



AVALIAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO E SUAS RELAÇÕES COM PARÂMETROS ABIÓTICOS E BIÓTICOS NA REGIÃO DE CANANÉIA - IGUAPE – SP

Gabriela Zuleide Correia Albuquerque⁽¹⁾

Licenciada em química

Glaucia Bueno Benedetti Berbel⁽²⁾

Professora Doutora em Ciências

Elisabete de Santis Braga⁽³⁾

Professora titular do instituto oceanográfico da USP

Endereço⁽¹⁾: R. Pedro Vicente, 625 – Canindé – São Paulo – São Paulo - CEP: 01109-010 - Brasil - Tel: +55 (11) 98714 5470 - e-mail: gabrielazc.albuquerque@gmail.com

RESUMO

A interação entre as águas doces e salinas ocorrem em ambientes denominados estuários, gerando um ambiente com características próprias. O Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia Iguape está localizado no litoral sul do estado de São Paulo sofrendo fortes influências antrópicas, afetando o equilíbrio ecológico e econômico da região. Para uma caracterização do ambiente em termos de matéria orgânica, optou-se por estudar a distribuição espacial e sazonal do carbono. Neste estudo foram analisados o carbono orgânico dissolvido (COD), relacionando-o com parâmetros físico químicos como pH, temperatura, salinidade, turbidez, MPS, clorofila a e quantidade de MOPS. Para avaliar a variação do COD, foi realizada a análise da variação diária, maré de 13h, em uma estação fixa na porção sul do estuário, e análises espaciais e sazonais, coletas em agosto de 2014 e em maio de 2015, na porção norte do Complexo Estuarino Lagunar Cananéia-Iguape. Na variação diária o COD apresentou variação entre 0,57 e 4,03 mg L-1. Em 2014 o COD variou entre 0,46 e 1,35 mg L-1, apresentando diferenças entre as estações de rio e as estuarinas. Em 2015 o COD apresentou variação entre 0,50 e 1,61 mg L-1 não apresentando variação espacial significativa.

PALAVRAS-CHAVE: Carbono orgânico, estuário, Cananéia.

INTRODUÇÃO

Um estuário pode ser definido de várias maneiras. Uma das definições mais utilizadas é a oferecida por Cameron e Pritchard (1963): “Estuários são corpos de água costeiros semifechados que têm uma ligação livre com o mar e nos quais a água do mar se dilui, de forma mensurável, com água doce proveniente da drenagem terrestre”.

Em escala global, os estuários são importantes, pois são conhecidos como filtros de material dissolvido e particulado para os oceanos. São ambientes de grande atividade biológica, onde diversas espécies habitam a região ou a usam para reprodução. O ser humano também se beneficia dos estuários, como fonte de alimento e moradia. Devido à atividade antrópica, os estuários podem, ou não, reter poluentes, que chegam até ele através de despejo direto ou provenientes dos rios alterando seriamente o ecossistema.

Devido à influência do continente, os estuários recebem aportes de matéria orgânica e inorgânica, tendo como consequência alta atividade biológica, sendo essa controlada por fatores como temperatura, penetração da luz, disponibilidade de nutrientes, entre outros (ASTON, 1978). Entretanto, muitos estuários apresentam contribuição antropogênica como esgoto doméstico e derivados orgânicos industriais, o que pode afetar o ciclo do carbono.

Os dados de composição e remoção da matéria orgânica (MO) dissolvida no mar também podem ser aplicados aos estuários (ASTON, 1978). A matéria orgânica presente nos oceanos representa apenas 0,01% da quantidade de sais totais, porém esta faz parte da base energética e nutricional para micro e macro organismos (MILLERO, 2006). As principais fontes de matéria orgânica para os oceanos, assim como para os estuários, podem ser externas ou internas.

As principais entradas alóctones são de rios (detritos de plantas e animais terrestres, assim como excretas, e plâncton de água doce e marinho (fitoplâncton, zooplâncton, bacterioplâncton, virioplancton, além do despejo de esgoto) e de fontes de origem continental como material húmico). Também há a contribuição da atmosfera, onde a entrada se dá

através da interface água-ar e da precipitação, exemplos dessa contribuição são poluentes como o DDT, pesticida a base de cloro, e os compostos do grupo de bifenis policlorados (PCB's).

As fontes autóctones tipicamente incluem plâncton, micro e macroalgas, vegetação aquática do estuário, produção secundária (peixes, animais bentônicos, zooplâncton). Ressuspensão e fluxo difusivo dos sedimentos também são fontes consideráveis de MO (BIANCHI, 2007).

Redfield et al (1963) chegou à conclusão que a proporção atômica C, N e P = 106: 16: 1 no fitoplâncton marinho. A partir dessa afirmação podemos sugerir que a quantidade de produção primária é limitada pela quantidade de nutrientes (in BIANCHI, 2007).

A matéria orgânica dissolvida (MOD) é uma mistura extremamente complexa e diluída onde apenas 10 a 20% dos componentes foram completamente caracterizados. Carbono Orgânico Dissolvido (COD), Fósforo Orgânico Dissolvido (POD) e Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOD) são medidas padrão para sua caracterização (MILLERO, 2006).

O carbono orgânico dissolvido equivale a cerca de 50% da matéria orgânica dissolvida e da mesma forma carbono orgânico particulado é cerca de 50% da matéria orgânica particulada (MILLERO, 2006).

Estudos publicados das variações sazonais do material orgânico dissolvido não são tão frequentes, mas quase sem exceções eles sugerem que a MOD aumenta como uma consequência do "bloom" fitoplanctônico. Os dados de variação temporal do conteúdo da MOD da água do mar sugere que o aumento observado provavelmente é consequência da decomposição do plâncton após um "bloom" ao invés da produção durante o "bloom" (WILLIAMS, 1978).

O aumento da carga de nutrientes antropogênicos é responsável no crescimento desordenado de microalgas tendo como consequência a eutrofização das águas.

