ANA TERESA CORDEIRO CID BASTOS

ESTUDO DO CICLO BIOGEOQUÍMICO DO SILÍCIO EM DIFERENTES SISTEMAS MARINHOS COMO FERRAMENTA PARA IDENTIFICAÇÃO DE ALTERAÇÕES AMBIENTAIS DE ORIGEM NATURAL E/OU ANTRÓPICA

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

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

SÃO PAULO 2014 Universidade de São Paulo Instituto Oceanográfico

ESTUDO DO CICLO BIOGEOQUÍMICO DO SILÍCIO EM DIFERENTES SISTEMAS MARINHOS COMO FERRAMENTA PARA IDENTIFICAÇÃO DE ALTERAÇÕES AMBIENTAIS DE ORIGEM NATURAL E/OU ANTRÓPICA

Ana Teresa Cordeiro Cid Bastos

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

Julgada em ____/___/

Prof(a). Dr(a). Elisabete de Santis Braga

Prof(a). Dr(a).

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Conceito

Conceito

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas	viii
Agradecimentos	ix
Resumo	X
Abstract	xi
1. Introdução	1
2. Objetivo geral	7
2.1. Objetivos específicos	7
3. Áreas de Estudo	
3.1. Estreito de Bransfield (Antártica)	
3.2. Complexo Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape (SP)	9
3.3. Região Costeira de Recife (PE)	
4. Material e Métodos	
4.1. Amostragem	
4.2. Climatologia	15
4.3. Parâmetros Hidrológicos e Hidroquímicos	15
4.3.1. Maré	15
4.3.2. Temperatura da água	15
4.3.3. Salinidade	15
4.3.4. Potencial Hidrogeniônico – pH	15
4.3.5. Oxigênio dissolvido – OD	15
4.3.6. Nutrientes	
4.3.6.1. Silicato dissolvido (DSi)	
4.3.6.2. Silício biogênico particulado (BSi)	
4.3.6.3. Silício inorgânico (litogênico) particulado (LSi)	
4.3.6.4. Fosfato dissolvido	17
4.3.6.5. Nitrato dissolvido	17
4.3.6.6. Razão N/P	17
4.3.7. Material Particulado em Suspensão (MPS)	
4.3.8. Matéria Orgânica em Suspensão (MOS)	
4.3.9. Turbidez da água	
4.3.10. Clorofila-a e Feofitina	19
4.3.11. Fitoplâncton	19
4.4. Tratamento dos Dados	19

Sumário

5.	5. Resultados						
5.							
5.1.1. Discussão Parcial		1. Discussão Parcial					
5.	2.	Sistema Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape (SP)	32				
	5.2.	1. Inverno (Agosto de 2012)	32				
	5.2.2	2. Verão (Fevereiro de 2013)	40				
	5.2.2	3. Discussão Parcial	48				
5.	3.	Região Costeira de Recife (PE)	70				
	5.3.	1. Discussão Parcial	76				
6.	Con	iclusão	88				
7.	Refe	erências Bibliográficas	91				

Lista de Figuras

Figura 1. Exemplo de diatomácea marinha com frústulas ornamentadas, compostas por sílica biogênica (disponível em: www.algaebase.org)
Figura 2. Esquema simplificado do ciclo do silício nos oceanos
Figura 3. Ciclo biogeoquímico do silício
Figura 4. Localização do Estreito de Bransfield, Antártica (Adaptado de Projeto REDE 2, 2006 e Zhou <i>et al.</i> , 2002)
Figura 5. Localização do complexo estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP) 10
Figura 6. Localização da região costeira da cidade de Recife, PE 11
Figura 7. Localização das estações de amostragem no Estreito de Bransfield, região Antártica, durante a OPERANTAR XXX, outubro de 2011
Figura 8. Localização dos pontos de amostragem no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape, SP
Figura 9. Localização dos pontos de amostragem na região costeira de Recife, PE, julho de 2013
Figura 10. Diagrama TS das águas superficiais do Estreito de Bransfield em outubro de 2011
Figura 11. Distribuição da temperatura (a), salinidade (b), oxigênio dissolvido (c), porcentagem de saturação do oxigênio dissolvido (d) em águas superficiais do Estreito de Bransfield, Antártica, em outubro de 2011
Figura 12. Distribuição do silicato (a), fosfato (b) e nitrato (c) dissolvidos e da razão N/P (d) em águas superficiais do Estreito de Bransfield, Antártica, em outubro de 201124
Figura 13. Distribuição de MPS (mg L ⁻¹), MOS (mg L ⁻¹), %MOS, clorofila-a e feofitina em águas superficiais no Estreito de Bransfield, outubro de 2011
Figura 14. Fotos do fitoplâncton tiradas das amostras coletadas no Estreito de Bransfield, (a) <i>Corethron</i> , (b) <i>Pseudonitzchia</i> , (c) <i>Flagilariopis</i> e (d) <i>Thalassiosira</i>
Figura 15. Distribuição dos gêneros fitoplanctônicos encontrados no Estreito de Bransfield, em outubro de 2011
Figura 16. Distribuição superficial de Si* (silicato-nitrato) no Estreito de Bransfield, Antártica, outubro de 2011
Figura 17. Variação da temperatura do ar em Iguape (SP) durante o ano de 2012 (www.inmet.gov.br)
Figura 18. Variação da temperatura do ar (°C) em Iguape (SP) durante o período amostral em agosto de 2012 (www.inmet.gov.br)

Figura 19. Precipitação durante o ano de 2012 na região de Iguape (www.inmet.gov.br).
Figura 20. Precipitação durante a semana de amostragem em agosto de 2012 na região de Iguape (www.inmet.gov.br)
Figura 21. Curvas de maré e momento da realização das estações na região de Cananeia, em agosto de 2012
Figura 22. Distribuição de temperatura (°C) (a), salinidade (b), pH (c), turbidez (ntu) (d), oxigênio dissolvido (ml L ⁻¹) (e) e porcentagem de saturação do oxigênio (f) nas estações amostradas no sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, no inverno de 2012 36
Figura 23. Distribuição de silicato dissolvido (μ mol L ⁻¹) (a), silício biogênico (μ mol L ⁻¹) (b), silício litogênico (μ mol L ⁻¹) (c), fosfato (d) e nitrato (e) dissolvidos (μ mol L ⁻¹) e razão N/P (f) nas estações amostradas no sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, no inverno de 2012. Superfície em azul claro e fundo em azul escuro
Figura 24. Distribuição de MPS (mg L ⁻¹) (a), MOS (mg L ⁻¹) (b), porcentagem de matéria orgânica (c), clorofila-a (mg m ⁻³) (d) e feofitina (mg m ⁻³) (e) nas estações amostradas no sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, no inverno de 2012. Superfície em azul claro e fundo em azul escuro
Figura 25. Variação da temperatura do ar em Iguape (SP) durante o ano de 2013 (www.inmet.gov.br)
Figura 26. Variação da temperatura do ar em Iguape (SP) durante o período amostral em fevereiro de 2013 (www.inmet.gov.br)
Figura 27. Precipitação durante o ano de 2012 na região de Iguape (www.inmet.gov.br). 41
Figura 28. Precipitação durante a semana de amostragem em agosto de 2012 na região de Iguape (www.inmet.gov.br)
Figura 29. Curvas de maré e momento da realização das estações na região de Cananeia, em fevereiro de 2013
Figura 30. Distribuição de temperatura (°C) (a), salinidade (b), pH (c), turbidez (ntu) (d), oxigênio dissolvido (ml L ⁻¹) (e) e porcentagem de saturação do oxigênio (f) nas estações amostradas no sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, no verão de 2013 45
Figura 31. Distribuição de silicato dissolvido (μmol L ⁻¹) (a), silício biogênico (μmol L ⁻¹) (b), silício litogênico (μmol L ⁻¹) (c), fosfato (d) e nitrato (e) dissolvidos (μmol L ⁻¹) e razão N/P (f) nas estações amostradas no sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, no verão de 2013
Figura 32. Distribuição de MPS (mg L ⁻¹) (a), MOS (mg L ⁻¹) (b), porcentagem de matéria orgânica (c), clorofila-a (mg m ⁻³) (d) e feofitina (mg m ⁻³) (e) nas estações amostradas no sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, no verão de 2013

Figura 42. Distribuição do LSi (µmol L⁻¹) ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b)...... 59

Figura 43. Distribuição do fosfato (μ mol L⁻¹) ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b)...... 60

Figura 44. Distribuição do fosfato (μ mol L⁻¹) ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b)...... 61

Figura 46. Distribuição de MPS (mg L⁻¹) ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b)...... 63

Figura 47. Distribuição de MOS (mg L⁻¹) ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b)...... 64

Figura 48. Distribuição da porcentagem de MOS ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b). 65

Figura 50. Distribuição de feofitina (mg m ⁻³) ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b)
Figura 51. Variação da temperatura do ar em Recife (PE) durante o ano de 2013 (www.inmet.gov.br)
Figura 52. Variação da temperatura do ar em Recife (PE) durante o período amostral em julho de 2013 (www.inmet.gov.br)
Figura 53. Precipitação durante o ano de 2013 na região de Recife (PE) (www.inmet.gov.br)
Figura 54. Precipitação durante a semana de amostragem em julho de 2013 na região de Recife (PE) (www.inmet.gov.br)
Figura 55. Perfil de distribuição vertical por estação da temperatura (°C) (a), salinidade (b), pH (c), turbidez (ntu) (d), OD (ml L ⁻¹) (e) e saturação do OD (%) (f) em Recife, PE, em julho de 2013
Figura 56. Perfil de distribuição vertical por estação do silicato (μ mol L ⁻¹) (a), BSi (μ mol L ⁻¹) (b), LSi (μ mol L ⁻¹) (c), fosfato (μ mol L ⁻¹) (d), nitrato (μ mol L ⁻¹) (e) razão N/P (f) em Recife, PE, em julho de 2013
Figura 57. Perfil por estação de MPS (mg L^{-1}) (a), MOS (mg L^{-1}) (b), porcentagem de MOS (c) e clorofila-a (mg m ⁻³) (d) em Recife, PE, em julho de 2013
Figura 58. Distribuição superficial (0m) da temperatura (°C) (a) e da salinidade (b) na região costeira de Recife (PE) em julho de 2013
Figura 59. Distribuição superficial (0m) do pH (a) e da turbidez (ntu) (b) na região costeira de Recife (PE) em julho de 2013
Figura 60. Distribuição superficial (0m) do OD (ml L ⁻¹) (a) e da saturação do OD (%) (b) na região costeira de Recife (PE) em julho de 2013
Figura 61. Distribuição superficial (0m) do silicato (μ mol L ⁻¹) (a), do BSi (μ mol L ⁻¹) (b) e do LSi (μ mol L ⁻¹) (c) na região costeira de Recife (PE) em julho de 2013
Figura 62. Distribuição superficial (0m) de fosfato (μ mol L ⁻¹) (a), de nitrato (μ mol L ⁻¹) (b) e da razão N/P (c) na região costeira de Recife (PE) em julho de 2013
Figura 63. Distribuição superficial (0m) de MPS (mg L^{-1}) (a), de MOS (mg L^{-1}) (b) e da porcentagem de MOS (c) na região costeira de Recife (PE) em julho de 2013
Figura 64. Distribuição superficial (0m) de clorofila-a (mg m ⁻³) na região costeira de Recife (PE) em julho de 2013

Lista de Tabelas

Tabela 2. Correlação linear (r) entre os parâmetros analisados no Estreito de Bransfield, n = 17. Em vermelho estão marcadas as correlações significativas, p<0,05......29

Tabela 8. Faixas de valores de BSi e LSi encontrados por outros autores em margenscontinentais e os resultados do atual trabalho.80

Tabela 9. Correlação linear r entre os parâmetros analisados em Recife (PE) em julho de 2013, n = 28. Em vermelho estão marcadas as correlações significativas, p<0,05...... 87

Lista de Abreviaturas

APB	Água Profunda de Bransfield
APC	Água Profunda Circumpolar
APCM	Água Profunda Circumpolar Modificada
ASA	Água Superficial Antártica
ATB	Águas Transicionais Zonais com influência do Mar de Billinsghausen
ATW	Águas Transicionais Zonais com influência do Mar de Weddell
AWW	Água de Inverno Antártica (Antartic Winter Water)
BSi	Silício (ou sílica) Biogênico(a)
BSia	Silício Biogênico Aparente
Cl-a	Clorofila-a
DSi	Silicato Dissolvido
Feo	Feofitina
LSi	Silício (ou sílica) Litogênico(a)
LSia	Silício Litogênico Aparente
MOS	Matéria Orgânica Particulada em Suspensão
MPS	Material Particulado em Suspensão
NID	Nitrogênio Inorgânico Dissolvido
OD	Oxigênio Dissolvido
S	Salinidade
Sat OD	Saturação de Oxigênio Dissolvido
Т	Temperatura
TSi	Silício Total
Turb	Turbidez
ZMT	Zona de Máximo de Turbidez

Agradecimentos

Aos meus pais, Adilson e Maria Teresa, e à minha irmã, Isabel, meu porto seguro, por todo amor, apoio, compreensão, incentivo, por não me deixarem desistir dos meus sonhos, enfim, por tudo e mais um pouco.

À minha orientadora, Prof^a Elisabete, por ter me aceitado como sua estagiária a seis anos atrás e durante todo esse tempo ter continuado a me apoiar e orientar. Prof^a Bete obrigada pela amizade, confiança e por todas as oportunidades.

A toda minha família, por todo o apoio, em especial à tia Glaci e tio Paulo por todas as caronas, lanches, almoços e jantares.

Ao Amílcar, namorado e amigo, por todo amor e paciência.

A todos os amigos LABNUTs, Bia, Caio, Chiara, Gláucia, João, Katia, Leo, Natália e em especial ao Vitor, por todo apoio, ajuda nas coletas e análises, e principalmente por toda a amizade. Mais uma vez, um agradecimento mais que especial a Bia e Chiara (grupo alfa!), amigas irmãs, minha família em São Paulo!

À Flávia por me orientar na identificação do fitoplâncton.

À amiga Josi, por toda amizade dos últimos 20 anos.

A todos os meus amigos, Samis, Lívia, Esther, Juliana, Adriana, Diana, Flavia, Fernanda...

A todos os professores e funcionários do IO-USP (em especial às meninas da secretaria da pós e ao pessoal da biblioteca).

À Didi por fornecer o café!

À toda tripulação do Albacora e do Alpha Delphini e ao pessoal da base de Cananeia.

