: Atual, 2009. 128p.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Manguezal: Ecosistema entre a terra e o mar, São Paulo: **Caribbean Ecological Research**. p. 64, 1995.

SCHMIDT, L.; SLEKERS, O. SCHMID, M.; BOCK, E.; FUERST; KUENEN J. G.; JETTEN, M. S. M.; STROUS, M. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. **FEMS Microbiology Reviews**. v. 27, p. 481-492, 2003.

SILVA, M. A. M. **Biogeoquímica de nutrientes inorgânicos dissolvidos e biomassa fitoplanctônica no estuário do rio cachoeira, Ilhéus – BA**. Bahia: UESC, 123 p. Dissertação em Sistemas Aquáticos Tropicais, Ilhéus, 2007.

SOUZA, P. A.; MELLO W. Z; MALDONADO, J. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v.29, p. 471-476, 2006.

SUTTI, B. O.; CHIARATTI, B. M.; SCHMIEGELOW, J. M. M.; GUIMARÃES, L. L.; BORGES, R. P. Caracterização da qualidade das águas superficiais do rio Crumaú, principal área de drenagem da ilha de Santo Amaro para o canal de Bertioaga, litoral central de São Paulo. **Unisanta BioScience**. v.1, p. 65-70, 2012.

STRICKLAND, J. D. H.; PARSONS, T. R. **A practical handbook of seawater analyses**. Bull. Fish. Res. Board. Can., Ottawa, 1968. p. 311.

STROUS, M.; FUERST, J. A.; KRAMER, E. H. M.; LOGEMANN, S.; MUYZER, G.; VAN DE PAS-SCHOOMEN, K. T.; WEBB, R.; KUENEN, J. G.; JETTEN, M. S. M. Missing lithotroph identified as new Planctomycete. **Nature**, v. 400, p. 446-449, 1999.

STUMM, W. (Ed.). **Chemical processes in lakes**. New York: John Wiley. (Environmental Science and Technology). 1985. 435 p.

TANG, C.; ZHENG, P.; WANG, C.; MAHMOOD, Q. Suppression of anaerobic ammonium oxidizers under high organic content in high-rate Anammox UASB reactor. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1762-1768, 2010.

THABLE, T. **Turnover of nitrogen compounds in the constructed wetland Othfresen**. Hessen: Universidade de Kassel. Tese de Doutorado, Kassel, 1984.

TROEH, F. R.; THOMPSON, L. M. **Solos e fertilidade do solo**. 6.ed. Trad. D.D. Neto e D.N. Manuella. São Paulo: Organização Andrei Editora Ltda, 2007. p. 718.

WINSTANLEY, D. **Nitrogen Cycles Project**. 2003. Disponível em: <<http://www.sws.uiuc.edu/nitro/> Acesso em: 03 jul 2013.

WOLANSKI, E, MAZDA, Y., RIDD, P. Mangrove Hydrodynamics, In: ROBERTSON, A. I. & ALONGI, D. M. **Tropical Mangrove Ecosystems**. Coastal and Estuarine Studies 41, American Geophysical Union, Washington. 1992.

VANNUCCI, M. **Os manguezais e Nós**: Uma síntese de percepção. 2 ed. São Paulo: EDUSP, 1999. p. 276.

ZUUR, A.F.; IENO, E.N.; SMITH, G.M. **Analysing ecological data. Statistics for biologists and health series**. Springer Science, New York, 2007, p. 672.

## APÊNDICE

Tabela I. Valores dos parâmetros determinados em laboratório (Sólidos em água, amônia, *E. Coli*, pH e NID) e os valores obtidos em campo no momento da amostragem (OD, Temp. e Sal.).