Existe uma importante relação entre a MOD o OD e o pH, onde a quantidade de OD está diretamente ligada a salinidade e a temperatura da água, como pode ser observado através da lei de Henry, mas também pode ser afetado pela quantidade de MO, pois a decomposição da MO consome O₂, dessa forma quanto mais MO maior a taxa de degradação dessa e consequentemente menos OD. Pode haver acúmulo de MO devido à falta de O₂.

Generalizando a matéria orgânica pela proporção de Redfield tem-se a seguinte equação, representando a respiração (REDFIELD E KETCHUM in BIANCHI, 2007):



Águas estuarinas tendem a ter uma concentração de COD maior que a de águas doces e menor que a de águas salgadas. O carbono orgânico dissolvido pode influenciar as concentrações de substâncias inorgânicas na água do mar e vice-versa. (ASTON, 1978).

Devido à influência da água salgada, ocorre o processo de floculação resultante da mistura de águas salinas e águas doces. Substâncias húmicas são os principais constituintes do COD de rios e consiste em colóides hidrofílicos. As águas continentais podem introduzir COD antropogênico nos estuários como resultado da poluição, como petróleo no mar e pesticidas nos rios (ASTON, 1978).

O carbono é o principal componente da matéria orgânica e sua medida é de primordial importância. As primeiras análises do conteúdo de carbono orgânico dissolvido na água do mar basearam-se na oxidação da via úmida da água do mar originalmente usando dicromato ácido (KROGH, 1934; DURMA, 1961 apud ASTON, 1978). Posteriormente, utilizou-se o método do ácido peroxidodissulfúrico (H₂O₈S₂) (MENZEL E VACCARO, 1964 apud ASTON, 1978). Atualmente, para a determinação do COD e COP, o método utilizado é o da combustão catalítica, que consiste em linhas gerais na combustão da água ou do material particulado, através do catalisador de platina a 850oC, transformando a matéria orgânica em CO₂, sendo detectado por infravermelho próximo.

O COD pode apresentar, em oceano aberto, concentrações de 0,5 a 1,0 mg L⁻¹, em estuários não impactados, de 1,0 a 5,0 mg L⁻¹ e, em rios, de 1,0 a 20,0 mg L⁻¹ (ASTON, 1978; BRAGA, 2007).

A importância de se determinar o COD está relacionada ao fato de que o carbono é o principal componente da matéria orgânica e sua medida é de primordial importância e assim entender com mais detalhe o ciclo do carbono.

Além disso, a determinação de COD auxilia na melhor compreensão do ciclo dos nutrientes orgânicos e inorgânicos (nitrogênio e fósforo orgânicos e inorgânicos). No que se refere a influência antrópica, é importante mensurar a concentração de carbono orgânico em ambientes aquáticos para tomar providências necessárias para remediação do ambiente impactado.

O complexo estuarino lagunar de Cananéia-Iguape está localizado no litoral sul do estado de São Paulo, na região administrativa de Registro. O município pertence ao Vale do Ribeira, conhecido por sua biodiversidade natural, mas também por seu baixo desenvolvimento econômico. (AGOSTINHO, 2015)

O Complexo Estuarino – Lagunar Cananéia- Iguape é composto pelo rio Ribeira de Iguape, mar pequeno, Ilha de Cananéia, Ilha Comprida e Ilha do Cardoso, sendo dividido nas porções norte (Iguape) e sul (Cananéia). A porção norte é mais influenciada pelo Rio Ribeira que carrega materiais como nutrientes oriundos de atividades agrícolas e agrotóxicos da agricultura local, material em suspensão e resíduos antrópicos como os de mineração e efluentes domésticos e industriais (AGOSTINHO, 2015).

Atualmente as principais culturas da região são da bananicultura, onde o uso de adubos, fertilizantes, pesticidas e herbicidas acarretam na poluição dos corpos hídricos da região. A descarga do Rio Ribeira transporta parte desse material para o estuário de Cananéia Iguape (AGOSTINHO, 2015).

OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

Os estuários são ecossistemas com umas das maiores diversidades biológicas. Devido à grande diversidade é muito explorado comercialmente como fonte de peixes e mariscos.

A alteração do curso do rio Ribeira de Iguape através da abertura do Valo Grande modificou as propriedades físico-químicas da água do estuário de Cananéia-Iguape, com grandes aportes de material em suspensão, influenciando nas concentrações de nutrientes e, como consequência, na produção primária. À medida que se afasta do rio, o teor de material em suspensão diminui, assim como a turbidez e a concentração de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), concentrações essas importantes para o entendimento do ciclo biogeoquímico do carbono.

Um melhor entendimento dos processos biogeoquímicos desses sistemas é necessário para uma melhor gestão desses sistemas únicos.

O objetivo deste trabalho é avaliar a distribuição espacial e sazonal do carbono orgânico dissolvido (COD) e suas relações com as variáveis físico-químicas como salinidade, temperatura e outras variáveis descritas nesse trabalho, para o melhor entendimento do ciclo biogeoquímico do carbono no âmbito acadêmico e nas futuras ações em um sistema tão importante no âmbito da gestão ambiental.

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostragem para estudo de vários parâmetros ambientais foi realizada em um ciclo de maré de 13h. Foram coletadas amostras de água do Mar de Cananéia, em uma estação fixa em frente ao Morrete (25°01'896" S 47°54'898" O) no dia 24 de abril de 2016, entre as 7h20 e as 17h30, e no dia 26 de abril de 2016 das 7h30 às 13h20.

As amostras coletadas para a análise de variação sazonal foram cedidas pelo projeto, em agosto de 2014 e maio de 2015. As amostras analisadas foram coletas em estações do Rio Iguape, dentro do canal do valo grande e na porção norte do estuário de Cananéia, representadas na Figura 1.