Aos professores e alunos do curso de oceanografia da UFPE, em especial aos Prof^os Fernando Feitosa e Manoel Flores Montes, pela ajuda no trabalho de campo em Recife e pelos resultados de clorofila.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

O silício encontra-se no meio marinho nas formas: dissolvida e particulada (biogênica e litogênica). O ciclo biogeoquímico deste elemento está sujeito à influência sazonal e às alterações antrópicas. Este trabalho visa entender a relação entre as diferentes formas de silício como resposta a processos de origem natural e antrópica em diferentes ambientes (Estreito de Bransfield, Antártica; Complexo Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape, SP; região costeira de Recife, PE). O Estreito de Bransfield pela sua localização remota é das áreas estudadas, a menos impactada pelo homem. A região nordeste do Estreito mostrou menores concentrações de silicato na superfície associadas à menor diversidade fitoplanctônica, constituída por diatomáceas do gênero Corethron que facilitam o afundamento de Si e a remineralização do C e N. Já na região sudoeste do Estreito a concentração de silicato foi maior, assim como a influência do degelo, que contribui para uma maior disponibilidade de ferro, indicada pelo traçador Si*, aumentando a diversidade fitoplanctônica. Nesta região também houve a presença de espécies que facilitam o afundamento de C e N e a remineralização de Si. O Complexo Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape, apresentou sinais de impacto antrópico sobretudo no setor norte (Iguape), mostrado pelas diferentes frações do silício que foram excelentes indicadores de processos erosivos. No setor sul a influência antrópica não foi observada, assim o silício indicou processos de origem natural como a sedimentação, evidenciada pela remoção do BSi e do LSi, e a ressuspensão onde as concentrações das frações particuladas foi maior. A região costeira de Recife está sob a influência dos aportes fluviais provenientes dos rios Capibaribe e Beberibe. A distribuição da maioria dos parâmetros, incluindo o silicato e o BSi, mostraram esta influência vinda de oeste, atingindo a barreira na saída do porto e se propagando em direção a nordeste. Devido ao maior aporte de nutrientes nas estações mais próximas à costa a produção primária foi incentivada, evidenciada pelos maiores valores de clorofila-a e BSi. Nas estações mais distantes da costa os parâmetros tiveram valores característicos de áreas oligotróficas, com as frações de silício mostrando concentrações bastante baixas. O silício se mostrou um excelente indicador de aportes continentais naturais e antrópicos. São poucos os trabalhos que quantificam o BSi e o LSi no meio aquático, assim este estudo consiste em um ponto inicial para o entendimento do silício particulado em águas brasileiras.

Palavras-chave: silício, silica biogênica, nutrientes, biogeoquímica, fitoplâncton, Antártica, estuário, ambiente tropical

Abstract

Silicon is found in the marine environment under the forms: dissolved and particulate (biogenic and lithogenic). The biogeochemical cycle of this element is subject to seasonal influences and anthropogenic changes. This work aims to understand the relationship between different forms of silicon in response to processes of natural and anthropogenic origin in different environments (Bransfield Strait, Antarctica; Cananeia-Iguape Estuarine -Lagoon Complex, SP; coastal region of Recife, PE). The Bransfield Strait is, of the studied areas, the least impacted by man, because of its remote location. The northeastern Strait region showed lower silicate concentrations associated with lower phytoplankton diversity, consisting of diatoms of the genus Corethron that facilitate sinking af Si and remineralization of C and N. In the southwestern region of the Strait silicate concentration was higher, as well as the influence of thaw, which contributes to increased iron availability, indicated by Si* tracer, that increases phytoplankton diversity. In this region there was also the presence of species that facilitate the sinking of C and N and the remineralization of Si. Cananeia-Iguape Estuarine -Lagoon Complex, showed signs of anthropogenic impact especially in the northern sector (Iguape), showed by silicon different fractions, which were excellent indicators of erosion processes. In the southern sector, anthropogenic influence was not observed. Silicon indicated processes of natural origin, like sedimentation, evidenced by the removal of BSi and LSi, and resuspension where concentrations of particulate fractions was higher. The coastal region of Recife is under influence of fluvial inputs from Capibaribe and Beberibe rivers. The distribution of most parameters, including silicate and BSi, showed this influence coming from the west, reaching the barrier at the port exit and propagating toward northeast. Due to higher nutrient availability in the stations nearest to the coast, primary production was encouraged, evidenced by high values of chlorophyll-a and BSi. In the stations more distant to the coast, the parameters had values characteristic of oligotrophic areas, with the forms of silicon showing very low concentrations. Silicon proved to be an excellent indicator of continental natural and anthropogenic contributions. There are few studies that quantify the BSi and LSi in the aquatic environment, therefore this study is a starting point for understanding particulate silicon in Brazilian waters.

Key words: silicon, biogenic silica, nutrients, biogeochemistry, Antarctica, estuary, tropical environment.

1. Introdução

A crosta terrestre é formada principalmente por silício e alumínio (SiAl) sendo seu principal componente o dióxido de silício. A partir da crosta, o silício pode atingir diversos ambientes, incluindo o meio aquático, tanto na fase particulada (> 0,45 μ m) nas formas de sílica litogênica (LSi) e sílica biogênica (BSi), quanto na fase dissolvida na forma de silicato dissolvido (DSi). O silício pertence ao grupo de nutrientes principais (C, N, P e Si) presentes no meio marinho por ser absorvido pelo fitoplâncton para a formação de estruturas silicosas, desta forma contribuindo à incorporação do carbono inorgânico (CO₂) em orgânico. No meio marinho, a maior parte do fitoplâncton é formado por diatomáceas que utilizam o silício na constituição de suas frústulas (Fig.1). Assim, o processo de retenção do carbono no meio marinho na forma orgânica envolve a síntese de sílica biogênica.



Figura 1. Exemplo de diatomácea marinha com frústulas ornamentadas, compostas por sílica biogênica (disponível em: www.algaebase.org).

A ciclagem biogeoquímica do silício envolve diversos processos, entre eles a solubilização e a remineralização. A solubilidade deste elemento é maior em altas temperaturas e pH, porém o processo é diminuído na presença de agentes quelantes e alguns metais como Al e Be em excesso, o que pode ocorrer em ambientes poluídos. A diminuição do pH de ambientes marinhos (acidificação) diminui a solubilidade do Si, alterando sua biodisponibilidade e fracionamento. A formação de óxidos de Ca e Al remove o silício do estado dissolvido, passando-o à fase particulada, tornando-se indisponível à biota (Ittekkot *et al.*, 2006).

O fluxo de elementos químicos ao meio costeiro tem aumentado drasticamente nas últimas décadas devido ao desmatamento e ao incremento das descargas a partir de fontes domésticas, industriais e agrícolas. Esse aumento, sobretudo no grupo dos nutrientes, causa um crescimento exagerado de algas em corpos d'água (eutrofização), levando a uma deterioração da qualidade da água demonstrada pela depleção do oxigênio. Condições de deficiência de oxigênio promovem a produção e emissão de outros gases como óxido nitroso e metano para a atmosfera, alterando ainda mais a quantidade de gases estufa. O florescimento (*bloom*) excessivo de algas tóxicas também é atribuído ao aporte intenso de nutrientes, com efeitos devastadores na biodiversidade (Ittekkot *et al.*, 2006).

O papel do silício em processos biogeoquímicos não tem sido considerado à altura de sua importância no meio marinho. As diatomáceas são algas que representam parte majoritária na base da cadeia alimentar marinha, sendo importantes produtores primários. Utilizam o silício para a construção de suas frústulas, fazendo parte do ciclo biogeoquímico deste elemento (Ittekot *et al.*, 2006). A disponibilidade de silício dissolvido controla o crescimento destes organismos, os quais são responsáveis pela metade da produção primária oceânica global (Libes, 2009), vinculando, assim, o Si ao papel do fitoplâncton no sequestro de CO₂, via bomba biológica.

As frústulas das diatomáceas são compostas de sílica amorfa (SiO₂.*n*H₂O) chamada de sílica biogênica (Sarmiento & Gruber, 2006). A superfície externa da frústula é coberta por uma matriz orgânica composta principalmente por proteínas, sacarídeos e lipídeos. A dissolução da BSi, após a morte do organismo, acontece na interface sólido-líquido e consiste na liberação de Si reativo, cuja ligação com a sílica biogênica tenha sido enfraquecida por reações químicas com a solução aquosa (Roubeix *et al.*, 2008).

A produção de silício biogênico no oceano é da ordem de 260 Tmol Si ano⁻¹. Quase 90% desta produção é reciclada na coluna d'água; 10% atingem o fundo, mas apenas uma pequena fração (~2%) é incorporada ao sedimento (Fig. 2). A reciclagem de BSi sustenta a produção primária das diatomáceas em águas oceânicas e, consequentemente, impacta a eficiência da bomba biológica de CO₂ (Loucaides, 2009).



Figura 2. Esquema simplificado do ciclo do silício nos oceanos.

O intemperismo rochoso é a fonte natural de silicato dissolvido em sistemas aquáticos. O uso da terra e as alterações hidrológicas têm modificado os processos de lixiviação da matéria para os rios e, consequentemente, para os oceanos. A construção de barragens, por exemplo, causa maior sedimentação de sílica nos reservatórios, diminuindo o aporte de silício para os oceanos (Lauerwald *et al.*, 2013), já a desnudação do solo e a alteração do regime climático podem contribuir ao maior aporte de silício na forma particulada ao ambiente costeiro. Há evidências de que as mudanças nas proporções dos nutrientes transportados para mares costeiros poderiam acarretar alterações na composição das comunidades fitoplanctônicas, diminuindo a proporção de diatomáceas, modificando a qualidade e estrutura dos ecossistemas aquáticos (Ragueneau *et al.*, 2005; Ittekkot *et al.*, 2006).

Além disso, o intemperismo de minerais carbonáticos e de silicatos está sendo reconhecido como sendo um processo chave no ciclo do carbono global a longo prazo. As equações 1 e 2 representam o intemperismo do mineral silicato e do carbonato, respectivamente (Smith & Gattuso, 2009).

$$CaSiO_3 + 2CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- + SiO_2(1)$$
$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-(2)$$

No meio terrestre, o CO_2 utilizado durante estas reações é fornecido diretamente pela atmosfera ou pelos solos, onde é produzido pela degradação da matéria orgânica. No meio aquático o CO_2 está presente devido a interações com a atmosfera e a processos de respiração e de degradação da matéria orgânica. No caso do intemperismo do silicato, a maior parte do carbono utilizado é de origem atmosférica, enquanto no intemperismo do carbonato somente a metade provém da atmosfera. Assim, o intemperismo de silicatos tem um papel importante no controle de CO_2 na atmosfera e no oceano considerando a escala de tempo geológica (Subramanian *et al.*, 2006).

Urey (1952) sugeriu que o controle a longo prazo do CO₂ na atmosfera é exercido pelo equilíbrio do quartzo com os silicatos e carbonatos de magnésio e cálcio. Esta proposta foi estudada para os oceanos com base nas fases do ciclo das argilas. Síllen (1967) considerou que a água do mar seria uma solução aquosa em equilíbrio com argilas e carbonatos.

Os rios são responsáveis por aproximadamente 80% do aporte de silício para os oceanos na forma de silício dissolvido (silicato, DSi), silício inorgânico particulado ou litogênico (LSi), e silício biogênico (BSi) (Treguér *et al.*, 1995). O aporte de silício para regiões costeiras depende da contribuição das bacias hidrográficas e transformações nos sistemas rio e estuário. A carga de silício para os estuários inclui em média 16% de BSi, principalmente frústulas de diatomáceas de água doce e fitólitos (estruturas de BSi produzidas por plantas superiores). Uma parte significativa de BSi dos rios pode ser dissolvida dentro dos estuários e vai determinar a quantidade de silício dissolvido (DSi) que chega no oceano (Roubeix *et al.*, 2008). "Blooms" de diatomáceas que ocorrem durante a primavera e o verão nos rios e estuários podem resultar em diminuições significativas nos teores de silicato dissolvido e aumento na concentração de BSi. O silício biogênico representa até 70% da carga total de silício do rio. Pode ser transportado como material em suspenção; afundar e acumular no sedimento (causando a retenção de sílica no ecossistema); ou ser dissolvido dependendo da salinidade e da atividade bacteriana (Roubeix *et al.* 2008; Loucaides *et al.* 2008; Carbonnell *et al.*, 2013)

Estuários são áreas onde a água do mar se mistura com a água doce, havendo uma diluição de propriedades, e como resultado da ação destes processos, os estuários são conhecidos como ambientes muito complexos, onde sinais transportados pelos rios são submetidos a uma variedade de processos físicos, químicos e biológicos (Chester, 2003). São ambientes muito dinâmicos e frequentemente caracterizados por apresentarem alta

produtividade biológica e, consequentemente, elevada absorção de silício dissolvido por diatomáceas (Hughes *et al.*, 2010). A feição mais típica dos estuários é o gradiente de salinidade gerado pela mistura de água doce e água do mar. Este gradiente tem um impacto no fluxo de Si para a região costeira já que influencia a tomada de Si pelo fitoplâncton e modifica a interação do DSi com o material particulado em suspensão (Roubeix *et al.*, 2008).

O comportamento do DSi varia muito de estuário para estuário. São observados desde transporte conservativo até retenção quase total de DSi (DeMaster, 1981). Tréguer et al. (1995) estimaram uma média global de 15% de consumo de DSi nos estuários.

A distribuição e a dinâmica do BSi podem ser diferentes da distribuição das diatomáceas, devido à mortalidade destes organismos, à ressuspensão de frústulas de diatomáceas mortas, à possível presença de fitólitos e ao acúmulo de material particulado em suspenção nos estuários (Carbonnell *et al.*, 2013).

As margens continentais são de grande importância para o ciclo do Si e C por duas razões: *i*) como são zonas produtivas, elas constituem locais de afundamento de BSi, processo muito observado também no Oceano Austral; e *ii*) correspondem ao local onde ocorre a "filtração" (retenção) do aporte de DSi para o oceano (Ragueneau *et al.*, 2006).

No caso das zonas oceânicas a maior riqueza em fitoplâncton se localiza onde há disponibilidade de nutrientes, micronutrientes, luz e temperatura adequada. No caso do Oceano Austral, embora haja grande disponibilidade de nutrientes, a produção primária é baixa, atribuída a diversos fatores como: disponibilidade de micronutrientes, *grazing*, afundamento, disponibilidade de luz, temperatura da água, dispersão por mistura vertical e outros processos advectivos. Nessas águas os maiores estoques de fitoplâncton têm sido encontrados em áreas marginais ao gelo e em águas costeiras protegidas (Castro *et al.*, 2002). Em função das águas austrais serem formadas por uma mistura de águas profundas, enriquecidas em material nutriente devido à remineralização, os teores de silicato encontrados na região são maiores que 40 μ mol L⁻¹ Si-Si(OH)₄ (Franck *et al.*, 2000).

