

## **EVOLUÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL CAUSADO POR MATÉRIA ORGÂNICA, MERCÚRIO E ARSÊNIO NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DO SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS**

G. W. Siqueira<sup>1</sup>, W. N. de Lima<sup>1</sup>, A. S. Mendes<sup>1</sup>, F. M. Aprile<sup>2</sup>, E. de S. Braga<sup>3</sup> & M. M. de Mahiques<sup>3</sup>

1 - Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Campus Universitário do Guamá, Belém, PA, CEP - 66075-100, Brasil

2 - Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia, Manaus, AM, CEP - 69060-001, Brasil

3 - Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, Praça do Oceanográfico 191, Butantã, São Paulo, SP, CEP - 05315-970, Brasil

### **ABSTRACT**

This study was accomplished in the estuarine system of Santos in the State of São Paulo, an area under the influence of a large industrial park. Bottom sediment samples were analyzed for Hg, As and organic matter (elementary organic carbon). The results reveal anthropogenic contamination in some sections of the estuarine area, being attributed to the petrochemical and metallurgic industrial park of Cubatão, the effluents of the Metallurgical Company of the State of São Paulo (COSIPA), and to the effluent discharge of the submarine outfall in Santos Bay. Correlations obtained between Hg, As and organic matter indicate that these bottom sediments accumulate pollutants and constitute a potential source of pollutants for some sections of that estuarine system.

### **RESUMO**

Este estudo foi realizado no sistema estuarino de Santos no Estado de São Paulo, em área que se encontra sob influência de grande parque industrial. Nas amostras de sedimentos de fundo coletadas foram analisados Hg, As e matéria orgânica (carbono orgânico elementar). Os resultados analíticos revelaram contaminação antrópica para alguns setores dessa região estuarina, sendo as fontes atribuídas ao parque industrial petroquímico-metalúrgico de Cubatão, aos efluentes da Companhia Siderúrgica do Estado de São Paulo (COSIPA), e à descarga de efluentes lançados pelo emissário submarino na baía de Santos. As correlações obtidas entre Hg, As e matéria orgânica indicam que esses sedimentos de fundo acumulam contaminantes e constituem fonte potencial de poluentes para alguns setores desse sistema estuarino.

### **INTRODUÇÃO**

Estuários são ambientes costeiros semi-restritos dentro dos quais ocorre a diluição da água do mar pela água doce provenientes da drenagem continental (Cameron & Pritchard, 1963). Os estuários são receptáculos de substâncias e produtos de atividades do homem, os quais podem ocasionar a degradação da qualidade da água. Conseqüentemente, a introdução direta ou indireta de substâncias e de energia pelo homem pode atingir níveis de concentração que causam a contaminação do estuário, com efeitos nocivos aos recursos vivos, riscos à saúde humana, obstáculos para as

atividades marinhas e de pesca, deterioração da qualidade da água e redução de seus atrativos naturais (GESAMP, 1995).

Sob o ponto de vista ambiental, regiões estuarinas caracterizam-se por apresentarem grande diversidade de ambientes potencialmente disponíveis para colonização, refúgio e criadouro de espécies economicamente importantes. Apresentam, em conseqüência da sua própria diversidade, uma complexa trama trófica, com energia suficiente para sustentar os ambientes costeiros. Essas áreas, de evidente importância ecológica e econômica, têm sofrido progressivas perturbações nas últimas décadas devidas

principalmente a atividade antrópicas, como urbanismo, industrialização, turismo e despejo de efluentes. O Sistema Estuarino de Santos é um exemplo evidente dessa interferência, com o maior sistema portuário da América Latina e do parque industrial de Cubatão, além de estar sujeito a graves problemas com “input” de esgotos domésticos e industriais por toda área litorânea.

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

O objetivo principal deste trabalho é fazer uma avaliação geoquímica ambiental, em função do aporte de matéria orgânica (carbono orgânico elementar) e contaminantes inorgânicos (Hg e As) associados aos sedimentos de fundo dessa região.

## ASPECTOS GERAIS DA REGIÃO DE ESTUDO

A Baixada Santista é a área central do litoral paulista compreendida entre Bertioga, a noroeste, Mongaguá a sudeste, Santos no litoral, e estendendo-se até a escarpa da Serra do Mar (Boldrini, 1990). Essa região ocupa uma área de 51.500 ha, onde 5.000 ha correspondem às águas (rios e braços de mar), 6.700 ha às montanhas

(morros isolados), 10.800 ha de manguezais e 29.000 ha de áreas remanescentes, inclusive áreas urbanizadas (Boldrini, 1990).

O Sistema Estuarino de Santos, na Baixada Santista, compreende um complexo de terrenos sedimentares de idade Cenozóica, limitados no lado continental por rochas de idade Pré-Cambriana pertencentes ao cinturão dos dobramentos do Sudeste brasileiro (Fúlfaro *et al.*, 1983).