Tanto para as análises de do ciclo de maré quanto para as análises de variação sazonal foram utilizados os mesmos procedimentos amostrais e experimentais dos parâmetros físico-químicos.

As coletas foram realizadas com a garrafa de Nansen para medidas de oxigênio dissolvido (OD) e pH, com a garrafa van Dorn para material particulado em suspensão (MPS), salinidade, clorofila a, feoftina e COD. As medidas de transparência da água foram feitas com um disco de Secchi e a turbidez com um turbidímetro portátil HACH P1000. E a temperatura foi lida em termômetros acoplados à garrafa de Nansen.

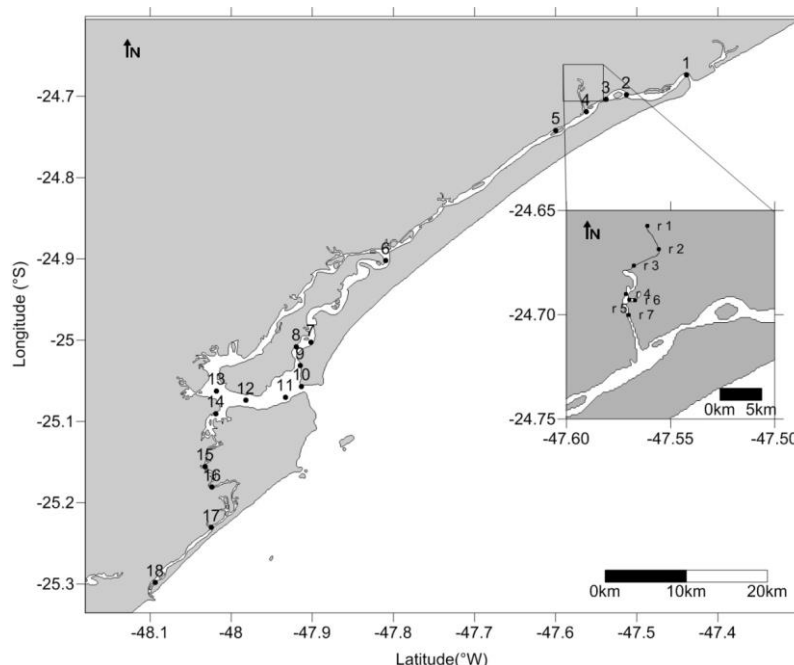


Figura 1 - Estações de coleta do Valo Grande

Os valores de temperatura foram observados in situ. Os termômetros utilizados estavam acoplados na garrafa de Nansen. Foram utilizados dois termômetros, sendo o termômetro principal de reversão, com precisão de ± 0.01 , e protegido e outro termômetro comum como auxiliar, com precisão de ± 0.01 .

As amostras para salinidade foram armazenadas em frascos de vidro âmbar com tampa. Durante o preenchimento do frasco, tomou-se o cuidado de formar uma superfície côncava no topo. Para a análise foi utilizado o método indutivo, através de um salinômetro (Beckman Industrial RS10). O funcionamento do salinômetro é baseado na ponte de Wheatstone e deve inicialmente ser calibrado com padrão de água do mar de salinidade conhecida. A precisão do método é de 0,5 %. Utiliza-se a água do mar padrão da “International Oceanographic Tables”, UNESCO, 1966, para calcular os valores de salinidade.

As amostras destinadas a análise de oxigênio dissolvido foram armazenadas em frasco de vidro esmerilhado âmbar com colarinho e tampa mergulhadora evitando formação de bolhas, com volume calibrado previamente. Ainda na embarcação foi adicionado 1mL do reagente $MnCl_2$ e 1mL de solução de KI/KOH e os frascos foram armazenados ao abrigo da luz. A determinação da concentração de oxigênio dissolvido nas amostras foi realizada segundo o método de Winkler (1888), seguindo a recomendação descrita em Grasshoff et al. (1983).

A porcentagem de saturação de oxigênio foi calculada com base nos valores in situ e valores teóricos seguindo as recomendações para cálculo de AMINOT & CHAUSSEPIED (1983). Precisão do processo ± 0.02 %

As amostras para análise de pH foram coletadas sem formação de bolhas com uso de desmamador em frasco borolilicato com tampa esmerilhada. Os fracos foram armazenados ao abrigo da luz. A leitura do pH foi realizada a partir do método descrito por Grasshoff (1976), utilizando um pHmetro eletrônico. As correções foram feitas posteriormente às medidas, seguindo as recomendações para cálculo de AMINOT & CHAUSSEPIED (1983). Precisão do aparelho ± 0.01 .

As amostras destinadas a medida de material particulado foram armazenadas em frascos plásticos de 2 L. Os frascos ficaram sobre refrigeração, 4°C, de forma a desacelerar o metabolismo dos organismos, para posterior análise em laboratório. As amostras foram filtradas a vácuo em filtros de 0,45 μm de fibra de vidro da Whatman previamente pesados e calcinados. Os filtros foram resfriados a -20°C e transportados ao laboratório. Os filtros foram aquecidos a 60°C em uma estufa e medidos em balança analítica com precisão de $\pm 0,0005$ g. Para a determinação da quantidade de matéria orgânica nessa fração, os filtros foram calcinados a 450°C por quatro horas e meia para a queima de todo material orgânico e sua massa medida novamente, e o peso após a calcinação subtraído do peso anterior indica o peso da matéria orgânica. As análises seguiram as recomendações de Strickland & Parsons (1968).

