GLÁUCIA BUENO BENEDETTI BERBEL

**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 apresentada ao Insituto
Oceanográfico da Universidade de
São Paulo como parte dos
requisitos para a obtenção do título
de Doutor em Ciências, área de
Oceanografia Química e Geológica.

Orientadora: Prof^a Dr^a Elisabete de
Santis Braga da Graça Saraiva

São Paulo

2008

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	4
1.1	A IMPORTÂNCIA DO ESTUÁRIO	1
1.2	A IMPORTÂNCIA DO FÓSFORO EM AMBIENTES COSTEÍROS	3
1.3	OS SEDIMENTOS ESTUARINOS E A IMPORTÂNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA	6
1.4	ESPECIAÇÃO DE FÓSFORO SEDIMENTAR	13
i.	<i>Fósforo ligado a óxidos-hidróxidos de ferro (P-Fe).....</i>	<i>14</i>
ii.	<i>Fósforo ligado à Apatita Autigênica – (P - CFAP)</i>	<i>16</i>
iii.	<i>Fósforo ligado à Fluorapatita – (P-FAP).....</i>	<i>17</i>
iv.	<i>Fósforo Orgânico - (P org)</i>	<i>17</i>
2	OBJETIVOS GERAIS	18
3	ÁREAS DE ESTUDO	19
3.1	PORÇÃO SUL DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE CANANÉIA-IGUAPE	19
3.2	SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS – SÃO VICENTE E BAÍA DE SANTOS	24
3.3	PLATAFORMA SUDESTE – ENTRE SANTOS (SP) E ILHA GRANDE (RJ).....	34
3.4	BAÍA DO ALMIRANTADO	38
4	MATERIAL E MÉTODOS	45
4.1	CLIMATOLOGIA	45
4.2	MARÉS	45
4.3	TRANSPARÊNCIA DA ÁGUA.....	45
4.4	TEMPERATURA DO AR E DA ÁGUA	45
4.5	AMOSTRAGEM DA ÁGUA	45
4.5.1	<i>Salinidade.....</i>	<i>46</i>
4.5.2	<i>Oxigênio dissolvido.....</i>	<i>46</i>
4.5.3	<i>Potencial hidrogeniônico (pH).....</i>	<i>46</i>
4.5.4	<i>Nutrientes, material em suspensão, matéria orgânica e pigmentos (clorofila a e feofitina)</i>	<i>46</i>
4.6	COLETA DE SEDIMENTOS	47
4.6.1	<i>Granulometria</i>	<i>48</i>
4.6.2	<i>Determinação dos teores de carbonatos.....</i>	<i>48</i>
4.6.3	<i>Tratamento das amostras para a determinação das especiações de fósforo, carbono orgânico e nitrogênio e enxofre totais.....</i>	<i>48</i>
4.6.4	<i>Análise dos parâmetros sedimentares</i>	<i>49</i>
4.7	VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA COM MATERIAIS CERTIFICADOS DE REFERÊNCIA MESS-3 E NIST 1646 A	55
4.7.1	<i>Limite de detecção.....</i>	<i>55</i>
4.7.2	<i>Limite de quantificação</i>	<i>56</i>
4.7.3	<i>Materiais certificados</i>	<i>56</i>
4.7.4	<i>Resultados para as especiações de P para o método SEDEX.....</i>	<i>58</i>
4.8	ANÁLISE ESTATÍSTICA E CONFECÇÃO DE MAPAS	64
5	CONCLUSÃO	65
6	PERSPECTIVAS PARA ESTUDOS FUTUROS.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Especiação química do Fe, P e S em diferentes períodos sazonais considerando a interface água/sedimento e às condições redox (modificado de Rozam <i>et al.</i> (2002)).	14
Figura 2: Esquema de hidroxilação do óxido de ferro III no ambiente aquático.	15
Figura 3: Esquema de adsorção de cátions e ânions nos óxidos de ferro III.	16
Figura 6: Vista para a cidade de Cananéia	21
Figura 7: Estação 6, no norte da Ilha de Cananéia	21
Figura 8: Localização das estações do sistema Estuarino Santos-São Vicente e Baía de Santos.	24
Figura 9: Pólo industrial de Cubatão, em frente à Cosipa (estação 1).	29
Figura 10: Presença de mangues próximos ao pólo industrial (estação 1).	29
Figura 11: Moradias em Vicente de Carvalho (estação 4)	29
Figura 12: Navios de grande porte	29
Figura 13: Interior do canal de São Vicente, na estação 11	30
Figura 14: Interior do canal de São Vicente com a Serra do Mar ao fundo, estação 12.	30
Figura 15: Área preservada – Parque do Xixová (estação 9), na parte oeste da Baía de Santos, no município de São Vicente.	30
Figura 16: Emissário submarino José Menino (estação 8)	30
Figura 17: Localização das estações da Plataforma Sudeste- Ilha Grande (RJ) e Santos (SP).	34
Figura 18: Praias da Baía do Almirantado-Estação Polonesa Henry Arctowski.	39
Figura 19: Perfil de uma pinguineira mostrando as fontes de fósforo	41
Figura 20 : Distribuição textural dos sedimentos superficiais da Baía do Almirantado	43
Figura 20 : Distribuição textural dos sedimentos superficiais da Baía do Almirantado	43
Figura 21: Localização das estações na Baía do Almirantado - Ilha do Geoge V, Antártica.	44
Figura 22: Esquema de preparo das amostras sedimentológicas para posteriores análises.	49
Figura 24: Esquema do método CDB – MAGIC (Huerta-Diaz <i>et al.</i> , 2005).	54
Figura 25: Gráfico de z “score” para o NIST 1646 a para metodologia de Aspila <i>et al.</i> (1976).	59
Figura 26: Gráfico de z “score” para o MESS - 3 a para metodologia de Aspila <i>et al.</i> (1976).	60
Figura 27: Porcentagem da especiação do P sedimentar no sedimento marinho certificado NIST 1646 a.	61
Figura 28: Valores de z “score” do NIST 1646 a para o SEDEX (Ruttenberg, 1992).	62
Figura 29: Porcentagem da especiação do P sedimentar no sedimento marinho certificado MESS-3.	63
Figura 30: Valores de z “score” do MESS - 3 para o SEDEX (Ruttenberg, 1992).	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Valores de fósforo inorgânico dissolvido (PID), nas regiões de Santos e Cananéia.	5
Tabela II: Razões elementares entre carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre e suas interpretações.....	7
Tabela III: Valores de K (coeficiente de adsorção) em diferentes substratos	11
Tabela VIII: Minerais encontrados em solos ornitogênicos na Antártica Marítima	42
Tabela IX: Limites de detecção e quantificação das diferentes especiações do fósforo	58
Tabela X: Eficiência da extração de P total pelo método de Aspila para o Estuarine Sediment (NIST 1646 a).....	58
Tabela XI: Eficiência da extração de P total pelo método de Aspila para o Marine Sediment (MESS -3).....	59
Tabela XII : Especiação de P sedimentar do sedimento estuarino NIST 1646 a.	60
Tabela XIII : Eficiência da extração da especiação P sedimentar do sedimento estuarino NIST 1646 a pelo método SEDEX.....	61
Tabela XIV: Especiação de P sedimentar do sedimento estuarino MESS 3.....	62
Tabela XV: Eficiência da extração da especiação P sedimentar do sedimento estuarino MESS 3 a pelo método SEDEX	63

Resumo

Este estudo tem como objetivo estudar o fósforo total e as especiações de fósforo nos sedimentos superficiais associados aos processos biogeoquímicos em dois sistemas estuarinos, na plataforma continental sudeste e na região polar antártica. Amostras de água de fundo foram coletadas em dois períodos sazonais (verão-inverno) nos estuários sob diferentes graus de impacto ambiental antrópico. A metodologia de extração das frações de (SEDEX) aplicada para obter as especiações químicas de fósforo foi testada com padrões certificados antes das análises. Os resultados foram reprodutivos e a eficiência da extração foi aceitável. As concentrações das espécies químicas de fósforo sedimentar nos dois estuários mostraram diferenças entre os setores seguindo as características granulométricas, influência da maré, condições redox das águas de fundo bem como, as ações antrópicas reveladas pelos dados quantitativos e qualitativos. Uma influência sazonal mínima foi observada. No caso da plataforma sudeste, altos valores de matéria orgânica foram observados em núcleos ao longo da plataforma, junto às estações externas das radiais de Santos e Ilha Grande mostrando uma diferenciação acompanhada pelas frações de fósforo orgânico e carbono orgânico. Nas demais radiais, altos valores de CaCO_3 foram observados nas estações mais externas. Na Baía do Almirantado as frações predominantes foram P mineral, P detrítico, P-ligado à apatita autigênica, sendo que a forma orgânica foi baixa e associada a baixos valores de carbono orgânico. A quantificação e distribuição das espécies de fósforo nos sedimentos constituem importante ferramenta para compreender o ciclo biogeoquímico do fósforo e dos demais nutrientes nos ecossistemas marinhos.

Palavras-chave: Fósforo sedimentar, especiação de fósforo sedimentar, CNS, características granulométricas, CaCO_3 , estuários, plataforma continental sudeste, região polar antártica.

Abstract

This work aims to study the total and chemical species of phosphorus in the surface sediments associated to the biogeochemical processes in two estuarine systems, the southeastern continental shelf and Antarctic polar region. Bottom water samples were collected in two seasonal periods (summer-winter) in the estuaries under different degrees of environmental anthropic impacts. The fraction extraction methodology (SEDEX) applied to obtain the chemical phosphorus species was tested in relation to the certified standards before analyses. The results were reproducible and the extraction efficiency was acceptable. The chemical species concentrations of sedimentary phosphorus in the two estuarine systems showed differences between sectors following the granulometric characteristics, tide influence, redox conditions of the bottom waters as well as anthropic actions revealed by quantitative and qualitative data. A minimum seasonal influence was observed. In the case of eastern continental shelf, high values of organic matter were found in nuclei distribution along the platform in the external stations of Santos and Ilha Grande radials showing a differentiation accompanied by organic phosphorus and C org., fractions. In the other radials high CaCO₃ values were observed in the external stations. In the Admiralty Bay the predominant fractions were detrital apatite and authigenic/biogenic apatite, being that organic form was low, linked to low values of organic carbon. The quantification and distribution of P species in the sediments constitute important tools to understand the P and the other nutrient biogeochemical cycles in the sea ecosystems.

Key-words: Sedimentary phosphorus, chemical species of sedimentary P, CNS, granulometric characteristics, CaCO₃, estuaries, continental shelf, polar Antarctic region.

1 INTRODUÇÃO

1.1 A importância do estuário

Estuários podem ser considerados locais onde os efeitos das atividades humanas em terra encontram condições naturais do sistema hídrico gerando interfaces de ação antrópica, cujos limites e extensão apresentam dinâmicas que devem ser intensamente estudadas (Braga, 1995). No Brasil, dentre as 25 regiões metropolitanas mais destacadas, 14 estão localizadas em estuários, onde se concentram as atividades portuárias e pólos petroquímicos (Diegues, 1987), contribuindo para a degradação desses ambientes.

Segundo a definição de Pritchard (1955), estuário é definido como “um corpo de água costeiro, perpendicular à linha de costa, semifechado com uma livre conexão com o mar aberto, dentro do qual a água do mar é mensuravelmente diluída pela água doce derivada da drenagem terrestre”.

Existem várias definições de estuário, sendo que, sob o ponto de vista ecológico, a definição apresentada por Perillo (1995) é interessante. O autor citado define estuário como um corpo de água costeiro semifechado que se estende até o limite efetivo da influência da maré; dentro dele, a água do mar é diluída significativamente com a água fluvial proveniente da drenagem continental, podendo sustentar espécies biológicas eurihalinas durante uma parte ou por todo o seu ciclo de vida.

O termo estuário é derivado do latim, que quer dizer “*aestuarium*” e significa maré, de forma que a definição *op. cit.* mostra a importância da maré. O estuário é um ecossistema dinâmico que tem como característica apresentar grande diversidade biológica e alta produção primária devido à grande disponibilidade natural em nutrientes nestes sistemas. O estuário não só provê recursos naturais diretos em termos comerciais como peixes e outros organismos do próprio local, como também serve de alojamento na fase juvenil de muitas espécies adultas oriundas da plataforma continental, economicamente importantes.

Os estuários possuem uma grande variedade de usos pelo homem, seja por atividades econômicas seja por lazer. A utilização intensa desses ambientes decorre da existência de um amplo leque de características propícias em um trecho de costa relativamente exíguo, o qual apresenta facilidade de construção de instalações portuárias, comunidade biológica abundante e diversificada, além da capacidade natural de renovação periódica de suas águas. A descarga da água doce, a entrada da água do mar, a disposição de esgotos domésticos e industriais no sistema, bem como, o

transporte de materiais associados aos sedimentos em suspensão atuam nos processos biogeoquímicos estuarinos desempenhando um papel importante ao desenvolvimento urbano, social e econômico. Conseqüentemente, ocorre a perda de várias características naturais do estuário, como a diminuição da qualidade da água.

Por serem considerados ambientes costeiros e de transição, os estuários recebem energia e material de ambos os sistemas (terrestre e marinho) (Aguiar, 2005). Tais características juntamente com as condições de abrigo favoreceram fortemente as atividades humanas econômicas, como construção de instalações portuárias (Miranda, 1984; Barcellos, 2005).

Atualmente, os estuários em todo o mundo estão seriamente comprometidos devido aos aportes antropogênicos. A demanda humana nos sistemas aquáticos e terrestres está aumentando globalmente e tem provavelmente excedido a capacidade regenerativa desde os anos 80. Segundo projeções, para o ano de 2025, 75% da população humana residirá em áreas costeiras (Bianchi, 2007).

As áreas costeiras e estuarinas são muito importantes do ponto de vista econômico (atividades pesqueiras, industriais e portuárias) e social. Conseqüentemente, essas atividades acarretam aportes de contaminantes, como metais traços, contaminantes hidrofóbicos orgânicos (HOCs, em inglês) e nutrientes ao sistema hídrico.

Os contaminantes orgânicos por serem lipofílicos apresentam facilidade para serem bioacumulados e sofrerem biomagnificação transferível para a cadeia trófica, podendo interferir nos ciclos biogeoquímicos dos nutrientes. Determinados metais traços atuam como micronutrientes (Fe, Co, Cu e Zn) e também apresentam importante papel nos ciclos biogeoquímicos dos macronutrientes (nitrogênio, fósforo e silício), porém quando presentes em concentrações altas acarretam efeitos tóxicos aos organismos.

Os metais traços são bastante afetados por condições ambientais como a presença de óxidos inorgânicos, pH e matéria orgânica. A presença de matéria orgânica muitas vezes contribui com decréscimo da toxidez dos metais traços diminuindo a concentração de espécies livres (Rashid, 1985). É conhecida a função das substâncias húmicas na remoção de espécies poluentes devido à capacidade de complexação e adsorção dos mesmos por essas grandes moléculas (Braga, 2002).

Outros elementos químicos que estão sendo introduzidos desde os anos 70 nas áreas costeiras compõem o grupo das terras raras (REEs – “*rare earth elements*”), utilizados como catalisadores “cracking” na indústria de petróleo. Esses catalisadores

têm em sua constituição a monazita (fosfatos de terras raras) e bastnasita. Porém, em locais onde ocorre grande atividade petrolífera, como em muitos estuários nos Estados Unidos, esperava-se que houvesse grandes teores de terras raras nos sedimentos. A ineficiência da remoção desses elementos para os sedimentos foi devido à alta complexação das REEs com os efluentes com altas concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD). Trabalho de Ravichandran (1995) demonstra que os REES são removidos da coluna d'água para o sedimento durante os processos de mistura. Porém, em altas concentrações de COD, os mecanismos de transporte são alterados (Sholkovitz, 1993). No caso de estuários brasileiros, no Sistema Estuarino Santos-São Vicente, além do pólo petroquímico, a introdução das terras raras pode ocorrer através das indústrias de fertilizantes, via fosfogesso armazenado a céu aberto, que será detalhado mais adiante.

Além dos contaminantes supracitados, há ainda os aportes de excesso de nutrientes nos sistemas estuarinos e costeiros, como nitrogênio e fósforo, provenientes das atividades agrícolas, industriais e de esgotos domésticos, intensificando o processo de eutrofização, contribuindo ao aumento de algas e de dinoflagelados produtores de toxinas, afetando seriamente a qualidade das águas, conseqüentemente a saúde humana, além de comprometer a biodiversidade do ambiente.

1.2 A importância do fósforo em ambientes costeiros

O elemento fósforo é essencial à formação da matéria orgânica pois integra estruturas importantes e participa da conversão de energia em todo o sistema biológico por meio das moléculas de ATP. O fósforo faz parte do grupo dos nutrientes essenciais à vida e possui um ciclo biogeoquímico que merece atenção em sistemas costeiros sob diferentes graus de impacto antrópico.

Na crosta terrestre, a abundância de fósforo é de 0,1 % do total dos elementos, sendo que 95% das formas minerais é representada pela apatita (Bianchi, 2007).

Nos sistemas aquáticos, o fósforo pode ser encontrado sob as formas dissolvida e particulada, sendo que forma inorgânica dissolvida de fosfato é a mais biodisponível e mais rapidamente assimilável para a construção da biomassa fitoplânctônica marinha.

A composição média da matéria orgânica marinha em átomos principais, considerando organismos do fito e zooplâncton segundo Redfield *et al.* (1963) é de $C_{106} N_{16} P$, sendo atualizada para $C_{106} N_{15} P$ por Goldman *et al.* (1979). Essa composição

mostra a importância da sua biodisponibilidade no sistema marinho. A dinâmica do fósforo passando pelas suas diversas especiações químicas nos sistemas aquáticos envolve vários processos que integram o seu ciclo biogeoquímico.

A disponibilidade do fósforo para o ambiente marinho é considerada um dos principais fatores controladores da produção primária tanto dos oceanos antigos quanto dos modernos. Há milhões de anos, a deficiência de nitrogênio era compensada pela fixação do N_2 vindo da atmosfera, e o conhecimento detalhado ciclo do P nos oceanos proporciona um melhor entendimento de sua biogeoquímica nos oceanos e na atmosfera em escalas do tempo geológico (Schenau *et al.*, 2005).

As fontes de fósforo para os ambientes estuarinos, costeiros e oceânicos ocorrem através dos processos de intemperismo das rochas e transporte por rios.

Os aportes de fósforo via atmosfera são considerados menos importantes para os sistemas costeiros, podendo adquirir maior importância em águas oceânicas oligotróficas onde o transporte eólico de partículas de origem terrestre possa alcançar. Esses aportes representam menos que 10% do total de fósforo nos oceanos.

Considerando as razões atômicas C:N:P propostas por Redfield *et al.* (1963) e Goldman *et al.* (1979), como 106:16:1 e 106:15:1 respectivamente, a equação de produção primária do fitoplâncton marinho e decomposição da matéria orgânica (1) é apresentada abaixo:

É importante observar que, no meio marinho, existem três espécies iônicas correspondentes às bases conjugadas do ácido ortofosfórico (H_3PO_4), sendo que a espécie predominante é a HPO_4^{2-} (87 %), sobre a PO_4^{3-} (12%) e a H_2PO_4^- (1%) (Kester & Pytkowicz, 1967; Strickland & Parsons, 1968).

Os ortofosfatos estão prontamente disponíveis para a assimilação pelo fitoplâncton, sendo também removidos da fase dissolvida por processos abióticos como pela precipitação química com alumínio, ferro e cálcio, este último formando a apatita.

Outra forma de fósforo inorgânico dissolvido é a de polifosfato que existe naturalmente como polímeros de fosfato, que se formam nas células do fitoplâncton e logo são utilizados por outros vegetais e bactérias. Os teores naturais de polifosfatos são muito baixos e não são detectados pelo método tradicional de azul de molibdênio (APHA, 1974). No entanto, seu excesso em águas estuarinas e costeiras são indicativos

de poluição (Strickland & Parsons, 1968), como encontrado no sistema Estuarino Santos/São Vicente por Bosquilha (2002). Em regiões pristinas, os valores baixos deveriam estar presentes, sendo que qualquer pequena alteração revela a atividade antrópica, como no caso observado na Baía do Almirantado, região antártica.

Tabela I: Valores de fósforo inorgânico dissolvido (PID), nas regiões de Santos e Cananéia.

Local	PID ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Referência
Sistema Estuarino Santos-São Vicente / Baía de Santos	0,29 – 21,27	Bosquilha (20020)
	0,46 – 14,54 (inverno-quadratura)	Aguiar & Braga (2007)
	0,23-19,17 (inverno – sizígia)	
	0,17 – 10,07 (verão- quadratura)	
	0,47-21,27 (verão – sizígia)	
Estuário de Cananéia e Baía de Trapandé	0,24 – 0,46 (Média 0,36) **	Braga (1995)
Santos - Canais Artificiais	0,00 - 12,00 *	Bosquilha (2002)
Sistema Estuarino Santos-São Vicente / Baía de Santos	0,00 - 12,78*	Bosquilha (2002)

* Na forma de polifosfatos ** Com Valo Grande fechado

Com relação às formas orgânicas de fósforo no meio marinho, sua fonte vem da adenosina trifosfato (ATP), fosfonucleotídeos, fosfolipídeos e muitos produtos de decomposição da matéria orgânica de fosfato diésteres e monoésteres e fosfonatos (Kolowith *et al.*, 2001).

As principais fontes de fósforo que sustentam a produção primária marinha são inorgânicas, mas existem diversas espécies que possuem capacidade de aproveitar tanto o N como o P sob a forma de pequenas moléculas orgânicas (Braga, 1989; Saraiva, 2002; Ruttemberg, 2005). Em situações em que ocorre deficiência de P, a atividade da enzima fosfatase alcalina (uma enzima que contém zinco em sua composição), pode ser ativada de forma a hidrolisar os ésteres fosfóricos dando suporte à produção primária (Kobayashi *et al.*, 1983). A ação destas fosfatases aumenta consideravelmente a disponibilidade interna de fósforo inorgânico, conforme nas observações de Jean *et al.* (2003) com o zooplâncton *Cypris larvae*. A bioquímica do fósforo também é importante na avaliação ambiental, pois existem estratégias orgânicas que permitem um maior aproveitamento do fósforo e nitrogênio disponíveis.

