



**Quantificação dos níveis de carbono orgânico dissolvido em águas estuarinas
por espectrofotometria UV-Vis: uma
aplicação em estuários da Baixada Santista – SP**

Aluna: Letícia Prado de Araújo (RA 182050)

Orientador: Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

Co-orientadora: M^a Thaís de Paula Marteleto

RESUMO

O carbono assume um importante papel na dinâmica dos ambientes aquáticos, sendo facilmente transportado em sua forma dissolvida dos rios até os mares. Durante seu ciclo, o carbono passa por diversos processos biogeoquímicos e sofre influência do ambiente estuarino devido a sua intensa dinâmica. Porém, os fatores antrópicos também influenciam em seu ciclo natural, tais como a industrialização, urbanização que poluem e prejudicam o ecossistema marinho. O presente trabalho visou quantificar a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) em águas intersticiais e superficiais estuarinas da Baixada Santista, litoral sul do estado de São Paulo. A determinação dos níveis de COD foi realizada por meio de espectrofotometria UV-Vis (254 nm). Os resultados mostraram elevados níveis de COD em águas intersticiais, com até duas ordens de grandeza acima das águas de superfície. Fontes antrópicas foram relacionadas em ambos os casos. Financiamento CNPq-Universal # 432922/2016-4.

Palavras-chave: *Ciclo do carbono, Águas intersticiais, Estuário de Santos-Cubatão*

INTRODUÇÃO

A importância do carbono orgânico dissolvido (COD) como um parâmetro-chave nos estudos ambientais é bem conhecida. Ele exerce, por exemplo, forte ação na atenuação da radiação UV, influenciando o funcionamento dos ecossistemas aquáticos. Grandes aumentos nas concentrações de COD foram observados em águas de diversos ambientes em todos os continentes nos últimos 40 anos, o que deve interferir no ciclo global do carbono. Devido à magnitude da mudança observada, e as consequências ecológicas e econômicas imprevisíveis, a análise das concentrações de COD em águas naturais tornou-se cada vez mais difundida (PEACOCK *et al.*, 2014).

Em geral, os métodos convencionais de análises de COD (e.g. oxidação) dependem de volumes em mililitros de amostras, o que pode limitar estudos em escala mais detalhada, como, por exemplo, variações de COD em águas intersticiais em colunas de sedimentos em áreas de manguezais. Neste caso, o detalhamento centimétrico do COD no perfil sedimentar contaria com apenas microlitros de água recuperada de poucos centímetros cúbicos de amostra. Gagné (1992) foi um dos pioneiros ao utilizar a detecção ultravioleta de compostos com volumes de amostra de apenas alguns nanolitros. A suposição básica nesta abordagem é que a concentração de COD é proporcional à absorvância em regiões específicas do espectro UV. Esta hipótese pode não ser sempre verdadeira devido à presença de substâncias interferentes, como o nitrato (OGURA & HANYA, 1966), ou porque a composição molecular do COD pode mudar rapidamente



com a profundidade do sedimento ou de um local para outro. Apesar das possíveis variações nos valores de absorvância UV para diferentes tipos de águas, vários estudos mostraram a validade do pressuposto básico descrito acima e sua utilidade para estimar as concentrações de COD (DEFLANDRE & GAGNE, 2001).

Os estuários da Baixada Santista (SP), fortemente impactados por efluentes industriais e urbanos (LUIZ-SILVA *et al.*, 2008), reúnem condições importantes para a aplicação do pressuposto acima, ao considerar os elevados níveis de carbono no ambiente sedimentar (SANDERS *et al.*, 2014), e sua importante relação com os metais contaminantes ali presentes (BOSCO-SANTOS, 2015). Este trabalho objetivou avaliar os níveis de COD em águas de superfície e intersticiais, e as possíveis fontes.

ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo (Figura 1) está compreendida no sistema estuarino de Santos-Cubatão/SP, importante área de manutenção do ecossistema marinho. Além disso, é uma área com grande potencial de aporte de contaminantes devido a sua proximidade com o polo industrial de Cubatão. O sistema estuarino está fortemente ligado ao ciclo do carbono devido a sua dinâmica e ao alto conteúdo orgânico que abriga (SANDERS *et al.*, 2014). O conteúdo de carbono orgânico presente na área está diretamente relacionado à atividade biológica nos manguezais e componentes algais marinhos (SANDERS *et al.*, 2014). Além da dinâmica costeira fortemente ligada à produção de carbono, o fator antrópico também contribui para seu aumento na região estuarina, como é o caso da agricultura por meio do uso de fertilizantes, a urbanização e a falta de saneamento básico (ABRIL *et al.*, 2002).