As amostras de clorofila a foram armazenadas em frascos plásticos de 2 L. Os frascos ficaram sobre refrigeração, de forma a desacelerar o metabolismo dos organismos, para posterior análise em laboratório. Para a análise da clorofila a, filtra-se, em filtro de fibra de vidro 0,45 μ m da whatman, um volume determinado de água, geralmente cerca de 2 L, o mesmo procedimento para o material em suspensão. Após a filtração, os filtros são armazenados em envelopes e congelados a -20°C para a análise posterior. Os filtros armazenados foram macerados em 10 mL de acetona 90% para extrair os pigmentos, em tubos de ensaio, e deixados durante 12 a 24 horas em abrigo de luz e sob refrigeração, a 4°C, para serem posteriormente centrifugados por 10 minutos a 2500 rpm. Para determinar a concentração de clorofila foi utilizado o espectrofotômetro Evolution 201 da marca Thermo Scientific. Utilizaram-se cubetas de vidro com 5 cm de caminho óptico, foram medidas as absorbâncias em 9 comprimentos de onda entre 750 nm a 480 nm. Para o cálculo da clorofila a foram usadas as leituras em comprimentos 665 nm e 664 nm. Para feofitina a, após a leitura da clorofila a, adicionou-se 2 gotas de ácido clorídrico 10% e foram realizadas leituras de absorbância na faixa de 750 e 665 nm. As análises seguiram as recomendações de Strickland & Parsons (1968).

As amostras destinadas ao COD foram coletadas com garrafas Van Dorn e armazenadas em garrafas plásticas de 2 L resfriadas a 4°C. Para a análise foi realizada a filtração da água e o filtrado, com filtros de 0,45 μ m da whatman, armazenado em frascos de vidro, previamente lavados com HCl 1 mol.L⁻¹ e calcinados a 400 oC por 4 horas para remoção de resíduos de carbono, com tampa plástica, também lavada com HCl, e congelados. Após o descongelamento das amostras a elas foi acrescentado 1mL de ácido fosfórico supra puro a 5 %. As análises foram feitas no TOC Analyzer, modelo vario TOC cube da Elementar (SUGIMURA, Y. SUZUKI, Y., 1988). Para a validação do método e da curva analítica, utilizou-se uma amostra de referência da “deep seawater reference water” (DSR, Florida Strait at 700 m, 41- 44 \square M DOC), Florida, Estados Unidos.

Foram utilizadas a correlação multivariada de Pearson para verificar a dependência e a relação entre as variáveis, a análise de variância (ANOVA) com nível de significância menor que 0.05 para verificar se houve ou não diferenças sazonais entre as variáveis de interesse e a plotagem de box plots para a visualizar as diferenças entre máximos e mínimos e os principais valores das variáveis de interesse.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

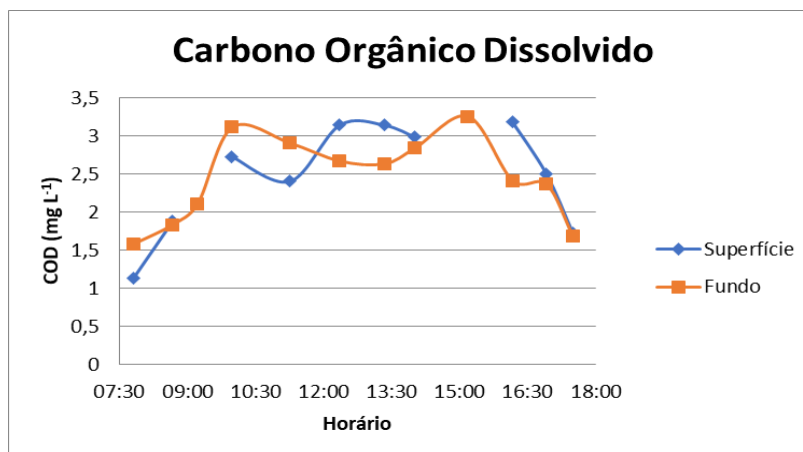


Figura 2 - Distribuição temporal do carbono orgânico dissolvido durante o ciclo de maré do dia 26/04/2016 no estuário de Cananéia.

Na figura 2 observa-se que o carbono orgânico dissolvido (COD) variou entre 1,13 mg.L⁻¹ e 3,18 mg.L⁻¹ na superfície e entre 1,58 mg.L⁻¹ a 3,26 mg.L⁻¹ no fundo. A variação de fundo e de superfície são similares. Os valores mais altos foram durante a maré vazante e também no horário de maior incidência solar, podendo ser relacionado a alta atividade fotossintética, como podemos perceber ao comparar o gráfico do COD com o gráfico de clorofila a.

Na maré vazante ocorre o processo de ressuspensão do material presente no fundo, durante esse processo turbulento pode haver a liberação de COD dos sedimentos, explicando os altos valores de fundo e de superfície na maré vazante, ao meio-dia há a estufa de maré onde ocorre uma pequena diminuição dos valores de COD; em seguida há o começo da maré enchente onde ocorre um pequeno aumento dos valores e em seguida, estes passam a diminuir.

Considerando que o OD apresentou baixos valores no momento de altos valores de clorofila, provavelmente estava ocorrendo elevado processo de decomposição o que aumenta a quantidade de COD.

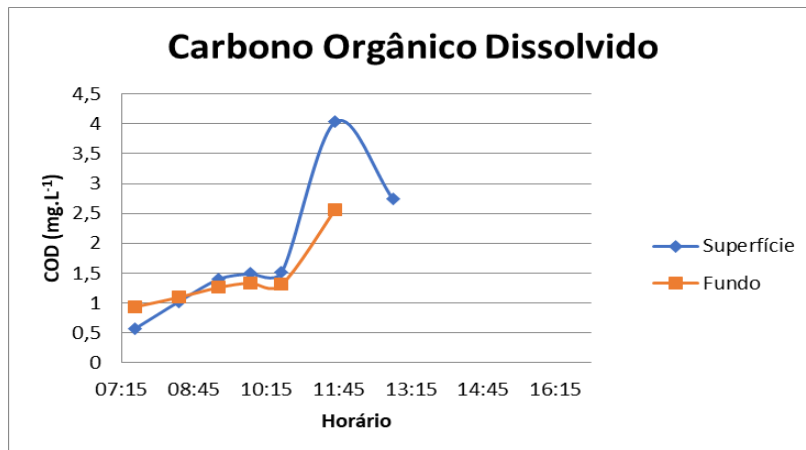


Figura 3 - Distribuição temporal do carbono orgânico dissolvido durante o ciclo de maré do dia 28/04/2016 no estuário de Cananéia.