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

A hidrologia do Sistema Estuarino de Santos é caracterizada por dois canais de comunicação com o mar, a do canal de Paranapuã (São Vicente), e a do canal de Piaçaguera (Santos e Guarujá). Pelos estudos efetuados sobre a circulação das águas nos estuários de Santos e São Vicente verificou-se que existe um regime de circulação de águas que caracteriza os braços do porto dos canais de Santos e de São Vicente como parcialmente misturados (CETESB, 1981).

De acordo com Fúlfaro & Polçano (1976), a baía de Santos divide-se em duas áreas de sedimentação distintas: uma é consequência de um fluxo unidirecional que provém do estuário santista, saindo pelo canal do porto. A outra é do domínio das marés, oriundas da plataforma continental adjacente.

As principais industriais localizadas no complexo de Cubatão são: Carbocloro, Concretex, Constran, Copebrás, Cosipa, Estireno, Gespa, IAP, Liquidquímica, Manah, Rhodia, Petrocoque, Petrobrás, Santista de Papel, Serrana, Solorrnico, Ultrafertil, Cubatão, Ultrafertil Piaçaguera, Union Carbide entre outras. O processo de implementação dessas empresas deu-se em ritmo muito acentuado de modo que

atualmente a disponibilidade da área está completamente esgotada (CETESB, 1985).

### MATERIAL E MÉTODOS

Foram selecionados 31 pontos ao longo de todo sistema estudado (figura 1). Esses pontos foram georeferenciados com auxílio de um GPS portátil de marca Garmin. Foram obtidos aproximadamente 250 g de amostras de sedimentos de fundo com auxílio de um coletor do tipo “van Veen”. As amostras foram retiradas com uma espátula de polietileno, acondicionadas em sacos plásticos resistentes, lacradas e codificadas no campo até serem resfriadas em câmara fria a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  para evitar perdas de elementos voláteis (por exemplo, o As e o Hg) e limitar também a atividade biológica, além de evitar a oxidação. No laboratório procedeu-se ao tratamento das mesmas, que consistiu na secagem em estufa de circulação de ar a  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 48 h, desagregação, pulverização, homogeneização e quarteamento. Posteriormente, as amostras foram peneiradas em peneira de malha de 0,063 mm (230 mesh), sendo obtida a fração menor, para as determinações químicas.

Para determinação química de matéria orgânica (carbono orgânico elementar) foi necessário um pré-tratamento das amostras com acidificação dos sedimentos de fundo com HCl 10 %, de modo que o carbonato presente seja convertido em  $\text{CO}_2$ . Posteriormente, as amostras tratadas foram levadas à secura em placa de aquecimento para eliminação do ácido. Procedeu-se a determinação de carbono orgânico elementar através do analisador de marca LECO, modelo CNS-2000. A concentração de matéria orgânica foi obtida pela multiplicação dos teores de C-org pelo fator de 1,72 (Jackson, 1965).

O método de digestão para determinação de Hg total utilizado foi o proposto por Knechtel & Frase (1979), por se tratar de uma técnica simples, precisa e exata. Em tubos de ensaio foi pesado 1,000 g de amostra seca e 0,1000 g de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Em seguida, foi adicionado 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e levado a uma chapa aquecedora por um período de 5 minutos. Posteriormente, as amostras foram retiradas, deixadas em repouso e adicionados 15 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e aquecidos novamente. Em seguida, as amostras foram aferidas para um volume final de 100 mL em água deionizada. As