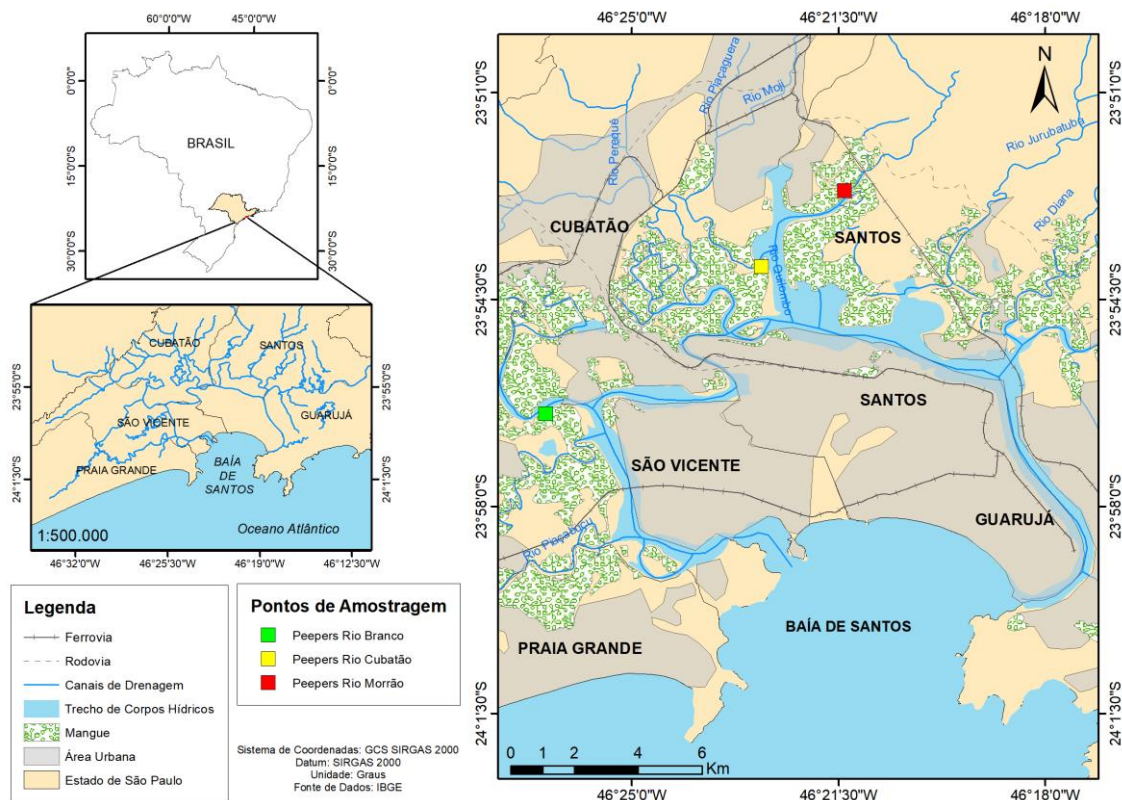


Figura 1 - Área de estudo e localização dos *peepers* dos rios Branco, Cubatão e Morrão.



MATERIAIS E MÉTODOS

Os pontos de amostragem (Figura 1) correspondem à localização de três amostradores do tipo *peeper* (coletor de água intersticial) inseridos em sítios dos rios Morrão, Branco e Cubatão, e de pontos próximos a eles para a coleta de água superficial (Tabela 1). Por razões operacionais, a coleta de água no *peeper* do rio Cubatão não foi realizada. Os *peepers* (Figura 2) foram construídos com placa de acrílico, com 450 mL de capacidade interna. Membranas Millipore® de 0,22 μm (40 mm de diâmetro) foram fixadas adequadamente em janelas presentes nos *peepers* para permitir a difusão iônica. Para maior proteção das membranas, os amostradores, antes de sua colocação no sedimento, foram envolvidos por uma tela de nylon.