Por terem sido coletadas menos amostras no dia 26, tem-se apenas metade do dia caracterizado. Dessa forma observa-se na figura 3 que os valores de COD variaram de 0,57 mg.L⁻¹ a 4,03 mg.L⁻¹ na superfície e de 0,94 mg.L⁻¹ a 2,56 mg.L⁻¹ no fundo. Podemos notar que os valores de COD tendem a aumentar com a abaixamento da maré, devido a maior contribuição de águas menos salinas que possuem maior quantidade de COD.

Comparando-se os valores obtidos no dia 26/04 e no dia 28/04 podemos perceber que as temperaturas de superfície e de fundo diminuíram do dia 26 para o dia 28. A salinidade teve uma curva mais parecida com a de maré no dia 26 do que a do dia 28, que teve valores mais constantes. Os valores de OD aumentaram no dia 28, mesmo assim chegou a ter um valor de saturação de 83% na superfície, mas em compensação os outros valores foram todos acima de 90%. Os valores de pH do dia 28 diminuíram na superfície e aumentaram no fundo. Os valores de MPS aumentaram na superfície e aumentaram no fundo. A faixa de variação da MOPS foi parecida nos dois dias, com a diferença que no dia 28 os valores de superfície e de fundo foram semelhantes no mesmo horário, seguindo praticamente a mesma curva durante todo o dia. No dia 26 os valores de superfície e fundo eram diferentes considerando o mesmo horário, onde se cruzaram e inverteram, indicando águas não misturadas, pouco estratificadas. A porcentagem de matéria orgânica do dia 26 teve uma faixa de variação maior. Os valores de clorofila são maiores no dia 26 do que no dia 28, pois no dia 28 o dia foi nublado, e assim com pouca incidência solar, o que dificulta a fotossíntese. O COD do dia 26 no geral teve valores maiores que no dia 28, se considerarmos os mesmos horários de coleta, mesmo que no dia 28 haja um pico maior que no dia 26.

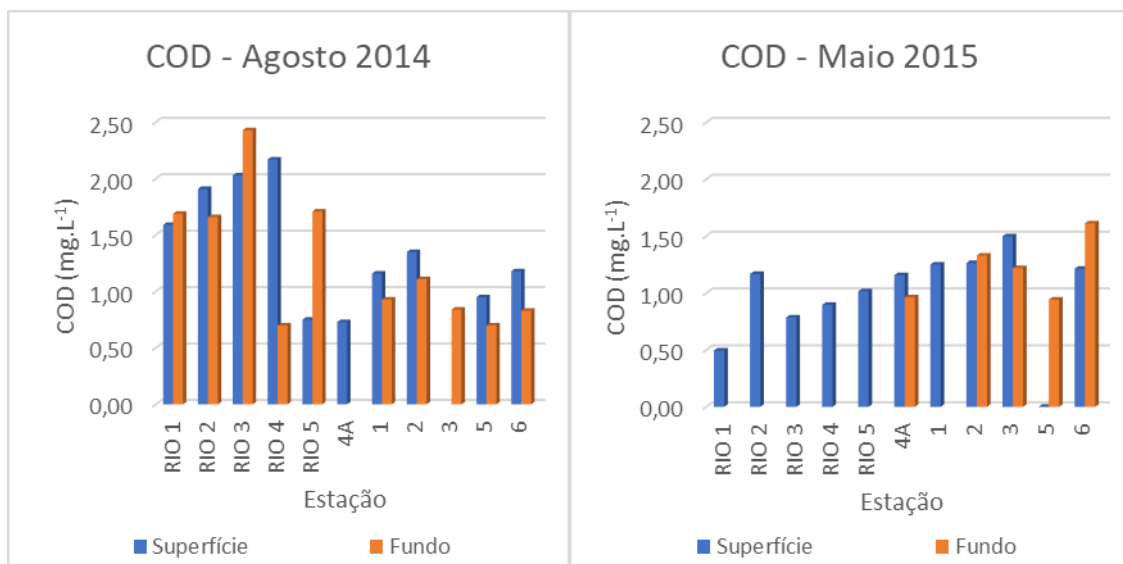


Figura 4 - Distribuição espacial e temporal do COD em agosto de 2014 e maio de 2015.

A figura 4 ilustra que em agosto de 2014 foram encontrados valores de 0,73 mg.L⁻¹ a 2,17 mg.L⁻¹ para superfície e de 0,70 mg.L⁻¹ a 2,43 mg.L⁻¹ para fundo. Sendo os valores de rio maiores que os do estuário. Já em maio de 2015 foram encontrados valores entre 0,49 mg.L⁻¹ e 1,50 mg.L⁻¹ para superfície e entre 0,94 mg.L⁻¹ e 1,61 mg.L⁻¹ para fundo. Nas estações 2 e 6 os valores de fundo são maiores que os de superfície mesmo assim os valores de superfície e fundo são próximos. As estações de rio apresentam valores menores do que as estuarinas.

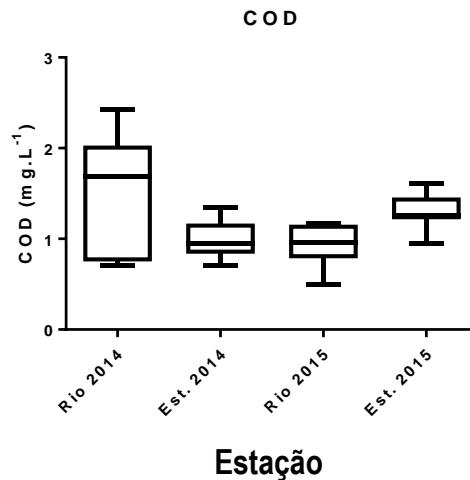


Figura 5 - Box plot da distribuição espacial e temporal do COD.