As principais fontes poluidoras que introduzem fósforo nos sistemas hídricos são constituídas por esgotos domésticos que possuem detergentes, dejetos humanos e fertilizantes no caso de áreas agrícolas. A grande degradação no Sistema Estuarino Santos-São Vicente é devido à descarga de esgotos domésticos e industriais. Os dados de Aguilar & Braga (2007) mostram forte contaminação por formas inorgânicas de fósforo no setor do Canal de Santos, enquanto as formas orgânicas predominam no setor

de São Vicente, sendo que o fósforo particulado em suspensão é a forma mais abundante nos dois setores. Os autores mostram ainda que a diluição do fósforo por processos físicos não é tão efetiva, sendo importante o processo de adsorção do fósforo ao material particulado e mínimo o efeito da remoção biológica de fósforo.

Segundo Boström *et al.* (1988), existem seis principais mecanismos nas quais ocorrem a transferência do fósforo da coluna d'água para o sedimento:

- ⇒ Sedimentação do fósforo detrítico proveniente da coluna d'água, como feldspato.
- ⇒ Adsorção ou precipitação de fósforo com compostos inorgânicos, como adsorvidos a óxidos-hidróxidos de ferro e manganês e associados a carbonatos e Ca-P.
- ⇒ Sedimentação do fósforo com matéria orgânica alóctone, como ácidos húmicos provenientes dos mangues, como o caso da área de estudo.
- ⇒ Retirada direta do fósforo da coluna d'água através da assimilação do fitoplâncton ou outro tipo de biota na superfície sedimentar.
- ⇒ Processos diagenéticos e transferência com a superfície sedimentar.

Por outro lado a liberação do fósforo pode ocorrer através dos seguintes processos:

- ⇒ Físico-químicos: como a desorção. Um exemplo é o mecanismo P-Fe dependente das condições redox e troca de íons entre ortofosfatos e OH^- com a alteração de pH do meio ou agentes quelantes.
- ⇒ Bioquímicos: processos de mineralização, em que a liberação do fósforo é decorrente da hidrólise das ligações fosfato-éster, resultante do metabolismo de células vivas e da autólise das células.

1.3 Os sedimentos estuarinos e a importância da matéria orgânica

Os sedimentos representam um compartimento relevante no sistema aquático, pois refletem os processos que ocorrem na coluna d'água. Além disso, os sedimentos possuem uma participação ativa nos ciclos biogeoquímicos dos nutrientes e de elementos traços, atuando na remobilização, retenção e na biodisponibilidade dos mesmos, nos processos de oxidação da matéria orgânica e nos processos de adsorção.

Os sedimentos apresentam também uma dinâmica resultante de ações de ondas e correntes promovendo a ressuspensão e transporte do material particulado (Lick, 1986; Ziegler *et al.*, 1988). Cada vez mais os sedimentos são usados na avaliação da qualidade dos ecossistemas aquáticos, pois constituem uma matriz capaz de estocar nutrientes e outros contaminantes (compostos orgânicos e metais), disponibilizando-os por meio dos processos biogeoquímicos para a biota e/ou coluna d'água, registrando também os processos que ocorrem em um sistema através dos anos.

A determinação química dos componentes dos sedimentos é de extrema importância para o reconhecimento de sinais tóxicos no ambiente e combinada com as características geológicas resultam em excelente parâmetro para o diagnóstico ambiental.

O estudo dos componentes da matéria orgânica sedimentar, como carbono, enxofre, nitrogênio e fósforo podem evidenciar as condições redox e a origem dos aportes de matéria orgânica (continentais ou marinhos), conforme a tabela II:

Tabela II: Razões elementares entre carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre e suas interpretações.

RAZÃO	Origem da matéria orgânica	Referências
C/N	4-7 – organismos fitoplanctônicos	Bordoviskiy, 1965
	8 -12 – mistura de material planctônico e plantas terrestres	
	> 20 – aporte continental	Meyers, 1997
C/P	7 - 80 – atividade bacteriana	Ruttenberg & Goñi, 1997
	80 - 300 – origem marinha ou mista	
	300 – 1300 - tecidos vegetais moles	
	> 1300 – tecidos vegetais duros	
	550 – bentos marinho	Atkinson & Smith, 1983.
C/S	sedimentos marinhos	
	< 2,80 – ambiente com tendência a redutor	Stein, 1991
	> 2,80 – ambiente com tendência a oxidante	
C/S	Sedimentos estuarinos tropicais – de acordo com a influência da salina da água de fundo.	
	1,5 - 4,0 – águas marinhas	
	4 -11 – água salobra com influência marinha	Wolfe <i>et al.</i> 1995
	11-17- água salobra com influência de água doce	
	> 17 – água doce	

De um modo geral, os sedimentos são compostos por partículas inconsolidadas que variam muito em composição química, tamanho de partícula, origem, taxa de sedimentação e distribuição geográfica e podem ser classificados, segundo Liebes, (2003) como:

Sedimentos litogênicos: são aqueles que derivam do intemperismo de rochas continentais transportadas para os oceanos através dos rios, glaciares e vento.

Sedimentos autigênicos: são aqueles formados pela precipitação dos solutos a partir da água do mar, como os oxi-hidróxidos de ferro e alumínio. Os organismos marinhos podem auxiliar na precipitação de muitos desses minerais, de forma indireta. Um exemplo é constituição carbonática das carapaças.

Sedimentos biogênicos: são denominados na literatura como sedimentos bioclásticos, que por sua vez são constituídos de fragmentos de conchas produzidos pelos organismos. Entre os minerais encontram-se o calcáreo, o silicato e o fosfato, originalmente utilizados por organismos marinhos na síntese de componentes estruturais como conchas, ossos e exoesqueletos. Os grupos de organismos que possuem fosfatos na estrutura de suas carapaças são os braquiópodes, equinodermas e decápodes (Schulz & Zabel, 1999).

Os sedimentos costeiros originam-se por processos de intemperismo. Esses processos são iniciados por processos físicos que quebram a rocha-mãe em pequenos fragmentos, de tal modo que a área superficial é aumentada, ocorrendo em seguida o intemperismo químico, o qual é iniciado pela hidratação da superfície da rocha-mãe e varia conforme o tipo de rocha. Esses processos representam as maiores fontes de P para os rios, que, por sua vez, atuam como os maiores aportes desse elemento para oceano, via estuários, onde ocorrem as maiores transformações químicas e biológicas. Há a conversão do fósforo indisponível dos sedimentos para o ortofosfato solúvel, antes de ser enviado aos oceanos. Por exemplo, a concentração de P é baixa em granitos (0,13-0,27%), alta em folhelhos (0,15 – 0,40%) e mais alta em basaltos (0,40 a 0,80%) (Liebes, 2003).

A compreensão de algumas reações químicas que ocorrem no intemperismo relacionado ao fósforo é importante para o conhecimento das principais formas de fósforo disponíveis nos sistemas costeiros. As reações químicas de intemperismo podem classificadas em:

a) *Produtos solúveis:*

Hidroxiapatita

Calcita

Quartzo

Hidroxiapatita

b) Mistura de produtos sólidos e solúveis :

Fluorapatita

Dolomita

c) Reações de oxi-redução

Pirita

Galena

Em um sistema hídrico, o material em suspensão entra em contato com águas de diferentes salinidades e diferentes composições. A água salina proveniente dos movimentos de maré na enchente influencia as propriedades físico-químicas do material em suspensão, que particularmente atuam nos constituintes coloidais e compostos húmicos. A força iônica da água doce é baixa e as as reações químicas ocorrem lentamente sob sua influência. Devido à similaridade de cargas observadas nas argilo-minerais e nos compostos húmicos, a interação entre os dois é mínima em condições de salinidade muito baixa. À medida que as águas salinas entram no estuário, a interação é intensificada devido à presença dos eletrólitos. As moléculas orgânicas e inorgânicas se

atraem, aumentando assim a importância das forças de van der Waals e, em consequência, os compostos húmicos reagem com as argilas. Íons polivalentes, como ferro e alumínio, desempenham um papel eficaz na ligação das moléculas orgânicas e inorgânicas. Os íons divalentes, como cálcio e magnésio (constituintes maiores), presentes em grandes concentrações nas águas salinas, também desempenham um importante papel na adsorção da matéria orgânica nas argilas formando complexos conhecidos como organo-argilas. À medida em que os processos de adsorção aumentam, o tamanho dos complexos organo-argilas também cresce. Consequentemente favorece-se o processo de floculação, levando à sedimentação das partículas orgânicas e inorgânicas.

O processo de floculação não se restringe às argilas e seus complexos orgânicos, mas também atinge os complexos organo-metálicos solúveis formados a partir de compostos húmicos e, ainda, grande parte dos íons metálicos podem também flocular quando encontram águas salinas (Rashid, 1985).

Os minerais encontrados nos sedimentos marinhos são diversos, entre eles estão os carbonatos, sulfatos, sulfetos, óxidos, hidróxidos e fosfatos. Os componentes iônicos dos minerais podem ser afetados por compostos orgânicos devido à competição entre os ânions minerais e os compostos orgânicos, evitando, assim, a formação de precipitados inorgânicos. Em relação ao fósforo, os compostos húmicos podem adsorver consideráveis quantidades de fósforo pela complexação e quelação envolvendo íons como ferro, alumínio, cobre, cálcio e outros íons metálicos (Levesque & Schinitzer, 1967). Nissebaum (1979) mostrou que o fósforo constitui de 0,1 a 0,2% nos compostos húmicos e nos compostos fúlvicos de 0,4 a 0,8%.

Nos estuários, a concentração de íon fosfato pode ser controlada por processos de adsorção e desorção entre as partículas. Segundo Krom & Berner (1980), o processo de adsorção é de grande importância no controle da concentração de P dissolvido. Segundo os autores (*op. cit*), em seus experimentos de laboratório, o processo de desorção é rápido, sendo menor que 10 minutos, e o processo de adsorção é mais lento, dependendo do substrato no qual o fósforo irá se adsorver. Em geral, a adsorção em sedimentos óxicos é maior do que em sedimentos anóxicos.

Na tabela III, estão listados os substratos e os diferentes coeficientes de adsorção (K) do íon fosfato:

Tabela III: Valores de K (coeficiente de adsorção) em diferentes substratos.

Substrato	Condição redox	K
Óxido de ferro (goetita)	Óxica	3000
Ilita	“	250
Kaolinita	“	20
CaCO ₃ (sintético)	“	20
Calcita	“	10
Aragonita	“	175
Solos	“	15-70
Sedimento estuarino	Óxica	50
Sedimento estuarino	Anóxica	1

O fosfato tem forte tendência a se adsorver em carbonato de cálcio e esta afirmação tem sido usada para explicar por que sedimentos carbonáticos apresentam baixas concentrações de fosfato nas águas intersticiais (Cole *et al.*, 1953; de Kanel & Morse, 1978).

As argilas, sob condições óxicas, apresentam grande capacidade de adsorção de fósforo na ordem de 250 vezes. Por outro lado, Olsen & Watanabe (1957) concluíram que a natureza da argilo-mineral presente no solo parece ser menos importante no controle da adsorção do fosfato do que a área superficial da mesma e do grau de intemperismo.

Outro processo paralelo dos descritos acima ocorre quando a matéria orgânica dissolvida (particularmente as substâncias húmicas) se acumula nas águas intesticiais dos sedimentos marinhos anóxicos, sendo adsorvida sobre a superfície das argilo-minerais. Em consequência, pode inibir a adsorção dos fosfatos devido à competição (Krom & Berner, 1980).

Com relação aos carbonatos, eles estão presentes em abundância nas águas salinas. Os minerais carbonáticos presentes nos sedimentos são a dolomita, calcita e aragonita, compondo assim 99% dos carbonatos presentes, possuindo uma natureza autigênica. Apesar das águas salinas serem supersaturadas em carbonatos de cálcio, seria de se esperar uma grande frequência na precipitação de carbonatos. No meio marinho, ao contrário das considerações teóricas, isso não acontece. Um importante fator que pode interferir na precipitação do carbonato de cálcio é a matéria orgânica dissolvida, pois apesar de sua supersaturação, os carbonatos não precipitam facilmente

na presença de grande quantidade de matéria orgânica dissolvida. Esse fenômeno não está associado a uma molécula orgânica específica e sim a uma grande variedade de compostos orgânicos, que vão desde ácidos orgânicos simples até compostos húmicos. Os compostos orgânicos excretados pelos organismos apresentam a mesma propriedade.

O mecanismo se baseia no seqüestro dos íons cálcio pelas moléculas orgânicas, competindo com íons carbonatos. Sabe-se que moléculas orgânicas como malatos, citratos e piruvatos, entre outras, formam complexos com íons cálcio e reduzem a taxa da precipitação dos íons carbonatos. O mesmo efeito ocorre com os óxidos e hidróxidos, sendo que a presença de compostos húmicos e ácidos orgânicos de baixa massa molecular retardam a formação da hematita (α - Fe_2O_3), da goetita (α - Fe-OOH) e dos hidróxidos de alumínio, pois os compostos húmicos reagem com os íons Fe, Al, Ca, Mg e outros de natureza similar (Fischer & Schwertmann, 1975; Kwong & Huang, 1975). Os ácidos húmicos provenientes de áreas estuarinas apresentam uma predominância de aromáticos, contendo mais policíclicos e polifenólicos. A ligação dos íons provenientes dos ácidos húmicos terrestres com os metais é feita através do ácido carboxílico e de outros grupos oxigenados do polímero húmico (Liebes, 2000).

Contudo, alguns experimentos de laboratório indicam que os ácidos húmicos e fúlvicos podem inibir a formação de sulfetos metálicos (Rashid & Leonard, 1973). Nesses experimentos, observou-se que em condições favoráveis para a formação de sulfetos metálicos, a reação não ocorre quando há presença de ácidos húmicos, pois essas moléculas orgânicas reagem com os metais competindo com o sulfeto. Fenômenos de desorção, adsorção, complexação de íons (fosfato e metálicos) por ácidos húmicos e condições redox ocorrem concomitantemente dificultando as interpretações em sistemas estuarinos.

Os processos biológicos influenciam na ciclagem biogeoquímica do fósforo combinados com processos geoquímicos como adsorção-desorção e precipitação-dissolução. A preferência por um destes processos depende de fatores físicos como tempo de residência, taxa de fluxo, estratificação da coluna de água (de Jonge *et al.*, 2002). O mecanismo de “tamponamento” do fósforo é conhecido por manter sua concentração próxima de valores constantes, atuando como um reservatório de P para a produção primária (Smill, 2000). Pagliosa *et al.* (2005) mostram em estudos, em vários sistemas estuarinos costeiros em Santa Catarina, que o P tem tendência a ser removido em sistemas poluídos e liberado em sistemas não poluídos.

1.4 Especiação de fósforo sedimentar

O fósforo pode ser encontrado na matriz sedimentar nas formas ligadas ao cálcio, ferro e alumínio e em espécies orgânicas ou ainda adsorvido a superfícies minerais.

A liberação de fósforo nos sedimentos estuarinos pode variar espacialmente e temporalmente (Ruttenberg, 2005). Um fator importante que controla a liberação de fósforo dos sedimentos, de maneira indireta, é a temperatura. Em muitos sistemas temperados, a regeneração do fósforo sedimentar ocorre via processos de decomposição microbiana, os quais são intensos nos meses de verão. Por outro lado, a liberação do fósforo diminui com o aumento da salinidade, devido aos processos de floculação, que resultam na adsorção do P nas partículas, sejam inorgânicas (óxidos-hidróxidos de ferro) como orgânicas (compostos fúlvicos e húmicos). A maré também atua na variação espaço-temporal da concentração do fósforo, porém seus mecanismos ainda são pouco conhecidos.

Para entender a deposição e a diagênese do fósforo nos sedimentos é necessário identificar, separar e quantificar as várias fases do reservatório do P sedimentar, o que torna-se difícil devido à baixa concentração das frações e da pequena quantidade de sedimentos com granulometria fina de muitos sedimentos marinhos.

Existem métodos de separação do P sedimentar via direta, como a técnica da difração por raio X. Este método requer que a concentração de fósforo seja maior que 1% em relação à massa total de sedimento, o que não se aplica a sedimentos marinhos, pois dificilmente chega a 1% (Ruttenberg, 1992), salvo em casos muito excepcionais de sedimentos oriundos de regiões de ressurgência, atingindo valores de $3700 \mu\text{mol.g}^{-1}$, ou 11 % de P (w/w), como a margem do Peru, considerada fosfogênica (Filippelli, 1996).

A técnica para a determinação da especiação do P foi inicialmente utilizada no estudo de solos, como visto nos trabalhos de Chang *et al.* (1957), seguido para estudo de lagos de Lucotte e d'Angelian (1985) e Williams *et al.* (1976). Nos anos 90, Ruttenberg (1992) propôs uma metodologia específica para sedimentos marinhos, sendo utilizada em diversos trabalhos, como em Vink *et al.* (1997), Slomp *et al.* (2004), Andrieux & Aminot (1997), Fang *et al.* (2007), Monbet *et al.* (2007), Dias (2006), que serão detalhados mais adiante.

Além disso, termodinamicamente o P-Fe(OOH) é mais estável que o Fe(OOH) e consequentemente a redução do ferro se torna mais difícil. Em seus experimentos, só liberação do fósforo ligado a Fe(OOH) ocorre somente se aproximadamente 75% ou mais do Fe(OOH) for convertido a FeS. O fato dos sedimentos serem escuros não indica a ocorrência total de FeS. O sedimentos que apresentam 20% de FeS e 80% Fe(OOH) é tão escura quanto um que contém FeS puro.

Na teoria, o FeS e Fe(OOH) não poderiam coexistir, sendo que a reação termodinâmica:

Em sedimentos, essas duas formas de compostos de ferro podem coexistir. Além disso, a liberação do fósforo pode ser limitada pela formação de minerais autigênicos como a vivianita ($\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$) (Golterman, 2001).

Em relação aos efeitos do pH, alguns resultados preliminares mostram que o aumento de pH levou à liberação do P adsorvido ao complexo de ferro devido à competição com os íons OH^- . As propriedades do óxido de ferro no sedimento desempenham um importante papel, tanto na retenção quanto na liberação do fósforo sedimentar para o meio aquático, seja em águas oriundas de rios, seja em estuários e em oceanos. Os óxidos-hidróxidos de ferro têm uma alta afinidade para a adsorção de ânions e cátions dependendo das condições ambientais. A adsorção sobre os óxidos de ferro é causada pela hidroxilação da superfície do mineral (Superf-OH). Dependendo do pH do ambiente aquático, a protonação e a desprotonação ocorre da seguinte forma:

FIGURA 2: ESQUEMA DE HIDROXILAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO III NO AMBIENTE AQUÁTICO.

A complexação de cátions provoca a liberação do H^+ (Fig. 3), enquanto os ânions, no caso do fosfato, competem com os grupos hidroxilas. A adsorção é fortemente dependente do pH. Conseqüentemente, os ânions são preferencialmente adsorvidos em pH mais baixo, enquanto que os cátions, em pH mais alto (Schulz & Zabel, 1999).

FIGURA 3: ESQUEMA DE ADSORÇÃO DE CÁTIOS E ÂNIOS NOS ÓXIDOS DE FERRO III.

ii. Fósforo ligado à Apatita Autigênica – (P - CFAP)

A formação da hidroxiapatita e da fluorapatita, sólidos mais estáveis, ocorre sob condições aeróbicas, pH 6-9 e com concentração de cálcio de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (Spivakov, 1999).

O mineral carbonato fluorapatita, denominado também de francolita, é encontrado em sedimentos oriundos de baixas latitudes (Martin, 1970) e a solubilidade da francolita é afetada drasticamente pela presença de zircônio e de terras raras na substituição do cálcio.

Na categoria de apatita autigênica estão incluídos os esqueletos e dentes de peixes, que é a hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$). O mineral carbonato fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2,6(\text{CO}_3)_{0,4}\text{F}$) é precipitado da solução intersticial. Como visto anteriormente, o CaCO_3 apresenta alta capacidade de adsorção de fosfato.

Existem dúvidas sobre o aporte de CFAP, se ocorre através dos rios e quanto é realmente removido da água do mar segundo Ruttenberg (2005). As apatitas apresentam propriedades muito interessantes no que se diz respeito à substituição do íon cálcio por um outro elemento, de mesma carga e mesmo tamanho, sendo eles o cádmio, terras raras, urânio e tório. A causa é o tamanho do raio iônico desses elementos, muito

próximos aos do íon cálcio. Como exemplo, o estado de valência de U^{4+} é comum em ambientes redutores apresentando raio iônico de 0,099 nm, substituindo o cálcio na estrutura da rocha fosfática, enquanto o U^{6+} pode ser absorvido como íon uranila (UO_2^{2+}) nas superfícies dos cristais (Santos, 2002). O tório existe em um único estado de oxidação, Th^{4+} , podendo substituir o cálcio na estrutura de minérios fosfáticos, devido à similaridade dos raios iônicos envolvidos e cargas, que são de 0,102 nm e 0,016 nm para o Th e Ca respectivamente. (*op.cit.*).

iii. Fósforo ligado à Fluorapatita – (P-FAP)

A fluorapatita de origem ígnea e metamórfica no sistema aquático é levada por correntes para o meio marinho onde é incorporada aos sedimentos. Nos estudos feitos por Ruttenberg (1992), a P- FAP representa as menores frações em relação ao P total. Apatita ígnea e metamórfica ocorre como grânulos e é comum em minerais pesados encontrados nas areias e nos siltes dos sedimentos relativamente não trabalhados. Estudos recentes mostram que P-FAP, dependendo do ambiente estudado, pode ser predominante na composição do P total, atingindo valores acima de 70 %, segundo os estudos de Fang *et al.* (2007).

iv. Fósforo Orgânico - (P org)

O fósforo orgânico faz parte da estrutura do ATP, DNA, RNA, fosfolipídeos, fosfoproteínas, fosfatases, entre outros componentes orgânicos já mencionados anteriormente. Foi observada, em Atkinson e Smith (1993), a proporção da razão atômica de CNP como 550:30:1 na composição do bentos marinho. Em alguns casos, o fósforo orgânico sedimentar foi encontrado também na forma de compostos de ésteres e diésteres de ortofostato (oriundos de lipídeos), mas a maioria das amostras de sedimentos continham pequena fração de compostos na forma de fosfonatos (Fig. 4). Nos fosfanatos, o fósforo está ligado diretamente ao carbono e essa ligação é resistente à hidrólise ácida, básica e ao ataque bacteriano, constituindo parte do P refratário (Vink *et al.*, 1997).