A concentração de silício na água do mar é afetada por processos biogeoquímicos. A concentração passa de valores indetectáveis na superfície de águas oceânicas a até valores altos em águas profundas que podem atingir valores maiores que 100 µmol L⁻¹ (Horne, 1969). A forma exata das especiações de silício dissolvido e em suspensão não é muito clara. Síllen (1967) mostra que ácido ortosilícico (H_4SiO_4) (ou Si(OH)₄) é um ácido fraco que se dissocia como representado a seguir:

$$H_{4}SiO_{4} \leftrightarrow H^{+} + H_{3}SiO_{4}^{-} K_{1} = (H^{+}) (H_{3}SiO_{4}^{-})/(H_{4}SiO_{4}) (3)$$

$$H_{3}SiO_{4}^{-} \leftrightarrow 2H^{+} + H_{2}SiO_{4}^{-2} K_{2} = (H^{+}) (H_{2}SiO_{4}^{-2})/(H_{3}SiO_{4}^{-}) (4)$$

Assim sendo, nos oceanos, o silicato dissolvido deve participar de reações com a sílica em outras fases e com cátions de metais alcalinos, com liberação de íons hidrogênio, atuando também na manutenção do pH das águas.

O ciclo biogeoquímico do silício (Fig. 3) no meio marinho envolve vários compartimentos que mostram características distintas em ambientes estuarinos, antárticos, costeiros e de mar aberto. Também apresenta influências sazonais, além de sofrer alterações devidas a processos antrópicos. Seu papel no controle do pH e no sequestro do carbono (por ser primordial para o desenvolvimento das diatomáceas) é essencial. Suas formas dissolvidas, particuladas, inorgânicas e biogênicas merecem maior conhecimento quanto à sua dinâmica no ecossistema.

Assim, este estudo visa melhor compreender o ciclo biogeoquímico do silício em diferentes ambientes costeiros (Estreito de Bransfield, região Antártica; Complexo Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape, SP; região costeira de Recife, PE) de modo a esclarecer o comportamento das diferentes formas de silício em cada um deles e como elas estão associadas com processos de origem ambiental e antrópica.



Figura 3. Ciclo biogeoquímico do silício.

2. Objetivo geral

Estudar a relação entre as diferentes formas de fracionamento do silício como resposta a processos de origem natural e antrópica em diferentes sistemas aquáticos.

2.1. Objetivos específicos

- Avaliar o silício inorgânico dissolvido e demais nutrientes em águas de diferentes sistemas costeiros, visando a caracterização trófica das águas.

- Estudar a associação do silicato dissolvido e particulado (litogênico e biogênico) com o material em suspensão em sistemas costeiros, verificando o potencial uso como indicadores de aportes terrígenos resultantes de alteração ambiental natural ou antrópica.

- No sistema estuarino avaliar as alterações no ciclo do biogeoquímico do silício considerando variações sazonais (inverno e verão).

- Em termos metodológicos, implementar as rotinas de análises químicas para determinação de sílica biogênica e de sílica litogênica capacitando o LABNUT-IOUSP nestes domínios analíticos.

 Avaliar o grau de associação entre o elo abiótico-e-biótico com base nos valores de silicato, sílica biogênica, razão N:P e clorofila-a em diferentes cenários costeiros e oceânicos.

 Avaliar o potencial do ciclo biogeoquímico do silício em distinguir processos de origem natural e antrópica em seus diferentes graus, a partir do conhecimento obtido nos diferentes ambientes costeiros e oceânicos.

3. Áreas de Estudo

3.1. Estreito de Bransfield (Antártica)

O Estreito de Bransfield é um mar antártico semi-fechado localizado entre as Ilhas Shetlands do Sul e a costa da Península Antártica (Fig. 4). O Estreito tem uma área de 50000 km² e pode ser dividido em três bacias que são separadas entre si por elevações com menos de 1000m de profundidade (García *et al.*, 2002). Os canais mais profundos entre o Estreito e as áreas oceânicas contíguas estão na extremidade leste, próximo à Ilha Clarence, com profundidade um pouco maior que 1000m, e na extremidade oeste, entre as Ilhas Snow e Smith, com profundidade de aproximadamente 500m (Gordon & Nowlin, 1977).



Figura 4. Localização do Estreito de Bransfield, Antártica (Adaptado de Projeto REDE 2, 2006 e Zhou *et al.*, 2002).

O Estreito de Bransfield pode ser definido como a zona de transição entre o Mar de Bellingshausen e o Mar de Weddell. É ocupado majoritariamente por massas de água cujas propriedades são influenciadas pelos fluxos vindos dos mares adjacentes como do Mar de Bellinghausen, com águas relativamente mais quentes e menos salinas, e do Mar de Weddell, com águas mais frias e salinas (Tokarczyk, 1987; García *et al.*, 2002).

A circulação superficial no Estreito de Bransfield é de difícil determinação devido à complexa topografia local. Águas entram no Estreito provenientes de sul através do Estreito de Gerlache e do oeste via Estreito de Boyd. A Península Antártica bloqueia o

fluxo vindo de sudeste (Sturz *et al.*, 2003). O padrão de circulação básico consiste em um fluxo de águas relativamente quentes e menos salinas vindo de oeste, originadas no Mar de Bellinghausen, no Estreito de Gerlache e na Corrente Circumpolar; e em um fluxo de águas relativamente frias e mais salinas vindo de leste, originada no Mar de Weddell. As águas mais quentes do mar de Bellinghausen fluem em direção a nordeste na parte norte do Estreito, enquanto as águas mais frias o mar de Weddell fluem para sudoeste na parte sul de Estreito (Sangrà *et al.*, 2011)

As principais massas de água encontradas por García *et al.* (2002) incluem Águas Transicionais Zonais com influência do Mar de Bellinghausen (ATB), Águas Transicionais Zonais com influência do Mar de Weddell (ATW), Água Profunda Circumpolar modificada (APCM) e Água Profunda de Bransfield (APB). Holm-Hansen *et al.* (1997) e Hofmann *et al.* (1996) encontraram três massas de água: Água Superficial Antártica (ASA), Água Profunda Circumpolar (APC) e APB (*op. cit.*).

3.2. Complexo Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape (SP)

O complexo estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape localiza-se no litoral sul do Estado de São Paulo. É uma área de reserva natural protegida tombada como Reserva da Biosfera (UNESCO, 2005). A região apresenta uma configuração geográfica formada por quatro ilhas: Cananeia, Cardoso, Comprida e Iguape, que são separadas por sistemas de canais lagunares e rios (Fig. 5): Canal de Ararapira, Baía de Trapandé, Mar de Cubatão, Mar de Cananeia e Mar Pequeno, Valo Grande e Rio Ribeira de Iguape (Barcellos *et al.*, 2005). O complexo é separado do oceano pela Ilha Comprida, uma ilha barreira com 70 km de extensão (Tessler & Furtado, 1983). Os canais que formam o complexo têm uma área superficial de aproximadamente 115 km² e têm conexão com o oceano pelas barras de Ararapira, Cananeia e Icapara (Miyao *et al.*, 1986).



Figura 5. Localização do complexo estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP).

Em 1841, foi construído um canal artificial, o Valo Grande, que liga o Rio Ribeira de Iguape ao Mar Pequeno (canal que separa a Ilha Comprida do continente), para facilitar o escoamento da produção de arroz para o porto de Iguape. Atualmente, o canal é responsável pelo maior aporte de água doce para o complexo. A bacia do Rio Ribeira de Iguape conta com uma área de 23.350 km² de drenagem. O canal artificial foi fechado em 1978, então as principais fontes de água doce voltaram a ser os rios Taquari, Mandira das Minas e Itapitangui (Filho & Miranda, 1997). O canal continuou fechado durante alguns anos, até que a barragem foi rompida durante as enchentes de 1983, sendo posteriormente reconstruída. O Valo Grande foi reaberto em fevereiro de 1995, quando fortes chuvas causaram novamente o rompimento da barragem (Filho & Miranda, 1997). O canal que na época de sua construção tinha 4m de largura hoje tem mais de 250m, devido a processos erosivos, e escoa 70% da carga de material e água doce do Rio Ribeira de Iguape para o complexo (Eschrique, 2011; Mahiques *et al.*, 2013).

A circulação no complexo é dirigida pela onda de maré que entra pelas Barras de Cananeia e Icapara e pela contribuição das águas doces dos rios (Miyao *et al.*, 1986). A maré é classificada como mista com predominância semidiurna (Miyao *et al.*, 1986), e o estuário como parcialmente misturado (Bérgamo, 2000).

A região de Cananeia apresenta um valor médio de temperatura do ar anual de 21,4°C. O período chuvoso se estende de dezembro a abril, com uma média mensal de 200 mm; e o período mais seco, de maio a novembro, com valores médios mensais de 80 mm (CBH-RB, 2011).

3.3. Região Costeira de Recife (PE)

A zona costeira do estado de Pernambuco tem 187 km de extensão e concentra 44% da população, resultando em lugares com uma densidade populacional maior do que 900 hab km⁻² (Araújo *et al.*, 2007), sendo a capital Recife (Fig. 6) considerada o principal centro urbano da região nordeste do Brasil. (Santiago *et al.*, 2010)



Figura 6. Localização da região costeira da cidade de Recife, PE.

A região costeira de Recife possui um estuário comum aos rios Capibaribe e Beberibe, onde está localizado um terminal portuário. Também está próxima dos estuários do rio Timbó e do rio Jaboatão, recebendo uma carga considerável de efluentes domésticos e industriais (Souza, 2011). O principal rio da região é o rio Capibaribe, cuja bacia hidrográfica tem uma área de 7454,88 km² e uma vazão média de 20 m³ s⁻¹ (Anjos *et al.*, 2012)

Os primeiros registros sobre erosão na região datam do início do século XX, devido à construção e ampliação do porto que modificou as condições das correntes litorâneas. Esse problema é agravado pela ausência de grandes rios e pela plataforma continental estreita (Araújo *et al.*, 2007; Souza, 2011). Há uma forte intervenção antrópica para o controle da erosão, que inclui medidas como a construção de molhes de enrocamento e o engordamento das praias (Araújo *et al.*, 2007).

O clima é classificado como quente, com temperatura média anual de 25,6°C, e úmido (umidade média de 90%) (Borges *et al.*, 2012). O regime pluviométrico é dividido em dois períodos distintos: estação chuvosa de maio a agosto com precipitação mensal variando de 100mm a 400mm e estação seca de setembro a abril com precipitação mensal menor que 100mm (Rollnic *et al.*, 2011).

As marés são semidiurnas, com altura média de 2,6m nas marés de sizígia e de 1,6m nas marés de quadratura (Santiago *et al.*, 2010). Durante a estação chuvosa os ventos de SE são mais fortes e constantes, resultando em um transporte para norte em toda a coluna d'água. Já na estação seca os ventos são mais variáveis, com a maioria sendo de NE-E, resultando em um transporte superficial para sul e não definido no fundo (Rollnic *et al.*, 2011).

4. Material e Métodos

4.1.Amostragem

A coleta de amostras de água de superfície no Estreito de Bransfield (Antártica) foi realizada no âmbito da Operação Antártica XXX (verão de 2011), junto ao Projeto Carbothorium Proc. CNPq 557125/2009-0, perfazendo um total de 17 estações (Fig. 7).



Figura 7. Localização das estações de amostragem no Estreito de Bransfield, região Antártica, durante a OPERANTAR XXX, outubro de 2011.

As campanhas de amostragem estuarinas foram realizadas em dois períodos sazonais, inverno (agosto de 2012) e verão (fevereiro de 2013) no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape (SP), contemplando dados hidroquímicos e biológicos, no âmbito do projeto FEBIOGEOQUIM CNPq 478890/2011-7. As coletas ocorreram a bordo do Bp Albacora, embarcação do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP). A localização dos pontos de coleta está demonstrada na figura 8. As amostras de água foram obtidas utilizando garrafas hidrográficas tipo *go-flo* da *Hydrobios*® nas diversas profundidades (superfície, meio e fundo). A sequência de subamostragem deu prioridade ao oxigênio dissolvido, seguida por pH e salinidade. Amostras para determinação de nutrientes, clorofila-*a* e material em suspensão foram coletadas com garrafa tipo van Dorn.



Figura 8. Localização dos pontos de amostragem no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape, SP.

Em Recife (PE) a amostragem ocorreu como parte do Projeto Caracterização da Região Costeira de Pernambuco (CARECOS) FAPESP n.2011/50582-0 e foi realizada em julho de 2013 a bordo do B/PQ. Alpha Delphini, embarcação do IO-USP, utilizando garrafas do tipo Niskin acopladas a uma mini-rosette. Foram realizadas 9 estações (Fig. 9).



Figura 9. Localização dos pontos de amostragem na região costeira de Recife, PE, julho de 2013.

4.2. Climatologia

Os dados climatológicos foram obtidos nas bases de dados do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, www.inmet.gov.br).

4.3. Parâmetros Hidrológicos e Hidroquímicos

4.3.1. Maré

Também foram utilizadas informações das tábuas de maré disponíveis no site www.mares.io.usp.br/tabua/. As informações foram utilizadas para elaborar as curvas de maré nos dias de estudo na região de Cananeia.

4.3.2. Temperatura da água

A temperatura da água no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape foi avaliada utilizando termômetros de reversão protegidos, calibrados em graus Celsius e acondicionados em cartuchos contendo termômetros auxiliares, agregados a garrafa coletora, com precisão de $\pm 0,02$ °C. Na região costeira de Recife a temperatura foi obtida com o uso do CTD Seabird®, precisão de $\pm 0,01$ °C e no Estreito de Bransfield com a utilização de termômetro com precisão de $\pm 0,02$ °C.

4.3.3. Salinidade

As amostras de água foram armazenadas em frascos de vidro âmbar de 250 ml, e a salinidade foi determinada pelo método indutivo com o auxílio de um salinômetro marca *Beckman*®, *RS10*, com precisão de \pm 0,005, sendo os valores apresentados em unidade de salinidade prática (USP).