Aplicando a ANOVA ($p < 0,05$), observa-se, na figura 5, que houve variação sazonal nas estações de rio e não houve nas de estuário. Houve variação espacial entre as estações de rio e estuário em agosto de 2014, e não houve variação espacial significativa em maio de 2015. O COD apresentou maiores variações nas concentrações no rio em 2014 em relação a 2015 (Figura 49). Por outro lado, os teores de COD no estuário foram ligeiramente menores em agosto de 2014 que em maio de 2015.

As águas fluviais de um modo geral apresentam concentração de COD maiores que as águas marinhas, devido as diversas contribuições continentais (CAVALCANTE, 2015), como ácidos húmicos carboidratos, proteínas, entre outros (MILLERO, 2006; WILLIAMS, 1978; BIANCHI, 2007), além da salinidade, pois águas doces tendem a apresentar maiores concentrações de nutrientes, matéria orgânica e outras espécies devido ao efeito de solvatação. Outro fator que pode interferir nos valores do COD são os coloides, pois esses passam pelo filtro de 0,45µm e são originados na decomposição da MO.

Segundo os dados da CIAGRO na região de Registro, em julho de 2014, houveram 16 dias de chuva, totalizando 46,4 mm de precipitação e em agosto de 2014 foram 13 dias de chuva e 53 mm de precipitação. Já em abril de 2015 foram 12 dias de chuva e 75,2 mm de precipitação e em maio de 2015 foram 17 dias de chuva e 137,9 mm de precipitação. Dessa forma é possível observar que a pluviosidade entre julho e agosto de 2014 foi pouco menor que a metade da pluviosidade entre abril e maio de 2015. Com base nos valores de pluviosidade, esperava-se que os valores de MPS e COD fossem maiores em 2015 que em 2014, porém não foi isso o observado, o que aconteceu foi que o MPS não sofreu variações significativas e o COD das estações de rio diminuiu. Como os valores MPS, turbidez e clorofila a não sofreram grandes variações, pode-se dizer que o COD, das estações de rio, sofreu diluição por causa da maior quantidade de água devido a maior pluviosidade. Outros padrões que apresentaram altas correlações foram em agosto de 2014: nas estações de estuário o COD apresentou uma correlação considerável de -0,61 com Secchi. Em maio de 2015 nas estações de rio o COD apresentou correlação positiva de 0,64 com a temperatura e de 0,69 com a MO, e apresentou correlação negativa de -0,97 com o OD, -0,96 com a Saturação de OD. Em maio de 2015 nas estações de estuário o COD apresentou correlação positiva de 0,66 com a feoftina e correlação negativa de -0,63 com o OD. Tanto no estuário quanto no rio, COD pode ser um produto da decomposição da matéria orgânica ou subproduto de reações fotoquímicas de decomposição de ácidos húmicos.

Aplicando o fator de correlação de Pearson, e considerando apenas aqueles com $r > 0,60$, os valores de correlação apresentados entre COD e pH, em agosto de 2014, foram de -0,60 para as estações de rio e de 0,36 para as estações estuarinas, já em maio de 2015 as correlações foram de 0,27 para as estações de rio e de 0,41 para as estações estuarinas. O valor de -0,60 indica que quando o pH aumenta o COD diminui, como o pH de

águas marinhas é mais alto os valores de COD diminuem no sentido rio mar (CAVALCANTE, 2015; BERBEL, 2008). Além disso pode indicar que a matéria orgânica tem origem alóctone, ou seja, tem origem fora do ambiente analisado.

Os valores de correlação apresentados entre COD e salinidade, em agosto de 2014, foram de 0,40 para rio e -0,21 para estuário. Em maio de 2015, os valores foram de -0,32 para rio e -0,37 para estuário. Em todos os casos as correlações tiveram valores baixos, indicando um comportamento não conservativo do COD em relação a salinidade. (CAVALCANTE, 2015)

Os valores de MPS, turbidez, clorofila a e MO em agosto de 2014 nas estações 2 e 3 foram mais altos, e a partir da 4A o COD, MPS e clorofila a vão diminuindo até a estação 6 essa diminuição pode ser devido ao processo de floculação. Onde as águas marinhas apresentam um maior pH e assim maior concentração de íons OH⁻, e as águas fluviais apresentam altas concentrações de Fe³⁺, dessa forma quando águas fluviais e salinas se encontram ocorre a formação do Fe(OH)₃, que nesse ambiente assume uma configuração amorfa com grande superfície de contato e por ter capacidade de adsorver cátions, ânions e substâncias orgânicas gera o processo de floculação, por isso grande quantidade de material orgânico incluindo o COD é retirado das águas e sedimentado antes que esse material alcance águas marinhas causando um decréscimo da concentração de tais materiais no sentido rio-mar. (MILLERO, 2006; CAVALCANTE, 2015; BERBEL, 2008)

A correlação entre COD e clorofila a em 2014 foram de -0,28 para rio e de 0,20 para estuário. Em 2015, as correlações entre COD clorofila a foram de -0,64 para rio e de 0,64 para estuário.