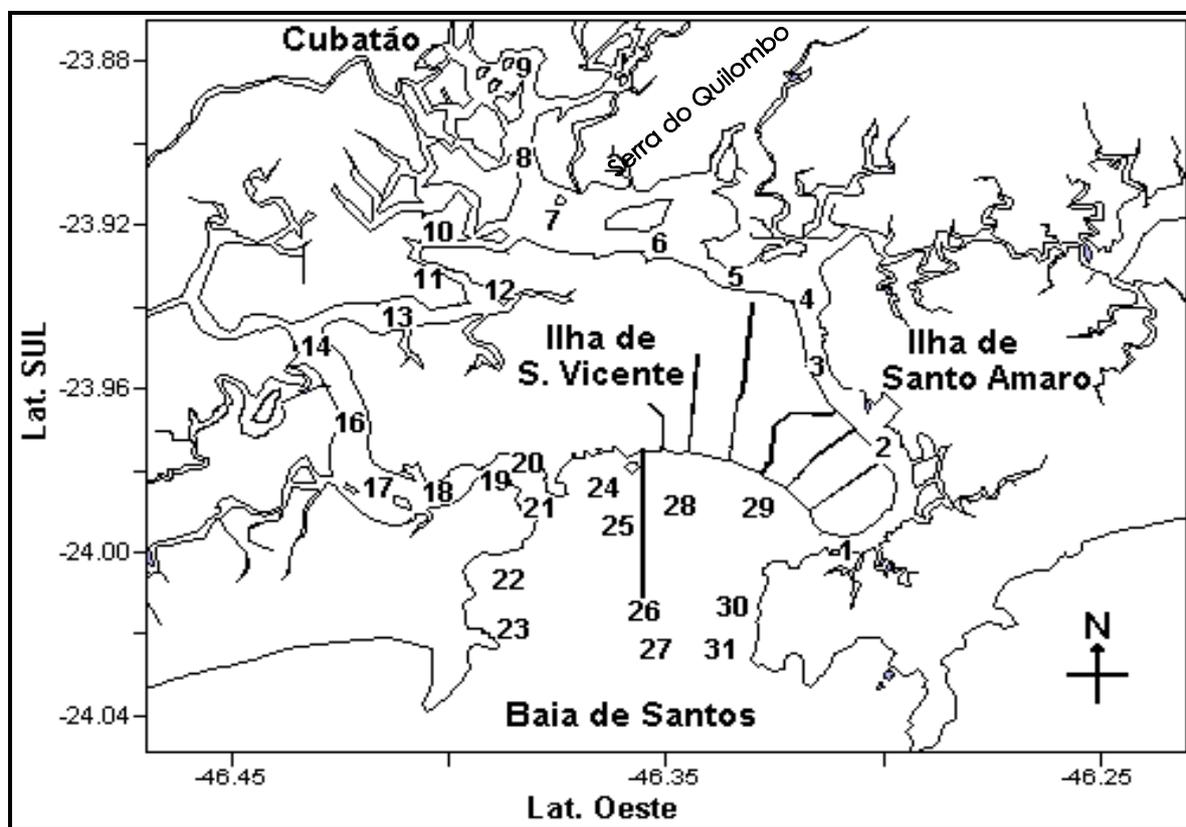


Figura 1 - Mapa da região de estudo com os pontos das coletas de sedimentos de fundo no sistema estuarino de Santos.

leituras de Hg total na solução final foram realizadas pela técnica de geração de vapor frio.

Para determinação do As foi efetuado ataque ácido mediante adição de  $\text{HClO}_4 + \text{HF}$  concentrados (1:1), seguido de retomadas sucessivas de  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$  concentrados (1:1). As leituras de absorvância foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Foram utilizadas as linhas de base de Turekian & Wedepohl (1961) para comparação dos dados determinados, que consistem de valores médios obtidos para folhelho.

Visando identificar as possíveis similaridades existentes entre os pontos de amostragem, para as características geoquímicas intrínsecas da região em estudo, foi empregada análise de correlação linear de Pearson, com um *t* de Student com  $n = 20$ , ao nível de 5 % de significância ( $p < 0,05$ ), foram calculados com base nos resultados obtidos, referentes às concentrações dos metais estudados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações de carbono orgânico elementar nos sedimentos de fundo para todo o sistema estudado variaram de 0,09 a 5,78 %, com média de  $2,25 \pm 1,53$  %. Os teores mais elevados de carbono orgânico elementar predominaram nos canais de Santos e São Vicente, como médias de 3,00 e 2,80 %, respectivamente. Já na região da baía de Santos, a média obtida foi bem menor (0,68%). Em princípio, a distribuição de carbono orgânico elementar, quando comparada com a dos diversos tipos de sedimentos de fundo observados, mostra que as maiores concentrações se dão justamente nas regiões lamosas (canais de Santos e São Vicente), e que os menores teores (abaixo de 1 %) aparecem principalmente no setor arenoso da baía de Santos, com exceção do ponto 30 que apresentou um teor de 2,03 %.

O conteúdo de matéria orgânica presente nos sedimentos de fundo coletados foram similares àqueles descritos para carbono orgânico elementar; os teores oscilaram entre 0,16 a 9,94 %, com média de  $3,87 \pm 2,63$  % para todo o sistema estudado. Para as áreas dos canais de Santos e São Vicente foram obtidas médias de

5,16 e 4,82 %, respectivamente. Para baía de Santos, a média determinada foi de 1,16 %, como mencionado acima, o ponto 30 destaca-se apresentando valor de 3,52 %. As concentrações de matéria orgânica nas áreas de Santos e São Vicente apresentaram um comportamento bastante similar e homogêneo, enquanto que o setor da baía de Santos teve um comportamento mais heterogêneo, apresentando valores mais diferenciados, mostrando duas regiões de ambiente sedimentar bastante distintos.

Um fato que pode ter influenciado nos resultados é a localização dos pontos situados em regiões mais abrigadas e de menor profundidade (setores de Santos e São Vicente), provavelmente com baixa movimentação sobre o fundo, que facilitam a acumulação de matéria orgânica particulada (MOP). Uma taxa lenta de sedimentação de MOP permite maior ataque bacteriano, facilitando a remineralização e diminuindo eventual acumulação no sedimento. Pelo contrário, uma taxa rápida de sedimentação de MOP permite uma menor exposição à degradação bacteriana, facilitando a acumulação de compostos nos sedimentos de fundo (Libes, 1992). Em trabalho de Siqueira *et al.* (2003), observaram-se níveis significativos de matéria orgânica nesse sistema estuarino em ambientes de baixa energia (valores entre 4,82 a 5,16 %), com predominância de sedimentos finos. Ainda para estes autores, a baixa velocidade das correntes que se manifestam nas regiões mais abrigadas nesse sistema estuarino, ocasionam o acúmulo de uma grande quantidade de matéria orgânica e de partículas finas no ambiente sedimentar próximo.