4.3.4. Potencial Hidrogeniônico – pH

O pH foi obtido através da análise das amostras coletadas em frasco de vidro com boca larga, avaliadas o mais breve possível (antes de 5h), mantidas ao abrigo da luz e de grandes mudanças de temperatura. O pH foi medido com o auxílio do pHmetro *Orion*® *P210A*, com precisão de \pm 0,001, seguindo as recomendações de Aminot & Chaussepied (1983).

4.3.5. Oxigênio dissolvido – OD

A coleta de OD foi a primeira a ser realizada, utilizando-se frascos tipo *Erlenmeyer*, com tampas mergulhadoras e volume calibrado, evitando-se a formação de bolhas. A análise foi feita antes de completar 8 horas de coleta. A metodologia seguida é a proposta por *Winkler (1888)*, como apresentada por Grasshoff *et al.* (1983), utilizando um titulador *Metrohm* automático em um Kit *Hydrobios/Kiel*. O método apresenta precisão de \pm 0,02 ml L⁻¹ para teores de 2 ml L⁻¹ e \pm 0,04 ml L⁻¹ para teores superiores.

4.3.6. Nutrientes

A água para análise dos nutrientes foi obtida a partir dos amostradores, filtrada em membranas Whatman® GF/F de porosidade 0,45µm, para a determinação do material dissolvido e armazenada em frascos de plástico de capacidade de 250 ml. A água foi congelada (-20 °C) até o momento da análise química.

4.3.6.1. Silicato dissolvido (DSi)

Os teores de silicato dissolvido nas amostras de água foram determinados segundo o método colorimétrico descrito por Grasshoff *et al.* (1983), que se baseia na formação do ácido silicomolibdico quando a amostra é tratada com solução de molibdato. Após 5 minutos da adição do molibdato, a amostra é tratada com ácido oxálico e ácido ascórbico, que provoca a redução do silicato, formando um composto azul. É necessário o acréscimo de ácido oxálico antes do redutor para impedir a interferência dos íons fosfato na coloração desenvolvida para a determinação do silicato. Absorbância foi medida em 810 nm, utilizando espectrofotômetro SP-22 da Biospectro®. O limite de detecção do método, em cubetas de 1 cm de trajeto óptico, é de 0,01 µmol L⁻¹. A precisão do método é de $\pm 0,01$ µmol L⁻¹.

4.3.6.2. Silício biogênico particulado (BSi)

O silício biogênico particulado (BSi) foi calculado pelo método de digestão apresentado por Ragueneau & Tréguer (1994). O material retido no filtro de policarbonato, porosidade de 0,45 µm, da Millipore®, foi seco por 12h a 60°C e tratado com 4,0 ml de NaOH 0,2 µmol L⁻¹ a 100°C por 40 min, em um tubo plástico. Após o resfriamento foi adicionado 1,0 ml de HCl 1 µmol L⁻¹. Centrifugou-se por 10 min a 1500 rpm, 1,0 ml do sobrenadante foi retirado e diluído para 50 ml com água destilada. A seguir foi feita a análise de silicato dissolvido como descrita em Grasshoff *et al.* (1983), obtendose o silício biogênico aparente (BSi_a). Para eliminar a interferência de silício litogênico foi feita a seguinte correção: BSi = BSi_a – k.LSi_a, onde k utilizado foi 0,15 e LSi_a corresponde ao silício litogênico aparente, cuja determinação está descrita abaixo. A precisão do método é de ±0,05 µmol L⁻¹.

4.3.6.3. Silício inorgânico (litogênico) particulado (LSi)

Após a digestão do BSi, o sobrenadante foi retirado e descartado. Foram adicionados 12 ml de água destilada. Os tubos foram agitados e centrifugados por 10 min a 1500 rpm, sendo então extraídos e descartados 12 ml do sobrenadante. Se a concentração de BSi fosse maior que 5,0 µmol L⁻¹ repetia-se o procedimento. O tubo contendo o filtro foi então coberto com uma folha de papel alumínio e seco a 80°C por 12h. A seguir, foi feito o tratamento com 0,2 ml de HF 2,9 µmol L⁻¹ por 48h. Adicionou-se 10 ml de água destilada, os tubos foram agitados e a solução restante foi diluída até que a concentração de HF atingiu valores menores que 0,002 µmol L⁻¹. A seguir foi feita a análise de silicato dissolvido como descrita em Grasshoff *et al.* (1983), obtendo-se o silício litogênico aparente (LSi_a). A concentração de LSi foi calculada pela expressão: LSi = TSi - BSi, onde TSi é a concentração de silício total presente no filtro (BSi_a + LSi_a). A precisão do método é de ±0,1 µmol L⁻¹

4.3.6.4. Fosfato dissolvido

O teor de fosfato dissolvido nas amostras foi determinado segundo o método colorimétrico descrito por Grasshoff *et al.* (1983). A absorbância foi medida em 880 nm, utilizando espectrofotômetro SP-22 da Biospectro®. O limite de detecção do método, em cubetas de 5 cm de trajeto óptico, é de 0,01 μ mol L⁻¹.

4.3.6.5. Nitrato dissolvido

A determinação de nitrato dissolvido foi realizada por procedimento automático utilizando o *AutoAnalyzer II (Bran-Luebbe*®), em fluxo contínuo com arraste por bolhas, seguindo as recomendações de Grasshoff *et al.* (1983), Tréguer & Le Corre (1975) e Braga (1997). A precisão do método é \pm 0,01 mol L⁻¹.

4.3.6.6.Razão N/P

Os componentes nitrogenados inorgânicos dissolvidos (N-amoniacal, nitrito e nitrato) que formam o NID (nitrogênio inorgânico dissolvido) e o fosfato dissolvido foram avaliados, no âmbito dos projetos citados, e compilados como razão N/P para avaliar a disponibilidade de N e P para uso neste estudo. As determinações seguiram aquelas descritas em Grasshoff *et al.* (1983) para P e Grasshoff *et al.* (1983), Saraiva (2003) e Tréguer & Le Corre (1975) para N.

4.3.7. Material Particulado em Suspensão (MPS)

A análise de material em suspensão foi feita segundo o método proposto por Strickland & Parsons (1968), o qual considera que a diferença entre os pesos dos filtros, da marca Whatman® GF/F (0,45 µm), antes e após o processo de filtração, indica a massa de material em suspensão presente no volume filtrado da amostra. Os filtros foram previamente lavados com água destilada e calcinados na mufla durante 4h30min a 450°C. Este procedimento visa eliminar as impurezas presentes nos filtros. Os filtros foram pesados na balança Bel engineering® Mark 210, com precisão de \pm 0,0001 g, e seus pesos registrados. Após a filtração das amostras, os filtros foram acondicionados em embalagens individuais, devidamente identificadas, e o material armazenado em um frasco com sílica gel a -20°C. Foi feita a secagem dos filtros em estufa a 60°C até atingir peso constante, resfriados em dessecador e a pesagem realizada na mesma balança analítica. Os valores finais de MPS foram expressos em mg L⁻¹, seguindo a fórmula apresentada por Strickland & Parsons (1968), Grasshoff *et al.* (1983) e Aminot & Chaussepied (1983).

4.3.8. Matéria Orgânica em Suspensão (MOS)

O procedimento de determinação da matéria orgânica foi realizado após os processos do item anterior. Os filtros já secos e pesados foram levados à mufla, onde foram calcinados a 450°C durante 4h30min, eliminando assim a matéria orgânica presente no material total retido nos filtros. Em seguida, foram pesados novamente na mesma balança analítica, e a diferença desse novo peso para o do item anterior indicou a quantidade de matéria orgânica em suspensão presente no volume de água filtrada da amostra. Esse valor foi expresso em mg L⁻¹ e em % de MOS (Strickland & Parsons, 1968; Grasshoff *et al.*, 1983; Aminot & Chaussepied, 1983).

4.3.9. Turbidez da água

A turbidez da água foi medida através do turbidímetro 2100P *Turbidimeter*, da Hach®. Quanto maior a intensidade da luz espalhada maior será turbidez da amostra analisada. O turbidímetro é constituído de um nefelômetro, sendo a turbidez expressa em unidades nefelométricas de turbidez (ntu). O aparelho deve detectar diferenças de turbidez de 0,02 unidades para águas com turbidez menor que 1 unidade, a turbidez máxima a ser medida é 40 ntu, sendo necessário realizar diluições se a medida da turbidez superar ao valor máximo (fonte: http://www.tratamentodeagua.com.br).

4.3.10. Clorofila-a e Feofitina

Os filtros utilizados nessa análise são da marca Whatman® GF/F com porosidade de 0,45 μ m. Após a filtração de no mínimo 500 ml de água, os filtros foram armazenados em tubos, guardados no dessecador e colocados no freezer a – 20°C, ao abrigo da luz, pelo menor tempo possível. A clorofila-a e feofitina, após serem extraídas com acetona 90%, foram estimadas por espectrofotometria na faixa de luz visível, segundo as metodologias de Strickland & Parsons (1968), precisão de ±0,01 mg m⁻³, utilizando espectrofotômetro SP-22 da Biospectro®, nas regiões do Estreito de Bransfield e de Cananeia-Iguape. As amostras da região costeira de Recife foram analisadas pelo grupo do Prof. Dr. Fernando Feitosa da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

4.3.11. Fitoplâncton

Na região antártica foram coletadas amostras de fitoplâncton de rede e foram avaliados quantitativamente os principais grupos observados. Foram utilizadas chaves identificadoras conforme descrito em Peragallo & Peragallo (1921); Cupp (1943); Medlin & Priddle (1990); Round et al. (1990) e Hasle & Syverten (1997). As analises foram realizadas sob a supervisão da Dr^a. Flávia Correa do Laboratório de Ecologia do Fitoplâncton e Produção Primária (PROFITTO) de responsabilidade da Prof^a. Dr^a. Sônia Gianesella do IO-USP.

4.4. Tratamento dos Dados

Os dados hidroquímicos clássicos (T, S), maré e condições climáticas foram utilizados para caracterizar os diversos sistemas quanto às condições hidrológicas. Seguido a este tratamento, foram observados os valores de oxigênio, seu grau de saturação, as associações com os valores de pH, o que permitiu um primeiro grau de avaliação ambiental da qualidade da água. Dados de material particulado em suspensão e teor de matéria orgânica foram trabalhados para avaliação do aporte continental e produção biológica. Valores de silício foram considerados em suas diversas frações e correlacionados entre eles e com os demais parâmetros para melhor compreensão dos processos de ciclagem biogeoquímica nos diversos ambientes.

O tratamento estatístico dos dados foi realizado gerando tabelas e gráficos com a utilização do software Excel® e Statistica®, além de testes de correlação. Para avaliar a exportação de Si dos estuários para o oceano foram construídos gráficos de dispersão da concentração de silicato pela salinidade com a curva de diluição teórica.

Os dados também foram geoprocessados com a utilização do programa Surfer®. O método de interpolação utilizado foi *Inverse Distance to a Power* no qual os dados são ponderados de tal modo que, durante a interpolação, a influência de um ponto em relação a outro diminui com a distância. A equação utilizada neste método é:

$$\hat{Z}_{j} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{Z_{i}}{h_{ij}^{\beta}}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{h_{ij}^{\beta}}}$$
(5)

$$h_{ij} = \sqrt{d_{ij}^2 + \delta^2} \tag{6}$$

Onde:

h_{ij}: distância efetiva de separação entre o ponto i e o ponto j mais próximo da malha;

Żj: valor interpolado para o ponto j da malha;

Zi: valor do ponto mais próximo

d_{ij}:distância entre o ponto i e o ponto j mais próximo;

β: potência ponderada (parâmetro da potência);

δ: parâmetro de suavização (neste trabalho $\delta = 0$).

5. Resultados

5.1. Estreito de Bransfield, Antártica

Os dados obtidos na região antártica foram coletados em 17 pontos de amostragem durante o período de início de verão austral (outubro de 2011).

Os valores de temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido (OD), porcentagem de saturação do OD (Sat OD), silicato, fosfato e nitrato dissolvidos, razão N/P, material particulado em suspensão (MPS), matéria orgânica em suspensão (MOS), porcentagem de matéria orgânica (% MOS), clorofila-a (Cl-a) e feofitina (Feo), analisados na água superficial do Estreito de Bransfield, em outubro de 2011, estão descritos na tabela 1, em forma estatisticamente tratada. A distribuição espacial dos parâmetros analisados está ilustrada nas figuras 11, 12 e 13.

Tabela 1. Estatística descritiva (máximo, mínimo, média, mediana e desvio padrão) dos parâmetros: temperatura (°C), salinidade, OD (ml L⁻¹), saturação do OD (%), silicato (μmol L⁻¹), fosfato (μmol L⁻¹), nitrato (μmol L⁻¹), razão N/P, MPS (mg L⁻¹), MOS (mg L⁻¹), porcentagem de MOS, clorofila-a (mg m⁻³) e feofitina (mg m⁻³), analisados no Estreito de Bransfield, em outubro de 2011.

	Т (°С)	S	OD (ml L ⁻¹)	Sat OD (%)	Silicato (µmol L⁻¹)	Fosfato (µmol L⁻¹)	Nitrato (µmol L⁻¹)
Máximo	0,60	34,16	7,89	95,96	86,95	2,08	29,81
Mínimo	-2,10	33,45	7,47	88,90	31,52	0,76	8,81
Média	-1,06	33,74	7,66	91,93	62,21	1,67	18,99
Mediana	-1,25	33,74	7,65	91,84	64,00	1,83	17,97
Desvio Padrão	0,74	0,22	0,16	2,05	15,29	0,34	7,06

	N/P	MPS	MOS	% MOS	Cl-a	Feo	
		(mg L⁻¹)	(mg L⁻¹)		(mg m⁻³)	(mg m⁻³)	
Máximo	37,75	23,11	4,79	25,87	1,73	12,39	
Mínimo	6,42	12,40	2,30	17,28	0,19	0,48	
Média	13,58	17,65	3,66	20,76	1,06	5,83	
Mediana	11,60	17,74	3,51	20,84	1,12	5,90	
Desvio Padrão	7,61	2,70	0,65	1,99	0,43	3,35	

Os valores de temperatura superficial da água variaram de -2,1°C a 0,6°C, característicos do começo do verão antártico. Os maiores valores de temperatura foram encontrados na estação 1, mais ao norte, próxima à Passagem de Drake e na porção Sul

do Estreito, enquanto os menores estiveram próximos à Ilha Rei George, onde, provavelmente, há maior influência das águas de degelo (Fig. 11 a, b).