Figura 4: Formas de fósforo orgânico dissolvido e sedimentar no meio marinho.

2 Objetivos Gerais

- Estudar a distribuição do fósforo e de suas especiações químicas em sedimentos costeiros e na plataforma continental, considerando também um sistema remoto (região antártica).
- Adequar os procedimentos metodológicos à rotina de análise exigida para obtenção dos dados de sistemas tão diversos. Implementar a rotina analítica da extração sequencial de P (segundo Ruttenberg, 1992).
- Avaliar o grau de influência terrestre, marinha e antrópica no conteúdo e especiações de P nos diversos sistemas estudados.
- Avaliar as variações do conteúdo em matéria orgânica e as possíveis correlações com o conteúdo em P no sedimento, tanto em termos totais como fracionado.
- Utilizar relações C/P e C/N para caracterizar a origem de matéria orgânica, em pontos selecionados.
- Avaliar as diferentes distribuições considerando conteúdo e especiação de P nas diversas regiões observando o grau de influência antrópica e/ou preservação ambiental.

3 Áreas de Estudo

As coletas da água de fundo e dos sedimentos nas regiões de Santos e Cananéia foram realizadas no âmbito do Projeto MOBIO – Matéria orgânica na avaliação de impacto ambiental no meio marinho - bioquímica, biogeoquímica, bioacumulação e biotoxinas (FAPESP n. 2005/50769-2).

As coletas de sedimentos da Plataforma Continental Sudeste (entre Ilha Grande e Santos) foram realizadas a bordo do Navio Oceanográfico Professor W. Besnard, pertencente ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo no âmbito do Projeto DEPROAS (IOUSP, CNPq e FINEP).

As coletas realizadas na Baía do Almirantado ocorreram junto ao Projeto HIDROGEOQUIMBA - Hidrogeoquímica da Baía do Almirantado (PROANTAR/CNPq/MCT proc. 55-0349/2002-2).

3.1 Porção Sul do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (Ilha de Cananéia)

As coletas da água de fundo e dos sedimentos foram realizadas em duas campanhas no período sazonal de verão e inverno (fevereiro e agosto de 2006), a bordo das embarcações Velliger e Albacora pertencentes ao Instituto Oceanográfico da USP, através do Projeto MOBIO. Cada ponto foi georeferenciado com o auxílio do GPS da marca Magellan.

A região de estudo pertence à subunidade sul do litoral paulista, sendo composta pelos municípios de Iguape, Ilha Comprida e Cananéia, onde se encontra o Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape. A área é reconhecida pela Unesco como parte da Reserva da Biosfera, devido à sua importância enquanto meio ambiente natural e de culturas tradicionais (CETESB, 2007).

A porção sul do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape situa-se à sudoeste do estado de São Paulo, na divisa com o Paraná, entre as latitudes 24° 53,888 e 25° 04,441 S e as longitudes 47° 50,355 e 47° 58,832 W, abaixo do Trópico de Capricórnio.

A Ilha de Cananéia é uma das três ilhas localizadas na porção sul do sistema, a qual abriga a cidade de Cananéia. Em Cananéia foram escolhidas 14 estações (Fig. 5), tanto para a água de fundo quanto para sedimentos, sendo subdivida em:

- Mar de Cubatão - estações de 10 a 13
- Mar de Cananéia - estações de 1 a 6
- Baía de Trapandé - estações de 7 a 9

Figura 5: Localização dos pontos amostrados na porção Sul do Sistema Esuarino-Lagunar de Cananéia.

O clima da região caracteriza-se por ser subtropical úmido com médias anuais de temperaturas superiores a 21°C e índices pluviométricos acima de 2000 mm anuais, sendo fevereiro/março os meses mais chuvosos, e o mês mais seco, agosto (DAEE, 2006). A vegetação é bem conservada, caracterizando-se por extensas áreas de manguezais bem estruturados, cerca de 200 Km² (SUDELPA, 1987). No sul da região, no município de Cananéia, há a presença de áreas de Mata Atlântica com densa vegetação de planície e encosta.

Os três corpos de água que delimitam a Ilha de Cananéia são:

- ⇒ Baía de Trapandé (entre a Ilha de Cananéia e a Ilha do Cardoso)
- ⇒ Mar de Cubatão (entre a Ilha de Cananéia e o continente)
- ⇒ Mar de Cananéia (entre a Ilha de Cananéia e Ilha Comprida).

A Baía de Trapandé possui um canal que liga a Barra de Cananéia ao Mar de Cubatão e apresenta largura de até 3 Km, com profundidade de máxima 12 metros. O Mar de Cubatão tem uma largura mais estreita, sendo que ao norte possui profundidades baixas menores que 6 metros e ao sul profundidades de aproximadamente de 10 metros. Os canais Mar de Cananéia apresentam profundidades máximas de 10 metros (Barcellos, 2005).

**[GURA 6: VISTA PARA A
CIDADE DE CANANÉIA**

**[GURA 7: ESTAÇÃO 6, NO
NORTE DA ILHA DE
CANANÉIA**

A Ilha de Cananéia sofre influência de dois importantes aportes de água doce: ao norte recebe a descarga do Rio Ribeira do Iguape e, ao sudoeste, drenada por uma pequena bacia hidrográfica composta pelos rios Taquari/Carapara, das Minas/Mandira, Itapitangui e Iriaiaia-Açu, os quais contribuem, de acordo com Bérghamo (2000), com aportes de água doce de $99,8 \text{ m}^3/\text{s}$ em março, e $5,8 \text{ m}^3/\text{s}$ em agosto, com média anual de $47,24 \text{ m}^3/\text{s}$ (Barcellos, 2005).

Essa influência do Rio Ribeira de Iguape, principalmente no Mar de Cananéia e Mar de Cubatão, aumentou significativamente com a reabertura do Valo Grande em 1995 (Barcellos, *op.cit.*). O Valo Grande é um canal artificial que liga diretamente o Rio Ribeira do Iguape com o Mar Pequeno e foi construído entre 1827-1852, com o objetivo de facilitar o transporte da produção de arroz durante o auge de seu ciclo econômico. Porém, a construção desse canal acarretou prejuízos econômicos e ambientais, alterando as propriedades físico-químicas das águas, como a salinidade, afetando a pesca. Inicialmente esse canal tinha 4 m de largura e 2 m de profundidade. Devido aos fatores de resistividade do material que compunha o leito e as margens, o canal já apresentava 100 m de largura e 10 m de profundidade no final do século XIX (GEOBRÁS, 1966). Em 1978, o Valo foi fechado. Os valores de salinidade nessa época oscilavam entre 0-22 para mínimos e entre 14-32 para máximos. Após o fechamento, os intervalos de salinidades mínimas saltaram de 16-30 e as máximas de 26-34 (DAEE, 1989; Barcellos, 2005). Em 1983 houve o rompimento do Valo devido às fortes enchentes e posteriormente reconstruído. Os principais cursos de água doce que atuaram com aportes ao sistema norte durante o fechamento do Valo Grande na Ilha de Cananéia eram os pequenos rios situados à sudoeste descritos anteriormente. Em janeiro de 1995,

em decorrência da alta pluviosidade no verão, o Valo Grande foi reaberto e permanecendo assim até os dias atuais (Barcellos, 2005).

Tabela IV: Vazão média mensal do rio Ribeira do Iguape, nos meses de verão considerando o Valo Grande fechado (1979-1994) e aberto (1996-2004) (DAEE, 2006).

Vazão média mensal (m ³ /s)	1979-1994 média dos anos	1996-2000 média dos anos
Janeiro	509,71	833,99
Fevereiro	579,64	894,97
Março	560,55	846,46

O Rio Ribeira do Iguape constitui um importante aporte de nitrogênio e fósforo para a região, principalmente nos períodos de chuvas, representando um importante fator para o aumento da produção primária da região (Aidar, 1980). A região de estudo é classificada como eutrófica, mesmo quando o Valo Grande estava fechado, segundo os estudos de Braga (1995).

Braga (*op.cit*) apresenta informações de salinidade, nutrientes principais (nitrato, nitrito, fosfato) e pigmentos fitoplanctônicos obtidos em 1992 na Baía de Trapandé, quando o Valo Grande estava fechado, e os trabalhos de Aguiar (2005) e Perretti (2006) obtiveram dados abióticos e bióticos já com o aberto. Apesar das concentrações de nutrientes dissolvidos terem sido menores em 1995 em relação aos valores mais recentes, a região foi classificada como eutrófica.

As rochas de Cananéia são constituídas principalmente de rochas metamórficas vinculada ao grupo Açungui, de idade Pré-Cambriana, compondo-se basicamente de rochas metamórficas (filitos, micaxistos e gnaisses). Há a presença de outros tipos de rochas, tais como quartizitos, anfíbolitos, diabásios e calcioxistos (IPT, 1981). A planície costeira de Cananéia-Iguape é coberta em geral por sedimentos arenosos marinhos holocênicos e pleistocênicos extremamente homogêneos e muito bem selecionados. Segundo Kutner (1963) e Bonetti-Filho (1995), as características sedimentológicas dos sedimentos de superfície da porção sul do complexo estuarino-lagunar são, de modo geral, granulometricamente homogêneas, com predominância de areias finas e muito finas. Tessler (1982) e Barcellos (2005) apresentam a granulometria dos sedimentos do Complexo Estuarino-Lagunar Cananéia-Iguape como predominantemente arenosa.

Considerando os sedimentos superficiais do sistema, as características sedimentológicas foram alteradas com a reabertura do Valo Grande, de acordo com Barcellos (2005). Um exemplo dessa modificação ocorreu com a correlação entre o carbonato biodetrítico e carbono orgânico, bastante diferenciada em duas amostragens quando o Valo Grande estava fechado (Tessler, 1982) e atualmente aberto (Barcellos, 2005). Segundo Tessler (*op.cit.*), o carbono orgânico apresentou correlação significativa com carbonato biodetrítico, indicando a natureza marinha da matéria orgânica. Após a reabertura do Valo Grande, Barcellos (2005) não encontrou essa correlação devido ao fato dos aportes de sedimentos terrígenos limitarem a influência marinha na região. Além disso, nos testemunhos amostrados em diversos pontos do sistema estuarino por Duleba (1997) e Teles (1997), observou-se que no topo havia uma tendência da diminuição da granulometria associada a um aumento na quantidade de fragmentos vegetais, diminuição da influência marinha, refletida pelos baixos conteúdos de carbonatos biodetríticos e nas altas taxas de sedimentação no norte do Mar de Cananéia de $0,98 \text{ cm. ano}^{-1}$ (Saito *et al.*, 2001).

Atualmente, os aportes de sedimentos de maior granulometria ficam restritos às áreas estuarinas e desembocaduras de pequenos rios na região que deságuam na área lagunar. Há um significativo aporte de material fino em suspensão por meio dos rios que drenam as serras localizadas na porção sul do complexo estuarino e principalmente ao longo do Valo Grande, que se intensifica no período de chuvas torrenciais que ocorrem principalmente no verão.

O desenvolvimento econômico na região Riberira do Iguape foi bastante irregular alternando entre períodos de crescimento e estagnação. As épocas de grande prosperidade ocorreram nos séculos XVII através da mineração de ouro. Em 1700, iniciou-se um novo ciclo econômico com a construção naval, cultivo de mandioca e arroz. O arroz tornou-se o ciclo econômico mais importante da região, sendo que o produto tinha reconhecimento internacional e que entrou em decadência no início do século XX, após as consequências da construção do Valo Grande (Fernandes, 1994; Carvalho, 2001).

Atualmente, as atividades econômicas de Cananéia restringem-se à pesca, agropecuária, turismo, pequenas indústrias e extrativista. A atividade pesqueira é a mais significativa, pois 72% da população se dedica a essa atividade. Em seguida a atividade agropecuária ocupa a segunda posição da atividade econômica, com 40% da população.

As pequenas indústrias e o turismo ocupam 26% da mão-de-obra e em menor escala, a atividade extrativista emprega 4% da população (SUDELPA, 1987). O turismo na região de Cananéia – Iguape tem aumentado significativamente devido à superlotação das praias da Baixada Santista e pelo fato da região de estudo apresentar maior preservação ambiental.

3.2 Sistema Estuarino de Santos – São Vicente e Baía de Santos

O Estado de São Paulo é cortado pelo Trópico de Capricórnio encontrando-se numa área de transição entre os climas tropicais úmidos de altitude, com estação seca bem definida, e os subtropicais, sempre úmidos pela intensa ação das frentes frias do Sul. Conseqüentemente essa alternância faz com que haja períodos de chuvas intensas no verão (novembro até março/abril) e períodos mais secos nos demais meses (CESTESB, 2007).

FIGURA 8: LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES DO SISTEMA ESTUARINO SANTOS-SÃO VICENTE E BAÍA DE SANTOS.

O litoral paulista possui cerca de 883 Km de extensão de linha de costa, abrangendo um total de 16 municípios, sendo a área total de 7,759 Km², agrupados em 3 subunidades, tanto nos aspectos sociais, físicos e ambientais. A área de estudo situa-se no estuário de Santos-São Vicente e Baía de Santos que pertencem à subunidade da Baixada Santista. Na Baixada Santista, devido ao relevo da Serra do Mar, a presença de chuvas intensas nos períodos mais secos é constante, pois a umidade formada sobre o oceano ao se encaminhar para o continente encontra uma barreira de serras que impede

sua passagem. Esse comportamento associado ao relevo e a essas instabilidades da massa de ar ocasiona precipitações na vertente leste da Serra do Mar e na planície litorânea (CETESB, 2007).

O clima da Baixada Santista apresenta duas classificações de acordo com o sistema internacional de Köppen (Oliveira *et al.*, 2007):

a) **AF** = classificado como tropical úmido, sem estação seca, sendo a temperatura da média do mês mais quente superior a 18°C, sendo que essa classificação domina todo o litoral do Estado de São Paulo.

b) **CFA** = clima mesotérmico, sendo que a temperatura do mês mais quente é superior a 22°C, apresentando no mês mais seco, índice pluviométrico superior a 30 mm.

A circulação atmosférica da região de estudo é dominada pela brisa marítima local, pela massa de ar Tropical Atlântica e Polar Antártica. A circulação atmosférica apresenta dois fluxos de ventos: nordeste período noturno e sudeste, diurno.

A pluviosidade anual é elevada, variando entre 2000 e 2500 mm (CETESB, 2000), sendo que a estação chuvosa no verão é influenciada pela entrada da massa de ar Polar Antártica que se encontra com as massas de ar Tropical Atlântica de ar quente. Esse encontro gera uma instabilidade atmosférica que, associada ao relevo escarpado da Serra do Mar, favorece a ocorrência de chuvas torrenciais no verão (Carvalho & Riedel, 2005). No inverno, as velocidades dos ventos atingem seus valores máximos entre 13 e 15 horas e decrescem após 19 horas. Esse comportamento é de grande importância para a dispersão dos poluentes atmosféricos provenientes do pólo industrial.

A região de estudo situa-se numa zona de transição entre o Litoral Norte, com planície muito estreita, e o Litoral Sul (CETESB, 2007). No que se refere à classificação geomorfológica, a Baixada Santista e a Baía de Santos pertencem ao domínio da Província Costeira (Almeida, 1964; IPT, 1981) que se subdivide nas subzonas: Serra do Mar e Baixada Litorânea.

Na região da Serra do Mar, os vales em forma de “V” condicionam a drenagem na região e são exportadores dos materiais terrígenos que adentram a planície costeira.

A região é extremamente complexa no que se refere a condicionantes naturais (topografia, hidrologia, circulação) e antropogênicos (econômicos, industriais e sociais) que se interagem, resultando impactos ambientais severos.

As rochas formadoras do solo da Baixada Santista são principalmente granitos, gnaisses e xistos (de menor importância na constituição). Existem três tipos de material

sedimentar na região: sedimentos lamosos, arenosos e dos vales aluviais (mistura de sedimentos finos e grossos (Siqueira, 2003).

A presença de manguezais é significativa, pois entre Santos e Bertioga concentram-se as maiores áreas de manguezais do litoral do estado de São Paulo, representando 43% da costa paulista. Segundo o relatório da CETESB (2001), entre 1958 e 1989, 44% dos manguezais originalmente existentes na Baixada Santista encontravam-se degradados, 16 % aterrados para as ocupações urbana e industrial e apenas 40 % em bom estado de conservação, sendo a maioria concentrada na região de Bertioga.

A hidrologia do sistema Estuarino Santos-São Vicente é caracterizada por duas saídas: a do canal de Paranapuã (São Vicente) e de Piaçaguera (Santos e Guarujá), apresentando um fluxo direcional em direção à Baía, o que influencia nos aportes de nutrientes e/ou poluentes oriundos do pólo industrial e das moradias sem saneamento básico, localizadas sobretudo no setor de São Vicente.

O estuário é classificado como parcialmente misturado. A maré é semidiurna e propaga-se simultaneamente pelos dois canais encontrando-se no rio Casqueiro. O estuário de São Vicente, entre o Canal dos Barreiros e Mar Pequeno, é classificado como verticalmente homogêneo (Ponçano, 1985) e no Canal do Porto como parcialmente misturado ou de cunha salina (Harari *et al.*, 1990). Em situações em que as correntes são mais intensas ou de pouca vazão fluvial, pode ocorrer uma circulação estuarina do parcialmente misturado ou até mesmo verticalmente homogêneo (Bonetti, 2000).

Segundo Saraiva (2002), a circulação termohalina no sistema varia de acordo com as marés de sizígia (MS) e quadratura (MQ) tanto no inverno quanto no verão, conforme listado na tabela abaixo:

Tabela V: Circulação termohalina em diferentes regimes de maré no sistema Estuarino Santos-São Vicente.

Local	Inverno		Verão	
	MS	MQ	MS	MQ
Canal do Porto	Estratificação salina Temperaturas próximas		Estratificação halina é menos acentuada	Estratificação halina mais acentuada
Canal de São Vicente	Mais homogênea tanto na salinidade quanto na	Maior homogeneidade térmica, porém a salinidade apresenta ampla variação	Variação térmica mais evidente	Temperatura mais homogênea e ampla variação na salinidade

	temperatura			
Baía de Santos	Não há estratificação termo halina nas duas marés		Estratificação térmica mais acentuada que a halina	

Portanto, há diferenças no formato da coluna de água devido às diferenças sazonais e espaciais. Com relação à circulação e transporte de sedimentos no estuário e na Baía de Santos, no alto estuário (próximo a Cubatão), as águas dos rios vindos da Serra do Mar entram no estuário, principalmente na região do Canal do Porto, provocando um fluxo unidirecional que se propaga em direção à Baía. Os rios Cubatão, Mogi, Perequê, Quilombo e Jurubatuba são responsáveis pela carga líquida e de sólidos em suspensão.

Devido a esses fluxos, os mangues que circundam o estuário retêm grande parte do material transportado por tração, e a carga em suspensão de material siltico-argilosa é liberada para os canais. A área do médio estuário, no entanto, apresenta duas influências: a da maré, proveniente da Baía de Santos, e do fluxo unidirecional acima citado, sendo que esse contato acarreta uma zona de quebra de energia do transporte do sistema. Devido à dinâmica presente no alto e médio estuário, de baixa energia, os sedimentos são predominantemente siltico-argilosos. Na Baía de Santos, a movimentação dos sedimentos é comandada pela movimentação horária das correntes. A formação sedimentar da Baía de Santos origina-se da intrusão de águas oceânicas que transportam os sedimentos oriundos da plataforma continental adjacente e das águas vindas do estuário. A área localizada a oeste da Baía é dominada por correntes de maré e correntes costeiras que adentram de sudoeste para nordeste da Baía, sendo que o ramo dessas correntes penetram na Baía junto à Ponta do Itaipu atingindo a porção mais interna da Baía, na direção das praias de São Vicente e Santos. A movimentação a leste da baía é predominantemente unidirecional, ou seja, resultante das correntes que se propagam ao longo das praias com as correntes fluviais, canalizadas pelo estuário (Fúlfaro & Ponçano, 1976; Fukumoto, 2003).

A partir das imagens de satélites geradas pelo LANDSAT-5 (Bonetti-Filho, 1996), há um transporte preferencial de material em suspensão a partir do estuário de Santos, na forma de pluma, a partir da desembocadura do Canal do Porto. A intensidade desse fluxo estuarino é possivelmente responsável pela maior turbidez da porção ocidental da Baía de Santos e do padrão diferenciado de sedimentação existente entre os setores oeste e leste da Baía (Bonetti, 2000; Fúlvoro & Ponçano, 1976).

As concentrações e a composição do material em suspensão transportado apresentam-se qualitativamente variáveis ao longo da série temporal. O estudo quantitativo realizado pela EPUSP (1966) indicou que as marés vazantes são as que proporcionam um transporte mais efetivo de sólidos em suspensão, na ordem de 220 toneladas.h⁻¹ na maré de sizígia e entre 30 e 80 toneladas.h⁻¹ na quadratura. Na porção final do Estuário de Santos e a oeste da Baía de Santos predominaram os sedimentos inorgânicos sendo que, os compostos húmicos e fúlvicos dissolvidos ocorreram preferencialmente no Canal de Piaçaguera e em menor escala ao longo do Canal de São Vicente, havendo semelhanças entre os padrões dispersão de nutrientes dissolvidos, conforme os estudos de Braga *et al.* (2000) e Aguiar (2005). Conseqüentemente, o transporte preferencial das águas estuarinas do Canal de Piaçaguera até o Canal do Porto e depois para a Baía tem como resultado comprometimento da qualidade das águas na região (Bonetti, 2000).