A carga orgânica e inorgânica que atinge os canais de Santos e São Vicente e baía de Santos, já foi discutida em outros trabalhos. De acordo com Tommasi (1979; 1983) e Braga *et al.* (2000), as águas da baía de Santos encontram-se bastante contaminadas pelos diversos efluentes domésticos, rejeitos portuários e despejos de origem industrial que são lançados na região estuarina, e que provavelmente chegam até essa área pelos canais laterais dos setores de Santos e São Vicente. Segundo a CETESB (2001), as cargas poluidoras orgânicas de origem industrial excedem as cargas orgânicas de origem domésticas no sistema estuarino. Em trabalho

realizado por Aprile *et al.* (2001), que aplicaram modelo de fluxo baseado no programa do LOICZ (Land-Ocean Interaction in the Costal Zone), concluíram que o sistema estuarino de Santos está em estado não-conservativo no que diz respeito ao fluxo de massa de carbono orgânico dissolvido (COD). Pesquisa realizada por Siqueira *et al.* (2001) mostra que os maiores teores de matéria orgânica localizam-se ao redor do complexo de industrial de Cubatão e no setor do canal de Santos. Posteriormente, Siqueira (2003) e Siqueira *et al.* (2003) concluíram que para nos setores de Santos/São Vicente e baía de Santos, de um modo geral, as fontes naturais de matéria orgânica são oriundas do continente através do fluxo fluvial do sistema de drenagem da Baixada Santista, manguezais e em princípio, da produção primária do fitoplâncton. Já as fontes artificiais são provenientes dos esgotos

domésticos dos conglomerados urbanos existentes em quase toda região, lixões a céu aberto, atividades portuárias/industriais e o emissário submarino (Siqueira, 2003).

As figuras 2 e 3 mostram os histogramas de distribuição de carbono orgânico elementar e matéria orgânica para todo o sistema.

A figura 4 apresenta a distribuição de Hg total para todo o sistema estuarino estudado. Observa-se um valor elevado na saída do emissário submarino (ponto 26, baía de Santos), que é 5,04 vezes maior do que os valores de base publicados por GESAMP (1976) de 0,1 mg kg<sup>-1</sup> contra 0,504 mg kg<sup>-1</sup>. Ainda para este sítio, as concentrações são 1,26 vez mais elevadas que o valor relatado por Turekian & Wedepohl (1961)

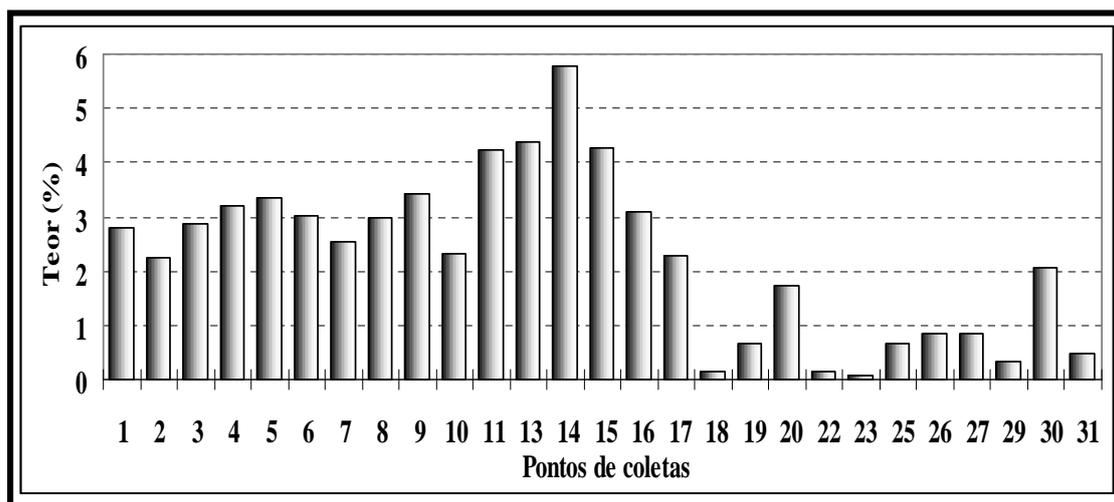


Figura 2 - Distribuição do carbono orgânico elementar nos sedimentos de fundo do sistema Estuarino de Santos.