	SÓLIDOS EM ÁGUA			AMÔNIA NH <sub>3</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	NUTRIENTES INORGÂNICOS DISSOLVIDOS (NID)					<i>E. COLI</i> (UFC/ 100 ml)	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS			
	ST (mg.L <sup>-1</sup> )	FI (mg.L <sup>-1</sup> )	FO (mg.L <sup>-1</sup> )		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SiO <sub>2</sub>		OD (mg.L <sup>-1</sup> )	pH	Sal	Temp. °C
ME1	13,66	11,44	2,23	0,8	0,014	0,000001	0,576	0,599	4,976	20	7,1	7,46	23	28,2
ME2	13,26	10,93	2,33	0,8	0,013	0,000097	0,411	0,626	4,035	10	7,1	7,41	23	28,2
ME3	13,42	11,13	2,29	0,75	0,012	0,000001	0,509	0,493	3,618	0	7,1	7,37	23	28,2
ME1	14,57	11,43	3,14	0,63	0,004	0,000636	3,001	0,865	5,017	610	4,8	7,1	15	26,1
ME2	14,87	11,56	3,32	0,63	0,004	0,000636	3,407	0,892	4,611	590	4,8	6,8	15	26,1
ME3	15,18	11,68	3,49	0,64	0,004	0,000582	3,411	0,865	4,661	480	4,8	7	15	26,1
MV1	14,03	11,52	2,52	0,8	0,015	0,004065	0,485	0,414	3,529	0	6,2	7,6	25	26,9
MV2	14,86	12,31	2,55	0,5	0,01	0,004065	0,578	0,308	4,530	0	6,2	7,57	25	26,9
MV3	14,56	12,02	2,54	0,25	0,005	0,004549	0,514	0,414	3,212	0	6,2	7,56	25	26,9
MV1	16,14	12,92	3,22	0,61	0,003	0,007909	3,253	0,602	4,021	30	4,6	6,88	13	25,7
MV2	16,1	12,84	3,27	0,58	0,003	0,007000	3,100	0,549	4,451	40	4,6	7,38	13	25,7
MV3	16,34	13,04	3,30	0,57	0,003	0,006545	3,348	0,654	4,242	70	4,6	7,2	13	25,7
CM1	12,93	10,67	2,26	9,05	0,05	<LD	0,450	2,509	9,773	2030	3,3	7,04	12	28,1
CM2	13,15	10,85	2,30	9,6	0,06	<LD	0,450	3,225	10,080	2220	3,3	7,02	12	28,1
CM3	12,7	10,37	2,33	9,25	0,05	<LD	0,476	2,509	9,278	2500	3,3	7	12	28,1
CM1	10,89	8,458	2,43	8,93	0,02	<LD	2,196	1,103	7,932	14690	2,7	6,5	5	26,0
CM2	10,91	8,372	2,54	9,45	0,02	<LD	2,358	1,129	7,859	14280	2,7	6,45	5	26,0
CM3	11,02	8,412	2,60	9,1	0,02	<LD	2,439	1,129	7,551	14560	2,7	6,44	5	26,0
CE1	3,736	3,102	0,63	0,45	0,01	0,01471	0,589	2,727	4,101	0	6,9	7,54	25	28,0
CE2	3,69	2,988	0,70	0,8	0,02	0,01761	0,510	2,828	4,064	0	6,9	7,58	25	28,0
CE3	3,902	3,176	0,73	0,9	0,03	0,01713	0,422	1,130	5,056	10	6,9	7,71	25	28,0
CE1	4,612	3,414	1,20	0,32	<LD	0,00246	2,171	0,918	6,050	470	3,6	7,31	10	25,2
CE2	4,652	3,39	1,26	0,67	0,01	0,00291	2,004	0,971	6,124	490	3,6	7,25	10	25,2
CE3	4,75	3,414	1,34	0,77	0,01	<LD	1,871	0,997	6,260	580	3,6	7,28	10	25,2
CV1	11,67	9,952	1,72	0,65	0,02	0,006	<LD	0,971	2,826	30	4,1	7,45	22	27,8
CV2	11,61	9,818	1,79	0,75	0,02	0,00568	<LD	0,838	2,945	20	4,1	7,47	22	27,8
CV3	11,85	10,07	1,78	0,5	0,02	0,0089	<LD	0,467	3,658	10	4,1	7,72	22	27,8
CV1	12,68	10,08	2,59	0,53	<LD	0,007	2,694	0,681	5,374	1480	2,8	7,2	9	24,8
CV2	12,82	10,04	2,78	0,56	<LD	0,00609	2,622	0,760	5,546	1620	2,8	7,15	9	24,8
CV3	12,92	10,09	2,83	0,49	<LD	0,00609	2,622	0,918	5,755	1690	2,8	7,23	9	24,8