Há predominância de sedimentos lamosos nas porções centrais e leste da Baía, que recebem influência do estuário devido ao transporte como material em suspensão, que acarretam aportes de contaminates da coluna d'água e dos sedimentos vindos do estuário, dos municípios vizinhos e dos canais artificiais quando abertos, que serão detalhados mais adiante. Este fluxo é direcionado para a Ponta da Manduba, na qual é defletido para a ilha da Moela.

Além dessa problemática, os lençóis freáticos estão situados a profundidades menores que 2 metros, sendo bastante susceptível a introdução de poluentes, podendo interferir na qualidade da água na ilha e das praias (Siqueira, 2003).

Como a Baixada Santista é uma das mais dinâmicas regiões do Estado, foi criada em 1996 a Região Metropolitana da Baixada Santista, através da Lei Complementar nº 815/961, e em 1998, a Agência Metropolitana da Baixada Santista, através da Lei Complementar Estadual nº 853/98, tendo como meta promover a integração, organização, planejamento e execução de funções públicas de interesse da Baixada Santista (CETESB, 2007). No Canal do Porto, as fontes poluidoras são provenientes das atividades portuárias, através do intenso tráfego de embarcações de diversos portes e dos efluentes provenientes do pólo industrial de Cubatão.

[GURA 9: PÓLO INDUSTRIAL DE CUBATÃO, EM FRENTE À COSIPA (ESTAÇÃO 1)]

[GURA 10: PRESENÇA DE MANGUES RÓXIMOS AO PÓLO INDUSTRIAL (ESTAÇÃO 1)]

[GURA 11: MORADIAS EM VICENTE DE CARVALHO (ESTAÇÃO 4)]

[GURA 12: NAVIOS DE GRANDE PORTE
atracados (estação 5)

O Canal de São Vicente apresenta o mesmo problema em relação à presença de palafitas sem saneamento básico, próximas às áreas de manguezais ocorrendo despejos de esgoto *in natura*. Adicionalmente havia a presença do aterro sanitário, onde eram depositados lixos doméstico, industrial, hospitalar e comercial dispostos a céu aberto, proporcionando acúmulos de substâncias tóxicas, somados à baixa dinâmica do local, que dificulta a dispersão dos poluentes gerados. O aterro foi desativado, porém ainda no solo resta toda a carga de poluentes que pode ainda repercutir no estuário (Braga, *com. pess.*).

**[GURA 13: INTERIOR DO
CANAL DE SÃO VICENTE,
NA ESTAÇÃO 11**

**[GURA 14: INTERIOR DO
CANAL DE SÃO VICENTE
COM A SERRA DO MAR
AO FUNDO, ESTAÇÃO 12.**

Na Baía, as fontes de poluição estão associadas às atividades turísticas, ao emissário submarino de esgoto José Menino (ESE), com vazão de $7\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ e aos nove canais artificiais, além dos poluentes oriundos do Canal do Porto. No início do século XX, o engenheiro sanitaria Saturnino Brito construiu nove canais artificiais com o objetivo de separar as águas de rios e córregos dos esgotos e escoar as águas pluviais para o mar, pois havia alagamentos na cidade nos períodos de chuva. Contudo, com o crescimento da cidade (população local e flutuante), a função desses canais desviou-se de seu objetivo inicial e se tornou mais uma fonte poluidora das praias, graças a ligações irregulares de saídas de esgoto. Porém, mais recentemente a prefeitura fez uma fiscalização e construiu uma rede de esgoto paralela, mas algumas ligações clandestinas ainda permanecem (Bosquilha, 2002).

**[GURA 15: ÁREA PRESERVADA
– PARQUE DO XIXOVÁ
(ESTAÇÃO 9), NA PARTE
OESTE DA BAÍA DE
SANTOS, NO MUNICÍPIO
DE SÃO VICENTE.**

**[GURA 16: EMISSÁRIO
SUBMARINO JOSÉ
MENINO (ESTAÇÃO 8)**

O aumento da população flutuante, que duplica nos períodos de veraneio, e a demanda para o tratamento do esgoto aumentam em relação a outros períodos do ano. Apesar de que, segundo CETESB (2007), atualmente Santos e São Vicente pertencem a municípios que apresentam menores estimativas de aumento de população flutuante,

pois seu processo de urbanização se consolidou. Novas áreas passaram a receber um aumento significativo dessa população flutuante como é o caso de Praia Grande.

Com relação ao tratamento de esgoto, a cidade de Santos apresenta o maior percentual de coleta em relação aos outros municípios do litoral de São Paulo e não é o caso da cidade de São Vicente. Por outro lado, a eficiência estimada de uma EPC (Estação de Pré-Condicionamento) é de 20%, a carga orgânica remanescente que é lançada no mar através do emissário é elevada, portanto não é suficiente para que o todo o percentual de esgoto tratado seja lançado no emissário.

Conseqüentemente a carga orgânica é bastante alta, como apresentado na tabelas VI e VII para a cidade de Santos e São Vicente (CETESB, 2007; Fundação SEADE, 2006 e em www.sabesp.sp.gov.br):

TABELA VI: Carga orgânica da cidade de Santos *

População	425.667 habitantes (2006)
População urbana	422.272 habitantes (2005)
% de tratamento de esgoto coletado	100%
Carga orgânica potencial em Kg DBO/dia	22.803
Carga orgânica removida em Kg DBO/dia	4.469
Carga orgânica remanescente em Kg DBO/dia:	18.333

Tabela VII: Carga orgânica da cidade de São Vicente **

População	323.434 habitantes (2006)
População urbana	320.235 habitantes (2005)
% de tratamento de esgoto coletado	100%
Carga orgânica potencial em Kg DBO/dia	17.293
Carga orgânica removida em Kg DBO/dia	9.494
Carga orgânica remanescente em Kg DBO/dia:	7.799

* Santos - 1 EPC (Estação de Pré Condicionamento) e 1 Emissário submarino

** São Vicente – 1 ETE (Estação de Tratamento de Esgoto –Lodo ativado)

Fonte: CETESB, 2007.

As tabelas VII e VIII mostram que a coleta de esgotos domésticos é insuficiente para atender a demanda da população, não somente nos municípios do Sistema Estuarino Santos-São Vicente. A mesma situação se repete em todos os municípios do litoral paulista.

Conseqüentemente, acarreta-se maior volume escoado para o emissário, contribuindo para o aumento de material em suspensão, diminuição do oxigênio dissolvido, pela oxidação da matéria orgânica e do aumento significativo de nutrientes

nas regiões próximas ao emissário, localizado na parte central da Baía, onde a dispersão está comprometida pela localização, que dista 4 Km do mar aberto. Adicionalmente, no verão, os índices pluviométricos são altos e as comportas dos canais artificiais devem ser abertas, o que influi na qualidade das águas próximas aos canais.

Com relação à ação antropogênica na área de estudo, no século XIX, Santos teve seu desenvolvimento em função das atividades portuárias, às quais se intensificaram com o aumento da importação e exportação, sobretudo em meados do mesmo século, com o auge da cultura do café no interior do Estado de São Paulo. Em 1866, inaugura-se Estrada de Ferro Santos-Jundiaí, que estabeleceu a primeira ligação férrea da capital com o litoral. Em 1922, Washington Luís deu início à construção do Caminho do Mar, primeira ligação rodoviária entre Santos-São Paulo. Em 1926, inaugura a primeira usina hidroelétrica, a Henry Borden, que impulsionou o processo de industrialização. Em 1947, a Via Anchieta foi inaugurada, o que ocasionou o aumento do fluxo turístico na Baixada. A presença de ferrovias, rodovias e o aumento da demanda portuária com as exportações deram subsídios para a construção do Pólo Industrial de Cubatão, sendo o pioneiro no Brasil, na década de 50, por estar estrategicamente localizado próximo ao porto de Santos e a capital do Estado. Em 1955 foi inaugurada a Refinaria Presidente Bernardes, primeira grande refinaria construída pela então recém-criada Petrobrás, que já abastecia 50% do País. E entre as décadas de 50 e 60 ocorreu a vinda de indústrias químicas e petroquímicas, como Union Carbide do Brasil S. A, Cia Brasileira de Estireno, Alba S. A, Petroquisa, Copebrás e Carbocloro para a região. Na década de 70, instalaram-se a Rhodia, Engeclor, Liquid Chemical, Petrocoque, Ultrafertil, Manah, União e IAP (Fukumoto, 2003).

Atualmente há 1100 indústrias de diversos ramos de atividades (siderúrgicas, petroquímicas e fertilizantes) sendo que três principais indústrias da região (COSIPA, Ultrafertil e Refinaria Presidente Bernardes) são responsáveis por mais de 90% da carga tóxica despejada (Martins, 2005).

Essas cargas tóxicas são fontes de metais pesados, nutrientes (nitrogênio e fósforo) e de hidrocarbonetos para o sistema. Nas décadas de 50 e 60, as atividades do Porto se tornaram cada vez mais intensas, havendo a necessidade de dragagens para facilitar o acesso a navios de grande porte, além das construções de cais exclusivos no alto estuário para atender as indústrias siderúrgicas (Siqueira, 2003).

Com o desconhecimento das conseqüências da poluição atmosférica, do solo e da água, a cidade de Cubatão foi considerada uma das mais poluídas do mundo, sendo

considerada “Vale da Morte”. No início da década de 80, esses poluentes não-tratados causavam sérios danos para a população que vivia próxima ao pólo. Em 1984 teve início o “Programa de Recuperação da Qualidade Ambiental de Cubatão”, tendo como objetivo o controle da poluição do ar, solo e água, investindo na instalação de tratamento de efluentes industriais. Em decorrência, houve a diminuição da carga de poluentes para o sistema hídrico (CETESB, 2001).

Com base nos estudos de Pereira (1985), Moser (2002) e Braga *et al.* (2000), observa-se que as concentrações de nutrientes (fósforo inorgânico dissolvido e nitrogenados) diminuíram significativamente. Apesar do esforço, o sistema estuarino ainda apresenta concentrações muito altas de nutrientes (Braga *et al.* 2000; Aguiar, 2001; Moser, 2002; Saraiva, 2003; Aguiar, 2005 e Perretti, 2006), metais (Siqueira, 2003; CETESB, 2007) hidrocarbonetos de origem antropogênica (Martins, 2006; CETESB, 2007) e componentes da matéria orgânica (Siqueira, 2003; Martins, 2005) no sedimento, que disponibilizam os contaminantes para biota e no sistema aquático do estuário.

As coletas da água de fundo e dos sedimentos foram realizadas em duas campanhas no período sazonal de verão e inverno (fevereiro e agosto de 2006), a bordo das embarcações Bp. Velliger e Bp. Albacora pertencentes ao Instituto Oceanográfico da USP, junto do Projeto MOBIO (FAPESP). Cada ponto foi georeferenciado com o auxílio do GPS da marca Magellan.

O Sistema Estuarino Santos-São Vicente e Baía de Santos situa-se entre as latitudes 23° 53,267' e 24° 00, 962' e entre as longitudes 46° 22,630 e 46° 19,443'.

Foram escolhidas 17 estações (Fig. 6), tanto para a água de fundo quanto para sedimentos, sendo subdivida em:

- Canal do Porto - estações de 1 a 6
- Baía de Santos - estações de 7 a 10, 15 e 16
- Canal de São Vicente - estações de 11 a 14

3.3 Plataforma Sudeste – entre Santos (SP) e Ilha Grande (RJ)

A Plataforma Sudeste pertence à Margem Continental Brasileira, que se estende do Cabo de Santa Marta Grande (SC $28^{\circ} 40' S$) até o Cabo Frio (RJ $-23^{\circ} 00' S$), segundo Butler (1970). A plataforma apresenta largura variável entre 73 a 231 Km, declividade de 1:656 e 1:1333 e uma profundidade da quebra de plataforma entre 120 e 180 m, sendo mais extensa na região adjacente à Baía de Santos. De uma forma geral, as isóbatas aproximam-se entre si em direção ao norte, próximo ao Cabo Frio, diminuindo sua largura (Rodrigues *et al.*, 2001).

A área de estudo deste trabalho localiza-se na plataforma interna e média e situou-se entre $23^{\circ} 05' S$ (Ilha Grande) e $24^{\circ} 04' S$ (Santos) e longitude $44^{\circ} 27' W$ e $46^{\circ} 18' W$. Foi realizada amostragem em 35 pontos (Fig. 17).

As radiais foram subdividas em:

Radial I- Ilha Grande: estações 1 a 8

Radial II - Ubatuba: estações 9 a 16

Radial III - São Sebastião: estações 17 a 25

Radial IV- Santos: estações 26 a 35

FIGURA 17: LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES DA PLATAFORMA SUDESTE- ILHA GRANDE (RJ) E SANTOS (SP).

As massas d'água presentes na Plataforma Continental Sudeste, segundo Miranda (1982) e Caastro Filho (1996) correspondem a uma mistura entre:

- Água Tropical (AT), quente e salina ($T > 20^{\circ} \text{C}$ e $S > 36,40$) transportada sobre o Talude Continental para sul-sudoeste, na camada superficial (0-200 m) da Corrente do Brasil (CB).
- Água Central do Atlântico Sul (ACAS) ($T < 20^{\circ} \text{C}$ e $S < 36,40$), também transportada para sul-sudoeste ao longo do talude continental, porém na camada inferior da Corrente do Brasil (200-500 m).
- Água Costeira (AC), resultante da mistura de descarga continental de água doce com as águas da plataforma continental, tendo a menor salinidade presente na plataforma, com valores menores que 34,0

A parte mais interna da plataforma continental é ocupada principalmente pela AC. Ao largo dessa área observa-se a presença de águas com influência da AT e da ACAS. Em termos de processos oceanográficos, ocorrem de forma marcante fenômenos sazonais, relacionados à penetração da ACAS (Água Central do Atlântico Sul), junto ao fundo, em direção à costa durante os períodos do verão, e sua recessão para as regiões mais externas da plataforma continental durante o inverno (Matsuura, 1983).

Este fenômeno leva o deslocamento da Água Costeira para as porções mais externas da plataforma gerando uma efetiva contribuição de matéria orgânica de origem continental para as áreas mais profundas. O comportamento das massas d'água na plataforma continental está condicionado por uma série de processos hidrodinâmicos e da interação oceano-atmosfera, que ocorrem em várias escalas temporais e espaciais, atribuindo-lhe um caráter altamente energético, que implica em variações rápidas nas condições termohalinas das massas d'água da região. Esses fenômenos estão associados à intensidade dos ventos que durante o verão, a direção predominante pertence ao primeiro quadrante (E-N), com o componente paralelo à costa soprando de nordeste para sudoeste. Consequentemente, o transporte de Ekman gera uma divergência superficial costeira, favorecendo a penetração da ACAS sobre a plataforma e favorecendo um desenvolvimento da termoclina sazonal (Braga & Niencheski, 2006). Por outro lado, alguns trabalhos recentes indicam que “a intrusão da ACAS na plataforma continental não é um fenômeno sazonal, mas um processo associado ao meandramento da Corrente do Brasil, que constitui a Corrente do Contorno Oeste do

Brasil, que por sua vez constitui a corrente de contorno oeste do giro subtropical no Atlântico Sul” (Campos *et al.*, 1996 *apud* Braga & Niencheski, 2006).

Esses processos de escalas menores para maiores frequências corresponderiam à penetração da ACAS e formação da termoclina sazonal. A penetração de meandros e vórtices frontais da Corrente do Brasil na porção mais externa da Plataforma; a passagem de sistemas atmosféricos frontais, influenciando a circulação subinercial nas regiões mais costeiras; e as marés podem condicionar a circulação na região interna da plataforma continental.

Castro Filho (1996) sugere uma divisão da Plataforma Continental Sudeste em três regiões:

- Plataforma Continental Interna (PCI) – Esses valores variam temporalmente. No verão – largura de 10-30 Km, com profundidades da isóbata de 20-40 metros. No inverno, a largura é de 40 – 80 Km e isóbatas entre 50 -70 metros
- Plataforma Continental Média (PCM) – Estende-se entre 10-30 Km da costa até distâncias de aproximadamente de 60 -80 Km e seus limites internos e externos situados entre as isóbatas de 20-40 metros até 70-90 metros.
- Plataforma Continental Externa (PCE) – Prolonga-se do limite da PCM (70-90 metros) até a quebra da plataforma.

Na região costeira, nesse trecho especificamente localiza-se o maior porto da América Latina e um complexo industrial e petroquímico.

A gênese da plataforma continental de São Paulo está ligada ao desenvolvimento das margens continentais do tipo Atlântico, portanto a área está associada à formação do Atlântico Sul e aos eventos tectono-magmáticos de reativação da plataforma sul-americana, ocorridos no Mesozóico e início do Cenozóico representados pelo soerguimento da Serra do mar e pela subsidência da Bacia de Santos (Almeida, 1976). A área costeira e a plataforma continental foram modeladas durante o Quaternário por eventos transgressivos-regressivos (Kowsmann *et al.*, 1977; Suguio & Martin, 1978).

A gênese da Plataforma Continental de São Paulo está ligada ao desenvolvimento das margens continentais do tipo Atlântico, portanto a área está associada à formação do Atlântico Sul e aos eventos tectono-magmáticos de reativação da plataforma sul-americana, ocorridos no Mesozóico e início do Cenozóico

representados pelo soerguimento da Serra do Mar e pela subsidência da Bacia de Santos (Almeida, 1976).

A Ilha de São Sebastião constitui um marcador geomorfológico significativo, não somente na linha de costa como na plataforma continental. Nesta região ocorre uma mudança na direção geral da linha de costa, que passa de SW-NE ao sul da Ilha de São Sebastião, os recortes do litoral e a presença de várias ilhas, tornam mais complexa a geologia regional. Os sistemas de drenagem apresentam pequena expressão e tem suas áreas limitadas pela maior ou menor distância das vertentes da Serra do Mar (Mahiques, 1998).

Ao norte da Ilha de São Sebastião, a Serra do Mar está diretamente em contato com o oceano, restringindo a extensão das planícies costeiras e das bacias de drenagem. Para o sul, o recuo gradativo da Serra do Mar leva ao desenvolvimento de planícies costeiras maiores e conseqüentemente de bacias de drenagem mais importantes, das quais se destaca, por sua área e volume de descarga, a bacia do Ribeira do Iguape. O regime pluvial apresenta uma importância muito grande nos aportes de água doce para o oceano, pois há a ausência de grandes sistemas. O regime de chuvas apresenta características sazonais, ainda com prevalência de maiores precipitações nos meses de verão (Mahiques, *op. cit.*; Rodrigues *et al.*, 2001).

A sedimentação nesse trecho da plataforma continental é essencialmente terrígena, formada por areias e lamas, sendo constituída de quartzo. Ao sul da ilha de São Sebastião, observa-se um aumento gradativo nos teores de lama em direção à plataforma externa. Ao norte da ilha observa-se uma heterogeneidade granulométrica, com deposição significativa de sedimentos lamosos na plataforma interna e estabelecimento de um padrão complexo de sedimentação, com a presença de numerosas manchas, sendo também diferenciadas na mineralogia das argilas (Mahiques, 1998). Grande parte da cobertura sedimentar atual é referida como resultante do retrabalhamento dos sedimentos regressivos (Rodrigues *et al.*, 2001). Os maiores teores de sedimentos carbonáticos se situam além das isóbatas de 100 metros, podendo ser correlacionadas tanto com bioconstruções atuais de algas quanto a materiais pretéritos. A área está sujeita a fenômenos dinâmicos sazonais, relacionados à penetração da Água Central do Atlântico Sul (ACAS), pelo fundo em direção a porções mais rasas da plataforma (Castro filho *et al.*, 1987) e sua recessão para as regiões mais externas da plataforma continental durante o inverno (Matsuura, 1983). O avanço da ACAS leva ao deslocamento da Água Costeira (AC) pela superfície, em direção às porções mais

externas da plataforma. Segundo Mahiques & Fujikawa (1995), esse deslocamento levaria à deposição de matéria orgânica, de origem continental nas porções mais profundas da plataforma, sendo que já foram encontradas amostras contendo constituintes vegetais (LAGEMAR, 1982 *apud* Mahiques, 1998).

Um dos primeiros trabalhos a respeito do fósforo sedimentar na Plataforma Continental Sudeste foi o de Lima (2000), entre as cidades do Rio de Janeiro e São Francisco do Sul, sendo que este estudo enfoca a especiação química do fósforo sedimentar e a importância de cada especiação e correlaciona com os teores de matéria orgânica, granulometria e CaCO_3 .

3.4 Baía do Almirantado

A Baía do Almirantado está localizada na Ilha do Rei George V, na região antártica marítima, entre as latitudes $62^\circ 05' 05''$ e $62^\circ 43' 80''$ S e longitudes $58^\circ 19' 53''$ e $58^\circ 35' 98''$ W, apresentando área aproximada de 120 km^2 e uma profundidade máxima de 600 m, na sua porção central. O volume estimado é de $24,24 \text{ km}^3$ e profundidade média de 201,7 metros.

A Baía é caracterizada pela presença de três enseadas, cujas profundidades raramente excedem a 100 metros, que são: as enseadas Mackellar e Martel, junto à parte norte da baía, e a Enseada Ezcurra, na parte oeste. Ao sul, a baía se comunica com o Estreito de Bransfield através de um canal de 500 metros de profundidade, onde ocorre um fluxo de água fria de alta salinidade.

