LÍVIA HAUBERT FERREIRA COELHO

‘

ESTUDO BIOGEOQUÍMICO DO FÓSFORO NO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE CANANÉIA-IGUAPE (SP): INFLUÊNCIA DO VALO GRANDE E FLUXO BÊNTICO

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, área de Oceanografia Química e Geológica.

Orientadora: Prof[a]. Dr[a] Elisabete de Santis Braga da Graça Saraiva

São Paulo
2011

Universidade de São Paulo
Instituto Oceanográfico

Lívia Haubert Ferreira Coelho

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, área de Oceanografia Química e Geológica.

Julgada em ____/____/____

_____ _____
Prof(a). Dr(a). Conceito

_____ _____
Prof(a). Dr(a). Conceito

_____ _____
Prof(a). Dr(a). Conceito

_____ _____
Prof(a). Dr(a). Conceito

"A dualidade é a condição da vida. Sem oposto nem contrastes, a vida não é vida".

"Somente se aproxima da perfeição quem a procura com constância, sabedoria e, sobretudo humildade"

"Quando verificares, com tristeza, que nada sabes, terás feito teu primeiro progresso no aprendizado"

Jigoro Kano

AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ pela minha bolsa de mestrado que financiou a minha permanência em São Paulo durante o mestrado.

Ao CNPQ pelo financiamento dos dois projetos (VAGRA e INCT-TMOCEAN) que deram suporte financeiro paras as pesquisas.

Ao o Instituto Oceanográfico pelo suporte e a tripulação da embarcação Albacora e funcionários da Base de Pesquisa “Dr. João de Paiva Carvalho” em Cananéia, que contribuíram para desenvolvimento desta pesquisa.

Ao IBAMA que disponibilizou a sua base em Iguape para que fosse possível a pesquisa no setor norte deste sistema.

A Profa. Dra. Elisabete de Santis Braga por ter me aceito sem me conhecer e orientado durante este período.

Ao Vitor Chiozzini por todo o suporte e conselhos durante as análises e seu ponto de vista químico e a sua amizade.

Aos meus queridos colegas do LABNUT que sempre me fizeram companhia e fizeram a minha vida em São Paulo mais feliz: Ana Tereza, Esther, Carlos Eduardo, Chiara, Flávia, João, Juciene, Juliana, Leonardo, Lucas, Vinicius, Ricardo, Samara.

Aos meus colegas do LABQOM por todos os papos e cafezinhos, especialmente ao Felipe.

A minha grande família, meus pais Margarete e Leônidas, meus irmãos Camila, Melissa, Lia, Amanda, Vitor, minha sobrinha Júlia que me deram apoio na minha decisão de fazer o mestrado em São Paulo e conviveram com distância e as minhas raras visitas.

Ao meu namorado Lucas que me ajudou e apoiou sempre, deixou mais calma durante o término deste trabalho. Eu te amo !!!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS iii
RESUMO vi
ABSTRACT vii
I. INTRODUÇÃO 1
1.1- Estuários 1
1.2. Ciclo do Fósforo 3
1.3. Material particulado em suspensão e a afinidade do fosfato 5
1.4- Impactos antrópicos no ciclo do P 8
1.5. O fósforo no contexto das mudanças climáticas 10
1.6. Projeções de modificações das razões N/P com as mudanças climáticas 11
1.7. Importância do estudo do P para os gestores 12
II. OBJETIVOS 14
2.1. Objetivo Geral 14
2.2. Objetivos específicos 14
III. ÁREA DE ESTUDO 15
IV. MATERIAL E METÓDOS 21
4.1. Amostragem 21
4.2. Condições do tempo 23
4.3. Dados hidrológicos e hidroquímicos 23
4.4. Material particulado em Suspensão 25
4.5. Pigmentos na coluna da água (clorofila-a e feopigmentos) 26
4.6. Parâmetros sedimentares 26
4.7. Fluxo de Fósforo na interface sedimento/água 27
4.8. Tratamento de dados 29
4.8.1. Diagrama de Dispersão 29
4.8.3. Tratamento estatístico 30
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO 32
5.1. Parâmetros ambientais no inverno e no verão – estudo espacial 32
5.1.1. Condições do tempo 32

5.1.2. Maré 33

5.1.3. Cobertura do céu e transparência da água 34

5.1.4. Temperatura, salinidade, pH, oxigênio dissolvido (OD), saturação do OD na coluna da água 36

5.1.5. Distribuição do silicato dissolvido e do ferro total reativo 44

5.1.6. Fósforo dissolvido: fósforo total dissolvido (PTD), fósforo inorgânico dissolvido (PID), fósforo orgânico dissolvido (POD) 48

5.1.7. Material particulado em suspensão (MPS), porcentagem de MOS no MPS, material orgânico em suspensão (MOS), fósforo particulado total (PPT) 54

5.1.8. Clorofila-a, feofitina.....61

5.1.9. Rio Ribeira de Iguape.....64

5.1.10. Diagrama de dispersão 73

5.1.11. Análise de Componentes Principais (ACP).....75

5.2. Parâmetros sedimentares 78

5.2.1. Granulometria, matéria orgânica e Carbonato de cálcio 78

5.2.2. Fósforo no sedimento.....85

5.3. Variação temporal estações fixas.....90

5.3.1. Estação fixa Cananéia Inverno de 2009.....91

5.3.2. Estação Fixa Iguape Inverno 2009 97

5.3.3. Estação fixa de Cananéia no verão.....101

5.3.4. Estação fixa de Iguape no verão 108

5.4. Fluxo de regeneração bêntica de fósforo 116

VI. CONCLUSÃO 124

VII. REFÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....126

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação do gradiente de salinidade em um estuário segundo o sistema de *Venice* (1958, adaptado de Mitsch & Gosselink, 2000) 2

Figura 2. Esquema do ciclo biogeoquímico do fósforo em estuários. 5

Figura 3. Mapa de localização da área de estudo. 16

Figura 4. Localização das estações amostradas no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia–Iguape. 21

Figura 5. As campânulas presas à estrutura metálica para a fixação no sedimento. 28

Figura 6. Campânulas bênticas: opaca e transparente, respectivamente. 29

Figura 7. Diagrama de mistura demonstrando os processos em relação ao comportamento conservativo e não-conservativo dos constituintes em estuários. A linha pontilhada indica ganhos ou perdas em relação à linha cheia (diluição teórica) da água doce à marinha. (fonte: Brandini, 2008; modificado de Liss, 1976). 30

Figura 8. Pluviosidade (mm) nos dias em que choveu e a temperatura do ar (°c) em agosto de 2009 (a), em fevereiro de 2010 (b) e a chuva acumulada mensal de 2009(c) (fonte: inmet, 2010 e labmet, 2011). 33

Figura 9. Variação da altura prevista da maré para os dias 20 (losango preto) 21 (círculo branco) de agosto de 2009. 34

Figura 10. Variação da altura prevista da maré para os dias 14 (losango preto) 16(círculo branco) de março de 2010. 34

Figura 11. Distribuição espacial da temperatura (a) salinidade (b) pH (c), oxigênio dissolvido (d) e saturação OD (e). 41

Figura 12. Distribuição espacial e temporal do silicato (a) ferro total reativo (b) intermediaria (INT) Iguape (IG). 45

Figura 13. Distribuição espacial do PTD (a), PID (b) POD (c) considerando os inverno 2009 e verão 2010. 50

Figura 14. Distribuição espacial e temporal do mps. (a) mos (b) porcentagem de mos no mps (c), PPT (d). 55

Figura 15. Distribuição espacial e temporal da clorofila-a, feofitina. 62

Figura 16. Foto de área de uma pastagem localizada na margem do rio Ribeira de Iguape próximo aos pontos amostrados 69

Figura 17. Diagrama de mistura do pid na distribuição espacial. 74

Figura 18. Análise de componentes principais para as variáveis da coluna da água em modo Q (distribuição dos casos). 76

Figura 19. Análise de componentes principais em modo R da coluna da água 77

Figura 20. Diagrama ternário de shepard com a classificação das amostras de agosto 2009 comparando os percentuais de areia, silte e argila do sedimento. 78

Figura 21. Diagrama ternário de shepard com a classificação das amostras de março de 2010 comparando os percentuais de areia, silte e argila do sedimento. 79

Figura 22. Altura da maré prevista para os dias 19 (losango preto) 22 (círculo branco) de agosto de 2009 90

Figura 23. Distribuição temporal da temperatura (a), salinidade (b), pH(c), oxigênio dissolvido (d) e a sua saturação (e) na estação fixa de Cananéia inverno de 2009. 92

Figura 24. Distribuição temporal da do material particulado em suspensão (a), material orgânico em suspensão (b), porcentagem de MOS no MPS (c), clorofila-a (d), feofitina (e), na estação fixa de Cananéia inverno de 2009. 94

Figura 25. Distribuição temporal do silicato dissolvido (a), fósforo inorgânico dissolvido (b), fósforo total particulado (c), fósforo inorgânico particulado (d), PTD (e) e POD (f) na estação fixa de Cananéia inverno de 2009. 96

Figura 26. Distribuição temporal da temperatura (a), salinidade (b), pH (c), oxigênio dissolvido (d) e a sua saturação (e) na estação fixa de Iguape no inverno de 2009. 97

Figura 27. Distribuição temporal do material particulado em suspensão (a), material orgânico em suspensão (b), porcentagem de MOS no MPS (c), clorofila-a (d), feofitina (e) na estação fixa de Iguape inverno de 2009, ... 99

Figura 28. Distribuição temporal do silicato dissolvido (a), fósforo inorgânico dissolvido (b), fósforo total particulado (c), fósforo inorgânico particulado (d), na estação fixa de Iguape inverno de 2009, ... 100

Figura 29. Altura prevista da maré para os dias 15 (losango preto) 17 (círculo branco) de março de 2010 102

Figura 30. Distribuição temporal da temperatura (a), salinidade (b), pH (c), oxigênio dissolvido (d) e a sua saturação (e) na estação fixa de Cananéia verão de 2010. 104

Figura 31. Distribuição temporal do material particulado em suspensão (a), material orgânico em suspensão (b), porcentagem de mos no mps (c), clorofila-a (d), feofitina (e) na estação fixa de Cananéia verão de 2010, ... 105

Figura 32. Distribuição temporal do silicato dissolvido (a), fósforo inorgânico dissolvido (b), fósforo total dissolvido (c), fósforo orgânico dissolvido (d), fósforo total particulado (e), fósforo inorgânico particulado (f), na estação fixa de Cananéia no verão de 2010. 107

Figura 33. Distribuição temporal da temperatura (a), salinidade (b), pH (c),

oxigênio dissolvido (d) e a sua saturação (e) na estação fixa de Iguape no verão de 2010. 109

Figura 34. Distribuição temporal do material particulado em suspensão (a), material orgânico em suspensão (b), porcentagem de MOS no MPS (c), clorofila-a (d), feofitina (e) na estação fixa de iguape verão de 2010, 110

Figura 35. Distribuição temporal do silicato dissolvido (a), fósforo inorgânico dissolvido (b), fósforo total dissolvido (c), fósforo orgânico dissolvido (d), fósforo total particulado (e), fósforo inorgânico particulado (f), na estação fixa de Iguape verão de 2010. 112

RESUMO

Este estudo teve como objetivo conhecer a dinâmica do ciclo biogeoquímico do fósforo (P) (fases dissolvidas e particuladas) no Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape considerando a influencia antrópica causada pela abertura do canal do Valo Grande e as possíveis diferenças no fluxo bêntico de PID. Foram observados valores de P dissolvido e particulado superiores no setor norte (Iguape) indicando a influência do aporte do Valo Grande ao estuário. As concentrações de P no sedimento foram maiores também no norte, sendo dominada pela fração inorgânica. Nas estações fixas de Cananéia (verão e inverno), a influência da maré foi evidente, enquanto em Iguape não foi observado sinal considerável. O fluxo do PID observado nas campânulas bênticas foi negativo indicando a remoção para o sedimento, consequente retenção do P neste compartimento. O Valo Grande influenciou o ciclo biogeoquímico do P na região, de forma mais acentuada ao norte do sistema e, a fração particulada em suspensão foi a forma que mostrou maior potencial para exportação de P para o oceano adjacente. O estudo do ciclo biogeoquímico do P em sistemas estuarinos constitui uma excelente ferramenta para o diagnóstico da qualidade ambiental, auxiliando também, os gestores ambientais em suas ações de preservação e manejo.

Palavras chave: fósforo, estuário, ciclo biogeoquímico, Valo Grande; fluxo bêntico.

ABSTRACT

This study aims to know the dynamic of phosphorus biogeochemical cycle (P) (dissolved and particulate forms) in Cananéia-Iguape Estuarine-Lagoon Complex, considering the anthropogenic influence caused by the opening of Valo Grande channel and the possible differences in DIP benthic flux. Higher values of dissolved and particulate P were observed in the northern sector (Iguape), indicating the influence of the Valo Grande contribution to the estuary. P concentrations in sediment were also higher in the north, and the inorganic fraction prevailed. In Cananéia's fixed stations (summer and winter), the influence of the tide was evident, while in Iguape an extensive signal was not observed. The DIP flux observed in the benthic chambers was negative, indicating the removal to the sediment, and therefore the retention of P in this compartment. The Valo Grande influenced the P biogeochemical cycle in this region, the north of the system in a more sharply way. The suspended particulate P form showed the biggest potential to exportation of P to the adjacent ocean. The study of P biogeochemical cycle in estuarine systems is an excellent tool to diagnose environmental quality, also helping environmental managers in their actions of preservation and management.

Keywords: phosphorus, estuary, benthic flux, Valo Grande, biogeochemical cycle

I. INTRODUÇÃO

1.1. Estuários

Estuários são considerados como zonas críticas de transição entre os ambientes terrestres, límnicos e marinhos (Levin *et al.*, 2001). Segundo Dyer (1973), o limite de um sistema estuarino é a extensão do rio até o limite da maré, portanto o limite hidrológico de um estuário é controlado pela interação entre a vazão do rio e a influência da entrada da maré. Esse último fator é importante para os processos hídricos nesses locais. Os estuários são controlados por um lado pela variabilidade climática nas bacias de drenagem e por outro pelas marés. Assim, a descarga de água doce e as marés forçam mudanças diárias (Gonzalez *et al.,* 2006). A propagação da onda de maré representa o principal mecanismo físico de circulação no ambiente estuarino (Lima, 2007). A penetração da maré tem um papel fundamental na renovação e mistura das massas d'água, na distribuição de sal, sedimentos e nutrientes dos estuários (Perillo, 1995).

Existem diversas classificações para os ambientes estuarinos. Entre elas, está a subdivisão proposta por Kjerfve (1987), em três zonas, com base na interação entre o prisma de maré e a descarga fluvial: (a) Zona de Maré do Rio (ZR) - onde a salinidade da água é sempre menor que 1 unidade pratica de salinidade (ups), mas o efeito da maré dinâmica ainda é observado na cabeceira do estuário, sendo o limite das correntes bidirecionais; (b) Zona de Mistura (ZM) - área que apresenta uma variação da salinidade entre 1 a 35, com correntes bidirecionais e onde uma zona de turbidez máxima pode ser observada; (c) Zona Costeira (ZC) - localizada na zona costeira adjacente que se estende até a frente da pluma estuarina, delimitando a camada limite costeira, onde a salinidade observada coincide com a salinidade oceânica.

Estuários também podem ser divididos em seis zonas em relação ao gradiente de salinidade seguindo o sistema de *Venice* (1958) (Fig. 1). A zona limnética ocorre na área onde o rio deságua no estuário, limite da influência da maré (salinidade <0,5). A zona oligohalina geralmente ocorre na parte superior do sistema (salinidade de >0,5 a 5). A zona mesohalina está localizada na

região mais interna até o meio (salinidade > 5 a 18). Já a região polihalina de um estuário encontra-se na parte baixa do sistema (salinidade > 18 a 30). Na desembocadura de um sistema estuarino normalmente a região euhalina, parte mais marinha de um sistema (salinidade > 30).

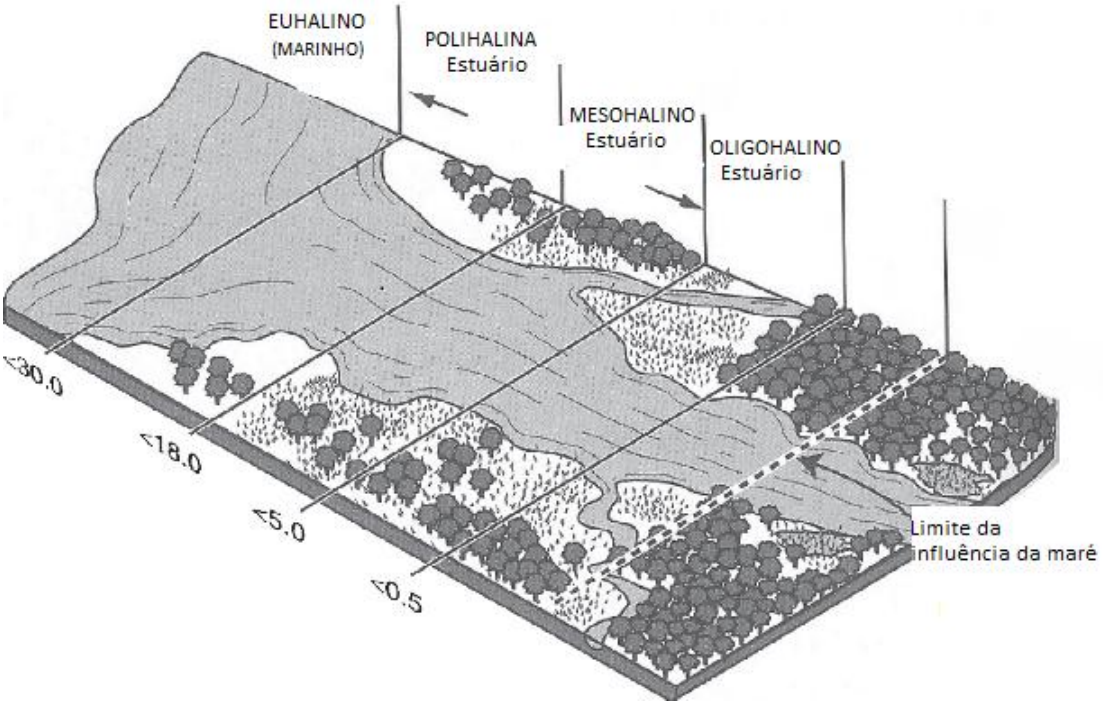

Figura 1. Representação do gradiente de salinidade em um estuário segundo o sistema de *Venice* (1958, adaptado de Mitsch & Gosselink, 2000)

As águas costeiras e estuarinas constituem um dos ambientes mais fertilizados no planeta (NOAA, 1996). Por isso, apresentam altas taxas de produtividade primária, correspondendo à cerca de 4% da produção primária oceânica (Berlinski *et al.,* 2006). Ambientes estuarinos funcionam como receptores, sumidouros e transformadores de nutrientes, alterando assim, a quantidade e qualidade dos nutrientes transportados da terra para o oceano (Jordan *et al.,* 1991).

Estuários atuam como filtros para o material dissolvido e particulado proveniente da bacia de drenagem (Shubel & Carter, 1984). De acordo com Dyer (1995), a eficiência deste ambiente como filtro depende da circulação estuarina predominante. Quando são parcialmente misturados (fluxo da maré maior ou igual à entrada de água doce), apresentam maior eficiência de retenção, atuando também como armadilhas para os sedimentos costeiros. A

eficiência de um estuário na retenção de sedimentos depende das suas taxas de sedimentação e da energia disponível para o transporte (Kessarkar *et al*., 2010).

Da terra para o mar, a perda das zonas tampão que desempenham o papel de sumidouro de nutrientes, também é um importante fator que influencia o fornecimento desses materiais para os ecossistemas marinhos. Por causa dessa perda, há um aumento na entrada de nitrogênio (N) e fósforo (P) para os sistemas e uma diminuição da quantidade retida (Garnier *et al*., 2010).

As regiões costeiras recebem um fluxo contínuo de material de diversas origens sob a forma particulada e dissolvida, orgânica e inorgânica. Os materiais que transitam nos sistemas aquáticos sofrem processos físicos, químicos e biológicos que os integram em seus ciclos biogeoquímicos. O balanço que ocorre nos ciclos locais reflete o grau de ação natural e antrópica que o sistema está submetido, fazendo com que alguns materiais sejam retidos nos sistemas estuarinos e outros sejam exportados como resposta às ações naturais e antrópicas. Esses impactos podem ocorrer tanto no sistema fluído do estuário, como também podem atuar nos domínios de interface como os de água-sedimento, água-biota, ar-água.

1.2. Ciclo do Fósforo

O fósforo (P) é um elemento essencial para a construção da matéria orgânica. Na forma de fosfato (PO_4^{3-}), é utilizado como nutriente para a construção de biomoléculas como é ATP, fosfolipídios e os ácidos nucleicos (Benitez-Nelson, 2000; Braga, 2002; Follmi, 1996). Por ser um importante elemento biogênico, o fósforo tem sua ciclagem conectada a outros elementos bioativos como o carbono, oxigênio e nitrogênio. O comportamento do P em seu ciclo é interessante pela sua litologia relacionada à origem das fosforitas, também por ser estudado em paleoceanografia, na qual é utilizado como indicador de mudanças climáticas. Além disso, possui papel ecológico no desenvolvimento do processo de eutrofização (Baturin, 2003).

O intemperismo continental de rochas ígneas e sedimentares fosfatadas é a mais importante fonte de fosfato natural. (Follmi, 1996). A maioria dos minérios de fósforo das rochas pertence ao grupo da apatita,

representada pela fórmula: Ca_5 (F, Cl, OH) $(PO_4)_3$ – que é um fosfato cristalino de cálcio com flúor (DNPM, 2001). Uma vez intemperizado das rochas, o P é liberado dos solos lixiviados, sendo transportado pela água e em menor escala pelo ar e, eventualmente, carreado para lagos e oceanos (Follmi, *op. cit.).*

O ciclo global do fósforo tem quatro componentes principais: (1) soerguimento e exposição de rochas fósforo; (2) erosão física e química, intemperismo de rochas e solos (produzindo e fornecendo formas dissolvidas e particulado de fósforo) para os rios; (3) transporte fluvial de fósforo em lagos e oceano; e (4) sedimentação de fósforo associado com matérial orgânico e mineral, que é enterrado em sedimentos aquáticos (Ruttenberg, 2006 a).

O fósforo é encontrado nos sistemas aquáticos nas formas dissolvida e particulada (Fig. 2). A fração dissolvida do P está disponível para assimilação dos produtores primários na forma inorgânica que consiste em ortofosfato (H_2PO^{4-}, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}) e também na forma orgânica, através de compostos que contém o fósforo orgânico na fase dissolvida (POD). O fósforo particulado consiste em uma mistura de organismos vegetais e animais e de seus restos ou excretas, compondo o P orgânico e P em minerais (ex. Fluorapatita) e fosfato adsorvidos à superfície de minerais de oxihidróxidos de ferro, como P particulado inorgânico. O P particulado pode ser encontrado em suspensão ou ainda nos sedimentos. O processo de adsorção e dessorção do fosfato em superfícies minerais regulam as concentrações do fosfato em rios e estuários, sendo conhecido como mecanismo “tampão” (Froelich, 1988). Outra fração do P estudada é P total (PT) que é uma medida de todas as formas de encontradas na água podendo ser mensurada na fase dissolvida ou particulada.

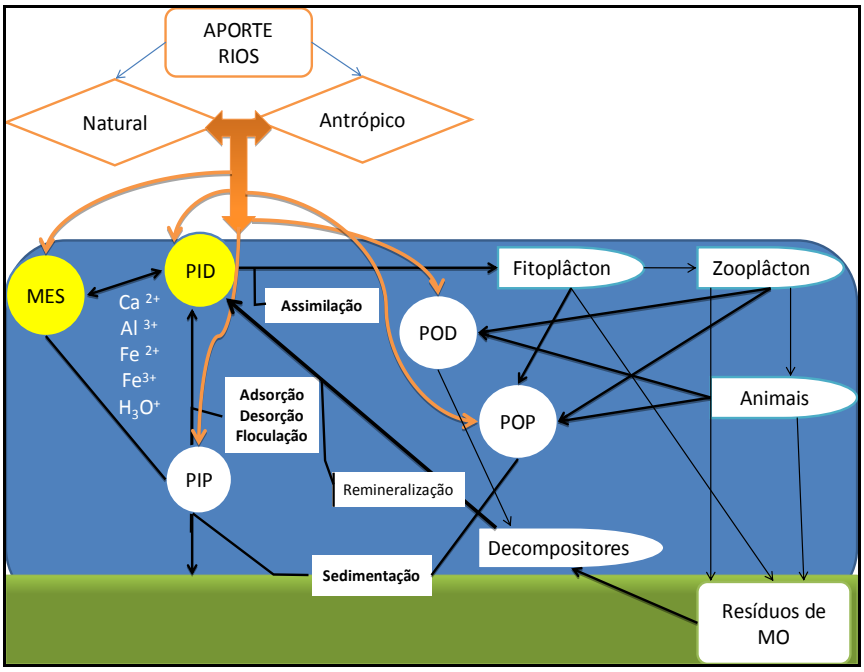

Figura 2. Esquema do ciclo biogeoquímico do fósforo em estuários**.**

As principais vias de entrada do P no ambiente marinho são: (a) o aporte fluvial; (b) a deposição atmosférica; e (c) a descarga de água subterrânea. Os rios representam o mais importante mecanismo de transferência do fósforo continental para os oceanos (Chester & Riley, 1978; Monbet, 2004; Ruttenberg, 2006 b). Cerca de 90 a 95% do fósforo carreado dos rios para estuários e regiões costeiras está associado aos sólidos em suspensão na água ou material particulado em suspensão (MPS) (Meybeck, 1982; Follmi, 1996). Ao longo do curso dos rios, diversos processos físicos, químicos e biológicos podem alterar as formas geoquímicas originais destes compostos (McCallister *et al.,* 2006), consequentemente influenciando no potencial de retenção e exportação destes materiais no sistema, dependendo de sua associação às frações particulada, coloidal ou à dissolvida.

1.3. Material particulado em suspensão e a afinidade do fosfato

O material em suspensão na forma inorgânica está representado, sobretudo, por minerais que não possuem função trófica. Esses minerais possuem uma superfície disponível para interagir com outros integrantes do meio que podem atuar como superfícies de reações químicas, físicas e biológicas. O material particulado em suspensão também está envolvido em

fenômenos de turbidez e penetração de luz na coluna de água, atua também como superfície de sorção e dessorção de substâncias e oferece área para instalação de microrganismos. Mudanças na concentração do material particulado e o seu tamanho afetam o destino e distribuição dos elementos químicos na coluna da água, bem como a penetração da luz (Burd & Jackson, 2009).

Esse material representa um importante agente de remoção e transporte de material da coluna de água para o sedimento e para fora do sistema, atuando na exportação da matéria. O material em suspensão transita pelos sistemas, executando papel extremamente importante nos ciclos biogeoquímicos em sistemas costeiros.

A quantidade de fósforo particulado (PP) que entra nos estuários, sua composição química e seu eventual destino ainda não são bem compreendidos (Jordan *et al*., 2008). O PP pode estar adsorvido ao ferro (Fe), manganês (Mn), alumínio (Al), cálcio (Ca) ou carbono (C) orgânico. As interações dos ciclos de Fe, enxofre (S) e P podem ter efeitos importantes na disponibilidade do fosfato ao longo do gradiente de salinidade. Mais da metade dos PP fluvial pode estar adsorvido a oxihidróxidos de ferro (FeOOH) (Compton *et al*., 2000). Grande parte do PP fluvial pode se tornar biologicamente disponível na forma P inorgânico dissolvido (PID) em estuários, através do processo gerado pelo aumento de salinidade (Jordan *et al*., 2008).

Em sistemas como estuários, onde a fração particulada em suspensão possui grande presença de argilas e há condições hidroquímicas favoráveis, a adsorção do fosfato pode ocorrer. Desta forma, removendo o P da fração dissolvida e passando-o para a particulada, muitas vezes, facilita a chegada do P ao compartimento bêntico junto ao sedimento (Fox, 1989; Lebo, 1991).

O sedimento desempenha papel crucial na ciclagem de nutrientes e pode funcionar como a principal fonte de nutrientes para a coluna d'água, sobretudo em ecossistemas costeiros de baixa profundidade (Warken *et al*., 2002). Os processos que envolvem o P junto ao sedimento também são importantes para a compreensão do sistema bêntico como retentor ou fonte do P em sistemas naturais com baixo impacto antrópico e também em registrar impactos ambientais.

Em estuários, a pequena espessura da lâmina d' água favorece a

ressuspensão dos nutrientes regenerados devido à ação correntes de convecção e/ou por correntes geradas pelo vento (Machado & Knoppers, 1988). Além disso, pela capacidade de armazenar grande quantidade de matéria orgânica, o sedimento pode influenciar nas taxas de oxigênio dissolvido nas águas de fundo e no suprimento de nutrientes para a coluna d'água através de processos como a denitrificação e o tamponamento de fósforo, afetando a produtividade primária do sistema (Fonseca, 2004).

Estudos têm demonstrado que estuários e áreas adjacentes são importantes sumidouros, os quais podem aprisionar quantidades significativas de P (Kennedy, 1984; Nixon, 1996). Em estuários, o ciclo do P (Fig. 2) pode estar associado ao um mecanismo de tamponamento pelo sedimento. Dessa forma, a sua concentração permanece relativamente estável, apesar de mudanças na salinidade (Fox, 1989; Lebo, 1991; Brepohl, 2000). A dinâmica entre as frações dissolvidas e sólidas de P no sistema permitem a ação de um sistema de tamponamento, sobretudo da fração dissolvida que muitas vezes mascara os processos de eutrofização do sistema. Estuários servem como excelentes armadilhas para o P particulado, principalmente na forma orgânica e como complexos adsorvidos de Fe-Mn-OH-P (Kelderman, 1989).

A acumulação permanente do P particulado nos sedimentos estuarinos é o maior mecanismo da remoção do P do estuário para o seu ciclo longo sedimentar. Embora a retenção de sedimentos em um estuário seja um fator importante para determinar a retenção de P este não é único fator (Howarth *et al*., 1995). A retenção de P em estuários é consideravelmente menor do que o seu armazenamento nos sedimentos, devido tanto à dessorção de fosfato a partir de partículas em suspensão (Liss, 1976; Froelich, 1988; Billen *et al*., 1991), quanto a sua reatividade química e biológica nos sedimentos (Nixon, 1987; Berner & Rao, 1994).

A alta capacidade dos sedimentos reterem P em estuários e em zonas úmidas pode desempenhar um papel fundamental em amortecer algumas alterações químicas e ecológicas em beneficio do ambiente aquático através da prevenção da rápida liberação do P para a coluna da água sobrejacente (Wang & Li, 2010). No trabalho desenvolvido por Nixon.(1996) em nove sistemas, foi estimado que cerca de 10 – 55% do total da entrada de P pode ser retida nesses estuários.

As elevadas concentrações de P que entram em um sistema podem induzir um aumento da taxa de exportação. No entanto, a modelagem de variações de P utilizando modelo dinâmico de equilíbrio de P (Kd) indicam que os estuários poluídos teriam uma tendência a servir como sumidouros, enquanto que os estuários não poluídos atuaria como fonte de P para as águas costeiras adjacentes(Prastka *et al*., 1998).

Pagliosa *et al*. (2005) estudando dois sistemas estuarinos costeiros em Santa Catarina mostraram que ambos os tipos de estuários, urbanizadas e não urbanizadas, podem atuar como sumidouros ou fontes de P. A análise em separado nos diferentes locais ao longo de cada rio mostrou que as exportações e as áreas de deposição podem ocorrer no mesmo estuário, poluído ou não. Esta aparente contradição no saldo final de P na remoção ou liberação de P em estuários é compreensível, uma vez que o fluxo de P segue um caminho complexo e não linear, devido à interação água-sedimento que afeta as concentrações ao longo dos rios e estuários (Pagliosa *op. cit.*).

1.4. Impactos antrópicos no ciclo do P

As atividades humanas alteram os ambientes, a química dos solos, da atmosfera, da água, e a taxa de equilíbrio de processos biogeoquímicos, bem como, a diversidade da vida no planeta (Vitousek *et al*., 1997). Considerando este panorama, o ciclo do fósforo vem sofrendo diversas alterações devido às ações humanas. O aumento da população, a intensa produção de alimentos e o aumento no consumo de energia têm como resultado a mobilização de elementos bioativos como N e P sobre os solos, bem como contribuem às mudanças no ciclo hidrológico (Seitzinger *et* al.,2005). A intervenção antrópica no ciclo do P vem ocorrendo por meio do aumento de desmatamento, erosão dos solos, uso de fertilizantes fosfatados, liberação de resíduos industriais, despejo de esgotos e detergentes (Subramanian & Vaithiyanathan, 1989; Bosquilha, 2002). O ciclo global do P foi alterado devido à mineração e subsequente uso de fertilizantes fazendo com que a entrada no ambiente seja duas vezes maior que os valores naturais de P proveniente do intemperismo (Makenzie*et al*., 1998; Bennett *et al*., 2001).

Segundo Smil (2000), existem quatro categorias principais de

interferências humanas no ciclo do P: (a) aceleração da erosão e escoamento superficial, devido à conversão de florestas e pradarias, isto tem persistido por milênios, mas esse processo se intensificou em meados do século XIX com a expansão da agricultura e o avanço da urbanização; (b) reciclagem de resíduos orgânicos que é bastante intensiva em muitos sistemas de agricultura tradicional, esta prática continua a ser um componente desejável para agricultura moderna; (c) geração de dejetos humanos não tratados que se tornou uma importante fonte de P a partir do surgimento das grandes cidades, além disso, os esgotos urbanos hoje contém detergentes fosfatados, representando a maior fonte de nutrientes; e (d) a aplicação de fertilizantes inorgânicos, produzidos pelo tratamento de rocha fosfatadas, que se iniciou na metade do século XIX e foi substancialmente expandido depois de 1950 e chegou a 13-16 Mt P /ano.

As atividades antrópicas têm aumentado o fluxo de fosfato dissolvido nos rios (Harrinson *et al*., 2005) enquanto o P particulado vem sendo reduzido pela construção de barragens (Seitzinger *et al*., 2005). Algumas atividades humanas possuem influência sobre os fluxos de nutrientes particulados carreados pelos rios como, por exemplo, às mudanças no uso do solo e a construção de barragens. Em escala global, a influência antrópica mais intensa nos sedimentos do rio associada à carga de nutrientes particulados é resultante da agricultura, especialmente onde vem ocorrendo a transformação de florestas em terras cultiváveis (Milliman & Meade, 1983). O desmatamento e as atividades agrícolas podem alterar as taxas de erosão mecânica, devido à perda de solo fértil.

O aumento das concentrações de nutrientes (N e P) e de matéria orgânica proveniente de diferentes descargas (urbanas, industriais, agrícolas) na água pode gerar um processo de eutrofização. Nixon (1995) definiu eutrofização marinha como o aumento do suprimento de matéria orgânica. Também pode ser descrito como aceleração da produção de matéria orgânica, particularmente algas, num corpo da água (NOAA, 1999). O aumento dessa produção pode resultar em vários impactos como florescimentos de algas tóxicas, depleção do oxigênio dissolvido e da perda vegetação aquática submersa (NOAA, *op cit.*).

O processo de eutrofização gerado pelo enriquecimento de nutrientes

em águas estuarinas pode levar a mudanças nas populações e degradação da qualidade da água e dos habitats. Para Braga *et al*. (2000), os ambientes que sofrem com o enriquecimento por nutrientes antrópicos podem ser seriamente transformados, podendo apresentar elevados níveis de eutrofização. Dentre as principais consequências da eutrofização em estuários estão frequentes e periódicas crises de anóxia na coluna d'água devido o elevado suprimento de nutrientes e a alta taxa de produção primária e consequente falta de oxigênio para mineralizar este material produzido (Gray *et al*., 2002; Smith *et al*., 2003; White *et al*., 2004).

1.5. O fósforo no contexto das mudanças climáticas

No contexto de mudanças globais, encontra-se o cenário das mudanças climáticas. Considerando as consequências de mudanças no clima, como por exemplo, o aumento da intensidade de tempestades, na quantidade de chuva e subida do nível do mar haverá mudanças no ciclo do P. Existe uma a relação entre a geoquímica marinha do P e o clima. Esta relação ocorre através da ligação entre o ciclo do P e o ciclo do carbono orgânico e inorgânico e, por outro lado, o ciclo do oxigênio também está envolvido. Isto ocorre porque, os ciclos biogeoquímicos dos nutrientes e dos gases estão ligados através de captação C, nutrientes e CO_2 pela fotossíntese e liberação CO_2 durante a respiração (Ruttenberg, 2006a). Neste contexto, o P desempenha um papel indireto sobre a regulação do clima do planeta (Baturin, 2003).

O aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera junto com o efeito estufa, elevando o nível do mar, promoverão o intemperismo químico, intensificando o fornecimento de P do continente para os oceanos. Por causa desse processo, haverá o aumento de produtividade, decréscimo do CO_2 na água induzindo um fluxo compensatório da atmosfera para o oceano (Baturin, *op cit.*; Folmi,1996). Com aumento da produtividade, a produção de materia orgânica induz a sua sedimentação levando ao soterramento desse material, removendo o C a partir da atmosfera, através da fixação biológica de dióxido de carbono durante a fotossíntese (Baturin, *op cit; .*Fillipeli, 2008).

Em escalas de tempo geológico, o fósforo está susceptível a funcionar como o nutriente limitante e, portanto, regular o dióxido de carbono

atmosférico, limitando sua a diminuição de concentração pela atividade fotossintética marinha. Esta relação entre nutrientes e dióxido de carbono atmosférico pode ter desempenhado um papel no desencadeamento ou aumentado o resfriamento global, que resultou em episódios de glaciação no passado geológico (Ruttenberg, 2006 b).

A eutrofização poderá ter impacto no ciclo global do carbono, mas provavelmente fará pouco para compensar as emissões de carbono antropogénico. Conhecendo-se que, no ambiente marinho, entre 106 e 170 unidades de C são soterrados por unidade de P, pode-se prever que o excesso de fósforo poderá remover de 76 mil até 123 mil Tg C (Fillipeli, 2008). A taxa de adição anual de C antropogênico para a atmosfera é de 7.900 Tg C (Marland *et* al., 2007), de modo que o efeito da eutrofização por P só responde por cerca de 10-15 anos de emissões antrópicas de carbono para a atmosfera durante os próximos 2000 anos, ou seja, apenas 0,6% do total de emissão de C projetada, se as emissões de permanecerem constantes. Embora o efeito líquido como um mecanismo de seqüestro de carbono é mínimo, o impacto ecológico da inserção de P no oceano poderia ser extremo. A eutrofização dos ecossistemas costeiros e marinho aberto resultaria em um futuro sombrio para a diversidade ecológica (Fillipeli, *op cit.*).

1.6. Projeções de modificações das razões N/P com as mudanças climáticas

As razões entre elementos químicos variam amplamente na natureza. Na atmosfera, o N é quase 3000 vezes mais abundante que o carbono (C), e este são quase um bilhão de vezes mais abundante que P (Schelsinger, 1997). Na crosta terrestre, a ordem se inverte: P é aproximadamente duas vezes mais abundante que o C e cerca de 40 vezes mais abundante que o N. Na biosfera, no entanto, a ordem relativa é fixa, com C> N> P, porque os organismos necessitam de elementos em proporções rigorosas, a fim de catalisar reações metabólicas e sintetizar os blocos de construção vida, incluindo as proteínas, ATP e componentes estruturais, cada qual com especificações elementares diferentes (Sterner & Elser, 2002). São essas rigorosas proporções dos elementos exigidos por organismos que acoplam os ciclos biogeoquímicos um

ao outro.

No ambiente marinho, a proporção de assimilação dos elementos constituintes da matéria orgânica (MO) para o fitoplâncton foi determinada no trabalho clássico realizado por Redfield (1942) (*apud* Meyers, 1997) sendo apresentada a razão de 106C: 16N: 1P. A própria proporção de C, H, N, O e P necessária à produção de matéria orgânica é limitante, assim como, a disponibilidade de energia luminosa.

A limitação por nitrogênio é mais frequente nos sistemas costeiros, mas existem diversos sistemas limitados por P pelo menos em parte o ano (Harrinson *et al*., 2010). A limitação pelo fósforo se tornará mais frequente caso haja um aumento na mobilização do N antrópico mais rápida que a mobilização do P, considerando o aumento da produção de alimentos e energia como principais fontes antrópicas de N (Tuner, 2003).

Caso a mudança climática ou atmosférica altere a razão C: N: P em plantas e na biomassa microbiana, estudos sugerem que importantes mudanças na estrutura trófica dos ecossistemas terrestres poderão ocorrer (Finzi *et al*., 2011). Mudanças na disponibilidade destes elementos nutrientes podem gerar uma eutrofização. Em um cenário de desequilibrio onde há aumento de N e P e diminuição de Si, pode haver aumento da biomassa algal e mudança na diversidade como o relatado em diversos trabalhos em rios e estuários compilados por Meybeck (2003). Dessa forma, tanto no ambiente terrestre quanto no aquático, as possíveis mudanças na disponibilidade dos elementos nutrientes afetarão a diversidade e também a estrutura da teia trófica.

1.7. Importância do estudo do P para os gestores

Estudos ambientais conduzidos em regiões estuarinas são essencias para gestão de regiões costeira, pois cerca de 27% da população mundial mora até 50Km de estuários, sendo que isto representa 71% dos habitantes da zona costeira (Brundland, 2008). Mudanças nas zonas costeiras não podem ser comprendidas ou geridas independentemente dos sistemas fluviais. Impactos antrópicos nos sistemas hidrológicos e bacias fluvias, nos sedimentos, fluxos ou tranferências de matéria e energia têm muito mais implicações nos domínios

costeiros do que é realmente entendido. As duas dimensões, bacias fluvias e zona costeira, têm que ser integradas ao nível cientíco bem como no nível de gestão (Morais, 2008).

O delineamento de indicadores consistentes da capacidade suporte de ecossistemas naturais, capazes de fornecer cenários confiáveis à implantação de futuras atividades antrópicas e seu gerenciamento é importante. Cargas anuais de substâncias de diferentes fontes, fluxos de base de água e materiais, indicadores biológicos e tendências de mudanças nos usos da terra são exemplos destes indicadores (Lacerda, 2006). Para a definição destes indicadores, entretanto, é necessário um profundo conhecimento dos processos biogeoquímicos que controlam o fluxo e a ciclagem de substâncias neste novo cenário de mudanças regionais e globais induzidas pela atividade humana, ou seja, a biogeoquímica do Antropoceno (Lacerda, 2007).

Contribuir às estimativas de entradas de P nos estuários, bem como, compreeder os processos que atuam no seu aprisionamento nesses ambientes e também o potencial de exportação são importantes para criar diretrizes para plano de ações. Conhecendo valores naturais de P em uma região, bem como a sua capacidade de reter os aportes de P antropogênicos é possivel criar metas para diminuir esses aportes para evitar processos de eutrofização. Isto pode contribuir à diminuição da perda de habitats e à diminuição da qualidade da água do estuário.

Informações precisas sobre a entradade nutrientes nos estuários são necessárias para um gerenciamento efetivo do ambiente estuarino (Yuk & Aoki, 2010). O monitoramento da qualidade de nutrientes em estuários é essencial para avaliar o estado trófico de uma região. De acordo com Mizerkowisk (2007), a avaliação da eutrofização através de modelos como o ASSETS (Bricker, *et al*., 2003) constitui uma ferramenta valiosa para o gerenciamento costeiro. Levando em conta que os estuários são importantes pontos de acesso do continente para o mar e que grande parte da população reside nessas áreas, a aplicação de índices de avaliação da qualidade ambiental mostra-se extremante útil para as tomadas de decisão. Aliado a predição de cenários futuros, possibilita ações de recuperação e prevenção de situações impactadas sérias.

II. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo é conhecer dinâmica do ciclo biogeoquímico do fósforo considerando suas formas dissolvidas e particuladas em dois setores do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape. Observando as influências naturais e antrópicas presentes ao longo do sistema com especial atenção ao Valo Grande e aspectos do fluxo bêntico, e também o potencial de exportação de P no contexto atual. Bem como a sua importância para preservação e gestão ambiental

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a relação entre fatores hidrológicos gerais como a salinidade, pH, oxigênio dissolvido, silicato e ferro total dissolvido, e também fatores bióticos como clorofila-*a* e feopigmentos na distribuição e ciclagem do fósforo dissolvido (total, inorgânico e inorgânico).
- Avaliar como a participação do material em suspensão na remoção do fósforo dissolvido nos dois setores do sistema estudado, por meio da determinação do P total, inorgânico e orgânico particulados.
- Verificar se as concentrações de fósforo orgânico e inorgânico nos sedimentos nos setores norte e sul do sistema oferecem um sinal de influência natural ou antrópica de P.
- Conhecer o fluxo de P na interface sedimento/água realizando um experimento "*in situ"* utilizando incubação em câmaras bênticas nos dois setores do sistema para avaliar a influência de processos de interface no comportamento do P estuarino.
- Observar o potencial de exportação/retenção, os aportes e a dinâmica entre as formas de P nos dois setores do sistema estuarino sob menor e maior pressão antrópica.
- Detectar a diferenças no ciclo do P que podem estar associadas a presença do Valo Grande
- Apontar a relevância do estudo de ciclo biogeoquímico do P em estuários como ferramenta para auxílio da gestão e preservação ambiental.

III. ÁREA DE ESTUDO

O sistema estuarino-lagunar de Cananéia – Iguape se localiza no litoral Sul de São Paulo na região do Vale da Ribeira, na divisa com o estado do Paraná (Fig. 3). Ele está compreendido entre as coordenadas geográficas 24º 40’ S - 25º 05’ S e 47º 25’ W - 48º 10’W. A sua área total é de aproximadamente de 110 km^2, cortando uma extensa planície quaternária cuja sua evolução foi determinada pelas variações relativas do nível do mar, que ocorreram durante o Quaternário superior (Tessler, 2001).

O litoral sul de São Paulo apresenta extensas planícies formadas por sedimentos marinhos e fluvio-lagunares. Essas planícies são separadas por pontões do Embasamento Pré-cambriano em contato com o oceano, os quais são os limites naturais (Suguio & Martin, 1978). A planície de Cananéia-Iguape é delimitada pela linha estrutural de Itatins, a noroeste pelo complexo cristalino da Serra do Mar e a sudoeste pela ilha do Cardoso (Suguio & Tessler, 1992).

A região é um complexo de corpos d’água encerrados entre o continente e a Ilha Comprida, que é uma língua de areia de 70 km, limitada ao norte pelo Rio Ribeira do Iguape e, ao sul pela Baía de Trapandé (Liang *et al.,* 2003). O complexo estuarino abriga quatro ilhas principais: ilha Comprida, do Cardoso, de Iguape e Cananéia. Essas ilhas são separadas por canais que se comunicam com oceano Atlântico através de três desembocaduras: barra de Cananéia (porção central), Barra de Icapara (ao norte) e Barra da Ararapira (ao sul (Bernardes, 2001). Os principais canais são denominados de Mar de Cubatão e Mar de Cananéia, com 6 e 10 m de profundidade média, respectivamente, com uma abertura ao sul para a Baía de Trapandé com cerca 10 m de profundidade.

Figura 3. Mapa de localização da área de estudo**.**

A região de Cananéia apresenta uma temperatura do ar anual média de 21,4ºC, sendo em fevereiro a mais alta média mensal com 25,2 ºC e em julho a mais baixa de 17,7 ºC (CBH-RB, 2008). A umidade relativa do ar apresenta altos valores com média anual 88% com pouca variação. A média anual de precipitação é superior a 2.200mm, sendo que durante o inverno apresenta média pluviométrica de 70 mm mês^{-1}e verões com valores 325 mm mês^{-1} (Silva, 1989; Wainer *et al*., 1996).

A maré da região é do tipo semi-diurna com amplitudes médias entre 0,13 m na quadratura e 1,2 m na sizígia. O mar de Cananéia foi caracterizado como um sistema com dominância de maré de vazante (Miyao & Harari, 1989; Bonetti Filho, 1995). A circulação do sistema é condicionada principalmente pela ação de ondas de maré que entram pelas desembocaduras de Cananéia (ao sul) e Icapara (ao norte), também sofrendo influência das águas fluviais e dos ventos (Miyao *et al*., 1986).