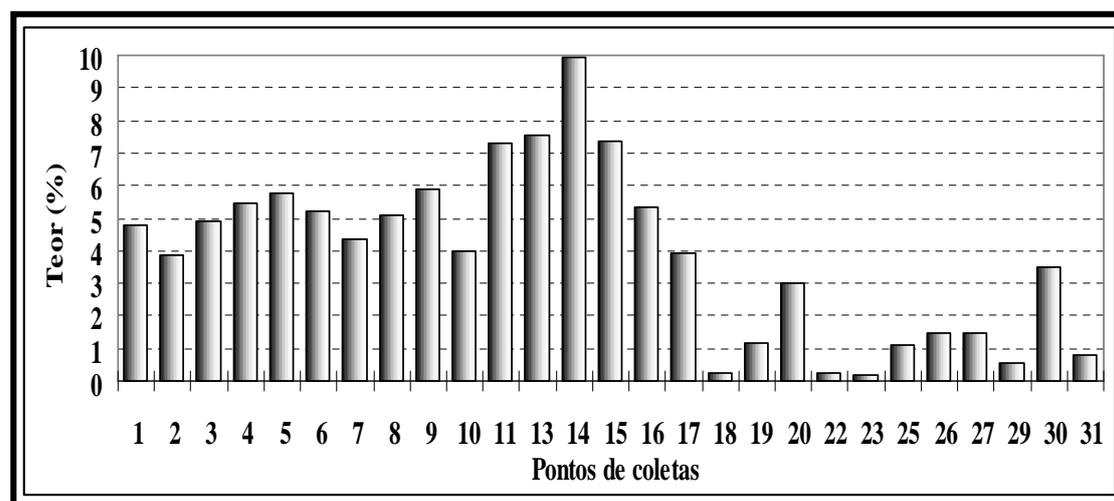


Figura 3 - Distribuição da matéria orgânica nos sedimentos de fundo do sistema estuarino de Santos.

para o folhelho médio, de  $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$  contra  $0,504 \text{ mg kg}^{-1}$ . Esses estudos evidenciam que o emissário submarino é uma fonte significativa de Hg para os compartimentos bióticos e abióticos da baía de Santos. Em princípio, esse sítio deve ser avaliado criteriosamente e corresponde a um ponto crítico neste setor.

Denota-se que nos pontos 9 ( $0,814 \text{ mg kg}^{-1}$ ), 10 ( $0,514 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e 11 ( $1,000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (ver figura 4), localizados nos canais de Santos e São Vicente, respectivamente, ocorreram as concentrações mais elevadas de Hg. Destaca-se que essas áreas recebem grande quantidade de efluentes lançados no rio Cubatão, como por exemplo, os da Carbocloro S/A, que conta com unidades eletrolíticas de fabricação de cloro-soda, utilizando eletrodo à base de Hg. Os efluentes dessa indústria contaminados com Hg são provenientes das células que utilizam esse metal na produção de cloro, que são tratados em estação a partir de 1977 (antes disso eram despejados diretamente no rio Cubatão após serem tratados em caixa de sedimentação). De acordo com inventário sobre a poluição das águas do rio Cubatão, realizado pela regional da CETESB no ano de 1989, verificou-se que a Carbocloro S/A continuava sendo uma das principais fontes de despejos de Hg para o ecossistema aquático, com os maiores valores de Hg verificados nos sedimentos de fundo localizados à jusante da referida indústria. Em princípio, a contaminação por Hg no setor de Cubatão é conhecida desde 1970 (Luiz-Silva *et al.*, 2002). Para Lamparelli *et al.* (2001), os teores

de Hg nos sedimentos de fundo do canal de Santos estão relacionados às atividades industriais e também à operação de terminais, e aportes por rios. De acordo com Siqueira & Braga (2001), até o presente momento, as áreas ao redor do complexo industrial de Cubatão, canais de Santos e São Vicente e na saída do emissário submarino, representam as maiores contribuições antrópicas para Hg, apresentando teores acima do valor do folhelho médio ( $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$  de Hg, segundo Turekian & Wedepohl, 1961). Para Marins *et al.* (1998) e Machado *et al.* (2002), o Hg além de ser encontrado em efluentes urbanos e dos diversos tipos de industriais, apresenta também elevados teores na lixívia de depósitos de rejeitos sólidos urbanos, os chamados lixões a céu aberto.

Para uma análise final da figura 4, constata-se que poluição por Hg ainda é inexistente em alguns pontos do sistema, tais como os pontos 15, 17, 18, 19 (canal de São Vicente) 21, 21, 22, 23, 25, 27, 29 e 31 (baía de Santos). Os pontos localizados na baía de Santos indicam que provavelmente o mar está sendo o maior diluidor desse metal ao longo do gradiente estudado. As concentrações determinadas em ambos os setores são, em geral baixas (com valores médios de  $0,120 \text{ mg kg}^{-1}$ ), quando comparadas com o folhelho médio ( $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ , Turekian & Wedepohl, 1961), porém ainda acima do valor considerado com o nível de base da geologia regional isenta de Hg, em torno de  $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$  (Marins *et al.*, 2004).