Em 2014, nas estações de rio, a baixa correlação apresentada entre COD e clorofila a, turbidez e MPS podem indicar que o COD ali presente sofre grandes contribuições alóctones terrestres, como detritos de plantas terrestres, material húmico e plâncton de água doce. Em 2015, no rio, há uma correlação negativa do COD com a clorofila, OD ($r = -0,96$) e saturação ($r = -0,96$), entretanto não é devido ao processo de produção primária, e sim podendo estar relacionado com a decomposição de matéria orgânica, a decomposição do fito, aliado à diminuição das concentrações de OD e saturação. (CAVALCANTE, 2015)

No estuário, em agosto de 2014, a não correlação significativa do COD com a clorofila a, MPS e turbidez pode indicar uma maior contribuição alóctone do COD. No estuário, em maio de 2015, a correlação positiva entre clorofila a e COD é devida a clorofila estar principalmente associada com a produção primária e consequentemente à exudação, desta forma a matéria ali formada ao entrar em decomposição da origem a diversos compostos constituintes do COD, que pode ter tanto origem autóctone, quanto alóctone marinha dada a correlação positiva da clorofila a com o pH ($r = 0,57$). (DUAN, 2015; MURREL, 2000; MORA, 2014)

Observa-se de uma maneira geral, que na região dos rios e estuários, possivelmente o processo predominante é a entrada via continente, em relação à concentração de matéria orgânica especificamente o COD, uma vez que a turbidez alta associada aos teores de MPS de rio desfavorece a produção primária, ou seja, a produção de clorofila. Grande parte dessa matéria orgânica é consumida pelos organismos, sendo o COD uma fração refratária, bastante resistente a transformações químicas ou biológicas. (MILLERO, 2006; WILLIAMS, 1978) Todavia, as contribuições podem ser marinhas, devido a entrada da maré, dada a correlação positiva entre a clorofila a e o pH.

A Resolução CONAMA 357/2005 estabelece padrões de qualidade da água. Ao analisar a CONAMA 357/2005 em busca das análises realizadas no presente trabalho organizou-se os dados constantes na Tabela 1 a seguir.

**Tabela 1 – Alguns padrões de qualidade para águas doces, classe 1, e salobras, classe 1, segundo a CONAMA 357/2005.**

	Águas doces		Águas salobras	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Salinidade	0,00	0,5	0,50	30,00
OD (mg.L-1)	6,00	-	5,00	-
pH	6,00	9,00	6,50	8,50
Turbidez (NTU)	-	40	-	-
Clorofila a (mg.m-3)	0,00	10,00	-	-
COT* (mg.L-1)	-	-	3,00	-

* O COT corresponde ao COD, por diferenças de linguagem jurídica em relação a acadêmica.

Nem todas as análises feitas no presente trabalho são classificadas pela CONAMA 357/2005, dessa forma pode-se comparar apenas os dados de salinidade e pH para rio e estuário, turbidez e clorofila a para as estações de rio e COD para as estações estuarinas.

Tabela 2 – Mínimos e máximos das análises realizadas no ciclo de maré do dia 26/04/2016 comparados com a CONAMA 357/2005.

	Mínimo	Máximo	
Salinidade	23,86	33,29	Acima
OD	4,20	5,12	Unidade fora do padrão
pH	7,65	8,05	Normal
COD	1,13	3,26	Normal

No dia 26/04/2016, como visto na tabela 2, a única análise que não está totalmente dentro do padrão é a salinidade, pois devido a variação de maré no início da manhã e no final da tarde há um aumento nos valores de salinidade.

Tabela 3 - Mínimos e máximos das análises realizadas no ciclo de maré do dia 28/04/2016 comparados com a CONAMA 357/2005.

	Mínimo	Máximo	
Salinidade	24,81	32,18	Acima
OD	4,03	5,43	Unidade fora do padrão
pH	7,86	8,08	Normal
COD	0,57	4,04	Acima

No dia 28/04/2016, como visto na tabela 3, o pH está dentro do padrão, a salinidade assim como no dia 26/04/2016 tem influência da maré gerando valores acima do padrão. O COD tem apenas uma análise que está acima do padrão podendo indicar um evento de ressuspensão devido a maré vazante.

Tabela 4 – Mínimos e máximos das análises realizadas em diferentes estações em agosto de 2014 comparados com a CONAMA 357/2005.

	Rio			Estuário		
	Mínimo	Máximo		Mínimo	Máximo	
Salinidade	0,03	1,10	Acima	0,08	16,25	Normal
OD	5,35	5,72	Unidade fora do padrão	5,36	5,86	Unidade fora do padrão
pH	7,34	7,68	Normal	7,62	8,20	Normal
COD	0,7	2,43	Não padronizado	0,7	1,35	Normal

Nota-se na tabela 4 que em agosto de 2014 uma estação caracterizada como de rio apresenta salinidade um pouco acima do valor, sendo esta estação a 4A que está dentro do valo grande sofrendo influência de rio e do estuário. Os valores de OD não podem ser comparados pela diferença de unidades, porém ao analisar a saturação de OD nenhuma foi abaixo de 86,95%, indicando bons valores de OD. Os valores de pH e turbidez do rio estão dentro dos limites, a clorofila *a* da estação 4A deu valores mais altos do que o padrão com valor de 13,74, e a estação Rio 5 está pouco acima com um valor de 10,31. As análises das estações estuarinas estão todas dentro do padrão.

Tabela 5 – Mínimos e máximos das análises realizadas em diferentes estações em maio de 2015 comparados com a CONAMA 357/2005

	Rio			Estuário		
	Mínimo	Máximo		Mínimo	Máximo	
Salinidade	0,03	0,04	Normal	0,03	8,03	Normal
OD	4,85	5,3	Unidade fora do padrão	4,65	4,91	Unidade fora do padrão
pH	6,98	7,06	Normal	6,98	7,46	Normal
COD	0,495	1,168	Não padronizado	0,943	1,613	Normal

Em maio de 2015, como observado na tabela 5, apesar das unidades de OD não serem comparáveis, este apresenta a saturação mínima de 75,43% indicando bons valores de OD, as demais análises de rio e estuário estão dentro do padrão.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na análise do ciclo de maré é possível observar que a temperatura e a clorofila *a* variam de acordo com os horários de maior insolação, entretanto valores como salinidade, COD, saturação do OD e pH sofrem maiores variações de acordo com a maré. No caso do COD, os valores aumentam na enchente e diminuem na vazante. Os demais valores sofrem pequenas variações entre o dia 26/04/2016 e o dia 28/04/2016.