O clima do local está situado entre a zona de transição entre os climas antártico e subantártico sendo muito influenciado pelo movimento de ciclones de oeste para leste (Bromberg, 1999). O clima apresenta o padrão “ET” (classificação Köppen) de polar tipo tundra, caracterizado por temperatura média do meses mais quentes entre 0° e 10°C , sendo sua vegetação caracterizada por tundras e líquens (Schaefer *et al.*, 2004).

As características oceanográficas da Enseada são predominantemente marítimas antárticas, ou seja, salinidade entre 33,00 e 34,00, temperaturas da água de $-0,85$ a $1,86^\circ \text{C}$ nas águas superficiais e de $-0,30$ a $0,20^\circ \text{C}$ no fundo durante o verão e concentrações altas de nutrientes dissolvidos (nitrato, fosfato e silicato) (Braga, 2006). Os dados de nitrogênio e fósforo orgânicos dissolvidos nas áreas adjacentes à costa apresentam valores típicos de áreas costeiras não impactadas (Berbel *et al.*, 2005), corroborando com os dados de Le Jehan & Tréguer (1983).

Quanto ao fundo, cerca de 30% do fundo da Baía do Almirantado é coberto por microalgas, que podem estar presas a profundidades de 90-100 metros, a penetração de luz na coluna d'água é muito mais profunda em relação a qualquer região costeira do mundo (Gomes, 1999).

As praias são formadas por rochas, seixos ou areia e ocorrem principalmente na costa oeste da baía ou na costa sul da enseada Ezcurra e as marés constituem o principal fator responsável pela circulação dentro da Baía e mistura de águas no estreito de Bransfield. As marés apresentam um padrão semi-diurno, com variação máxima de 2,5 metros, mas são irregulares, sendo que a direção do movimento das águas da Baía também mudam irregularmente de 5 a 14 horas.

**[GURA 18: PRAIAS DA BAÍA DO
ALMIRANTADO-ESTAÇÃO
POLONESA HENRY
ARCTOWSKI.**

As águas entram na Baía através do Estreito de Bransfield e movem-se primeiramente a noroeste caminhando uma parte para a Enseada Ezcurra e a outra para a região central da Baía. Um aspecto característico da circulação das correntes de saída, produzidas pelos ventos, é a extensiva saída pela superfície da Baía para o estreito de Bransfield, geralmente do lado leste (Gomes, 1999).

As enseadas Martel e Mackellar apresentam grande diversidade topográfica e os seus fundos evidenciam fortes modificações através de processos erosivos e acumulações glaciais (Rakusa – Suszczewski, 1980).

As enseadas Martel e Mackellar apresentam grande diversidade topográfica e os seus fundos evidenciam fortes modificações através de processos erosivos e acumulações glaciais (Rakusa – Suszczewski, 1980).

A ocorrência de plataformas e elevações de fundo e a presença de fortes ventos podem provocar a formação de vórtices, criando boas condições para as ressurgências principalmente na Enseada Ezcurra. Pequenos cursos de água, oriundos dos campos de neve e dos glaciares, correm para o mar durante o verão austral, reduzindo, porém sem alterar de maneira significativa, a salinidade de superfície, dado o seu volume inexpressivo. Entretanto, efeitos locais evidentes apenas em microescala podem ocorrer em áreas muito próximas às descargas de água doce. Os cursos de água também transportam quantidades apreciáveis de sedimentos e matéria inorgânica em suspensão, principalmente de origem vulcânica, sendo que o aumento de turbidez altera as propriedades ópticas da água e afeta a profundidade da zona eufótica (Rakusa – Suszczewski, 1993).

A umidade relativa está quase sempre acima dos 80%, apresentando média anual de 85,2%. Os ventos apresentam velocidade média anual de $5,9 \text{ m.s}^{-1}$, sendo que as velocidades são maiores no período do inverno. No entanto, verifica-se constante presença de rajadas entre 15 e 20 m.s^{-1} , podendo alcançar a velocidade de 49 m.s^{-1} , ou seja de 176 Km.h^{-1} , sendo importante para transporte de material intemperizado (Schaefer *et al.*, 2004).

A Ilha Rei George possui rochas que variam desde o Cretáceo Superior até o Oligoceno, lavas basálticas e andesíticas, rochas piroclásticas e depósitos vulcânicos, além de rochas hipoabissais. A Ilha Rei George, cuja origem é correlata à orogênese andina, é formada por litologias vulcânicas de composição variada, com expressiva ocorrência de materiais calco-alcalinos. A região é formada por lavas, tufo e aglomerados vulcânicos do final do período cretáceo e início do Terciário e apresenta vários ciclos vulcânicos sucessivos, iniciado com basaltos, andesitos e terminando com riódacitos, além dos veios hidrotermais de aluminossilicatos hidratados (zeólitas) e pirritas (Birkenmajer *et al.*, 1989 *apud* Schaefer *et al.*, 2004).

Os pinguins são os maiores responsáveis pelos aportes de guano junto ao ambiente terrestre da Antártica. Na margem oeste da Baía do Almirantado, Ilha Rei George, formam-se diversas colônias (pinguínas), com milhares de indivíduos, sendo que os maiores representantes são da espécie *Pygoscelis adeliae* (pinguim Adélia), e em

menor quantidade *P. antarctica* e *P. papua*. Durante o período em que ocupam as áreas terrestres expostas, os pinguins chegam a depositar 10 Kg de guano por metro quadrado (Tatur & Myrcha, 1993). Rakusa-Suszczewski (1993) cita como principais fontes de material orgânico do ecossistema marinho para o terrestre: guano (fonte de P), urina (fonte de N), penas, cascas de ovos (fontes de carbonatos), restos de animais e vegetais e conchas (Fig. 19). A incorporação desses materiais ao solo dá origem a solos ornitogênicos. Observa-se ainda a presença de diversos mineirais de argila fosfatada, incomuns em solos de outros ambientes naturais do planeta. Durante o processo de mineralização da matéria orgânica, há rápida decomposição de formas menos persistentes, volatilizadas ou lixiviadas, acompanhadas pela gradual concentração de materiais orgânicos mais resistentes como: quitina, ácido úrico e minerais de fosfato como a hidroxi-apatita e estruvita (Myrcha *et al.*, 1983). Os minerais que contem fosfato na sua composição presentes nos solos ornitogênicos estão listados na tabela VIII.

FIGURA 19: PERFIL DE UMA PINGUINEIRA MOSTRANDO AS FONTES DE FÓSFORO

Os microorganismos do solo exercem uma importante função na mineralização da matéria orgânica, liberando nutrientes transportados pela água, retornando parcialmente ao oceano, como parte dos ciclos biogeoquímicos do P.

No sistema terrestre, a ciclagem e a disponibilidade dos nutrientes são limitados pela baixa atividade metabólica e baixa taxa de produção primária, como resultado das baixas temperaturas no verão e pela curta duração da estação. No lado oeste da Baía do Almirantado há a ocorrência de solos ornitogênicos, resultantes da mineralização do guano e da percolação dos produtos das pinguineiras (Schaefer *et al.*, 2004).

Tabela VIII: Minerais encontrados em solos ornitogênicos na Antártica Marítima (Schaefer *et al.*, 2004).

MINERAL/COMPOSIÇÃO	
Urato de amônio	$(\text{NH}_4 \gg, \text{K}, \text{Na})_{0,8} (\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe})_{0,1} \text{C}_5\text{H}_3\text{O}$
Estruvita	$\text{Mg} (\text{NH}_4) \text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Fluorapatita	$\text{CaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Brushita	$\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Leucofosfita	$(\text{NH}_4\text{K})_2(\text{Fe}, \text{Al})_4(\text{PO}_4)_4 (\text{OHF})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Minyulita	$\text{KAl}_2 (\text{F} > \text{OH}) (\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Taranakavita	$(\text{K}, \text{NH}_4)_3 \text{Al}_5\text{H}_6 (\text{PO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$
FOSFATOS DE ALUMÍNIO AMORFOS	
Encrustações superficiais	$\text{Al}_{10} \text{F}_9 (\text{PO}_4)_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
Grãos internos	$\text{Al}_{10} (\text{FOH})_3 (\text{PO}_4)_9 \cdot 43 \text{H}_2\text{O}$
FOSFATOS DE ALUMÍNIO BEM CRISTALIZADOS	
Arctowiskita	$(\text{Al}_{8,4} \text{Fe}_{0,6})_9 (\text{OH})_3 (\text{PO}_4)_8 \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$
Vashegyita	$(\text{Al}_{0,9} \text{Fe}_{0,1}) \text{PO}_4 \cdot 3.5 \text{H}_2\text{O}$
Vivianita	$\text{Fe}(\text{PO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Aproximadamente 50% do carbono e do nitrogênio presente no guano fresco sofre mineralização após um período de três semanas, resultado da atividade bacteriana (Pietr *et al.*, 1993 *apud* Schaefer *et al.*, 2004), sendo que as bactérias proteolíticas e amonificantes podem chegar ao total de 75% da população total de microorganismos, tendo função significativa na mineralização dos compostos orgânicos nitrogenados dos solos ornitogênicos. Os solos não ornitogênicos apresentam menores números de bactérias, por volta de 100 a 1000 vezes menos (Schaefer *et al.*, 2004).

**FIGURA 20 : DISTRIBUIÇÃO TEXTURAL DOS SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DA BAÍA DO ALMIRANTADO (Gruber, 1990)**

Para as coletas realizadas na Baía do Almirantado (Península Antártica) foram utilizadas a embarcação SKUA, pertencente à Marinha do Brasil através do projeto HIDROGEOQUIMBA (Hidrogeoquímica da Baía do Almirantado), pertencente ao PROANTAR – REDE 2, processo 55 0349/2002-2. A amostragem dos 19 sedimentos superficiais foi feita utilizando um amostrador do tipo Van Veen.

As estações foram subdivididas em:

- Região Baía (Central): estações 1, 3, 6, 6B, 15 e 16
- Enseada Ezcurra e Mackellar : 8, 10, 11, 12, 13, 18, 19 e 21
- Enseada Martel: 22, 23, 24, 25 e 26.

FIGURA 21: LOCALIZAÇÃO DAS ESTAÇÕES NA BAÍA DO ALMIRANTADO - ILHA DO GEOGE V, ANTÁRTICA.

4 Material e Métodos

4.1 Climatologia

Os valores de pluviosidade diária e mensal para a elaboração dos gráficos foram obtidos pelo Centro de Hidráulica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (CTH-EPUSP), através da instituição DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica da Secretaria de Saneamento e Energia do Estado de São Paulo para as regiões de Santos e Cananéia. No caso da região antártica, os dados foram obtidos pelo CPTEC através da página www.cptec.inpe.br/antartica.

4.2 Marés

Os dados de maré das regiões de Santos e Cananéia foram obtidos através do site www.mares.io.usp.br produzido pelo Laboratório MAPTOLAB – Laboratório de Processos Temporais e Oceânicos pertencente ao Insitutto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

4.3 Transparência da água

A profundidade de penetração da luz na coluna de água foi medida por meio do uso do disco de Secchi, com aproximadamente de 30 cm de diâmetro.

4.4 Temperatura do ar e da água

A temperatura da água foi obtida *in situ* utilizando-se termômetros de reversão protegidos com precisão de $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$, acoplados a garrafa Go-Flo Hydrobios[®] (Santos e Cananéia). A temperatura final foi corrigida de acordo com a tabela de calibração dos termômetros. Os termômetros para a leitura da temperatura do ar de precisão $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ estavam acoplados aos suportes dos termômetros de reversão.

4.5 Amostragem da água

A coleta de água para determinação das características físicas e químicas da água do mar, como temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido, pH e N-amoniacal foram feitas utilizando um amostrador do tipo Go-Flo, de marca Hyrdrobios[®], no caso de Santos e Cananéia e Antártica.

4.5.1 Salinidade

As amostras para as análises de salinidade foram coletadas em frascos âmbar, preenchidos até a boca e fechados hermeticamente até o momento da análise. A análise foi feita em um salinômetro indutivo da marca Beckman, Modelo RS-10, com precisão $\pm 0,001$.

4.5.2 Oxigênio dissolvido

O oxigênio dissolvido foi o primeiro parâmetro a ser coletado e fixado com os reagentes de cloreto de manganês e iodeto alcalino. A amostra foi retirada da garrafa amostradora com o uso de um redutor de fluxo e acondicionada em frasco calibrado, evitando-se a formação de bolhas durante o processo. A determinação foi feita segundo o método de Winkler (1888), seguindo a recomendação descrita em Grasshoff *et al.* (1983). A porcentagem de saturação de oxigênio foi calculada com base nos valores *in situ* e valores teóricos seguindo as recomendações para cálculo de Aminot & Chaussepied (1983).

4.5.3 Potencial hidrogeniônico (pH)

Após a amostragem do oxigênio dissolvido, coletou-se a amostra para pH (Santos e Cananaéia) tomando-se os mesmos cuidados da amostragem do oxigênio. A medida de pH foi realizada com o uso de um pHmetro portátil da marca Orion®, com precisão de $\pm 0,001$, com eletrodo de vidro combinado, utilizando soluções-tampão de 4,0, 7,0 e 9,0 da marca Radiometer® para calibração do equipamento, seguindo as recomendações de Aminot & Chaussepied (1983).

4.5.4 Nutrientes, material em suspensão, matéria orgânica e pigmentos (clorofila a e feofitina)

A amostragem de água para a determinação de nutrientes (fósforo inorgânico e orgânico) foi feita com o uso de um amostrador do tipo van Dorn e transferida para frascos de 1L em polietileno de alta densidade, conservadas em gelo até a filtração em laboratório. Após a filtração em filtros da marca Whatmann GF/F, 45 μ m de porosidade e 47 mm de diâmetro, previamente calcinados a 450 °C por 4 horas, os filtrados foram transferidos para frascos de polietileno de 250 mL previamente lavados com HCl 10%, enxaguados com água destilada. As amostras de água e os filtros para MES (material em suspensão) e pigmentos foram conservados a -20°C até o momento da análise. Para

clorofila *a* e feofitina, os filtros utilizados foram Sartorius, de 47 mm de diâmetros e 0,45 μm de porosidade. Os nutrientes foram analisados através de reações colorimétricas seguindo-se basicamente as recomendações de Tréguer & Le Corre (1975) e Solórzano (1969) para a determinação de N-amoniacoal, observando que esta metodologia determina NH_4^+ e NH_3 . A precisão do método é de 1,0 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. A leitura foi feita com espectrofotômetro Genesys 2 da Bausch and Lomb®. O fósforo inorgânico (fosfato) foi determinado seguindo as recomendações de Grasshoff *et al.* (1983), com precisão de 0,01 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. A leitura também foi realizada em espectrofotômetro Genesys 2 da Bausch & Lomb®. O fósforo total (PTD) e fósforo orgânico dissolvido (POD) foram determinados seguindo a metodologia de Armstrong (1966), adaptada por Saraiva (2002), com o uso de foto-oxidação por UV após adição de H_2O_2 . A análise final segue a metodologia para o fosfato (já citada). A concentração em POD é calculada de acordo com a equação 12:

$$\text{POD} = \text{PTD} - \text{PID} \quad (12)$$

A extração da clorofila *a* foi feita com acetona 90%; a separação das fases foi feita com o uso de uma centrífuga da marca CELM e as amostras foram submetidas a 3.000 rpm, por 15 minutos. Para leitura da feofitina foi adicionado ácido clorídrico de concentração 1M. As análises seguiram as recomendações de Strickland & Parsons (1968) e foram lidas em espectrofotômetro Genesys 2 da Bausch & Lomb®. Os cálculos foram feitos seguindo a equação de Lorenzen e a concentração dada em mg.m^{-3} , que corresponde a $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Para a determinação do material em suspensão seguiu-se a metodologia de Strickland & Parsons (1968). Após a pesagem para a obtenção do MES, foi realizada uma nova calcinação a 450 °C por 4 horas e em seguida a pesagem para a obtenção do teor de matéria orgânica em suspensão (MO) em mg.L^{-1} e em porcentagem. As pesagens foram realizadas nas balança analítica BEL modelo 210 A, com precisão de $\pm 0,0005\text{g}$.

4.6 Coleta de sedimentos

A amostragem de sedimentos para a determinação das especiações de fósforo, CNS, matéria orgânica e metais foi feita utilizando um amostrador do tipo van Veen sendo coletadas amostras em três réplicas de sedimento, transferidas para recipientes de plástico transparentes, previamente lavados com HCl 10 % (descanso por 30 minutos) e

enxaguados três vezes com água destilada. As amostras foram congeladas a -20°C. Para as análises granulométricas, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, sem a necessidade de congelamento.

4.6.1 Granulometria

As análises granulométricas foram processadas no Laboratório de Sedimentologia do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. Para essa análise foi utilizado o método de Suguio (1973). O sedimento foi separado utilizando-se um jogo de peneiras da marca GRANULOTEST com malhas de 2mm a 63 mm, com intervalos de 0,5. Os dados de granulometria foram processados segundo o programa LABSE 2.0, que calcula os dados estatísticos dos sedimentos como diâmetro médio, grau de seleção, curtose e assimetria segundo Folk & Ward (1957).

4.6.2 Determinação dos teores de carbonatos

A análise do carbonato biodetrítico foi feita pelo laboratório de Sedimentologia do Instituto Oceanográfico da USP através do método de Ingram (1971). Pesou-se aproximadamente 5,0 gramas de sedimento em uma balança analítica. Submeteu-se a uma ataque ácido com HCl 10% em massa durante 12 horas. Secou-se então o sedimento e pesou-se novamente.

O teor de carbonato biodetrítico foi calculado conforme a equação 13:

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{\text{massa}_{\text{antes HCl}} - \text{massa}_{\text{após HCl}}}{\text{massa}_{\text{antes HCl}}} \times 100 \quad (13)$$

4.6.3 Tratamento das amostras para a determinação das especiações de fósforo, carbono orgânico e nitrogênio e enxofre totais

Em laboratório, as amostras foram liofilizadas com o liofilizador LIOBRÁS modelo L101 por 72 horas. Cada réplica foi macerada e peneirada à malha de < 2mm para retirada de grânulos e conchas, pesadas proporcionalmente, homogeneizadas e acondicionadas em sacos plásticos para as análises das especiações de fósforo seguindo as recomendações de Ruttenberg (1992), CNS (analisador LECO-CNS2000) e metais (análise por ativação de nêutrons, absorção atômica e ICP-OES).

Desta forma, os parâmetros analisados partiram de uma matriz comum para ser estatisticamente significativa. O esquema do tratamento está descrito na figura 22:

FIGURA 22: ESQUEMA DE PREPARO DAS AMOSTRAS SEDIMENTOLÓGICAS PARA POSTERIORES ANÁLISES.

4.6.4 Análise dos parâmetros sedimentares

4.6.4.1 Matéria orgânica sedimentar

Após a liofilização das amostras, a determinação da matéria orgânica seguiu as recomendações de Byers *et al.* (1978). Pesou-se aproximadamente 2 gramas, em balança analítica, marca BEL modelo 210A com precisão $\pm 0,00005\text{g}$ em um cadinho (p_1). Calcinou-se por 4h a uma temperatura de 450°C , colocando a amostra num dessecador por 1 hora e depois efetuou-se pesagem (p_2). O cálculo para a porcentagem de matéria orgânica está representada pela equação 14:

$$\% \text{ M.O.} = (p_1 - p_2) * 100 / p_1 \quad (14)$$

4.6.4.2 Carbono Orgânico (C_{org}), Nitrogênio Total (N_{total}) e Enxofre Total (S_{total})

contéudo em carbono orgânico, nitrogênio total e enxofre total foi determinado com o auxílio do analisador LECO-CNS2000 do Laboratório de Análise de Matéria Orgânica, sob a responsabilidade do Dr. Michel M. Mahiques. Para a determinação de carbono orgânico, fez-se uma prévia retirada do $CaCO_3$ do sedimento através do seguinte procedimento: mede-se a massa 0,2000 g aproximadamente de sedimento, em balança analítica de precisão $\pm 0,00005g$, transfere-se para um béquer de 30 mL e adiciona-se 25 mL de ácido clorídrico 10% padrão analítico por 2 a 3 dias até eliminar todo o $CaCO_3$. Após a eliminação, sifona-se a solução ácida até 10 mL e adiciona-se água destilada e deixa-se o sedimento decantar de um dia para o outro. Repete-se essa operação de lavagem mais duas vezes. Após a terceira lavagem, retira-se o máximo de água e transfere-se o sedimento para as barquinhas de porcelana próprias para o equipamento LECO e espera-se secar por 2 dias à temperatura ambiente. Para a calibração do equipamento foi utilizado o padrão de sulfametazina, com a fórmula centesimal de $C_{51,78\%} H_{5,05\%} N_{20,13\%} S_{11,52\%}$, segundo as recomendações de Mahiques *et al.* (2002).

4.6.4.3 Extração das especiações de fósforo

O método utilizado segue as recomendações de Ruttenberg (1992) e parte-se do sedimento liofilizado descrito na seção 4.6.4. Este método permite a extração das seguintes frações de fósforo no sedimento: fósforo biodisponível ou fracamente ligado ao fósforo (P-Bio); fósforo ligado a óxidos-hidróxidos de ferro (P-Fe); fósforo ligado a apatita biogênica-carbonato de fluorapatita e P ligado a carbonatos (P-CFAP); fósforo ligado à fluorapatita de origem litogênica (P-FAP) e fósforo orgânico (P_{org}). A extração e análise das frações segue o processo brevemente descrito a seguir e esquematizado na figura 24.

A- Fósforo biodisponível ou fracamente ligado (P-Bio)

Utiliza-se $MgCl_2$ em pH 8,0 para a formação do complexo $MgPO_4^-$, perfazendo um total de 8 horas de extração, através do agitador da marca Nova Ética, Kline modelo 108 A.

B- Fósforo ligado a óxidos-hidróxidos de ferro (P-Fe)

O resíduo da 1ª extração é tratado com uma solução de 0,3 M de citrato de sódio e 0,11 M de NaHCO_3 e 0,13 M ditonita de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) para a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} e, posteriormente pela quelação do ferro, reduzido por citrato para a extração do fósforo ligado ao ferro. Esta etapa tem duração de 10 horas (corresponde à 2ª etapa da extração sequencial).