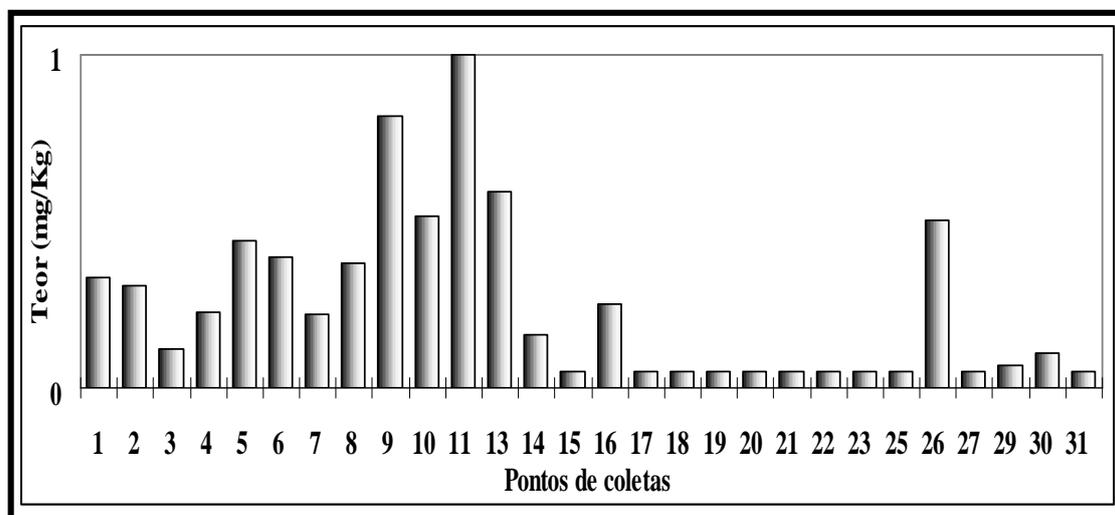


Figura 4 - Distribuição do mercúrio total nos sedimentos de fundo no sistema estuarino de Santos.

A figura 5 apresenta o gradiente de distribuição de As ao longo do sistema estudado. Era de se esperar a presença de núcleos de concentrações mais elevadas de As no canal de Santos, ou seja, acompanhando a mesma evolução do Hg. Entretanto, esse fato não ocorreu, mostrando provavelmente processos de deposição e/ou fontes dos elementos distintos.

Analisando o gráfico de distribuição, observou-se uma acumulação significativa de As nos sedimentos de fundo coletados nos pontos 13 e 14 (largo da Pompeba e de São Vicente), com valores de 27-24 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. No canal de Santos destaca-se o ponto 7 (largo do Canéu), que atingiu um valor de 21 mg kg<sup>-1</sup>. De certa forma, existe uma tendência que os efluentes industriais extremamente contaminados por metais pesados e outros contaminantes, sejam carregados pelo fluxo da descarga dos rios (por exemplo, Cubatão e Morrão) e ao perderem energia sejam depositados gradativamente nos vários largos que existem na região de estudo. Os valores encontrados estão acima teor do folhelho médio de 13 mg kg<sup>-1</sup> compilado por Turekian & Wedepohl (1961).

Para o setor da baía de Santos, os pontos 26 e 30 (saída do emissário submarino e ilha das Palmas) apresentam teores de 12 mg kg<sup>-1</sup> para ambos os pontos, valor bem próximo do teor do folhelho médio (13 mg kg<sup>-1</sup> segundo Turekian & Wedepohl, 1961). Observa-se que, de uma certa maneira não existe um padrão de deposição

homogêneo desse metal no ambiente sedimentar.

No seu ciclo, através do ecossistema aquático, o As acumula-se especialmente nos peixes, nos quais encontra-se em concentrações mais elevadas do que em organismos terrestres (Melo *et al.*, 1999). De acordo com Phillips (1990), existe uma grande correlação dos teores de As em molusco bivalves e sedimentos de fundo. Para este último autor, a absorção de As pelos organismos aquáticos não se dá exclusivamente pelos organismos que vivem nos sedimentos de fundo. Essa absorção pode ocorrer também pela ingestão de fitoplâncton presente no ambiente aquático.

As correlações observadas entre a matéria orgânica e o Hg e o As ( $r$  de Pearson de 0,64 e 0,50; respectivamente,  $P < 0,05$ ) indicam uma possível organificação desses metais e conseqüentemente um maior inter-relacionamento com a biota associada. Essa correlação ainda sugere, que uma vez depositados esses metais podem ser influenciados, em parte, por moléculas orgânicas existentes nesse sistema. A matéria orgânica proveniente dos produtos de decomposição do material de natureza coloidal e solúvel desempenha um importante papel na mobilização de metais, podendo tanto facilitar a ligação entre metais e os sítios de adsorção, como competir igualmente com esses materiais por espécies de metais solúveis (Salomons & Förstner, 1984).