Em relação à variação sazonal, há uma variação espacial entre rio e estuário das variáveis analisadas no presente trabalho, com exceção da temperatura e da turbidez. O COD não apresenta correlação significativa com clorofila *a*, turbidez e MPS, indicando uma maior contribuição alóctone do COD tanto no rio quanto no estuário em 2014.

Em maio de 2015, no rio apenas o OD apresentou variação espacial. O COD presente nas estações de rio apresenta correlação negativa com a clorofila *a*, OD e MPS, e positiva com MOPS, indicando uma maior contribuição alóctone do COD. Entretanto no estuário, o COD apresenta correlação positiva com a clorofila *a* e negativa com o OD, podendo indicar a origem autóctone da matéria orgânica. Entretanto, a clorofila *a* apresentou correlação positiva com pH, podendo indicar origem alóctone marinha, ou seja, a matéria orgânica pode ter origem tanto alóctone quanto autóctone, ou seja, de origem mista.

Os valores de OD, pH, MO e COD apresentam variação entre agosto de 2014 e maio de 2015 nas estações de rio, sendo que os demais parâmetros não apresentam variação significativa. Nas águas estuarinas, os teores de OD, pH e clorofila apresentaram variação entre agosto de 2014 e maio de 2015, os demais parâmetros não apresentam variação significativa nas suas concentrações.

Em relação à comparação dos valores desse estudo com a legislação CONAMA 357/2005, pode-se avaliar que em relação aos parâmetros analisados, ambos os sistemas (fluvial e estuarino) apresentam valores abaixo ou próximos aos limites da lei CONAMA, podendo caracterizar como um sistema em equilíbrio. Entretanto, não se pode dizer como um todo, pois precisaria dos demais parâmetros como fosfato, N-amoniaco, nitrito e nitrato para realizar uma avaliação mais efetiva.



SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Para uma melhor compreensão do ciclo biogeoquímico do carbono, concomitantemente com as análises do carbono orgânico dissolvido, seria de suma importância realizar análises do carbono orgânico particulado e suas relações com fatores bióticos e abióticos da região.
- Continuação do monitoramento semestral do COD e assim compreender melhor se existe um algum tipo de padrão na variação do COD.
- Realizar a análise isotópica do COD, pois dessa forma é possível saber a origem de COD de origem marinha e continental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGOSTINHO, K. L. *Estudo do nitrogênio E do fósforo (N e P) no setor norte do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP) considerando as condições naturais do sistema e a influência dos aportes antrópicos*. Dissertação de mestrado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
2. AMINOT, A. & CHAUSSEPIED, M. 1983. *Manuel des Analyses Chimiques en Milieu Marin*. 1^{ème} édition. CNEXO, BREST CEDEX. 395p.
3. ASTON, S.R. *Estuarine Chemistry*. In: RILEY, J.P.; CHESTER, R. *Chemical Oceanography*. 2ed. v.7. Londres: Academic Press. 1978. Págs. 362-435
4. BERBEL, G. B. B. *Estudo do fósforo sedimentar e de suas especiações químicas em dois sistemas costeiros e Plataforma Continental Sudeste (Brasil) e Baía do Almirantado (região antártica) considerando suas relações biogeoquímicas*. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo, São Paulo,
5. BIANCHI, T.S. *Biogeochemistry of estuaries*. Oxford University Press, 2007. Pags. 3 - 10; 177 – 296; 395 – 435.
6. BROWN, Matthew M.; MULLIGAN, Ryan P.; MILLER, Richard L. *Modeling the transport of freshwater and dissolved organic carbon in the Neuse River Estuary, NC, USA following Hurricane Irene (2011)*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 139, p. 148-158, 2014.
7. CAVALCANTE, M. S. *Transporte de carbono orgânico dissolvido no estuário do rio Jaguaribe sob clima semiárido*. Dissertação de mestrado. Universidade federal do ceara, Fortaleza, 2015.
8. CIIAGRO - *Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas. Gráficos de períodos de chuva*. Disponível em <http://www.ciiagro.sp.gov.br/ciiagroonline/Quadros/QChuvaPeriodo.asp> (Acesso em: 06/06/2017 às 22h30min)
9. CONAMA, *Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005, págs. 58-63* Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 20/09/2016.
10. DUAN, Shuiwang et al. *Dynamics of dissolved organic carbon and total dissolved nitrogen in Maryland's coastal bays*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 164, p. 451-462, 2015.
11. GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M. & KREMELING, K. 1983. *Methods of Seawater Analysis, 2nd ed.* Weinhein, Verlag Chemie. 419p.
12. MILLERO J. F. *Chemical Oceanography* 3 ed. Miami: CRC, 2006. p.342 – 357
13. MORA, A. et al. *Temporal variation and fluxes of dissolved and particulate organic carbon in the Apure, Caura and Orinoco rivers, Venezuela*. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 54, p. 47-56, 2014.



14. PARSONS, T. R. *Particulate Organic Carbon in the Sea*. In: RILEY, J.P.; CHESTER, R. *Chemical Oceanography*. 2ed. v.2. Londres: Academic Press. 1978. p. 365-380.
15. STRICKLAND, J. D. H. & PARSONS, T. R. 1968. *A practical handbook of sea water analysis*. Bulletin of Fisheries Research Board of Canada. . 311p
16. SUGIMURA Y. AND Y. SUZUKI (1988) *A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of nonvolatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample*. *Marine Chemistry* 24. 105-131.
17. VALIELA, I. *Marine Ecological Processes*, 2nd edn. Springer, New York, 1995.
18. WILLIAMS, P. J. B. *Aspects of dissolved organic material in sea water*. In: RILEY, J.P.; CHESTER, R. *Chemical Oceanography*. 2ed. v.2. Londres: Academic Press. 1978. p. 301-363
19. WU, Ying et al. *Biogeochemical behavior of organic carbon in a small tropical river and estuary, Hainan, China*. *Continental Shelf Research*, v. 57, p. 32-43, 2013.