C- Fósforo ligado à apatita biogênica, carbonato fluorapatita e P adsorvido a CaCO_3 (P-CFAP)

O resíduo da etapa anterior é tratado com um tampão ácido acético e acetato para a dissolução a $\text{pH} = 4$ e/ou quelação do Ca^{2+} por acetato, para o fósforo ligado a carbonato fluorapatita autigênica mais a apatita biogênica ($\text{CaCO}_3\text{-P}$). O tempo para a extração dessa fase é de 12 horas.

D - Fósforo ligado à fluorapatita de origem litogênica (P-FAP)

Dissolução ácida do resíduo da etapa anterior com HCl 1M por 16 horas.

E - Fósforo orgânico (P_{org})

O sedimento final vai para uma mufla a 550°C (marca Pyrotec Schrack) por 1h 30 minutos e depois é tratado com HCl 1M por 16 horas.

GURA 23: ESQUEMA DO MÉTODO SEDEX –

4.6.4.4 Análises dos sobrenadantes da extração sequencial de fósforo

De um modo geral, os extratos são lidos como fosfato como citado em 4.5.4. Os extratos das itens A e C foram acidulados para a quebra dos complexos MgPO_4^- e do tampão HOAc/ NaOAc, que interferem na formação do complexo azul de molibdênio. Os extratos dos itens D e E foram diluídos com água deionizada e a determinação do fosfato.

O extrato da etapa descrita do item B (P-Fe) foi feita segundo a metodologia MAGIC (**M**agnese **I**nduce **C**oprecipitation). Esse método foi inicialmente desenvolvido por Karl & Tien (1992) para águas oceânicas, nas quais as concentrações de fósforo estão abaixo do limite de detecção dos métodos espectrofotométricos tradicionais, havendo a necessidade de pré-concentração. Posteriormente, o método foi modificado por Huerta-Diaz *et al.* (2005), denominado de MAGIC-CDB como alternativa para laboratórios que não possuem ICP-OES. O método MAGIC se baseia na precipitação da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e o íon fosfato, proveniente do extrato CDB, adsorve nesse precipitado (Fig. 12).

FIGURA 24: ESQUEMA DO MÉTODO CDB – MAGIC (HUERTA-DIAZ ET AL., 2005).

4.6.4.5 Fósforo inorgânico total e fósforo total

Esse método baseia nas recomendações de Aspila *et al.* (1976). Esse método apresenta a vantagem de não ser dispendioso de tempo e reagente, além de analisar quantidades mais abrangentes de amostras em relação ao método SEDEX (Ruttenberg, 1992). Uma alíquota de 0,5000 g de sedimento seco foi pesado numa balança analítica e depois submetido a extração ácida com o uso do agitador mecânico orbital (Kline modelo 108 A). O sedimento recebeu uma alíquota de solução HCl 1 M e foi submetido a uma agitação por 16 horas para a obtenção do fósforo inorgânico total (P inorg). Para o fósforo total, fez-se o mesmo procedimento acima, mas com a calcinação prévia a 550° C por 1h 30 minutos. A análise do sobrenadante está descrita no item 4.5.4. O fósforo orgânico foi obtido pela diferença entre o fósforo total e fósforo inorgânico e a concentração dada em $\mu\text{mol.g}^{-1}$.

4.7 Validação da metodologia com materiais certificados de referência MESS-3 e NIST 1646 a

4.7.1 Limite de detecção

“O limite de detecção do método (*LD*) é definido como a concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero. O LD é determinado por meio de análise completa de uma dada matriz contendo o analito”(INMETRO, 2007).

Ao analisar 7 alíquotas, temos $7-1 = 6$ graus de liberdade de uma matriz de branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito. Para esses graus de liberdade, o valor de *t* unilateral, para 99% de confiança, é 3,143. O LD será igual a 3,143 vezes o desvio padrão.

$$\text{LD} = X_m + 3,143 * s \quad (15)$$

Onde:

X_m = é a média dos brancos das 7 ou mais réplicas

s = desvio padrão dos brancos

4.7.2 Limite de quantificação

Pode ser considerado como sendo a concentração do analito correspondente ao valor da média do branco mais 5, 6 ou 10 desvios-padrão. Algumas vezes é também denominado “Limite de Determinação” (INMETRO, 2007).

$$LQ = X_m + 10 * s \quad (16)$$

4.7.3 Materiais certificados

Sempre que possível, os materiais de referência certificados (MRC) devem ser utilizados no processo de validação de um método de ensaio. Um MRC possui um valor de concentração, ou outra grandeza, para cada parâmetro e uma incerteza associada. O uso correto do MRC consiste em avaliar o desempenho do laboratório. Quando o valor obtido não estiver dentro do intervalo certificado, o laboratório deve procurar as causas para eliminá-las. Na avaliação da exatidão utilizando o material de referência, os valores obtidos pelo laboratório (média e o desvio padrão de uma série de ensaios em replicata) devem ser comparados com o material de referência (INMETRO, 2007).

Para essa comparação podem ser utilizados alguns critérios de decisão que serão utilizados nesse trabalho a saber:

- Erro relativo:

O erro relativo é uma forma de avaliar a exatidão, sendo expresso em porcentagem:

$$ER = (X_{lab} - X_v) * 100 / X_v \quad (17)$$

X_{lab} = valor obtido experimentalmente ou média aritmética dos valores obtidos.

X_v = valor aceito como verdadeiro (valor certificado do MRC).

- Índice Z (*Z score*)

O índice Z permite também avaliar a eficiência do laboratório, dada pela fórmula:

$$Z = (X_{\text{lab}} - X_v) / s \quad (18)$$

X_{lab} = valor obtido experimentalmente ou média aritmética dos valores obtidos .

X_v = valor aceito como verdadeiro (valor certificado do MRC).

s = desvio padrão das repetições do ensaio

A avaliação pode ser feita (ISO Guia 43) de acordo com o seguinte critério de decisão:

$$\begin{aligned} |z| &\leq 2 - \text{resultado satisfatório} \\ 2 < |z| &\leq 3 - \text{resultado questionável} \\ |z| &\geq 2 - \text{resultado insatisfatório} \end{aligned}$$

Infelizmente, não há padrões certificados específicos para a metodologia do SEDEX (Ruttenberg, 1992), na qual precisaria valores de referência para cada especiação do fósforo. Por outro lado, há o BCR 646 (European Commission), para a especiação de fósforo em rios, o qual não seria adequada.

Os padrões certificados disponíveis foram o CRM NIST 1646 a – Estuarine Sediment (Estados Unidos) e o MESS 3 – Sedimento Marinho (Canadá).

A eficiência de extração do P total foi verificada utilizando as duas metodologias (Aspila *et al.*, 1976 e Ruttenberg, 1992), bem como testar a eficiência do método CDB-MAGIC para a determinação do P-Fe. As frações obtidas pela metodologia SEDEX foram somadas para a obtenção do P total.

Os testes de exatidão foram bastante úteis para verificar indiretamente a eficiência do método CDB - MAGIC de Huerta-Díaz *et al.* (2005). Esse método é para a determinação do P-Fe, via indireta, pelo método de azul de molibdênio por espectrometria, muito útil para laboratórios que não dispõem de um ICP-OES. Um dos padrões utilizados pelo autor (*op.cit.*) foi o Estuarine Sediment (NIST 1646 a).

Utilizaram-se 7 réplicas dos sedimentos CRM NIST 1646 a e MESS 3 para avaliar a eficiência dos dois métodos supracitados através de:

1. Reprodutibilidade entre as réplicas
2. Eficiência da extração: se a somatória das frações se aproxima do padrão certificado e do fósforo total obtido no laboratório.

4.7.4 Resultados para as especiações de P para o método SEDEX

A. Determinação dos limites de detecção e quantificação dos brancos dos extratos das especiações.

Para estabelecer os limites de detecção e de quantificação utilizaram-se reagentes de alta qualidade padrão p.a. da Merck S.A. Os reagentes utilizados de cada etapa, estão descritos detalhadamente em 4.6.4.2.

Os resultados para o limite de detecção e quantificação estão listados na tabela IX.

Tabela IX: Limites de detecção e quantificação das diferentes especiações do fósforo

	P-bio $\mu\text{mol g}^{-1}$	P-Fe $\mu\text{mol g}^{-1}$	P-CFAP $\mu\text{mol g}^{-1}$	P-FAP $\mu\text{mol g}^{-1}$	P-org $\mu\text{mol g}^{-1}$
LD	0,11	0,58	0,09	0,08	0,08
LQ	0,22	0,97	0,16	0,15	0,15

B. Extração do P total pelo método de Aspila et al. (1976).

Os resultados das médias, desvio-padrão do ensaio, *Z score* e erro relativo para o padrão certificado NIST 1646 a (estuarine sediment) estão apresentados na tabela X:

Tabela X: Eficiência da extração de P total pelo método de Aspila para o Estuarine Sediment (NIST 1646 a).

	P total $\mu\text{mol g}^{-1}$	P total %	Valor certificado %	Valor certificado $\mu\text{mol g}^{-1}$	Z score	Erro relativo %
NIST 1	8,19	0,025	0,027 ± 0,001	8,37 ± 0,30	-1,2	2,2%
NIST 2	8,13	0,025			-1,6	2,9%
NIST 3	7,84	0,024			-3,5	6,3%
NIST 4	8,27	0,026			-0,7	1,2%
NIST 5	8,44	0,026			0,5	0,8%
NIST 6	7,88	0,024			-3,3	5,9%
NIST 7	8,22	0,025			-1,0	1,8%
Média	8,14	0,025			-1,5	2,8%
DP	0,19	0,001				

Das 7 réplicas analisadas, apenas 2 estão acima de $z = 2$, em módulo.

FIGURA 25: GRÁFICO DE Z “SCORE” PARA O NIST 1646 A PARA METODOLOGIA DE ASPILA *ET AL.* (1976).

O sedimento certificado MESS-3 apresentou eficiência maior, pois o erro relativo foi menor, de acordo com os resultados da tabela XI e figura 26.

Tabela XI: Eficiência da extração de P total pelo método de Aspila para o Marine Sediment (MESS -3).

	P total $\mu\text{mol g}^{-1}$	P total %	Valor certificado %	Valor certificado $\mu\text{mol g}^{-1}$	Z score	Erro relativo
MESS 1	35,87	0,11	(0,12)	37,20	-1,85	3,6%
MESS 2	35,93	0,11		37,20	-1,76	3,4%
MESS 3	36,44	0,11		37,20	-1,06	2,0%
MESS 4	37,62	0,12		37,20	0,58	1,1%
MESS 5	36,77	0,11		37,20	-0,60	1,2%
MESS 6	36,45	0,11		37,20	-0,95	2,0%
MESS 7	37,95	0,12		37,20	0,95	2,0%
Média	36,72	0,11			-0,61	1,3%
DP	0,80	0,00

FIGURA 26: GRÁFICO DE Z “SCORE” PARA O MESS - 3 A PARA METODOLOGIA DE ASPILA *ET AL.* (1976).

C. Extração do P total pelo método SEDEX (Ruttenberg, 1992) e do CDB – Magic (Huerta-Diaz, 2005)

Os resultados das especiações do fósforo sedimentar nos padrão de referência *Estuarine Sediment* (NIST 1646 a) estão listados nas tabelas XII e XIII.

Tabela XII : Especiação de P sedimentar do sedimento estuarino NIST 1646 a.

	P bio $\mu\text{mol g}^{-1}$	P- Fe $\mu\text{mol g}^{-1}$	P-CFAP $\mu\text{mol g}^{-1}$	P-FAP $\mu\text{mol g}^{-1}$	P org $\mu\text{mol g}^{-1}$	Soma $\mu\text{mol g}^{-1}$	Valor de referência $\mu\text{mol g}^{-1}$
NIST 1	0,66	4,00	1,33	1,02	1,11	8,12	8,37
NIST 2	0,60	3,12	1,36	1,05	1,10	7,23	8,37
NIST 3	0,65	4,72	1,05	1,45	1,15	9,02	8,37
NIST 4	0,75	3,88	1,17	1,21	1,09	8,09	8,37
NIST 5	0,69	4,04	1,15	1,46	1,13	8,48	8,37
NIST 6	0,69	4,55	1,16	1,29	1,19	8,88	8,37
NIST 7	0,66	4,02	1,18	1,33	1,12	8,31	8,37
Média	0,67	4,05	1,20	1,26	1,13	8,30	8,37
DP	0,05	0,52	0,11	0,18	0,03	0,59	

Tabela XIII : Eficiência da extração da especiação P sedimentar do sedimento estuarino NIST 1646 a pelo método SEDEX (Ruttenberg, 1992).

	% de extração	Z score	Erro relativo
NIST 1	97%	-0,39	-3%
NIST 2	86%	-1,75	-14%
NIST 3	108%	1,00	8%
NIST 4	97%	-0,42	-3%
NIST 5	101%	0,16	1%
NIST 6	106%	0,78	6%
NIST 7	99%	-0,09	-1%
Média	99%	-0,10	2%
DP	7%		

Huerta Diaz *et al.* (2005) obteve para P-Fe no método CDB MAGIC o valor de $4,37 \pm 0,07 \mu\text{mol g}^{-1}$ e para a técnica do ICP-AES de $5,99 \pm 0,52 \mu\text{mol g}^{-1}$. Nesse estudo, a concentração de P-Fe para o NIST 1646 a foi de $4,05 \pm 0,52 \mu\text{mol g}^{-1}$, com erro relativo de 2%.

FIGURA 27: PORCENTAGEM DA ESPECIAÇÃO DO P SEDIMENTAR NO SEDIMENTO MARINHO CERTIFICADO NIST 1646 A.

Ao comparar outros sedimentos certificados, como terrestres (San Joaquin Soil – NIST 2709), estuarinos (NIST 1646 a), edimentos lacustres, oceânicos e costeiros, os autores plotaram os resultados do P-Fe (de concentrações de $1 - 23 \mu\text{mol g}^{-1}$ de P-Fe) pelos métodos do CDB MAGIC x ICP-OES e obtiveram o coeficiente de linearidade $r^2 = 0,860$.

O limite de detecção obtido pelo Huerta-Diaz *et al.* (2005) foi de $1,2 \mu\text{mol L}^{-1}$, que corresponde a $0,51 \mu\text{mol g}^{-1}$, sendo que nesse trabalho o limite de detecção foi de $0,58 \mu\text{mol g}^{-1}$.

FIGURA 28: VALORES DE Z "SCORE" DO NIST 1646 A PARA O SEDEX (RUTTENBERG, 1992).

Os resultados da extração dos sedimento certificado Marine Sediment (MESS 3) estão listados nas tabelas XIV e XV.

Tabela XIV: Especificação de P sedimentar do sedimento estuarino MESS 3.

	P bio $\mu\text{mol g}^{-1}$	P- Fe $\mu\text{mol g}^{-1}$	P-CFAP $\mu\text{mol g}^{-1}$	P-FAP $\mu\text{mol g}^{-1}$	P org $\mu\text{mol g}^{-1}$	Soma $\mu\text{mol g}^{-1}$	Valor de referência $\mu\text{mol g}^{-1}$
MESS 1	2,18	12,69	5,61	10,92	5,45	36,85	37,20
MESS 2	2,20	12,11	7,83	8,25	5,51	35,90	37,20
MESS 3	2,23	11,26	8,01	8,49	6,25	36,24	37,20
MESS 4	2,12	10,84	8,00	8,44	6,11	35,51	37,20
MESS 5	2,13	12,02	8,01	8,25	5,48	35,89	37,20
MESS 6	2,21	11,14	8,11	8,63	5,93	36,02	37,20
MESS 7	2,16	11,61	8,13	8,34	5,99	36,23	37,20
Média	2,18	11,67	7,67	8,76	5,82	36,09	
DP	0,04	0,65	0,92	0,96	0,33	2,89	

Tabela XV: Eficiência da extração da especiação P sedimentar do sedimento estuarino MESS 3 a pelo método SEDEX (Ruttenberg,1992).

	% de extração	Z score	Erro relativo %
MESS 1	99%	-0,12	0,9%
MESS 2	97%	-0,45	3,5%
MESS 3	97%	-0,33	2,6%
MESS 4	95%	-0,58	4,5%
MESS 5	96%	-0,45	3,5%
MESS 6	97%	-0,41	3,2%
MESS 7	97%	-0,34	2,6%
Média DP		-0,38	3,0%

Vink *et al.* (1997) tiveram problemas na extração e na somatória entre as especiações. A fração residual é provavelmente composta por P associado a argilominerais podendo ser indicativa de erosão e deposição e do P org refratário, como os fosfonatos (C-P resistente aos ataques bacterianos).

FIGURA 29: PORCENTAGEM DA ESPECIAÇÃO DO P SEDIMENTAR NO SEDIMENTO MARINHO CERTIFICADO MESS-3.

FIGURA 30: VALORES DE Z “SCORE” DO MESS - 3 PARA O SEDEX (RUTTENBERG, 1992).

Os resultados para a verificação da exatidão e precisão dos métodos de Aspila et al. (1976), SEDEX (Ruttenberg, 1992) e CDB-MAGIC (Huerta-Diaz et al., 2005) foram bastantes satisfatórios.

4.8 Análise estatística e confecção de mapas

Para a realização das análises estatísticas foram utilizados os programas Statistica 7.0 da Statsoft para a elaboração dos gráficos de “Box-Plotters”, MVSP para a elaboração dos gráficos de PCAs e SPSS 13.0 para a análise de correlação de Pearson. Para a confecção dos mapas foi utilizado o software Surfer 7.0.

5 CONCLUSÃO

- As metodologias aplicadas tanto para determinação de fósforo total no sedimento quanto para as extrações sequenciais de diversas frações de P-ligados ao sedimento (especiação química) foram colocadas em rotina mostrando eficiência quando testadas em padrões certificados. Recomenda-se a implantação da metodologia para a determinação de P-opalina (P-opal) importante no caso de sistemas polares e P-alumínio e P-ácidos húmicos, importantes para os sistemas estuarinos. As metodologias citadas apresentaram-se adequadas para os sedimentos dos quatro sistemas estudados, com a consideração de que quando a fração arenosa é predominante e os teores de P-total é baixo, há dificuldade nas determinações, neste caso utilizou-se uma massa maior para a extração.
- Verificou-se a importância do conhecimento das características hidrológicas e hidroquímicas das águas do fundo, cujas propriedades influenciam os processos que ocorrem nos sedimentos superficiais, com destaques feitos ao caráter redox do ambiente, aos processos de floculação e as características ácido-base do sistema. Estes processos são bem mais sensíveis em estuários, pois variações são importantes devido ao movimento de maré e influência de aportes terrestres naturais e antrópicos.
- Considerando os estuários, a influência sazonal (inverno-verão) deve ser acompanhada, pois existe um comportamento diferenciado das águas de fundo nestes sistemas, devido aos processos climáticos e hidrodinâmicos. Esses processos atuam na distribuição das características hidroquímicas e nas condições de homogeneidade e estratificação da coluna de água, bem como em relação aos processos associados à produção de matéria orgânica. No verão, os processos de

produção de matéria orgânica e aporte aos sedimentos ocorrem com maior intensidade, enquanto no inverno, os processos de mineralização da mesma prevalece. Conseqüentemente a dinâmica sazonal tem influência no sedimento. No caso de sistemas mais afastados da costa ou em áreas remotas, os processos que fazem parte dos ciclos biogeoquímicos do P ocorrem em intensidades diferenciadas daquelas que ocorrem nos sistemas costeiros. Isto pode ser observado nos dados do P-total e das especiações de P, exceção feita aos processos de inverno na região antártica estudada, os quais não foram avaliados.

- O estuário sob menor impacto antrópico (Cananéia) mostra a qualidade das águas e dos sedimentos na maioria dos pontos, ressaltando apenas a diferença na estação 11 A no Mar de Cubatão, cujas propriedades químicas revelam a influência antrópica, bem como as características de P total e da fração orgânica. Ainda em relação à Cananéia, a predominância de sedimentos arenosos levou à observação de baixas concentrações de matéria orgânica, carbono orgânico, nitrogênio e especiações de fósforo, altas razões C/N, C/S e Corg/Porg. Porém é sabido que existe uma distribuição dos sedimentos em manchas de sedimentos pelíticos que uma malha amostral maior poderia levar a algumas observações diferenciadas do observado nesse estudo.
- Ainda no estuário de Cananéia, não houve importantes variações sazonais em nível de P total, porém em relação à qualidade da matéria orgânica houve um destaque de P bio no inverno e de P-Fe no verão. O CaCO_3 e Corg mostrou associação no verão. As especiações de fósforo apresentaram-se diferenciadas nos diferentes setores de Cananéia, ou seja, no Mar de Cubatão houve predominância de P org, enquanto no Mar de Cananéia, houve predominância de P-Fe e uma gradação de P org maior para menor do interior da Baía de Trapandé para a Barra. E ainda observou-se que as estações com maior granulometria apresentam maiores valores de P-FAP, indicando a importante valor no estudo das especiações químicas para conhecer melhor os processos que ocorrem no sistema e assim contribuir para a preservação do mesmo.