A salinidade apresentou variação de 33,45 a 34,16 acompanhando o padrão da temperatura, mostrando maiores valores nas estações próximas à Passagem de Drake e no setor sul do Estreito de Bransfield, e menores valores próximos à Ilha Rei George. A figura 10 mostra o diagrama TS feito com base em dados de água de superfície. Valores de salinidade <34 em conjunto com temperatura <0°C indicam a presença da Água de Inverno Antártica (Antarctic Winter Water, AWW), que ainda não foi substituída pela Água Superficial Antártica (ASA), na maioria dos pontos.



Figura 10. Diagrama TS das águas superficiais do Estreito de Bransfield em outubro de 2011.

Os teores de OD foram relativamente altos, com mínimo de 7,46 ml L⁻¹ e máximo de 7,92 ml L⁻¹. Nota-se uma divisão clara dos valores no Estreito, sendo que os pontos a nordeste, nas proximidades da Ilha Rei George, apresentaram os maiores valores de OD diminuindo em direção a sudoeste (Fig. 11 c). A saturação do OD variou de 88,50% a 96,50%, também mostrando valores maiores a nordeste, diminuindo em direção a sudoeste (Fig. 11 d), porém nenhum valor foi maior que 100% revelando uma possível influência de processos biológicos como respiração e degradação da matéria orgânica ainda prevalecendo sobre a produção primária.



Figura 11. Distribuição da temperatura (a), salinidade (b), oxigênio dissolvido (c), porcentagem de saturação do oxigênio dissolvido (d) em águas superficiais do Estreito de Bransfield, Antártica, em outubro de 2011.

As concentrações de silicato dissolvido mostraram ampla variação, indo de 31,52 μ mol L⁻¹ a 86,95 μ mol L⁻¹. Foi observada uma relação inversa àquela do OD, com menores valores ao norte aumentando em direção ao sul (Fig. 12 a). O fosfato mostrou a mesma tendência de distribuição que o silicato, com valor máximo de 2,08 μ mol L⁻¹ próximo à Ilha Deception e mínimo de 0,76 μ mol L⁻¹ mais ao norte do Estreito de Bransfield, próximo à Ilha Rei George (Fig. 12 b). As concentrações de nitrato nas águas de superfície, assim como os valores de silicato, também apresentaram ampla variação, partindo de 8,81 μ mol L⁻¹ e atingindo 29,81 μ mol L⁻¹. Os maiores valores estiveram presentes na parte central do Estreito, mostrando uma distribuição diferenciada em relação ao fosfato e silicato (Fig. 12 c). A razão N/P variou de 6,42 a 37,75, mostrando-


se, em grande parte dos casos, abaixo da proporção indicada por Redfield de 16:1 para águas oceânicas, sobretudo no setor mais ao sul do Estreito de Bransfield (Fig. 12 d).

Figura 12. Distribuição do silicato (a), fosfato (b) e nitrato (c) dissolvidos e da razão N/P (d) em águas superficiais do Estreito de Bransfield, Antártica, em outubro de 2011.

As concentrações de material particulado em suspensão (MPS) variaram de 12,40 mg L⁻¹ a 23,11 mg L⁻¹, mostrando que as maiores quantidades de material particulado em suspensão ocorreram nos arredores da Ilha de Decepcion (Fig. 13 a). A fração orgânica do material particulado em suspensão apresentou valores entre 2,30 mg L⁻¹ e 4,78 mg L⁻¹. Os maiores valores foram encontrados na parte mais ao sul do Estreito, nas estações próximas à Ilha Decepcion (ests. 14,15 e 16), como também ocorreu com o MPS (Fig. 13 b). A porcentagem da matéria orgânica representou de 17,2% a 22,2% do material em suspensão, apresentando pouca variação, com os menores valores permanecendo na região central do Estreito de Bransfield. (Fig. 13. c).

As concentrações de clorofila-a foram relativamente baixas, variando de 0,19 mg m⁻³ a 1,73 mg m⁻³, sendo que a distribuição deste pigmento fotossintético mostrou-se maior na porção mais ao sul e nas imediações da Ilha de Deception (Fig. 12 d), enquanto os valores de feofitina variaram de 0,48 mg m⁻³ a 12,39 mg m⁻³, apresentando valores muito maiores, sobretudo, na região central do Estreito, junto aos menores valores de clorofila (Fig. 12 e).



Figura 13. Distribuição de MPS (mg L⁻¹), MOS (mg L⁻¹), %MOS, clorofila-a e feofitina em águas superficiais no Estreito de Bransfield, outubro de 2011.

A identificação dos organismos coletados em rede de fitoplâncton durante a campanha mostrou o predomínio de diatomáceas, com a presença de poucos silicoflagelados. Os gêneros observados foram: *Coretron* (Fig. 14 a), *Flagilariopis* (Fig. 14 c), *Thalassiosira* (Fig. 14 d), *Chaetocerus, Rhizosolenia, Pseudonitzchia* (Fig. 14 b) *e Eucampia*.



Figura 14. Fotos do fitoplâncton tiradas das amostras coletadas no Estreito de Bransfield, (a) *Corethron*, (b) *Pseudonitzchia*, (c) *Flagilariopis* e (d) *Thalassiosira*.

Houve grande predomínio de diatomáceas do gênero *Corethron*, e a maior diversidade foi observada mais ao sul do trecho estudado do Estreito de Bransfield, diminuindo no centro. A distribuição das comunidades fitoplanctônicas está mostrada na figura 15, onde se observa que a maior diversidade foi encontrada na porção sudoeste.



Figura 15. Distribuição dos gêneros fitoplanctônicos encontrados no Estreito de Bransfield, em outubro de 2011.

5.1.1. Discussão Parcial

A aplicação do tratamento de Pearson (Tab. 2) mostrou correlações significativas (p<0,05) entre os parâmetros físicos (temperatura e salinidade) e o oxigênio dissolvido. Como os dados foram somente coletadas na superfície da água, a temperatura e a salinidade devem ter exercido um controle maior sobre as concentrações de OD do que os processos biológicos; pois quanto menor a temperatura e a salinidade mais fácil é a dissolução do oxigênio e maior a concentração de OD. A influência dos processos fotossintéticos, neste início do verão austral, não foi tão acentuada, pois os valores de saturação de OD não atingiram o 100%, ficando longe da supersaturação indicativa de atividade biológica mais destacada. Os altos valores de feofitina podem representar vestígios de degradação da produção primária do verão anterior.

Os valores obtidos de salinidade foram considerados relativamente baixos em relação aos valores relatados por outros autores nesta área (Castro *et al.*, 2002; García *et al.*, 2002; Sturz *et al.*, 2003), mas neste período sazonal (primavera, começo do verão) podem ser atribuídos a processos de degelo e a maior precipitação, como citado por Jiang *et al.* (2013). Os valores baixos de salinidade associados a valores negativos de temperatura também indicaram a presença da Água de Inverno Antártica (AWW), que

ainda não tinha sido substituída pela Água Superficial Antártica (ASA) (Smith *et al.*, 1999; Klinck *et al.*, 2004; Loeb *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2012)

O material particulado em suspensão (MPS) não apresentou correlação significativa com nenhum outro parâmetro, exceto a matéria orgânica em suspensão (MOS). Entretanto, se observadas as figuras 11a, 11b, 13a e 13b, nota-se que os maiores valores de MPS encontraram-se próximos à Ilha Deception e à Ilha Rei George onde a temperatura e a salinidade foram menores sinalizando maior influência do degelo nestas regiões.

O silicato apresentou correlação significativa apenas com o fosfato, sugerindo que estes nutrientes têm a mesma fonte ou passam pelos mesmos processos de remoção e remineralização. Isto é bastante conivente com origens via aportes terrestres e a partir de processos de regeneração, a que ambos devem estar sujeitos. Já o nitrato mostra maior correlação com a presença de matéria orgânica, considerada sua principal fonte.

A variação nas concentrações de fosfato e nitrato foram condizentes com as encontradas os trabalhos de outros autores (Castro *et al.*, 2002; García *et al.*, 2002; Sturz *et al.*, 2003; Huang *et al.*, 2012; García-Muñoz *et al.*, 2013). Alguns valores de silicato estiveram um pouco abaixo dos valores encontrados por outros autores no começo do verão, os quais em geral ultrapassam 60 μ mol L⁻¹ (Castro et al., 2002; García et al., 2002; Sturz et al., 2003). Os valores observados neste estudo estiveram mais próximos à faixa de concentração encontrada por Huang *et al.* (2012) e García-Muñoz *et al.* (2013) que observaram uma variação de silicato de 20 μ mol L⁻¹ a 80 μ mol L⁻¹ na região oeste da Península Antártica.

	significativas, p<0,05.												
	Тетр	Sal	OD	%OD	Silicato	Fosfato	Nitrato	N/P	M.P.S.	M.O.S.	%MO	Cl-a	Feo
Тетр													
Sal	0,66												
OD	-0,57	-0,83											
%OD	0,45	-0,21	0,41										
Silicato	0,24	0,46	-0,35	-0,17									
Fosfato	0,19	0,16	-0,06	0,01	0,83								
Nitrato	0,14	0,18	-0,21	0,02	0,09	0,15							
N/P	0,06	0,09	-0,19	0,01	-0,30	-0,31	0,89						
MPS	-0,06	-0,11	-0,08	-0,16	-0,35	-0,16	-0,08	-0,02					
MOS	0,09	-0,02	-0,19	-0,07	-0,33	-0,15	0,15	0,22	0,94				
%MO	0,49	0,32	-0,41	0,23	0,04	-0,02	0,69	0,68	-0,02	0,31			
Cl-a	-0,10	-0,30	0,28	0,19	0,11	0,23	-0,37	-0,45	0,49	0,37	-0,29		
Feo	-0,22	-0,16	0,00	-0,29	-0,20	-0,27	-0,52	-0,33	0,08	-0,10	-0,48	0,29	

Tabela 2. Correlação linear (r) entre os parâmetros analisados no Estreito de Bransfield, n = 17. Em vermelho estão marcadas as correlações significativas, p<0.05.

Foi possível verificar que na região nordeste do Estreito ocorreram as menores concentrações de silicato e houve predominância de quase 100% de diatomáceas do gênero *Corethron*, ou seja, biodiversidade mínima. Aliás, a presença de *Corethron* é unânime em todos os pontos amostrados. Esta dominância também foi observada por Bathmann *et al.* (1996). Estes organismos, juntamente com os do gênero *Flagilariopsis* são resistentes à limitação do ferro e à pressão do "grazing" pelo zooplâncton e, em função do formato de suas frústulas, são responsáveis pelo afundamento seletivo do Si enquanto o nitrogênio e o carbono presentes na célula são remineralizados nas camadas superficiais (Assmy *et al.*, 2013). Como a concentração de silicato superficial é menor nesta região, torna-se possível considerar uma importante remoção de silício para águas mais profundas via afundamento de Si na forma de silício biogênico (no sedimento chamado de opala).

Na região sudoeste do Estreito também há predominância de *Corethron* e *Flagilariopsis*, entretanto a biodiversidade fitoplactônica é maior, com o aparecimento de diatomáceas dos gêneros *Chaetocerus e Thalassiosira*. Estes organismos são característicos de águas onde há quantidade "suficiente" de ferro. Suas células formam grandes agregados que afundam rapidamente, levando a um afundamento maior de carbono, porém suas frústulas são mais frágeis, facilitando a remineralização de Si ainda na superfície (Assmy *et al.*, 2013). Este processo, associado ao aporte de material terrígeno da Ilha Deception que deve ter algum conteúdo em ferro, contribui para que esta região tenha uma concentração maior de silicato.

Em águas onde a produção primária é limitada pelo ferro, as diatomáceas tendem a absorver mais silício do que nitrogênio, por isso o índice Si* criado por Sarmiento *et al.* (2004), que é calculado pela diferença entre a concentração de silicato e a de nitrato, pode ser um bom *proxy* para avaliar a limitação por ferro; sendo que, quanto maior o Si* maior a disponibilidade de ferro. Na figura 16 observa-se que o Si* foi maior na região sudoeste do Estreito onde a concentração de clorofila-a também foi maior, ou seja, em áreas onde a limitação de ferro é menor, a produção primária é maior, o que corrobora a possibilidade de maior disponibilidade de ferro junto à Ilha Deception.



Figura 16. Distribuição superficial de Si* (silicato-nitrato) no Estreito de Bransfield, Antártica, outubro de 2011.

Portanto, as águas antárticas do Estreito de Bransfield são ricas em nutrientes, sendo que o silicato atinge valores bastante elevados. No início do verão austral as águas permanecem com baixas temperaturas (negativas) em sua maioria e a salinidade atinge valores em torno de 33 - 34. O silicato e o fosfato mostraram processos de assimilação e fontes similares enquanto o nitrato passou por processos diferenciados de assimilação. O indicador Si* foi um bom *proxy* à carência de ferro. As diatomáceas do Gênero *Corethron* parecem ser as mais adaptadas as condições ambientais no início de verão austral, despontando em segundo lugar o gênero *Flagilariopsis*. Estes gêneros facilitam o afundamento de silício biogênico, mas não contribuem muito para o afundamento e sequestro de carbono. Já os gêneros *Chaetocerus e Thalassiosira* que aparecem na região sudeste do Estreito facilitam a remineralização de silício e são responsáveis por um afundamento de carbono mais eficiente.

5.2. Sistema Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape (SP)

5.2.1. Inverno (Agosto de 2012)

A figura 17 mostra a variação de temperatura do ar durante o ano de 2012. A temperatura do ar variou de 10°C a 22°C no período em que foi realizada a coleta (Fig. 18). A faixa de variação da temperatura foi característica do período de inverno na região Cananeia-Iguape (SP).



Figura 17. Variação da temperatura do ar em Iguape (SP) durante o ano de 2012 (www.inmet.gov.br).



Figura 18. Variação da temperatura do ar (°C) em Iguape (SP) durante o período amostral em agosto de 2012 (<u>www.inmet.gov.br</u>).

A precipitação durante o ano de 2012 é apresentada na figura 19. Nos meses de agosto e setembro a precipitação foi menor, caracterizando o período de seca na região. Durante os dias de coleta praticamente não choveu. O dia 29 de agosto foi o único que apresentou alguma quantidade de chuva, mesmo assim a precipitação foi menor que 5 mm (Fig. 20).



Figura 19. Precipitação durante o ano de 2012 na região de Iguape (www.inmet.gov.br).



Figura 20. Precipitação durante a semana de amostragem em agosto de 2012 na região de Iguape (www.inmet.gov.br).