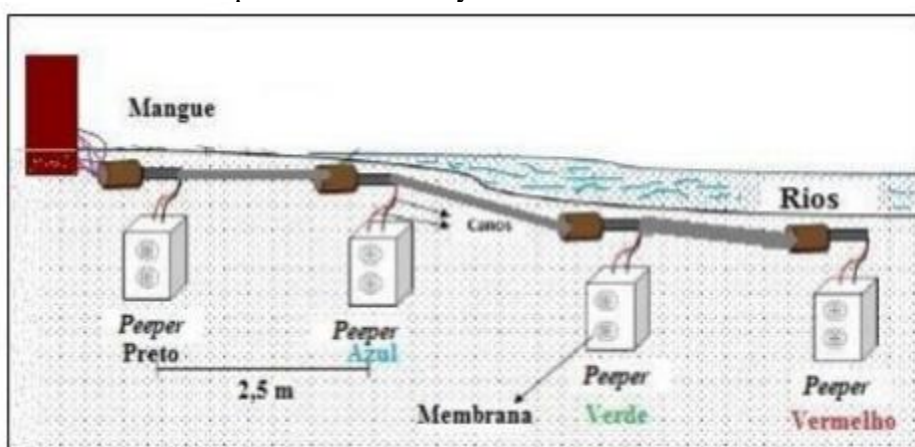


Figura 2 - Esquema do posicionamento dos *peepers* nos rios investigados. Adaptada de Marteleto (2015).

Tabela 1 - Localização dos pontos de amostragem (coordenadas UTM)

Ponto de coleta	Coordenadas	
Rio Branco	-23,9393	-46,4404
Rio Cubatão	-23,8990	-46,3833
Rio Morrão	-23,8769	-46,3578
P1 - Superficial	-23,9273	-46,3919
P2 - Superficial	-23,8876	-46,3761
P3 - Superficial	-23,8994	-46,3836
P4 - Superficial	-23,9361	-46,4273

Procedimentos analíticos

A absorvância das amostras foi determinada via espectrofotômetro GENESYS 10S da Thermo (Laboratório de Análise Ambiental, IG/Unicamp), com leitura no comprimento de onda de 254 nm (DEFLANDRE & GAGNÉ, 2001). A curva de calibração (Figura 3) para este método foi gerada a partir de soluções-padrão de concentrações preparadas gravimetricamente, a partir de uma solução-padrão de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (hidrogenoftalato de potássio) de concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. O protocolo analítico empregado segue as recomendações do método padrão internacional ISO 8245 (1999).

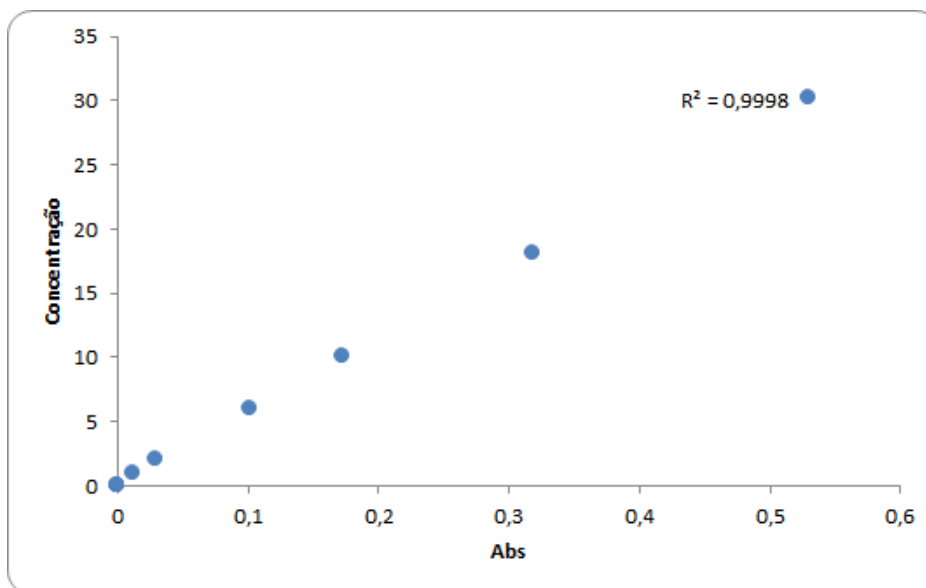


Figura 3 - Curva de calibração de C ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) concentração (mg L^{-1}) por absorvância (254 nm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No geral, para águas de superfície coletadas na maré vazante, a concentração de carbono orgânico dissolvido foi maior, uma vez que possuem maior interferência de atividades antrópicas vindas do continente, como o descarte de esgoto na região. As maiores concentrações de COD foram encontradas nas águas intersticiais do manguezal do Rio Branco (Tabela 2), se comparadas aos valores dos manguezais do Rio Morrão. Os altos valores de COD encontrados no Rio Branco podem estar associados a uma empresa que no passado produzia compostos organoclorados e descartava irregularmente os resíduos gerados em uma área próxima ao estuário (Silva *et al.*, 1997). Portanto, a hipótese para a alta concentração de COD no rio Branco está associada a sua alta capacidade de acumulação para os compostos organoclorados e sua proximidade com aterros industriais (MARTELETO, 2015).