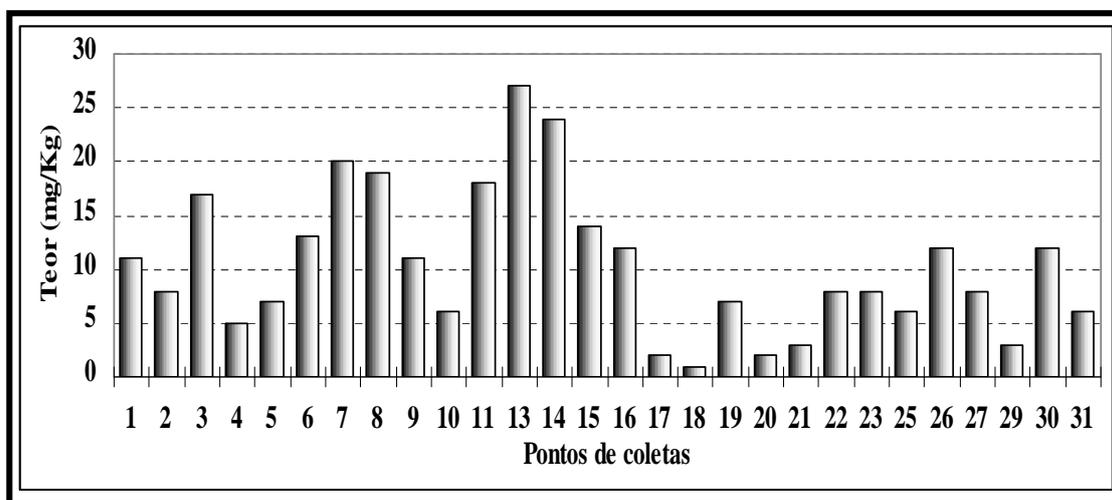


Figura 5 - Distribuição do arsênio nos sedimentos de fundo do sistema estuarino de Santos.

## CONCLUSÕES

Em linhas gerais, conclui-se que as fontes naturais de matéria orgânica são predominantemente oriundas do continente, através de fluxo das bacias de drenagem, dos manguezais e, ainda da produção primária do fitoplâncton. Já as fontes antrópicas são provenientes dos esgotos domésticas e industriais, lixões a céu aberto, atividades portuárias e do emissário submarino.

Observou-se que nos locais mais afastados dos canais de Santos e São Vicente ocorre uma diminuição da carga de contaminantes em direção a baía de Santos, possivelmente por trata-se de um ambiente mais aberto, com renovação quase constante de águas oceânicas. A zona oeste da baía mostrou-se mais preservada em relação a área leste, acompanhando a direção da corrente que flui de oeste para leste, com ramo secundário passando a oeste da ponta de Itaipu.

Este estudo evidenciou também que há uma tendência do Hg e do As a sofrerem adsorção pela matéria orgânica, segundo as correlações determinadas. Cabe ressaltar que tanto o Hg quanto o As ingressam no organismo humano, através da alimentação e do consumo de água, bem como são persistentes no meio ambiente. Além disso, podem constituir-se em interferentes hormonais e diminuir a resistência às

enfermidades por deprimir o sistema imunológico. São citados na literatura casos de bioacumulação levando a diferentes enfermidades, tais como defeitos congênitos, distúrbios no sistema nervoso central e câncer, entre outras seqüelas.

Assim a distribuição destes elementos químicos nos sedimentos de fundo do sistema estuarino de Santos parece ser influenciada pelos efluentes locais, pela circulação de água no sistema e, em princípio, pelos parâmetros físicos e físico-químicos reinantes nesse sistema. Os teores mais elevados de As e Hg encontrados nas proximidades dos setores mais industrializados e na saída do emissário submarino, sinalizam uma possível influência das ações antrópicas nesses sítios, quando comparados com valores padrão do folhelho médio e do nível de base local.

## AGRADECIMENTOS

A FAPESP, pelo financiamento do projeto “Estudo da Dinâmica do Sistema Estuarino de Santos: Aspectos Biogeoquímicos e Influência de Efluentes Domésticos e Industriais no Sistema” nº 2000/0090-9; CAPES/PROFESP/PICDT/UFGA e aos técnicos dos Laboratórios de Nutrientes, Macronutrientes e Traços no Oceano (LABNUT) e Oceanografia Geológica do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APRILE, F.M.; SIQUEIRA, G.W & BRAGA, E.S. (2001). Mass balance of carbon dissolved and heavy metals in Santos Estuarine System – Brazil. Anais do IX Congresso Latino Americano sobre Ciência del Mar. Colômbia, (CD-ROM).
- BOLDRINI, C.V. (1990). Mercúrio na Baixada Santista. *In*: Hacon, S.; Lacerda, L.D.; Pfeiffer, W.C & Carvalho, D. (eds.), Seminário Nacional sobre Riscos e Conseqüência do Uso de Mercúrio, FINEP/CNPq/UFRJ, Rio de Janeiro, p:161-195.
- BRAGA, E.S.; BONETTI, C.V.H.; BURONE, L & BONETTI FILHO, J. (2000). Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista Estuarine System-Brazil. *Mar. Pollution Bull.* **40**:165-175.
- CAMERON, W.M & PRITCHARD, D.W. (1963). Estuaries. *In*: Hill, M.N. (ed.) *The Sea*. New York, Wiley Interscience, p: 306-332.
- CETESB (1981). Metais pesados na baía de Santos e estuários de Santos e São Vicente, 98p.
- CETESB (1985). Baixada Santista – Memorial Descritivo. Carta do meio ambiente e de sua dinâmica. Relatório Técnico, São Paulo, SP, 33p.
- CETESB (1990). Contaminação na bacia do rio Cubatão e seus reflexos na biota aquática, 80p.
- CETESB (2001). Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, 177p.