A curva de maré durante o período de amostragem (Fig. 21) apresentou vales e picos bem definidos com feições de sizígia, sendo que os pontos 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10 e 11 foram amostrados em condição de enchente e 6, 14, 15, 16, de vazante. Em estofa de maré enchente foram coletados os pontos do rio e também 4A, 5, 12, 13, 17 e 18. Somente o ponto 7 foi amostrado em estofa de maré vazante.



Figura 21. Curvas de maré e momento da realização das estações na região de Cananeia, em agosto de 2012.

Os valores dos parâmetros coletados no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape, em fevereiro de 2012, estão na tabela 3, em forma estatisticamente tratada.

Tabela 3. Estatística descritiva (máximo, mínimo, média, mediana e desvio padrão) dos parâmetros: temperatura (°C), salinidade, pH, turbidez (ntu), OD (ml L⁻¹), saturação do OD (%), silicato (µmol L⁻¹), BSi (µmol L⁻¹), LSi (µmol L⁻¹), fosfato (µmol L⁻¹), nitrato (µmol L⁻¹), razão N/P, MPS (mg L⁻¹), MOS (mg L⁻¹), porcentagem de MOS, clorofila-a (mg m⁻³) e feofitina (mg m⁻³) analisados no complexo estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012, n = 42.

	Т (°С)	S	рН	Turb. (ntu)	OD (ml L⁻¹)	Sat OD (%)	Silicato (µmol L⁻¹)	BSi (μmol L ⁻¹)	LSi (µmol L ⁻¹)
Máximo	24,00	32,75	8,63	60,60	5,74	1,04	260,91	77,88	343,97
Mínimo	20,25	0,03	6,23	0,85	1,14	0,20	8,5	2,6	4,98
Média	21,34	16,85	7,83	16,39	4,80	0,87	99,43	15,95	74,66
Mediana	21,20	20,76	8,13	8,75	5,09	0,90	22,11	11,3	39,71
Desvio Padrão	±0,79	±13,87	±0,71	±17,00	±1,03	±0,17	±102,38	±14,93	±83,84

	Fosfato (µmol L⁻¹)	Nitrato (µmol L⁻¹)	N/P	MPS (mg L ⁻¹)	MOS (mg L^{-1})	%MOS	CI-a (mg m ⁻³)	Feo (mg m ⁻³)
Máximo	12,45	14,23	14,79	82,75	17,25	38,1	12,89	17,49
Mínimo	0,24	0,09	0,57	4,2	1	13,95	0,04	0
Média	4,3	4,49	3,74	32,14	7,76	24,74	3,61	2,42
Mediana	1,85	0,8	2,39	33,13	8	24,15	3,5	1,46
Desvio Padrão	±4,43	±4,69	±3,42	±19,82	±4,57	±4,60	±2,36	±3,23

No período de amostragem, inverno de 2012, a temperatura da água variou de 20,25 a 24,00 °C, com os maiores valores observados na superfície, exceto nas estações 10 e 12 (Fig. 22 a). Observa-se uma diminuição na temperatura nas águas de Iguape (estações 1 e 2) em direção à Barra do Ararapira (estação 18). As estações localizadas no Rio Ribeira de Iguape mostraram valores de temperatura mais homogêneos e em torno de 21°C. Houve uma estratificação térmica no setor de Cananeia, enquanto o canal do Ararapira (estações 14 a 18) mostrou temperaturas mais homogêneos.

A distribuição da salinidade ao longo do Complexo pode ser observada na figura 22 b. As águas do Rio Ribeira de Iguape (estações Rio 1 a Rio 6 e 4A) apresentaram valores de salinidade entre 0,03 e 0,04, valores estes característicos de água doce. Ao longo do Complexo Estuarino-Lagunar, observaram-se valores que variaram desde 0,49 até 32,75. No setor norte do sistema há forte influência do aporte de água doce, caracterizada por valores de salinidade menores que 5 nas estações de 2 a 5, devido ao aporte proveniente do Rio Ribeira de Iguape, através do Valo Grande. A salinidade na estação 1 foi de 6,73, mostrando a entrada de águas mais salinas pela Barra de Icapara.

A salinidade aumentou em direção a Cananeia, acompanhando a maior influência marinha mantida no setor sul, atingindo um máximo de 31,20 na estação 10, localizada próxima a Barra de Cananeia. Observou-se também a influência de águas mais salinas (> 30) da estação 15 até a estação 18, no Canal do Ararapira, sobretudo nas estações 17 e 18 próximas à Barra de Ararapira.

O pH apresentou os menores valores nas estações de Rio, 4A e 4; o mínimo foi de 6,23 (estação 4) aumentando em direção ao sul (Fig. 22 c). Os maiores valores foram encontrados nas estações onde a influência marinha é maior (estações 10, 11, 12, 17 e 18), atingindo um máximo de 8,63 (estações 17 e 18).

A turbidez da água na superfície variou de 0,89 ntu (estação 15) a 41,90 ntu (Fig. 22 d). As estações 2 e 3 apresentaram os maiores valores de turbidez, caracterizando a zona de máxima turbidez do estuário (ZMT).

Os valores de oxigênio dissolvido (Fig. 22 e) variaram entre 1,14 e 5,74 ml L⁻¹ nas amostras de superfície e entre 1,69 e 5,36 ml L⁻¹ nas amostras de fundo. As amostras do Rio Ribeira apresentaram valores entre 5,54 e 5,72 ml L⁻¹, na superfície. Apenas as estações 2 e 3 apresentaram valores bastante baixos, 1,14 e 2,03 ml L⁻¹, respectivamente. Estas estações também apresentaram os maiores valores de turbidez e os menores de

transparência da água (ZMT), limitando a penetração de luz, os processos fotossintéticos e, consequentemente a produção de OD. Esses baixos teores de OD devem ser influenciados pelo uso na degradação da matéria orgânica. Nas demais estações, os valores variaram entre 4,09 e 5,72 ml L⁻¹, indicando águas bem oxigenadas.

As porcentagens de saturação do oxigênio (Fig. 22 f) mostraram que apenas as estações do sul do sistema, na Baía de Trapandé e sul do Mar de Cananeia, apresentaram valores acima de 100%, principalmente nas águas de superfície o que mostra a importância dos processos de fotossíntese e interação com ar nesta área. Mais uma vez, foi possível observar baixos valores de OD nas estações 2 e 3, que caracterizam a zona de máxima turbidez do estuário conforme explicado anteriormente.



Figura 22. Distribuição de temperatura (°C) (a), salinidade (b), pH (c), turbidez (ntu) (d), oxigênio dissolvido (ml L⁻¹) (e) e porcentagem de saturação do oxigênio (f) nas estações amostradas no sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, no inverno de 2012.

Os valores de silicato dissolvido variaram amplamente, de 7,95 a 260,91 μ mol L⁻¹ (Fig. 23 a). Os maiores valores foram encontrados no setor norte do sistema (Iguape) devido à grande influência do aporte do Rio Ribeira de Iguape. Como em Cananeia e no Canal do Ararapira a influência de águas marinhas pobres em nutrientes é maior, a concentração não ultrapassou 50 μ mol L⁻¹.

A concentração mínima de silício biogênico (BSi) foi 2,60 μ mol L⁻¹ e a máxima 77,88 μ mol L⁻¹. A distribuição foi inversa à do silicato, ou seja, concentrações menores nas estações influenciadas pelo rio e maior nas estações mais salinas, próximas às barras onde há comunicação com o mar (Fig. 23 b). Na estação 9, o BSi foi bastante alto, mas acompanhou o valor do LSi (a seguir). O silício litogênico (LSi) apresentou uma ampla variação, de 4,98 μ mol L⁻¹ a 343,97 μ mol L⁻¹, e sua distribuição foi similar à do BSi (Fig. 23 c). As estações 2, 3, 10, 11 e 12 apresentaram valores máximos de LSi no fundo, provavelmente provocados pelas correntes de maré enchente que causam a ressuspensão do sedimento, aumentando o LSi e também o BSi.

Os valores de fosfato dissolvido variaram de 0,24 μ mol L⁻¹ a 12,45 μ mol L⁻¹. De forma semelhante ao silicato, os teores são maiores em Iguape e diminuem em direção à Cananeia e ao Canal do Ararapira (Fig. 23 d). As concentrações encontradas no setor norte do sistema são consideradas bastante altas, sinalizando um aporte com envolvimento antrópico deste nutriente.

Os teores de nitrato estiveram entre 0,09 μ mol L⁻¹ e 10, 47 μ mol L⁻¹ (Fig. 23 e). Valores maiores deste nutriente estiveram associados aos valores baixos de salinidade, comumente observadas no norte do sistema, o que reflete um grande aporte de nitrato entrando no estuário via Canal do Valo Grande. A razão N/P variou entre 0,56 e 14,79 (Fig. 23 f), sendo que os menores valores foram encontrados no setor norte do sistema, influenciados principalmente por valores muito altos de fosfato.



Figura 23. Distribuição de silicato dissolvido (μmol L⁻¹) (a), silício biogênico (μmol L⁻¹) (b), silício litogênico (μmol L⁻¹) (c), fosfato (d) e nitrato (e) dissolvidos (μmol L⁻¹) e razão N/P (f) nas estações amostradas no sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, no inverno de 2012. Superfície em azul claro e fundo em azul escuro.

Os teores de material particulado em suspensão (MPS) (Fig. 24 a) variaram entre 4,20 e 82,75 mg L⁻¹, sua distribuição foi inversa à da turbidez no setor norte, enquanto no setor sul o padrão de distribuição destes parâmetros foi similar. Isso deve ter ocorrido devido ao maior aporte fluvial no norte do sistema, caracterizado pela entrada de frações mais finas de sedimento (silte e argila), como apontado por Eschrique (2011), levando a valores de MPS menores e maior turbidez. Já no setor sul, o aporte de MPS deve ter tido contribuição de processos de ressuspensão de sedimentos um pouco mais grossos (silte e areia fina) (Eschrique, 2011), causando maiores valores de MPS e uma turbidez menor.

O valor mínimo de material orgânico em suspensão (MOS) foi 1,00 mg L⁻¹ e o máximo 17,25 (Fig. 24 b), com padrão de distribuição similar ao MPS, ou seja, menores valores nas estações do Rio Ribeira de Iguape e maiores nas estações próximas às barras de Cananeia e de Ararapira. A porcentagem de MOS variou de 13,95% a 38,10% (Fig.

24 c), sendo que tanto o valor máximo como o mínimo foram observados nas estações do rio. Nas estações 1 a 18, o valor médio ficou por volta dos 25%.

A clorofila-a (Fig. 24 d) teve um máximo de 12,89 mg m⁻³ na estação 2 onde também foi observado um valor máximo de feofina (Fig. 24 e) (17,49 mg m⁻³). O mínimo de clorofila-a foi de 0,04 mg m⁻³ obtido no Canal do Ararapira, enquanto a concentração de feofitina foi menor que o limite de detecção do método.



Figura 24. Distribuição de MPS (mg L⁻¹) (a), MOS (mg L⁻¹) (b), porcentagem de matéria orgânica (c), clorofila-a (mg m⁻³) (d) e feofitina (mg m⁻³) (e) nas estações amostradas no sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, no inverno de 2012. Superfície em azul claro e fundo em azul escuro.

5.2.2. Verão (Fevereiro de 2013)

A figura 25 mostra a variação de temperatura do ar durante o ano de 2013. A temperatura do ar variou de 23°C a 34°C durante os dias em que foi realizada a coleta (Fig. 26). Esta faixa de variação de temperatura foi característica do período de verão na região.



Figura 25. Variação da temperatura do ar em Iguape (SP) durante o ano de 2013 (www.inmet.gov.br).



Figura 26. Variação da temperatura do ar em Iguape (SP) durante o período amostral em fevereiro de 2013 (www.inmet.gov.br).

A precipitação durante o ano de 2013 é apresentada na figura 27. Nos meses de dezembro a março a precipitação foi maior, caracterizando o período de chuva na região. Durante os dias de coleta a precipitação acumulada foi de 130mm, valor obtido na noite do dia 22 de fevereiro (Fig. 28).



Figura 27. Precipitação durante o ano de 2012 na região de Iguape (www.inmet.gov.br).



Figura 28. Precipitação durante a semana de amostragem em agosto de 2012 na região de Iguape (www.inmet.gov.br).

A curva de maré durante o período de amostragem (Fig. 29) apresentou vales e picos bem definidos com feições de sizígia, sendo que os pontos de amostragem estiveram em condição de enchente (MC1, MC2, MC3, MC5, 1, 2, 3, 5, 11, 17 e 18) vazante (MY2, MY3, RIO3, RIO4, RIO6, 4A, 4, 7, 14, 15 e 16), em estofa de maré alta (MY1, RIO5,8, 9 e 10) e em estofa de maré vazante (6, 12 e 13).



Figura 29. Curvas de maré e momento da realização das estações na região de Cananeia, em fevereiro de 2013.

Os valores dos parâmetros coletados no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape, em fevereiro de 2012, estão na tabela 4, em forma estatisticamente tratada.

Tabela 4. Estatística descritiva (máximo, mínimo, média, mediana e desvio padrão) dos parâmetros: temperatura (°C), salinidade, pH, turbidez (ntu), OD (ml L⁻¹), saturação do OD (%), silicato (μmol L⁻¹), BSi (μmol L⁻¹), LSi (μmol L⁻¹), fosfato (μmol L⁻¹), nitrato (μmol L⁻¹), razão N/P, MPS (mg L⁻¹), MOS (mg L⁻¹), porcentagem de MOS, clorofila-a (mg m⁻³) e feofitina (mg m⁻³), analisados no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape, em fevereiro de 2013.

	Т (°С)	S	рН	Turb (ntu)	OD (ml L ⁻¹)	Sat OD (%)	Silicato (µmol L⁻¹)	BSi (μmol L ⁻¹)	LSi (µmol L⁻¹)
Máximo	30,25	35,17	8,42	164,00	5,14	115,36	250,96	119,13	731,4
Mínimo	24,47	0,02	6,61	0,48	3,11	65,01	3,99	<ld< td=""><td>0,86</td></ld<>	0,86
Média	27,65	19,46	7,72	24,90	4,13	82,80	71,16	29,09	106,48
Mediana	27,71	24,02	8,05	5,83	4,11	75,47	32,84	18,72	43,99
Desvio Padrão	1,09	13,38	0,61	43,53	0,51	13,70	84,5	29,46	134,99

	Fosfato (µmol L⁻¹)	Nitrato (µmol L⁻¹)	N/P	MPS (mg L ⁻¹)	MOS (mg L⁻¹)	%MOS	Cl-a (mg m ⁻³)	Feo (mg m ⁻³)
Máximo	6,45	12,87	25,28	189,67	47,7	68,48	25,71	23,37
Mínimo	0,22	0,03	0,41	29,06	6,6	8,98	0,54	<ld< td=""></ld<>
Média	1,81	3,19	4,52	71,87	23,83	41,34	7,82	4,2
Mediana	0,62	0,33	3,8	55	26,1	48,58	6,83	2,7
Desvio Padrão	1,91	4,87	3,37	37,99	8,76	19,79	5,32	4,57

Em fevereiro de 2013, a temperatura da água variou de 24,47°C a 30,25°C (Fig. 30a), sendo praticamente homogênea verticalmente no interior do estuário. Houve estratificação térmica ao longo da coluna d'água nas estações externas (estações MY e MC) que vai se tornando mais pronunciada conforme a distância da costa.