Segundo Bérgamo (2000), a classificação do sistema de acordo com a salinidade é de estuário parcialmente misturado e de altamente estratificado a fracamente estratificado. De acordo com o diagrama estratificação-circulação de Hansen & Rattray (1966), a porção sul do Mar de Cananéia sofreu alterações significativas na circulação estacionária após o rompimento da barragem do Valo Grande, passando de condições bem misturadas com fraca estratificação (Tipo 1a) para parcialmente misturadas com alta estratificação (Tipo 2b) (Bernardes & Miranda, 2001).

O principal rio do sistema é o Ribeira de Iguape, que desemboca na região de Iguape, sendo que a sua bacia drena importantes áreas agrícolas de São Paulo e Paraná (Yogui *et al*., 2003; CETESB, 2007). Esta bacia hidrográfica possui uma área aproximada de 28.000 km^2 e localiza-se no extremo nordeste do Estado do Paraná e sudeste do Estado de São Paulo. Possui mais de 2 milhões de hectares de floresta equivalente a aproximadamente 21% dos remanescentes de Mata Atlântica do País. O rio Ribeira tem uma extensão de 470 km, sendo 120 km em terras paranaenses e 350 km em território paulista (Lopes Jr, 2007).

Em relação à geoquímica dessa bacia de drenagem, existem sub-bacias anômalas que englobam rochas intrusivas alcalinas, as quais são a principal fonte de P na bacia do Ribeira. Essas rochas estão localizadas em áreas como os maciços de Mato Preto, Banhadão, Jacupiranga, Pariquera-Açu e Juquiá. Além disso, algumas sub-bacias podem estar sendo enriquecidas pela utilização de fertilizantes, do tipo N-P-K, em plantações nas cabeceiras do Ribeira e em algumas áreas do baixo Ribeira. O enriquecimento dos sedimentos de corrente da região de Tapiraí- Juquitiba, pode ter provável origem em rochas ricas em apatita (Lopes Jr, 2007).

A sua principal contribuição do Rio Ribeira de Iguape ocorre na região norte e central do sistema através de um canal artificial denominado Valo Grande. Esse canal foi construído em 1834, entre o Rio Ribeira de Iguape e o Mar Pequeno, para permitir o acesso fluvial da produção do Vale do Rio Ribeira até o mar, formando artificialmente e ilha de Iguape (Teleginski, 1997), Segundo o relatório do CBH-RB (2008) o Valo Grande escoa para o estuário cerca de 70% da sua drenagem através desse canal.

A descarga de água doce do rio Ribeira para o sistema foi estimada por Bérgamo (2000) com média anual de 773,56 m^3 s^{-1}, com valor mínimo em agosto de 99 m^3 s^{-1} e o máximo em março de 1751 m^3 s^{-1}. Este rio contribui com uma descarga de sólidos em suspensão no sistema, através do Valo Grande, da ordem de 1.000.000 m^3 ano^{-1} de sedimentos finos (GEOBRÁS, 1966).

Este rio é a principal fonte de impactos antropogênicos para a região, visto que, ele drena extensas áreas agrícolas, regiões com atividades mineradoras. Aidar (1980) afirma que o rio Ribeira de Iguape representa para a

região, uma importante fonte de compostos inorgânicos de fósforo e nitrogênio, principalmente no período de chuvas, apresentando um importante papel na eutrofização do sistema durante o verão.

Neste estudo, o destaque a uma importante fonte de impacto antrópico, o Valo Grande tem lugar, pois ele representa uma multiplicidade de influências que atuam nos ciclos biogeoquímicos naturais e sociais com potencial de espalhamento muito grande, pois seus reflexos já são observados ao Sul do sistema. Como por exemplo, em testemunhos com aproximadamente 150 anos na região do Mar Cananéia e Mar Pequeno Mahiques *et al*., (2009) detectaram mudanças no sistema. As principais foram a alterações significativas de salinidade, no padrão deposicional dos sedimentos, modificações assembleia de foraminíferos, e mais importante foi o acréscimo de metais pesados especialmente o chumbo.

O sistema é classificado habitualmente como um sistema naturalmente eutrófico tanto na situação de influência do aporte de água doce do Rio Ribeira de Iguape via o canal artificial do Valo grande ou sem essa influência (CBH-RB, 2008; Braga, 1995). O CBH-RB (*op cit.*) relata que o aumento das concentrações de fosfato na região norte do sistema pode estar induzindo a um processo de hipereutrofização. Os relatórios da CETESB de 2003 e 2007 apontam um acréscimo no fósforo total na foz do rio Jacupiranga e no rio Ribeira de Iguape. De acordo com Mizerkowisk (2007), aplicando o modelo ASSETS (Assessment of EstuarineTrophic Status) proposto por (Bricker, *et al* ., 2003), considerando a entrada da maré e o aporte fluvial, o sistema estuarino de Cananéia- Iguape apresenta baixo potencial de diluição de nutrientes, bem como o de exportação por isso apresenta alta susceptibilidade ao desenvolvimento ao um processo de eutrofização.

Trabalhos pretéritos mostram valores abaixo de 1 µmol L^{-1} de PID (fosfato) quando o Valo Grande estava fechado e as condições estuarinas estavam presentes ao longo sistema (Kato, 1966; Braga, 1995). No entanto, após a reabertura do Valo Grande os valores aumentaram, mas não o que seria esperado segundo as variações de salinidade apresentadas como mostra o trabalho de Braga & Chiozzini (2008). Nos dois setores do sistema estudado como foi observado por Braga & Chiozzini (*op. cit*.), as variações de salinidade e fosfato foram de 28,82 a 34,47 e 0,01 a 0,46 µmol L^{-1} com o Valo Fechado e

de 10,72 a 34,37 e 0,33 a 8,58 µmol L^{-1} com o Valo aberto, na região de Cananéia, setor Sul do sistema.

Eschrique *et al*., (2008) estudaram a dinâmica de nutrientes no sistema estuarino-lagunar de Cananéia Iguape onde encontraram concentrações médias mais altas em Iguape do que em Cananéia. Os resultados encontrados foram associados a atividades antrópicas nas margens de Iguape, além da maior influência da descarga fluvial na região. Braga (1995) afirma que a região é considerada como um sistema eutrófico com o Valo Grande fechado, pois nenhum nutriente foi considerado como limitante para a produção primária.

Os sedimentos da região foram avaliados em diferentes pontos do sistema tanto os superficiais quanto a coluna sedimentar. De acordo com Saito *et al*. (2001), as taxas de sedimentação obtidas através da datação com o ^{210}Pb determinadas em alguns pontos do estuário variaram 0.53 a 0.98 cm ano^{-1}. As características físicas e químicas de testemunhos da coluna sedimentar de 20 cm foram apresentadas por Jorcin (2000). Segundo a autora, as maiores concentrações de nitrogênio e fósforo totais, devido a altos teores de matéria orgânica, foram encontradas durante verão. Além disso, a coluna sedimentar de forma geral apresentava características de ambiente oxidante de 5-10 cm e nas regiões próximas a Barra de Cananéia, se encontrava completamente oxidadas. A distribuição e as características do fósforo sedimentar foram analisadas por Barcellos *et al.* (2005). Os resultados apontaram uma diferenciação entre sul e norte do sistema. Nesse estudo a fração inorgânica do fósforo apresenta teores mais elevados próximos a fontes terrestres de matéria orgânica.

De acordo com Tessler (1982) existe o predomínio de sedimentos arenosos no fundo do sistema devido às variações de nível do mar ocorridas ali, representando 86% do total. Também segundo esse autor, na Baía de Trapandé em direção a Ilha de Cananéia e próximo à foz do rio Ribeira de Iguape apresentam maiores teores de sedimentos finos. Nos canais internos do estuário de Cananéia Iguape onde são descarregados cerca de 60% do fluxo do Rio Ribeira de Iguape. Esse fluxo causa um aumento do assoreamento desses canais pelos sedimentos lamosos carreados em suspensão pela drenagem do desse rio (Saito *et al*., 2001).

Considerando que o complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, sofreu uma forte influencia antrópica no setor norte com a construção do canal artificial Valo Grande que alterou seu fluxo de água doce para sistema. E consequentemente modificou a entrada do P nas suas diversas formas, e ainda houve alteração na salinidade que pode afetar disponibilidade de PID no sistema.

IV. MATERIAL E METÓDOS

4.1. Amostragem

Foram realizadas duas campanhas amostrais sazonais, uma no inverno, nos dias 19 a 22 de agosto de 2009, e outra no verão, nos dias 14 a17 março de 2010. Os pontos de amostragem deste estudo contemplam a região do mar de Cananéia, mar Pequeno, Valo Grande e rio Ribeira de Iguape. Para obter a variabilidade espacial entre as porções norte e sul do complexo estuarino-lagunar de Cananéia - Iguape foram amostradas 5 estações no setor sul do sistema (Cananéia). Além dessas, houve também uma estação intermediária (ponto 6), e mais 5 estações em Iguape região norte do sistema. Com o intuito de verificar a importância do rio Ribeira de Iguape para o sistema foram amostrados 6 pontos na porção próxima ao Valo Grande(Fig. 4).

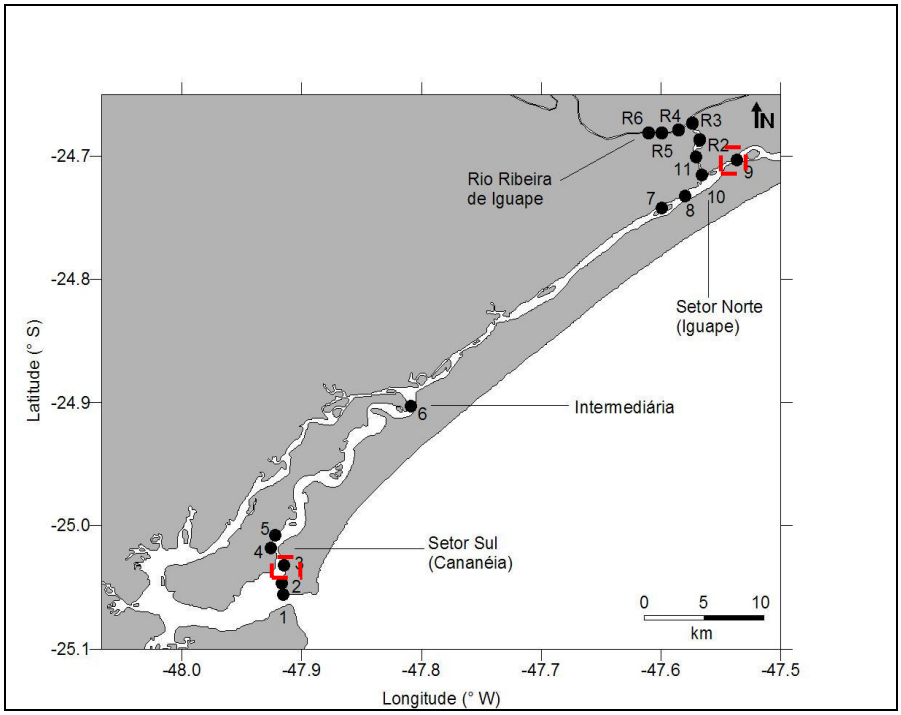

Figura 4. Localização das estações amostradas no complexo estuarino-lagunar de Cananéia – Iguape.

Para avaliar a variação dos dados ambientais ao longo de ½ ciclo de maré, foram realizadas amostragens em um ponto fixo na região de Cananéia (ponto 3) e outro em Iguape (ponto 9) durante 13 horas, com coletas a cada

duas horas. Próximo às estações fixas foi realizada a amostragem para determinação do fluxo de P *in situ* entre o compartimento sedimentar e a coluna d'água. Foram utilizadas campânulas bênticas semiautomáticas. As campânulas, uma escura e duas claras, foram instaladas com suporte especial e com o auxílio de mergulhador. As amostras de água foram tomadas no início e no final do experimento, com um período de incubação de 3h sendo retiradas do interior das campânulas através de mangueiras ligadas a uma bomba peristáltica de fluxo regulável.

A amostragem da coluna da água foi realizada com o uso de garrafas hidrográficas tipo *Nansen* da marca *Hydrobios* nas profundidades de interesse (normalmente superfície e fundo). A ordem padrão de amostragem de alíquotas de água do mar para os diferentes parâmetros foi: (1) oxigênio dissolvido foi imediatamente fixado a bordo com adição de reagentes (com cloreto de manganês II e iodeto de potássio alcalino) e foi conservado em local escuro; (2) pH armazenado em um frasco de vidro; (3) ferro total reativo imediatamente adicionado os reagentes colorimétricos.

As alíquotas para salinidade e fósforo orgânico e inorgânico dissolvidos, clorofila-*a* e material particulado em suspensão e P particulado foram retiradas da garrafa amostradora tipo *van Dorn.* Elas foram armazenadas em frascos de polietileno em caixa térmico com gelo no escuro até a chegada ao laboratório, onde foram filtradas e armazenadas para as diversas análises.

Os sedimentos foram amostrados, sempre que possível em triplicata, utilizando um pegador de fundo em aço tipo v*an Veen* tirando-se alíquotas para análise granulométrica, matéria orgânica, fósforo e clorofila-a. As amostras foram armazenadas em sacos plásticos identificados para as análises de granulometria e matéria orgânica. Potes plásticos, pré-lavados com ácido clorídrico (10%) e enxaguados com água destilada, foram utilizados para armazenar as amostras de fósforo (P) e clorofila-*a* e mantidos em caixa térmica (-4°C) até o seu congelamento em laboratório (-20°C).

Este trabalho se encontra no âmbito de dois projetos do CNPq, são eles VAGRA (Proc. CNPq 55437/007-7) e o TMCOcean– Transferência de materiais continente – oceano (Proc. INCT – CNPq 573601/2008-9).

4.2. Condições do tempo

Durante as coletas foi mensurada a temperatura do ar através do termômetro auxiliar da garrafa de *Nansen,* com precisão ± 0,1 °C. Foi observada a cobertura do céu sendo apresentada em oitavos. Os dados de pluviosidade foram obtidos da estação automática do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2010) localizada na cidade de Iguape. Para a região de Cananéia, foram obtidos os dados de pluviosidade com o LABMET, registrados pela estação meteorológica localizada na Base Sul "Dr João de Paiva Carvalho" do Instituto Oceanográfico da USP.

4.3. Dados hidrológicos e hidroquímicos

Os dados da previsão de maré foram obtidos das tábuas de maré fornecida pelo site www.mares.io.usp.br/tabua/, para elaborar as curvas de maré nos dias de amostragem. Os dados foram produzidos pelo Laboratório MAPTOLAB/IOUSP–Laboratório de Processos Temporais e Oceânicos pertencente ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

A transparência foi calculada por meio da profundidade de desaparecimento do disco de Secchi. A partir dessa medida foi calculado o coeficiente de extinção da luz (K), utilizando a profundidade medida com o Secchi segundo Poole & Atinkns (1929).

$$K=1,7*D^{-1} \qquad \textit{(eq.1)}$$

Onde :

K= coeficiente de extinção da luz
D = profundidade do desaparecimento do disco de Secchi

Para o cálculo da zona eufótica Z_{eu} (camada até 1% da luz incidente), utilizou-se a seguinte expressão (Idso& Gilbert, 1974):

$$Z_{eu}= 4,6\ K^{-1} \qquad \textit{(eq.2)}$$

A temperatura da água foi medida *in situ* com termômetros de reversão (*Kahl Scientific Instrument Corporation*®) protegidos e acondicionados

juntamente com termômetros auxiliares acoplados à garrafa de Nansen, com precisão de ± 0,02 °C.

As amostras para salinidade foram armazenadas em frascos de vidro âmbar com cerca de 250 mL de volume completamente cheios e hermeticamente fechados. A determinação da salinidade foi feita por meio de método indutivo utilizando um salinômetro *Beckman*® do modelo RS10. O salinômetro foi calibrado com água normal padrão da *Ocean Scientific International Ltd.,* com precisão de ± 0,005. Os cálculos para conversão da condutividade em salinidade foram feitos segundo as equações propostas por Fofonoff & Millard (1983).

As amostras para a determinação do oxigênio dissolvido foram coletadas evitando-se a formação de bolhas em frascos com volume conhecido e fixadas, com 1mL de cloreto de manganês II e 1mL de iodetode potássio alcalino, após a fixação receberam tampa mergulhadora. Essas amostras foram conservadas em local escuro e sem variação de temperatura até a análise em laboratório. As determinações dos teores de OD foram realizadas entre 3 a 8 horas após a coleta. As concentrações de oxigênio dissolvido foram determinadas por iodometria de acordo com o método de Winkler (1888), apresentado em Grasshoff*et al.,*(1983). Os cálculos da porcentagem de saturação do OD foram realizados com auxílio das tabelas e fórmulas descritas em Aminot & Chaussepied (1983).

As alíquotas para determinação de pH foram coletadas com o mesmo cuidado para não formar bolhas, armazenadas frascos de vidro com tampa esmerilhada e boca larga. A sua mensuração foi realizada o mais breve possível em laboratório utilizando um pHmetro *Orion* P210A (Thermo Fisher Scientific, USA) com termômetro, precisão de ± 0,001. Os valores de pH foram corrigidos em função da diferença da temperatura da amostra *in situ* e no momento da leitura segundo recomendações de Aminot & Chaussepied (1983).

As concentrações de silicato dissolvido nas amostras de água foram determinados segundo o método colorimétrico descrito por Grasshoff *et al.* (1983). A absorbância foi medida em 810 nm, utilizando espectrofotômetro *Genesys*2 (*Bausch&Lomb*). O limite de detecção do método em cubetas de 1 cm de trajeto óptico é de 0,1 $mol.L^{-1}$.

A determinação do ferro total reativo foi feita a bordo, a partir de

alíquotas de água do mar não filtradas, colocadas em frascos de reação, recebendo adição dos reagentes imediatamente após a coleta e quando necessário foi feito o ajuste o pH da reação. A leitura foi feita no espectrofotômetro em 595 nm segundo recomendações de Grasshoff *et al.* (1983).

O fosfato dissolvido (PID) foi determinado utilizando a metodologia colorimétrica proposta em Grasshoff *et al.* (1983), sendo as leituras realizadas em espectrofotômetro no comprimento de onda de 880 nm *Genesys 2* (*Bausch & Lomb*) e com precisão de ± 0,01µmol L^{-1}. Para o fósforo total dissolvido (PTD) e fósforo orgânico dissolvido (POD) as amostras foram foto-oxidadas com lâmpada UV e adição peróxido de hidrogênio, seguindo as recomendações de Armstrong *et al*. (1966), Armstrong & Tibbits (1968), Saraiva (2002) após oxidação obtêm-se o valor de PTD o qual é subtraído o valor do PID então se obtém o POD.

4.4. Material particulado em Suspensão

O MPS foi determinado pela técnica gravimétrica descrita por Strickland & Parsons (1968). Foi filtrado um volume conhecido de amostra de água em filtros de fibra de vidro Whatman GF/F (47 mm) previamente tratados e calcinados em mufla a 450 ºC, por quatro horas. Estes filtros foram resfriados em dessecador e pesados em balança analítica *BEL Engineering*®, modelo MARK 210A com precisão ±0,0001, devidamente identificados. Após a filtração com uso de bomba de vácuo sob pressão < 120 mmHg, foram acondicionados em embalagem plástica as quais permaneceram em dessecador com sílica gel e foram mantidos congelados até a análise.

Para análise, os filtros foram degelados e secos em estufa a uma temperatura de 60ºC até a obtenção de peso constante. A determinação do material em suspensão foi feita pela diferença de peso entre os filtros antes e depois da filtração. O material orgânico em suspensão (MOS) foi medido após calcinação dos filtros usados na determinação anterior em mufla a 450 °C por 4 h, como descritor por Strickland & Parsons (1968)

Para a determinação do fósforo particulado total em suspensão (PPT) foram utilizados os filtros de MPS e para o PIP foram usados filtros Whatman

GF/F (22 mm). A metodologia adotada para o P particulado total, foi a descrita em Aspila *et al*. (1976) para o sedimento e foi adaptada para a determinação do particulado. O P total (orgânico + inorgânico) foi determinado através de calcinação em mufla (450°C) por 4 horas. Após a queima do filtro Whatman GF/F (47 mm) em mufla, foram transferidos para tubos de centrifuga tipo *Falcon* sendo adicionados 10 ml de HCl 1 mol L^{-1}, a extração foi realizada durante 16 horas em mesa agitadora, e na sequência, as amostras foram centrifugadas durante 10 minutos a 2500 rpm. Alíquotas de 5 ml do extrato sobrenadante foram retiradas sendo completadas com 45 ml de água deionizada (fator de diluição de 10). Após esses procedimentos, a metodologia segue a análise colorimétrica para o fósforo inorgânico dissolvido descrita por Grasshoff*et al.,*(1983). O fósforo inorgânico (PI) foi determinado conforme o mesmo procedimento usado para o fósforo total, porém foi utilizado um filtro GF/F (22 mm) não foi calcinado, apenas para estação fixa. O fósforo orgânico (PO) foi determinado pela diferença entre o teor de fósforo total (PT) e o inorgânico (PI).

4.5. Pigmentos na coluna da água (clorofila-a e feopigmentos)

Para a determinação da concentração da clorofila-*a* (cl-*a*) e feofitina foram filtrados volumes conhecidos de aproximadamente 350 ml da amostra em filtros Sartorius GF/F (φ=47 mm). Os filtros foram acondicionados em tubos de vidro, armazenados em dessecador e congelados em freezer (-20 ºC) até a análise.

Os pigmentos foram extraídos dos filtros macerados em acetona 90% (v/v), mantidos no escuro e sob refrigeração de 5ºC por um período de 24h horas. As amostras foram centrifugadas em 3500 rpm por 10 minutos e o sobrenadante foi utilizado na leitura em espectrofotômetro. A equação utilizada para cl-*a* e feopigmentos foi descrita em Lorenzen (1967).

4.6. Parâmetros sedimentares

As análises granulométricas, teor carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e teor de matéria orgânica foram processadas no Laboratório de Sedimentologia do

Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. As análises granulométricas foram realizadas conforme metodologia descrita por Suguio (1973). A matéria orgânica sedimentar foi obtida pela a diferença de massa entre amostra antes e depois da sua remoção com peróxido de hidrogênio 10%. O teor de $CaCO_3$ foi realizado através do método de Ingram (1971), onde cerca de 25 gramas de sedimento sofrem ataque ácido com HCl 10% durante 12 horas, então os sedimentos são secos e pesados novamente.

As análises de fósforo total, fósforo inorgânico total e fósforo orgânico nos sedimentos foram feitas segundo a metodologia descrita por Aspila *et al*., (1976). A análise para fósforo total foi realizada seguindo as seguintes etapas: calcinação de 0,2 gramas de sedimento em mufla (550 ºC) por uma hora e trinta minutos; adição de 10 mL de HCl 1 mol L^{-1} sobre o sedimentos no tubo *Falcon*, em seguida agitação das amostras em mesa agitadora por 16 horas para extração; na sequencia centrifugação por 15 minutos a 2500 rpm; (V) diluição (10x) de uma alíquota em água destilada, e por último análise colorimétrica para determinação do fosfato descrita por Grasshoff *et al*. (1983). A determinação do fósforo inorgânico total foi realizada de modo semelhante ao fósforo total, porém em alíquota de sedimento não calcinado. Os teores de fósforo orgânico foram determinados de forma indireta, a partir da diferença entre o fósforo total e o fósforo inorgânico total.

4.7. Fluxo de Fósforo na interface sedimento/água

Dentre os pontos de amostragem espacial foram escolhidos o ponto 3 no setor sul e o 9 no norte, para a avaliação temporal e de fluxo de fósforo entre a interface sedimento água. As campânulas (câmaras) e a sua estrutura de fixação concebidas no LABNUT/IOUSP com adaptações de Braga (*com pess.*) para a mensuração do fluxo foram montadas e instaladas próximas às margens do sistema, ao lado de trapiches, próximas às estações hidrológicas fixas de cada setor.

Foi empregada uma estrutura de aço inoxidável para as campânulas para servir de armação para fixação das campânulas ao fundo, durante a incubação (Fig. 5). As campânulas foram enterradas parcialmente no sedimento e fixadas com braçadeiras a uma haste com três circunferências

presas um pouco acima de sua base. Esta estrutura que foi utilizada na fixação das campânulas, também serviu como guia para os tubos que retiram as alíquotas de águas com o uso de uma bomba peristáltica com fluxo regulável, evitando-se assim o uso de seringas, diminuindo assim o número de mergulhos.

Figura 5. As campânulas presas à estrutura metálica para a fixação no sedimento**.**

Para a mensuração do fluxo do P foi usada à técnica de incubação *in situ* através campânulas bentônicas transparentes e opacas (Fig. 6) Os fluxos do fósforo (mmol m^{-2} d^{-1}) foram determinados através da equação 3 descrita em Carmouze, 1994:

$$\mathbf{Fi = (([\mathit{i}]tf - [\mathit{i}]t0) * V/A)/T(h)} \quad \textbf{(eq. 3)}$$

onde:

Fi: quantidade de ***i*** produzida ou eliminada (fluxo de i), por unidade de área e de tempo;
[*i*]t0 e **[*i*]tf:** são as concentrações do descritor **(*i*)**, no início e no final da incubação respectivamente;
V: volume (em litros) de água incubada;
A: área de sedimento encerrada em m^2;
T: tempo de incubação em horas.

A transferência dos compostos dissolvidos do sedimento para a coluna d'água resulta em um aumento de concentração conferindo valores positivos para os fluxos (liberação) e, a situação inversa, valores negativos (consumo).

Para a avaliação do fósforo na interface água-sedimento foram utilizadas três campânulas bênticas de acrílico (com 51,08L de volume e 0,53 m² de área), duas delas transparentes, para as medições de produção liquida, e uma escuras, para as medições de respiração liquida. A produção líquida é a produção observada quando produção e respiração ocorrem ao mesmo tempo.

Para reduzir os eventuais problemas com a possível formação de gradientes dentro das campânulas, cada campânula teve a água interna homogeneizada manualmente, periodicamente no período de incubação (Plus *et al*., 2001) sendo uma mistura no início do experimento e as demais a cada hora. Foi utilizado mergulho autônomo para a fixação das campânulas e também para a homogeneização da água durante o tempo de incubação. Cada incubação *in situ* durou cerca de 3–4horas, as amostras de água foram coletadas dentro das campânulas com auxilio de uma bomba peristáltica de fluxo regulável e tubos plásticos ligados a saídas das câmaras, no início e no final de cada incubação.

Figura 6. Campânulas bênticas: opaca e transparente, respectivamente.

4.8. Tratamento de dados

4.8.1. Diagrama de Dispersão

Com o intuito de identificar regiões de ganhos e perdas de fósforo inorgânico dissolvido (PID) ao longo da amostragem espacial foi utilizado o diagrama de dispersão, onde as concentrações do PID foram plotadas contra a salinidade. Este tipo de observação da concentração da espécie química de interesse em função da salinidade é uma abordagem clássica para identificar os ganhos e perdas, bem como os lugares de transformação de partículas e

substâncias em estuários. O resultado representa a propriedade conservativa do processo de diluição de água doce à marinha (Fig.7) (Liss, 1976; Head, 1985) nesse modelo, os materiais, ao percorrerem o sistema estuarino, podem demonstrar um comportamento não-conservativo.

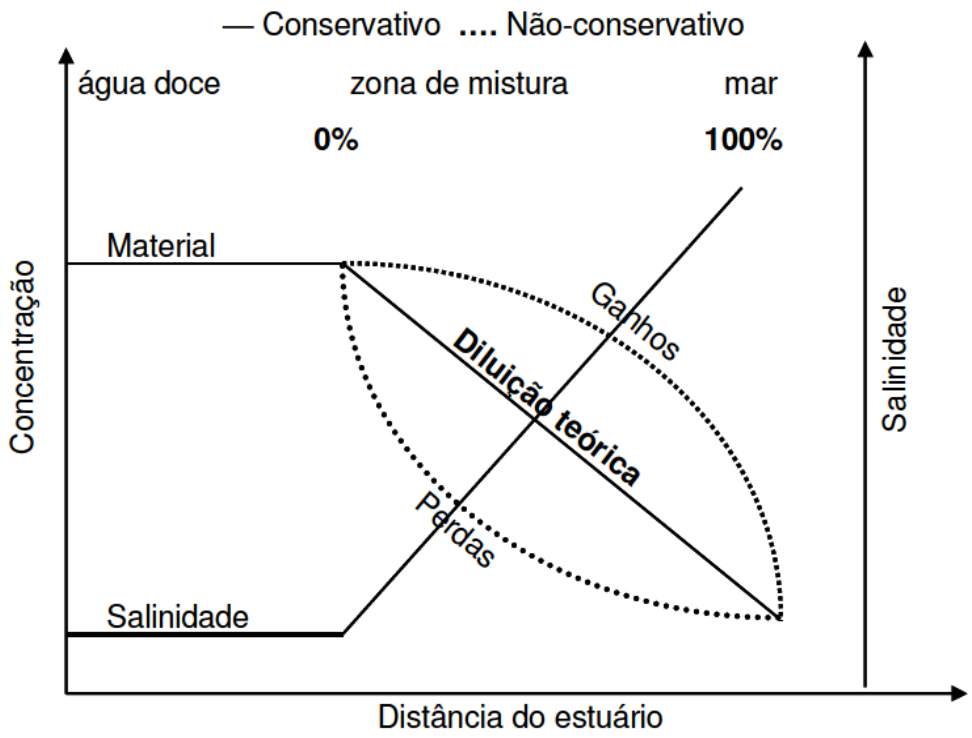

Figura 7. Diagrama de mistura demonstrando os processos em relação ao comportamento conservativo e não-conservativo dos constituintes em estuários. A linha pontilhada indica ganhos ou perdas em relação à linha cheia (diluição teórica) da água doce à marinha. (Fonte: Brandini, 2008; modificado de Liss, 1976).

Suas concentrações podem ser alteradas por processos físico-químicos durante o seu transporte do rio ao mar, apresentando padrões de dispersão desproporcional à linha teórica de diluição que no diagrama representa uma linha reta entre as concentrações das fontes fluvial à marinha. A distribuição das concentrações em relação à linha teórica de diluição pode ser côncava, que indica uma perda ou remoção do material durante a diluição, ou convexa, que sugere a presença de adição, ganho ou fonte no sistema (Brandini, 2008).

4.8.3. Tratamento estatístico

Para os dados hidroquímicos foi utilizada a análise de componentes principais (PCA) em modo Q e R que foi empregada para estabelecer os

descritores que melhor sintetizam a variabilidade ambiental encontrada na área de estudo. Como o resultado desta análise é dado em porcentagem da variância total, é possível determinar a representatividade de todas as dimensões dos dados em um eixo de ordenação.

Para aplicação do PCA o conjunto de dados hidroquímicos da coluna da água foi verificada a normalidade através do teste de Shapiro-Wilk. Quando os dados não apresentavam normalidade foram normalizados e, além disso, também foram padronizados devido à diferença das unidades das medidas. Para escolher os melhores parâmetros e evitar a colinearidade e determinar as relações de dependência entre as variáveis, foi utilizada a correlação de *Pearson.*

A análise de componentes principais é indicada para conjuntos de medidas correlacionadas linearmente, que assim podem ser reduzidas a poucas variáveis sintéticas, denominadas componentes principais (Pielou, 1984; Manly, 1994). Apesar de algumas variáveis não apresentarem normalidade, ainda assim, optou-se pela aplicação do PCA apesar da diminuição da robustez da análise. Para aplicação do PCA foi utilizada a regra de Kaiser que postula que o último componente principal significativo é aquele cujo autovalor é igual ou superior à média de todos os demais autovalores. A análise exploratória dos dados foi feita no software *Statisca 6.0 e o PCA foi gerado no* programa ***M****ulti-****V****ariate****S****tatistical****P****ackage.*

Os dados de granulometria foram analisados através do *software* Sysgran 3.1 (Camargo, 2006), que calcula os parâmetros estatísticos do sedimento (média, desvio padrão, curtose e assimetria), através do método da Medida dos Momentos (Tanner, 1995). A escala granulométrica utilizada foi a de Wenthworth (1922). Para a visualização da classificação granulométrica dos pontos amostrados nas campanhas amostrais foi utilizado o Diagrama de Shepard.

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostragens no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape foram feitas em duas campanhas amostrais, uma no inverno de 2009 e outra no verão de 2010 para verificar a influencia da sazonalidade nos processos. O desenho amostral compreendeu um conjunto de estações localizadas no Sul do sistema (1 a 5), outro no norte (7 a 11) e uma estação intermediária (6). Houve também um acompanhamento temporal de 13h em duas estações fixas, uma ao sul e outra ao norte do complexo estuarino, realizadas também nos dois períodos sazonais.

Os dias de amostragem espacial no inverno de 2009 foram 20 e 21 do mês de agosto, enquanto no verão, foram nos dias 14 e 16 do mês de março de 2010 respectivamente para Cananéia e Iguape. No caso das estações fixas, os dias de amostragem foram 19 e 22 de agosto no verão e 17 e 15 no inverno para Cananéia e Iguape respectivamente. As campânulas para avaliação dos fluxos bênticos foram instaladas nos mesmos dias da realização das estações fixas, em locais próximos a estação fixa (Fig. 4).

5.1. Parâmetros ambientais no inverno e no verão – estudo espacial

5.1.1. Condições do tempo

A pluviosidade de agosto de 2009 e a chuva acumulada mensal ao longo do ano são apresentadas na figura 8 (A, B). Considerando o período de 11 a 23 de agosto, a chuva acumulada foi de aproximadamente 41 mm em Iguape, sendo que as maiores precipitações ocorreram durante o trabalho de campo devido à entrada de um sistema frontal. Neste mês, a pluviosidade foi a menor registrada no ano com valores típicos de inverno, porém o mês de julho foi atípico, pois a chuva ultrapassou os 400 mm na região de Iguape (INMET, 2010).

Os dados de temperatura do ar e pluviosidade registrados na estação meteorológica em Cananéia foram disponibilizados pelo LABMET/ IOUSP do mês de agosto de 2009 e fevereiro de 2010 (os dados de março não estão

disponíveis) (Fig. 8 A, B). A temperatura do ar no mês de agosto de 2009 esteve na faixa de 15,2 até 25,0 °C enquanto em fevereiro os valores foram de no mínimo 23,0°C e no máximo 36,6°C. A pluviosidade medida em Cananéia em agosto de 2009, nos dias de 11 a 23 foi de 56,8 mm, foi ligeiramente superior a de Iguape. Em fevereiro de 2010, na estação meteorológica de Cananéia a precipitação acumulada foi de 235 mm em Cananéia.

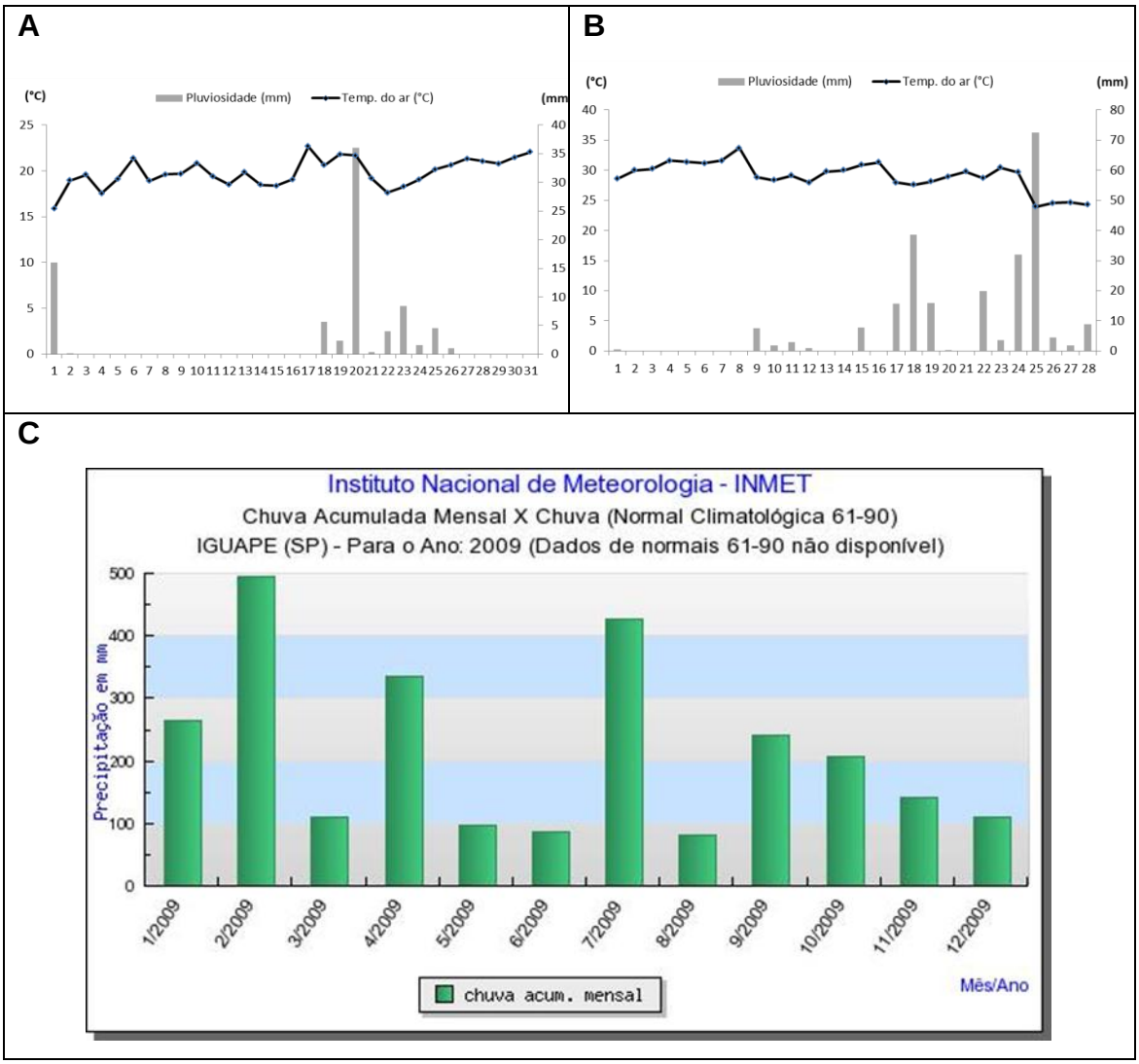

Figura 8. Pluviosidade (mm) nos dias em que choveu e a temperatura do ar (°C) em agosto de 2009 (A), em fevereiro de 2010 (B) e a chuva acumulada mensal de 2009(C) (Fonte: INMET, 2010 e LABMET, 2011).

5.1.2. Maré

As curvas de maré do período de estudo estão apresentadas nas figuras 9 e 10. As coletas foram realizadas durante a maré de sizígia. As ondas de maré entram no sistema através da barra de Icapara e da Barra de Cananéia

se encontram no Mar de Cananéia num local denominado Pedra do Tombo (Minussi, 1959). A maré observada na base de Cananéia é mista com predominância semi-diurna e a amplitude máxima durante a sizígia é de 83 cm (Miyao & Harari, 1989)

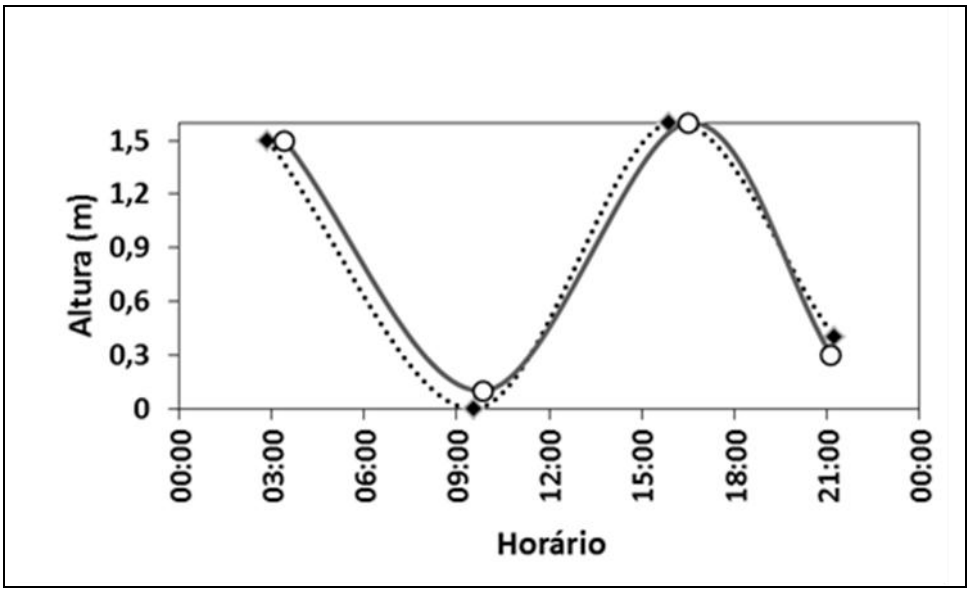

Figura 9. Variação da altura prevista da maré para os dias 20 (losango preto) 21 (círculo branco) de agosto de 2009.

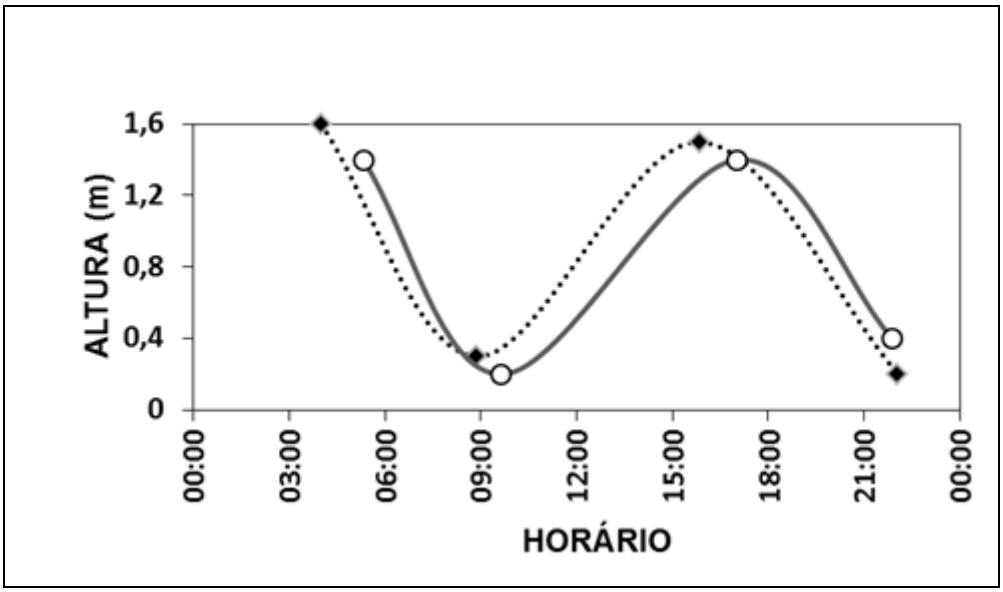

Figura 10. Variação da altura prevista da maré para os dias 14 (losango preto) 16(círculo branco) de março de 2010**.**

5.1.3. Cobertura do céu e transparência da água

Os dados de transparência da água e a cobertura do céu nos dias 20 e 21 de agosto de 2009 e 14 e 16 de março de 2010 nas estações espaciais se

encontram nas tabelas 1 e 2. Nos períodos amostrados, de um modo geral, a cobertura do céu variou de parcialmente nublado a nublado. A coluna da água na região de Cananéia apresentou valores da penetração da luz pelo disco de Secchi superiores aos de Iguape nos dois períodos, bem como, a profundidade da zona fótica. Durante a amostragem de verão, a penetração da luz foi inferior a do inverno nas duas regiões e a zona fótica mostrou-se aproximadamente duas vezes maior em Cananéia do que em Iguape (Tab.1 e 2).

Tabela 1. Estações amostradas e sua localização, profundidade, Secchi (m), zona eufótica (z) e cobertura do céu, para amostragem de agosto de 2009.* Não medido.

Data	Hora	Setor	Estação	Latitude	Longitude	Prof. m	Secchi m	Z m^{-1}	Cobertura do Céu
20/08/2009	09:34	Cananéia	1	-25,057	-47,916	17,1	1,0	2,7	6/8
	11:30	Cananéia	2	-25,046	-47,917	4,9	1,3	3,5	6/8
	13:43	Cananéia	3	-25,032	-47,915	6,4	1,0	2,7	8/8
	16:46	Cananéia	4	-25,018	-47,926	6,7	2,1	5,8	8/8
	18:10	Cananéia	5	-25,008	-47,922	10,5	*	*	8/8
21/08/2009	10:38	Intermediaria	6	-24,903	-47,809	7,6	0,9	2,4	8/8
	14:35	Iguape	7	-24,741	-47,598	7,0	0,6	1,6	7/8
	16:16	Iguape	8	-24,733	-47,580	4,6	0,6	1,6	6/8
	17:42	Iguape	9	-24,703	-47,537	16,2	0,8	2,2	6/8
	18:56	Iguape	11	-24,700	-47,568	9,1	*	*-	*

A transparência da água está diretamente relacionada com a quantidade de matéria orgânica e materiais em suspensão presentes no ecossistema (Mota, 2003). Durante o verão, a vazão do rio Ribeira de Iguape aumenta devido a maiores índices pluviométricos. Isto faz com que haja um aumento na quantidade de material em suspensão principalmente via Valo Grande e isso diminui a penetração da luz. Segundo relatório da GEOBRÁS (1966), o rio Ribeira de Iguape contribuía, via Valo Grande, com sedimentos finos em suspensão ao sistema com 1.000.000 m^3 ano^{-1} aonde cerca de 200.000 m^3 ano^{-1} chegavam ao Mar de Cananéia e Cubatão. Além disso, dados obtidos com o Valo Grande aberto entre 1955 a 1978 a transparência da água geralmente baixa e esta variava conforme a vazão do rio Ribeira de Iguape. Com seu fechamento do Valo em 1978 houve um sensível aumento deste parâmetro (Furtado *et al*., 1981).

Tabela 2. Estações amostradas e sua localização, profundidade, Secchi (m), zona eufotica (Z) e cobertura do céu, para amostragem de março.* Não medido.

Data	Hora	Setor	Estação	Latitude	Longitude	Prof. m	Secchi m	Z m-1	Cobertura do Céu
14/03/2010	09:20	Cananéia	1	-25,057	-47,913	17,4	0,9	2,4	6/8
	11:30	Cananéia	2	-25,031	-47,915	6,9	0,9	2,3	6/8
	12:55	Cananéia	3	-25,018	-47,918	6,1	0,9	2,4	8/8
	15:55	Cananéia	4	-25,008	-47,922	9,4	0,3	0,8	8/8
	16:22	Cananéia	5	-24,902	-47,809	7,9	0,8	2,2	8/8
	19:50	Intermediaria	6	-24,741	-47,598	5,5	*	*	8/8
16/03/2010	15:32	Iguape	7	-24,742	-47,599	7,0	0,5	1,2	6/8
	13:50	Iguape	8	-24,734	-47,584	4,6	0,5	1,2	7/8
	12:12	Iguape	9	-24,703	-47,538	15,5	0,5	1,4	3/8
	10:32	Iguape	10	-24,714	-47,563	4,6	0,3	0,8	3/8
	08:00	Iguape	11	-24,701	-47,518	7,3	0,4	1,1	5/8

Os valores da profundidade média do disco de Secchi obtidos por Barrera-Alba *et al*. (2009) no Valo Grande foi de 0,9 m no inverno e 0,4m verão, enquanto na Barra de Icapara os valores estiveram entre 0,9 verão e 2,4 no inverno. O coeficiente de extinção da luz diminui da barra do estuário em direção ao Valo Grande por causa da influencia da água doce. Assim como observado por Barrera-Alba *op. cit.,* os valores de penetração do disco de Secchi foram superiores durante o inverno, e menores na região do Valo Grande.

5.1.4. Temperatura, salinidade, pH, oxigênio dissolvido (OD), saturação do OD na coluna da água

Os valores mínimos e máximos obtidos para temperatura, salinidade, pH, oxigênio dissolvido e a sua saturação nas águas de superfície e fundo do estuário na região do Mar de Cananéia (Cananéia) e do Mar Pequeno (Iguape) são apresentados na Tabela 3.

A variação espacial da temperatura na coluna da água é apresentada na figura 11 (A). As temperaturas variaram pouco entre os pontos e apresentaram clara variação sazonal, com valores menores durante o inverno (Tab. 3, Fig.11 A). De forma geral, houve uma diminuição da temperatura de Cananéia em direção a Iguape, exceto no ponto intermediário (6), no inverno.