## LEGENDA

Período Seco	Período Chuvoso	<LD: abaixo do limite de detecção do método	
ME = MARATUÃ ENCHENTE	MV = MARATUÃ VAZANTE		
CE = CRUMAÚ ENCHENTE	CV = CRUMAÚ VAZANTE	CM = CRUMAÚ (região à montante)	
ST = SÓLIDOS TOTAIS	FI = FRAÇÃO INORGÂNICA	FO = FRAÇÃO ORGÂNICA	
NH <sub>3</sub> = AMÔNIA	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> = AMÔNIO	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> = NITRITO	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> = NITRATO
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> = ORTOFOSFATO	SiO <sub>2</sub> = SILICATO		
<i>E. COLI</i> = <i>ESCHERICHIA COLI</i>		Sal = SALINIDADE	pH = POTENCIAL HIDROGENIÔNICO
		OD = OXIGÊNIO DISSOLVIDO	TEMP. = TEMPERATURA

## ANEXOS

## ANEXO A – Parâmetros obtidos em solos de mangue no Rio Crumaú

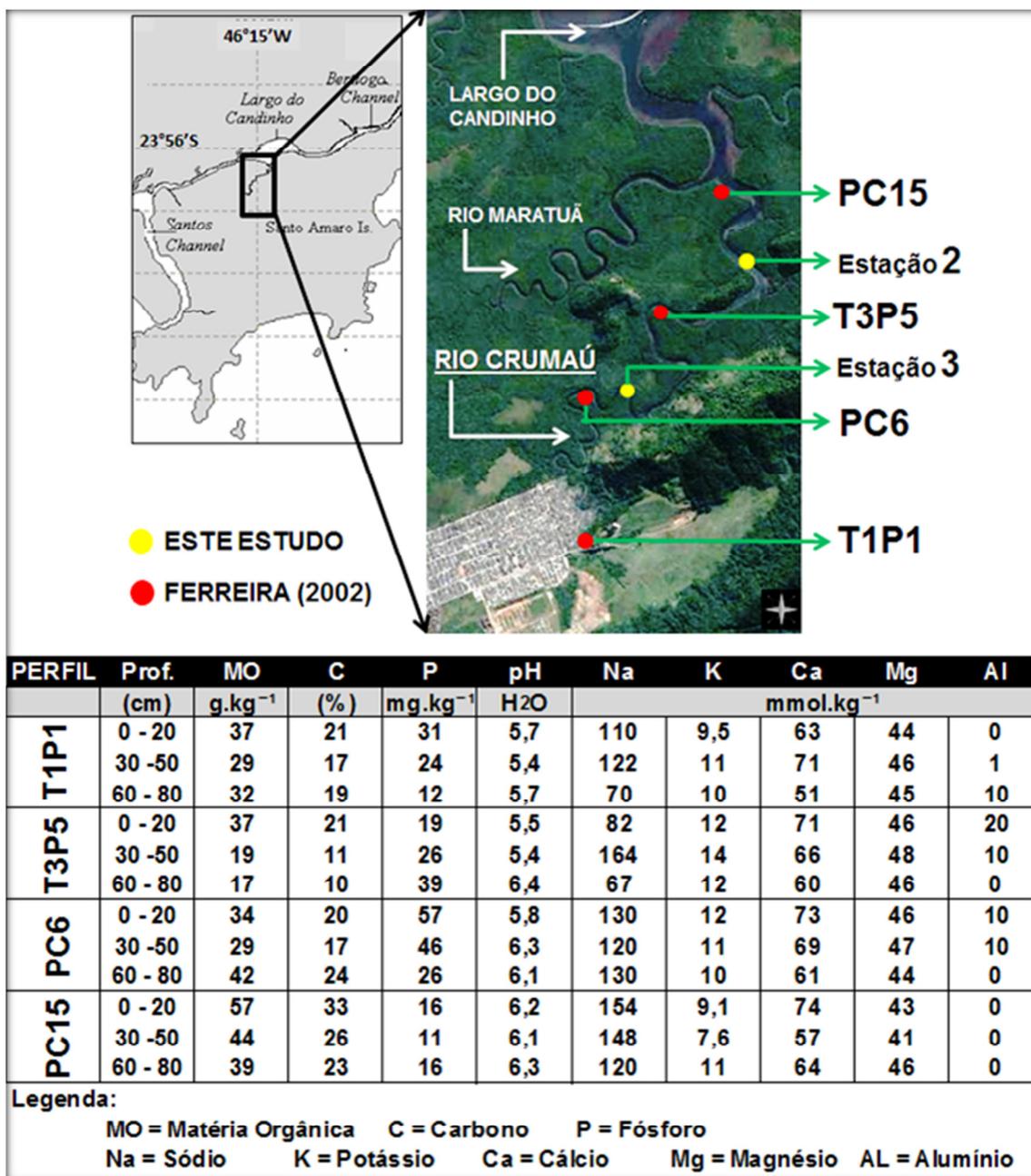


Figura I. Acima, imagem destacando as locais aproximados dos perfis no solo de mangue realizado por Ferreira (2002), bem como os locais das estações oceanográficas, 2 e 3, definidas neste estudo. Abaixo, valores de parâmetros quantificados de perfis em solos de mangue ao longo do Rio Crumaú. Fonte: adaptado de Ferreira (2002).