Os valores de salinidade variaram de 0,02 no rio a 35,17 nas estações externas (Fig. 30b). Em Iguape os valores se mantiveram próximos a zero, devido à entrada de águas do Rio Ribeira de Iguape via Valo Grande, exceto na estação 1 que, por estar localizada próxima a Barra de Icapara, recebe influência de águas mais salinas, resultando numa salinidade de 20,59. A salinidade aumenta em direção a Cananeia até a estação 10 (salinidade 31,52 no fundo). As estações 11, 12 e 13, também localizadas em Cananeia, apresentaram uma salinidade um pouco menor, por volta de 25. Isso se deve ao fato de que estas estações foram realizadas em estofa de maré vazante, quando a influência de águas do rio é maior. No Canal do Ararapira, nas estações 14, 15 e 16, a salinidade foi baixa (~15), devido às fortes chuvas que ocorreram na noite anterior à coleta (precipitação de 130mm). Nas estações 17 e 18 a salinidade voltou a aumentar em função da entrada

A distribuição do pH foi similar ao comportamento da salinidade, com menores valores em Iguape (exceto estação 1), e com um mínimo de 6,61 na estação RIO 6, aumentando em direção ao sul, onde a influência marinha é maior, e também nas estações externas (Fig. 30c). O máximo de pH foi 8,42, observado na estação 9 a 10m de profundidade.

A turbidez apresentou ampla variação, de 0,48 ntu a 164,00 ntu (Fig. 30 d). Os maiores valores estiveram em Iguape, diminuindo em direção à Cananeia, no Canal do Ararapira e nas estações externas.

De um modo geral, as águas do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape se mostraram bem oxigenadas no verão de 2012. Os teores de OD variaram de 3,11 ml L⁻¹ a 5,14 ml L⁻¹, tanto os valores mínimos quanto os máximos foram encontrados nas estações externas do setor norte, no fundo e na superfície respectivamente (Fig. 30e). A porcentagem de saturação do OD (Fig. 30 f) variou de 65,01% a 115,36%. Na maioria das estações internas do sistema a saturação esteve abaixo dos 80%. Nas estações 7, 18 e na superfície das estações externas o valor foi maior que 100% mostrando maior influência de processos fotossintéticos nestes pontos.



Figura 30. Distribuição de temperatura (°C) (a), salinidade (b), pH (c), turbidez (ntu) (d), oxigênio dissolvido (ml L⁻¹) (e) e porcentagem de saturação do oxigênio (f) nas estações amostradas no sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, no verão de 2013.

As concentrações de silicato dissolvido variaram de 3,99 μ mol L⁻¹ a 250,96 μ mol L⁻¹ (Fig. 31 a). A distribuição foi inversa a da salinidade e a do pH, ou seja quanto maior a influência marinha menor será o valor de silicato dissolvido, indicando a participação continental no aporte deste nutriente. Na estação MY1 foi observado um pico na concentração de silicato (>100 μ mol L⁻¹), mostrando um aporte do sistema para o oceano.

Os valores de BSi atingiram um máximo de 119,13 μ mol L⁻¹, enquanto o mínimo foi menor que o limite de detecção do método (Fig 31 b). As concentrações de LSi apresentaram uma grande variação de 0,86 μ mol L⁻¹ a 731,40 μ mol L⁻¹ (Fig. 31 c). Ambos, BSi e LSi, tiveram seus maiores valores em Iguape quando comparado aos outros setores. A estação 5 apresentou um mínimo de BSi no fundo acompanhado pelo valor máximo de LSi e de turbidez, indicando efeitos de processos erosivos ou de remobilização de sedimentos. As concentrações de fosfato (Fig. 31 d) e nitrato (Fig. 31 e) variaram de 0,22 μ mol L⁻¹ a 6,45 μ mol L⁻¹ e de 0,03 μ mol L⁻¹ a 12,87 μ mol L⁻¹ respectivamente. A distribuição destes nutrientes segue a tendência do silicato, quanto maior a influência de águas marinhas menor a concentração destes parâmetros. A razão N/P variou entre 0,41 e 25,28 (Fig. 31 f). Com exceção das estações externas, a maioria dos pontos mostrou valores menores que 5, devido aos altos valores de fosfato em relação ao nitrato mais baixo.



Figura 31. Distribuição de silicato dissolvido (μ mol L⁻¹) (a), silício biogênico (μ mol L⁻¹) (b), silício litogênico (μ mol L⁻¹) (c), fosfato (d) e nitrato (e) dissolvidos (μ mol L⁻¹) e razão N/P (f) nas estações amostradas no sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, no verão de 2013.

O teor de MPS (Fig. 32 a), que variou entre 29,06 mg L⁻¹ e 68,48 mg L⁻¹, foi maior nas estações com maior influência do aporte fluvial e onde há uma possível ressuspensão do sedimento (estações 5 e 11). Os valores de LSi e a turbidez também mostraram este comportamento. A MOS (Fig. 32 b) teve um mínimo de 6,60 mg L⁻¹ e um máximo de 47,70 mg L⁻¹. Ao contrário do observado anteriormente, nesta campanha a distribuição do MOS foi inversa à do MPS, sendo maior em águas com maior influência marinha, ou seja, no setor de Cananeia (principalmente as estações 11 e 13), Canal do Ararapira e nas estações externas, quando comparada ao setor de Iguape e às estações do Rio Ribeira de Iguape. A porcentagem de MOS (Fig. 32 c) variou entre 8,89 e 68,48, aumentando do norte em direção ao sul e nas estações externas.

A concentração de clorofila-a (Fig. 32 d) foi maior no setor de Cananeia e no Canal do Ararapira, com um máximo de 25,71 mg m⁻³ na estação 1 onde também foi observado um máximo de BSi, e diminuiu em direção a Iguape e nas estações externas, com um mínimo de 0,54 mg m⁻³ na estação MC5 localizada no ponto mais distante da costa. Os teores de feofitina variaram entre concentrações menores que o limite de detecção do método, nas estações externas, a 23,37 mg m⁻³ no fundo da estação 13.



Figura 32. Distribuição de MPS (mg L⁻¹) (a), MOS (mg L⁻¹) (b), porcentagem de matéria orgânica (c), clorofila-a (mg m⁻³) (d) e feofitina (mg m⁻³) (e) nas estações amostradas no sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, no verão de 2013.

5.2.3. Discussão Parcial

A aplicação do tratamento de Pearson (Tabs. 5 e 6) nos dados mostrou correlações significativas (p<0,05) entre a temperatura e os pigmentos fotossintetizantes no inverno e entre a temperatura e o OD no verão. A distribuição da temperatura ao longo do sistema (estações 1 a 18) no inverno (a) e no verão (b) pode ser observada na figura 33. Nota-se que no inverno as temperaturas observadas no setor norte do Sistema, junto às águas menos salinas e sob a influência do Rio Ribeira de Iguape foram bem mais altas, diferindo do setor sul. Eschrique (2011) e Coelho (2011) observaram valores de temperatura entre 20,3 °C e 22,5 °C, com pouca estratificação térmica, em agosto de 2009; também notaram uma tendência de diminuição da temperatura de Cananeia em direção a Iguape enquanto no presente estudo a tendência observada foi inversa, sendo encontrados os maiores valores em Iguape, diminuindo em direção a Cananeia e ao Canal do Ararapira.

No verão, além dos valores serem maiores ao longo do sistema, foram observados valores acima de 30°C em alguns pontos, como aqueles próximos da Barras de comunicação com o mar (estações 1, 10, 11 e 17). Em fevereiro de 2009, Eschrique (2011) obteve uma variação de temperatura de 27,2 °C a 29,5°C, e em março de 2010, Coelho (2011) observou a temperatura variando entre 26,1°C e 28,8 °C, enquanto em fevereiro de 2013 a variação foi maior, de 25,0°C a 31,2°C. O atual estudo, realmente mostrou valores de temperatura da água mais altos que os demais autores, sendo que a temperatura do ar, no verão 2013 também foi alta, com máxima de 34°C.



Figura 33. Distribuição da temperatura (°C) ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b).

No período de inverno, ocorreu um aumento de salinidade do norte em direção ao sul (Fig. 34 a) (variação de 0 - próximo ao Valo Grande a 34 - na região de Cananeia), similar aos estudos de Eschrique (2011) e Coelho (2011). Durante o verão, a salinidade normalmente foi menor que no inverno e houve a formação de uma leve estratificação halina (Fig. 34 b), devido a maior pluviosidade neste período, condizente com o padrão observado por Eschrique (2011) em fevereiro de 2009. Coelho (2011) obteve valores de salinidade ainda mais baixos para o setor de Cananeia, variando entre 4,46 a 25,46, em março de 2010, e relacionou este fato com a alta pluviosidade que ocorreu naquele ano, que chegou a atingir um valor de 235mm. Foi verificado um aumento expressivo de salinidade do setor norte em direção ao sul (Fig. 34 a e b) em ambos os períodos sazonais.

Historicamente, a abertura do Valo Grande teve uma grande influência na salinidade regional e consequentemente nos parâmetros químicos no sistema estuarinolagunar de Cananeia-Iguape. No período em que o Valo esteve fechado, Braga (1995) observou um mínimo de salinidade de 26,97 em Cananeia. DAEE (1989) relatou valores



de salinidade entre 16 e 34 também com o Valo Grande fechado e entre 0 e 32 com o Valo aberto.

Figura 34. Distribuição da salinidade ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b).

O pH mostrou uma alta correlação positiva significativa com a salinidade nos dois períodos, com r = 0.95 no inverno e r = 0.96 no verão (Tabs. 5 e 6). Em média, o pH foi menor no verão (7,72) do que no inverno (7,83), devido ao maior aporte de água doce decorrente da maior pluviosidade neste período. A figura 35 (a e b) mostra a distribuição do pH ao longo do sistema. É possível observar que nos dois períodos os valores de pH foram menores no setor norte do sistema, sendo que no verão, na estação 6, os valores estiveram um pouco menores devido ao maior aporte fluvial. Coelho (2011) observou uma variação no pH de 6,45 a 8,35 em março de 2010, enquanto Eschrique (2011) obteve uma faixa de 6,7 a 8,4 em fevereiro de 2009, valores similares aos encontrados no atual trabalho. As autoras *op. cit.* também observaram alta correlação do pH com a salinidade. No inverno, a variação apresentada neste trabalho (de 6,61 a 8,42) foi mais ampla que



aquela encontrada por Coelho (2011) e Eschrique (2011) (de 7,48 a 8,54), em agosto de 2009.

Figura 35. Distribuição do pH ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b).

A turbidez apresentou correlações negativas significativas com a salinidade e com o pH nos dois períodos (Tabs. 5 e 6). A zona de máxima turbidez esteve localizada nas estações 2 e 3 no inverno e entre as estações 1 e 5 no verão (Fig. 36). Como a turbidez também é influenciada pelo aporte terrestre, os maiores valores foram registrados no verão, de modo similar ao observado por Marquez *et al.* (2007), que encontrou valores menores que 50 ntu em junho de 2002 e maiores que 150 ntu em janeiro de 2004 na região de Cananeia.



Figura 36. Distribuição da turbidez (ntu) ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b).

A distribuição de OD no estuário mostrou menores valores no setor norte aumentando em direção a Cananeia. No Canal do Ararapira, a concentração foi um pouco menor, voltando a aumentar na estação 18 devido à entrada de águas marinhas mais oxigenadas pela Barra. Este padrão de distribuição foi observado em ambos os períodos (Fig. 37). Braga (1995) relacionou os maiores valores de OD em Cananeia a entrada da maré enchente. No período de verão foram obtidas correlações positivas significativas entre o OD e temperatura, salinidade e pH (Tab. 6).

De um modo geral, os valores de OD foram maiores durante o inverno do que no verão. Isso acontece pois no inverno a temperatura é menor, facilitando a solubilização do oxigênio e no verão a oxidação da matéria orgânica ocorre com maior intensidade devido ao maior aporte de material orgânico neste período sazonal. Esse padrão também foi observado pelos autores Braga (1995) (somente na região de Cananeia), Berbel

(2008), Maluf (2009), Coelho (2011) e Eschrique (2011). Na pesquisa atual, a exceção ocorreu nas estações 2 e 3 do período de inverno que tiveram valores de OD menores que 2 ml L^{-1} . Não foi encontrado nenhum outro trabalho que relatasse concentrações abaixo de 3 ml L^{-1} .

Colocando os valores em porcentagem de saturação, a distribuição observada na figura 38 é similar ao comportamento do OD e mostrou correlação negativa significativa com a turbidez nos dois períodos, ou seja, quanto maior a turbidez, mais intenso é o consumo do OD e menor valor de saturação, o que deve estar correlacionado com o consumo na oxidação da matéria orgânica.



Figura 37. Distribuição do OD (ml L⁻¹) ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b).



Figura 38. Distribuição da saturação do OD (%) ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape, em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b).

O silicato dissolvido mostrou correlação negativa significativa com a salinidade e pH nas duas campanhas (Tabs. 5 e 6) indicando que sua principal fonte para o estuário é o Rio Ribeira de Iguape através do Canal do Valo Grande. A mesma correlação foi observada para o BSi e o LSi mas somente no período de verão. Durante o inverno a precipitação é menor, diminuindo a capacidade de transporte de material pelo Rio Ribeira de Iguape e, consequentemente, as cargas de MPS, BSi e LSi que chegam no estuário via transporte fluvial, fazendo com que as frações particuladas do silício não tenham correlação estatisticamente significativa com a salinidade.