Esta tendência foi mais evidente na amostragem de março de 2010. A temperatura da água na região norte do sistema foi menor devido à entrada de águas mais frias provenientes do rio Ribeira de Iguape.

Em relação à coluna d' água, apenas os pontos 2 e 3 apresentam estratificação térmica. A temperatura da coluna da água foi homogênea na maior parte dos pontos de Cananéia e, em todos os pontos da região de Iguape (Fig.11 A). Houve uma maior tendência à homogeneização térmica e em 4 pontos ocorreu uma leve estratificação. Em sistemas estuarinos com baixa profundidade, como o de Cananéia-Iguape, o gradiente vertical da temperatura da água é pequeno em relação às águas oceânicas. A pouca estratificação vertical é devida principalmente a ação dos ventos que acaba misturando as águas (Machado, 2007).

Tabela 3. Dados de temperatura, salinidade, pH, oxigênio dissolvido, saturação do oxigênio dissolvido, para Cananéia, estação 6, Iguape em agosto de 2009 e março de 2010. Valores máximos e mínimos são apresentados.

Coleta	Local		T (ºC)	Sal	pH	OD (mL L^{-1})	Sat. OD (%)
Inverno	Cananéia	Mín	20,35	22,25	8,20	4,55	83
		Máx	21,70	32,33	8,54	5,32	102
Verão		Mín	28,15	4,46	7,72	3,77	72
		Máx	28,80	25,46	8,35	4,28	90
Inverno	Intermediaria	Mín	20,90	7,67	7,36	4,91	82
		Máx	20,90	7,77	7,39	4,98	84
Verão		Mín	26,70	0,03	6,96	3,87	66
		Máx	26,70	0,20	7,10	4,14	69
Inverno	Iguape	Mín	20,45	0,65	7,18	5,41	88
		Máx	20,85	13,12	8,04	5,75	94
Verão		Mín	26,14	0,02	6,45	4,03	73
		Máx	27,20	0,16	6,69	4,74	85

Segundo informações de CBH-RB, (2008) no Complexo estuarino-laguna de Cananéia-Iguape a temperatura da água os valores variam de 15,5 até 22,3ºC no inverno e, de 26,5 a 29,6 ºC, no verão para o setor sul do sistema, enquanto na região norte, os valores ocorrem entre 17,2 a 21,5 ºC no inverno e, no verão estiveram na faixa de 24,3 a 27,0 ºC. Valores semelhantes foram encontrados por Braga (1995) na faixa de 25,15 a 28,11 ºC durante o

verão. Desta forma, a faixa de temperatura da água registrada no atual trabalho é semelhante à encontrada por outros autores que trabalharam no sistema. A variação da temperatura do ar, bem como a diminuição da incidência solar durante o período de inverno, é refletida pelos valores de temperatura da água do estuário observados.

A salinidade na região de Cananéia (Fig. 11B) apresentou uma maior influência marinha devido à entrada natural de água salina pela Barra de Cananéia. Enquanto no setor norte, os valores foram inferiores, demonstrando a grande influência da drenagem fluvial do Ribeira de Iguape via Valo Grande. De forma geral, o setor sul corresponde uma região classificada como de halina à mixohalina (de água marinha a mistura estuarina) e, o norte principalmente durante o verão, corresponde à região oligohalina de um estuário de rio (salinidade de 0-5) (Venice, 1958).

Existe um acentuado gradiente crescente de salinidade do rio para mar intensificado pela drenagem do rio Ribeira via Valo Grande, mostrando assim, a influência antrópica neste setor. Esse gradiente mostrou-se mais intenso no verão, devido a maior pluviosidade característica do período e, consequentemente, maior vazão do rio Ribeira. Isto fica evidente quando observamos os valores salinidade no ponto 6 (intermediário) e no 5 em Cananéia, muito menores durante o verão. Um exemplo dessa grande influencia é observado no ponto 5, que apesar de ter sido amostrado no final da maré enchente, teve salinidade inferior a 5 durante o verão.

Se considerarmos a classificação de Kjerfve (*op cit),* o setor norte incluindo a estação do Valo grande se comporta como uma Zona de Maré do Rio (ZR), sendo que durante o verão, esta zona se estende até a estação 6 (intermediária). Este aumento da ZR faz com que haja um deslocamento Zona de Mistura (ZM) que é onde normalmente ocorre máxima turbidez. Por sua vez, a região da máxima turbidez ou zonas de mistura das águas estuarinas atuam como sorvedouros de Fe (Boyle *et al*., 1977) e de fósforo (P), pois nelas ocorrem processos de floculação, sorção e precipitação que removem da fase dissolvida vários componentes da água. Desta forma, esses dois nutrientes podem passar para forma particulada ao longo do sistema e, sobretudo junto à zona de mistura.

Houve estratificação halina nos pontos 1, 2 e 3, em março 2010, isto é devido ao momento de amostragem corresponder ao início da enchente onde a água marinha estava entrando pelo fundo. A parte sul do estuário apresenta estratificação dependendo da maré na maior parte dos pontos, e no ponto 9, em Iguape próximo a Barra de Icapara, no inverno, também foi observada estratificação.

Observando a influência da maré no estuário, pode-se destacar que, quanto ao transporte de sal no sistema, o inverno foi o período mais importante. Isto ocorreu por causa da menor influencia do aporte de água doce via Valo Grande, no período mencionado. O ponto intermediário apresentou comportamento diferenciado nos dois períodos sazonais, sendo que durante o inverno, os valores obtidos tiveram maior semelhança com aqueles da região de Cananéia e durante o verão, onde as características foram parecidas com as da região de Iguape.

O gradiente longitudinal da salinidade no mar de Cananéia medido por Miyao *et al.* (1986) no verão de 1982 era de 0,35°/$_{oo}$Km^{-1}, em relação ao gradiente vertical no canal, o qual foi nulo, pois se apresentava bem misturado. No trabalho realizado por Miyao *et al* (*op. cit*.) quando o Valo Grande estava fechado, a salinidade em um ponto fixo no ponto no Mar Pequeno era de 18 com uma variação muito pequena (0,5) ao longo de um ciclo de maré, devida ao menor volume do prisma de maré que entra pela Barra de Icapara em relação à Barra de Cananéia. Em comparação com este estudo, pode-se notar que existe uma mudança no atual gradiente horizontal de salinidade bem como, na vertical onde há estratificação em vários momentos. Essas mudanças são também descritas no trabalho realizado por Bérgamo (2000).

A influência que a maré exerce no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape é descrita em diversos trabalhos pretéritos, sendo que os trabalhos mais atuais revelam grandes alterações na influencia da maré no sistema. A região sul do Mar de Cananéia, antes com a barragem do Valo Grande, no setor norte (antes de 1994) foi classificada como Tipo 2a (fraca estratificação vertical e amplo domínio l00 % da difusão turbulenta sobre o transporte de sal estuário). Após a abertura da barragem (ano 1996), a região tornou-se Tipo 2b, porém com maior estratificação vertical e influência do processo advectivo sobre o transporte de sal, chegando a 50% nas épocas de

grande descarga fluvial (Bérgamo, 2000). Antes da abertura da barragem do Valo Grande, o Mar de Cananéia apresentava um perfil gradiente de salinidade verticalmente homogêneo, assim o efeito difusivo da maré era mais importante que os processos advectivos gerados pela descarga de água doce (Bernardes, 2001).

Por causa do processo erosivo das margens do Valo Grande em agosto de 1978 em que as suas dimensões eram de 250 m de largura e 7 m de profundidade foi construída uma barragem cerca de 2,5 km ao norte do Mar Pequeno (Freitas, *et al. ,* 2008). Segundo DAEE (1989), antes do fechamento do Valo, a salinidade mínima no sistema variava entre 0 e 22 e, a máxima de 14 a 32, e depois do seu fechamento, os valores passaram para 16 a 30 e 26 e 34 respectivamente.

Segundo o relatório do CBH-RB (2007), o complexo estuarino de Cananéia- Iguape pode ser compartimentado em duas regiões: norte e sul, em relação a salinidade. A região norte (Iguape) apresenta valores de salinidade sempre próxima do zero na região do Valo Grande, enquanto em locais mais distantes do Valo e próximas a barra de Icapara a salinidade varia entre 10 e 35 no inverno e 1,2 a 32 no verão. Maluf (2009) encontrou valores de 26,17 a 30,94 em Cananéia e de 0,04 no Valo Grande e no máximo de 4,83 na região de Iguape durante o outono de 2007. Essa diferença entre as regiões norte e sul devida à salinidade também foi confirmada neste trabalho. A porção norte (Iguape) deste complexo estuarino é totalmente influenciada pelo aporte fluvial recebido pelo canal do Valo Grande, com valores de salinidade característicos de um sistema de água doce típico, conforme os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05. A porção sul (Cananéia), também mostrou a interferência do aporte de água doce principalmente na estação 5 durante o verão, quando apresentou salinidade baixa que conforme a CONAMA 357/05 pode ser enquadrada como água doce sendo que, no restante dos pontos, a água se enquadra como salobra.

Segundo Pisetta *et al.* (2011), na região do Valo Grande o aporte de águas doce é contínuo e a salinidade foi zero durante todo o período de amostragem do trabalho dos autores. Assim, este retorno de água doce observada no Mar de Iguape e que, não entra no Valo Grande, corrobora a teoria de que as águas continentais são empurradas em direção ao sul do

sistema, através do Mar Pequeno, levando o MPS. Assim como o trabalho de Pisetta (*op. cit.)* na estação correspondente a 11, no Valo Grande, a salinidade sempre esteve próxima a zero.

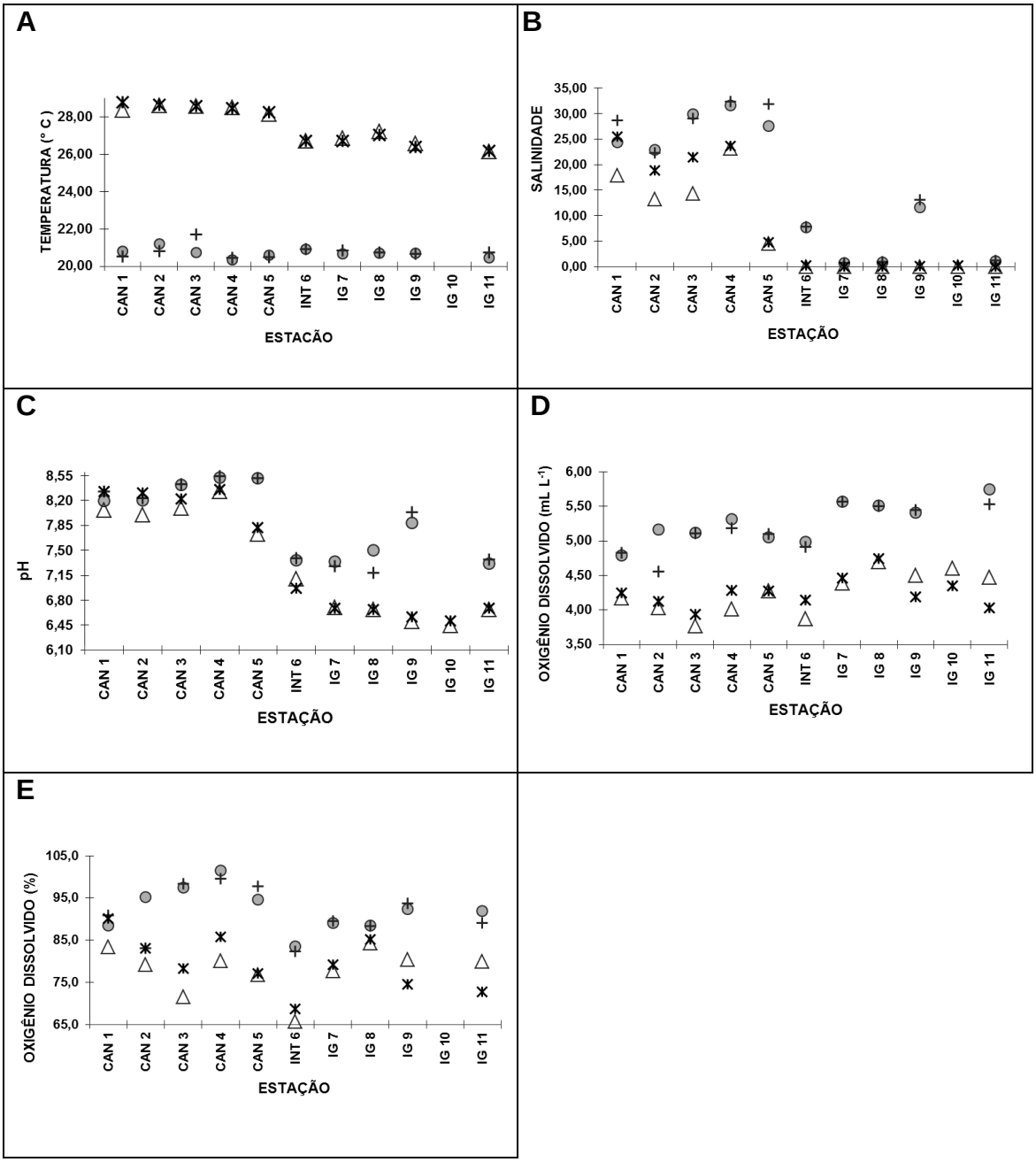

Figura 11. Distribuição espacial da temperatura (A) salinidade (B) pH (C), oxigênio dissolvido (D) e saturação OD (E).
Legenda: Cananéia (CAN) Intermediaria (INT) Iguape (IG), Inverno superfície (●), fundo (+); verão superfície (△), fundo (✱).

Durante o inverno, o pH mostrou maiores valores em relação a amostragem de verão, assim como, a salinidade obedeceu o mesmo perfil

(Tab. 3). Na região de Cananéia, os valores de pH foram menos distintos entre os períodos sazonais, sendo sempre maiores que 7,72 (Fig. 11 C). Os valores de pH mostraram distinção clara entre as duas regiões, sendo que no setor sul, considerando até o ponto 4, os valores indicaram o domínio predominantemente marinho nas duas amostragens, com valores em torno de 8 (Fig. 11C). Na região norte do sistema e no ponto 6 (intermediário), a faixa de variação foi muito grande entre verão e inverno, principalmente no ponto 9, próximo a Barra de Icapara.

Observa-se que o pH acompanha o gradiente de salinidade entre o rio Ribeira no setor norte até Cananéia. A diferença na salinidade entre verão e inverno fez com que o pH também apresentasse diferenças mais acentuadas no verão, com valores inferiores durante o verão. Os valores da região norte foram muito inferiores aos obtidos na região sul. Observando-se os valores de pH, verifica-se que Cananéia está sob maior influência do sistema marinho, enquanto Iguape está sob forte influência do sistema fluvial do Rio Ribeira.

Coelho (2008) obteve, na região sul do sistema (baía de Trapandé) valores de pH no verão, variando de 7,60 a 8,13 e no inicio de primavera, os valores estiveram na faixa de 7,80 a 8,50. Os valores de Cananéia deste trabalho são semelhantes aos observados pela autora citada quanto ao setor sul assim como, foi observada a diminuição dos valores de pH durante o período de verão. A influencia da drenagem do rio Ribeira de Iguape pode ser observada até a parte mais externa da Baía de Trapandé. O pH obtido por Maluf (2009) no setor sul do sistema variou de 8,24 e 8,30, enquanto no setor norte, os valores foram de 7,29 e até 8,08, esses valores foram superiores aos encontrados no trabalho atual, devido provavelmente à diferença na época de amostragem. Em relação à resolução CONAMA 357/2005 para águas salobras, os valores se enquadram na classe 1.

Comparando os dados obtidos com sistemas estuarinos no nordeste do Brasil como os observado no Rio Jaguaribe (CE), que apresentam os valores de pH>7,7 (Eschrique *et al.* , 2008), e o pH das águas estuarinas de Itamaracá (PE) (Figueiredo *et al.* 2006), entre 7,9 e 8,7, os valores de Cananéia e Iguape 6,96 a 8,5. Estes sistemas estuarinos tropicais, na maior parte do tempo, apresentam pH alcalinos, semelhantes aos encontrados nas águas marinhas enquanto Cananéia-Iguape apresenta até valores próximos aos esperados

para ambientes fluviais. De acordo com Eschrique *et al.* (2008b) este comportamento está correlacionado com as características da água marinha em termos de salinidade e OD, refletindo a influência da intrusão marinha e o balanço hídrico negativo (evaporação > precipitação) no estuário.

Outro fator que influência a distribuição do pH é atividade fitoplanctônica que, por meio da assimilação do CO_2 durante o processo fotossintético, contribuem para a elevação do pH d'água. Este fenômeno é consequência principalmente da hidrólise do íon bicarbonato em CO_2 e OH^- (Esteves,1998).

De acordo com o trabalho realizado por Berrêdo *et al.* (2008) no estuário do rio Marapanim, costa nordeste do Estado do Pará, foram encontradas condições alcalinas no período de estiagem (variando entre 7,88 a 7,99), principalmente na foz do rio. No período chuvoso, o pH diminui sensivelmente (5,74 a 6,68), devido a características de acidificação que ocorrem rio acima pela introdução de ácidos orgânicos produzidos nos manguezais. No sistema estuarino-lagunar de Cananéia–Iguape, como no estuário do rio Marapanim, a influencia desses ácidos orgânicos podem ter contribuído para a diminuição do pH, pois há grande presença de manguezais, além da contribuição do maior aporte de água doce no verão.

De forma geral, as concentrações de oxigênio dissolvido ao longo do estuário foram maiores na campanha de agosto 2009 (Fig.11 D) (Tab. 3). Isto é reflexo da diminuição da temperatura que aumenta a solubilidade dos gases, e os menores valores durante o verão devem ocorrer em função dos processos de oxidação da matéria orgânica que normalmente apresenta maior produção neste período e por consequência, oxidação. O OD é regulado por processos abióticos como a troca de gás entre a interface ar-água e bióticos, como a fotossíntese, respiração e decomposição da matéria orgânica (Fragoso Jr *et al.* 2009; Gardner & Kjerfve., 2006). Cerca de 30 a 50% do OD da coluna da água é utilizado para oxidação biológica ou química do material particulado em suspensão (Gardner & Kjerfve, *op cit.*). Brandini (2008) na Baía de Guaratuba (PR) encontrou valores menores (mínimo de 41%) de saturação do OD ligados à proximidade do mangue ou de rios e a jusante valores de supersaturação de até 116%.

Em relação à saturação, o ponto intermediário (6) apresentou os menores valores, enquanto em Cananéia ocorreram os maiores valores no verão e inverno. Segundo Braga (1995) durante o período de verão, os maiores teores de OD estão ligados a maré alta, ou seja, vinculados a entrada de uma água com maior salinidade no estuário, com os maiores valores obtidos em Cananéia. Os valores de OD mostram que este sistema estuarino é bem oxigenado. Estas características básicas levam à classificação das águas das áreas de estudo dentro categoria “classe 1” tanto junto ao enquadramento de águas salobras do sistema sul (5 < salinidade ≤30 ‰), como nas água doce do sistema norte (≤5 ‰) segundo a Resolução CONAMA 357/05.

O padrão de menores teores de OD durante o período de verão foi encontrado também por Braga & Chiozzini (2008) e Coelho (2008) depois da reabertura do Valo Grande. Valores da porcentagem de saturação do OD para baía de Trapandé encontrados por Miyao *et al.* (1986) sempre foram acima de 85%, sendo que, no trabalho realizado por Coelho (2008), os valores estiveram sempre acima de 97%. Maluf (2009) encontrou teores de OD entre 4,34 e 5,11 mL L^{-1} em Cananéia e de 3,72 a 5,08 mL L^{-1} em Iguape. Foram observados valores variando de 4,82 a 5,56 mL L^{-1} em Cananéia por Kato (1966) com o Valo Grande aberto. Já Braga (1995) obteve concentrações de OD na faixa de 3,35 até 5,11 mL L^{-1} com o Valo Grande fechado.

5.1.5. Distribuição do silicato dissolvido e do ferro total reativo

Na tabela 4 estão as concentrações mínimas e máximas obtidas nas águas de superfície e fundo de silicato dissolvido e de ferro total reativo no setor sul (Cananéia), norte (Iguape) e na estação 6 (intermediaria) considerando as duas amostragens. De forma geral, as concentrações de silicato foram superiores no setor norte, tanto no inverno quanto verão (Fig. 12 A). Nos pontos 5 (CAN) e 6 (INT) principalmente na superfície, as concentrações foram maiores também durante o verão (Fig. 12 A). Esses altos valores indicam forte presença de aportes terrestres e de processos erosivos no setor norte enquanto ocorrem processos de ressuspensão intensos no setor sul devido a maior influência da maré.

Foram observadas altas concentrações de silicato e baixa salinidade

na região de Cananéia, isto confirma a influencia do Valo Grande no sistema, principalmente durante o verão. De acordo com Libes (2009), a concentração média de silicato em água doce é de 220 µmol L^{-1}, os valores encontrados no setor norte foram próximos aos encontrados em ambientes de água doce principalmente durante o verão. No sistema já houve valores registrados maiores que os encontrados por este trabalho, uma vez que na região norte foi verificado um valor máximo de 389,2 µmol L^{-1} no verão (Braga, 1995) e no setor sul que apresentou um valor máximo no verão de 161 µmol L^{-1} (Braga & Chiozzini, 2008) valor muito próximo ao obtido neste estudo.

Braga *et al.* (2009) encontraram para o silicato, um comportamento conservativo para Santos e Cananéia, uma vez que seus maiores valores (concentrações muito altas) foram observados na porção mais interna do sistema, estando associado aos menores valores de salinidade e a medida que a salinidade aumentava ao longo do sistema. Processos de diluição foram os principais agentes de diluição do silicato. A região de Santos no inverno mostrou os maiores valores de silicato, indicando a influência das águas intersticiais com o grande aporte de silicato em momentos de maior turbulência e devido à maior influência antrópica em relação ao estuário de Cananéia.

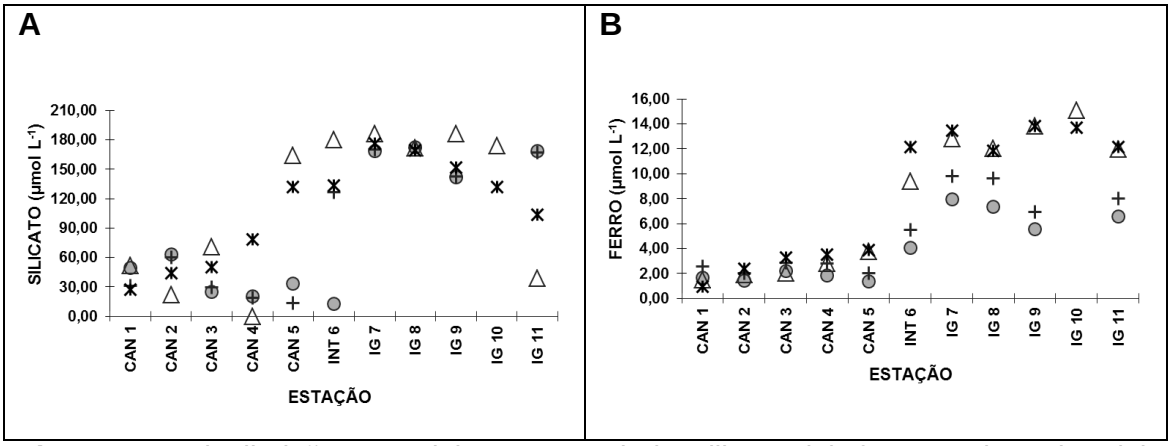

Figura 12. Distribuição espacial e temporal do silicato (A) ferro total reativo (B) Intermediaria (INT) Iguape (IG).
Legenda: Inverno superfície (●), fundo (+); verão superfície (△), fundo (✱).

O silicato apresentou forte correlação (r^2= -0,90) negativa com a salinidade no inverno e uma correlação menor durante o verão (r^2= -0,78) confirmando a sua origem a partir do intemperismo e a sua entrada via drenagem continental. A diminuição da correlação pode ter ocorrido por causa

de um comportamento mais conservativo durante o inverno em relação ao gradiente de salinidade e a diluição do silicato. De acordo com Gago *et al.* (2005), no estuário de Ría de Vigo (Espanha), a correlação entre salinidade e silicato foi de r^2 =0,60. Isto se deve que as mudanças sazonais não podem ser atribuídas apenas a mistura de água doce com a marinha.

O silício (Si) entra em grande quantidade nos sistemas costeiros, devido à sua presença abundante na crosta terrestre (SiAl), sendo lixiviado para os sistemas estuarinos em alta concentração. O silício é um elemento nutriente, porém ele é utilizado apenas por uma parcela dos organismos fitoplanctônicos (diatomáceas). Assim, a remoção de Si pelos sistemas biológicos dificilmente diminui a sua concentração na água de modo marcante, levando em conta que os sistemas estuarinos apresentam altas concentrações de Si, permitindo que ele atue como um marcador da influência dos aportes terrestres, da diluição das águas e do espalhamento de plumas nos sistemas costeiros (Braga *et al.*, 2008). Considerando o período de verão, a diminuição da correlação pode ter ocorrido pelo aumento da assimilação do $Si(OH)_4$,além da possível remoção dele na zona de mistura estuarina.

Tabela 4. Limites de concentrações do silicato, ferro total reativo, para Cananéia, estação 6, Iguape em agosto de 2009 e março de 2010.

Coleta	Local		Silicato (µM)	Ferro (µM)
Inverno	Cananéia	Mín	13,91	1,35
		Máx	63,31	2,88
Verão		Mín	21,59	0,96
		Máx	164,09	3,86
Inverno	Intermediaria	Mín	13,07	4,07
		Máx	126,96	5,48
Verão		Mín	133,80	9,41
		Máx	179,73	12,17
Inverno	Iguape	Mín	142,02	5,53
		Máx	172,69	9,81
Verão		Mín	39,02	11,88
		Máx	186,30	15,07

O ferro total reativo na região de Iguape apresentou concentrações superiores a Cananéia em todos os pontos amostrados, sendo que as

concentrações foram maiores durante o verão (Fig. 12B). Houve um decréscimo das concentrações do setor norte para o sul. As maiores concentrações durante o verão ocorreram provavelmente por causa do maior aporte devido a maior lixiviação dos solos durante os períodos mais chuvosos.

As altas concentrações de ferro neste estuário devem estar relacionadas à sua abundância na crosta terrestre (quarto elemento em abundância) seus minerais mais frequentes são a hematita e a limonita. De acordo com Lopes Jr (2007), normalmente os sedimentos de corrente (ou seja, sedimento fluviais) se enriquecem em Fe onde existem rochas máficas e ultramáficas Na bacia de drenagem do rio Ribeira de Iguape existem algumas regiões com rochas enriquecidas são elas: Itaiacoca (cabeceira do Ribeira), Bateias, Apiaí.

O ferro é um elemento siderófilo, a sua mobilidade é muito baixa sob condições de oxidação, baixa no ambiente redutor e em meio ácido, neutro e alcalino (Lopes Jr, 2007; Reimann & Caritat, 1998). As principais barreiras geoquímicas deste elemento são a oxidação; o aumento de pH; a precipitação sob a forma de óxidos, hidróxidos ou oxihidróxidos de ferro, co-precipitando muitos outros metais (Reimann & Caritat, 1998). No ambiente oxidante o Fe torna-se imóvel. No ambiente marinho as espécies inorgânicas dominantes são $Fe(OH)_2$ e o $Fe(OH)_3$, mas é possível que formas coloidais de ferro e grandes agregados de fosfato férrico ocorram devido a presença de fosfato na água do mar (Grasshoff *et al*., 1983). Embora predomine o ferro insolúvel na água do mar, no estado de oxidação termodinamicamente estável (Fe (III). Outras especiações inorgânicas e complexos orgânicos presentes nessas águas não são ainda totalmente compreendidas (Wu *et al.*, 2001).

O ferro em sua fase oxidada pode tamponar parcialmente os acréscimos nas concentrações de fosfato, pois precipita sob a forma de fosfato férrico (Lebo, 1991; Esteves, 1998; Slomp *et al.*, 1998).Sob condições anóxicas e em pH em torno de 7, o fosfato dos sedimentos se dissolve especialmente se houver grande quantidade de matéria orgânica, sendo que a dissolução favorece a redução do Fe(III) a Fe(II), dando maior solubilidade ao sulfeto ferroso (Grasshoff *et al*., 1983).

Em estudos como o de Boyle *et al.* (1977), quanto ao comportamento do ferro solúvel em estuários, é notada uma forte remoção nas regiões de

salinidade média (5 – 15). Os limites de concentração observados no trabalho estiveram entre 3 a 22 µmol L^{-1}. Este processo deve estar ocorrendo quando se observa a concentração diminuindo do setor norte, intermediário até o sul Cananéia, ou seja, acompanhando a gradiente decrescente da salinidade.

Batista *et al*. (2010), encontraram predominância de ferro férrico (Fe(III)) tanto em Cananéia quanto em Iguape, já o perfil do Fe (II) apresentou-se com valores mais constantes no sistema. O comportamento de remoção do Fe total é gerado pela diminuição das concentrações da espécie mais estável em um ambiente oxidante como o estuário em questão.

Os níveis de ferro (III) em águas de superfície oceânica são extremamente baixos (isto é, na ordem de 0,02 a 1 nM). O Fe(III) em pH levemente básico e em água do mar óxica apresenta uma solibilidade muito baixa. A maior parte do ferro na água do mar reside na fase particulada, visto que mais de 99% do Fe (III) dissolvido é retido por ligantes orgânicos (Wu *et al.*, 2001). As baixas concentrações oceânicas são devidas aos processos floculação com a formação de coloides e retenção em estuários e nas plumas costeiras, uma vez que, ocorrem complexas reações geoquímicas em estuários devido à mistura da água doce com a marinha.

5.1.6. Fósforo dissolvido: fósforo total dissolvido (PTD), fósforo inorgânico dissolvido (PID), fósforo orgânico dissolvido (POD)

O ciclo biogeoquímico do fósforo apresenta uma fase dissolvida importante, composta por fração inorgânica e orgânica, que somadas compõem o PTD. As faixas das concentrações de PTD, PID e POD obtidas neste estudo encontram-se na tabela 5. A distribuição de fósforo (PID, POD e PTD) nos diversos pontos amostrados no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, no inverno e verão 2009, encontra-se na figura 13.

De um modo geral, os valores de PTD foram maiores na região de Iguape, tanto no verão quanto no inverno (Fig. 13 A). No verão, o PTD no ponto intermediário do sistema, também apresentou valores altos (>2,00 µmol L^{-1}). A faixa de variação dos valores de PTD foi similar no inverno e no verão, no setor de Cananéia (Tab. 5). Os valores de PID foram os mais representativos do PTD em todos os períodos e regiões, sendo que, os valores de POD chegaram a

estar abaixo do limite de detecção em vários momentos, sobretudo no inverno.

Tabela 5. Valores máximos e mínimos de concentração do fósforo total dissolvido (PTD), fósforo inorgânico dissolvido (PID), fósforo orgânico dissolvido (POD), em Cananéia, Ponto Intermediário, Iguape, no inverno 2009 e no verão 2010.

Local	Período		PTD (µM)	PID (µM)	POD (µM)
Cananéia	Inverno	Mín	0,47	0,35	L.D
		Máx	1,12	1,00	0,33
	Verão	Mín	0,55	0,31	0,06
		Máx	1,05	0,99	0,61
Intermediária	Inverno	Mín	0,51	0,51	L.D
		Máx	1,43	1,43	
	Verão	Mín	2,24	1,92	0,32
		Máx	2,27	1,95	0,33
Iguape	Inverno	Mín	1,59	1,59	L.D
		Máx	3,47	3,47	
	Verão	Mín	2,02	1,90	0,02
		Máx	2,35	2,32	0,24

* L.D. abaixo do limite de detecção.

Pode-se observar como apontado por Braga (1995), que este corresponde ao período onde a matéria orgânica foi regenerada e a fase inorgânica está disponível. Os aportes antrópicos, normalmente aumentam a fração orgânica e inorgânica, sendo a primeira devido à intensa contribuição em matéria orgânica, e a segunda devido ao fosfato e polifosfatos inseridos em sistemas estuarinos com grande frequência, via despejos domésticos e lixiviação do sistema terrestre.

Observando ainda, a figura 13, nota-se a diferença de concentrações de PTD e PID nos setores norte e sul do sistema, com uma variação mais ampla no ponto intermediário. Os valores de PID (fosfato) correspondem a maior fração do PTD e por isso, há similaridade na distribuição destes parâmetros (Fig. 13 A e B) mostrando também, as maiores concentrações ao norte do sistema, fruto dos aportes pelo Rio Ribeira, sobretudo no período de verão, exceção feita ao valor de inverno observado na superfície da estação 11, que corresponde à parte mais interna do Valo Grande, a qual revela é o local de

entrada de intensas contribuições terrestres. Os valores de POD mostraram-se baixos, de um modo geral, porém foram observadas concentrações maiores no setor sul, o inverso do PID, na amostragem de verão, sendo que na maioria dos casos, os maiores valores estiveram nas águas de fundo exceto nas estações 1 e 9, onde os valores de superfície foram maiores.

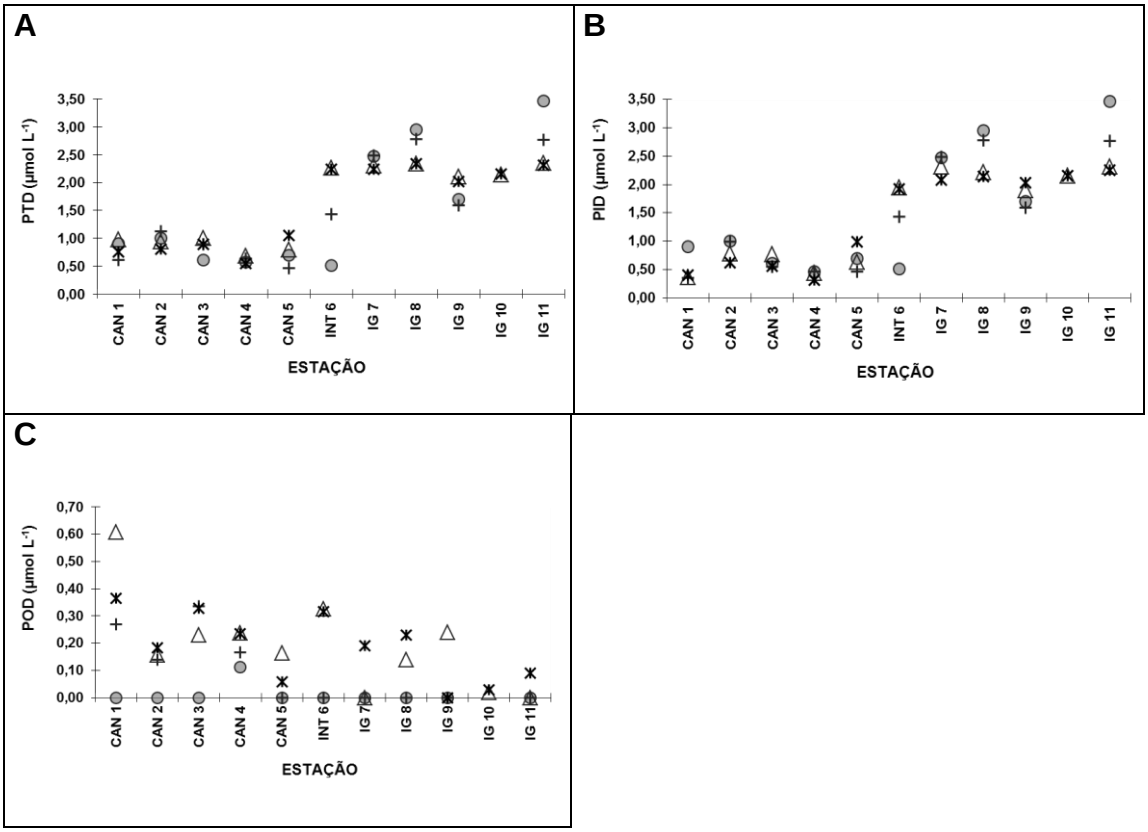

Figura 13. Distribuição espacial do PTD (A), PID (B) POD (C) considerando os inverno 2009 e verão 2010.
Legenda: Cananéia (CAN) Intermediaria (INT) Iguape (IG), Inverno superfície (●), fundo (+); verão superfície (△), fundo (✱).

Aplicando-se um tratamento estatístico, observou-se que a concentração do PID está correlacionada negativamente com a salinidade e pH (r^2= 0,88; r^2=0,81) e positivamente com o silicato (r^2=0,95) durante o inverno. A alta correlação entre os dois nutrientes e a salinidade indica que suas fontes são similares, ou seja, lixiviação dos solos e entrada via fluvial. Desta forma, o aumento do silicato (item anterior) durante o verão e, valores de PID não tão acentuados neste período, podem refletir as diferenças entre seus ciclos biogeoquímicos, sendo que o P apresenta maior capacidade de adsorção em argilas em relação ao Si dissolvida, além de sofrer uma intensa assimilação

pelo fitoplâncton.

Braga (1995), em estudo realizado antes do fechamento do Valo Grande, encontrou valores de PTD em Cananéia no verão 1992 variando 0,26 a 0,50 µmol L^{-1} enquanto no inverno do mesmo ano, observou valores de 0,18 a 0,68 µmol L^{-1}. A faixa de concentração de PTD obtida pela autora é menor do que a observada no estudo atual.

Aguiar (2005) encontrou concentrações de POD no Mar de Cananéia 0,16 a 1,56 µmol L^{-1} no verão, enquanto durante o inverno, os valores foram de 6,37 e 8,77 µmol L-1. Os valores de POD obtidos por Berbel (2008) no Mar de Cananéia estiveram entre de 0,42 até 1,13 µmol L^{-1} no verão, enquanto no inverno, o POD variou entre 0,21 até 0,37 µmol L^{-1}. Os valores de POD encontrados por Aguiar (2005) e Berbel (2008) nas duas estações do ano foram superiores aos obtidos no trabalho atual. É importante ressaltar que autores mencionados determinaram PTD por UV, no mesmo equipamento utilizado neste trabalho.

Segundo Berbel (2008), a diminuição do POD no inverno é devido aos processos de mineralização, transformando as formas orgânicas e inorgânicas. Os dados de Berbel (*op. cit*) mostram que a forma orgânica do fósforo é maior no inverno do que no verão, assim como, foi revelado pelos dados de Braga (1995). A presença de formas orgânicas nas fases iniciais do inverno indica que a remineralização ainda não atingiu o máximo da matéria orgânica.

Segundo Barrera – Alba *et al.* (2007) está havendo, desde 2002, um aumento concentrações de fosfato inorgânico dissolvido (PID) em águas do setor norte do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape. Esse aumento das concentrações de fósforo está levando o estuário a um processo de eutrofização artificial, verificado pelo decréscimo nos níveis de oxigênio e proliferação de macrófitas.

A influência da contribuição antrópica aos valores de fósforo na água foi demonstrada por vários autores. Eschrique (2007) estudando o estuário de Rio Jaguaribe (CE), encontrou valores de PTD até o valor máximo de 6,6 µmol L^{-1}, com os maiores valores associados ao período de maior pluviosidade, sendo apontada a influência antrópica de efluentes carcinicultura. Pagliosa *et al*. (2005), obtiveram valores de PTD em rios que passam por áreas urbanizadas e não urbanizadas da Ilha de Santa Catarina, mostrando os altos

valores de PTD, nas primeiras. Os valores obtidos por esse autor para PTD atingiram o valor máximo de 12,5 µmol L^{-1}, sendo que a forma predominante foi o P orgânico.

Considerando ainda, estuários sob impacto antrópico, os valores obtidos no em Cananéia e Iguape no atual trabalho, foram inferiores ao valor máximo encontrado por Pagliosa *et al.*(*op. cit*) e por Eschrique (2007), embora tenham sido superiores aos encontrados por Souza-Pereira & Camargo (2004). Isto pode indicar que nos sistemas impactados por fontes urbanas tem grande contribuição do PTD por POD devido à influência de efluentes domésticos.

Enquanto no estuário estudado, a principal fonte antrópica de P é representada pelos fertilizantes tanto provenientes da mineração, quanto da agricultura que ocorre no Vale do Ribeira (CBH-RB, 2007). Parte do P encontrado sistema norte tem origem nos aportes pelo Valo Grande. O indicio da entrada do P através da bacia de drenagem do rio Ribeira de Iguape são as concentrações maiores obtidas no setor norte e também no Rio Ribeira de Iguape, como será abordado mais adiante, neste trabalho. Quando comparados a outros estuários impactados, os valores permanecem ainda bem inferiores.

Observando outros estuários do Brasil, verifica-se que no estuário do rio Itanháem (SP), os valores de PTD variaram de 0,81 a 1,32 µmol L^{-1} no inverno e, durante o verão, os teores obtidos estiveram entre 0,13 e 1,06 µmol L^{-1} (Souza-Pereira & Camargo, 2004).

No trabalho de Krüger *et al*. (2008), realizado no estuário do Paraíba do Sul, os valores P inorgânico foi sempre mais alto que o POD. No sistema estuarino- lagunar de Cananéia Iguape assim como no estuário do rio Paraíba o PID foi a fração predominante. Esta predominância nesses dois sistemas é devida a fontes naturais e a antrópica similar lixiviação dos solos cultivados, ou seja, fertilizantes fosfatados.

Os valores compilados por Knoppers (2009), o nutriente limitante em Cananéia é o nitrogênio e a faixa de concentração do sistema para o PID é de 0,2 a 1,8 µmol L^{-1}. Dentre os estuários brasileiros que se encontram nesta compilação apenas o estuário Araruama no RJ apresenta limitação somente pelo P. O estuário mais próximo ao de Cananéia é o Complexo estuarino da Baía de Paranaguá este apresenta clima e pluviosidade similares a Cananéia,

a faixa de concentração apontada é de 0,2 a 3,08 µmol L^{-1} para PID. Os valores obtidos no atual trabalho são compatíveis com os encontrados na baía de Paranaguá.

No estuário e na baía de Santos, as concentrações encontradas por Bosquilha (2002) estiveram entre 0,23 a 19,17 µmol L^{-1}durante o inverno e, no verão de 0,22 até 21,27 µmol L^{-1}. O sistema de Santos é reconhecido por ser impactado, assim quando confrontado com os valores obtidos em Cananéia e Iguape, pode-se inferir que apesar das mudanças das concentrações devido à influência do Valo Grande, os valores observados no atual estudo ainda são aceitáveis para um sistema estuarino.

De acordo com Mayer & Gloss (1980), o tamponamento fluvial da sílica e do fosfato dissolvidos pelas reações de adsorção entre a fase aquosa e os sedimentos em suspensão, mostram que o fosfato sofre alto tamponamento enquanto a sílica não. A sílica afeta as reações de adsorção do fosfato, mas não vice-versa. Já o aumento da temperatura resulta em maiores concentrações de sílica e menores de fosfato, como resultado da adsorção.

Observando os valores de fósforo em outros estuários mundiais, verifica-se que no estuário Tamar (Inglaterra), junto ao trabalho realizado por Morris *et al.* (1981) que as relações do silicato e do fosfato com a salinidade indicam remoção não biológica destes nutrientes dentro da faixa de salinidade de 0 a 10, mas o grau de remoção não pode ser quantificado em relação as mudanças das propriedades da água (pH, turbidez, clorofila, salinidade e a composição da água doce).

Monbet *et al.* (2009) encontraram no estuário *Tamar* (Inglaterra) concentrações de POD na faixa de 0,35 a 0,71 µmol.L^{-1} representando de 6-40% do PTD encontrado. Na parte superior do estuário, foi encontrada grande variabilidade sazonal deste componente, as maiores concentrações no outono e menores, no verão. O POD exibiu um comportamento não conservativo ao longo de todo o ciclo sazonal, com concentrações máximas encontradas entre 10 e 30 de salinidade.

O POD constitui uma fração do fósforo importante a ser estudada, porque em ambientes que sofrem limitação por este elemento, esta fração pode representar uma forma biodisponível. Pois, existem organismos

adaptados para assimilá-la diretamente, favorecendo seu uso através hidrolise enzimática ou decomposição bacteriana principalmente a sua fração mais lábil hexafosfato inositol (Worsfold, *et al.,* 2008; Monbet, *et al*., 2009).

Ficou evidente que o fósforo que entra de forma diferenciada no setor norte do sistema não chega a provocar um aumento expressivo de P na fase dissolvida, devido a sua biogeoquímica, a qual favorece um tamponamento das fases dissolvidas. Recomenda-se então a verificação do compartimento particulado.

5.1.7. Material particulado em suspensão (MPS), porcentagem de MOS no MPS, material orgânico em suspensão (MOS), fósforo particulado total (PPT)

A tabela 6 apresenta os valores de material particulado em suspensão (MPS), porcentagem de material orgânico em suspensão (MOS) no MPS, na região de Cananéia, Iguape e na estação intermediaria (6), nos dois períodos de amostragem, considerando as águas de superfície e de fundo do sistema.

Tabela 6. Faixa de variação dos teores de material em suspensão (MPS) porcentagem de MOS no MPS, no Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, no inverno 2009 e verão de 2010. Valores máximos, mínimos.

Local	Período		MPS (mg L^{-1})	MOS (mg L^{-1})	%MOS no MPS	PPT (µmol g^{-1})
Cananéia	Inverno	Mín	25,11	4,22	7	45,19
		Máx	108,44	32,00	41	265,96
	Verão	Mín	21,40	6,00	22	120,54
		Máx	86,40	18,80	28	451,43
Intermediaria	Inverno	Mín	36,00	10,44	28	234,19
		Máx	37,33	12,00	33	358,09
	Verão	Mín	24,00	4,20	12	135,71
		Máx	36,40	4,80	20	152,64
Iguape	Inverno	Mín	18,89	5,75	17	175,62
		Máx	87,50	20,00	39	698,98
	Verão	Mín	16,13	3,25	10	425,52
		Máx	62,00	11,00	32	811,01

De forma geral, as maiores concentrações de MPS foram observadas

na água de fundo, principalmente no verão. Isto pode indicar a ressuspensão de sedimentos de fundo influenciada pela maré enchente, como o encontrado por Bonetti Filho (1995) na região de Cananéia. Pisetta *et al.* (2011) observaram diferença acentuada na distribuição de sedimentos em suspensão com característica de estratificação e, observaram também, uma relação entre a intensidade das correntes e a concentração de material em suspensão na região de estudo.

Na amostragem de inverno, os teores de MPS no sistema foram levemente superiores aos de verão. O fato da maior pluviosidade no inverno deveria contribuir à diminuição da entrada de material particulado no sistema, entretanto, no mês de julho de 2009 houve uma quantidade de chuva muito acima da media histórica, este fato pode ter ocasionado este aumento nos teores de MPS.

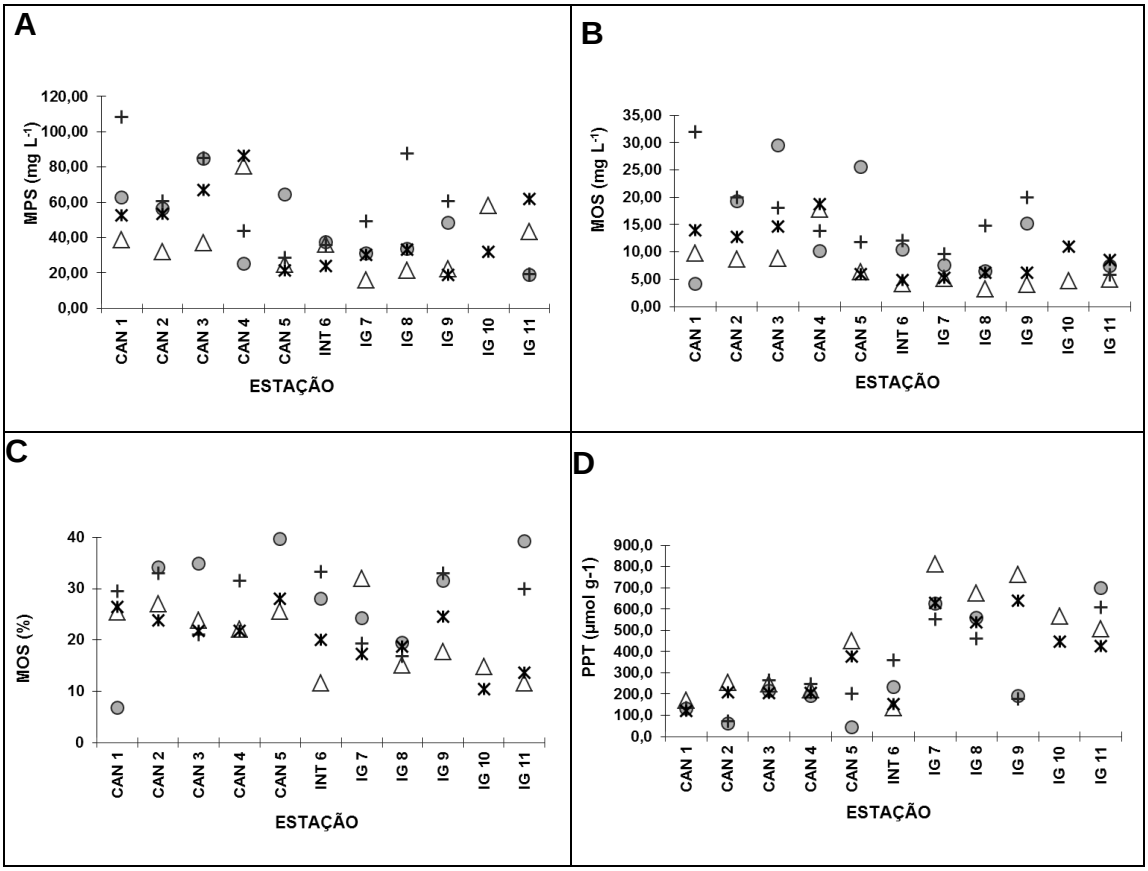

Figura 14. Distribuição espacial e temporal do MPS. (A) MOS (B) porcentagem de MOS no MPS (C), PPT (D).