Tabela 2 - Dados com valores médios de COD para águas intersticiais

Concentrações de Carbono (mg/L) em águas intersticiais		
Peepers	Rio Branco	Rio Morrão
Azul	73,429	25,089
Preto	146,103	25,634
Vermelho	145,657	27,474
Verde	38,960	23,830

Para as concentrações de COD em águas superficiais foi possível observar, no geral, maiores concentrações próximo à superfície (Tabela 3). Tal concentração pode estar relacionada ao fator antrópico como o descarte inapropriado de esgoto na região estuarina de Santos/Cubatão.

Tabela 3 - Dados com valores médios de concentração de COD para águas superficiais

Concentrações de Carbono (mg/L) em águas superficiais		
Amostras	Concentração de C (mg/L)	Profundidade (m)
Rio Branco		



RB sup1	13,273	3,70
RB sup2	13,320	1,70
RB sup3	13,367	0,30 (topo)
Rio Morrão		
RM1 sup	6,492	2,20
RM2 sup	7,957	1,10
RM3 sup	12,033	0,30 (topo)
P1		
P1	4,275	7,00
P2	3,411	3,50
P3	2,998	0,30 (topo)
P2		
P1A	2,322	15,00
P2A	2,867	7,00
P3A	4,444	0,30 (topo)
P3		
P1B	2,904	15,00
P2B	4,163	7,00
P3B	7,957	0,30 (topo)
P4		
P1C	4,914	15,00
P2C	7,412	7,00
P3C	9,948	0,30 (topo)

CONCLUSÃO

Altas concentrações de COD em águas intersticiais dos manguezais de estuários da Baixada Santista foram encontradas, e os valores foram até duas ordens de grandeza acima dos valores encontrados em água de superfície. Os substratos de manguezais do Rio Branco foram os que apresentaram maiores concentrações, podendo estar relacionadas à proximidade de aterros industriais de organoclorados. Nas águas de superfície, a concentração de COD foi maior no topo e na maré vazante, possivelmente relacionada a descarte irregular de esgoto urbano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRIL, G., NOGUEIRA, M., ETCHEBER, H. CABEÇADAS, G., LEMAIRE E., BROGUEIRA M.J.. **Behaviour of Organic Carbon in Nine Contrasting European Estuaries**. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 54, n. 2, p. 241-262, fev. 2002.
- BOSCO-SANTOS, A. 2015. **Elementos terras raras e traçadores isotópicos em estuários subtropicais : uma abordagem geoquímica da transferência de metais à biota**. Campinas, SP : [s.n.], 2015.
- DEFLANDRE, B. & Gagné, J-P. 2001. **Estimation of Dissolved Organic Carbon (DOC) Concentrations in Nanofilter Samples Using UV Spectroscopy**. *Water Res.* 2001. Vol. 35.
- GAGNE, J.-P. (1992). **Approche systématique au développement et à l'optimisation de systèmes de chromatographie liquide-spectrométrie de masse pour l'analyse de substances organiques**. Ph.D. Dissertation Thesis, Université de Montreal, 241 pp.
- LUIZ-SILVA, W., Machado, W., Matos, R. H. R. 2008. **Multi-elemental contamination and historic record in sediments from the Santos-Cubatão Estuarine System, Brazil**. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 19, p. 1490-1500.
- MARTELETO, Thaís de Paula. **DINÂMICA DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD) EM AMBIENTE ESTUARINO: ESTUDO DE CASO DO SISTEMA DE SANTOS-CUBATÃO (SP)**. TCC, [S. l.], p. 1-113, Dez. 2015.
- OGURA, N. & Hanya, T. 1966. **Nature of ultraviolet absorption of seawater**. *Nature* 212, 758.
- PEACOCK, M., Evans, C.D., Fenner, N., Freeman, C., Gough, R., Jones, T.G., Lebron, I. 2014. **UV-visible absorbance spectroscopy as a proxy for peatland dissolved organic carbon (DOC) quantity and quality: considerations on wavelength and absorbance degradation**. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 16: 1445.
- SANDERS, C. J. ; Eyre, B. D. ; Santos, I. R. ; Machado, W. ; Luiz-Silva, W. ; Smoak, J. M. ; Breithaupt, J. L. ; Ketterer, M. E. ; Sanders, L. ; Marotta, H. ; Silva-Filho, E. 2014 . **Elevated rates of organic carbon, nitrogen, and phosphorus accumulation in a highly impacted mangrove wetland**. *Geophysical Research Letters*, v. 41, p. 2475-2480.