- Considerando o acoplamento entre sedimento e coluna d'água, observou-se a forte correlação entre PID e CNS e especiações de P nesse sistema no verão e enquanto no inverno as correlações mais significativas de PID foram com características hidroquímicas. Observou-se também, que o PID apresentou diferenças sazonais que revelam processos de decomposição, desorção de óxidos-hidróxidos de ferro, processos ligados ao P-Fe, P-FAP, P-CFAP e P org.
- O estuário sob maior impacto antrópico, Santos, as características hidroquímicas mostram que o sistema embora aumentando o controle a disposição de efluentes, ainda apresenta características hidroquímicas que mostram a falta de qualidade dos corpos de água, pois no fundo foram observados altos valores de nutrientes e em destaque o PID e o N-amoniacal e baixas concentrações de oxigênio dissolvido, mostrando valores que atingem o nível hipoxia, sobretudo nas estações mais internas e no verão.
- Considerando os três setores, a Baía de Santos é que apresenta as melhores condições hidroquímicas e sedimentos predominantemente arenosos, exceto na porção adjacente ao emissário submarino de esgoto, a qual apresenta deposição mais fina e a qualidade da água é menor, sobretudo no verão, uma vez que a Baía de Santos está sob maior ação hidrodinâmica. No caso dos Canais do Porto e de São Vicente, existe presença de sedimento pelítico, ação antrópica diferenciada, ou seja, maior ação industrial no setor do Canal do Porto e orgânica no Canal de São Vicente. As frações de P-total foram observados na parte mais interna dos dois canais, onde a hidrodinâmica é menor e os aportes naturais e antrópicos são mais pronunciados. Nesses setores a presença de matéria orgânica no sedimento é grande, assim como os valores de CNS, sobretudo no verão. Como os estuários atuam como filtros, os valores de matéria orgânica e nos sedimentos apresentam uma distribuição decrescente em direção à Baía de Santos. Os valores da razão C/S mostram tendência à anoxia nas regiões mais internas do

sistema, porém o Corg tanto a influência antrópica como a natural devido à vegetação de mangues.

- Em relação às especiações químicas de P, os setores também foram diferenciados, sendo que o Canal do Porto apresentou importante fração P-Fe, enquanto o Canal de São Vicente teve destaque na fração P org, que pode estar refletindo tanto a origem natural quanto antrópica. Na Baía de Santos, a contribuição das duas formas de apatita ;e decorrente da influencia marinha e da granulometria, que favorecem a presença de fósforo adsorvidos a carbonatos e à apatita autigênica.
- Considerando o acoplamento entre sedimento e coluna d'água em Santos, observou-se a forte correlação positiva entre PID, CNS e especiações de P tanto no inverno quanto no verão, mostrando que é há indícios de processos de desorção e introdução do PID por meio dos aportes continentais, sejam eles antrópicos ou naturais. Esse comportamento se mostra diferenciado nos processos biogeoquímicos nos sistemas sob maior impacto antrópico.
- As concentrações de P total e das especiações químicas de P nos sedimentos superficiais dos estuários estudados demonstraram tanto as influências naturais como as antrópicas, sendo que as variações espaciais foram mais significativas que as sazonais, em função da hidrodinâmica.
- Em relação à plataforma continental estudada, de um modo geral, houve predominância de sedimentos arenosos. Nas estações mais externas, nas radiais I e IV foram observados núcleos de sedimentos pelíticos, onde o P -total apresentou maiores concentrações.
- Considerando as radiais II e III, onde os teores de areias foram destacados inclusive nas estações exteernas onde o CaCO_3 foi alto. De

modo surpreendente foram observados valores altos de matéria orgânica nas estações mais externas das radiais, exceto a radial III (São Sebastião), o que corrobora com os maiores valores de P org no primeiro caso e no segundo com os maiores valores de P inorg. Esse mesmo comportamento foi refletido nas frações de P-bio, P-Fe e P-CFAP. No caso do P-FAP, observou concentração muito alta na estação 16, a mais interna da radial II (Ubatuba), que foi acompanhada pelo maior valor de silte da mesma radial. Isso mostra a presença de silte não trabalhados quimicamente nesta área.

- De modo geral as frações que foram predominantes na Plataforma Continental Sudeste foram a P-org e P-Fe, exceto na estação 16 (Ubatuba), que demonstra uma influência continental revelada pelas concentrações de P-FAP, sendo que o P-bio foi destacados juntos ao núcleo externo de sedimentos pelíticos.
- Considerando-se as distribuições de P-total e especiações químicas de P nos sedimentos superficiais, observa-se que plataforma há regiões diferenciadas em função dos processos costeiros e oceânicos, onde a disponibilização e/ou remoção de fósforo são diferentes considerando as características biogeoquímicas locais.
- No caso da Baía do Almirandado o padrão textural dos sedimentos superficiais apresentaram características predominantemente lamosas nas áreas das enseadas, enquanto na região central da Baía houve predominância de sedimentos arenosos. Apesar da presença de sedimentos pelíticos, os valores de carbono orgânico foram muito baixos (0-1%) em relação a outros sistemas costeiros, assim como os de P-org. Não houve correlação significativa entre C org e S indicando a natureza mineral desse último, o que deve estar associado a presença de pirita das rochas da Ilha.

- As especiações de P sedimentar mostraram predominância de P-CFAP e P-FAP, com diferenças de distribuição nas enseadas, mostrando maiores valores de P-FAP na enseada Ezcurra e P-CFAP na Enseada Martel, mostrando uma maior influência biogênica no setor nordeste da Baía do Almirantado. Na porção central do sistema, há uma mistura equitativa dessas duas formas de apatita, que devem estar associada à influência hidrodinâmica sobre as duas regiões
- O P-Fe apresentou concentrações baixas para um sistema costeiro, cujo o solo apresenta valores altos de metais, sendo que na enseada Mackellar há altos valores de enxofre no sedimento que podem ser originários das rochas constituídas de pirita distribuídas naquela região.
- Considerando as especiações químicas, além da predominância de P-CFAP e P-FAP houve uma correlação negativa entre elas, diferentemente dos demais sistemas estudados, o que pode significar processos de intemperismo químico entre as formas. Outras possibilidades são aporte terrestre ser mais acentuada na Enseada Ezcurra e ao a Enseada Martel apresntar maior produção primária, o que deve estar ligado ao ciclo biogeoquímico do P na região polar.
- O conhecimento do ciclo biogeoquímico do fósforo revela processos estuarinos, costeiros e polares, com importante relação com o ciclo do carbono e demais elementos, sendo uma importante ferramenta para a compreensão para processo naturais e antrópicos, contribuindo para a preservação ambiental.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABESSA, D. M. S. 2002. Avaliação da qualidade dos sedimentos do sistema Estuarino de Santos. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. 290 p.
- AGUIAR, V. M .C. 2005. Variação espacial e temporal das características bioquímicas do fósforo e do chumbo e transporte das propriedades no Sistema Estuarino Santos/São Vicente e na porção sul do Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia-Iguape (São Paulo). Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. São Paulo. 243 p.
- AGUIAR, V. M. C. & BRAGA, E. S. 2007. Seasonal and tidal variability of phosphorus along a salinity gradient in a heavily polluted estuarine system of Santos-São Vicente, São Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 54(4): 464-471.
- AGUIAR, V. M. C. 2002. Estudo da dinâmica do fósforo no sistema Estuarino Santos-São Vicente em seu trajeto em direção à Baía de Santos. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. 146p.
- AIDAR, E. 1980. Alguns aspectos da autoecologia de *Skeletonema Costatum* (Greville Cleve) de Cananéia (25° S e 48° W) com Especial Referência ao Fator Salinidade. Tese de Doutorado. IOUSP. 2 vols.
- AIMIN,Z.; TANG, H. & DONGSHENG, W. 2005. Phosphorus adsorption on natural sediments modeling and effects of pH and sediment composition. *Water Research*, 39: 1245 – 1254.
- ALMEIDA, E. .E. M. 1976. The systems of the continental rifts bordering the Santos basin. Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 48: 15-26.
- ALMEIDA, F. F. 1964. Os fundamentos geológicos do relevo paulista. *Bolm. Inst. Geográfico e Geológico*, 41: 169-263.

- AMINOT, A. & CHAUSSEPIED, M. 1983. Manuel des Analyses Chimiques en Milieu Marin. 1^{ème} édition. CNEXO, BREST CEDEX. 395p.
- ANDERSON, L. D.; DELANEY, M. L. & FAUL, K. L. 2001. Carbon to phosphorus ratio in sediments: implications for nutrient cycling. *Global Geochemical Cycles*, 15: 65-80.
- ANDRIEUX, F. & AMINOT, A. 1997 . A two year survey of phosphorus speciation in the sediments of the bay of Seine (France). *Continental Shelf Research*, 17 (10) : 1229 – 1245.
- APHA. 1985. Standard methods for the examination of water and wastewater, 16th ed. AWWA/WPCF, New York, 1269p.
- ARMSTRONG, F. A.; WILLIAMS, P. M. & STRICKLAND, J. D. H. 1966. Photooxidation of organic matter in sea water by ultraviolet radiation, analytical and application. *Nature*, 211: 481-463.
- ASPILA, K.I, H. AGEMIAN & CHAU, A. S. Y. 1976. A semi-automatic method for determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst*, 101: 187-197.
- ATKINSON, M. J & SMITH, S. V. 1983. C:N:P ratios of benthic marine plants. *Limnology and Oceanography*, 28: 568-575.
- ATLAS, E.; CULBERSTON, C & PYTKOWICZ, R. M. 1976. Phosphate association with Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} in seawater. *Marine Chemistry*, 4: 243.
- BARCELLOS, R. L. 2005. Distribuição da matéria orgânica sedimentar e o processo sedimentar atual no Sistema Estuarino- Lagunar de Cananéia-Iguape (SP). Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2 vols.

- BARCELLOS, R. L.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S. & FURTADO, V. V. 2005. Distribuição e características do fósforo sedimentar do sistema estuarino Lagunar Cananéia – Iguape, Estado de São Paulo, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 19 (1): 22 -36.
- BARRERA-ALBA, J. J. 2004. Dinâmica metabólica e transportes de propriedades no Sistema Estuarino Lagunar de Cananéia – Iguape. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. 2 vols.
- BERBEL, G. B. B. & BRAGA, E. S. 2006a. Variação sazonal (verão e inverno de 2005) das especiações de fósforo dissolvido em um estuário não impactado (Estuário de Cananéia) e suas interações com parâmetros físico – químicos da água de fundo. *In: Simpósio Brasileiro de Oceanografia. Resumos.*
- BERBEL, G. B. B. & BRAGA, E. S. 2006b. Variação sazonal das especiações de fósforo dissolvido e sedimentar em Santos e suas inter-relações com parâmetros físicos e químicos – verão e inverno de 2005. *In: Simpósio Brasileiro de Oceanografia. Resumos.*
- BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S. & CHIOZZINI, V. G. 2005. Distribuição do Fósforo Orgânico Dissolvido (POD) na Baía do Almirantado – Verão 2004-2005. *In: XIII Simpósio Brasileiro sobre Pesquisas Antártica, São Paulo.*
- BERBEL, G. B. B.; CHIOZZINI, V. G. & BRAGA, E. S. 2006. Variação espacial e temporal do carbono orgânico, fósforo orgânico e nitrogênio total na Baía de Todos os Santos (Bahia) no inverno de 2004 e verão 2005. *In: Simpósio Brasileiro de Oceanografia. Resumos.*
- BÉRGAMO, A. L. 2000. Características de hidrografia, circulação e transporte de sal: Barra de Cananéia, sul do Mar de Cananéia e Baía de Trapandé. Dissertação de Mestrado. São Paulo. IOUSP. 210p.

- BERNER, R.; RUTTENBERG, K. C.; INGALL, E.; RAO, J. 1993. The nature of phosphorus burial in modern marine sediments. Interactions of C, N, P and S. *In*: Biogeochemical Cycles and Global Change. NATO ASI Series. Series I : Global Environmental Change, Vol. 4 . Springer –Verlag Berlin Heidelberg.
- BIANCHI, T. S. 2007. Biogeochemistry of Estuaries. First Edition. Oxford University Press. 704 p.
- BONETTI FILHO, J. 1995. Transporte de sedimentos por suspensão nas proximidades da barra de Cananéia – SP. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. Departamento de Oceanografia Geológica. 2 vols.
- BONETTI, C. VAN DEN H.C. 2000. Foraminíferos como bioindicadores do gradiente de estresse biológico em ambientes costeiros poluídos. Estudo aplicado ao sistema estuarino Santos-São Vicente (SP, Brasil). Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. 229p.
- BORDOVISKIY, O. K. 1965. Accumulation of organic matter in bottom sediments. *Marine Geology*, 3: 33-82.
- 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 de Mestrado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo, 179p.
- BRAGA, E. S. & NIENCHESKI, L. F. 2006. Composição das massas de água e seus potenciais produtivos na área entre Cabo de São Tomé (RJ) e Chuí (RS). *In*: WONGTSCHOWSKI, C. L. B. R. O Ambiente Oceanográfico da Plataforma Continental e do Talude na Região Sul-Sudeste do Brasil. São Paulo. EDUSP, p. 161-219.

- BRAGA, E. S. 1989. Estudo dos nutrientes dissolvidos nas águas da Enseada das Palmas, Ilha Anchieta (Ubatuba-SP), com ênfase às formas nitrogenadas e contribuição dos aportes terrestres e atmosféricos. Dissertação de mestrado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. 207p.
- BRAGA, E. S. 1995. Nutrientes dissolvidos e produção primária do fitoplâncton em dois sistemas costeiros do Estado de São Paulo. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo . Departamento de Oceanografia Geológica. 2 vols.
- BRAGA, E. S. 2002. Bioquímica Marinha e efeitos de poluição nos processos bioquímicos. 2ª edição. São Paulo. FUNDESPA. 108p.
- 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*, 40 (2): 165-173.
- BREPHOL, D. C. 2000. Fósforo: Intercâmbio entre água e sedimento de uma enseada rasa estuarina com aporte antrópico no estuário da Lagoa dos Patos (RS-Brasil). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande, Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica, 120 p.
- BROMBERG, S. 1999. Distribuição dos anelídeos poliquetas na zona costeira rasa da Enseada Martel, Baía do Almirantado (Ilha Rei George –Antártica). Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. 110 p.
- BROSTRÖM, B.; ANDERSEN, J. M.; FLEISCHER S. & JANSSONM, M. 1988. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. *Hydrobiologia*, 170: 229-244.

- BUTLER, L. W. 1970. Shallow structure of the continental margin. Southern Brazil and Uruguai. *Geological Society of America Bulletin*, 81: 1079 – 1096.
- BYERS, C; E. L. MILLS & STUART, P. L. 1978. A comparison of methods of determining organica carbon in marine sediments, with sugestions for a standard methods. *Hydrobiologia*. 58 (1): 43-47.
- CAMPBELL, I.B. & CLARIDGE, G. G. C. 1988. Landscape evolution in Antarctica. *Earth Science Reviews*, 25: 345-353.
- CARREIRA, R. S. & WAGENER, L. R. 1998. Speciation of Sewage Derived Phosphorus in Coastal Sediments form Rio de Janeiro, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 36 (10): 818-827.
- CARREIRA, R. S. 2000. Investigação sobre o acréscimo da estocagem de carbono em ambientes fertilizados pela ação antropogênica: a Baía de Guanabara como modelo. Tese de Doutorado. Pontíficia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ). Departamento de Química . 1vol.
- CARVALHO, C. M. & RIEDEL, P. S. 2005. Técnicas de Geoprocessamento aplicadas ao estudo da suscetibilidade a escorregamentos translacionais nos entornos dos polidutos de Cubatão – SP. Anais XII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Goiânia, Brasil, 16-21 abril 2005, INPE, p. 2901-2908.
- CARVALHO, J. P. O. 2001. Visões do LAGAMAR. Cananéia (SP), Hammer, 86p.
- CASTRO FILHO, B. 1996. Correntes e massas d'água da plataforma continental norte de São Paulo. Tese de Livre Docência. Insituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. 248 p.

- CASTRO-FILHO, B. M.; MIRANDA, L. B. & MYAO, S. Y. 1987. Condições hidrográficas na plataforma continental ao largo de Ubatuba: variações sazonais em média escala. *Boletim do Instituto Oceanográfico*, 35 (2): 135 – 151.
- CETESB, 1979. Monitoração do emissário submarino de esgotos de Santos. Relatório Parcial, 1. 57p.
- CETESB, 2000. Relatório da qualidade do ar no Estado de São Paulo 1999, SP. Série Relatórios. 53 p. <[http:// www.cetesb.gov.sp.br](http://www.cetesb.gov.sp.br)>. Acesso em 13. nov. 2007.
- CETESB, 2001. Sistema estuarino de Santos e São Vicente. Relatório Técnico, Agosto de 2001, 178p.
- CETESB, 2007. Relatório da qualidade das águas litorâneas no Estado de São Paulo. Balneabilidade das praias, 2006. Disponível em <[http:// www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br)> . Acesso em setembro de 2007.
- CHANG, S. C. & JACKSON, M. L. 1957. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Science*. 84: 133-144.
- COLE, C. V.; OLSEN , S. R. & SCOTT, C. O. 1953. The nature of phosphate sorption by calcium carbonate. *Soil Science Society Ameerican Proceodings*. 17: 352-356.
- CORSI, A. C. 1999. Estudo da dispersão de metais pesados em água e sedimentos de corrente a partir da mineralização de chumbo-zinco-prata: o exemplo das jazidas das canoas, perau e barrinha (Vale do Ribeira, PR). Dissertação de Mestrado em Geociências e Meio Ambiente. IGCE. UNESP. 139p.
- CPETEC. 2007. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Banco de Dados. Disponível em <<http://www.cptec.inpe.gov.br/antartica>>. Acesso em setembro de 2007.

- DAEE, 1989. Estudo do Impacto ambiental das obras complementares da Barragem do Valo Grande. Relatório Final, 2 vol.
- DAEE, 2006. “Dados hidrográficos e pluviométricos dos anos de 1937-2004” consultado na internet: www.daece.sp.gov.br
- DARBY, D. A.; NAIDU, A. S.; MOWATT, T. C. & JONES, G. A.. 1989. Sediment composition and Sedimentary Process. *In*: HERMAN, YVONNE (Ed.). The Arctic Seas: climatology, oceanography, geology and biology. New York: Van Nostrand Reinhold. 701-719
- DE JONGE, V. N.; ELLIOT, M.; ORIVE, E. 2002. Causes, historical development, effects and future challenges of a common environmental problem : Eutrophication. *Hydrobiologia*, 475/476:1-19.
- DE KANEL, J. & MORSE, J. W. 1978. The chemistry of orthophosphate uptake from seawater on calcite and aragonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42 : 1335 – 1340.
- DEMASTER, M. & RAGUENEAU, O. 1996. Preservation efficiencies and accumulation rates for biogenic silica and organic C, N, and P in high-latitude sediments : The Ross Sea. *Journal of Geophysical Research*, 101(8): 18501-1851.
- DIAS, J. C. 2006. Diagênese e Acumulação de Fósforo em Sedimentos de Áreas Distintas na Baía de Sapatiba. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense. Niterói. 75 p.
- DIEGUES, A. C. 1987. Conservação e desenvolvimento sustentado de ecossistemas litorâneos no Brasil. *In*: *Simpósio sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira*. Cananéia. Anais. São Paulo, ACIESP. 3: 196-243. 1987.

- DUCATTI, G. M. F. 2002. Estudo da distribuição sazonal do ferro e do silicato no Sistema Estuarino de Santos/São Vicente e Baía de Santos (SP, Brasil). Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. 136p.
- DULEBA, W. 1997. Variações nas associações de Tecamebas, foraminíferos e ostracodes sub-recentes da região lagunar de Cananéia-Iguape. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. 109 p.
- EPEUSP. 1966. Estuário Santista. Pesquisa sobre assoreamento na faixa portuária para a Companhia docas de Santos. Laboratório de Hidráulica. São Paulo. 6 vols.
- FANG, T. H. 2000. Partitioning and behaviour of different forms of phosphorus in the Tanshui Estuary and one of its tributaries, Northern Taiwan. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 50: 689-701.
- FANG, T. H.; CHEN, J. L.Y. & HUANG, C. 2007. Sedimentary phosphorus species and sedimentation flux in the east China Sea. *Continental Shelf Research*, 27: 1465-1476.
- FERNANDES, H. L. 1994. Iguape: A história de um desastre natural. *Ecologia e desenvolvimento*, 3 (41): 2-4 (supl.).
- FILIPPELLI, G. M. 1997. Controls on Phosphorus concentration and accumulation in oceanic sediments. *Marine Geology*, 139: 231 – 240.
- FISCHER, W. R & SCHWERTMANN; U. 1975. The formation of hematite from amorphous iron (III) hydroxide. *Clay and Clays Minerals*. 23: 33-37.

- FOLK, R. L. & WARD, W. C. 1957. Brazos River Bar: Study of the significance of grain size parametres. *Journal of Sedimentary Petrology*, 27: 3-27.
- FRANKOWSKI, L.; BOLALEK, J. & SZOSTEK, A. 2002. Phosphorus in Bottem Sediments of Pomeranian Bay (Southern Baltic – Poland). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54: 1027-1038.
- FUKUMOTO, M. M. 2003. Caracterização da sedimentação atual da história deposicional recente da Baía de Santos, a partir das características composicionais e isotópicas da matéria orgânica. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. 108 p.
- FÚLFARO, V. J. & PONÇANO, W. L. 1976. Sedimentação atual do estuário e baía de Santos: um modelo geológico aplicado a projetos de expansão da zona portuária. In: Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia, 1. Anais. Rio de Janeiro, ABGE. 2:67-90.
- FUNDAÇÃO SEADE. Banco de dados. Disponível em <<http://www.seade.sp.gov.br>>. Acesso em 18 nov. 2007.
- GAUDETTE, H. E.; FLIGHT, W. R.; TOWNER, L. & FOLGER, D. W. 1974. An inexpensive triation method for determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 44 (1): 249-253.
- GEOBRÁS, 1966. Complexo do Valo Grande-Mar Pequeno-Rio Ribeira do Iguape. Relatório para o serviço do Vale do Ribeira-DAEE, São Paulo, 2 vols.
- GOLDMAN, J. C.; MC CARTHY, J. J. & PEAVEY, D .G. 1979. Growth rate influence on the chemical composition of phytoplankton in oceanic waters. *Nature*, 279: 210-215.
- GOLTERMAN, H. L. 2001. Phosphate release from anoxic sediments or “What did Mortimer really write?”. *Hydrobiologia*, 450: 99-106.