Legenda: Cananéia (CAN) Intermediaria (INT) Iguape (IG), Inverno superfície (●), fundo (+); verão superfície (△), fundo (✱).

De forma geral, em Cananéia ocorreram valores mais altos de MPS (Fig. 14A) os quais devem estar associados ao material de maior granulometria. Em Iguape, de forma geral, o material que chega a Iguape via Valo Grande é mais fino (silte e argila). Essas argilas normalmente possuem formato placoíde e baixa densidade, por isso pesam menos. Parte desse material se deposita nas regiões de baixa energia como margens, manguezais e também na zona de máxima turbidez. Segundo Becegato (2007), os sedimentos em suspensão na região norte do sistema são predominantemente sílticos, mas podem conter areias finas e argilas.

Braga, antes da reabertura do Canal do Valo Grande observou o MPS em estação fixa no sul do sistema com uma variação de 19,8 a 190,9 mg L^{-1} no verão e, de 19,8 a 33,8 mg L^{-1} no inverno. No trabalho de Bonetti Filho (1995), foi observado valores de MPS entre 20 mg L^{-1} e 50 mg L^{-1} no verão e, de 30mg L^{-1} até 50 mg L^{-1},no inverno, com diferença sazonal mínima nos valores na região de Cananéia. Os valores neste trabalho são superiores aos obtidos por Bonetti Filho (*op cit.*).

Pisetta (2006) realizou estações fixas simultâneas onde encontrou concentrações de MPS na barra de Cananéia na ordem de 24 a 48 mg L^{-1} no verão, e de 11 a 24 mg L^{-1} no inverno, já na estação localizada no Valo Grande os teores oscilaram entre 25 a 55 mg L^{-1} durante o verão e de 14 a 21 mg L^{-1} no inverno, sendo que os maiores teores ocorreram durante o verão e também nas amostras de fundo. As diferenças encontradas entre verão e inverno encontradas por Pisetta (*op cit*.) não foram similares às obtidas neste estudo, a possível causa disso foi a pluviosidade superior a esperada para o período de inverno de 2009.

Maluf (2009) obteve um padrão d distribuição de MPS similar ao do atual estudo, com maiores concentrações no sul (45,60 a 99,17 mg L^{-1}) em relação ao setor norte (10 a 59,20 mg L^{-1}). Os valores observados no Valo Grande entre os anos de 2001 e 2004 pela CETESB (2002, 2005) foram de no mínimo 27mg L^{-1} e de no máximo 144 mg L^{-1}. Os teores de MPS no setor norte observados no setor norte encontram-se um pouco menores que o observado pela CETESB (*op cit.*).

Os valores obtidos por Aguiar (2005) no Mar de Cananéia estiveram entre 2,40 a 13,00 mg L^{-1} durante o inverno, e entre 7,17 a 17,17 mg L^{-1}no

verão. Berbel (2008) observou que os valores de MOS variaram entre 1,80 a 11,00 $mg.L^{-1}$, no verão, e diminuíram significativamente no inverno ficando entre 0,23 e 4,37 $mg.L^{-1}$. Ainda segundo a autora, a variação espacial da MOS acompanhou a tendência de distribuição do MES. No atual trabalho, os teores de MOS no inverno 2009 atingiram um máximo de 32 mg L^{-1}, valor este, o maior já reportado para o sistema. Além disso, não foi verificada a diminuição dos teores de MOS no MPS na amostragem de inverno como nos trabalhos acima citados, muito provavelmente devido à alta pluviosidade no período de inverno daquele ano.

Em relação a fração de MOS no MPS, Maluf (2009) observou valores de 26,3 a 52,4% em Cananéia, enquanto em Iguape os valores estiveram entre 16,9 e 68,6%. Para Berbel (2008), os valores %MOS variaram de 13,8 a 31,6%, no verão, e de 13,5 a 25,8% no inverno. No atual trabalho, os valores de %MOS variaram de 17 a 39% em Iguape e de 7 a 41% em Cananéia, no inverno de 2009. No verão a MOS representou entre 22 e 28% em Cananéia e 10 a 33 % em Iguape do material particulado em suspensão. Como Berbel (2008) no verão, a porcentagem de MO no Mar de Cananéia diminuí à medida que adentra que segue em direção norte do sistema.

Assim como o MPS, o MOS apresentou valores máximos no inverno, que deve ser devido a maior contribuição de material orgânico em suspensão de origem terrestre o qual foi carreado para o sistema pelas chuvas frontais que ocorreram em julho de 2009. De forma geral, a porcentagem de matéria orgânica no MPS foi maior na região de Cananéia, principalmente durante o verão que deve estar também associada à produção primária. No setor norte, a maior parte do conteúdo do MPS é inorgânico pois este provem da lixiviação e transporte em suspensão como é o caso das argilas.

As concentrações de fósforo particulado total (PPT) encontram-se apresentadas na tabela 6 e na figura 14 (D). Em geral, as concentrações de fósforo particulado total foram pelo menos o dobro no setor norte, nas duas amostragens. Os maiores valores ocorreram em março de 2010, ao longo de todo o sistema (Tab. 7). Apesar dos valores de MPS em Iguape terem sido inferiores aos de Cananéia, a qualidade do material é diferente. Esses altos teores de PPT confirmam a maior presença de sedimentos finos em suspensão, pois argilas possuem alta capacidade de adsorção de ânions como

o fosfato. Além disso, indicam que maior parte do fósforo proveniente do rio Ribeira de Iguape que entra no sistema via Valo Grande se encontra na forma particulada. Esta observação concorda com trabalhos que mostram que a carga de P que um rio transporta para um estuário pode chegar até 90% na forma particulada (Meybeck, 1982) como mostram os valores observados por Krovang *et al*., (2005) nos rios irlandeses, os quais variaram de 50 a 80%.

No inverno de 2009, os pontos 3, 4, 5 e 6 apresentaram maiores valores de PPT no fundo, isto pode sinalizar o processo de sedimentação o qual contribui à remoção do P da coluna da água para o compartimento sedimento. Nos outros pontos do setor norte, as maiores concentrações ocorreram nas águas de superfície. Esta tendência deve estar associada à proximidade ao Valo Grande, principal fonte de PP para o sistema. O processo deve ser estimulado pela floculação e adsorção do P inorgânico dissolvido.

Valores de PP determinados por Aguiar (2005) no Mar de Cananéia, no inverno estiveram na faixa de 3,09 a 13,80 µmol L^{-1} e, durante o verão as concentrações variaram de 2,83 a 13,06 µmol L^{-1}. A autora mostrou ainda, que o PP esteve correlacionado significativamente com MPS (r^2= 0,89), e também com PID (r^2=0,86), indicando o processo de adsorção. Foi demonstrada também a diminuição do PP com o aumento da salinidade.

No trabalho atual, o PPT apresentou uma correlação fraca e negativa (r^2= - 0,55) com o que com o MPS. Isso se deve ao fato das maiores concentrações serem obtidas em Iguape onde os teores de MPS foram menores. Já em relação à correlação com o PID com o PPT foi positiva e significativa (r^2=0,76). No trabalho de Aguiar (*op cit.*) a correlação com o PID foi similar e a com MPS foi diferente. Aguiar (*op cit*.) não encontrou diferenças significativas de PP considerando as duas estações do ano, enquanto no trabalho atual houve uma clara distinção.

Considerando locais com maior influencia antrópica, o estudo realizado no estuário e Baía de Santos (Aguiar *et al.,* 2003) mostra que o fósforo particulado predominou sobre as formas dissolvidas, com maiores concentrações no inverno. Além disso, foi observada, a diminuição do PP ao longo do gradiente de salinidade, indicando de que ocorre remoção do PP da coluna d'água por sedimentação ao longo do sistema estuarino. No trabalho realizado por Conley *et al.* (1995), no estuário da baía de Chesapeake (EUA)

foi observado que o particulado foi à forma dominante de P, representando de 23-90% de fósforo total. Além disso, constatou que o PP foi maior no estuário superior, com rápida diminuição da concentração ao longo do gradiente na parte superior e ligeiras diminuição no baixo estuário.

Pode-se observar assim como nos estudos de Aguiar (op cit) e Conley (*op cit*.) que o comportamento do PPT em relação a salinidade foi similar. Pois houve também a diminuição dos teores de PPT com o aumento da salinidade pode ser constatado através das menores concentrações terem ocorrido em Cananéia assim como o PID.

Jesen *et al*. (2006) encontraram valores de PPT em seis rios da Irlanda oscilando entre 111µmol g^{-1} e 214 µmol g^{-1}. No estuário do rio Patuxent é tributário do estuário da baía Chesapeake (EUA) Jordan *et al.* (2008) encontraram concentrações de PPT entre 59,8 e 68,9 µmol g^{-1}. Os valores obtidos no trabalho atual foram superiores aos encontrados pelos autores acima citados, principalmente durante o verão. Isto ocorreu por causa do maior aporte fluvial no sistema em questão, além disso, os estuários dos trabalhos acima se encontram em regiões temperadas onde a lixiviação dos solos e o aporte fluvial são menores devido ao clima.

Howarth *et al.* (1995) estimaram que entre 23% e 69% do PP é biogeoquimicamente ativo, o que implica que este montante pode potencialmente tornar-se lábeis e tornar-se disponível para assimilação. Segundo Jesen *et al*. (2006) o estudo da transformação de PP que entra em um sistema estuarino assume a grande importância quando a bacia de drenagem do rio que transporta essa carga faz divisa com áreas agrícolas, como é o caso da bacia do rio Ribeira de Iguape.

O complexo estuarino lagunar de Cananéia e Iguape é considerado bem preservado no contexto da baixa densidade populacional e da vegetação do seu entorno, mas em parte da bacia do rio Ribeira existem fontes antrópicas de P para o sistema. De acordo com Paula *et al.*(2010), mesmo em áreas de baixo desenvolvimento industrial e urbano, nutrientes e alguns metais podem se constituir ameaças potenciais à biodiversidade e à qualidade dos recursos hídricos e biológicos da região.

De acordo com os dados do DNPM (2005), as jazidas de apatita e carbonatito localizadas no município de Cajati, Morro do Serrote, e Registro,

possuem produção de concentrados fosfáticos para fertilizantes, para uso na alimentação humana, na produção de rações para animais e na indústria cimenteira. O Complexo Minero-químico de Cajati é uma unidade da “Vale Fertilizantes”, a qual é considerada a maior produtora brasileira de fosfato bicálcico. As operações da empresa em Cajati contribuem com o abastecimento de cerca de 60% do fosfato utilizado neste segmento no Brasil.

Segundo relatório da CBH-RB (2007), a principal fonte poluidora para os cursos da água do Vale do Ribeira é a mineração de rochas fosfatadas. As outras contribuições de P para esta bacia de drenagem estão relacionadas ao despejo de esgoto doméstico e de resíduos de fertilizantes utilizados na agricultura, representando cerca de 33%. Desta forma, no sistema estudado, a principal fonte antrópica de P devem ser os fertilizantes, tanto derivados da mineração quanto os utilizados no cultivo de chá e banana realizados ao longo da porção baixa do vale do Ribeira.

No modelo de estimativa de carga de P para o rio das Contas (BA) aplicado por Paula *et al.* (2010) resultou num aporte de antrópico de 99% da sua carga total sendo que 72% são originários do uso de fertilizantes para agricultura. Alguns trabalhos citam que a maior contribuição antrópica do P se dá através de efluentes domésticos e industriais (Subramanian & Vaithiyanathan, 1989; Bosquilha, 2002). Na região de Iguape, assim como no rio das Contas, a principal contribuição antrópica se dá através de fertilizantes, mas o contexto é diferente, pois uma parte do fertilizante que é carreado para o rio Ribeira é proveniente da mineração e da transformação deste fósforo em fertilizantes.

De modo geral, as maiores concentrações de todas as formas de P obtidas ocorreram no setor norte indicando a importância da influencia dos aportes do Rio Ribeira de Iguape ao estuário através do Valo Grande. O comportamento biogeoquímico do P também foi diferenciado nos dois setores de estudo, pois as concentrações de P inorgânico dissolvido e particulado foram superiores em Iguape em relação ao setor sul. A maior contribuição da carga de P para o estuário ocorreu via material particulado em suspensão. Estudos relativos ao ciclo do P que determinam apenas a forma inorgânica dissolvida podem estar subestimando a quantidade de P biodisponível e deixando de compreender os processos que ocorrem no sistema hídrico. É

recomendável que os estudos de fósforo contemplem também as especiações do P particulado para verificar quais são as principais formas que atingem o sistema e suas origens.

5.1.8. Clorofila-a, feofitina

Na tabela 7 são apresentadas as concentrações de clorofila-a e feofitina, obtidos na região de Cananéia, Iguape e na estação intermediaria (6) nas duas amostragens. A clorofila-*a* apresentou diferença entre valores observados em Cananéia e Iguape, sobretudo no verão (Fig. 15A). No caso do inverno, os valores foram variáveis nos dois setores, em parte devido à menor energia luminosa e produção primária no período.

Tabela 7. Faixa de variação da clorofila a e feofitina, no Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, no inverno 2009 e verão de 2010. Valores máximos, mínimos.

Local	Período		Cl-*a* (mg m^{-3})	Feo (mg m^{-3})
Cananéia	Inverno	Mín	1,47	0,41
		Máx	9,28	10,34
	Verão	Mín	7,92	4,11
		Máx	13,17	18,22
Intermediaria	Inverno	Mín	5,18	3,83
		Máx	5,33	4,56
	Verão	Mín	2,45	3,57
		Máx	4,96	4,24
Iguape	Inverno	Mín	2,95	0,94
		Máx	9,51	17,90
	Verão	Mín	2,48	2,42
		Máx	5,32	16,59

Durante o verão, os valores foram maiores principalmente em Cananéia, nos pontos 2, 3 e 4. As concentrações mais altas no setor sul, evidenciaram uma maior capacidade para a produção primária fitoplanctônica neste setor acoplada a maior transparência da água. Enquanto que, em Iguape apresentou menor transparência, com uma água quase sempre com coloração marrom, porém com menores valores de MPS, o que pode significar que o

MPS tem maior fração de material fino, como as argilas e silte que corroboram com a transparência observada.

O aumento das concentrações de clorofila-a durante o verão é comumente reportado para estuários com clima temperados devido ao aumento da temperatura e a radiação solar (Day *et al*, 1989). Além disso, no caso de Cananéia há um aumento da precipitação nesta época, este também é um fator que contribui com esse aumento como descrito por Mallin *et al.,* (1993) que obteve o acréscimo na produtividade primária diretamente relacionados aos eventos de precipitação na bacia superior ao estuário.

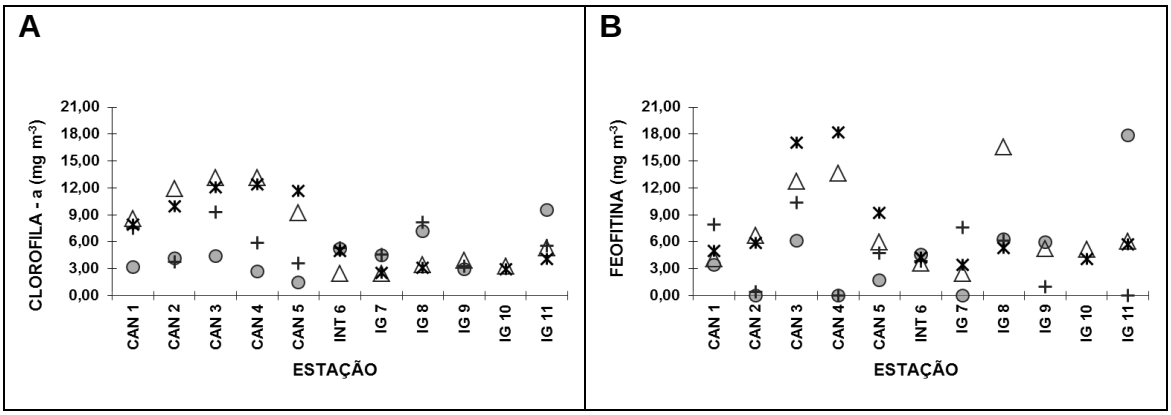

Figura 15. Distribuição espacial e temporal da clorofila-a, feofitina.
Legenda: Cananéia (CAN) Intermediaria (INT) Iguape (IG), Inverno superfície (●), fundo (+); verão superfície (△), fundo (✱).

Braga (1995), com o Valo Grande fechado, obteve valores de clorofila no setor sul variando de 1,60 a 11,43 mg m^{-3} no verão e de 0,43 a 11,32 mg m^{-3} no inverno, sendo que a variação nictimeral no verão foi de 1,21 a 22,4 mg m^{-3}, no inverno foi de 0,48 a 4,65 mg m^{-3}. Por outro lado, apesar da grande disponibilidade de P no setor norte (Iguape) e de N (reportados por Chiozzini *et al.* (2011), os teores de Cl-a são considerados baixos. Isto está relacionado principalmente com os menores valores da transparência da água e profundidade da zona fótica.

Aguiar (2005) mostrou valores de 0,00 a 12,68 mg m^{-3} durante o inverno enquanto no verão obteve valores oscilando entre 0,00 e 36,53 mg m^{-3} no setor sul. De acordo com esse autor, o aumento significativo nos teores de clorofila está relacionado ao aumento das concentrações dos nutrientes durante o verão.

Mesmo mostrando valores de nitrogênio e fósforo suficientes para a produção primária como mostram os trabalhos de Braga (1995), Aguiar, (2005); Berbel (2008) os valores de clorofila a são relativamente baixos, quando comparados com regiões com alta produtividade primária.

Um exemplo de sistema como Iguape é o estuário do Tejo (Portugal) que apresenta disponibilidade de nutrientes, mas tem valores de MPS altos devido à entrada de água doce e ressuspensão pelas correntes de maré apresenta valores baixos de clorofila na média de 3,5 mg L^{-1}(Gameiro, *et al.,* 2007; Gameiro & Brotas 2010). De acordo com Gameiro *et al*., (2011) no estuário do Tejo, o fator principal que controla a produtividade primária é a luz, pois este estuário apresenta alta turbidez que induz baixas condições de luminosidade.

Os valores das concentrações de clorofila-*a* proporcionam uma estimativa da biomassa fitoplanctônica enquanto que os de feopigmentos indicam o seu grau fisiológico, uma vez que numa população em declínio, o teor de clorofila-*a* diminuí, enquanto que seus produtos de degradação, os feopigmentos e os carotenóides aumentam. Isso ocorre por que as clorofilas são facilmente alteradas, por variações no pH, alta incidência luminosa ou temperatura, entre outros fatores, tendo como produto desta alteração, a feofitina (Golterman *et al.*, 1978). Desta forma, concentrações feofitina superiores a clorofila-*a* indicam a senescência de uma população fitoplanctônica isto em ensaios com populações, mas neste caso a clorofila e a feofitina vem de uma comunidade inclusive do entorno, composta por outros tipos de vegetais.

Tundisi(1969); Occhipinti; Magliocca & Teixeira (1961), estudando as variações da produção primária do fitoplâncton na região de Cananéia e tendo em conta que segundo Redfiled (1934) seria necessária a assimilação de 0,33 µ-atom/L de P para cada 50 mg de C incorporado, verificaram que a produção não é limitada por P pois este está presente em quantidades suficientes na coluna de água para promover a produção primária.

A feofitina foi superior à clorofila também durante o verão, principalmente nos pontos 3 e 4 em Cananéia e no 8 em Iguape na superfície. No restante do sistema, os valores de feopigmentos estão na mesma ordem de grandeza e podem representar não somente a degradação de clorofila de origem

fitoplânctônica, mas também de outros vegetais presentes ao longo do sistema hídrico.

Comparando os valores de clorofila a obtidos neste estudo com aqueles adotados para o modelo de avaliação ambiental proposto por Bricker *et al*. (2003), (no inverno de 1,47 a 9,51 mg m^{-3} e no verão de 2,45 a 13,17 mg m^{-3}) os dados do atual estudo podem ser considerados baixos (<5 mg m^{-3}) a médios (>5-<20, mg m^{-3}).

5.1.9. Rio Ribeira de Iguape

Os valores obtidos para da temperatura, salinidade, pH, oxigênio dissolvido e apresentados na tabela 8. No rio Ribeira de Iguape, a temperatura variou de 17,0 a 19,0°C no inverno, já no verão os valores foram 29°C em todas as estações. As temperaturas obtidas no rio Ribeira de Iguape foram sempre mais baixas que aquelas do sistema estuarino. Em relação à salinidade, nos dois períodos não houve variação apresentando sempre valores característicos de ambiente fluvial (<5) como indicado pela Resolução CONAMA 375/2005.

A Bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, é denominada também de Vale do Ribeira, pertence à Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 11, Vale do Ribeira e Litoral Sul (UGRHI – 11). Segundo o relatório do Comitê da Bacia Hidrográfica do rio Ribeira de Iguape (CBH-RB, 2007), os corpos d'água ao longo do rio foram enquadrados nas Classes 1 e 2, conforme a Resolução CONAMA 357/05, a qual também especifica os padrões admissíveis de poluentes e condições de lançamento de efluentes. O trecho estudado do Rio foi enquadrado como classe 2.

O rio Ribeira de Iguape apresentou valores de pH entre 6,88 a 7,30 em agosto, enquanto que em de março, os valores estiveram entre 6,49 a 6,70. Os valores do pH demonstram claramente a dominância de águas interiores na porção inferior do rio, estando especialmente menores durante o verão. Todos os valores medidos de pH no trabalho atual estão na faixa de pH 6,0 a 9,0 como recomendado pela resolução CONAMA nº 357/05 para corpos de água doce de classe 2.

Os menores valores de pH durante verão podem estar relacionado ao aumento da precipitação, pois o estudo realizado por Marques *et al*. (2007) na bacia do rio Ribeira também obtiveram valores similares associando a maior precipitação. Gouveia *et al*. (2011) obteve valores de pH muito inferiores, entre 4,0 e 5,8 relacionando-os a um maior conteúdo de substancias húmicas durante o verão, no Rio Ribeira de Iguape.

Tabela 8. Valores obtidas na água de superfície do Rio Ribeira de Iguape relativos a: da temperatura, salinidade, pH, oxigênio dissolvido, saturação do oxigênio dissolvido, em agosto de 2009 e março de 2010.

Coleta	Local	T (ºC)	Sal	pH	OD (mL L^{-1})	Sat. OD (%)
Inverno	Ribeira 1	18,0	0,03	6,96	5,70	86
	Ribeira 2	19,0	0,02	7,06	5,81	90
	Ribeira 3	17,0	0,02	7,19	5,70	85
	Ribeira 4	17,5	0,02	7,30	5,77	86
	Ribeira 5	18,0	0,02	6,89	5,76	87
	Ribeira 6	18,0	0,02	6,88	5,81	88
Verão	Ribeira 1	29,0	0,01	6,69	4,51	84
	Ribeira 2	29,0	0,03	6,49	3,88	72
	Ribeira 3	29,0	0,02	6,61	4,60	86
	Ribeira 4	29,0	0,02	6,70	5,28	98
	Ribeira 5	29,0	0,01	6,70	4,62	86
	Ribeira 6	29,0	0,01	6,70	4,23	79

O oxigênio dissolvido no rio Ribeira de Iguape esteve na faixa de 5,70 a 5,81 mL L^{-1} no inverno, enquanto no verão foi de 3,88 a 5,28 mL L^{-1} no verão. Em relação à saturação do OD, os teores variaram entre 85 e 90 % inverno e, no verão foram entre 72,3 a 98,4%. As concentrações foram maiores no inverno, enquanto a saturação teve uma maior variação no verão. Esta tendência pode ter ocorrido devido a maior produção de MO no verão e também, devido à relação com a decomposição da MO, além disso, as menores temperaturas do corpo hídrico refletem em maior solubilidade do gás no inverno. A maior parte dos valores foram maiores que 6mg L^{-1} (=4,20 mL L^{-1}), enquadrando-se na classe 1 do CONAMA 357/05, com exceção do ponto ribeira 2 durante o verão. Gouveia *et al.* (2011) obtiveram valores inferiores de OD no rio Ribeira, com o máximo de 5,8 mg L^{-1} . Os valores baixos estiveram

associados a altos teores de matéria orgânica. Foram registrados episódios na estação do Valo Grande com classificação Ruim em fevereiro de 2003, quando houve comprometimento do oxigênio dissolvido e elevadas concentrações de alumínio e ferro (CBH-RB, 2007).

Os dados referentes às concentrações de ferro reativo total e silicato dissolvido encontram-se na tabela 9. As concentrações de ferro no rio Ribeira de Iguape durante o verão estiveram na faixa de 10,03 a 12,89 µmol L^{-1}. No relatório da CETESB (2009) os valores de ferro total dissolvido, obtidos na estação da antiga barragem do Valo Grande, mostrou um mínimo de 2,8 µmol L^{-1} em julho de 2008 e, um máximo de 15,89 µmol L^{-1} em maio de 2008. De acordo com a CONAMA 357/05, o valor máximo aceitável desse elemento em um ambiente de água doce, na classe 2, é de 5,36 µmol L^{-1}, ou seja, 0,30 mg L^{-1}. Desta forma pode-se dizer que todas as amostras coletadas apresentaram teores acima do limite estabelecido pela legislação, assim como, a metade das amostras do monitoramento da CETESB (2009).

Tabela 9. Concentrações de ferro e silicato dissolvidos nas águas superficiais do rio Ribeira de Iguape no inverno (agosto de 2009) e no verão (março de 2010).

Coleta	Local	Ferro (µM)	Silicato (µM)
Inverno	**Ribeira 1**	8,87	203,86
	Ribeira 2	7,09	178,90
	Ribeira 3	7,09	176,27
	Ribeira 4	7,71	188,97
	Ribeira 5	7,31	146,93
	Ribeira 6	6,87	183,72
Verão	**Ribeira 1**	10,03	164,27
	Ribeira 2	12,34	153,49
	Ribeira 3	12,89	135,21
	Ribeira 4	11,47	89,75
	Ribeira 5	12,75	205,51
	Ribeira 6	12,20	76,63

Os valores de silicato obtidos nas águas do rio Ribeira de Iguape durante o inverno de 2009 foram de no mínimo 146,93 µmol L^{-1} Si-($Si(OH)_4$)

com um máximo de 203,86 µmol L^{-1}. Durante a amostragem de verão, o silicato exibiu valores oscilando entre 76,63 e 205,51 µmol L^{-1} Si-($Si(OH)_4$). Pode-se notar que houve uma maior variabilidade deste nutriente durante nas amostras coletadas em março de 2010.

O comportamento do silicato acompanhou o MPS, pois onde ocorreu o maior teor simultaneamente a maior concentração, isto ocorreu devido a sua fonte ser rochas e solos. Libes (2009) apresenta valores médios deste elemento em rios de 220 µmol L^{-1}. Desta forma os valores obtidos no rio Ribeira de Iguape estão dentro do esperado para este parâmetro. Os principais fatores que controlam a entrada sílica dissolvida nos rios são a litologia, escoamento superficial, gradiente de inclinação, cobertura de terra (Hartman *et al.,* 2010).

Na tabela 10 encontram-se as concentrações obtidas de PTD, PID e POD no rio Ribeira para as duas amostragens.

Tabela 10. Concentrações de fósforo total dissolvido (PTD), fósforo inorgânico dissolvido (PID), fósforo orgânico dissolvido (POD) dissolvidos nas águas superficiais do rio Ribeira de Iguape no inverno (agosto de 2009) e no verão (março de 2010).

Coleta	Local	PTD (µM)	PID (µM)	POD (µM)
Inverno	**Ribeira 1**	4,60	4,60	L.D.
	Ribeira 2	4,61	4,61	L.D.
	Ribeira 3	4,78	4,78	L.D.
	Ribeira 4	4,41	4,41	L.D.
	Ribeira 5	3,98	3,98	L.D.
	Ribeira 6	4,10	4,10	L.D.
Verão	**Ribeira 1**	2,39	2,33	0,04
	Ribeira 2	2,28	2,28	L.D.
	Ribeira 3	2,41	2,41	L.D.
	Ribeira 4	2,37	2,37	L.D.
	Ribeira 5	2,43	2,40	0,03
	Ribeira 6	2,42	2,42	L.D.

No rio, no inverno (agosto de 2009), o PTD apresentou concentrações na faixa de 3,98 a 4,78 µmol L^{-1}. Durante as amostragens de verão (março de 2010) as amostras apresentaram concentrações entre 2,43 a 2,28 µmol L^{-1}. As contrações do PTD foram quase o dobro durante o inverno, apresentando

concentrações superiores aos limites estabelecidos pelo CONAMA 357/05 (0,1mg L^{-1}= 3,23 µmol L^{-1}). Os dados de fósforo total obtidos pela CETESB (2009) no ponto do Valo Grande variaram entre 3,23 a até 15,16 µmol L^{-1}. Por causa desses valores, a CETESB (*op. cit.*) classificou o corpo de água como eutrófico e apresentou um índice de vida aquática (IVA) ruim.

Em relação ao PID, as concentrações foram semelhantes aos valores de PTD por causa da predominância da fração inorgânica nas amostras. Apenas as amostras do ponto 1 e 5 no rio Ribeira de Iguape do verão de 2010 apresentaram teores acima do limite de detecção do POD, com valores baixos. A predominância do PID neste setor do rio indica que a principal fonte de P é mineral. No relatório da CETESB (2009) foi verificado que o Rio Ribeira de Iguape apresentou, em 2009, qualidade Regular e Boa, em Itaoca e Registro, respectivamente e Ruim em Iguape. A qualidade Ruim está associada aos elevados valores de Fósforo Total que são gerados na sub-bacia do Jacupiranga, pelo lançamento de efluente industrial. (CETESB *op cit.*)

No estudo realizado por Calijuri *et al.,(*2008) em afluentes do rio Ribeira (rio Jacupiranguinha e Pariquera-Açu) foi identificado o despejo de efluentes da mineração de P para a produção de fertilizantes. No rio Jacupiranguinha, onde há o despejo de efluente foram encontradas as maiores concentrações de P total com valor de 1093,12 µmol L^{-1}, enquanto que para fosfato foi encontrado o valor de 777 µmol L^{-1}. Ainda no trabalho de Calijuri *et al.*(*op cit.*), foi encontrado que após essas altas concentrações há uma importante diminuição das concentrações ligadas principalmente as áreas alagáveis.

Aplicando o índice IAP (Índice de Qualidade de Água para fins de Abastecimento Público), o Rio Jacupiranga e o trecho final do Rio Ribeira de Iguape tiveram sua qualidade enquadrada na categoria Regular, devido à elevada concentração de fósforo total, bem como de alumínio, manganês e ferro (CBH-RB, 2007). Segundo o relatório do CBH-RB (2007) o P total nos seis pontos monitorados ao longo da bacia hidrográfica apontaram valores acima dos limites estabelecidos em relação à CONAMA/357-05 e, acima dos índices delimitados pela CETESB entre os anos 2000 a 2005.

Além da carga de P gerada pelos resíduos da mineração, o rio Ribeira recebe efluentes em vários trechos ao longo da sua bacia de drenagem. Segundo a SABESP, em 2005 de 265.951 habitantes urbanos, eram atendidos

148.651 pela coleta de esgotos. Outra fonte do P para o rio Ribeira de Iguape são os fertilizantes utilizados na agricultura. A CETESB considera que, quanto ao uso do solo na região e atividade rural predominam as pastagens (Fig. 16), além da fruticultura e silvicultura, e que é significativa à presença de extração mineral de areia e turfa nas áreas de várzea.

Figura 16. Foto de área de uma pastagem localizada na margem do rio Ribeira de Iguape próximo aos pontos amostrados

As concentrações de P obtidas no rio Ribeira de Iguape nas duas amostragens de material particulado em suspensão (MPS), material orgânico em suspensão (MOS), porcentagem de MOS no MPS e fósforo particulado total (PPT) em suspensão encontram-se na tabela 11.

Os teores de MPS nos Ribeira na amostragem de inverno apresentou um mínimo 14,00 mg L^{-1} e um máximo de 26,67 mg L^{-1}, enquanto no verão, os valores oscilaram entre 21,50 a 48,00 mg L^{-1}. No inverno, o MOS oscilou entre de 5,11 a 6,89 mg L^{-1} e no verão de 4,00 a 6,67 mg L^{-1}, apesar da faixa de valores ser semelhante as porcentagens de MO no MPS são superiores aos de verão. De forma geral, o MPS foi maior durante o verão no rio Ribeira, sendo ele predominantemente inorgânico, mas esse padrão não ocorreu no estuário. Valores mais altos de MPS obtidos durante o verão eram esperados devido a maior vazão fluvial neste período.

Os valores observados no Valo Grande entre os anos de 2001 e 2004 pela CETESB (2002, 2005) apresentaram um mínimo de 27mg L^{-1} e máximo de 144 mg L^{-1}. Já no ano de 2008, a CETESB (2009) encontrou valores maiores de 78 mg L^{-1} em julho e, em março valores de 2290 mg L^{-1}. Comparativamente, os valores, acima descritos, do trabalho atual (Tab.11) são mais baixos que os mensurados em 2008 e, mais próximos aos valores mensurados entre os anos de 2001 a 2004. Geralmente, a maior quantidade de material em suspensão em um sistema fluvial indica erosão e maior lixiviação dos solos, além disso, episódios de aumento do nível dos rios podem gerar esse aumento.

Tabela 11. Concentrações de material particulado em suspensão (MPS), porcentagem de MOS no MPS, material orgânico em suspensão (MOS), fósforo particulado total (PPT), nas águas superficiais do rio Ribeira de Iguape no inverno (agosto de 2009) e no verão (março de 2010).

Coleta	Local	MPS (mg L^{-1})	MOS (mg L^{-1})	%MOS no MPS	PPT (µmol g^{-1})
Inverno	Ribeira 1	19,33	5,78	29,89	493,72
	Ribeira 2	14,00	6,89	49,21	497,95
	Ribeira 3	18,89	5,33	28,24	513,29
	Ribeira 4	19,56	5,56	28,41	502,52
	Ribeira 5	20,00	5,11	25,56	472,97
	Ribeira 6	26,67	6,67	25,00	436,78
Verão	Ribeira 1	41,75	5,25	12,57	513,26
	Ribeira 2	29,50	4,75	16,10	573,01
	Ribeira 3	30,00	5,25	17,50	498,47
	Ribeira 4	36,50	5,25	14,38	453,69
	Ribeira 5	48,00	6,75	14,06	414,28
	Ribeira 6	21,50	4,00	18,60	652,87

Os teores de PTP no rio Ribeira de Iguape apresentaram um mínimo de 436,8 µmol g^{-1} e máximo de 513,3 µmol g^{-1} no inverno, enquanto no verão, os valores oscilaram entre 414,28 a 652,87 µmol g^{-1}. As concentrações de PTP foram relativamente homogêneas no inverno, ou seja, com uma estreita faixa de variação e no verão a faixa de variação aumentou um pouco. O teor de PPT no rio é relativamente homogêneo e ligeiramente inferior ao ponto localizado no Valo Grande.

No rio Amarelo (China) onde existem barragens ao longo do curso do rio, os valores de PPT encontrados por Huijun *et al.* (2010) oscilaram entre 16,0 a18,0 µmol g^{-1} e, a fração predominante foi a autigênica e o P residual. No delta do rio *Slave* (Canandá), a mediana das concentrações do PPT foi de 10,62±1,61 µmol g^{-1}, sendo que o P inorgânico e não a apatita representou 68%. Jesen *et al*. (2006) encontrou valores de PPT em seis rios da Irlanda, com valores oscilando entre 111µmol g^{-1} e 214 µmol g^{-1}. As concentrações de PPT obtidas no rio Ribeira de Iguape mostraram-se acima dos valores encontrados em outros rios do mundo.

De acordo com o estudo realizado por Jensen *et al*. (2006) nos rios dinamarqueses, o fósforo particulado representa 50% do P transportado, da fração particulada, 59% se encontra ligado ao ferro e, o P fracamente adsorvido encontra-se na faixa de 2 a 14%. A fração fracamente adsorvida poderia, potencialmente ser liberada na salinidade de 14.

Segundo Jordan *et al.* (2008) raramente as pesquisas em rios analisam as partículas em suspensão. Além disso, fluxos fluviais de fósforo particulado total são pobremente quantificados, visto que a maior parte do fluxo de material particulado ocorre durante rápidos episódios de elevação do nível do rio (Correll *et al.*, 1999). Desta forma, é importante mensurar o P no material particulado em suspensão principalmente na região costeira, pois ele pode representar uma importante fonte para os oceanos adjacentes.

Existe uma lacuna em relação a existência de dados na costa oeste do Atlântico Sul em relação ao fluxo para as zonas costeiras de pequenos e médios rios e sua dinâmica de nutrientes, pois normalmente os dois rios mais estudados são o Amazonas e o São Francisco (Carneiro, 1998; Carvalho *et al.,* 2002). A falta de estudos das bacias de drenagem, bem como, de seu acoplamento com estudos nos estuários adjacentes inviabilizam a compreensão da importância dos rios para as zonas costeiras. Além disso, quando os estudos não contemplam esses dois ambientes, há dificuldade no gerenciamento integrado das zonas costeiras.

As concentrações de clorofila-*a* e a feofitina não foram determinadas nas amostradas no rio Ribeira de Iguape na campanha de inverno de 2009. Os valores obtidos em março de 2010 foram de 1,38 a 2,89 mg m^{-3} para clorofila-*a* e variaram de 0,43 a 3,96 mg m^{-3} de feofitina (Tab. 12). Os teores de feofitina

foram maiores que a clorofila-*a,* isto indica que processo de degradação da matéria orgânica vegetal está ocorrendo de modo intenso. As concentrações da clorofila-a e feofitina foram menores no rio em relação ao estuário. A produção nessa região do rio deve estar limitada pela penetração da luz. Além disso, parte desses pigmentos fotossintetizantes mensurados pode ter origem alóctone, ou seja, MO terrestre.

Tabela 12. Concentração de clorofila-a e feofitina nas águas superficiais do rio Ribeira de Iguape no verão (março de 2010).

Coleta	Local	Cl-*a* (mg m^{-3})	Feo (mg m^{-3})
Verão	**Ribeira 1**	1,83	2,46
	Ribeira 2	2,25	3,14
	Ribeira 3	2,55	3,39
	Ribeira 4	1,38	0,43
	Ribeira 5	2,89	3,96
	Ribeira 6	2,14	3,74

Calijuri et al. (2008) observou nos afluentes do rio Ribeira concentrações de clorofila-a de 4,6 mg m^{-3} a 12,0 mg m^{-3}. E não foi encontrou relação significativa entre as formas fosfatadas e a clorofila-a, indicando que outros fatores, como limitação de luz e baixo tempo de residência da água, restringiram o aumento das concentrações do pigmento fotossintético (Calijuri *et al*., *op cit.)*.No relatório do CBH-RB (2007) um trecho do rio Ribeira de Iguape exibiu valores de 75 mg m^{-3} sendo caracterizado como eutrófico. Enquanto no ponto localizado a jusante, próximo do Valo Grande, a concentração foi muito menor com um valor de 1,70 mg m^{-3}. Os valores obtidos foram semelhantes aos encontrados nessa amostragem feita próximo ao Valo Grande.

Possivelmente como discutido por Calijuri *et al (op cit.*) as concentrações de clorofila baixas está relacionado a outros fatores como a turbidez da água e a penetração da luz. Pois, as concentrações de nutrientes nesse trecho do rio são altas, então este não é um fator limitante.

5.1.10. Diagrama de dispersão

Com o intuito de identificar regiões de ganhos e perdas de fósforo inorgânico dissolvido (PID) ao longo do Mar Pequeno e Cananéia foi utilizado de diagrama de dispersão plotado contra a salinidade (Fig. 17). Avaliando os diagramas de dispersão pode-se notar que a distribuição dos dados é côncava tanto inverno quanto no verão. Essa distribuição indica que há remoção de PID na zona de mistura estuarina, portanto o comportamento é não conservativo e negativo.

A remoção mais evidente ocorre entre as salinidades de 1 a 15, enquanto após a salinidade de 20, as concentrações tendem seguir a linha teórica de diluição ou ainda, mostram um ligeiro acréscimo. Pode-se notar que ao longo do Mar de Cananéia existe uma forte remoção do DIP na faixa de salinidade de 1 a 15 e, depois de 20, as concentrações ficam mais próximas da linha da diluição. As concentrações no norte do sistema durante o inverno foram maiores e a diminuição das concentrações ao longo do gradiente de salinidade foram também mais importante, principalmente de 1 a 10‰ de salinidade.

Segundo Howarth *et al*. (1995) este tipo de comportamento muitas vezes é observado (o comportamento não conservativo para o PID) havendo um aumento em relação à linha de mistura do estuário. Este ligeiro aumento das concentrações em salinidade mais altas é esperado, porque a capacidade de ligação do PID com óxidos de ferro diminui com o aumento da salinidade (Jensen *et al*., 2006). Segundo os dados obtidos por Spiteri *et al*. (2008) na superfície do estuário *Scheldt* (Bélgica) para qualquer valor de enxofre total, a adsorção do fosfato aumenta da água doce para salinidade 1‰, enquanto o aumento da salinidade para 35‰ causa a progressiva dessorção. É esperado que a sorção do PID variasse ao longo do gradiente de salinidade, em parte gerada pelas propriedades das superfícies carregadas dos metais comuns, oxihidróxidos são significativamente diferentes em ambientes de água doce e nas condições da água do mar (Barrow *et al*.,1980).

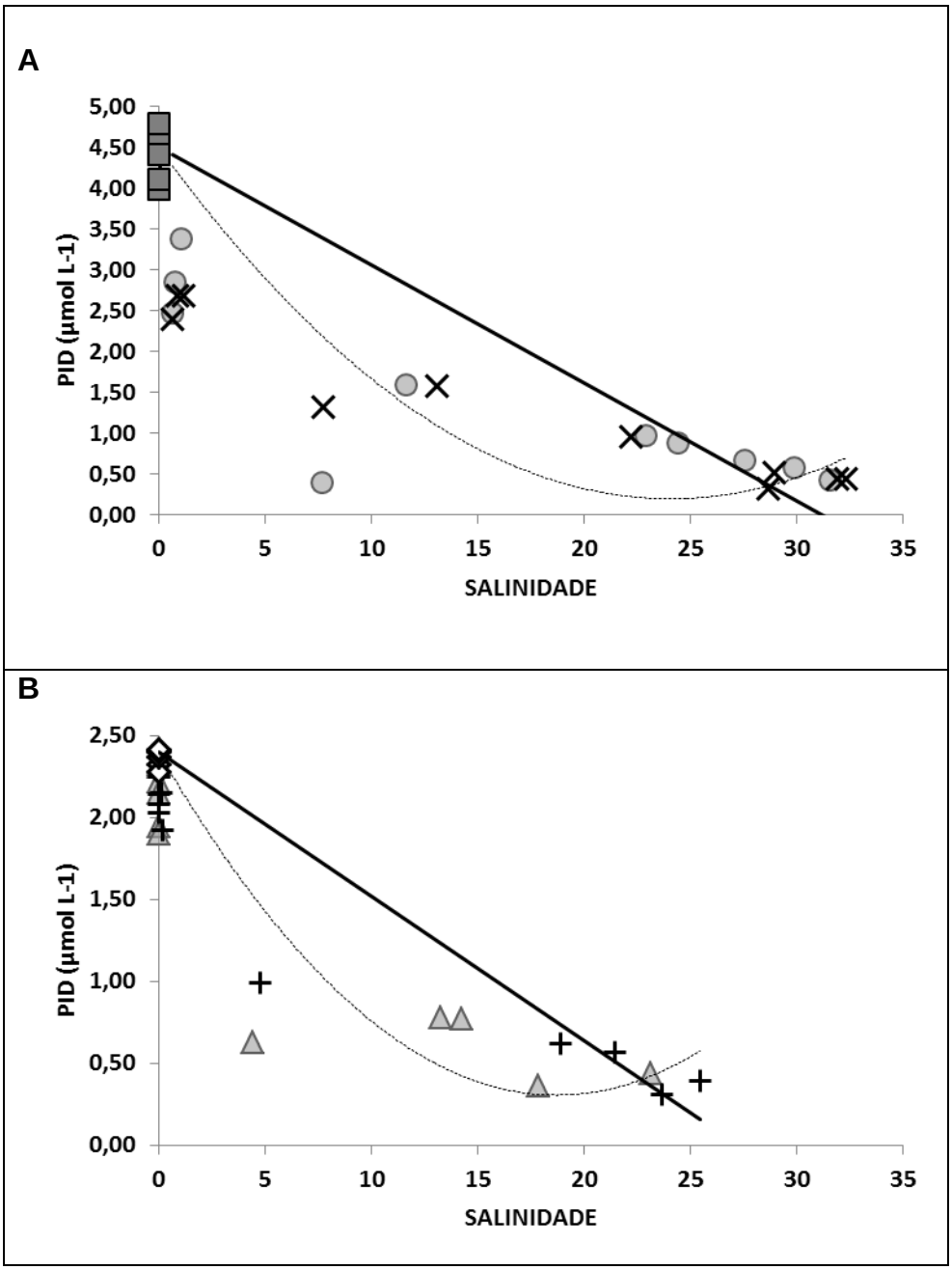

Figura 17. Diagrama de mistura do PID na distribuição espacial.

Legenda: (A) inverno - superfície ( ), fundo, rio Ribeira ( ) (B) verão - superfície ( ), fundo (+), rio Ribeira ( ).

De acordo com Barrera – Alba *et al.* (2007), a região norte do sistema apresentou um padrão não conservativo para o PID em dois verões e invernos amostrados, sugerindo que este estuário está agindo como um filtro. O estudo atual também observou a remoção de PID principalmente no setor norte do sistema.

No estudo realizado na baía de Guaratuba (PR) por Brandini (2008), o PID demonstrou comportamento não conservativo com maior remoção na região central do estuário. As fontes fluviais e o setor jusante apresentaram teores de PID de até 0,6 ìmol L^{-1}, enquanto que no setor central 90 % do PID foram removidos. Além disso, houve adição considerável no setor jusante na faixa de salinidade entre 20 e 35, principalmente ao redor da desembocadura e a fonte pontual de esgotos da cidade de Guaratuba, durante o período seco e maré de quadratura. O padrão de distribuição observado em Guaratuba foi semelhante ao encontrado entre o rio Ribeira de Iguape, Mar pequeno e Mar de Cananéia.

5.1.11. Análise de Componentes Principais (ACP)

Utilizando a análise de componentes principais (ACP) em modo Q, fica claro que as variáveis temperatura e OD (Fig. 18) mostram as diferenças em relação à sazonalidade. Apesar da não normalidade das variáveis estudadas, a ACP apresentou boa explicação. Houve uma clara diferenciação entre os períodos do ano abrangidos por este estudo. Também há distinção entre os setores Norte e Sul do sistema.

Além disso, pode-se notar a influência mais efetiva do Valo Grande no verão, pois a distribuição entre as regiões é mais marcada nesse período. A estação 5 ficou agrupada com as amostras do setor norte evidenciando a influencia das águas menos salinas do rio Ribeira de Iguape sobre o setor sul durante a amostragem de verão.