## ANEXO B – Qualidade da água do Rio Mogi (Cubatão-SP).

Tabela I. Resultados da qualidade da água do rio Mogi (adaptado de Cetesb 2010).

Local – Rio Mogi – Ponte da Rodovia Piaçaguera-Guarujá, que liga Cubatão a Guarujá (SP)						
Cod.: 00SP07283MOGI02800		CLASSE 2			ANO 2009	
<u>Parâmetros de Campo</u>		Data	10/02/2009	20/08/2009	14/12/2009	
		Hora	08h35	09h45	09h42	
		Coloração	Verde	Verde	Amarela	
		Chuva <sup>1</sup>	Não	Sim	Sim	
		Temp. Água (°C)	25	21	20	
		Temp. Ar (°C)	32	24	27	
<b>Parâmetro Químico</b>	<b>Unid.</b>	<b>Padrão Conama</b>				
pH	U.pH	entre	6 e 9	6,2	*5,9	6,5
Oxigênio dissolvido	mg.L <sup>-1</sup>	Min.	5	7,28	6,87	8,20
N-amoniaco <sup>2</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	Max.	3,7	*9,09	*4,53	*3,71
Nitrato	mg.L <sup>-1</sup>	Max.	10	7,76	4,75	4,42
Nitrito	mg.L <sup>-1</sup>	Max.	1	0,19	0,04	0,202
Fósforo Total	mg.L <sup>-1</sup>	Max.	0,1	*1,1	*0,66	*0,34
Cod.: 00SP07283MOGI02800		CLASSE 2			ANO 2008	
<u>Parâmetros de Campo</u>		Data	19/02/2008	22/04/2008	11/06/2009	
		Hora	10h30	10h00	09h40	
		Coloração	Verde	Verde	Verde	
		Chuva <sup>1</sup>	Não	Sim	Não	
		Temp. Água (°C)	25	22	20	
		Temp. Ar (°C)	29	29	24	
<b>Parâmetro Químico</b>	<b>Unid.</b>	<b>Padrão Conama</b>				
pH	U.pH	entre	6 e 9	*5,67	6,40	*4,7
Oxigênio dissolvido	mg.L <sup>-1</sup>	Min.	5	6,54	6,9	5,8
N-amoniaco <sup>2</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	Max.	3,7	*30	*11	*12,5
Nitrato	mg.L <sup>-1</sup>	Max.	10	4,49	9,43	4,37
Nitrito	mg.L <sup>-1</sup>	Max.	1	0,016	0,134	0,015
Fósforo Total	mg.L <sup>-1</sup>	Max.	0,1	*1,8	*3,3	*2,55
Cod.: 00SP07283MOGI02800		CLASSE 2			ANO 2007	
<u>Parâmetros de Campo</u>		Data	22/08/2007	17/10/2007	12/12/2007	
		Hora	10h00	09h30	10h12	
		Coloração	Verde	Verde	Amarela	
		Chuva <sup>1</sup>	Não	Sim	Sim	
		Temp. Água (°C)	19	23	24	
		Temp. Ar (°C)	25	26	26	
<b>Parâmetro Químico</b>	<b>Unid.</b>	<b>Padrão Conama</b>				
pH	U.pH	entre	6 e 9	6,30	6,60	*4,3
Oxigênio dissolvido	mg.L <sup>-1</sup>	Min.	5	4,1	5,6	7,5
N-amoniaco <sup>2</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	Max.	3,7	*11,7	*6,12	*7,8
Nitrato	mg.L <sup>-1</sup>	Max.	10	6,14	6,39	4,71
Nitrito	mg.L <sup>-1</sup>	Max.	1	0,066	0,048	0,065
Fósforo Total	mg.L <sup>-1</sup>	Max.	0,1	*1,89	*1,2	*1,3

Nota: (\*) Não atendimento aos padrões de qualidade da Resolução CONAMA 357/05; (1) precipitação nas últimas 24 horas; (2) N-amoniaco para pH ≤ 7,5: Valor limite de 3,7mg.L<sup>-1</sup>.