- GOMES, M. S. 1999. Determinação de elementos metálicos em sedimentos antárticos. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). 191p.
- GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M. & KREMELING, K. 1983. Methods of Seawater Analysis, 2nd ed. Weinhein, Verlag Chemie. 419p.
- GRUBER, N. L. S. 1990. Contribuição ao estudo da sedimentação glacio-marinha da Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 174 p.
- HARARI, J; MESQUITA, A. R; MARRONE,E.; FRANÇA, C. A.; CAMARGO, R.; PEREIRA, J. E. R.; ADÃO, J. P. & SÁ JÚNIOR, I. L. 1990. Technical report of the Project “Flow measuraments in the Bay od the Santos”. FUNDESPA, São Paulo, 56 p.
- HUERTA-DIAZ, M. A; TOVAZ –SÁNCHEZ, A.; FILLIPELLI, G.; LATIMER, J.; SAÑUDO-WILHELMY, S. A. 2005. A combined CDB- MAGIC method for the determination of phosphorus associated with sedimentary iron-oxihydroxides. *Applied Geochemistry*, 20: 2108 – 2115.
- INGRAM, R. L. 1971. Sieve Analysis. *In*: CARVER, R.E. (ed.) Procedures in Sedimentary Petrology. Wiley Interscience. P. 9-69.
- INMETRO. 2007. Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. Documento: DOQ-CGCRE-008 (junho de 2007). Disponível em <<http://www.inmetro.gov.br>>. Acesso em agosto de 2007.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT. 1981. Mapa Geológico do Estado de São Paulo. 2 volumes. Governo do Estado de São Paulo. Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia. Volume 1, 126p.

- JEAN N.; G. BOGÉ; JAMET, J. L.; RICHARD, S. & JAMET, D. 2003. Seasonal changes in zooplanktonic alkaline phosphatase activity in Toulon Bay (France): the role of *Cypris larvae*. *Marine Pollution Bulletin*, 46: 346–352.
- KARL, D. M & TIEN, G. 1992. MAGIC. A sensitive and precise method for measuring dissolved phosphorus in aquactic environments. *Limnology and Oceanography*, 37: 105-106.
- KESTER, D. H. & PYTTKOWICZ, R. M. 1967. Determination of the aparent dissociation constants of phoshoric acid in seawater. *Limnology and Oceanography*, 12: 243-252.
- KOBAYASHI, K.; MATSUI, M.; HARAGUCHI, H. & FUWA, K. 1983. Identification of alkaline phosphatase in sea water. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 18 (1): 41-47.
- KOLOWITH, L. C.; INGALL, E. & BENNER, R. 2001. Composition and ciclyng of marine organic phosphorus. *Limnology and Oceanography*, 46 (2): 309 – 320.
- KOWSMANN, R. O.; COSTA, M. P. A. 1979. Sedimentação quartenária da margem continental brasileira e das áreas oceânicas adjacentes (realtório final). In: Projeto REMAC. Rio de Janeiro. Petrobrás, 8: 1 - 55.
- KROM, M. D & BERNER, R. 1980. Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments. *Limnology and Oceanography*. 25: 797-806.
- KUTNER, A. S. 1962. Granulometria dos Sedimentos de Fundo da Região de Cananéia (SP)- *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*. Vol. 11 (2): 41-54, São Paulo.
- KWONG, N. G & HUANG, K. F. 1975. Influence of citric acid on the cristalization of aluminium hydroxides. *Clay and Clays Minerals*, 23: 164-165.

- LAMPARELLI, M. L.; COSTA, V. A.; PRÓSPERI, J. E.; BELILÁCQUA, J. E.; ARAÚJO, R. P. A; EYSINK, G. L. & POMPÉIA, S. 2001. Sistema estuarino Santos-São Vicente. Relatório técnico (CETESB). São Paulo, 178p.
- LARSSONEUR, C.; BOUYSSSE, P.; AUFRET, J. P. 1982. The Superficial Sediments of the English Channel and its Western Approach. *Sedimentology*, 29 (6): 851-864.
- LATIMER, J. C.; FILIPPELLI, G. M.; HENDY, I. & NEWKIRK, D. R. 2006. Opal-associated particulate phosphorus: Implications for the marine P cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 (15): 3843-3854.
- LE JEAN, S. & TRÉGUER, P. 1983. Uptake and regeneration Si:N:P ratios in the indian sector in the South Ocean. *Polar Biology*, 2: 127-136.
- LEE, Y.; LIM, H. S. & YOON, H. I. 2004. Geochemistry of soils of King George Island, South Shetland Islands, West Antarctica: Implications for pedogenesis in cold polar regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (21): 4319 – 4333.
- LEVESQUE, M. & SCHINITZER, M. 1967. Characterization of model and soil organic matter-metal-phosphate complexes. *Soil Science*, 103: 183-190.
- LICK, W. 1986. Modeling the transport of fine-grained sediments in aquatic systems. *Science Total Environment*. 55:219-228.
- LIEBES, S. M. 2003. An Introduction to Marine Biogeochemistry. John Willey & Sons Inc. 383p.
- LIMA, M. R. B. L de M.A de. 2000. Natureza e origem da matéria orgânica depositada sobre os sedimentos superficiais ao longo da Plataforma Continental entre as cidades do Rio de Janeiro (RJ) e São Francisco do Sul (SC). Dissertação de Mestrado, IOUSP, 115p.

- LIU, S.M.; ZHANG, J & LI, D. J. 2004 . Phosphorus cycling in sediments of the Bohai and Yellow Seas . *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 59:209 – 218.
- LUCCOTE, M. & ANGLEJAN, B. D. 1985. A comparison of several methods for the determination of iron hydroxides and associated orthophosphates in estuarine particulate matter. *Chemical Geology*. 48: 254-264.
- MADEJSKI, P. & S. RAKUSA-SUSZSZEWSKI. 1990. Icebergs as tracers of water movement in the Bransfield Strait. *Antarctic Science*, 2 : 253-259.
- MAHIQUES, M. M, MISHIMA, Y & RODRIGUES, M. 1999. Characteristics of the sedimentary organic matter on inner and middle continental shelf between Guanabara Bay and São Francisco do Sul, southeastern Brazilian margin. *Continental Shelf Research*, 19 (6): 775 – 798.
- MAHIQUES, M. M. 1998. Características da matéria orgânica sedimentar da plataforma continental interna e média entre Baía de Guanabara (RJ) e São Francisco do Sul (SC). Tese de Livre Docência. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. 86p.
- MAHIQUES, M. M.; SILVEIRA, C.A. ; SOUZA, S. H. M & RODRIGUES, M. 2002. Post LGM sedimentation on the outer shelf – upper slope of the northernmost part of São Paulo Bight, southeastern Brazil. *Marine Geology*, 181: 387-400.
- MAPTOLAB. 2006. 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 2006.
- MARTIN, D. F. 1970. Marine Chemistry – Theory and Application. Marcel Dekker Inc., New York, 2: 183-223.

- MARTINS, C. C. 2005. Marcadores Orgânicos Geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. 237 p. 1v.
- MATSUURA, Y. 1986. Contribuição ao estudo da estrutura oceanográfica da Região Sudeste, entre Cabo Frio e Cabo de Santa Marta (SC). *Ciência e Cultura*. São Paulo. 38 (8): 1439 – 1450.
- MEYERS, P. A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic process. *Organic Geochemistry*, 5-6 (27): 213-250.
- MIRANDA, L. B. 1984. Cinemática e dinâmica de estuários. Edição do autor. São Paulo. 360p.
- MIRANDA, L.B. 1982. Análise de massas de água da plataforma continental e da oceânica e da região oceânica adjacente : Cabo de São Tomé (RJ) à Ilha de São Sebastião (SP) . Tese de Livre Docência. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 194p.
- MONBET, P.; BRUNSKILL, G. J; ZAGORSKIS, I. & PFITZNER, J. P. 2007. Phosphorus speciation in the sediment and mass balance for the central region of the Great Barrier Reef continental shelf (Australia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 2762 – 2779.
- MORSE, J. W. 1978. The distribution and form of phosphorus in North Atlantic Ocean deep-sea and continental slope sediments. *Limnology and Oceanography*. 23 (4): 825-830.

- MOSER, G. A. O. 2002. Aspectos da eutrofização no Sistema Estuarino de Santos: Distribuição Espaço-Temporal da Biomassa e Produtividade Primária Fitoplanctônica e Transporte Instantâneo de Sal, Clorofila *a*, Material em Suspensão e Nutrientes. Tese de Doutorado, 2 vols. Insitituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo.
- MOUTIN, T. & RAIMBAULT, P. 2002. Primary production, carbon export and nutrients availability in western and eastern Mediterranean Sea in early Summer, 1996 (MINOS cruise). *Journal of Marine Systems*, 33-34: 273-288.
- MULLER, A. & MATHESIUS, U. 1999. The paleoenvironments of coastal lagoons in the southern Baltic Sea, I. The application of sedimentary Corg/N ratios as a source indicators of organic matter. *Paleogeography Paleoclimatology*, 145: 1-16.
- MYAO, S. Y. 1977. Contribuição para o estudo da Oceanpgrafia Física da Região de Cananéia (lat. 25°S long 48° W). Dissertação de Mestrado, IOUSP, São Paulo, 87 p.
- MYAO, S. Y; NISHIHARA, L. & SARTI, C. 1986. Características físicas e químicas do sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape. Boletim do Insitituto Oceanográfico, 34: 23-36.
- MYRCHA, A. & TATUR, A. 1993. Ornithogenic soils. *In*: RAKUSA-SUSZCZEWSKI (ed). The Maritime Antarctic Coastal Ecosystem of Admiralty Bay. Polish Academy od Science. Departament of Antarctic Biology.
- MYRCHA, A.; PIETR, S. J. & TATUR, A. 1983. The role of Pygoscelid Penguin Rockieries in Nutrient Cycles of Admiralty Bay, King George Island. *In*: SIEGFRIED, W. R.; CONDY, P. R. & LAWS, R. M. (eds). Antarctic Nutrient Cycles and Food Webs. Springer-Verlag, Berlin, Alemanha.

- NISSENBAUM, A. 1979. Phosphorus in marine and non-marine humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 1973 – 1978.
- OLIVEIRA, S. M. B.; SILVA, P. S. C.; MAZZILLI, B. P.; FAVARO, D. I. T. & SAUIEA, C. R. 2007. Rare earth elements as tracers of sediment contamination by phosphogypsum in the Santos estuary, southern Brazil. *Applied Geochemistry*, 22(4): 837-850.
- OLIVEIRA, M. L. J.; TORRADO-VIDAL, P.; FERREIRA, J.R. 2007. Mercúrio total em solos de manguezais da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, estado de São Paulo. *Química Nova* 30 (3): 519-524.
- OLSEN, S. R. & WATANABE, F. S. 1957. A method to determine a phosphorus adsorption maximum in soils as measure by Langmuir isotherm. *Soil Science Society. American Proceedings*. 21: 144-149.
- 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 Bulletin* 50: 965-974.
- PALUDAN, C. & MORRIS, J. T. 1999. Distribution and speciation of phosphorus along a salinity gradient in intertidal marsh sediments. *Biogeochemistry*, 45: 197-221.
- PAROPKARI, A. L.; IYER, S. D.; CHAUHAN, O. S. & BABU, C. P. 1991. Depositional environments inferred from variations of calcium carbonate, organic carbon and sulfide sulphur: a core from southeastern Arabian Sea. *Geo-Marine Letters*, 11: 96-102.
- PAYTAN, A.; CADE-MENIM & MCLAUGHLIN. 2003. Selective phosphorus regeneration of sinking marine particles : evidence from ^{31}P – NMR . *Marine Chemistry* , 82: 55-70.

- PEREIRA, N. 1985. Eutrofização no sistema estuarino e das Baías de Santos-São Vicente (Estado de São Paulo). Dissertação de Mestrado. Faculdade de Saúde Pública. Universidade de São Paulo. 157p.
- PERILLO, G. M. E. 1995. Definitions and geomorphic classifications of estuaries. *In: Geomorphology and Sedimentology of Estuaries. Developments in Sedimentology*. Elsevier Science. New York. 53: 17-47.
- PERRETTI, A. R. 2006. ESTUDO biogeoquímico das águas de fundo e de matéria orgânica sedimentar com ênfase às proteínas e carboidratos totais em dois sistemas estuarinos do Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo. 106 p.
- PISETA, M. 2006. Transporte de Sedimentos por suspensão no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (SP). Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. 179p.
- PONÇANO, W. L. 1985. Sedimentação atual aplicada aos portos do Brasil. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 278p.
- PRITCHARD, D.W. 1955. Estuarine circulation patterns. *Proc. Am. Soc. Civil. Eng.* 81. N° 717.
- PROSPERI, V.; EYSINK, G. G. J. & SAITO, L. M. 1998. Avaliação do grau de contaminação dos sedimentos ao longo do Canal de navegação do porto de Santos. Relatório Técnico da CETESB/SP. 33p.
- RAKUSA – SUSZCZEWSKI, S. 1980. Environmental conditions and functioning of Admiralty Bay (South Shetland Islands) as a part of the near shore antarctic system. *Polish Polar Research*, 1 (1): 11-27.
- RAKUSA – SUSZCZEWSKI, S. 1993 .Introduction. *In: RAKUSA-SUSZCZEWSKI, S.* (ed.). The maritime Antarctic Coastal Ecosystem of Admiralty Bay. *Polish Academy of Science*, 7-14.

- RASHID, M. A & LEONARD, J. D. 1973. Modifications in the solubility and precipitation behavior of various metals as result of their interations with sedimentary humic acid. *Chemical Geology*, 11: 89-97.
- RASHID, M. A. 1985. Geochemistry of marine humic compounds. New York. Springer-Verlag. 300p.
- RAVICHANDRAN, M.; BASKARAN, M.; SANTSCHI, P. H & BIANCHI, T. S. 1995. History of trace metal pollution in Sabine-Neches estuary, Beaumont, TX. *Environment Science & Technology*, 29: 1495-1503.
- REDFIELD, A. C. KETCHUM, B. H & RICHARDS, F. A. 1963. Yhe influence of organisms on the composition of the seawater. *In*: Hill, M.N. (Ed.), The Sea. Vol. 2. pp. 26-27.
- RESOLUÇÃO CONAMA N° 344 – março de 2004 – Disponível em <http://www.mma.gov.br/conama> . Acesso em 20 mar. 2006.
- RODRIGUES, M.; FURTADO, V. V.; TESSLER, M. G. & MAHIQUES, M. M. 2001. Atlas Sedimentológico. Plataforma Continental do Estado de São Paulo. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. 34p.
- ROMANKEVICH, E. A. 1984. Geochemistry of Organic Matter in the Ocean. New York. Springer-Verlag, 334p.
- ROZAM, T. F.; TAILLEFERT, M.; TROUWBORST, R. E.; GLAZER, B. T.; MA, S.; HERSZAGE, J.; VALDES, L. M.; PRICE, K. S. & LUTHER III, G. W. 2002. Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: implications of sediment nutrient release and benthic macoralgal blooms. *Limnology and Oceanography*. 47: 1346 – 1354.
- RUTTENBERG, K. C. & GOÑI, M. A. 1997. Phosphorus distribution, C: N: P ratios, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{oc}}$ in artic, temperate and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. *Marine Geology*, 139: 123-145.

- RUTTENBERG, K. C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 37 (7): 1460-1482.
- RUTTENBERG, K. C. 2005. The Global Phosphorus Cycle. *In: Biogeochemistry* . First Edition. Treatise of Geochemistry. Vol. 8. 700 p.
- SABESP. Disponível em <www.sabesp.sp.gov.br. > acesso em 13 nov.2007.
- SAITO, R. T.; FIGUEIRA, R.; TESSLER, M. G. & CUNHA, I. I. L. 2001. Geochronology of sediments in the Cananéia-Iguape estuary and in southern continental shelf of São Paulo State, Brazil. *Journal of Radioanalytical and nuclear Chemistry*, 250 (1): 109 -115.
- SANTOS, A. J. G. 2002. Avaliação do impacto radiológico ambiental do fosfogesso brasileiro e lixiviação de ^{226}Ra e ^{210}Pb . Tese de Doutorado. IPEN. 165p.
- 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. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo, 133p.
- SCAVIA, D. & BRICKER, S. B. 2006. Coastal eutrophication assessment in the United States. *Biogeochemistry*, 79: 187-208.
- SCHAEFER, C. E.; FRANCELINO, M. R.; SIMAS, F. N. B. & FILHO, M. R. A. 2004. Ecossistemas Costeiros e Monitoramento Ambiental da Antártica Marítima. 2ª edição. Viçosa. Minas Gerais. 192p.
- SCHENAU, S. J.; REICHART, G. J. & LANGER, G. J. 2005. Phosphorus burial as a function of paleoproductivity and redox conditions in Arabian Sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 919-931.

- SCHULZ, H. D. & ZABEL, M. 1999. Marine Geochemistry. Berlin: Springer. 455 p.
- SHEPARD, F. P. & MORE, D. G. 1954. Nomenclature based on Sand-Silt-Clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*, 24 (3): 151 – 158.
- SHOLKOVITZ, E. R. 1993. The geochemistry of rare earth elements in the amazon River estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 2181-2190.
- SIQUEIRA, G. W. 2003. Estudo dos teores de metais pesados e outros elementos em sedimentos superficiais do sistema estuarino de Santos(Baixada Santista-São Paulo) e da Plataforma Continental do Amazonas (Margem Continental Norte).Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 327p. 1v.
- SLOMP, C.; THOMSON, J. & DE LANGE, G. J. 2004. Controls on phosphorus regeneration and burial during formation of eastern Mediterranean sapropels. *Marine Geology*, 203 (1-2): 141-159.
- SLOMP, C; MALSCHAERT, J. F. P. & RAAPHORST, W. 1998. The role of adsorption in sediment-water exchange of phosphate in north Sea continental margin sediments. *Limnology and Oceanography*, 53 (5): 832-846.
- SMILL, V. 2000. Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences. *Annual Review of Energy and Environment*, 25: 53-58.
- SOLÓRZANO, L. 1969. Determination of ammonia in natural waters by phenol – hypochlorite method. *Limnology and Oceanography*, 14: 799 – 801.
- SPIVAKOV, B. Y.; MARIJUTINA, T. A.; MUNTAU, H. 1999. Phosphorus speciation in water and sediments. *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, 71 (11): 2161-2176.

- STEIN, R. 1991. Accumulation of organic matter in marine sediments. Results from Deep Sea Drilling Project/ocean Drilling Program. *In*: Bhattacharji, S., Friedman, G.M., Neugebauer, H.J., Seilacher, A. eds. Lectures Notes in Earth Sciences. Berlin, Springer, 34. 217pp.
- STRICKLAND, J. D. H. & PARSONS, T. R. 1968. A practical handbook of sea water analysis. *Bulletin of Fisheries Research Board of Canada*. . 311p.
- SUDELPA. 1987. Plano Básico de Desenvolvimento Auto-Sustentado para a região Lagunar de Iguape e Cananéia. São Paulo. 69p.
- SUGUIO, K. & MARTIN, L. 1978. Formações quartenárias marinhas dol itoral paulista e sul-fluminense. *In*: Internation Symposium on Coastal Evolution in the Qaurtenary, São Paulo. Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo. Special Publication, 1: 1-5.
- SUGUIO, K. 1973. Introdução à sedimentologia. Editora Edgard Blücher. Universidade de São Paulo. 317p.
- SUNDBY, B., GOBEIL, C.; SILVERBERG, N & MUCCI, A. (1992). The phosphorus cycle in coastal sediments. *Limnology and Oceanography*, 37: 1129-1145.
- TATUR, A. & MYRCHA, A. 1993. Ornithogenic soils. *In*: RAKUSA – SUSZCZEWSKI, S. (Ed.). The Antarctic Coastal Ecosystem of Admiralty Bay. Polish Academy of Sciences. Warsaw. 161-165.
- TELES, A. P. S. 1997. A evolução geológica quartenária e a influência do Valo Grande na dinâmica sedimentar da área de Iguape, São Paulo. Dissertação de Mestrado. IOUSP. 98p.
- TESSLER, M. G. 1982. Sedimentação atual na região Lagunar de Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 2 vols.

- TOMMASI, L. R. 1979. Considerações ecológicas sobre o Sistema Estuarino de Santos – SP. Tese de Livre Docência. Universidade de São Paulo. Instituto Oceanográfico. 2 vols.
- TRÉGUER, P. & LE CORRE, P. 1975. Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer. 2^{ème} édition. Brest Université de Bretagne Occidentale. 110p.
- TROMP, T. K.; VAN CAPPELLEN, P. & KEY, R. M. 1995. A global model for the early diagnosis of organic carbon and organic phosphorus in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (7): 1259-1284.
- VAALGAMAA, S. 2004. The effect of urbanization on Laajalahti Bay, Helsinki City, as reflected by sediment geochemistry. *Marine Pollution Bulletin*: 48: 650-662.
- VENTURINI, N. & TOMMASI, L. R. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons and changes in the trophic structure of polychaete assemblages in sediments of Todos os Santos Bay, Northeastern, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 48: 97-107.
- VINK, S.; CHAMBERS, R. M. & SMITH, S. V. 1997. Distribution of phosphorus from Tomales Bay, California. *Marine Geology*, 139: 157-179.
- WILLIAMS, J. D.; JAQUET, J. M. & THOMAS, R. L. 1976. Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie. *Bulletin of Fisheries Research Board. Canada*. 33: 413-429.
- WOLFE, K. J. ; DALE, P. J. & BRUSNKILL, G. J. 1995. Sedimentary C/S relationship in large tropical estuary : evidence of refractory carbon inputs from mangroves. *Geo-Marine Letters*, 15 : 140-144.
- ZHANG, R.; W. F.; LIU, C.; FU, P.; LI, W.; WANG, L.; LIAO, H; GUO, J. 2007. Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and Southwestern Plateau, China. *Environmental Pollution*. No prelo. 7 p.

ZIEGLER, C. K.; TSAI, C. H. & LICK, W. 1988. Transport of sediments in the Venice Lagoon. In *3rd Int Conf. On Environmental Contamination*. Venice. p. 336-338.