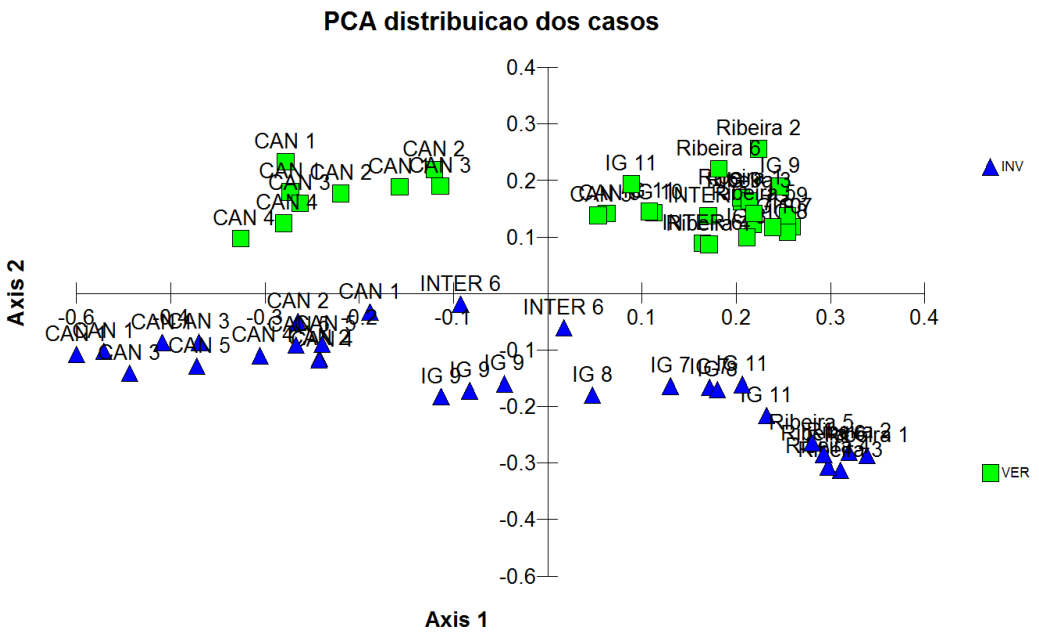

Figura 18. Análise de componentes principais para as variáveis da coluna da água em modo Q (distribuição dos casos).

Tabela 13. Peso das variáveis sobre os vetores para os eixos do ACP.

Peso das variáveis		
	Eixo 1	**Eixo 2**
Temperatura	0,00	**0,664**
Salinidade	**-0,476**	-0,13
Oxigênio	0,14	**-0,643**
MPS	-0,402	-0,088
MOS	-0,428	-0,26
Silicato	**0,449**	-0,034
Fosfato	**0,455**	-0,227

O peso das variáveis corresponde a importância de cada variável para o valor de variância de cada CP (autovetor) (Tab.13). Como uma medida de correlação, o sinal dos valores indica correlação diretamente proporcional ou inversamente proporcional. Assim, as distribuições dos pontos amostrados se distinguem entre setor norte sul, pois as amostras do norte estão agrupadas no ACP devido a sua correlação positiva com o silicato e fosfato (PID) e negativa com a salinidade. Uma vez que no setor norte ocorreram as maiores concentrações desses nutrientes, concomitantemente associados as menores

salinidades. Enquanto a distribuição das estações do setor sul mostra correlação com os teores de MPS e MOS e, positivamente com a salinidade.

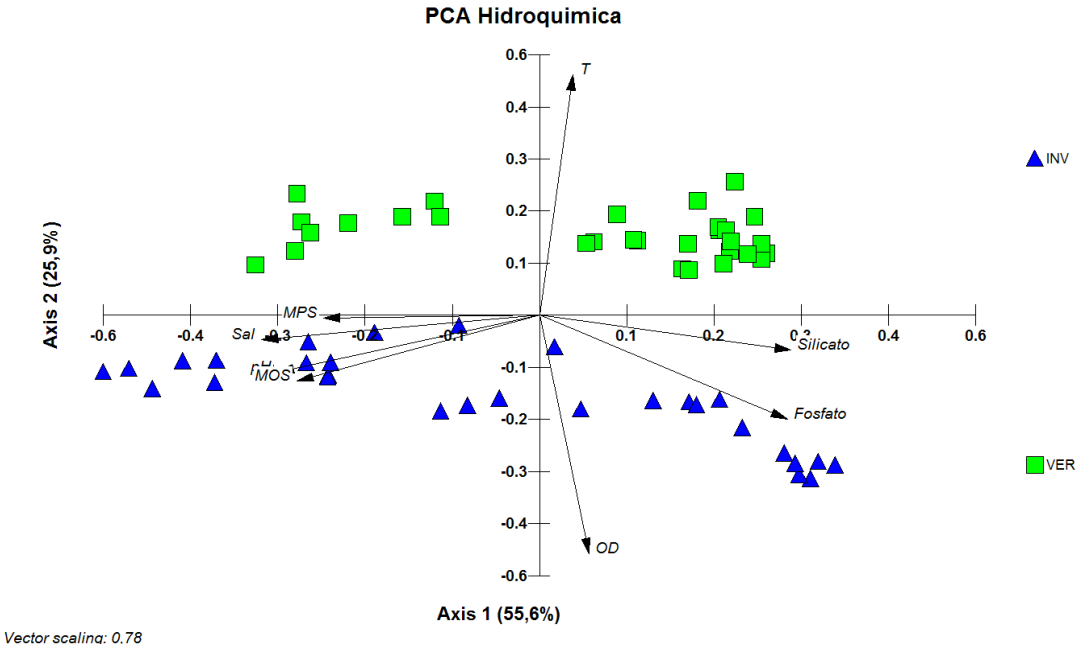

Figura 19. Análise de componentes principais em modo R da coluna da água

Os resultados da ACP confirmam as tendências encontradas na distribuição espacial e sazonal dos valores (Fig. 19). Existiu uma clara diferenciação entre os períodos (verão e Inverno) e os setores se diferenciaram principalmente no verão, corroborando com informações que mostram uma importante influencia do Valo Grande sobre o complexo estuarino–lagunar de Cananéia e Iguape.

5.2. Parâmetros sedimentares

5.2.1. Granulometria, matéria orgânica e Carbonato de cálcio

As classificações granulométricas das amostras de agosto 2009 estão apresentadas no diagrama de Shepard figura 21 e assimetria, curtose e as porcentagens das diferentes classes de tamanho do grão se encontram nas tabelas 14 e 15. No diagrama de Shepard (Fig. 21) as amostras de agosto de 2009 ficaram localizadas na região do diâmetro médio de grão de areia, areia síltica e silte arenoso. A classificação granulométrica para maior parte das amostras, coletadas em agosto de 2009, foi de areia fina, com o grau de seleção de moderadamente a bem selecionada (estações: 2, 3, 6, 7, 9, 11 e fixas de Cananéia e Iguape). As amostras 4, 5 e 8 apresentaram predominância de grânulos do tamanho de silte médio a grosso, com um baixo grau de seleção. A porcentagem de areia nas amostras de agosto variou entre 25,98 a 99,83 %, o silte representou de 0,14 a 54,48% e fração argila esteve na faixa de 0,00 a 15,72%.

.

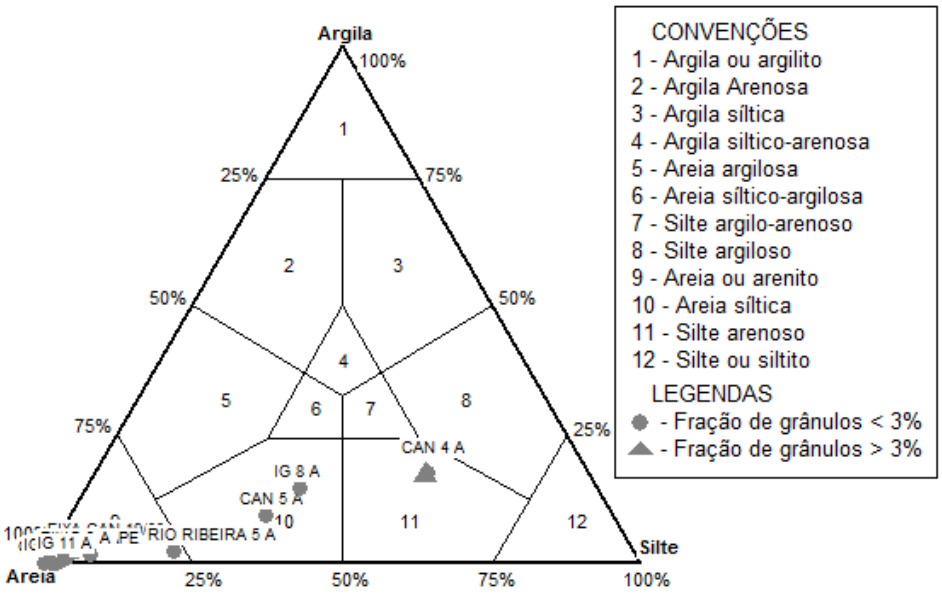

Figura 20. Diagrama ternário de Shepard com a classificação das amostras de agosto 2009 comparando os percentuais de areia, silte e argila do sedimento.

O sedimento coletado em março de 2010, apresentou as classificações granulométricas que se encontram na figura 22 (diagrama de Shepard) e nas tabelas 15 e 16. A granulometria das amostras de março de 2010, assim como, das de agosto mostram que a maior parte foi representada por areia fina, com o grau de seleção de moderadamente a bem selecionada (estações: 1, 2, 5, 6, 7, 10). As demais amostras foram classificadas como silte, variando de grosso a fino, sendo que a maior parte foi classificada como muito pobremente selecionada (estações: 3, 4, 8, 11 e fixa Cananéia B). No ponto 9, a amostra foi tomada na amostragem do ponto fixo. Os sedimentos desta amostragem apresentaram teores mínimos e máximos de areia 0,0 a 99,80, silte 0,10 a 71,43 e argila de 0,00 até 28,57, respectivamente.

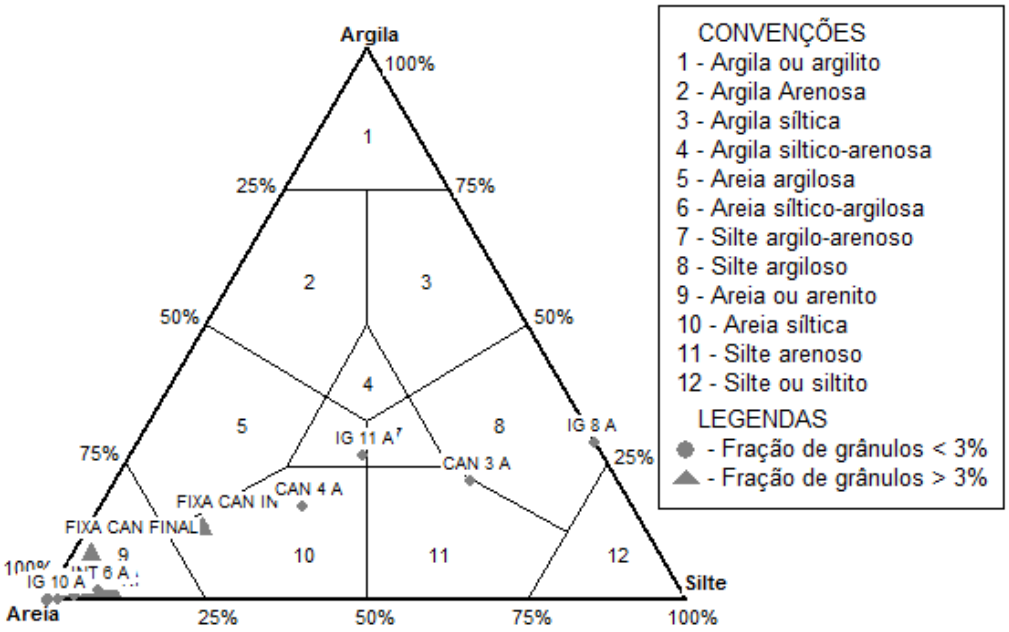

Figura 21. Diagrama ternário de Shepard com a classificação das amostras de março de 2010 comparando os percentuais de areia, silte e argila do sedimento.

Houve diferenças entre o tamanho médio do grão entre as amostragens. O tipo de variação encontrado no atual trabalho também foi observado em outros trabalhos realizados na região que atribuíram às diferenças às variações no posicionamento da embarcação devido ação da maré e profundidade local além da distribuição em manchas de alguns tipos de sedimentos (Berbel, 2008; Barcellos, 2005; Aguiar, 2005).

A predominância de sedimentos arenosos encontrada nas amostras deste período está de acordo com dados pretéritos observados por Tessler (1982). Este autor atribuiu o predomínio de sedimentos arenosos no fundo do sistema às variações de nível do mar ocorridas durante a formação do sistema. Por outro lado, existe aumento do assoreamento dos canais pelos sedimentos finos carreados em suspensão devido ao fluxo do rio Ribeira de Iguape nos canais internos do estuário (Saito *et al*., 2001) que também deve estar contribuindo à caracterização dos sedimentos no setor norte do sistema.

A distribuição de sedimentos lamosos observada por Barcellos *et al*., (2005) indicou uma tendência de maior concentração de partículas com granulometria fina na área entre a Pedra do Tombo (próximo ao ponto intermediário 6) e o centro urbano de Iguape, no Mar Pequeno, bem como, nas margens convexas e baixios dos demais canais lagunares.

Segundo Tessler & Souza (1998), as alterações no predomínio de fácies arenosas são identificadas apenas em pequenas áreas ao longo dos canais. Esse fato acentua-se próximo à cidade de Cananéia, no Mar de Cananéia, onde ocorre um afunilamento do canal e principalmente junto às ilhas do Boqueirão, na foz do córrego do Jardim, onde o canal principal de circulação meandra aproximando-se da Ilha Comprida e da Ilha de Cananéia, possibilitando a existência de regiões mais rasas, de circulação menos intensa. Os pontos 3, 4 e 5 de Cananéia localizam-se próximo a uma margem convexa e de uma região com menor circulação, isto pode explicar a predominância de silte nas amostras desse local.

No trabalho realizado por Tessler & Furtado (1984), os autores propuseram que a deposição dos sedimentos no estuário obedece ao caminho preferencial das correntes de maré vazante. Com exceção no início do Mar de Pequeno e na desembocadura do Valo Grande onde ocorre a redistribuição homogênea do material sedimentar, também neste trabalho, encontraram evidências do assoreamento dos canais lagunares. No Mar Pequeno, em função do encontro das marés que adentram a região pelas desembocaduras de Icapara e de Cananéia, há uma atenuação da hidrodinâmica local, permitindo a deposição (atual) de lamas, oriundas exclusivamente do Valo Grande (Tessler, 1982). Desta forma, seria esperado que os sedimentos

transportados pelo sistema se depositassem mais a sul devido à Barra de Cananéia ser a desembocadura principal do sistema.

Para Nascimento Jr (2006), a abertura do Valo Grande ocasionou um aumento da vazão gerando o retrabalhamento de sedimentos arenosos. Por causa disso, este aporte da carga de fundo induziu o surgimento de ilhas arenosas e a formação de manchas de areia no fundo do canal lagunar, bem como intensificou a dinâmica de meandramento da desembocadura de Icapara

Tabela 14. Distribuição das porcentagens de tamanho médio do grão, carbonato de cálcio e matéria orgânica no sedimento das regiões de Cananéia e Iguape, no inverno de 2009 e verão 2010.

AMOSTRA		% Cascalho	% Areia	% Silte	% Argila	%$CaCO_3$	%MO
INVERNO 2009	CAN 1 A	0,52	97,21	1,81	0,45	4,07	1,83
	CAN 1 B	0,66	96,16	2,54	0,64	4,60	2,48
	CAN 2 A	0,00	99,83	0,14	0,03	1,57	1,63
	CAN 3 A	0,00	98,48	1,21	0,30	0,00	2,27
	CAN 4 A	3,82	25,98	54,48	15,72	7,48	14,88
	CAN 5 A	0,00	57,99	32,65	9,37	3,60	11,44
	INT 6 A	0,00	97,48	2,01	0,50	0,57	1,40
	IG 7 A	0,00	98,50	1,20	0,30	1,00	0,50
	IG 7 B	0,00	98,66	1,07	0,27	0,93	0,43
	IG 8 A	0,00	49,70	35,50	14,79	4,30	7,30
	IG 9 A	0,00	91,19	7,05	1,76	1,07	2,37
	IG 11 A	0,00	96,23	3,01	0,75	0,13	0,60
	FIXA CAN A	2,47	93,30	3,38	0,85	2,43	1,86
	FIXA IG A	1,72	95,41	2,88	0,00	3,13	1,40
VERÃO 2010	CAN 1 A	0,00	98,04	1,96	0,00	0,70	0,93
	CAN 2 A	0,00	90,77	7,38	1,85	0,97	2,87
	CAN 3 A	0,00	22,93	55,49	21,58	7,35	15,55
	CAN 4 A	0,00	51,17	31,64	17,20	4,90	9,40
	CAN 5 A	0,00	94,92	4,06	1,02	0,47	1,23
	INT 6 A	0,00	90,93	7,20	1,87	10,13	1,77
	IG 7 A	0,10	99,80	0,10	0,00	1,07	0,30
	IG 8 A	0,00	0,00	71,43	28,57	6,75	16,20
	IG 10 A	0,00	99,44	0,56	0,00	0,53	0,10
	IG 11 A	0,29	37,48	36,21	26,03	5,80	7,95
	FIXA CAN A	0,17	97,65	1,75	0,44	0,43	1,53
	FIXA CAN B	2,85	68,05	17,38	11,72	2,77	10,27
	FIXA CAN C	9,39	87,58	2,43	0,61	1,80	1,70
	FIXA IG A	0,00	99,70	0,30	0,00	0,73	0,33

Tabela 15. Classificação granulométrica, grau de seleção, assimetria, curtose dos sedimentos da região de Cananéia e Iguape no inverno de 2009 e verão de 2010.

	AMOSTRA	Classificação	Seleção	Assimetria	Curtose
INVERNO 2009	**CAN 1 A**	Areia média	Moderadamente selecionado	Positiva	Leptocúrtica
	CAN 1 B	Areia média	Moderadamente selecionado	Positiva	Mesocúrtica
	CAN 2 A	Areia fina	Bem selecionado	Muito positiva	Mesocúrtica
	CAN 3 A	Areia fina	Moderadamente selecionado	Positiva	Leptocúrtica
	CAN 4 A	Silte médio	Muito pobremente selecionado	Aproximadamente simétrica	Mesocúrtica
	CAN 5 A	Silte grosso	Pobremente selecionado	Muito positiva	Leptocúrtica
	INT 6 A	Areia fina	Moderadamente selecionado	Aproximadamente simétrica	Mesocúrtica
	IG 7 A	Areia fina	Moderadamente selecionado	Aproximadamente simétrica	Leptocúrtica
	IG 7 B	Areia fina	Moderadamente selecionado	Aproximadamente simétrica	Leptocúrtica
	IG 8 A	Silte médio	Pobremente selecionado	Muito positiva	Platicúrtica
	IG 9 A	Areia fina	Moderadamente selecionado	Muito positiva	Muito leptocúrtica
	IG 11 A	Areia fina	Bem selecionado	Aproximadamente simétrica	Platicúrtica
	FIXA CAN	Areia fina	Moderadamente selecionado	Positiva	Leptocúrtica
	FIXA IG	Areia fina	Moderadamente selecionado	Aproximadamente simétrica	Leptocúrtica
VERÃO 2010	**CAN 1 A**	Areia fina	Bem selecionado	Negativa	Mesocúrtica
	CAN 2 A	Areia fina	Moderadamente selecionado	Muito positiva	Muito leptocúrtica
	CAN 3 A	Silte médio	Muito pobremente selecionado	Aproximadamente simétrica	Muito platicúrtica
	CAN 4 A	Silte grosso	Muito pobremente selecionado	Muito positiva	Muito platicúrtica
	CAN 5 A	Areia fina	Moderadamente selecionado	Positiva	Leptocúrtica
	INT 6 A	Areia fina	Moderadamente selecionado	Positiva	Muito leptocúrtica
	IG 7 A	Areia fina	Moderadamente selecionado	Positiva	Leptocúrtica
	IG 8 A	Silte fino	Pobremente selecionado	Positiva	Muito platicúrtica
	IG 10 A	Areia fina	Moderadamente selecionado	Muito positiva	Platicúrtica
	IG 11 A	Silte médio	Muito pobremente selecionado	Aproximadamente simétrica	Muito platicúrtica
	FIXA CAN A	Areia fina	Bem selecionado	Aproximadamente simétrica	Mesocúrtica
	FIXA CAN B	Silte grosso	Muito pobremente selecionado	Muito positiva	Leptocúrtica
	FIXA CAN C	Areia fina	Pobremente selecionado	Negativa	Muito leptocúrtica
	FIXA IG A	Areia fina	Bem selecionado	Muito positiva	Mesocúrtica

No estudo realizado por Mahiques *et al.* (2009) em um testemunho próximo ao ponto 6 deste trabalho houve uma mudança no padrão deposicional pois antes da abertura do Valo Grande em 1852 havia predominância de areias

e atualmente, os sedimentos depositados apresentam mais de 65% de silte e 8% de argila.

O baixo grau de seleção apresentado pelas amostras com o tamanho médio de grão de silte representa uma deposição sem retrabalhamento das partículas pela hidrodinâmica local. Nas amostras em que predominou a fração areia, sua seleção foi, em sua maioria, de moderadamente a bem selecionada indicando que nos locais onde há areia, existe arraste pelo fluxo selecionando o tamanho do grão. Pois, os fluxos gerados pela maré se intensificam durante a maré de sizígia e ressuspendem o sedimento do fundo (Bonetti Filho,1995).

Na porção Sul de Cananéia Berbel (2008) encontrou sedimentos bem selecionados e pobremente selecionados. Em relação ao grau de seleção no complexo, descrito ao longo do sistema por Barcellos (2005), em estudo mais abrangente em extensão do este, foi observada a predominância de sedimentos de pobremente a muito pobremente selecionados, em todo o complexo. Os dados do estudo atual estão em concordância com os dados de Berbel (2008) e foram diferentes daqueles encontrados por Barcellos. Provavelmente isto se deve às características do desenho amostral de cada trabalho sendo este mais centrado em poucos pontos localizados no Mar de Cananéia e Mar Pequeno.

Os teores de carbonato de cálcio obtidos nas amostras de agosto de 2009 estiveram entre 0,0 a 7,5%, sendo que os maiores valores foram observados nas amostras de Cananéia. Os valores obtidos para carbonato de cálcio nos sedimentos, no verão de 2010 foram de no mínimo 0,43 e de no máximo 10,13%. Os maiores teores ocorreram conjuntamente aos da matéria orgânica, bem como, estiveram associados aos maiores valores de sedimentos finos.

Na região da Baía de Trapandé, os teores de $CaCO_3$ foram quase sempre superiores a 2%, chegando até 16% (Coelho, 2008). Os teores de $CaCO_3$ obtidos por Berbel (2008) em Cananéia, variaram de 0,44 a 4,17 % no verão e de 0,02 a 3,17 % no inverno, sendo classificados como sedimentos litoclásticos, ou seja, abaixo de 30% de $CaCO_3$, como o proposto por de Larssoneur *et al.* (1982).Os valores das amostras, tanto no inverno de 2009 quanto verão de 2010, observado no atual estudo, foram levemente inferiores

ao trabalho de Berbel (2008) e semelhantes aos de Coelho (2008) sendo também classificados como litoclásticos

Berbel (2008) obteve valores mais baixos de $CaCO_3$ no norte do sistema os quais foram relacionados com reabertura do Valo Grande em 1995, o que acarretou diminuição da influência marinha, aumentando a influência continental e conseqüentemente, os aportes de material húmico, o qual compete com os íons carbonato na reação com íons cálcio (Rashid, 1985). Assim como apontado em Berbel (2008), os menores teores de $CaCO_3$ foram obtidos na região de Iguape, também indicando a diminuição da influência marinha na região.

Os valores de MO obtidos durante a amostragem de inverno 2009 apresentaram porcentagens entre 0,43 até 14,8, sendo que os maiores valores foram obtidos nas amostras 4 e 5, no setor sul do sistema, associados às amostras com os maiores teores de sedimentos finos. Nas amostras obtidas no verão de 2010, os teores de MO se encontraram na faixa de 0,10 a 16,20%.

Os pontos com maiores teores de sedimentos finos foram 4, 5 e 8 no inverno, enquanto no verão, foram o 3, 4, 8 e a estação fixa de Cananéia, onde também ocorreram os maiores teores de MO. Sedimentos argilosos possuem a capacidade de adsorver MO, além disso, locais onde predominam sedimentos finos estão associados à baixa hidrodinâmica e, consequente, à sedimentação de partículas em suspensão. Ocorreu durante o verão o incremento nos teores de matéria orgânica. Bem como, na coluna da água este aumento está associado a maior produtividade durante este período.

No trabalho realizado por Jorcin (2000) em Cananéia, os teores MO estiveram na faixa de 0,4 – 32,4%. Berbel (2008) obteve valores de MO em Cananéia entre 0,34 – 15,21%. No trabalho de Coelho (2008) os valores para a matéria orgânica presente nos sedimentos da Baía de Trapandé estiveram na faixa de 0,36 – 19,31 %. A mesmo autora observou que os pontos com maiores teores de sedimento finos encontraram-se distribuídos em pequenas manchas concomitantemente com a MO. Sendo que, os maiores valores de MO estavam relacionados à maior quantidade de sedimentos finos (r^2= 0,64).

5.2.2. Fósforo no sedimento

As concentrações médias de P nos sedimentos estão dispostas na tabela 16. Em agosto de 2009 (inverno) as concentrações médias de fósforo total (PT) no sedimento das estações espaciais de Cananéia variaram 63 ± 7 a 1379 ± 229 µg g^{-1}. Os valores de PT da estação intermediária e das amostras de Iguape estiveram entre 274 ± 16 e 2049 ± 152. Em Cananéia a fração inorgânica do P (PI) foi de no mínimo 52 ± 45 µg g^{-1} e no máximo de 300 ± 58 µg g^{-1}. E em Iguape os teores estiveram na faixa de 206 ± 6 a 2051 ± 158 µg g^{-1}. A estação fixa de Cananéia apresentou teores de PT de 357 ± 100 µg g^{-1} e PI de 237 ± 146 µg g^{-1}. Na estação fixa realizada em Iguape os valores foram de 723 ± 474 µg g^{-1} para PT e de 385± 9µg g^{-1} para PI. A fração orgânica representou até 85% do PT das amostras de Cananéia, enquanto em Iguape, até 53% do PT.

Na amostragem de março de 2010 (verão), os valores médios de PT no sedimento no setor sul foram de no mínimo 301 ± 126 µg g^{-1} e chegaram a 1478 ± 512 µg g^{-1}, enquanto no setor norte os teores oscilaram entre 253 ± 67 a 1862 ± 344 µg g^{-1}. O fósforo inorgânico no sedimento, durante o verão teve concentrações médias entre 125 ± 53 µg g^{-1} e 847 ± 420 µg g^{-1} no sul do sistema e, no setor norte, os valores variaram de 247 ± 33µg g^{-1} ao máximo de 1772 ± 322 µg g^{-1}. As estações fixas apresentaram PT e PI respectivamente de 83 ± 12 e 59 ± 34 µg g^{-1} em Cananéia e, em Iguape foi de 614 ± 35 µg g^{-1} e 603 ± 34 µg g^{-1}. A porcentagem do PO no PT no setor sul foi de no máximo 81% enquanto no norte o valor mais alto foi de 18%.

A fração inorgânica de P foi maior nos sedimentos coletados nos dois setores. De um modo geral, as porcentagens da fração orgânica observadas no período de inverno foram ligeiramente maiores. Geralmente, nas amostras com concentrações maiores houve um maior desvio padrão entre as triplicatas isso pode ter ocorrido pela variabilidade da granulometria entre as réplicas, pois é sabido que os sedimentos na região apresentam distribuição em *patch, e* em algumas réplicas havia mais sedimentos pelíticos. As maiores concentrações encontradas de fósforo nos sedimentos estiveram associadas às amostras com predominância de silte e alto teor de matéria orgânica. Isto se deve provavelmente a afinidade do fósforo dissolvido inorgânico ao material

particulado em suspensão, principalmente com as argilas e certas frações de MO que o adsorvem, promovendo a sedimentação desse fósforo que assim se torna particulado. Além disso, como visto na coluna da água, há uma predominância de PPT no setor norte que contribui para o aumento dos teores PT no sedimento devido aos processos de sedimentação.

Tabela 16. Concentrações médias de fósforo total (PT), inorgânico (PI), orgânico (PO) nos sedimentos e porcentagem de PO no PT nos dois períodos amostrados.

PERÍODO	AMOSTRA	PT µg g^{-1}		PI µg g^{-1}		PO µg g^{-1}	PO %
INVERNO 2009	**CAN 1**	241	**±172**	156	**±100**	85	35
	CAN 2	92	±40	52	±45	40	43
	CAN 3	63	±7	62	**±95**	1	2
	CAN 4	1379	±229	205	±18	1174	85
	CAN 5	557	±15	300	±58	257	46
	INT 6	274	±16	206	±6	68	25
	IG 7	415	±15	401	±25	13	13
	IG 8	2049	±152	2051	±158	0	0
	IG 9	1221	±**1036**	571	±198	650	53
	IG 11	308	±10	305	±41	3	1
	Fixa CAN	357	±200	237	±146	120	34
	Fixa IG	723	±474	385	±9	338	47
VERÃO 2010	**CAN 1**	668	**±806**	125	±53	543	53
	CAN 2	301	±126	194	±43	107	31
	CAN 3	1478	±512	847	±420	631	45
	CAN 4	ND*	*	ND*	*	-	*
	CAN 5	506	±202	415	±193	92	19
	INT 6	533	±32	434	±37	99	18
	IG 7	645	±15	542	±118	103	16
	IG 8	1862	±344	1772	±322	90	5
	IG 9	ND*	*	ND*	*	-	*
	IG 10	253	±67	247	±33	6	10
	IG 11	1144	**±917**	1492	±204	309	17
	Fixa CAN	83	±12	59	±34	24	31
	Fixa IG	614	±35	603	±34	11	4

ND – não determinado

Houve uma tendência de maiores concentrações de fósforo inorgânico nas amostras do setor norte. Esta tendência ocorreu devido à

proximidade com a fonte terrestre, o rio Ribeira de Iguape, via Valo Grande. Assim como observado por Barcellos *et al.* (2005), ocorreu uma clara diferenciação nos percentuais de PO, em relação ao PT, entre o sul e o norte. Segundo esse trabalho, o maior aporte de fósforo inorgânico (detrítico) é continental, carreado pelo Rio Ribeira de Iguape, para a porção norte do sistema estuarino. O autor também encontrou no sul do sistema, um balanço equitativo de PO e PI, devido a menor influência fluvial, somada à introdução de matéria orgânica derivada da produção primária e de restos vegetais das extensas áreas de matas preservadas dessa porção do sistema (Barcellos *et al., op cit*.).

As altas concentrações encontradas de PPT na coluna da água, principalmente na região norte do sistema e no rio Ribeira de Iguape, e a diminuição das concentrações de PID e do ferro reativo total em relação ao gradiente de salinidade corroboram com a mudança de fase do P. Como existe uma diminuição dos teores de PPT em direção a Cananéia, isto indica que está havendo a deposição deste material ao longo do sistema principalmente nos locais com menor hidrodinâmica.

Berbel (2008) obteve para Cananéia, valores de PT entre 41,54 – 452,91 µg g^{-1} e, o PO variou entre 9,61 e 239,01 µg g^{-1}, e não encontrou diferença sazonal nos teores de PT. Porém, encontrou maiores valores de P ligado aos oxihidróxidos de ferro na região do Mar de Cananéia, estando associados aos sedimentos finos, sobretudo durante o verão, devido ao maior aporte continental. Desta forma, a tendência de distribuição do PPT está se refletindo na especiação do P nos sedimentos do estuário, como descrita por Berbel (*op cit.*).

Andrieux-Loyer & Aminot (2001) também observaram a correlação do fósforo com a fração de sedimentos finos. Eles reportam que as frações de fósforo ligadas a oxi-hidróxidos de ferro e alumínio e a fração de fósforo lábil são as que possuem as maiores correlações com os sedimentos finos. Tal observação comprova a propriedade especial da fração fina na sorção química de fosfato em colóides de óxidos-hidróxidos de ferro, adsorvidos na superfície de partículas finas (Slomp *et al*., 1998; Andrieux-Loyer & Aminot,2001).

No estudo realizado por Barcellos *et al.* (2005) no complexo estuarino – lagunar de Cananéia e Iguape, os valores de PT estiveram entre 44 e 935 µg g^{-}

^{1}, PI de 26 a 638 µg g^{-1} e, o PO variou de 16 a 470 µg g^{-1} . Além disso, obteve o padrão de distribuição da razão C/P indicando uma maior influência de material terrestre no norte e maior influência marinha ao sul.

Os valores de PT estão acima do reportado para a baía de Guaratuba (PR), que foi de 98-546 µg g^{-1} por Cotovicz-JR, (2006). No trabalho realizado por Cazati (2006), o PT na baía de Paranaguá apresentou concentrações de 21,72 até 653,97 µg g^{-1}. Cazati (2010) encontrou maiores concentrações de P-total no eixo Leste-Oeste da baía de Paranaguá (PR), onde ocorre a maioria das fontes potencialmente poluidoras. Os teores de fósforo verificados no CEP se encontram dentro da faixa de 19 – 1049 ìg.g-1, 15 – 630 ìg.g-1 e 0 - 737 ìg.g-1, para fósforo total, inorgânico e orgânico, respectivamente. Sendo que no Complexo Estuarino de Paranaguá, a fração inorgânica do fósforo foi predominante em todo sistema, o que parece ser uma característica comum em sistemas estuarinos.

A resolução CONAMA 344/04, estabelece diretrizes gerais para a avaliação do material a ser dragado, recomendando como valor alerta para o fósforo total, a concentração de 2000 ìg.g^{-1}. Na Baía de Paranaguá, o valor considerado de *background* foi de 700 ìg.g^{-1}, apontando que valores acima desse representam influência antrópica (Cazati, 2010). Não existe ainda um estudo que tenha determinado o nível de *background* para Cananéia, assim não se pode afirmar se os pontos onde ocorreram as altas concentrações de P são de contribuição antrópica, porém os valores do sistema norte parecem receber influência do Valo Grande. Isto pode ser confirmado pelo fato da bacia de drenagem do rio Ribeira de Iguape possuir rochas ricas em minerais fosfatados tanto que há a mineração deste recurso. Os altos valores encontrados e alguns pontos, ultrapassam o limite da resolução CONAMA e podem estar indicando que a mineração realizada na bacia desse rio pode estar aumentando as concentrações do P, atingindo o sedimento do norte do sistema.

A coluna sedimentar apresentou o tamanho médio do grão normalmente arenoso ou síltico e, sob condições óxicas da coluna da água, o material depositado no estuário tenderá ser decomposto e P adsorvido será liberado novamente para a coluna da água. Os sedimentos estuarinos são depósitos temporários do P e atuam na sua capacidade de exportação. O tamponamento

P pelo estuário possui certo limite, quando há um processo de eutrofização, o aumento da matéria orgânica no sistema e consequente deposição, há a possibilidade das condições dos sedimentos se tornarem redutoras devido à depleção do oxigênio, podendo liberar o P.

As modificações geradas pela abertura-fechamento, seguida de nova abertura, alteraram os padrões de circulação, salinidade e consequentemente, o ciclo biogeoquímico do P. Desta forma, assim como os dados hidroquímicos, os dados sedimentológicos também mostraram a influência do Valo Grande na região. Apesar do grande aporte de P para o sistema, a maior parte dele está ficando retido temporariamente no sistema. Caso haja um processo de eutrofização intenso no sistema, há a possibilidade de aumentar o PID e a sua exportação para sistema oceânico adjacente.

5.3. Variação temporal estações fixas

As curvas de maré encontram-se apresentadas na figura 22 referentes aos dias 19 e 22 agosto de 2009 quando foram realizadas as estações fixas de inverno em Cananéia e Iguape, respectivamente. Ambos os perfis de maré representam situações de sizígia.

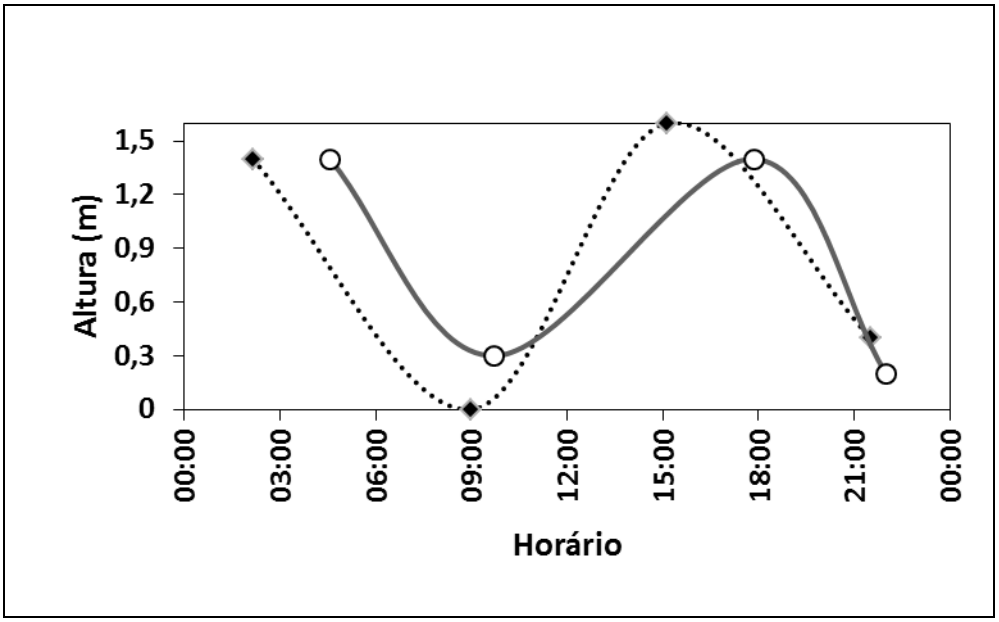

Figura 22. Altura da maré prevista para os dias 19 (losango preto) 22 (círculo branco) de agosto de 2009

Os dados de transparência da água e de cobertura do céu nos dias 19 e 22 de agosto de 2009 para variação temporal estão nas tabelas 17 e 18. Nos períodos amostrados, o céu esteve de parcialmente nublado durante a manhã e a tarde, no caso de Cananéia.

Durante a estação fixa da região de Cananéia, os valores da penetração da luz medidos pelo disco de Secchi estiveram entre 0,8 a 1,6m, sendo maiores no período da manhã devido a maior luminosidade. As 11h50 foi registrada a maior profundidade do disco de Secchi que associada a maré enchente.

Tabela 17. Estação fixa de 13h em Cananéia, com a localização, profundidade, Disco de Secchi (m), zona eufótica (z) e cobertura do céu, inverno (agosto de 2009).

Data	Hora	Setor	Estação	Latitude	Longitude	Prof. m	Secchi m	Z m-1	Cobertura do Céu
19/08/2009	07:50	Cananéia	Fixa	-25,0316	-47,915	6	1,5	4,2	1/8
	09:50					6,4	1,6	4,2	3/8
	11:50					6,7	1,9	5,1	5/8
	13:50					7	0,9	2,4	8/8
	15:50					7,6	0,8	2,2	8/8
	17:50					7	*	*	8/8
	19:50					7	*	*	8/8

*** Não medido**

Durante a amostragem da estação fixa de Iguape no inverno, a cobertura do céu variou de parcialmente nublado a nublado. Durante a amostragem de verão, a medida do disco de Secchi no inverno variou entre 0,6 a 0,9 m (Tab.18). De forma geral, os valores do Disco de Secchi medidos foram inferiores a Cananéia e a faixa de variação das medidas foi menor, além disso, o menor valor ocorreu próximo da estofa da vazante.

Tabela 18. Estação fixa de 13h em Iguape, com a localização, profundidade, Disco de Secchi (m), zona eufótica (z) e cobertura do céu, inverno (agosto de 2009).

Data	Hora	Setor	Estação	Latitude	Longitude	Prof. m	Secchi m	Z m-1	Cobertura do Céu
22/08/2009	07:30	Iguape	Fixa	-24,7027	-47,5367	15,5	0,9	2,4	5/8
	09:30					15,2	0,6	1,6	8/8
	11:30					14,9	0,9	2,3	8/8
	13:50					17,1	0,9	2,4	7/8
	15:50					18,3	0,8	2,2	6/8
	17:50					18	0,9	2,4	6/8
	19:50					15,2	*	*	*

*** Não medido**

5.3.1. Estação fixa Cananéia Inverno de 2009

A temperatura da coluna da água em agosto variou entre 20,30 e 21,80 °C (Fig. 24 A). De forma geral, os valores de temperatura apresentaram uma pequena variação, sendo que maior valor ocorreu às 11h50min na superfície e foi neste momento ocorreu também uma leve estratificação térmica da coluna d' água devido ao aumento da incidência solar.

Nessa amostragem, a variação da salinidade esteve entre 21,72 na superfície as 11h50 até atingir o valor máximo de 32,56 às 15h 50min no fundo (Fig. 24B). No horário em que a salinidade atingiu o menor valor também houve a maior estratificação devido à subida da maré, trazendo água mais salina pelo fundo, enquanto na superfície ainda estava vazando. Os valores de salinidade observados encontram-se na faixa de águas salobras a águas salinas (>30) devido à maior influência marinha no setor sul do sistema estudado.

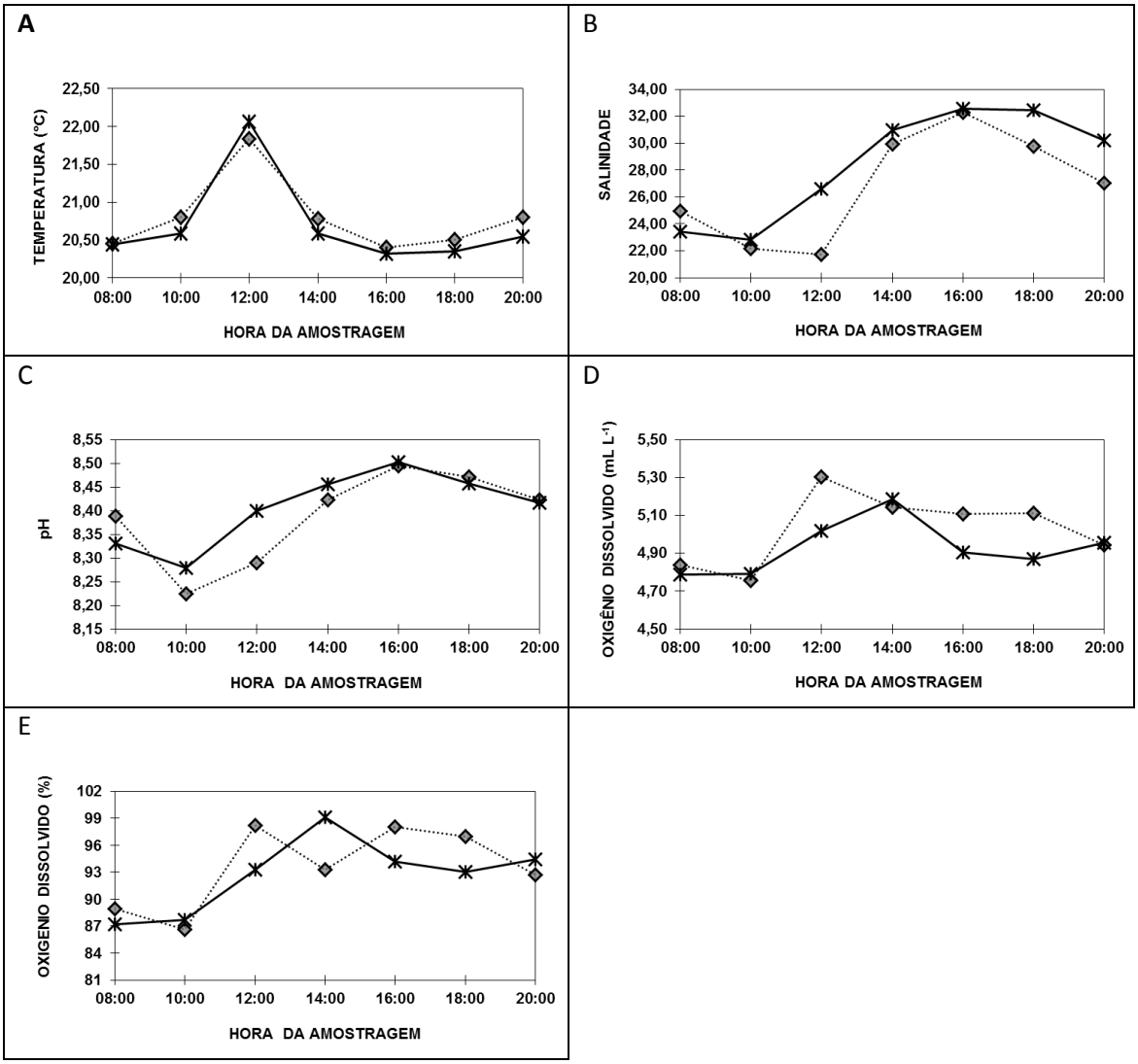

Figura 23. Distribuição temporal da temperatura (A), salinidade (B), pH (C), oxigênio dissolvido (D) e a sua saturação (E) na estação fixa de Cananéia inverno de 2009.
Legenda: profundidade ( ) 0 m, ( )5m.

O pH apresentou apenas uma tênue mudança ao longo amostragem em agosto, pois seu menor valor foi de 8,23 as 9h50min em superfície, enquanto o pH mais alto de 8,50 ocorreu as 15h50min nos dois estratos (Fig.

24 D) das observações iniciais, em maré baixa. Os valores de pH obtidos acompanharam a mudança da salinidade com tendência de aumento a partir das 11h50min e, o auge às 15h50min. Assim como a salinidade, o pH apresentou valores distintos entre superfície e fundo refletindo uma estratificação principalmente com a maré enchente.

Em agosto, as concentrações do OD apresentaram o seu mínimo de 4,8 mL L^{-1} as 9h50 min. e, o máximo de 5,3 mL L^{-1} na amostragem seguinte, às 11h50min (Fig 24D). Nos dois primeiros horários de amostragem, o OD esteve homogêneo nos estratos, mas nos horários seguintes houve tendência a estratificação. Os valores de saturação do OD foram maiores que 86,7 % e menores que 99,5% (Fig. 24 E). Não houve significativo sinal de produção de OD, pois não ocorreram valores superiores a 100% de saturação.

No inverno, os valores obtidos de MPS estiveram na faixa de 44,0 até 105,3 mg L^{-1}, sendo que o menor valor foi obtido na água de superfície, as 9h50 min. e o maior no fundo as 19h50min (Fig. 25 A). Os teores de MPS no fundo foram, na maior parte da amostragem, maiores que na superfície. Os menores valores encontrados ocorreram próximo do momento de estofa de maré baixa e o maior foi próximo do final da vazante, isto reflete os processos de ressupensão quando a coluna de água está baixa.

No inverno, a variação MOS durante a estação fixa esteve na faixa de 15,6 a 32,0 mg L^{-1}, apresentando os seus teores máximos conjuntamente ao MPS (Fig. 16 B). Com exceção dos momentos inicial e final da amostragem, os teores de MOS estiveram maiores nas amostras obtidas a 5m. Esse padrão indica que está havendo sedimentação deste material ou ainda ressuspensão devido às correntes de maré. O MOS apresentou tendência de variação similar ao material em suspensão.

No inverno, a fração predominante do material em suspensão foi inorgânica, pois os valores obtidos para o MOS representaram de 24,6 a 39,7 % (Fig. 25C). Nas amostras superficiais, os teores de MO no MPS foram ligeiramente superiores aos de fundo. Este parâmetro apresenta tendência inversa à curva de maré prevista, isto se deve ao fato de que a fonte principal deste material é estuarina.