- FÚLFARO, V.J & PONÇANO, W.L. (1976). Sedimentação atual do estuário e baía de Santos: Um modelo geológico aplicado a projetos de expansão da zona portuária. Anais do Congresso da Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, ABES, Rio de Janeiro, p: 67-90.
- FÚLFARO, V.R.; REQUEJO, C.S.; LANDIM, F.M.B. & FÚLFARO, R. (1983). Distribuição de elementos metálicos nos sedimentos da baía de Santos, SP. Atas do 4<sup>o</sup> Simpósio Regional de Geologia, SBG, São Paulo, p: 275-289.
- GESAMP (1976). Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. Reports and Studies n<sup>o</sup> 2. United Nations. Review of Harmful Substances, 80 p.
- GESAMP (1995). Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environment Protection Biological Indicators and their use in the Measurement of the Condition of the Marine Environment. Reports and Studies, 56 p.
- JACKSON, M.L. (1965). Soil chemical analysis: Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 498 p.
- KNECHTEL, J.R. & FRASE, J.L. (1979). Wet digestion for the determination of mercury in biological and environmental samples. *Anal. Chem.* **51**: 315-317.
- LAMPARELLI, M.L; COSTA, M.P.; PRÓSPERI, V.A.; BEVILÁQUA, J.E.; ARAÚJO, R.P.A.; EYSINK, G.G.L & POMPÉIA, S. (2001). Sistemas Estuarino de Santos e São Vicente. Relatório Técnico da Cetesb, São Paulo, 178 p.
- LIBES, S. (1992). An introduction to marine biogeochemistry. J. Wiley and Sons Inc., New York, 734 p.
- LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R.H. R & KRISTOCH, G. C. (2002). Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos-Cubatão (SP). *Rev. Química Nova* **25**:753-756.
- MACHADO, W.; MOSCATELLI, M.; REZENDE, L.G. & LACERDA, L.D. (2002). Mercury, zinc and copper accumulation in mangrove sediments affected by landfill wastewater. *Environ. Pollut* **120**: 455-461.
- MARINS, R.V.; LACERDA, L.D. & VILLASBOAS, R.C. (1998). Mercury emissions into Sepetiba Bay basin, SE Brazil. *Ciência & Cultura* **50**: 293-297.
- Marins, R.V.; Paula Filho, F.J.; LACERDA, L.D.; Rodrigues, S.R. & Marques, W.S. (2004). Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Química Nova* **27**: 763-770.
- MELO, L.F.C.; MORGANO, M.A & MONTAVANI, D.M.B. (1999). Avaliação do teor arsênio total em pescado de água doce. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, p: 81-86.
- PHILLIPS, D.J.H. (1990). Arsenic in aquatic organisms: a review emphasizing chemical speciation. *Aquatic Toxicology* **16**:151-186.
- SABESP (1997). Programa de investimento em saneamento básico na Baixada Santista, SABESP, São Paulo, 70 p.
- SIQUEIRA, G.W. (2003). Estudos dos teores de metais pesados e elementos em sedimentos de superficiais do Sistema Estuarino de Santos (Baixada Santista/São Paulo) e Plataforma Continental do Amazonas (Margem Continental Norte do Brasil). Tese de Doutorado. IO, USP, São Paulo, 386 p.
- SIQUEIRA, G.W. & BRAGA, E.S (2001). Estudo dos teores de Hg na fração fina do sedimento: uma visão ambiental com aplicação de normalizantes geoquímicos para as regiões estuarina de Santos/São Vicente e baía de Santos. Anais do VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica & I Simpósio de Geoquímico do Mercosul, Curitiba/PR, Cd-Room.
- SIQUEIRA, G.W.; BRAGA, E.S.; MENDES, A.S & APRILE, F.M. (2001). Contaminação metálica nos sedimentos provenientes do Sistema Estuarina de Santos-SP/Brasil. Anais da XVI Semana Nacional de Oceanografia. Rio Grande,RS (Cd-Room).
- SIQUEIRA, G.W.; APRILE, F.M.; MAQUIQUES, M.M. & BRAGA, E.S. (2003). Determinação da matéria orgânica em sedimentos de fundo em sedimentos de fundo dos estuários de Santos, São Vicente e baía de Santos (SP/Brasil). Anais do III Congresso Brasileiro de Pesquisas Ambientais e Saúde, Santos, p: 131-136.
- SIQUEIRA, G.W.; BRAGA, E.S.; LIMA, W. N. & PEREIRA, S.F.P. (2004). Estudo granulométrico e de metais pesados (Pb, Zn e Cu) nos sedimentos de fundo do Sistema Estuarino de Santos/

- São Paulo-Brasil. Anais do IV Congresso Brasileiro de Pesquisas Ambientais e Saúde, Santos, SP, p: 1-6.
- TOMMASI, L.R. (1979). Consideração ecológica sobre o Sistema Estuarino de Santos, Estado de São Paulo, Tese de Livre – Docência, Instituto Oceanográfico, USP, São Paulo, 2 vols., 489 p.
- TOMMASI, L.R. (1983). Poluição marinha no Brasil: Síntese do conhecimento. Publ. Esp. Instituto Oceanográfico. São Paulo, **5**:1-30.
- TUREKIAN, K.K & WEDEPOHOL, K.H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. Bull. Geol. Soc. Amer. **72**:175-192.