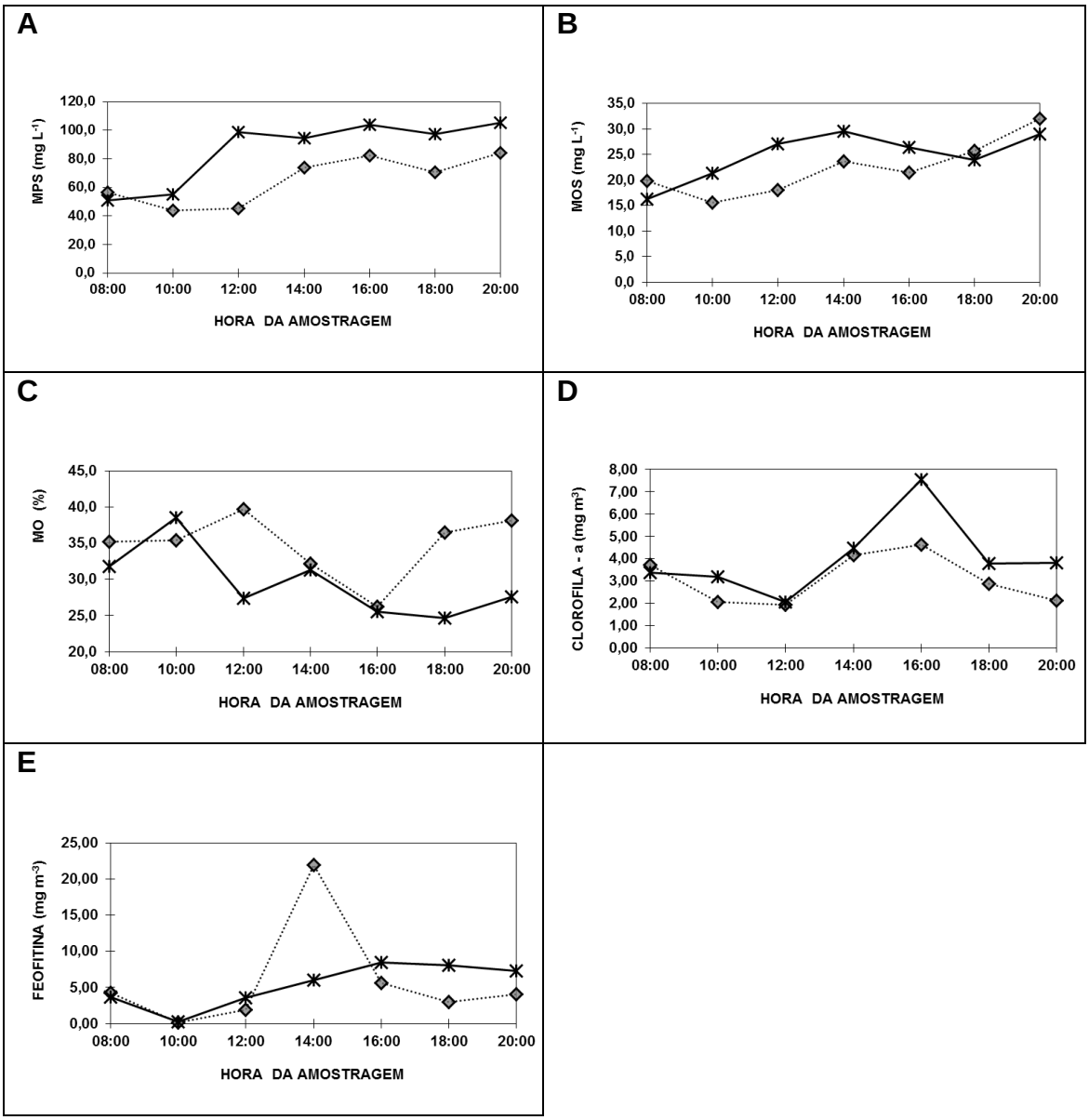

Figura 24. Distribuição temporal da do material particulado em suspensão (A), material orgânico em suspensão (B), porcentagem de MOS no MPS (C), clorofila-a (D), feofitina (E), na estação fixa de Cananéia inverno de 2009.

Legenda: profundidade ( ) 0 m, ( )5m

Nas amostras de inverno, a clorofila-a apresentou valores de 2,02 mg m^{-3} na superfície as 9h50min chegando até 7,64 mg m^{-3} as 15h50, no fundo (Fig. 25 D). A variação das concentrações correspondeu ao movimento da maré, sendo que clorofila-a na coluna d' água foi ligeiramente maior nas amostras de fundo.

As concentrações de feofitina ao longo da maré oscilaram entre 0,12 mg m^{-3} as 10h a 21,97mg m^{-3} as 14h (Fig. 25 E). Geralmente, a feofitina apresentou concentrações superiores às de clorofila-*a* com exceção do

observado às 14h, indicando a maior presença de MO vegetal degradada, que como discutido em capítulos anteriores se deve também a contribuição de vegetais do entorno do sistema, cujos produtos de degradação atingem o sistema hídrico.

As concentrações de silicato na estação fixa de Cananéia estiveram na faixa de 12,98 µmol L^{-1} a 63,25 µmol L^{-1}. O menor valor foi obtido às 18h no fundo e o maior, ocorreu às 10h na superfície (Fig. 26 A). Na maior parte da amostragem, as concentrações foram maiores na superfície, isto ocorreu por devido ao fato da principal fonte de silicato ser terrestre. Seu comportamento em relação à maré é negativo, pois os maiores valores ocorreram durante a vazante, corroborando ao aporte terrestre.

No inverno, o fosfato apresentou padrão inverso de distribuição em relação ao da salinidade e pH, sendo que a menor concentração de 0,27 µmol L^{-1} ocorreu as 15h50min no fundo e a mais alta foi de 0,95 µmol L^{-1} as 11h50min no estrato superficial (Fig. 26 B). Houve estratificação dos valores de superfície e de fundo ao longo quase toda coleta. Nos dois primeiros horários de coleta, o estrato de fundo apresentava maiores concentrações e, em seguida isso se inverteu. A inversão pode ser explicada como efeito da entrada de uma água mais salina pelo fundo durante a enchente.

O fósforo particulado total apresentou valores de 17,72 µmol g^{-1} às 13h50min a 167,45 às 7h50min no fundo (Fig. 26 C). Os teores encontrados no estrato superficial apresentaram comportamento similar à variação da salinidade, mas com certa defasagem no sentido de atraso. Os valores de fundo apresentaram forte oscilação nas suas concentrações, principalmente nos quatro primeiros horários de amostragem. Como PPT apresentou teores mínimos e máximos inversos em relação à fração dissolvida, isto indica que está havendo mudanças de fase (partição) ao longo de um ciclo de maré.

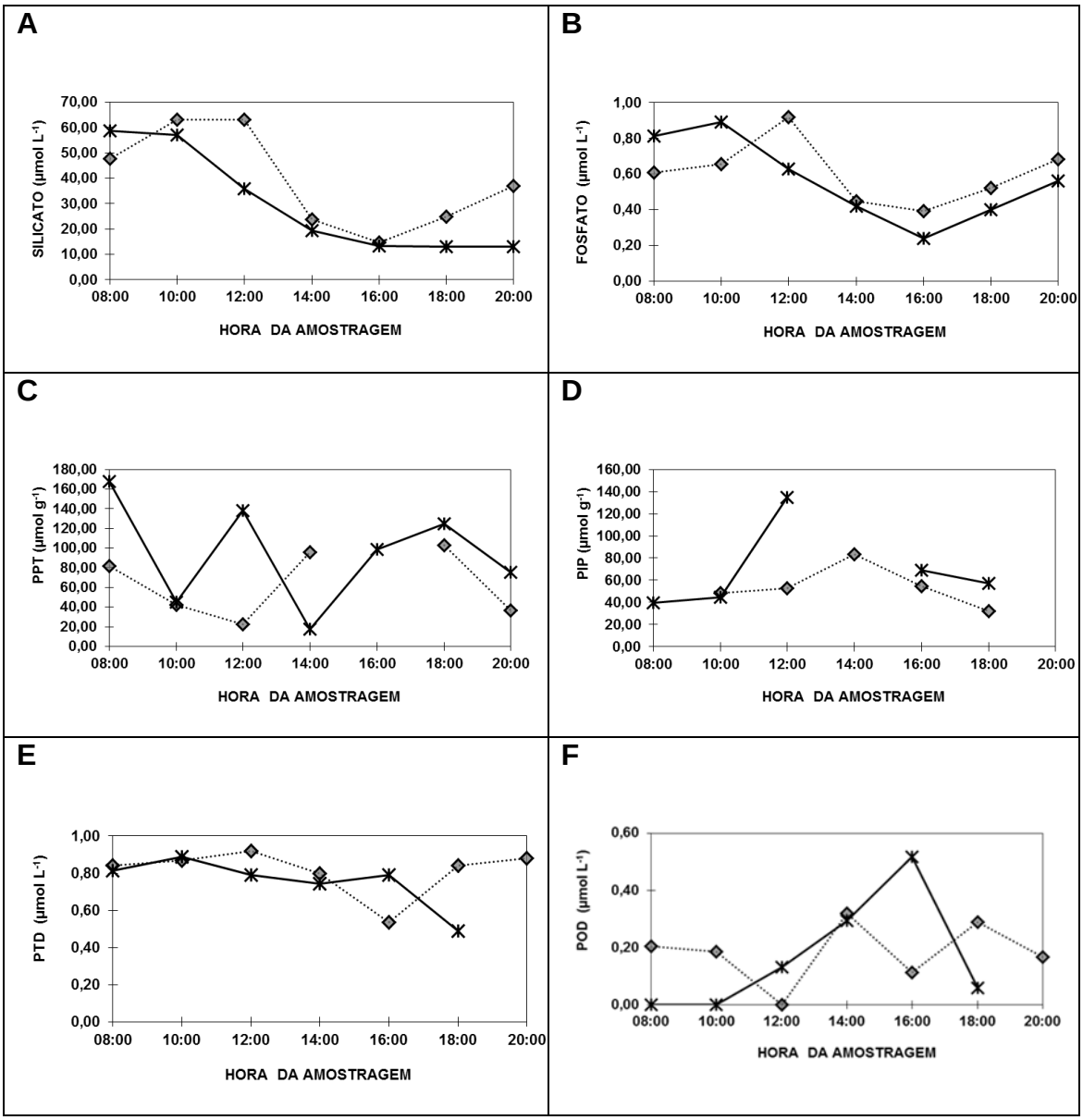

Figura 25. Distribuição temporal do silicato dissolvido (A), fósforo inorgânico dissolvido (B), fósforo total particulado (C), fósforo inorgânico particulado (D), PTD (E) e POD (F) na estação fixa de Cananéia inverno de 2009.

Legenda: profundidades 0 m ( ), 5m ( ).

O fósforo inorgânico particulado (PIP) teve concentrações na faixa de 32,35 µmol g^{-1} até 134,45 µmol g^{-1} (Fig.26 D). O maior teor ocorreu as 13h50, no fundo concomitantemente ao PTP, indicando a possível ressuspensão do fósforo inorgânico presente no sedimento por causa das correntes de maré enchente. Já a menor concentração obtida foi as 17h50, associada às altas concentrações de PTP no inicio da vazante.

5.3.2. Estação Fixa Iguape Inverno 2009

A temperatura da coluna da água na estação fixa de Iguape apresentou seu mínimo de 18, 78 °C às 17h na superfície e o máximo de 20, 50 °C às 19h na superfície (Fig. 26A). De forma geral, houve uma pequena estratificação térmica, observada nos dados das 9h, 11h e 17h. Os valores variaram pouco menos de 2 °C ao longo da amostragem.

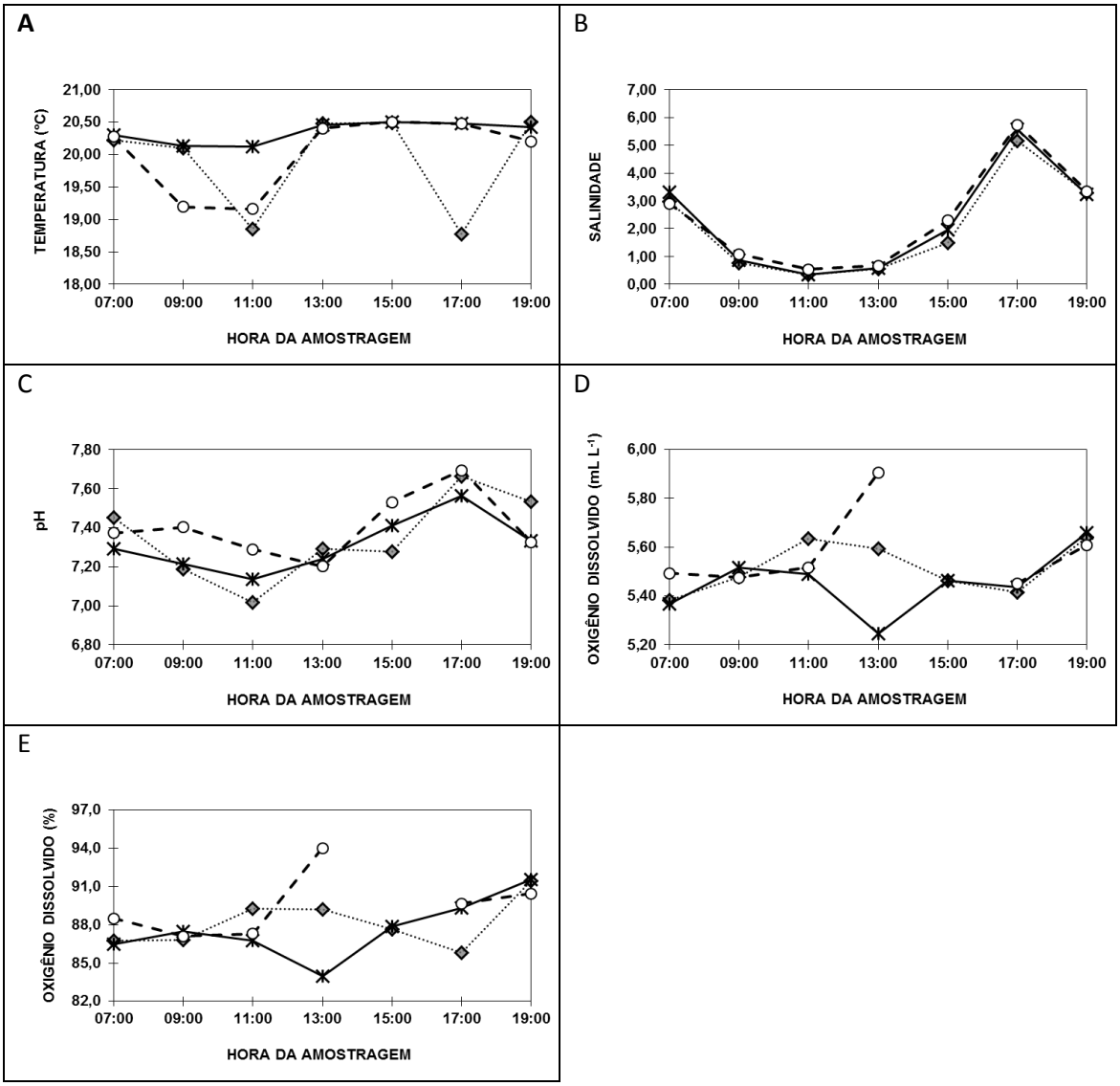

Figura 26. Distribuição temporal da temperatura (A), salinidade (B), pH (C), oxigênio dissolvido (D) e a sua saturação (E) na estação fixa de Iguape no inverno de 2009. Legenda: profundidade ( ) 0 m, ( )5m, ( ) 10 m.

Em relação à variação da salinidade em Iguape o menor valor de 0,34 a 5m ocorreu às 11h e o maior, de 5,74 na profundidade de 10m foi às 17h

(Fig. 26B). O horário previsto da estofa de vazante seria às 9h37min e a enchente às 18h. Considerando a previsão, o menor valor de salinidade ocorreu ligeiramente atrasado e o maior um pouco antes hora. Apesar da grande influência do aporte fluvial via Valo Grande, existiu influencia da maré na salinidade durante a amostragem de inverno 2009. Não houve estratificação halina ao longo de toda a amostragem, demonstrando que a onda de maré interfere no setor norte de forma diferente em relação à Cananéia.

A variação do pH na estação fixa de Iguape mostrou valores entre 7,02 as 11h na superfície até 7,69 as 17h na amostra de 10m (Fig. 26C). O valor mínimo e o máximo acompanharam a variação da salinidade conjuntamente com a maré. Apresentou três estratos da coluna d' água em quase todos os horários amostrados.

O oxigênio dissolvido apresentou concentração mínima de 5,25 mL L^{-1} às 13h a 5m, enquanto o valor máximo foi de 5,90 mL L^{-1} o qual também foi obtido às 13h, na profundidade de 10m (Fig. 26 D). A faixa de variação das concentrações foi pequena e a sua saturação esteve sempre acima de 84% e inferior a 94% (Fig. 26 E). O OD mostrou uma tendência inversa ao pH, o valor mínimo e o máximo ocorreram na mesma amostragem, provavelmente por causa de diferença entre os processos de produção primária e respiração entre os estratos.

O MPS na estação fixa de Iguape variou de 15,10 mg L^{-1} até 104,20 mg L^{-1}, o valor mínimo ocorreu as 11h e o máximo as 9h. (Fig. 27 A). Os teores foram maiores durante o final da vazante, principalmente na amostra de 10m de profundidade. De forma geral, a profundidade de 10m apresentou os maiores teores de MPS ao longo de quase toda amostragem.

Os teores de MOS estiveram na faixa de 4,90 mg L^{-1} a 47,10 mg L^{-1}, sendo que o menor valor foi as 11h e, o maior ocorreu as 19h, ambos no estrato superficial (Fig. 27 B). Com exceção da amostra superficial das 19h, os valores de MOS foram significativamente menores que o MPS. A tendência de variação em relação à maré foi semelhante ao MPS, porém mais suave. A porcentagem de matéria orgânica no MPS variou 17,3 até 80,30% (Fig. 27C).

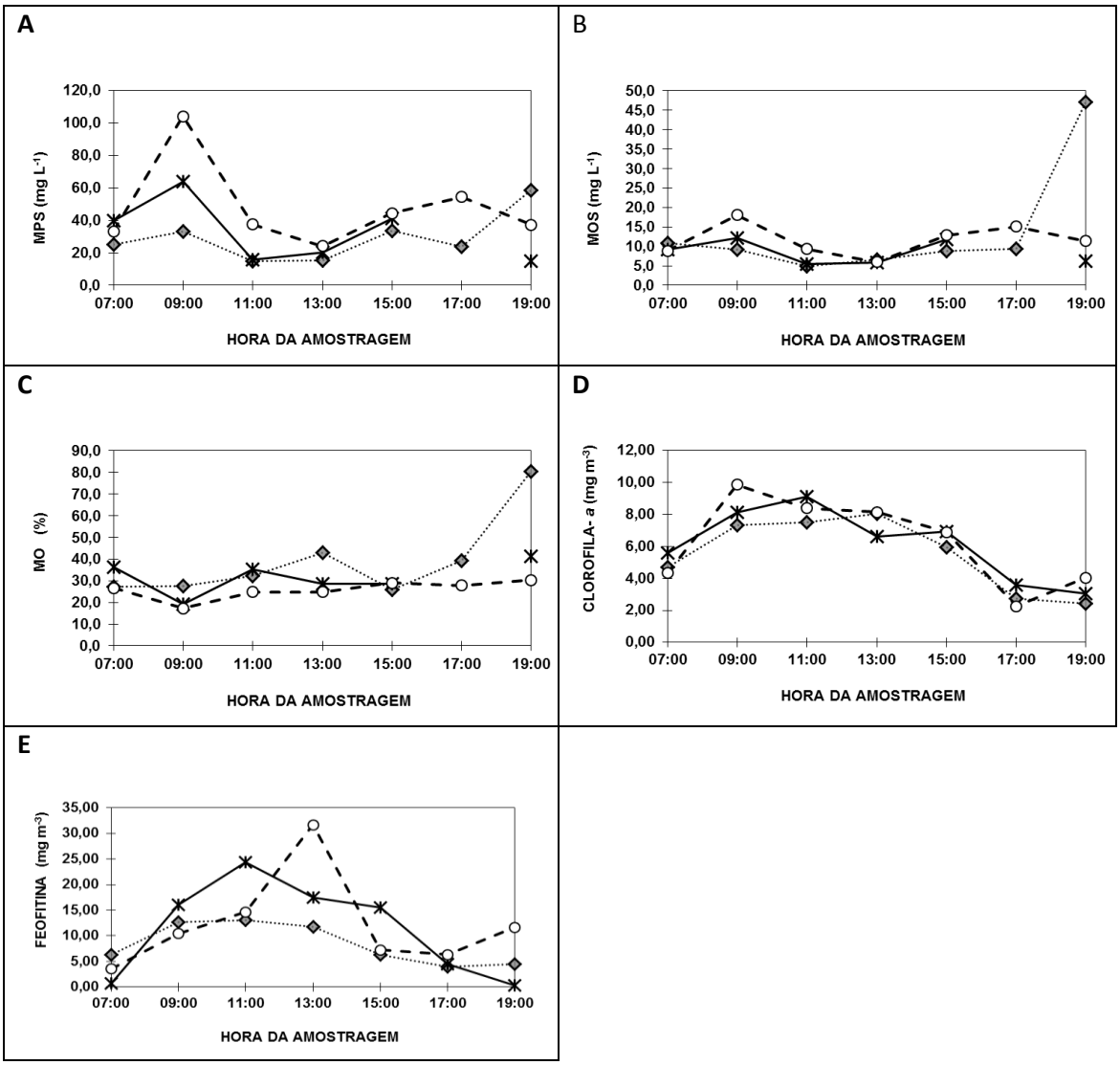

Figura 27. Distribuição temporal do material particulado em suspensão (A), material orgânico em suspensão (B), porcentagem de MOS no MPS (C), clorofila-a (D), feofitina (E) na estação fixa de Iguape inverno de 2009,

Legenda:profundidades ( ) 0 m, ( ) 5 m, ( ) 10 m.

As concentrações de clorofila-*a* estiveram entre 2,26 mg m^{-3} e 9,87mg m^{-3}, o mínimo e o máximo ocorreram, respectivamente, 17h a e as 9h ambas nos 10m de profundidade (Fig. 27D). A clorofila-*a* apresentou um aumento inversamente correlacionado com a maré. O menor valor esteve associado à estofa da maré enchente e, o maior ocorreu na estofa da vazante.

Os valores mínimos e máximos de feofitina na estação fixa em Iguape foram, respectivamente, 0,29 às 19h e de 24,33 às 11h, ambos em 5m de profundidade (Fig. 27E). Na maior parte da amostragem, os teores de feopigmentos foram maiores que os de clorofila-*a* indicando a predominância produtores primários em senescência ou já em degradação, contando também

com o sinal de feofitina proveniente de outros vegetais da região. Devido à proximidade do rio Ribeira de Iguape, possivelmente parte deste pigmento é proveniente da bacia de drenagem.

As concentrações de silicato na estação fixa de Iguape estiveram na faixa de 136,85 µ mol L^{-1} a 205,03 µmol L^{-1}, menor valor foi obtido às 7h na superfície e o maior ocorreu às 15h nos 10m de profundidade (Fig. 28 A). O silicato não apresentou uma tendência clara em relação à maré.

O fósforo inorgânico dissolvido apresentou as menores concentrações às 17h á 5m de profundidade e as maiores às 11h na superfície, sendo 1,80 µmol L^{-1} a 3,13 µmol L^{-1} (Fig. 28B). O comportamento PID foi inverso ao da maré com um atraso em relação ao máximo, pois, a baixa-mar foi prevista para 9h38min. Não houve diferença significativa entre os estratos. O PTD teve valores similares ao PID, por isso todas as amostras do POD estiveram abaixo do limite de detecção, não estando nos gráficos.

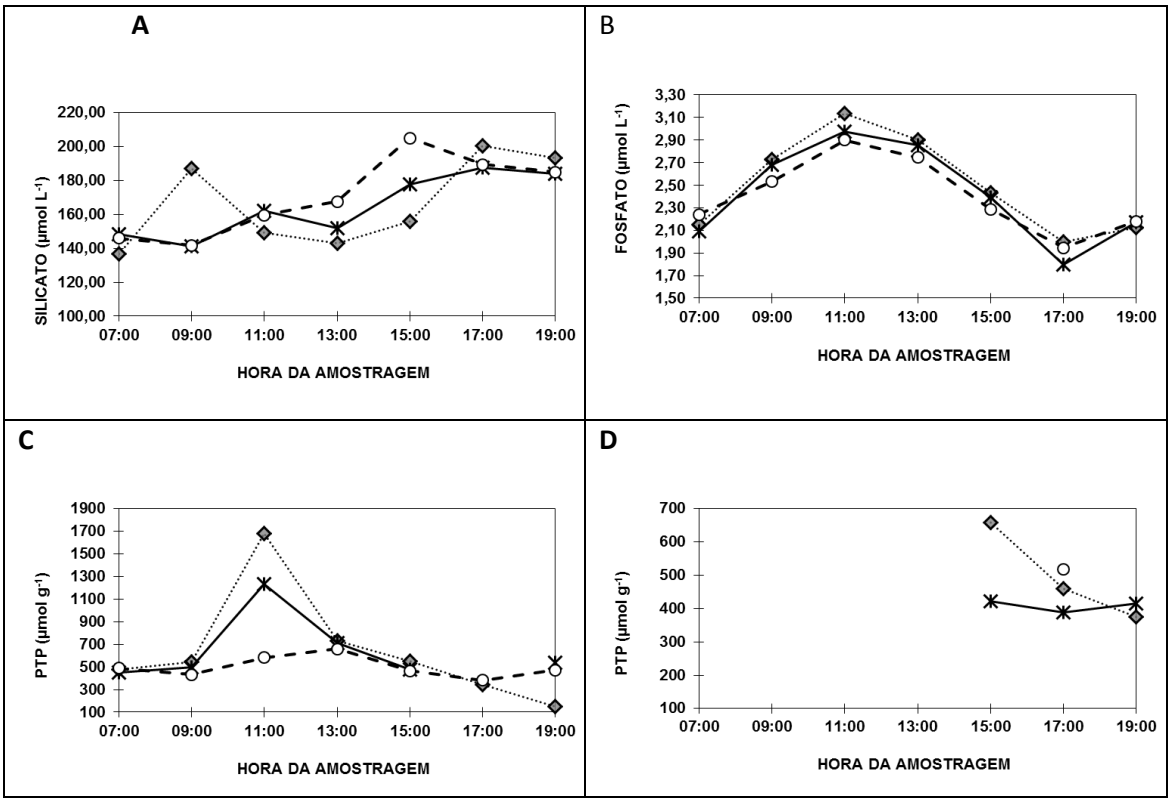

Figura 28. Distribuição temporal do silicato dissolvido (A), fósforo inorgânico dissolvido (B), fósforo total particulado (C), fósforo inorgânico particulado (D), na estação fixa de Iguape inverno de 2009,

Legenda: profundidades 0 m ( ) , 5m ( ), 10m ( ) .

O fósforo total particulado apresentou valores de 149,41 µmol g^{-1} às 19h até 1682,21 µmol g^{-1} às 11h ambos no estrato superficial (Fig. 28 C). O PTP teve uma tendência similar ao PID, onde os maiores valores ocorreram concomitantemente, principalmente na superfície e nos 5 m de profundidade. O estrato de fundo apresentou as menores variações, isto indica que o fósforo particulado tem origem terrestre, proveniente da lixiviação dos solos da bacia de drenagem do rio Ribeira de Iguape.

Houve problemas com parte das amostras (falta de volume suficiente para filtração) para fósforo inorgânico particulado, prejudicando a avaliação durante o ciclo de maré. As concentrações de PIP estiveram na faixa de 79,66 µmol g^{-1} até 657,83 µmol g^{-1}, sendo que a menor concentração ocorreu às 19h nos 10m de profundidade e a maior durante as 15h na superfície (Fig.20 D). A maior parte do P particulado corresponde à fração inorgânica corroborando a hipótese que maior parte do P que entra no sistema estuarino está na fração particulada e, no caso do rio Ribeira é inorgânica. Essas maiores concentrações de fósforo na região de Iguape do que em Cananéia ocorrem devido à lixiviação dos solos ricos em rochas fosfáticas e de terras agrícolas por onde passa o Rio Ribeira.

5.3.3. Estação fixa de Cananéia no verão

A curva de maré é apresentada na figura 21 para acompanhar a amostragem na estação fixa de Iguape, no dia 15 e Cananéia no dia 17 de março de 2010.

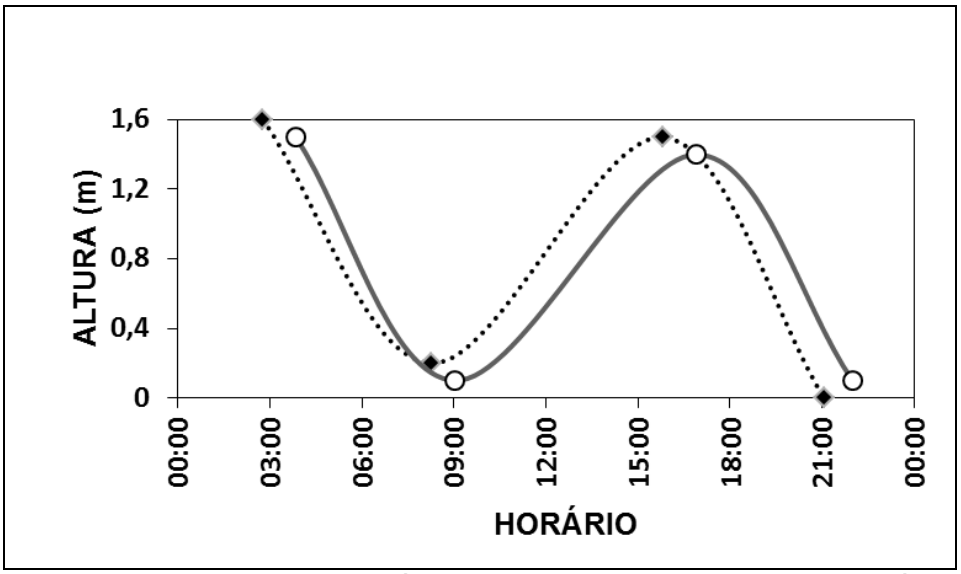

Figura 29. Altura prevista da maré para os dias 15 (losango preto) 17 (círculo branco) de março de 2010

Os dados referentes à transparência da água e cobertura do céu para estação fixa de Cananéia no verão estão na tabela 19. Durante as 13 horas de amostragem a cobertura do céu foi parcial indicando céu nublado. Em relação à transparência da água, medidas realizadas com o disco de Secchi estiveram entre 0,8 a 1m de profundidade, dependendo também da maré foi observado maior transparência durante a enchente e menor na vazante.

Tabela 19. Estação fixa de 13h em Cananéia com a localização, profundidade, Disco de Secchi (m), zona eufótica (z) e cobertura do céu, para amostragem de março de 2010.

Data	Hora	Setor	Estação	Latitude	Longitude	Prof. m	Secchi m	Z m-1	Cobertura do Céu
17/03/2010	07:00	Cananéia	Fixa	-24,032	-47,915	6,3	0,8	2,2	6/8
	09:00					5,8	0,9	2,4	5/8
	11:00					5,8	0,9	2,3	5/8
	13:00					6,1	1,0	2,6	5/8
	15:00					6,7	1,0	2,7	4/8
	17:00					7,0	0,9	2,4	7/8
	19:00					6,7	*	*	8/8

*** Não medido**

Encontram-se na tabela 20, os valores observados para a cobertura do céu e transparência da água para a estação fixa de verão. Ao longo do dia 15

de março, o céu sempre esteve parcialmente nublado com a cobertura de 7/8. A transparência da coluna da água verificada com o disco de Secchi variou de 0,2m até 0,5m, sendo que os menores valores foram medidos próximo do horário da estofa de maré vazante e de enchente, 8h17min e 15h49min respectivamente.

Tabela 20. Estação fixa de 13h em Iguape com a localização, profundidade, Disco de Secchi (m), zona eufótica (z) e cobertura do céu, para amostragem de março de 2010.

Data	Hora	Setor	Estação	Latitude	Longitude	Prof. m	Secchi m	Z m-1	Cobertura do Céu
15/03/2010	08:00	Iguape	Fixa	-24,703	-47,537	14,9	0,2	0,5	7/8
	10:00					12,2	0,5	1,4	7/8
	12:00					14,0	0,5	1,4	7/8
	14:00					15,8	0,2	0,5	7/8
	16:00					15,5	0,3	0,7	7/8
	18:00					15,5	*	*	7/8
	20:00					14,6	*	*	*

*** Não medido**

A temperatura da coluna da água em março em Cananéia esteve entre 20,30 °C que ocorreu às 19h e 21,80 °C que foi às 17h (Fig. 30A). Houve um aumento da temperatura ao longo do dia relacionado ao período luminoso e também a maior temperatura está associada ao momento da estofa de enchente.

A salinidade variou na faixa de 16,08 até 30,32 sendo que o menor valor ocorreu às 11h e o maior às 17h (Fig. 30B). O comportamento foi similar ao movimento de entrada e saída da onda de maré, no entanto houve um atraso em relação à estofa da vazante, principalmente no estrato de 5m de profundidade. Existiu estratificação halina a partir das 11h até 15h e também as 19h, estando relacionada à entrada da maré com águas mais salinas pelo fundo do estuário.

O valor mínimo de pH foi obtido na estação fixa no verão em Cananéia foi de 8,13 e o máximo de 8,52. Esses valores ocorreram respectivamente as 11h na mostra de fundo e, as 17h (Fig. 30C). O pH apresentou comportamento similar à salinidade, acompanhando o movimento da maré no sistema.

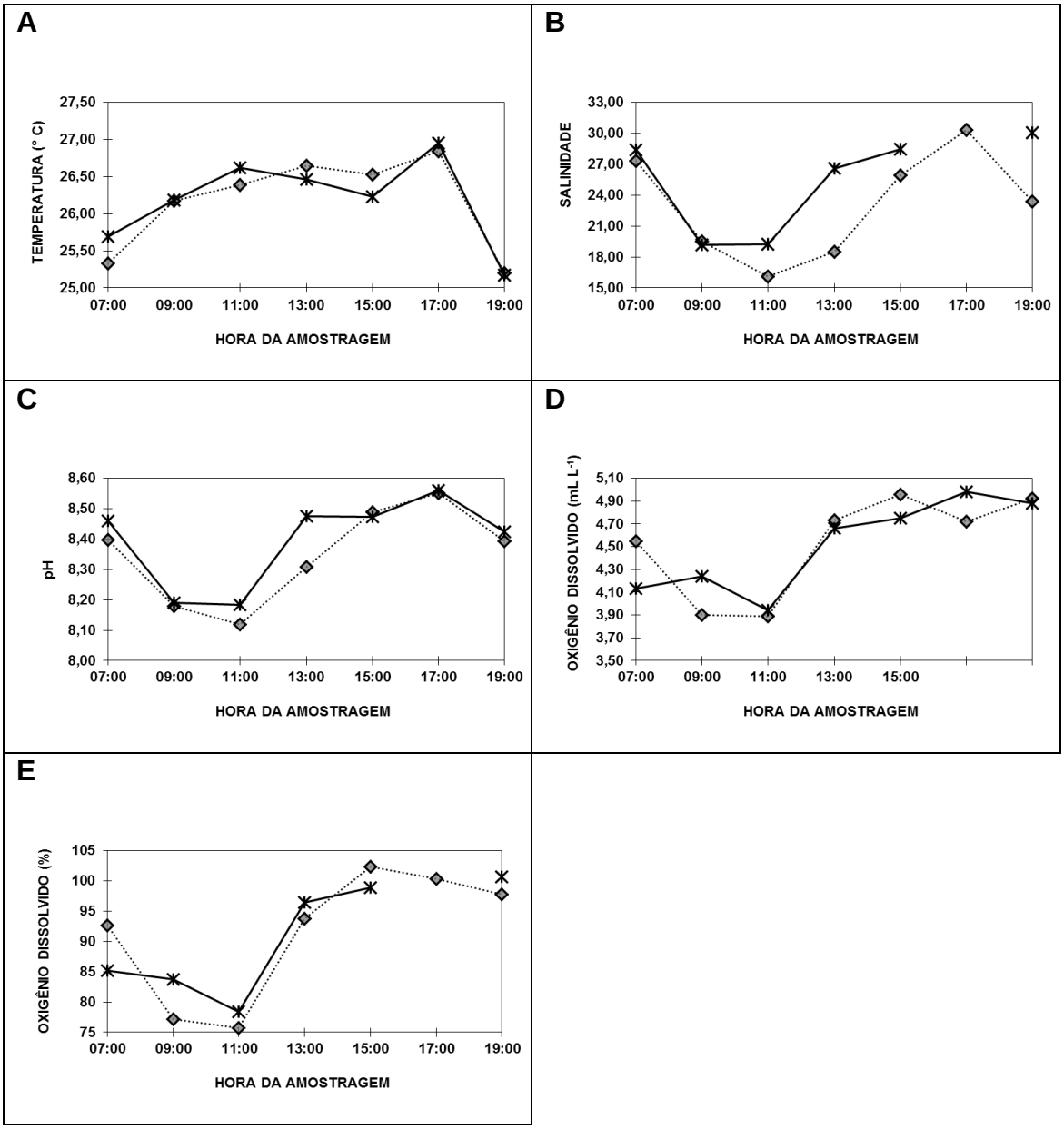

Figura 30. Distribuição temporal da temperatura (A), salinidade (B), pH (C), oxigênio dissolvido (D) e a sua saturação (E) na estação fixa de Cananéia verão de 2010.
Legenda: profundidade ( ) 0 m, ( )5m.

O oxigênio dissolvido nesta amostragem apresentou a sua concentração mínima de 3,89 mL L^{-1} às 11h na superfície, enquanto o valor máximo de 4,98 mL L^{-1} foi obtido às 17h, na profundidade de 5 m (Fig. 30 D). A variação das concentrações também oscilou com a maré, assim como, o pH. A sua saturação do OD esteve sempre acima de 76%, com alguns valores superiores a 100%, um mínimo às 11h e um máximo às 15h, ambos na

superfície (Fig. 30E). O menor valor está relacionado com saída das águas do estuário durante a vazante e, o maior valor está supersaturado devido à entrada de águas marinhas mais oxigenadas conjuntamente com a produção primária.

Os teores obtidos de MES no verão em Cananéia ficaram na faixa de 42,20 até 99,40 mg L^{-1}, sendo que o menor valor foi obtido na superfície as 19h e, o maior no fundo as 19h (Fig. 31 A). Os teores de MES no fundo foram, na maior parte da amostragem, maiores que na superfície. Os menores valores encontrados ocorreram durante a vazante.

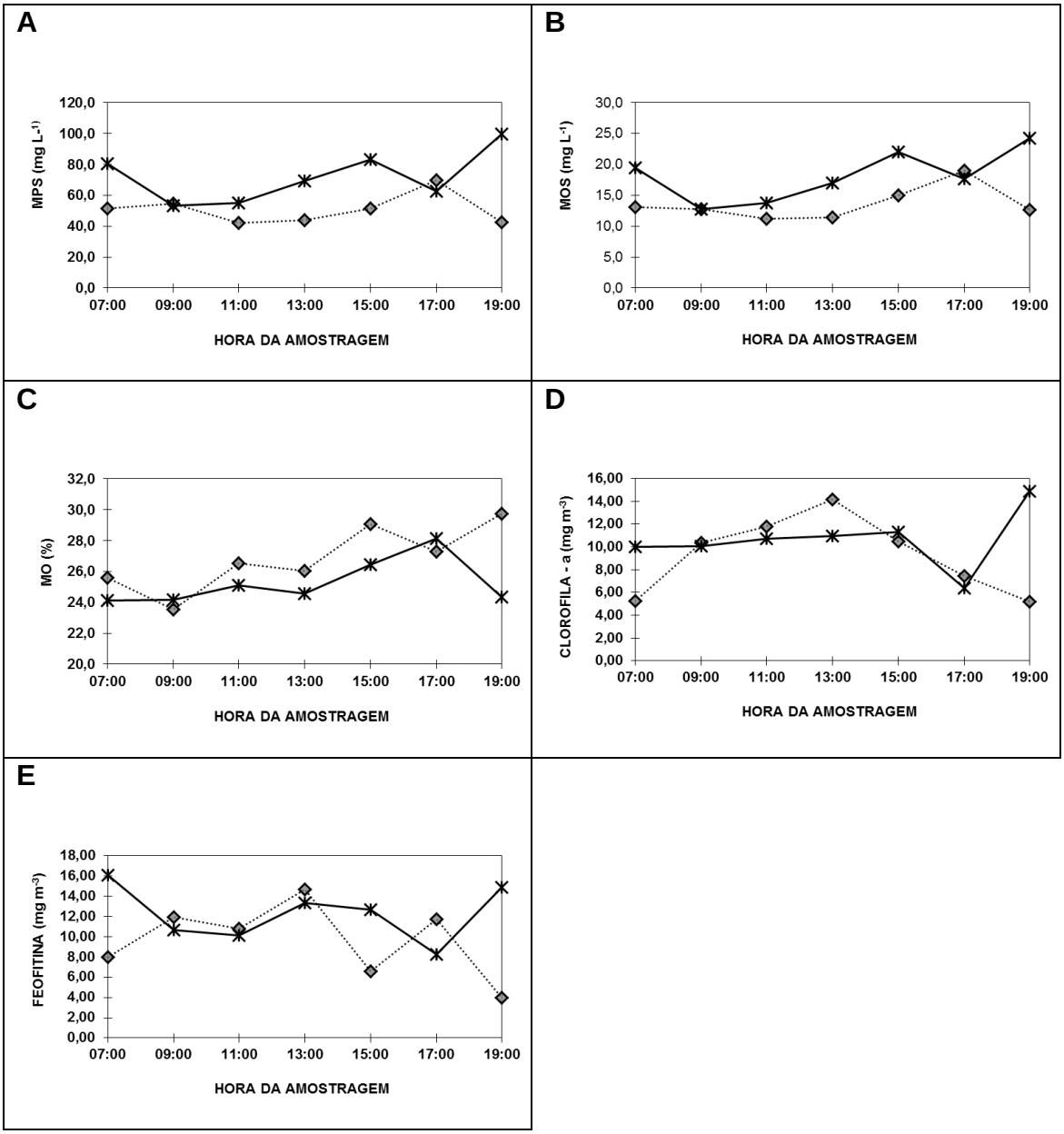

Figura 31. Distribuição temporal do material particulado em suspensão (A), material orgânico em suspensão (B), porcentagem de MOS no MPS (C), clorofila-a (D), feofitina (E) na estação fixa de Cananéia verão de 2010,

Legenda: profundidade 0 m ( ), 5m ( ).

O MOS na estação fixa oscilou entre 11,20 a 24,20 mg L^{-1}, apresentando um mínimo as 11h, na superfície e, o seu teor máximo conjuntamente ao MES (Fig. 31 B) associado à ressuspensão devido às correntes de maré. O MOS apresentou tendência de distribuição similar ao material em suspensão. No verão, também a fração predominante do material em suspensão foi inorgânica, pois os valores obtidos para o MOS representaram de 23,50 a 29,70 % (Fig. 31 C). Nas amostras superficiais, os teores de MO no MPS foram levemente superiores aos de fundo.

As concentrações de clorofila-*a* foram de no mínimo 5,20 mg m^{-3} as 7h e, no máximo de 14,85 mg m^{-3} as 19h no fundo (Fig. 31D). No estrato de 5m, os valores foram quase constantes, enquanto na superfície houve um aumento até as 13h depois uma diminuição. Os teores de feofitina se apresentaram na faixa de 3,95 mg m^{-3} às 19h na superfície e de 16,04 mg m^{-3} no fundo às 7h (Fig. 31 E). A partir das 13h, a razão entre clorofila-*a* e feofitina foi sempre próxima de 1, indicando que a produção e a degradação estão ocorrendo em proporções semelhantes.

O silicato apresentou concentrações na estação fixa de Cananéia de 15,16 µmol L^{-1} até 72,64 µmol L^{-1}. O menor valor foi obtido às 17h no fundo e, o maior ocorreu às 11h na superfície (Fig. 32 A). O silicato apresentou, em quase toda a amostragem, concentrações superiores na camada superficial. A distribuição das concentrações foi inversa à maré e também, apresentou um leve atraso.

O fósforo inorgânico dissolvido exibiu a sua menor concentração de 0,34 µmol L^{-1} às 7h no fundo e, o mais alto foi de 0,97 µmol L^{-1} às 11h no estrato superficial (Fig. 32 B). Uma estratificação evidente ocorreu nos horários de 11h, 17h e 19h e as concentrações foram superiores na superfície. Assim como no inverno, o fosfato apresentou padrão inverso de distribuição em relação ao da salinidade e pH, principalmente na superfície.

Em relação ao PTD, as concentrações apresentaram o mínimo e máximo respectivamente, de 0,61 µmol L^{-1} e 1,17 µmol L^{-1} às 17h e às 11h (Fig. 32 C). Os valores de PTD ao longo das 13h oscilaram em conjunto silicato e inclusive, mostrou diferença entre os estratos apenas um pouco mais tênue.

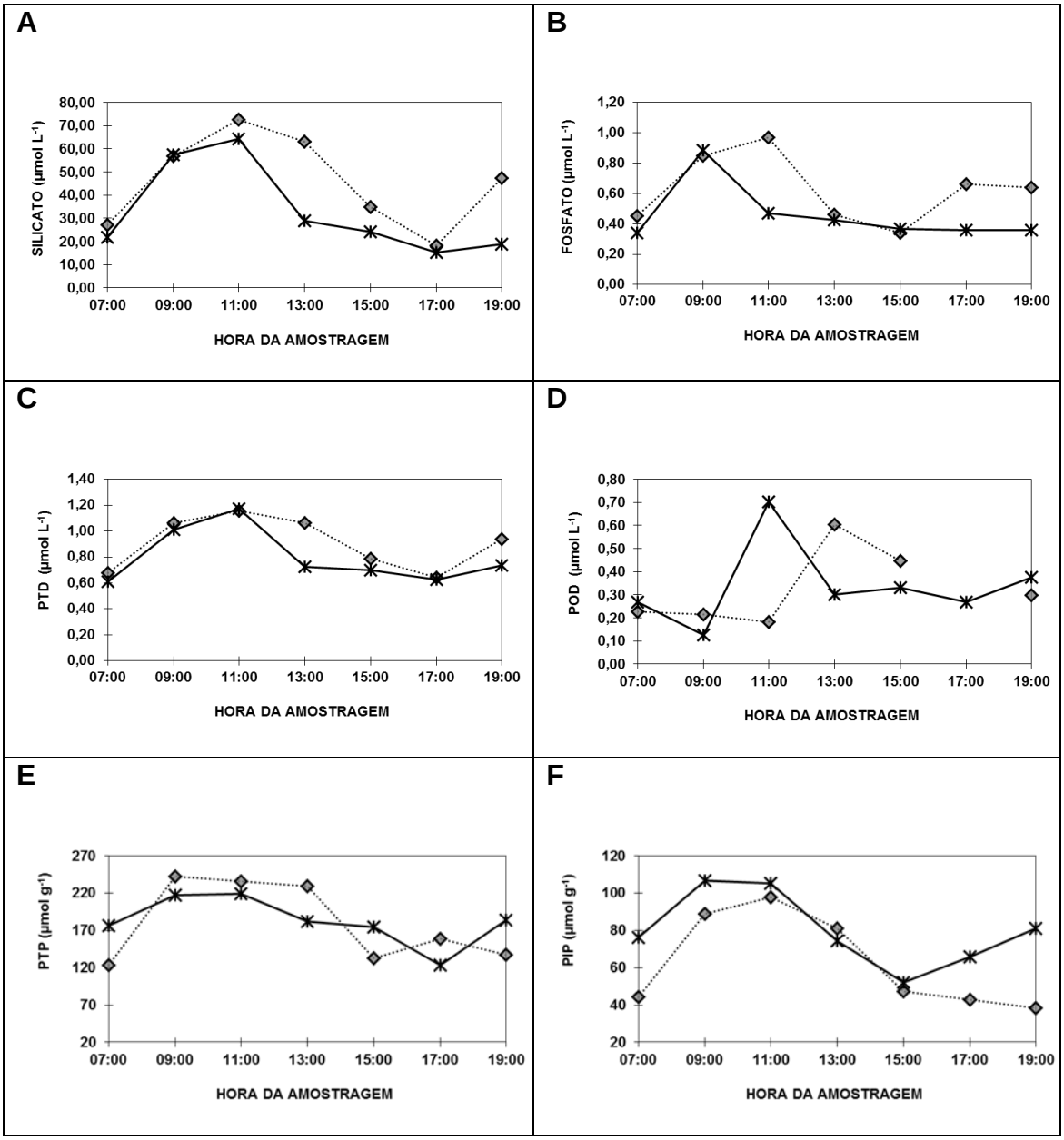

Figura 32. Distribuição temporal do silicato dissolvido (A), fósforo inorgânico dissolvido (B), fósforo total dissolvido (C), fósforo orgânico dissolvido (D), fósforo total particulado (E), fósforo inorgânico particulado (F), na estação fixa de Cananéia no verão de 2010. Legenda: profundidade 0 m ( ), 5m ( ).

A fração orgânica dissolvida do fósforo (POD) apresentou concentrações desde abaixo do limite de detecção às 17h no fundo até 0,70 µmol L^{-1} às 11h na superfície (Fig. 32D). O maior valor ocorreu no fundo durante o inicio da enchente, possivelmente houve contribuição de fósforo orgânico da coluna sedimentar devido à entrada da maré pelo fundo do estuário. Já a amostra de superfície das 17h, apresentou valor abaixo do limite de detecção,

possivelmente devido à mudança de fase do POD para o PID, ou ainda, adsorção ao MPS, se tornando particulado.

O fósforo particulado total apresentou valores de 123,26 µmol g^{-1} às 7h na superfície e, de 241,84 µmol g^{-1} às 9h na superfície (Fig. 32 E). Como PPT apresentou teores mínimos e máximos em sintonia com à fração dissolvida, que neste período não indicou mudanças de fase como ocorreu no inverno. Durante o final da vazante e inicio da enchente, as concentrações foram maiores na superfície acompanhando o silicato, indicando a origem terrestre deste material.

O fósforo inorgânico particulado (PIP) teve concentrações na faixa de 38,19 µmol g^{-1} até 106,59 µmol g $^{-1}$ (Fig. 32 F). Em quase toda amostragem a as concentrações maiores estiveram no fundo, e o PIP também variou inversamente com a salinidade. O menor teor obtido foi às 7h e na amostragem seguinte que seria a estofa da maré vazante, onde ocorreu o maior valor.

5.3.4. Estação fixa de Iguape no verão

Temperatura da coluna da água em Iguape no verão variou de 25,14°C às 8h e chegou a 26,62°C às 12h (Fig. 33A). O aumento da temperatura correspondeu ao aumento da intensidade luminosa ao longo dia. A diferença entre os estratos amostrados foi pequena e elas variaram pouco ao longo da amostragem.

Salinidade mínima foi de 0,03 às 8h e máxima foi de 0,45 às 16h na profundidade de 10m (Fig. 33B). Os valores foram muito inferiores aos do inverno e apenas 16h, estofa da maré enchente, houve um ligeiro aumento. Desta forma, pode-se inferir que devido ao aumento do aporte fluvial durante o verão, a entrada da onda de maré é menos efetiva. Essa região do setor norte pode corresponder ao limite da cunha salina no estuário.

O pH foi de no mínimo 6,58 as 8h na superfície e no máximo 7,28 as 16h a 5m de profundidade (Fig. 33 C). Seus maiores valores estão correlacionados com as maiores salinidades na preamar, indicando que apesar do pequeno aumento da salinidade tem reflexos maiores na variabilidade do pH.

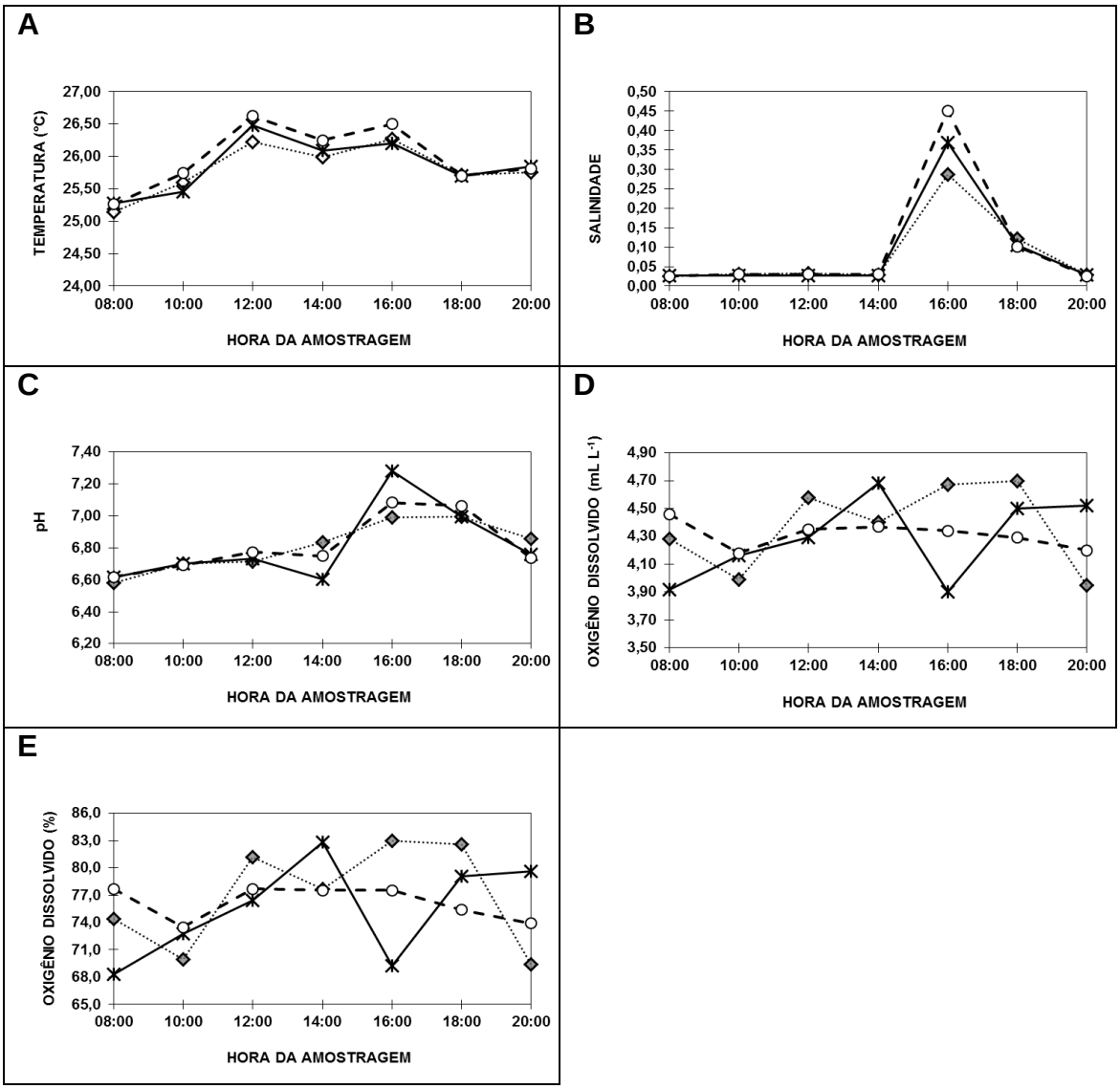

Figura 33. Distribuição temporal da temperatura (A), salinidade (B), pH (C), oxigênio dissolvido (D) e a sua saturação (E) na estação fixa de Iguape no verão de 2010.

Legenda: profundidade ( ) 0 m, ( )5m, ( ) 10 m.

As concentrações de OD estiveram no intervalo de 3,90 a 4,70 mL L^{-1}, ocorrendo respectivamente às 16h em 5m e às 18h na superfície (Fig. 25 D). A saturação do OD foi de no mínimo 68 % nas 8h no estrato intermediário (5m) e o valor máximo foi de 83% 18h superfície (Fig. 25 E). O OD ao longo de toda a amostragem esteve abaixo da sua saturação indicando que a degradação da MO (respiração) está predominando sobre os processos de produção primaria

O material particulado em suspensão apresentou teores desde 2,11 mg L^{-1} até 6,15 mg L^{-1}, (Fig. 34 A). As concentrações na superfície foram inferiores aos outros estratos, indicando correntes de fundo ressuspendendo o material. Durante o verão na estação fixa de Iguape, o MOS oscilou entre 2,4 a 10,6 mg

L^{-1} (Fig. 34 B). A porcentagem de MO no MPS representou de 11% chegando a 30% do material, no verão (Fig. 34 C). No inverno há predominância de material de origem inorgânica e o seu maior valor está associado com o pico de clorofila-*a*.

A clorofila-*a* apresentou concentrações foram de no mínimo 3,83 mg m^{-3} as 8h nos 10 m e ocorreu as máximo de 6,15 mg m^{-3} as 20h no fundo (Fig. 34 D). As concentrações nos 10m de profundidade foram maiores que o restante com exceção aos 12h e às 14h. Isto indica que os processos de produção local.

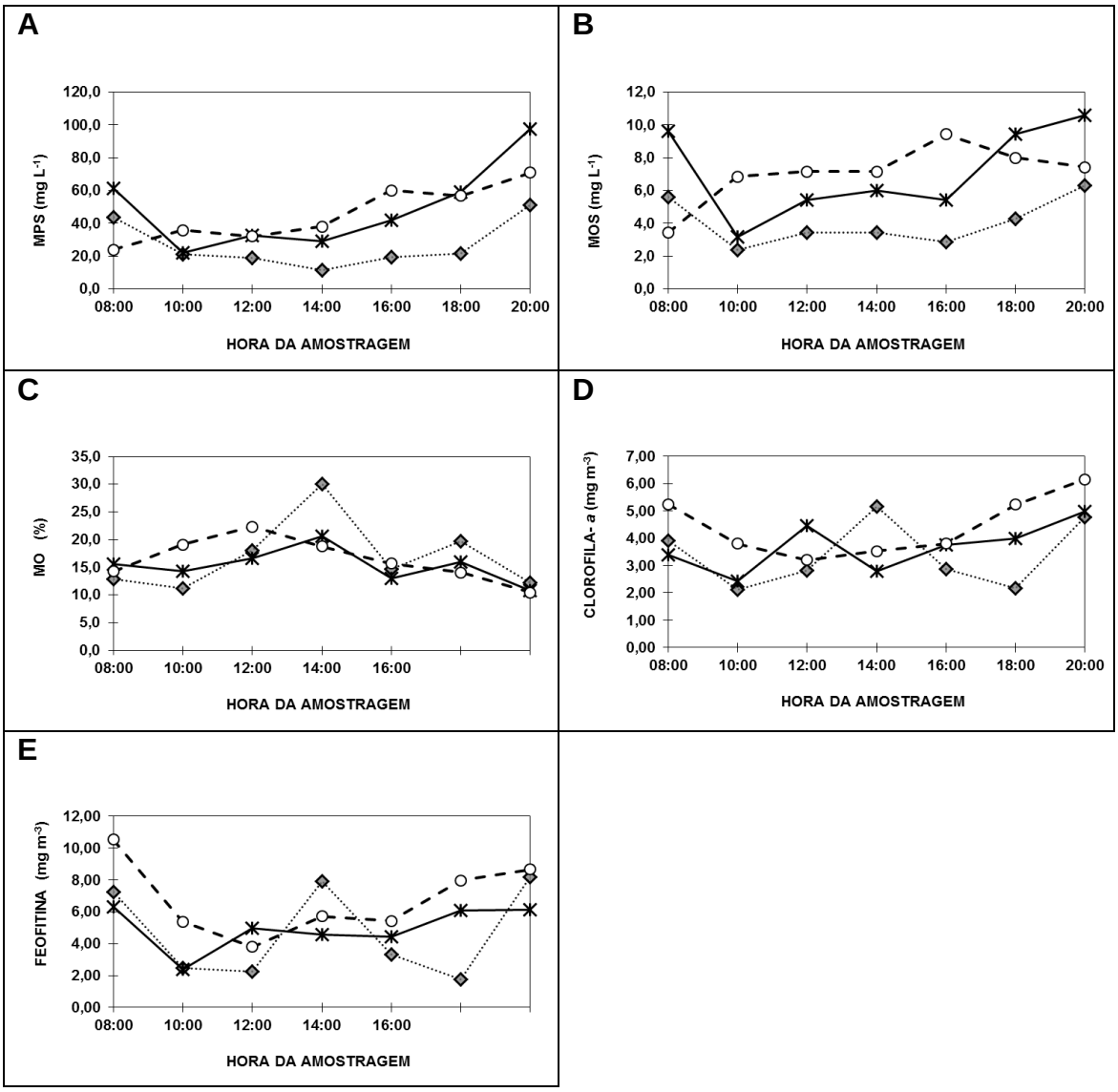

Figura 34. Distribuição temporal do material particulado em suspensão (A), material orgânico em suspensão (B), porcentagem de MOS no MPS (C), clorofila-a (D), feofitina (E) na estação fixa de Iguape verão de 2010,

Legenda: profundidade de 0 m ( ), 5m ( ).( ) 10 m.

Os teores de feofitina estiveram na faixa de 1,74 mg m^{-3} às 18h na superfície e de 10,53 mg m^{-3} no fundo às 8h (Fig. 34 E). Na maior parte da amostragem, a razão entre clorofila-*a* e feofitina foi sempre inferior a 1, indicando que a predominância de material mais degradado com provável origem no rio Ribeira de Iguape.

O silicato dissolvido na estação fixa de Iguape apresentou valores que oscilaram entre 172,97 µmol L^{-1} até 376,34µmol L^{-1}, menor valor foi obtido às 14h no fundo e o maior ocorreu às 18h a 5 m de profundidade (Fig. 35 A). De forma geral, as concentrações foram bastante altas em sinal do *input* por erosão e houve um significativo aumento das concentrações a partir da 14h. A distribuição das concentrações foi inversa à maré e também, apresentou um leve atraso.

O fósforo inorgânico dissolvido exibiu menor concentração de 1,37 µmol L^{-1} às 7h no fundo e o mais alto foi de 2,25 µmol L^{-1} às 11h no estrato superficial (Fig. 35 B). Uma estratificação evidente ocorreu nos horários de 16h e 18h, sendo que o estrato que apresentou maior variabilidade das concentrações foi o 5m que acompanhou o aumento da salinidade e o pH. Essa correlação positiva principalmente com o aumento do pH, está relacionada com transformação da fase particulada em dissolvida.

Em relação ao PTD, as concentrações apresentaram o mínimo e máximo respectivamente de 1,89 µmol L^{-1} e 2,52 µmol L^{-1} às 12h à 5m e às 18h na superfície (Fig. 35 C). Os teores na camada superficial foram normalmente mais altos e com maior variabilidade, enquanto nos 10m as concentrações tiveram comportamento inverso da maré, mas com uma pequena variabilidade.

A fração orgânica dissolvida do fósforo (POD) apresentou concentrações desde abaixo do limite de detecção em vários momentos até 0,50 µmol L^{-1} às 10h na superfície (Fig. 35 D). Ao longo da amostragem, o estrato superficial apresentou as maiores concentrações de POD devido provavelmente a maior presença de MO umas das suas fontes.

O fósforo particulado total apresentou valores entre 391,91 µmol g^{-1} às 20h a 5m e de 1647,47 µmol g^{-1} às 14h na superfície (Fig. 35 E). Na camada superficial, os valores estiveram sempre superiores aos outros estratos havendo uma diminuição das concentrações em direção ao fundo. Como este

material está em suspensão, é esperado que ele estivesse na superfície, tendo em vista que está associado a água doce do rio que é sua principal fonte.

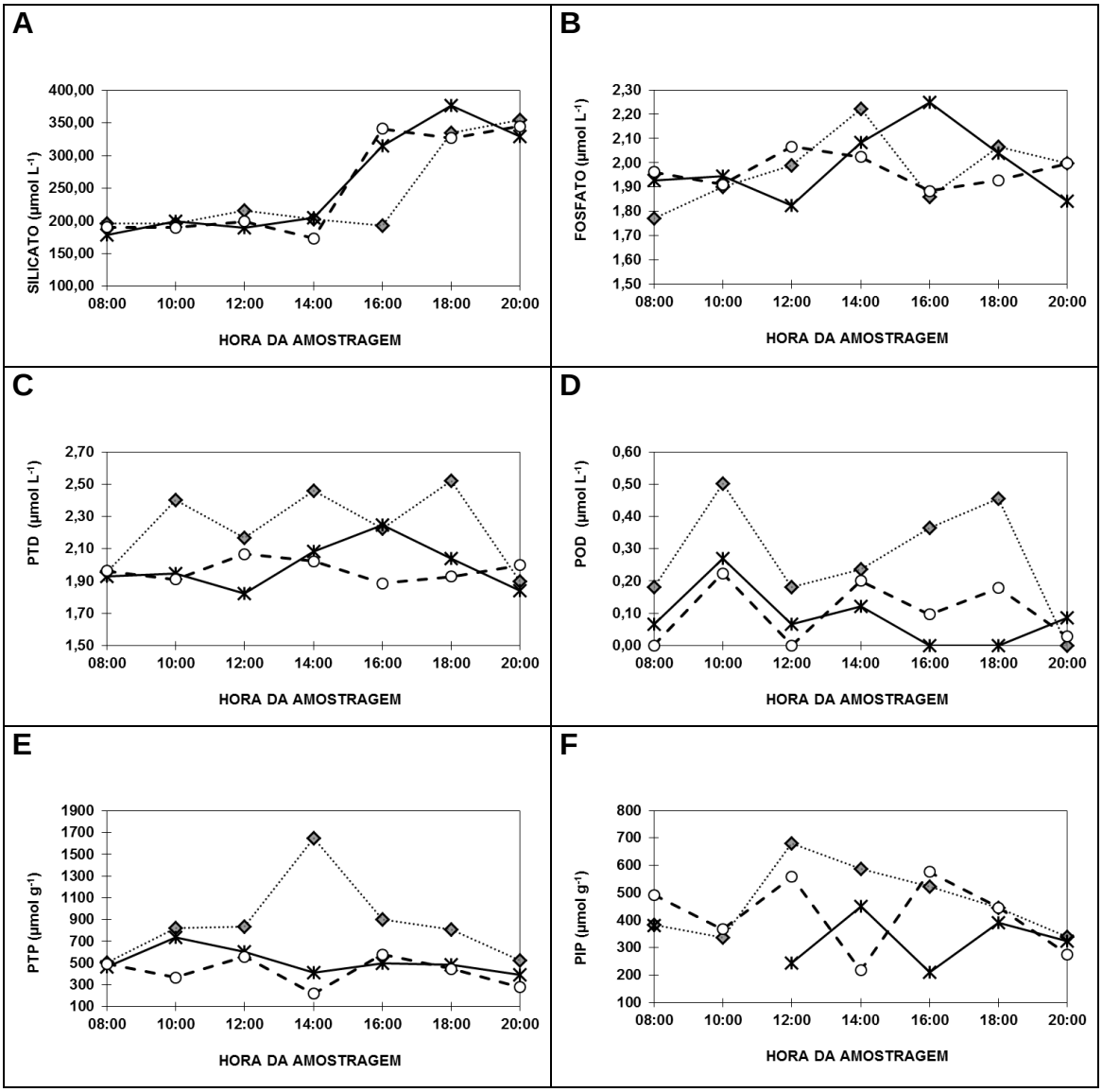

Figura 35. Distribuição temporal do silicato dissolvido (A), fósforo inorgânico dissolvido (B), fósforo total dissolvido (C), fósforo orgânico dissolvido (D), fósforo total particulado (E), fósforo inorgânico particulado (F), na estação fixa de Iguape verão de 2010.
Legenda: profundidades 0 m ( ), 5m ( ), 10m ( )

O fósforo inorgânico particulado (PIP) teve concentrações na faixa de 211,64 µmol g^{-1} até 679,01 µmol g $^{-1}$, sendo que elas foram obtidas às 16h na profundidade de 5m e às 12h na superfície (Fig. 35 F). Em quase toda amostragem, as concentrações maiores ocorreram tanto na superfície como fundo, assim aparentemente a sua distribuição não está relacionada com a maré neste período de amostragem.

Em resumo, durante o inverno em Cananéia, a maior transparência da água esteve associada ao período de enchente e também de maior luminosidade. A temperatura da coluna da água foi praticamente homogênea ,enquanto a salinidade apresentou estratificação com águas mais salinas no fundo e o pH acompanhou o perfil da salinidade. Oxigênio dissolvido teve uma variação de 4,8 a 5,3 mL L^{-1} nunca ultrapassando a saturação. Os maiores valores de MPS ocorreram no estrato de fundo, concomitantemente com MOS, sendo que houve a predominância da fração inorgânica do MPS. O silicato e PID oscilaram de forma similar apresentando um padrão inverso ao da salinidade indicando fontes fluviais para esses elementos. O PPT teve um comportamento inverso ao PID indicando mudanças de fases durante a oscilação da maré e, o PIP apresentou maiores concentrações no fundo.

Para a estação fixa de Iguape do inverno de 2009, a salinidade apresentou variação em relação à maré com valores entre 0,34 e 5,74 sem estratificação, o pH acompanhou essa variação. O OD não apresentou tendência de acompanhar o movimento de maré. A clorofila- a foi maior durante o predomínio da água doce, assim como, em Cananéia houve um predomínio da feofitina sobre a clorofila. O silicato não apresentou um padrão claro em relação à maré, já o PID apresentou uma relação inversa com a salinidade. O PPT apresentou a mesma tendência do PID e a fração inorgânica predominou sobre a particulada, indicando assim, que o rio Ribeira de Iguape é fonte PIP para o sistema.

De um modo geral, o setor sul durante o verão mostrou um aumento da salinidade no sistema com a subida da maré, acompanhado por maiores valores de pH , OD e % de OD. O MPS maior ocorreu no fundo associado à ressuspensão devido às correntes de maré, sendo que o MOS apresentou tendência de distribuição similar MPS. O silicato, PTD, PID, PIP e PPT tiveram um comportamento inverso ao da maré. Apenas o POD não teve comportamento similar. Durante o verão a estação fixa de Iguape não apresentou variação da salinidade de forma significativa, os parâmetros avaliados não exibiram um padrão definido pelo movimento de maré.

Existe uma notável diferença entre os setores de Cananéia e Iguape em relação às respostas hidroquímicas da subida e descida do nível do mar. Em Cananéia, a salinidade obedece claramente ao momento da maré com

diferenças importantes entre baixamar e preamar, enquanto em Iguape, sobretudo no verão, a variação na salinidade quase não pode ser notada. As variáveis hidroquímicas em Cananéia respondem a oscilação da maré positivamente ou negativamente. Na estação de fixa de Iguape foi difícil à visualização das respostas dos parâmetros mensurados durante o meio ciclo de maré amostrado.

De acordo com Aguiar *et al.* (2003) no trabalho realizado na baía e no estuário de Santos, as variações de maré astronômica não influenciaram de forma significativa o comportamento do fósforo particulado. Enquanto no presente trabalho, as frações de P particulado responderam a variação da maré na região de Cananéia e apresentaram padrões inversos entre verão e inverno. Dados de PIP são muito raros na literatura em estações fixas.

Braga (1995) realizou uma estação fixa em Cananéia com o Valo Grande fechado, próximo ao local amostrado por este trabalho. Nas estações fixas realizadas por Braga (*op cit.)* não houve sazonalidade em relação ao K, ou seja, na transparência da coluna da água. Encontrou homogeneidade térmica e pouca variação da salinidade (29,12 a 33,11‰, inverno; 27,57 a 30,66‰ verão), mas acompanhando os movimentos de entrada e saída da maré com certo atraso, sendo que os máximos ocorreram após a preamar e os mínimos após a baixamar. Os valores de OD foram maiores durante o inverno, estando sempre acima da sua saturação (5,60 e 6,30 mL L^{-1}) e foram muito menores durante o verão chegando a um mínimo de 45% (2,09 a 4,33 mL L^{-1}).

Braga (1995) também observou o MPS maior durante o verão e os maiores valores associados a períodos de chuva. Já em relação ao PTD, as maiores concentrações ocorreram no momento de maré alta. O PID sempre foi a forma predominante obedecendo a variação da maré e, os menores valores de POD estiveram associados as menores salinidades.

No trabalho realizado por Miyao *et al.* (1986) em uma estação fixa em Cananéia foi encontrado que máxima ocorria próximo. à estofa da preamar e, os mínimos durante a estofa da baixa mar. Os nutrientes oscilavam com a maré e os valores de fundo eram normalmente maiores que os da superfície. Também encontrou que as maiores concentrações do PID estavam associadas à entrada da água oceânica. Os nutrientes foram menores durante o inverno no

mar de Cananéia, e no verão, os valores mais altos foram encontrados na preamar.

A variação da maré em Cananéia na situação atual foi mais evidente durante o inverno, pois no verão houve maior influência de água doce. Os padrões são semelhantes aos encontrados por Braga (1995) com exceção feita aos valores de PID, os quais foram maiores durante a enchente. Isso é devido à mudança da fonte de PID, que hoje se dá via Valo Grande.

Com o Valo Grande fechado Miyao *et al.* (1986) observou no Mar Pequeno (Iguape) que os valores de salinidade oscilavam pouco ao longo tempo, sendo encontrados valores entorno de 18‰, pois o prisma de maré que entra pela Barra de Cananéia é menor que o da Barra de Cananéia. Os dados deste trabalho são diferentes aos encontrados por Miyao *et al.* (1986), pois a salinidade foi muito inferior e, o efeito da maré sobre os parâmetros só pode ser observado no inverno quando a vazão do rio Ribeira via Valo Grande é menor.

Em resumo, a maré foi um importante fator que atuou na distribuição dos parâmetros hidroquímicos em Cananéia. A variação entre enchente e vazante foi evidente no setor sul. Com o Valo Grande fechado, a região de Iguape respondeu a variação de maré, mas de modo menos intenso que em Cananéia. Atualmente, a influência da água doce do rio Ribeira interfere nas respostas dos parâmetros hidroquímicos, principalmente durante o verão onde não há variação significativa de salinidade. Desta forma, o Valo Grande interfere no ciclo do P, principalmente no setor norte.

5.4. Fluxo de regeneração bêntica de fósforo

As condições da água encerrada no interior das campânulas no inicio e no final do experimento realizados nos dois períodos são apresentadas na tabela 21. No inverno, no inicio dos experimentos em Cananéia, nas campânulas claras e a escura, os valores de salinidade, pH, OD, MPS e MOS aumentaram no final da incubação. No verão apenas uma das campânulas em Cananéia e Iguape não houve um aumento da salinidade e consequentemente o aumento dos outros parâmetros. As mudanças na salinidade e pH indicam que houve mudança da água dentro da campânula devido ao movimento de maré.

Na amostragem de inverno na fixa de Cananéia as concentrações de PID na coluna da água variaram de 0,24 a 0,92 µmol L^{-1}, enquanto em Iguape foram de 1,80 e 3,13 µmol L^{-1}. Durante o verão, na estação fixa realizada próximo ao ponto onde estavam ocorrendo às incubações, as concentrações de PID na coluna da água variaram de 0,34 a 0,97µmol L^{-1} e, normalmente as concentrações nas amostras de fundo apresentaram as menores concentrações. Na estação fixa de Iguape, os valores de PID ao longo do dia variaram de 1,77 a 2,25 µmol L^{-1}.

A previsão de maré utilizada é a mesma das estações fixas. Os experimentos foram realizados durante a maré sizígia a instalação das campânulas normalmente ocorreu durante o momento próximo à estofa da maré vazante. As incubações em Cananéia e Iguape no inverno e no verão duraram 3h. Durante a amostragem de inverno, as incubações se iniciaram as 10h30 em Cananéia e em Iguape os experimentos começaram as 10h50. No verão, os experimentos em Cananéia se iniciaram as11h20 e em Iguape foi as 13h15.

Tabela 21. Condições da água dentro das campânulas (salinidade, pH, oxigênio dissolvido, material em suspensão e material orgânico e suspensão) no inverno e no verão, em Cananéia e Iguape.

			Campânula	Salinidade	pH	OD mL L^{-1}	OD %	PID µmol L^{-1}	MPS mg L^{-1}	MOS mg L^{-1}
CANANÉIA	INVERNO 2009	INICIAL	CLARA E	23,18	8,21	4,90	90	0,60	45,74	34,89
			CLARA D	22,68	8,22	4,89	89	0,96	18,50	0,00
			ESCURA	30,77	8,24	4,88	93	0,92	55,91	18,18
		FINAL	CLARA E	30,12	8,38	5,09	97	0,46	111,90	33,10
			CLARA D	32,60	8,42	5,09	98	0,35	94,77	29,77
			ESCURA	32,02	8,46	5,09	98	0,47	77,44	28,37
IGUAPE		INICIAL	CLARA E	1,47	7,44	5,42	87	2,38	34,00	9,78
			CLARA D	1,52	7,55	5,44	87	2,37	51,78	12,44
			ESCURA	1,67	7,37	5,40	86	2,41	26,67	8,22
		FINAL	CLARA E	5,21	7,74	5,42	89	2,22	15,45	8,64
			CLARA D	3,62	7,92	5,39	87	1,99	20,00	10,89
			ESCURA	6,64	7,69	5,36	88	1,99	19,77	8,86
CANANÉIA	VERÃO 2010	INICIAL	CLARA E	17,09	8,17	4,02	79	0,97	42,40	11,40
			CLARA D	17,52	8,16	3,89	76	0,97	43,06	11,63
			ESCURA	17,72	8,16	4,04	80	0,98	42,86	13,27
		FINAL	CLARA E	17,69	8,45	4,06	80	0,93	38,43	11,57
			CLARA D	28,31	8,16	4,65	97	0,44	0,09	0,02
			ESCURA	28,55	8,42	4,06	85	0,45	77,60	20,60
IGUAPE		INICIAL	CLARA E	0,03	4,50	6,84	80	1,88	53,14	6,29
			CLARA D	0,03	4,37	6,80	78	1,78	38,80	6,80
			ESCURA	0,03	4,13	7,20	73	1,29	46,29	8,57
		FINAL	CLARA E	0,06	4,37	7,13	78	1,51	3,60	6,80
			CLARA D	2,01	4,02	7,28	72	1,00	71,00	10,00
			ESCURA	2,24	3,01	6,72	54	1,50	38,33	7,67

Os resultados de fluxo de PID na amostragem de inverno (agosto) em Cananéia e Iguape estão apresentados na tabela 22. A transferência do PID do sedimento para a coluna d'água resulta em um aumento de concentração conferindo valores positivos para os fluxos (liberação ou efluxo) e, em situação inversa, valores negativos (consumo ou influxo).

Em Cananéia, no inverno (agosto de 2009), os fluxos de PID nas campânulas claras, os valores foram de - 0,11 e -0,46 mmol $m^{-2}d^{-1}$ e na escura, o fluxo foi de -0,34 mmol $m^{-2}d^{-1}$. Enquanto no experimento realizado em Iguape, os fluxos encontrados nas campânulas claras foram de -0,12 e -0,29 mmol $m^{-2}d^{-1}$ enquanto o obtido na escura foi de -0,33 mmol $m^{-2}d^{-1}$. Nos dois setores houve a incorporação de P ao sedimento, pois os fluxos foram negativos, indicando a rentenção do P durante o inverno nos dois setores.

Tabela 22. Fluxo de regeneração bêntica de fósforo inorgânico dissolvido (mmol $m^{-2}d^{-1}$).

LOCAL	ESTAÇAO	CAMPÂNULA	F PID	Média c. clara
CANANÉIA	INVERNO	CLARA E	-0,11	-0,29
		CLARA D	-0,46	
		ESCURA	-0,34	-0,34
	VERÃO	CLARA E	-0,03	-0,22
		CLARA D	-0,41	
		ESCURA	-0,41	-0,41
IGUAPE	INVERNO	CLARA E	-0,12	-0,21
		CLARA D	-0,29	
		ESCURA	-0,33	-0,33
	VERÃO	CLARA E	-0,29	-0,45
		CLARA D	-0,60	
		ESCURA	0,16	0,16

Nos dois locais, uma das campânulas claras mostrou influxo inferior, isso pode indicar o consumo diferenciado tanto para a produção primária fitoplanctônica quanto microfitobêntica, ou ainda heterogeneidade ambiental. Além disso, existe a possibilidade da água circundante ter invadido o interior da campânula, pois a mudança de salinidade de pH são indicativos deste processo.

O fluxo bêntico do PID no verão (março de 2010) em Cananéia foi negativo sendo que os fluxos nas campânulas claras foram de -0,03 e -0,41 mmol $m^{-2}d^{-1}$, na escura o fluxo foi de -0,41 mmol $m^{-2}d^{-1}$. Em Iguape, as campânulas claras apresentaram fluxo de -0,29 e -0,60 mmol $m^{-2}d^{-1}$, na escura o fluxo foi de 0,16 mmol $m^{-2}d^{-1}$. Nas duas campânulas em Cananéia, onde ocorreu um fluxo similar houve um aumento muito grande da salinidade no final da incubação, podendo indicar que houve a invasão da água circundante na área incubada.

Segundo o trabalho de Callender (1982) realizado no estuário do rio *Potomac* (USA), os fluxos remineralização bêntica foram de 5 a 10 vezes maiores que o mensurado pela difusão. Essas diferenças foram atribuídas à atividade de invertebrados bentônicos que escavam os sedimentos

aumentando significativamente os valores. Por causa disso, as diferenças encontradas entre as campânulas podem ser geradas pela distribuição do sedimento em *patch*, bem como, pela atividade de bioturbação nos locais incubados.

As mudanças de salinidade obtidas nas duas amostragens, no final do experimento podem indicar que as correntes de maré enchente escavaram no entorno da estrutura instalada. Também pode ter ocorrido a diluição da intersticial por essa entrada da maré pelo fundo forçando um fluxo negativo no interior das campânulas. Em Cananéia no verão, os valores de salinidade aumentaram dentro da área incubada, fluxos negativos podem ter ocorrido devido à presença de águas mais salinas e mais pobres em nutrientes induzindo um fluxo difusivo negativo.

Para compreender melhor os fluxos de regeneração bêntica seria necessário realizar experimentos em duas situações de maré (quadratura e sizígia) tanto em condições de enchente e vazante. Assim seria possível inferir se as condições de liberação ou retenção e incorporação deste elemento são temporárias ou se existe uma tendência geral, contribuindo ao balanço geral.

No inverno em Iguape, apenas um dos fluxos demonstrou a liberação do P para a coluna da água, em situação que destaca os processos de regeneração (câmara escura). Desta forma, a retenção do P na coluna sedimentar quando associada ao diagrama de diluição que indicou a remoção do P na coluna da água ao longo do gradiente de salinidade, indicam que este elemento fica retido temporariamente no sedimento do estuário.

Apesar da tendência de ambientes mais salinos favorecerem a liberação do PID devido à dessorção do P ligado a ferro, a diferença entre os fluxos entre Cananéia e Iguape não foi encontrada no inverno. Os dois ambientes apresentaram fluxo negativo durante o inverno de 2009. A liberação do P é normalmente maior em ambientes anóxicos devido à redução do sulfato consequente liberação do P lidados a oxihidróxidos de ferro. Considerando esse fator, os fluxos de P para a coluna da água quase não ocorreram, porque os dois setores apresentaram condições óxicas durante os experimentos. Um exemplo desse comportamento foi encontrado no estuário do rio *Potomac* (USA) onde os sedimentos da área de influência fluvial apresentaram a

tendência de reter o P, enquanto na área do estuário onde prevaleciam condições anóxicas, houve uma maior liberação do P.

Alguns trabalhos citam o aporte de aquíferos costeiros como uma importante fonte de nutrientes para sistemas costeiros (Bowen *et* al., 2007; Ruttenberg, 2006) Porém, no sistema estudado, o trabalho realizado por Carvalho (2010) no Vale do Ribeira e no sistema estuarino lagunar de Cananéia-Iguape concluiu que o aporte advectivo das águas intersticiais dos sedimentos e subterrâneas foi negligenciável. Desta forma, podemos inferir que os resultados do fluxo do P encontrado por este trabalho corroboram com o observado pelo autor, mostrando a tendência à retenção de P.

Na Lagoa de Guarapina (RJ), Machado (1989) encontrou um decréscimo gradual do PID do verão para o inverno, com um pequeno aumento na amostragem de março. Zarzur (2007), na Lagoa dos Patos não encontrou diferenças significativas entre os fluxos de PID entre os locais, mas obteve variação sazonal, encontrando os maiores valores durante primavera. O atual trabalho, mostra um ligeiro aumto da retenção no verão em Iguape, observado nas campânulas claras.

No trabalho realizado por La Nieves (2008) na baía de Paranaguá mostrou que houve incorporação de PID na camada sedimentar, com fluxos negativos durante o outono, com valores de -0,62 mmol $m^{-2}d^{-1}$ na campânula clara e, na escura foi de -4,32 mmol $m^{-2}d^{-1}$. Durante a primavera, os fluxos se inverteram, havendo liberação de P dos sedimentos, sendo que o fluxo na clara foi de 0,10 mmol $m^{-2}d^{-1}$ e, na escura o valor foi de 0,14 $m^{-2}d^{-1}$.

No trabalho realizado por Fonseca (2004) parte sul da Lagoa da Conceição (SC), os fluxos diários de fosfato diminuíram de 1,23 mmol m^{-2}, no período de primavera-verão, para 0,34 mmol m^{-2}, no outono. Knoppers (1996) em trabalho na laguna da Araruama (RJ) encontrou o fósforo como elemento limitante da produção primária pelágica, em parte, pela liberação preferencial de amônia sobre PID a partir da interface água-sedimento. E os fluxos mensurados nessa laguna foram de 0,07 mmol $m^{-2}d^{-1}$, durante o outono e 0,14 mmol $m^{-2}d^{-1}$.

No trabalho realizado em uma planície de maré no estuário *EMS Dollard,* as trocas observadas do PID foram geralmente pequenas, mas no mês de junho (verão boreal) foi encontrada a liberação de 1 mmol $m^{-2}d^{-1}$ (Loeff *et al*.,

1981). Os fluxos bênticos mensurados *in situ* no estuário do rio *Potomac* (USA) foram de 0,1 a 2,0 mmol m^{-2} d^{-1} (Callender, 1982).

Pereira Filho realizou um estudo na Penha (SC) sob cultivo de mexilhões onde encontrou um fluxo de PID dentro e fora do cultivo, respectivamente de -0,96 mmol $P.m^{-2}.d^{-1}$ e -0,05 mmol $P.m^{-2}.d^{-1}$. Esses valores foram considerados baixos em relação à concentração de Pna coluna d'água, indicando que a regeneração de nutrientes no sedimento foi pouco significativa neste ambiente, no período estudado, o que é reforçado pelo metabolismo que tendeu ao equilíbrio.

Nas incubações *in situ* realizadas na baía de Guaratuba (PR) por Nazário (2005) fora mostrados fluxos médios diários de PID na interface água-sedimento na maior parte das vezes positivo. Nesse trabalho, os valores verificados na região do cultivo de ostras foram maiores durante o verão, com fluxo médio de 0,11 ± 0,14 mmol $m^{-2}d^{-1}$. A autora obteve o menor fluxo em junho com valores de 0,05 ± 0,42 mmol e o único fluxo negativo de PID (da água para o sedimento), com um valor médio diário de -0,08 mmol $m^{-2}d^{-1}$.

No estuário da Lagoa dos Patos (RS), Freitas (2008) obteve fluxos negativos para o PID com valores de -0,05 e - 0,06 mmol $m^{-2}d^{-1}$ antes se iniciarem os cultivos de camarão, após o inicio, o fluxo, os valores se tornaram positivos, com fluxo de 0,18 e 0,06 mmol $m^{-2}d^{-1}$ indicando impactos dos cultivos sobre a regeneração bêntica.

No atual trabalho, não houve uma tendência clara da variação dos fluxos entre as estações do ano. Entretanto, no verão os fluxos se diferenciaram entre os setores, sendo que o maior valor de incorporação ocorreu no verão e também, o único fluxo positivo em Iguape. Estas diferenças na mesma estação do ano podem estar ligadas ao fato do sistema se distinguir mais nessa estação do ano por causa da menor salinidade encontrada nesse período.

Os valores de fluxo bêntico obtidos pelos trabalhos citados acima são muito variáveis e de forma geral, na maior parte deles houve o predomínio de liberação do P para a coluna da água. Valores de incorporação deste elemento no sedimento foram encontrados na baía de Paranaguá, Laguna de Araruama, Penha, Lagoa dos Patos com um fluxo pequeno. A maior parte dos trabalhos encontrou variabilidade dos fluxos em relação às estações do ano com uma tendência de maior liberação do P durante o período de primavera-verão. Os

resultados de fluxo obtidos no trabalho atual estão dentro faixa encontrada por outros trabalhos e diferentes da maior parte dos trabalhos seguiram a tendência geral de retenção do P nos sedimentos.

Segundo Nazário (2005) para quantificar e avaliar os processos que ocorrem na interface água sedimento faz-se necessário a utilização de tréplicas, pois o sedimento é um compartimento extremamente heterogêneo em curta escala espacial, sob o risco de se obter resultados não representativos da área investigada como um todo.

Com um único equipamento construído especialmente para este trabalho pela equipe LANUT/IOUSP e todas as dificuldades de fixação do equipamento em locas de intensa dinâmica estuarina, ficou difícil de realizar o experimento com 3 conjuntos com três campânulas cada, simultaneamente. Desta forma, é necessário considerar que estes resultados são os primeiros a serem obtidos no complexo estuarino-lagunar de Cananéia e Iguape incentivando novas pesquisas nesta linha. Sem dúvida, a obtenção deste primeiro conjunto de dados é importante nos estudos da dinâmica do P nos sistemas estuarinos, que diante das mudanças globais poderão sofrer muitas transformações. E complementarmente a esse tipo de estudo, devem-se realizar incubações *in vitro* e mensurar as concentrações na água intersticial.

Para diminuir a problemática dos efeitos das correntes de maré sob a mensuração do fluxo *in situ* poderia ser recomendado o uso de campânulas de tamanho reduzido. Desta forma, o tempo de incubação poderia ser menor e assim, as medidas poderiam ser realizadas em condição de menor intensidade de correntes, durante preferencialmente durante a estofa. Por outro lado, a área de sedimento encerrada seria menor podendo se distanciar mais do fluxo real.

Segundo Nazário (2005), a utilização de câmaras bênticas é limitada pelas condições hidrodinâmicas, uma vez que não podem ocorrer trocas entre a água incubada e a água circundante, sob pena de invalidar os resultados. Assim, os experimentos não podem ser realizados em áreas ou situações com grande amplitude de maré, e nem com correntes muito fortes recomendando-se o experimento ser realizado durante a maré de quadratura.

A escolha de fazer a amostragem durante a maré de sizígia foi feita em função de o experimento estar sendo realizado junto com as estações fixas.

Apesar das dificuldades que ocorreram durante este experimento, os resultados são importantes, pois segundo Zarzur (2007), estudos de remineralização bêntica de nutrientes podem ser ferramentas importantes para compreender e também avaliar possíveis impactos em áreas costeiras como, por exemplo, áreas que serão dragadas. Este tipo de estudo também é importante para avaliar impacto de cultivos sobre liberação de nutrientes para a coluna da água como mostra os trabalhos realizados por Pereira Filho *et al* (1998), Nazário (2005), Freitas (2008).

Existem três técnicas principais utilizadas para avaliar a remineralização no compartimento bentônico e as trocas que ocorrem na interface água sedimento. (a) Incubações *in vitro* onde amostras de sedimentos são incubadas em condições controladas em laboratório. (b) medições de perfis verticais de concentrações de compostos dissolvidos na água intersticial em testemunhos sedimentares (c) incubações *in situ* através de campânulas bênticas ou pelágicas.

De acordo com Pereira-Filho *et al.* (1998), o uso de campânulas apresenta a vantagem de que todo o procedimento de incubação é feito *in situ*, sem que ocorra, portanto grande diferença em relação às condições naturais. Apesar disso, a incubação *in situ* não reproduz totalmente as condições naturais, pois a água incubada fica isolada do meio externo, não estando sujeita a variabilidade natural, principalmente relacionada à turbulência externa.

De um modo geral, pode-se observar que o fluxo negativo ocorrendo nos dois setores do sistema, revela que em pequenas escala, isto pode contribuir para a remoção do P da coluna da água e mantê-lo retido temporariamente na coluna sedimentar. No entanto, em quadros de mudanças acentuadas, o processo de retenção pode ser transformado em liberação causando aumento do potencial para exportação de P para a margem continental. Ou ainda, aumentar as concentrações da coluna da água podendo atingir uma escala não conveniente, levando a um processo de eutrofização. Desta forma, pode–se concluir que fluxo bêntico está contribuindo para amortizar a influencia do Valo Grande no sistema, pois está removendo o PID da coluna da água.

VI. CONCLUSÃO

- As características físicas e químicas da coluna de água foram bastante distintas entre o setor norte (Iguape) e setor Sul (Cananéia). Em Iguape ocorreram águas menos salinas com baixa transparência e ricas em PID, Si e Fe, enquanto em Cananéia, foram registradas maiores salinidades, pH, MPS, MOS e POD.

- A fração do P que foi mais importante no sistema foi o P particulado em suspensão que apresentou concentrações altas no norte do sistema. Isto demonstra que o Valo Grande influenciou o ciclo biogeoquímico do P na região, de forma mais acentuada ao norte do sistema e, a fração particulada em suspensão foi a forma que mostrou maior potencial para exportação de P para o oceano adjacente

- A influência do rio Ribeira de Iguape, via Valo Grande, no sistema estuarino é mais significativa durante o verão devido ao aumento da pluviosidade e, consequentemente, ao seu aporte terrestre no sistema.

- As concentrações de fosforo inorgânico dissolvido foram sempre maiores no setor norte, demonstrando que houve uma importante contribuição pela drenagem continental e aportes terrestres desta forma de P.

- O comportamento biogeoquímico do P também foi diferenciado nos dois setores, o que foi possível observar pelas concentrações de P inorgânico dissolvido e particulado, as quais foram superiores em Iguape e no rio Ribeira (norte) em relação ao setor sul.

- O grande aporte fluvial durante o verão modificou o transporte das propriedades da água durante um ciclo de maré. Na situação de inverno, a maré foi um importante fator que atuou nas características hidroquímicas nos dois setores, mas com menor magnitude no setor norte.

- A distribuição espacial mostrou a remoção do PID da coluna da água e avaliou os fluxos bênticos, os quais indicaram que o sedimento do sistema atuou como retentor de fósforo. Desta forma, pode–se concluir que fluxo bêntico está contribuindo para amortizar a influencia do Valo Grande no sistema, pois está removendo o PID da coluna da água.

- O fósforo apresentou um comportamento influenciado por muitas variáveis, mesmo assim, foi possível verificar que as concentrações do P respondem os impactos antrópicos relacionados à mineração do P e ao uso de fertilizantes na bacia de drenagem do rio Ribeira de Iguape.

- Assim, o estudo do ciclo biogeoquímico do P em sistemas estuarinos pode ser uma excelente ferramenta para o diagnóstico da qualidade ambiental, auxiliando também, os gestores ambientais em suas ações de preservação e manejo.

VII. REFÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, V.M.C. 2005. *Variação espacial e temporal das características biogeoquímicas do fósforo e do chumbo e transporte de propriedades no sistema estuarino de Santos/S. Vicente e na porção sul do complexo estuarino-lagunar de Cananéia Iguape.* Tese: São Paulo. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. 243p.

AMINOT, A. & CHAUSSEPIED, R.1983. **Maunel des analyses chimiques en milieu marin**. Ed. 1ère. France – Brest, Centre National pour l'Exploitation dês Océans (CNEXO), p. 395.

ANDRIEUX-LOYER, F.; AMINOT, A. 2001. Phosphorus Forms Related to Sediment Grain Size and Geochemical Characteristics in French Coastal Areas. **Estuar Coast Shelf Sci.,** London, v. 52, p. 617–629.

ARMSTRONG, F. A.J.;TIBBITTS, S. 1968.Photochemical combustion of organic matter in sea water, for nitrogen, phosphorus and carbon determination **J. Mar Biol Assoc** .UK, V.48, p.143-152.

ARMSTRONG, F.A.J.; WILLIAMS, P.M.; STRICKLAND, J.D.H. 1966. Photooxidation of organic matter in sea water by ultraviolet radiation, analytical and other applications. **Nature**. V. 211, p. 463-481.

ASPILA, K. I.; AGEMIAN, H.; CHAU, A. S.Y. 1976. A semi-automated Method for the Determination of Inorganic, Organic and Total Phosphate in Sediments. **Analyst**. V. 101, p. 187-197.

BARCELLOS, R. L.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S. & FURTADO, V,V. Distribuição e características do fósforo sedimentar do sistema estuarino laguna Cananéia–Iguape, Estado de São Paulo, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**. V.19, n.1, p.22-36, 2005.

BARRERA-ALBA, J.J.; GIANESELLA, S.M.F.; MOSER, G. A. O. ; SALDANHA-CORRÊA, F.M.; 2009. Influence of allochthonus organic matter on bacterioplankton biomass and activity in a eutrophic, sub-tropical estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. V.82, 84-94 p.p.

BARROW, N. J.; BOWDEN, J. W.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. 1980. Describing the effects of electrolyte on adsorption of phosphate by a variable charge surface. **Aus. J. Soil Res**. V.18, p. 395-404.

BATISTA, S. S.; COELHO, L. H. F.; BRAGA, E.S**.** 2010**.** Estudo da distribuição espacial do ferro e do fósforo dissolvidos no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape. *In:* **IV Congresso Brasileiro de Oceanografia**. Rio Grande. (Resumo expandido). CD-ROM. 3p.

BATURIN, 2003.Phosphorus cycle in the ocean. **Lithology and Mineral Resources**, Vol. 38, N. 2, p. 101–119. Translated from **Litologiya i Poleznye Iskopaemye**, N. 2, 2003, p. 126–146.

BECEGATO, J.L. 2007. *Impacto ambiental antrópico na APA (Área de Proteção*

Ambiental) da Ilha Comprida (SP), da pré-história à atualidade. Dissertação. Guarulhos: Universidade Guarulhos. 105p.

BENITEZ-NELSON, C. R. 2000. The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems. **Earth Science Reviews.**. V. 51, p. 109-135.

BENNETT, E. M.; CARPENTER, S. R.; CARACO, N. F. 2001. Human impact on erodable phosphorus and eutrophication: A global perspective. **BioScience,** V.51, p. 227– 234.

BERBEL, G. B.B. 2008. *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: São Paulo. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, 305p.

BÉRGAMO, A. L. 2000. *Características da hifrografia, circulação e transporte de sal: Barra de Cananéia, sul do Mar de Cananéia e Baía do Trapandé.* Dissertação: São Paulo. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. 254p.

BERLINSKI, N.; BOGATOVA, Y.; GARKAVAYA, G. 2006. Estuary of Danube. **Hdb Env Chem.** V. 5, p. 233-264.

BERNADES, M.E.C.; MIRANDA,L.B. 2001. Circulação estacionária e estratificação de sal em canais estuarinos: simulação com modelos analíticos. **Rev. Bras. Oceanogr**. V.49, n.1/2, p.115-132.

BERNER, R.A.; RAO, J.L. 1994. Phosphorus in sediments of the Amazon River and Estuary: Implications for the global flux of phosphorus to the sea. **Geochim. Cosmochim. Acta**. V. 58, p. 2333-2339.

BERREDO, J.F.; COSTA, M.L.; PROGENE, M.P.S. 2008. Efeitos das variações sazonais do clima tropical úmido sobre as águas e sedimentos de manguezais do estuário do rio Marapanim, costa nordeste do Estado do Pará. **Acta Amazônica**. V.38, n. 3, p.3-12.

BILLEN, G., LANCELOT, C., AND MEYBECK, M. 1991. N, P, and Si retention along the aquatic continuum from land to ocean. **In:** Mantoura, R.F.C., Martin, J.M., and Wollast, R. (Eds.) **Ocean Margin Processes in Global Change**. Wiley & Sons, Chichester. p. 19-44.

BONETTI FILHO, J. 1995. *Transporte de sedimentos por suspensão nas proximidades da Barra de Cananéia (SP).* Dissertação. São Paulo, Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. 2vols. 260p.

BOSQUILHA, G. E. 2002. *Estudo da distribuição de surfactantes aniônicos e de polifosfatos no Sistema Estuarino de Santos/São Vicente e Baía de Santos (SP, Brasil) e avaliação das metodologias aplicadas*. Dissertação: São Paulo. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo, 179p.

BOWEN, J.L.; KROEGER, K.D. TOMASKY, G.; PABICH, W.J.; COLE, M.L.; CARMICHAEL, R.H.; VALIELA, I. 2007. A review of land–sea coupling by groundwater discharge of nitrogen to New England estuaries: Mechanisms and effects. **Applied Geochemistry**. V. 22, p. 175–191.

BOYLE, E. A.; EDMOND, J. M.; SHOLKOVITZ, F. R. 1977. The Mechanism of Iron Removal in Estuaries. **Geochim. Cosmochim. Acta**. V.44, p. 1313-1324.

BRAGA, E. S.; CHIOZZINI, V. G. 2008. Nutrientes dissolvidos no complexo estuarino lagunar de CANANÉIA-IGUAPE: influência do Valo Grande no setor sul (1992 e 2005). *In:* BRAGA, E. S. **Oceanografia e mudanças globais.** Brazilian Journal of Oceanography. Proceedings do III SOB.

BRAGA, E. S.; CHIOZZINI, V. G. 2008. Nutrientes dissolvidos no complexo estuarino lagunar de CANANÉIA-IGUAPE: influência do Valo Grande no setor sul (1992 e 2005). *In:* BRAGA, E. S. **Oceanografia e mudanças globais**. Brazilian Journal of Oceanography. Proceedings do III SOB. 2008

BRAGA, E. S.; ESCHRIQUE, S. A.; BASTOS, A. T. C; COELHO, L. H. F. 2009. Silicato dissolvido e seu papel traçador de aportes terrestres/sedimentares e sistemas estuarinos. *In:* **XII Congresso Brasileiro de Geoquímica/ VIII International Symposium Envionromental on Geochemistry**.4p. CD-ROM ISBN: 0102-9800

BRAGA, E. S.1995. *Nutrientes dissolvidos e produção primária do fitoplâncton em dois sistemas costeiros do estado de São Paulo*. 2vols. São Paulo. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. p

BRAGA, E.S, CHIOZZINI, V.C.; BERBEL, G.B.B; MALUF, J.C.C.; AGUIAR, V.M.C.; CHARO, M.; MOLINA, D;ROMERO, S.I.; EICHLER, B.B. 2008. Nutrient distributions over the Southwestern South Atlantic Continental Shelf from Mar del Plata (Argentina) to Itajaí (Brazil): Winter – summer aspects. **Cont. Shelf Res**. V. 28, p. 1649-1661.

BRAGA, E. S.; BONETTI, C.V.D.H.; BURONE, L. & BONETTI-FILHO J. 2000. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista Estuarine System – Brazil. **Marine Pollution Bulletin.** V.40, n. 2, p.165-173

BRAGA, E.S. 2002. **Bioquímica marinha – efeitos da poluição nos processos bioquímicos**. 2ª ed. Fundespa, São Paulo. p. 108.

BRANDINI, N. 2008. *Biogeoquímica da Baía de Guaratuba, Paraná, Brasil: Origem, metabolismo, balanço de massa e destino da matéria biogênica* Tese: Niterói. Geoquímica Ambiental. Universidade Federal Fluminense. 255p.

BREPOHL, D. C. 2000. *Fósforo: intercâmbio entre a água e o sedimento de uma enseada rasa estuarina com aporte antrópico no estuário da Lagoa dos Patos (RS-Brasil)*. Dissertação. Rio Grande: Oceanografia Biológica. Fundação Universidade de Rio Grande. 95p.

BRICKER, S. B.; FERREIRA, J. G.; SIMAS, T. 2003. An integrated methodology for assessment of estuarine trophic status. **Ecological Modelling.** V. 169, p. 36-60.

BRULAND, G. L. 2008. Coastal wetlands: function and role in reducing impact of land-based management. p. 85–124. **In:** Fares, A.; Al-Kadi, A. I. (eds.) **Coastal Watershed Management**. WIT Press, Southhampton, UK.0. V. 25,

p. 53–88.

BURD, A. B.; JACKSON, G. A. 2009 .Particle Aggregation. **Annu. Rev. Mar. Sci**. V.1, p. 65–90

CALLENDER, E. 1982. Benthic phosphorus regeneration in the Potomac River Estuary . **Hydrobiologia**.V. 92, p. 431-446.

CALIJURI, M.C.; CUNHA, D.G.F.; QUEIROS, L.A.; MOCCELLIN, J.; MIWA, A.C.P. 2008. Nutrients and chlorophyll-a concentrations in tropical rivers of Ribeira de Iguape Basin, SP, Brazil. **Acta Limnol. Bras.** V.20, n. 2, p.131-138.

CAMARGO, M.G. 2006. SYSGRAN: um sistema de código aberto para análises granulométricas do sedimento. **Revista Brasileira de Geociências**. V. 36, n.2, p. 371-378.

CARMOUZE, J.P. **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas**. São Paulo, editora Edgard-Blücher, FAPESP. 1994. 254p.

CARNEIRO, M.E.R. 1998. *Origem, transporte e destino da matéria orgânica no estuário do rio Paraíba do Sul.* Tese. Niterói. Universidade Federal Fluminense, 210p.

CARVALHO, C.E.V., SALOMÃO, M.S.M.B., MOLISANI, M.M., REZENDE, C.E., LACERDA, L.D., 2002. Contribution of a medium-sized tropical river to the particulate heavy-metal load for the South Atlantic Ocean. **Sci. Tot. Environ.** V. 284, p. 85–93.

CAZATI, C. A. 2006.*Comportamento geoquímico do fósforo nos sedimentos do complexo estuarino de Paranaguá, PR- Brasil*. 47 f. Monografia (Graduação em Oceanografia), Pontal do Paraná. Universidade Federal do Paraná.

CAZATI,C.A., 2010**. Fracionamento do fósforo em sedimentos superficiais do Complexo Estuarino de Paranaguá**. Dissertação (Mestrado em Sistemas costeiros e Oceânicos). Pontal do Paraná. Centro de Estudos do Mar. Universidade Federal do Paraná. 95p.

CBH-RB (Comitê da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape). 2007. *Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da Unidade de Gerenciamento nº 11:* Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul. p. 658.

CBH-RB (Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul). 2008. *Relatório de situação dos recursos hídricos da UGRHI 11,* p.608.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental 2007. *Relatório de Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo***.** Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. São Paulo. p.327.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2007. *Relatório de Qualidade das águas litorâneas no Estado de São Paulo Balneabilidade das praias*. P.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2006. *Relatório de águas interiores do Estado de São Paulo*. P.

CETESB (São Paulo) *Relatório de qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2009* [recurso eletrônico] / CETESB. - São Paulo: CETESB, 2010. 310 p.: il. color. (Série Relatórios / CETESB, ISSN 0103-4103).

CETESB, São Paulo. 2005. *Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo* : 2004. São Paulo, 2005. 298p

CETESB. 2002. *Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2000*. São Paulo, 2vol.

CETESB. 2005. *Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2004.* São Paulo, 279p.

CHESTER, R. & RILEY, J.P. 1978. **Chemical Oceanography**. A. Press, London p. 508.

COELHO, L.H.F. 2008. *Caracterização Hidrogeoquímica da baía de Trapandé (SP).* Monografia (Graduação em Oceanografia). Pontal do Paraná. Universidade Federal do Paraná. 125p.

COLMAN, A.S.; HOLLAND, H.D. 2000. The global diagenetic flux of phosphorus from marine sediments to the oceans: redox sensitivity and the control of atmospheric oxygen levels. in Marine Authigenesis: from Global to Microbial, Eds. C.R. Glenn, J. Lucas, and L. Prévôt-Lucas. **SEPM Spec. Pub**. N. 66, p. 53-75.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2005. Resolução CONAMA nº 357, D.O.U.de 18.03.2005. s.1, p. 58-63.

COMPTON, J., MALLINSON, D.; GLENN, C. R.; FILIPPELLI, K. FOLLMI, G. SHIELDS,G; ZANIN; Y. 2000. Variations in the global phosphorus cycle. Marine authigenesis: From global to microbial. **Society for Sedimentary Geology Special Publication**. V. 66, p. 21–33.

CONLEY, D. J., SMITH, W. M., CORNWELL, J. C., & FISHER, T. R. 1995. Transformation of particle bound phosphorus at the land-sea interface. **Estuarine, Coastal, and Shelf Science**. V. 40, p.161–176.

CORRELL, D.L.; JORDAN, T.E., WELLER, D.E. 1999. Transport of nitrogen and phosphorus from Rhode River watersheds during storm events. **Water Resources Research**. V. 35, n. 8, p. 2513–2521.

COTOVICZ - JR, L. C.2006*. Dinâmica Biogeoquímica do Fósforo na Baía de Guaratuba- PR.* Monografia (Graduação em Oceanografia), Universidade Federal do Paraná. Pontal do Paraná. 99p.

DAEE 1989 *Estudo do impacto ambiental das obras complementares a barragem Valo Grande* . Relatório final 2v.

DAY. J. W., HALL, C. A. S., KEMP, W. M,, YANEZ-ARANCIBIA, A. 1989. **Estuarine ecology**. John Wiley and Sons, New York

DNPM- Departamento Nacional Produção Mineral. 2001. **Balanço Mineral – Brasileiro**– DNPM/MME – Brasília – Texto FOSFATO. Disponível em: http:/www.dnpm.gov.br. Acessado em janeiro de 2010.

DNPM- Departamento Nacional Produção Mineral. 2005. **Anuário mineral**

brasileiro. DNPM/MME – Brasília. Disponível em: http:/www.dnpm.gov.br. Acessado em abril de 2011.

DYER, K. R. 1973. **Estuaries: A physical introduction**. Wiley-Interscience, New York, 140p.

DYER, K. R. 1995. Sediment transport processes in estuaries. In: PERILLO, G. M. E. (Ed.). **Geomorphology and sedimentology of estuaries**. New York: Elsevier, p.423-444.

ESCHRIQUE, S. A. 2007. *Hidroquímica do Fósforo no Estuário do Jaguaribe (CE).* 99 f. Dissertação de Mestrado, Instituto de Ciências do Mar. Universidade Federal do Ceará

ESCHRIQUE, S. A.; ALVES, B. G. R.; ELBERS, K. L.; MALUF, J. C. C.; PISETTA, M.; CHIOZZINI, V. G.;TORRES, J. L. R.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S., 2008 (a). **Dinâmica de nutrientes no complexo estuarino - lagunar de Cananéia e Iguape- SP**. Resumo. III CONGRESSO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA. CBO. p. 104.

ESCHRIQUE, S.A.; MARINS, R.V.; MOREIRA; M.O.P.; ALMEIDA; M.D.; 2008 (b). Hidrogeoquímica do fósforo no estuário do Jaguaribe (CE). *In*: Braga, E.S. (Org.) *Oceanografia e Mudanças Globais*, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 629-647.

ESTEVES, F.A. 1998. **Fundamentos da Limnologia**. Editora Interciência /FINEP - 2º ed. Rio de Janeiro: 602p.

FIGUEIREDO, J.A.; MUNIZ, K.; MACÊDO, S.J.;FLORES MONTES, M.J. & FEITOSA, F.A.N. 2006. Hidrologia e biomassa fitoplanctônican nas barras Orange e Catuama (canal de Santa Cruz), em Itamaracá-PE: variação nictemeral. **Arquivos de Ciências do Mar**, Fortaleza,v. 39, p. 5-17.

FILIPPELLI, G.M. 2008. The global phosphorus cycle: past, present, and future **Elements,** V.4, N. 2, p. 89-95**.**

FINZI, A. C.; AUSTIN, A. T; CLELAND, E. E.; FREY, S. D.; HOULTON, B. Z; WALLENSTEIN, M. D. 2011. Responses and feedbacks of coupled biogeochemical cycles to climate change: examples from terrestrial ecosystems. **Coupled Biogeochemical Cycles.** V. p. 61-67.

FOFONOFF, P.; MILARD, R.C.JR.,1983. Algorithms for computation of fundamental properties of seawater . Unesco **Tech. Pap. In Mar. Sci.**, V. 44, p. 53.

FOLLMI, K. B.1996. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. **Earth Sci. Rev**. V. 40, p. 55–124

FONSECA, A. 2004. *Variação sazonal e espacial das características hidroquímicas, dos fluxos de nutrientes e do metabolismo na interface água-sedimento da Lagoa da Conceição (SC, Brasil).* Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica). São Paulo. Instituto Oceanográfico .Universidade de São Paulo. 182p.

FOX, L. E.1989. A model for inorganic phosphate concentrations in river waters. **Geochim. Cosmochim. Acta.** V. 53, p. 417-428.

FRAGOSO JR., C.R.; FERREIRA, T.F.; MARQUES, D.M. 2009. **Modelagem Ecológica em Ecossistemas Aquáticos**. 1°ed. Oficina de Texto, 304p.

FREITAS, R.C.; BARCELLOS, R.L.; PISSETA, M.; RODRIGUES,M.; FURTADO,V.V.N. 2008. O canal do Valo Grande e o assoreamento no sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape estado de São Paulo, Brasil. *In*: Braga, E.S. (Org.) ***Oceanografia e Mudanças Globais***, Universidade de São Paulo, São Paulo p.771-784.

FREITAS, U; NIENCHESKI, L.F.H; ZARZUR, S.; MANZOLLI, R.P.; VIEIRA, J.P.P.; ROSA, L.C. 2008. Influência de um cultivo de camarão sobre o metabolismo bêntico e a qualidade da água. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. V.12, n.3, p.293–301.

FROELICH, P.N. 1988. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism. **Limnol. and Oceanogr**., V. 33, p.649-668.

FURTADO, J.S.; YAMANAKA, N.; OLIVEIRA, M.C. 1981. Percepção ambiental e quadro Referencial do Complexo “Valo Grande e Sistema Lagunar Cananéia–Iguape. Secretaria Da Agricultura Coordenadoria Da Pesquisa De Recursos Naturais. Texto. p. 11.

GAGO, J. ÁLVAREZ-SALGADO, X.A., NIETO-CID, M.; BRES, S.; PIEDRACOBA, S..2005.Continental inputs of C, N, P and Si species to the Ría de Vigo (NW Spain). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. V. 65, p.74-82

GAMEIRO, C.; ZWOLINSKI, J. BROTAS, V. 2011. Light control on phytoplankton production in a shallow and turbid estuarine system. **Hydrobiologia.** V. 669, p. 249–263

GAMEIRO, C. & V. BROTAS, 2010. Patterns of phytoplankton variability in the Tagus estuary (Portugal). **Estuaries and Coasts**. V. 33, p.311–323.

GARDNER, L.R.; KJERFVE, B. 2006. Tidal fluxes of nutrients and suspended sediments at the North Inlete Winyah Bay National Estuarine Research Reserve. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. V. 70, p. 682- 692.

GARNIER, J.; BILLEN, G.;NÉMERY, J.; SEBILO, M., 2010. Transformations of nutrients (N, P, Si) in the turbidity maximum zone of the Seine. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. V. 90, p. 129-141.

GEOBRÁS.1966 *Complexo Valo Grande-Mar Pequeno-Rio Ribeira de Iguape.* Relatório para o serviço do Vale do Ribeira-DAEE, São Paulo, 2vols.

GOLTERMAN, H.L. CLYMO, R.S. & OHNSTAD, M.A.M. 1978. **Methods for physical and chemical analisys of freshwater**. Oxford: Blackwell Scientific Publications. 213p.

GONZALEZ, J.-L.; THOUVENIN, B.; DANGE, C.; CHIFFOLEAU, J.-F.; BOUTIER, B.2006 Role of Particle Sortion Properties in the Behavior and Speciation os Trace Metals in Microtidal Estuaries: The Cadmiun Example. **Hdb Env Chem.** V. 5, p. 265-301.

GOUVEIA, D.; ROCHA, J.C.; OLIVEIRA, L.C.; MORAIS, L.C.; CAMPOS, V.;

FRACETO, L.F. ROSA, A.H. 2011. Caracterização estrutural das substâncias húmicas aquáticas extraídas dos rios Itapanhaú e Ribeira de Iguape. **Quim. Nova**, V. 34, N. 5, p. 753-758.

GRASSHOFF, K; EHRHRDT, M.; KREMLING, K. **Methods of seawater analysis**. 2ed. Verlag Chemie, Weinheim. 1983. 419p.

GRAY, J.S.; WU, R.S.; OR, Y.Y. 2002. Effects OD hypoxia and organic enrichment on the coastal marine environment. **Mar. Ecol. Progr. Ser**. V. 238: p.249-279.

HANSEN, D. V. & RATTRAY JR., M. 1966. New dimensions in estuarine classification. **Limnol. Oceanogr**.,V. 11, n.3, p.319-325.

HARRINSON, J.A.; BOUWMAN, A.F.; MAYORGA, E.; SEITZINGER, S. 2010. Magnitudes and sources of dissolved inorganic phosphorus inputs to surface fresh waters and the coastal zone: A new global model. **Global Biogeochemical Cycles,** V. 24, GB1003, doi:10.1029/2009 GB003590.

HARRISON, J. A.; SEITZINGER, S. P.; BOUWMAN A. F.; CARACO N. F.;BEUSEN A. H. W.; VÖRÖSMARTY C. J. 2005. Dissolved inorganic phosphorus export to the coastal zone: results from a spatially explicit, global model. **Global Biogeochemistry Cycle**. V.19**,** p.1-15, GB4S03, doi:10.1029/2004GB002357

HARTMANN, J.; LEVY, J.; KEMPE, S. 2010. Increasing dissolved silica trends in the Rhine River: an effect of recovery from high P loads? **Limnology**. V.12, n. 1, 63-73p.

HEAD, P.C. 1985. **Practical Estuarine Chemistry**. Cambridge UR: Cambridge University Press, 337 p.

HOWARTH, R .W., JENSEN H.S., MARINO R. AND POSTMA H. 1995. Transport and processing of P in near shore and oceanic waters. ***In***: TIESSEN H. (ed.), **Phosphorus in the Global Environment.** Wiley, SCOPE, UNEP, pp. 323-345.

HOWARTH, RH, JENSEN, HS, MARIANO, R ;POSTMA, H. 1995 Transport to and processing of P in near-shore and oceanic waters. In: Tiessen H (ed.) **Phosphorus in the Global Environment – Transfers, Cycles and Management,**.SCOPE 54. Chichester: Wile p. 321–345.

HUIJUN,H.; ZHIGANG, Y.; QINGZHENG,Y.; HONGTAO, C.; TIEZHU, M. 2010. The hydrological regime and particulate size control phosphorus form in the suspended solid fraction in the dammed Huanghe (Yellow River). **Hydrobiologia**. V. 638, p. 203–211

IDSO,S. B. ; GILBERT, R. G. 1974. On the universality of the Poole and Atkins Secchi disck-light extinction equation. **Journal of Applied Ecology**. V.11, n.1, p.399-401.

INGRAM, R. L. 1971. Sieve Analysis. *In*: CARVER, R.E. (ed.) **Procedures in Sedimentary Petrology**. Wiley Interscience. p. 9-69.

INMET, Instituto nacional de meteorologia. Disponível em: WWW.inmet.gov.br. Acessado em 11/01/2010.

JENSEN, H.S.; BENDIXEN, T.; ANDERSEN, F. O. 2006. Transformation of particle-bound phosphorus at the land–sea interface in a Danish estuary. **Water, Air, and Soil Pollution: Focus**, v. 6, p. 547–555

JORCIN, A. 2000. Physical and chemical characteristics of the sediment in the estuarine region of Cananéia (SP), Brazil. **Hydrobiologia.** v. 431, p. 59–67,

JORDAN, T. E.; DAVID, L.; MIKLAS, J.; WELLER, D.E. 1991. Nutrients and chlorophyll at the interface of a watershed and an estuary. **Limnology and Oceanography**. V.36, n. 2, p.251-267.

JORDAN, T.E.; CORNWELL, J.C.; BOYTON, W. R.; ANDERSON, J.T. 2008 Changes in phosphorus biogeochemistry along an estuarine salinity gradient: The iron conveyer belt **Limnol.and Oceanogr**., V.53, N.1,p. 172–184.

JORDAN, T.E.; CORNWELL, J.C.; BOYTON, W.R.; ANDERSON, J.T. 2008. Changes in phosphorus biogeochemistry along an estuarine salinity gradient: The iron conveyer belt**. Limnol. Oceanogr**., v. 53, n.1,p. 172–184

KATO, K. 1966. Geochemical studies on the mangrove region of Cananéia, Brazil.I.-Tidal variation of water properties. **Boletim do Instituto Oceanográfico**, São Paulo, V.15, p. 13-20.

KELDERMAN, P. 1989. Phosphorus cycles in estuaries and coastal seas Europe. In: TIESSEN, H. **Phosphorus cycle in terrestrial and aquatic ecosystem**- Regional workshop 1: Europe. p.305-317.

KENNEDY, V.S. 1984. **The estuary as a Filter**. Academic Press, London.p511.

KESSARKAR,P. M.; RAO, V. P.; SHYNU, R.; MEHRA, P.; VIEGAS, B.E. 2010 The Nature and Distribution of Particulate Matter in the Mandovi Estuary, Central West Coast of India. **Estuaries and Coast**. V.33, p. 30-44.

KJERFVE, B. 1987. Estuarine Geomorfology and Fisical Oceanographic. ***In:*** Day, Jr., J. W.,C.H.A.S. Hall., Kemp W.M.; Yáñez-Aranciba, A. (eds.) ***Estuarine Ecology***. New York, Wiley, p. 47-78.

KNOPPERS, B.A.; SOUZA, W.F.L.; SOUZA, M.F.L.; RODRIGUEZ, E. G.; LANDIM, E.F.C.V.; VIEIRA, A.R. 1996. In situ measurements of benthic primary production, respiration and nutrient fluxes in a hypersaline coastal lagoon of SE Brazil. **Rev. bras. oceanogr**., V.44,n.2, p.155-165.

KNOPPERS, B.A. ; SOUZA, W.F.L. De; EKAU, W.; FIGUEIREDO, A.G.; SOARES-GOMES, A. 2009. A interface terra-mar do Brasil. Pereira, RC & Soares-Gomes, A. (Orgs.). *Biologia Marinha*. Editora Interciência,Rio de Janeiro, 2ª edição,p. 529-553.

KRONVANG, B.; JEPPESEN, E.; CONLEY, D.J.; SONDERGAARD, M.; LARSEN, S.E., OVESEN, N.B.; CAERSTENSEN, J. 2005. Nutrient pressures and ecological responses to nutrient loading reductions in Danish streams, lakes, and coastal waters. Journal of Hydrology, V. 304, p.274–288.

KRÜGER, G.C.T.,CARVALHO, C.E.V DE; SUZUKI , M.S. 2006.Dissolved Nutrient, Chlorophyll a and DOC Dynamic Under Distinct Riverine Discharges and Tidal Cycles Regimes at the Paraíba do Sul River Estuary, R.J.,Journal of Coastal Research, V.39. p.724-730.

LA NIEVES, L. S. DE 2008. *Alterações na estrutura e funcionamento de um banco de Halodule Wrightii (Cymodoceaceae) durante um florescimento massivo de epífitas na baía de Paranaguá (Paraná, Brasil)* /Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Centro de Estudos do Mar, Programa de Pós-graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos. Defesa: Pontal do Paraná, 2008

LACERDA, L.D. 2006. A zona costeira: o domínio das interações Disponível em: **www.institutomilenioestuarios.com.br**. Acessado em 11 de maio de 2011.

LACERDA, L.D. 2007. Biogeoquímica do Antropoceno. **Oecol. Bras**., V. 11, N. 2, p. 297-301,

LARSSONEUR, C.; BOUYSSE, P. AND J. P. AUFRET. 1982. The Superficial Sedim

ents of the English Channel and its Western Approach. **Sedimentology**, V. 29, n. 6, p. 851-864.

LEBO, M. 1991 Particle-bound phosphorus along an urbanized coastal plain estuary. **Mar. Chem.** V. 34, p.225-246.

LEVIN, L. A.; BOESCH, D.F.; COVICH,A.; DAHM, C.; ERSÉUS, C. ; EWEL,K.C.;2001. The function of marine critical transition zones and the importance of sediment biodiversity. **Ecosystems**. V.4, p.430-451.

LIANG, T.-H.; ARA, K.; MIRANDA, L. B.; BÉRGAMO, A. L.; BERNARDES, M. 2003. On the variability of the chaetognath Sagitta friderici Ritter-Záhony at Cananéia Lagoon Estuarine system, São Paulo, Brazil. **Hydrobiologia** v.510, p. 91-102.

LIBES, S. 2009. **Introduction to marine biogeochemistry**. 2º ed., Academic Press. USA. p. 928.

LIMA, G. M. P. 2007. Caracterização sedimentológica e dos padrões de circulação e mistura do estuário do rio Jacuípe – Litoral Norte da Bahia. Dissertação de mestrado. UFBA. 149p.

LISS, P.S. 1976. Conservative and non-conservative behaviour of dissolved constituents during estuarine mixing. In: BURTON, J.D. AND LISS, P.S. (Eds.) **Estuarine Chemistry**. Academic Press Inc., New York. p. 93-130.

LOEFF, M.M. R V. D,. HELDER, F.B. V. E. W.; VRIES, R.T.P. DE 1981. Sediment water exchanges of nutrients and oxygen on tidal flats in the EMS-Dollard estuary .**Netherlands Journal of Sea Research**. V. 15, N 1, p. 113-129

LOPES JR., I. 2007. **Atlas geoquímico do Vale do Ribeira: geoquímica dos sedimentos ativos de corrente** / Idio Lopes Jr. 2. ed. rev. São Paulo: CPRM.

LORENZEN,C.J.; 1967. Determination of chlorophyll and pheopigments: Spectrophotometric equations. **Limnol. Oceanogr.** V.12, p.343-346

MACHADO, C.G. **Caracterização química do material particulado em suspensão e sedimentos superficiais na zona de máxima turbidez no**

eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá(CEP), PR, Brasil. Dissertação de Mestrado. Geologia ambiental. UFPR, P.81, 2007.

MACHADO, E.C.; KNOPPERS, B. 1988. Sediment oxygen consumption in organic-rich subtropical lagoon, Brazil. **The Science of Total Environment.** V. 75, p. 341-349.

MACKENZIE, F. T., VER; L. M.; LERMAN, A. 1998. Coupled biogeochemical cycles of carbon, nitrogen, phosphorus and sulfur in the land-ocean atmosphere system, ***in***: Asian Change in the Context of Global Climate Change, edited by J. N. Galloway. p.41-100.

MAHIQUES, M.M.; BURONE, L.; FIGUEIRA, R.C.L.; LAVANÉRE-WANDERLY, A.A. de O., CAPELLARI, B.; ROGACHESKI, C.E.; BARROSO, C.P.; SANTOS, L.A.S.; CORDERO, L.M.; CUSSIOLI, M.C. 2009. Anthropogenic influences in a lagoonal environment: a multiproxy approach at the Valo Grande mouth,Cananéia-Iguape system (SE Brazil) **Brazilian Journal Of Oceanography**, V.57,n.4, p 325-337.

MALLIN, M.A.; PAERL, H.W.; RUDEK, J.; BATES, P.W. 1993. Regulation of estuarine primary production by watershed rainfall and river flow. Mar. Ecol. Prog. Ser. V. 93, p.199-203.

MALUF, J.C.C. 2009. **Estudos dos metais traço (zinco, cádimio e chumbo) em duas regiões do complexo estuarino-lagunar Cananéia-Iguape (SP) sob diferentes pressões antrópicas.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. 140p.

MANLY, B.F.J. 1994. **Multivariate statistical methods: a primer**. 2nd ed., London, Chapman & Hall. p. 224.

MAPTOLAB. Banco de Dados. Laboratório de Marés e Processos Temporais Oceânicos. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. Disponível em<http://www.mares.io.usp.br.>. Acesso em 20 de janeiro de 2010.

MARLAND, G.; BODEN, T.A.; ANDRES, R.J. 2007. Global, regional, and national CO_2 emissions. ***In:*** Trends: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A.

MARQUES, M.N., COTRIM, M. B.; PIRES, M.A.F.; BELTRAME FILHO, O. 2007. Avaliação do impacto da agricultura em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo. Quím. Nova, v.30 n.5, P.

MAYER, L. M.; GLOSS, S.P. 1980. Buffering of silica and phosphate in a turbid river. Limnol. Oceanogr., V. 25, N.l, p.12-22

McCALLISTER, s. l.; BAUER, J. E.; DUCKLOW, H. W. & CANUEL, E. A. 2006. Sources of estuarine dissolved and particulate organic matter: A multi-tracer approach. **Organic Geochemistry**. v. 37, p.454-469.

MEYBECK, M. 1982. Carbon, nitrogen and phosphorus transport by world Rivers. **Amer. J. Sci.** V. 282, p. 401-450.

MEYBECK, M. 2003. Global analysis of river systems: from Earth system

controls to Anthopocene syndromes**. Phil. Trans. R. Soc. Lond**. V. 358, p. 1935-1955.

MILLIMAN, J.D.; MEADE, R.H. 1983. World-wide delivery of river sediments to the oceans. **Journal of Geology**, v. 91, p. 1-21.

MINUSSI, I.C. 1959. Propagação da onda de maré em torno da Ilha de Cananéia. **Contrções Inst. Oceanogr. Univ. S. Paulo., sér.Oceanogr. fís**., V.2, p.1-5.

MITSCH, W.J.; J.G. GOSSELINK. 2000. Wetlands, 3rd Ed. John Wiley & Sons, New York. p. 920..

MIYAO, S.Y.; NISHIHARA, L.; SARTI, C.C. 1986. Características físicas e químicas do Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape. **Bolm. Inst. Oceanogr**., São Paulo,V. 34, p.23-36

MIYAO,S.Y.; HARARI, J. 1989. Estudo preliminar da maré e das correntes de maré da região estuarina de Cananéia (25°S-48°W). **Bolm. Inst. Oceanogr**. V.37, n.2, p.107-123.

MIZERKOWSKI, B. D. 2007. **Modelo Comparativo do Estado Trófico Estuarino: Babitonga, Guaratuba, Laranjeiras e Cananéia**. Dissertação(Mestrado em Sistemas Costeiros e Oceânicos).UFPR. Pontal do Paraná.121p.

MONBET, P. 2004. Dissolved and particulate fluxes of copper through the Morlaix river estuary (Brittany, France): mass balance in a small estuary with strong agricultural catchment. **Marine Pollution Bulletin**. v. 48, p. 78-86

MONBET, P.; McKLEIVIE, I.D.; WORFOLD, P.J. 2009. Dissolved organic phosphorus speciation in the watersof the Tamar estuary (SW England). Geochimica et Cosmochimica Acta, V. 73, p.1027–1038.

MORAIS, J.M. F. 2008. O antropoceno: desafio da mudança global. **Revista Lusófona de humanidades e tecnologias**. N.11, p.15-25.

MORRIS, A.W.; BALE, A.J.; HOWLAND, J.M. 1981. Nutrient distributions in an estuary: Evidence of chemical precipitation of dissolved silicate and phosphate. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** .V. 12, N.2, P. 205-216

MOTA, S. ***Introdução à engenharia ambiental***. 3. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2003

NASCIMENTO JR, D.R. 2006. **Morfologia e sedimentologia ao longo do sistema praia-duna frontal de Ilha Comprida, SP**. Dissertação de Mestrado. Instituto de geociências. Universidade de São Paulo. 155p.

NIXON, S.W. 1987. Chesapeake Bay nutrient budgets — a reassessment. **Biogeochemistry**. V.4, p.77-90.

NIXON, S.W., 1996.The fate of nitrogen and phosphorus at the land–sea margin of the North Atlantic Ocean. **Biogeochemistry.** V. 35, p.141–180.

NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration (1999). BRICKER, S.B., C.G. CLEMENT, D.E. PIRHALLA, S.P. ORLANDO, AND D.R.G. FARROW. . National Estuarine Eutrophication **Assessment: Effects of**

Nutrient Enrichment in the Nation's Estuaries. National Ocean Service, Special Projects Office and the National Centers for Coastal Ocean Science. Silver Spring, MD:p. 71

NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration. 1996. **NOAA's Estuarine Eutrophication Survey.** Office of Ocean Resources Conservation and Assessment. Disponível em: http://seaserver.nos.noaa.gov. Acesso em: 10 de junho de 2009. p.55.

OCCHIPINTI, A. G.; MAGLIOCCA, A & TEIXEIRA, C.; 1961. Diurnal variation of phytoplankton production and solar radiation in coastal Waters off Cananéia. **Bolm Inst. oceanogr**., S Paulo,V. 11, n. 3, p.17-39.

PAULA, F.C.DE; LACERDA; L.D. DE,MARINS; R.V.; AGUIAR, J.E.; OVALLE,A.R.C.; FALCÃO FILHO, C.A.T. 2010. Emissões naturais e antrópicas de metais e nutrients para a bacia inferior do rio Contas, Bahia. **Quim.Nova**, v.33, n.1, p.70-75

PACINI N.; GÄCHTER, R. 1999. Speciation of Riverine Particulate Phosphorus during Rain Events. **Biogeochemistry,** V. 47, N. 1, p. 87-109.

PAGLIOSA, P.R.; FONSECA, A., BOSQUILHA, G.E.; BRAGA, E.S.; BARBOSA, F.A.R. 2005. Phosphorus dynamics in water and sediments in urbanized and non-urbanized rivers in Southern Brazil. **Marine Pollution Bulleti.** V. 50, p. 965–974

PERILLO G.M.E. 1995. Definitions and Geomorphologic Classification of Estuaries. ***In*: Geomorphology and Sedimentology of Estuaries**. Chapter 2. Developments in Sedimentology, 53, Elsevier Science.

PIELOU, E.C. 1984. **The interpretation of ecological data; a primer on classification and ordination**. New York, Wiley, 1984.

PISETTA, M. 2006. **Transporte de sedimentos por suspensão no sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape**. Dissertação de mestrado, Instituto Oceanográfico- USP, São Paulo, 176p.

PISETTA, M.; BARCELLOS, R.L; FURTADO, V.V. Circulação de material particulado em suspensão no Mar Pequeno – Sistema Cananéia-Iguape (SP). Resumo. 2011. V Simpósio Brasileiro de Oceanografia (SBO). 5p.

PLUS, M., DESLOUS-PAOLI, J.M., AUBY, I., DAGAULT, F. 2001. Factors influencing primary production of seagrass beds (*Zostera noltii* Hornem.) in the Thau lagoon (French Mediterranean coast). **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, V. 259, p. 63-84.

POOLE, H. H. & ATKINS, W.R.G.1929. Photo-electric measurements of submarine illumination through-out the year. **J.mar. boil. Ass. UK**. 1929, v. 16, p. 297-324.

PRASTKA, K.; SANDERS, R.; JICKELLS, T. 1998. Has the Role of Estuaries as Sources or Sinks of Dissolved Inorganic Phosphorus Changed Over Time? Results of a Kd Study. **Marine Pollution Bulletin**. V. 36, n. 9, p. 718-728.

RASHID. M. A. 1985. **Geochemistry of marine humic compounds**. New York. Springer-Verlag. 300p.

REDFIELD A.C., 1934. On the proportions of organic derivations in sea water and their relation to the composition of plankton. ***In***:James Johnstone Memorial Volume. (ed. R.J. Daniel). University Press of Liverpool, p. 177-192.

REIMANN, C. & CARITAT, P. 1998. **Chemical elements in the environment**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 398 p

RUTTENBERG, K. C. 2006. Phosphorus Cycle - Terrestrial Phosphorus Cycle, Transport of Phosphorus from Continents to the Ocean, The Marine Phosphorus Cycle Acessado em 10 de janeiro de 2011. Disponível em: **http://www.libraryindex.com/pages/3375/Phosphorus-Cycle.html**

RUTTENBERG, K. C. 2006. The global phosphorus cycle. ***In:*** SCHLESINGER, W.H. (Ed.). **Biogeochemistry: Treatise on Geochemistry**, 2006. V. 8, p.585-633

SAITO, R. T., FIGUEIRA, R.C.L.; TESSLER, M.G.; CUNHA, I.I.L. 2001. Geochronology of sediments in the Cananeia-Iguape estuary and in southern continental shelf of São Paulo State, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,** V. 250, N. 1. 109–115 p.

SARAIVA E.S.B.G. 2002. **Nitrogênio e fósforo totais dissolvidos e suas frações inorgânicas e orgânicas: considerações sobre a metodologia aplicada e estudo de caso em dois sistemas estuarinos do estado de São Paulo**. Tese de Livre Docência, Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico. 2002. 133 p.

SCHLESINGER, W.H. 1997. **Biogeochemistry: An analysis of global change**. 2nd ed. Academic Press, San Diego. 558 p.

SEITZINGER, S.P.; HARRINSON, J.A.;DUMONT, E.; BEUSEN,A.H.W.; BOUWMAN, A.F. . 2005. Sources and delivery of carbon, nitrogen, and phosphorus to the coastal zone: An overview of Global Nutrient Export from Watersheds (NEWS) models and their application. **Global Biogeochemical cycles**. V.19, GB4S01, doi:10.1029/2005GB002606.p.1-11.

SHUBEL, J. R.; CARTER, H. H. 1984.The estuary as a filter for fine-grained suspended sediment. In: KENNEDY, V. (Ed.). **The estuary as a filter**. New York: Academic Press, 1984. p. 81-105.

SILVA, J. F. Dados climatológicos de Cananéia e Ubatuba (Estado de São Paulo). Série de 1956 -1985. **Boletim Climatológico do Instituto Oceanográfico,** São Paulo, n. 6, p.1-21, 1989.

SLOMP C. P.; MALSCHAERT J. F. P.; VAN RAAPHORST W. 1998.The role of sorption in sediment–water exchange of phosphate in North Sea continental margin sediments. **Limnol. Oceanogr**.v. 43,P. 832– 846.

SMIL, V. 2000. Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences. **Annu. Rev. Energy Environ**. V. 25, p.53–88

SMITH, S.V.; SWANEV, D.P.; McMANUS, L.T.; BARTLEY, J.D.; SANDEI, P.T.; McLAUGHLIN, C.J. 2003. Humans, hydrology, and the distribution of inorganic nutrient loading to the ocean. **BioScience**. V. 53, N. 3, p. 235-245

SOUZA-PEREIRA, P.E.; CAMARGO, A.F.M. 2004. Efeito da salinidade e do esgoto orgânico sobre a comunidade zooplanctônica, com ênfase nos copépodes, do estuário do rio Itanhaém, Estado de São Paulo. **Acta Scientiarum. Biological Sciences,** v. 26, no. 1, p. 9-17

SPITERI, C. VAN CAPPELLEN, P.; REGNIER, P. Surface complexation effects on phosphate adsorption to ferric iron oxyhydroxides along pH and salinity gradients in estuaries and coastal aquifer**. Geochimica et Cosmochimica Acta.** V. 72 n.14, p.3431-3445

STERNER, R. W.; ELSER, J.J. 2002. **Ecological stoichiometry**. Princeton Univ. Press. p.584

STONE,M. 2004. Spatial distribution of particulate phosphorus forms in the Slave River Delta, Northwest Territories, Canada. Sediment Transfer through the Fluvial System (Proceedigs of a symposium held in Moscow.) August. A HS Publ. 288.

STRICKLAND, J. L. H.; PARSONS, T. R. A. 1968. Practical Handbook of Seawater Analysis. **Bull. Fish Res. Board Can**. V. 167, p. 341.

SUBRAMANIAN, V; VAITHIYANATHAN, P (1989): Physical Transport of Phosphorous, in rivers. In: Tiessen, H (ed.) **Phosphorus cycles in Terrestrial and Aquatic Ecosystem, Regional Workshop** 1: Europe SCOPE Vol., 283-295.

SUGUIO, K. 1973. **Introdução à sedimentologia**. Ed. Edgard Blucher, Edusp, São Paulo. p. 317.

SUGUIO, K. ; MARTIN, L.. 1978. Formações Quaternárias Marinhas do Litoral Paulista e Sul Fluminense. In: In**ternational Symposium on Coastal in the Quaternary,** São Paulo. Special Publication, n.1, 55p.

SUGUIO, K. & TESSLER, M.G. 1992. Depósitos quaternários da planície costeira de Cananéia-Iguape (SP). São Paulo, Universidade de São Paulo, (**Publicação Especial Instituto Oceanográfico, 9**) 33p.

TANNER, W.F. 1995. Environmental clastic granulometry. Florida Geological Survey, **Special Publication**, N. 40. 142p

TELEGINSKI, A. 1982. Aspectos históricos e fundiários do Vale do Ribeira e sua influência no desenvolvimento econômico da região. In: **Simpósio de Ecossistemas da Costa Brasileira III Serra Negra**,V. 1p.104-106

TESSLER, M. G. 1982. **Sedimentação atual na região Lagunar de Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo**. 170f., 2 Vols. Dissertação de Mestrado. Instituto de geociências da Universidade de São Paulo.

TESSLER, M. G. & FURTADO, V. V. 1984. Dinâmica de sedimentação das feições de assoreamento da região lagunar de Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo**. Bolm Inst. oceanogr.** V. 32, n.2, p.117-124.

TESSLER, M. G.; SOUZA, L. P.1998. Dinâmica sedimentar e feições identificadas na superfície de fundo do sistema Cananéia – Iguape, SP. **Revista Brasileira de Oceanografia**, v. 46, n. 1, p. 69-83.

TESSLER, M. G. 2001. *Taxas de sedimentação holocênica na plataforma continental sul do estado de São Paulo*. Tese de livre – docência. São Paulo. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo.155p.

TIESSEN H (ed.) 1995.Phosphorus in the Global Environment – Transfers, Cycles and Management. **SCOPE 54.** Chichester: Wiley.

TREGUER , P. & LE CORRE, P,. **Manuel d´analyses des sels nuttitifs dans l´eau de mer**. e2ème éd. Brest. Université de Bretagne Occidentale, 1975. p .110.

TUNDISI, J. G. 1969. **Produção primária "standing stock" e fracionamento do fitoplâncton na região lagunar de Cananéia** . Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, 130p.

TURNER, R. E.; RABALAIS, N.N.; JUSTIC,D.; DORTCH, Q. 2003. Global patterns of dissolved N, P and Si in large rivers, **Biogeochemistry**, V. 64, p.297– 317.

VENICE SYSTEM. 1958. Symposium on the classification of brackish Waters, Venice April 8-14, 1958. ***Archives Oceanography and Limnology***, V. 11, N. supplement, 1-248p.

VITOUSEK, P.M., ABER, J.D.; HOWART, R.W.; LIKENS, G.E.; MATSON,P.A.; SCHINDLER, D.W.; SCHLESINGER, W.H.; TILMAN, D.G. 1997. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. **Ecological Applications**. vol.7, p. 737-750.

WAINER, I. E. K. C.; COLOMBO, P. M. MIGUEL, A. J. Monitoramento climatológico para as bases norte e "Dr. João de Paiva Carvalho" do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. Relatório Técnico do Instituto Oceanográfico da USP, v.38 p.1-13, 1996.

WANG, Q; LI, Y. 2010. Phosphorus adsorption and desorption behavior on sediments of different origins. **J. Soils Sediments** V.10 p.1159-1173

WARNKEN, K. W.; GILL, G. A.; LEHMAN, R D.; DELLAPENNA, T M.; ALLISON, M. A. 2002. The effects of shrimp trawling on sediment oxygen demand and the release of trace metals and nutrients from estuarine sediments. **Estuarine Coastal and Shelf Science**. v.57, p.25-42,

WENTWORTH, C.K. 1922 .A scale of grade and class terms for clastic sediments. **Journal of Geology,** V. 30, p. 377-392

WHITE, L.D.; PORTERA, E.D.; LEWITUS, J.A. 2004. Spatial and temporal analyses of water quality and phytoplankton biomass in an urbanized versus a relatively pristine salt marsh estuary. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology,** V.298, p. 255– 273.

WORSFOLD, P. J;. MONBET , P; TAPPIN, A. D.; FITZSIMONS, M. F.;STILES, D. A.; MCKELVIE, I. D. Characterization and quantification of organic phosphorus and organic nitrogen components in aquatic systems: A Review. **Analytica Chimica Acta** V. 624, p.37–58.

WU, J.; BOYLE, E.; SUNDA, W.; WEN, L-S. 2001.Soluble and Colloidal Iron in the Oligotrophic North Atlantic and North Pacific. ***Science***.v. 293, p. 847-849.

YOGUI , G. T. SANTOS , M.C. DE O. MONTONE, R. C. (2003) Chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in marine tucuxi dolphins (Sotalia fluviatilis) from the Cananéia estuary, southeastern Brazil. **The Science of the Total Environment.** V. 312. 67–78p.

YUK, J.H. & AOKI, S.I. 2010. Estimation of phosphorus flux in a stratified estuary using a mass balance model. **Coastal Engineering Journal**, V. 52, N. 3, p. 195–213.

ZANZUR, S. 2007. **Regeneração bêntica de nutrientes e produção primária no estuário da Lagoa dos Patos. Tese** (Doutorado em Oceanografia Biológica). Fundação Universidade de Rio Grande. 218p.