A concentração de silicato dissolvido que chega no estuário através do Rio Ribeira de Iguape foi maior no inverno do que no verão (280 μ mol L⁻¹ e 240 μ mol L⁻¹ respectivamente), porém a quantidade de silício particulado foi bem maior no verão tanto na forma biogênica (>60 μ mol L⁻¹) como litogênica (>300 μ mol L⁻¹). A figura 39

apresenta a distribuição do silicato com a salinidade durante o inverno (a) e o verão (b). Observa-se que este parâmetro apresentou um comportamento de remoção (pontos que estão abaixo da reta de diluição teórica). Este comportamento é diferente dos observados por Braga *et al.* (2009), Coelho (2011) e Eschrique (2011), que notaram um comportamento conservativo do silicato para esta área de estudo. Os valores máximos de silicato obtidos neste estudo (>200 µmol L⁻¹) também foram maiores que os obtidos pelas autoras Coelho (2011) (186,30 µmol L⁻¹ em março de 2010) e Eschrique (2011) (193,52 µmol L⁻¹ em fevereiro de 2009). As concentrações de BSi foram similares às encontradas por Carbonnel *et al.* (2013) no estuário Scheldt (entre 7 µmol L⁻¹ a 100 µmol L⁻¹), na fronteira entre Bélgica e Holanda e por Ragueneau *et al.* (2002) no estuário do Rio Danúbio (~50 µmol L⁻¹), ambos em regiões temperadas.



Figura 39. Diagrama de dispersão do silicato pela salinidade com a reta de diluição teórica durante o inverno (a) e o verão (b).

No inverno, nas estações 1, 2 e 3 observou-se salinidades menores que 8, aumentando rapidamente em direção à estação 1, e valores máximos de turbidez, que, segundo Chou & Wollast (2006), constituem em condições ótimas para a absorção abiótica de silicato. Nestas estações notou-se uma diminuição na concentração de silicato (Fig. 40 a) (principalmente na estação 2) acompanhada de baixas concentrações de BSi (Fig. 41 a) e altas de LSi (Fig. 42 a), confirmando a adsorção de silício pelo MPS. O mesmo processo foi observado por Shen *et al.* (2008) em áreas de máxima turbidez e baixas salinidades no estuário de Changjiang. Já no verão (Fig.40b, 41b e 42b) a distribuição das frações particuladas e dissolvidas do silício é inversa à da salinidade e do pH, nestas estações.

Seguindo de Iguape em direção a Cananeia, houve uma diminuição das concentrações de silicato dissolvido, BSi e LSi, tanto no inverno como no verão (Fig. 40,

41 e 42), atingindo valores baixos na estação 6. A remoção de BSi e LSi pode ser atribuída a processos de sedimentação, como também observado por Ragueneau *et al.* (2002) na zona de mistura entre o Rio Danúbio e o Mar Negro para salinidades entre 5 e 8. Esta região é caracterizada por baixos valores de salinidade e pH que dificultam a solubilização do silício particulado (Ragueneau *et al.*, 2002; Loucaides *et al.*, 2008). Assim, o silício removido na produção primária ou adsorvido no MPS tem dificuldade de voltar à forma dissolvida, levando à remoção do silicato dissolvido.

Nas estações de Cananeia e do Canal do Ararapira (7 a 18), tanto no inverno como no verão observou-se concentrações relativamente baixas de silicato e valores mais altos de BSi e LSi, principalmente nas estações próximas à Barra de Cananeia e no fundo. Também foram observados valores maiores de LSi na estação 18 junto à Barra do Ararapira. Esta distribuição indica uma possível remobilização do sedimento (corroborada por maiores valores de MPS), sendo que o silicato dissolvido pode ter sido removido por processos abióticos para formar o LSi ou por processos bióticos para formar o BSi. Segundo Chou & Wollast (2006), a assimilação biológica de Si não depende da energia da fotossíntese, já que utiliza a energia proveniente de processos de respiração, assim a formação de BSi abaixo da camada eufótica é possível.



Figura 40. Distribuição do silicato (µmol L⁻¹) ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b).



Figura 41. Distribuição do BSi (µmol L⁻¹) ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b).



Figura 42. Distribuição do LSi (µmol L⁻¹) ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b).

O fosfato dissolvido apresentou correlações significativas negativas com a salinidade, pH e positiva com o silicato dissolvido tanto no inverno como no verão, indicando que o fosfato e silicato têm a mesma fonte (aporte fluvial) para o sistema. Durante o verão, o fosfato também teve correlação significativa positiva com o BSi e o LSi. No inverno, esta correlação não foi evidente indicando que as frações particuladas de silício podem ter uma fonte distinta daquela dos nutrientes dissolvidos, neste período sazonal. A distribuição de fosfato ao longo do sistema pode ser observada na figura 43.

Os valores de fosfato obtidos neste estudo, nos dois períodos, foram muito maiores do que o obtido por outros autores. Eschrique (2011) e Coelho (2011) obtiveram um valor máximo no norte do sistema de 3,47 μ mol L⁻¹ no inverno de 2009. Segundo Barrera-Alba *et al.* (2009) as concentrações de fosfato estão aumentando no setor norte do sistema desde 2002, levando a processos de eutrofização, confirmado pelos baixos teores de OD.
Há possibilidade de aumento da inserção de fosfato por efluentes de industrias que se instalaram ao longo do Rio Ribeira de Iguape.



O nitrato, assim como o fosfato, mostrou correlações significativas negativas com a salinidade e o pH, e positiva com o silicato dissolvido nos dois períodos. Teve correlação positiva com o BSi e o LSi, apenas no verão, indicando a influência da fonte fluvial.

A distribuição do nitrato está mostrada na figura 44. Este nutriente foi o único que teve concentrações menores que as observadas em trabalhos anteriores. Eschrique (2011) obteve um máximo de 19,22 μ mol L⁻¹ durante o inverno na região de Iguape, enquanto no estudo atual encontrou-se um máximo de 14,23 μ mol L⁻¹.



Figura 44. Distribuição do fosfato (µmol L⁻¹) ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b).

A distribuição da razão N/P está mostrada na figura 45. Como as concentrações de fosfato foram muito altas a razão N/P teve valores bem baixos, sendo que na maioria das estações os valores foram menores que a razão de Redfield (16:1) sugerindo que a produção primária pode ter sido influenciada, entre outros fatores, pela limitação em nitrogênio nos dois períodos sazonais.



Figura 45. Distribuição da razão N/P ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b).

A distribuição de MPS foi bastante distinta nos períodos amostrados. Durante o inverno (Fig. 46a), as maiores concentrações ocorreram no setor sul do sistema (Cananeia e Canal do Ararapira) e as menores no setor norte, o contrário do esperado se observados os valores de turbidez. Isso ocorre, pois neste período a pluviosidade é menor, reduzindo a capacidade de transporte de material em suspensão pelo rio, levando ao aporte de frações mais finas de sedimento (silte e argila) (Eschrique, 2011) no norte do sistema, resultando em valores de MPS menores e maior turbidez. Já no setor sul o aporte de MPS se deve principalmente a processos de ressuspensão de sedimentos um pouco mais grossos (silte e areia fina) (Eschrique, 2011), causando maiores valores de MPS e uma turbidez menor. Além disso, o MPS também envolve organismos vivos.

No verão a distribuição de MPS foi inversa (Fig. 46 b), ou seja, maior no setor norte e menor no setor sul. Neste período a pluviosidade foi maior, aumentando a capacidade de transporte do rio e o transporte de frações mais grossas de sedimento para



Figura 46. Distribuição de MPS (mg L⁻¹) ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b).

Os valores de MOS (Fig. 47), assim como sua porcentagem (Fig. 48), tiveram a mesma distribuição nos dois períodos sazonais, aumentando do norte em direção ao sul, sendo que no verão mostraram uma distribuição inversa a do MPS. A concentração máxima de MOS já reportada para o sistema era de 32 mg L⁻¹ (Coelho, 2011). Este trabalho obteve um máximo de 49 mg L⁻¹, com uma porcentagem de MOS de 64%.

As concentrações de MOS observadas no inverno foram menores que no verão, e estiveram correlacionadas negativamente com os nutrientes dissolvidos e positivamente com o BSi (Tab.5). Durante o verão, o MOS também esteve correlacionado



negativamente com os nutrientes, mas não mostrou correlação significativa com o BSi (Tab. 6).

Figura 47. Distribuição de MOS (mg L⁻¹) ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b).



Figura 48. Distribuição da porcentagem de MOS ao longo do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b).

As concentrações de clorofila-a (Fig. 49) e de feofitina (Fig. 50) seguiram o mesmo padrão de distribuição, ou seja, durante o inverno a concentração de pigmentos foi maior no setor norte e durante o verão foi maior no setor sul. Os teores de pigmentos foram maiores no verão do que no inverno, como também observado por Coelho (2011) e Eschrique (2011). No inverno os valores estiveram correlacionados positivamente com a temperatura (Tab. 5). Os valores máximos observados neste trabalho, principalmente no verão, foram bem superiores aos observados por Coelho (2011), com um máximo de 13,17 mg m⁻³ de clorofila-a e 18,22 mg m⁻³ de feofitina, em março de 2010, e por Eschrique (2011), com um máximo de 13,31 mg m⁻³ de clorofila-a e 15,05 mg m⁻³ de feofitina, em fevereiro de 2009.



Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b).



Cananeia-Iguape (SP), em agosto de 2012 (a) e em fevereiro de 2013 (b).

Portanto, o silício em suas diferentes formas foi um bom indicador de processos erosivos causados pela interferência antrópica (construção do Valo Grande), e de processos de sedimentação e de ressuspensão com causas naturais (por exemplo causada pela entrada da maré). As maiores concentrações de silicato, BSi e LSi foram encontradas no verão, devido à maior pluviosidade; entretanto o silício sofreu processos de remoção no interior do estuário nos dois períodos sazonais, limitando sua exportação para o oceano.

	Тетр	Sal	рН	Turb.	OD	Sat OD	Silicato	Bsi	LSi	Fosfato	Nitrato	N/P	MPS	MOS	%MOS	Cl-a	Feo
Temp																	
Sal	-0,34																
рН	-0,11	0,95															
Turb.	0,20	-0,73	-0,67														
OD	-0,31	0,07	0,00	-0,28													
Sat OD	-0,35	0,37	0,38	-0,36	0,91												
Silicato	0,16	-0,95	-0,94	0,75	0,03	-0,27											
Bsi	-0,03	0,35	0,42	-0,05	-0,01	0,23	-0,33										
LSi	0,24	-0,12	-0,01	0,48	-0,46	-0,37	0,11	0,65									
Fosfato	0,22	-0,95	-0,93	0,79	0,03	-0,26	0,96	-0,32	0,12								
nitrato	0,22	-0,93	-0,89	0,75	-0,09	-0,38	0,94	-0,20	0,21	0,92							
N/P	-0,26	0,66	0,54	-0,51	-0,11	0,06	-0,58	0,14	-0,12	-0,64	-0,57						
MPS	-0,01	0,72	0,80	-0,44	-0,05	0,25	-0,76	0,77	0,41	-0,73	-0,63	0,30					
MOS	-0,01	0,76	0,84	-0,49	-0,06	0,25	-0,81	0,69	0,35	-0,78	-0,69	0,34	0,98				
%MOS	-0,06	0,00	0,06	-0,02	0,06	0,03	-0,01	-0,26	-0,23	-0,02	-0,02	0,12	-0,22	-0,10			
Cl-a	0,51	-0,19	0,20	0,34	-0,21	0,25	0,14	0,14	0,18	0,17	0,13	-0,19	0,08	0,11	-0,01		
Feo	0,35	-0,12	0,31	0,40	-0,37	0,20	0,11	0,17	0,18	0,11	0,10	-0,13	0,02	0,05	0,05	0,86	

 Tabela 5. Correlação linear r entre os parâmetros analisados sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape em agosto de 2012, n = 25. Em vermelho estão marcadas as correlações significativas, p<0,05.</th>

	Тетр	Sal	рН	Turb.	OD	Sat OD	Silicato	BSi	LSi	Fosfato	Nitrato	N/P	MPS	MOS	%MOS	Cl-a	Feo
Temp																	
Sal	-0,09																
рН	0,06	0,96															
Turb.	-0,04	-0,76	-0,78														
OD	0,38	0,30	0,36	-0,18													
Sat OD	0,33	0,61	0,66	-0,44	0,90												
Silicato	0,04	-0,89	-0,89	0,87	-0,15	-0,48											
BSi	0,20	-0,61	-0,57	0,59	-0,17	-0,43	0,63										
LSi	0,02	-0,68	-0,68	0,83	-0,17	-0,42	0,74	0,64									
Fosfato	-0,05	-0,89	-0,91	0,72	-0,19	-0,52	0,91	0,56	0,61								
Nitrato	0,01	-0,86	-0,86	0,90	-0,14	-0,46	0,93	0,63	0,74	0,85							
N/P	-0,13	0,29	0,28	-0,17	0,04	0,18	-0,17	-0,28	-0,20	-0,35	-0,14						
MPS	0,04	-0,58	-0,59	0,73	-0,12	-0,35	0,71	0,74	0,87	0,60	0,70	-0,23					
MOS	0,07	0,81	0,81	-0,41	0,21	0,48	-0,72	-0,22	-0,31	-0,79	-0,70	0,14	-0,17				
%MOS	0,02	0,88	0,87	-0,79	0,22	0,56	-0,88	-0,74	-0,76	-0,88	-0,87	0,36	-0,79	0,65			
Cl-a	0,27	0,01	0,11	-0,09	-0,26	-0,27	-0,20	0,26	-0,02	-0,15	-0,23	-0,32	0,08	0,31	0,02		
Feo	0,02	-0,31	-0,30	0,17	-0,24	-0,33	0,32	0,52	0,37	0,33	0,26	-0,21	0,43	-0,01	-0,38	0,43	

Tabela 6. Correlação linear r entre os parâmetros analisados sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape em fevereiro de 2013, n = 47. Em vermelhoestão marcadas as correlações significativas, p<0,05.</td>

5.3. Região Costeira de Recife (PE)

A figura 51 mostra a variação de temperatura do ar durante o ano de 2013 na cidade de Recife – PE. Nesta região, a temperatura apresentou pouca variação anual e esteve sempre acima dos 20°C. A temperatura do ar variou de 20°C a 30°C durante os dias 18 e 28 de julho, período em que foi realizada a coleta (Fig. 52).



Figura 51. Variação da temperatura do ar em Recife (PE) durante o ano de 2013 (www.inmet.gov.br).



Figura 52. Variação da temperatura do ar em Recife (PE) durante o período amostral em julho de 2013 (www.inmet.gov.br).

A precipitação durante o ano de 2013 está apresentada na figura 53. Nos meses de maio a agosto a precipitação foi maior caracterizando o período de chuva na região. Durante os dias de coleta ocorreram chuvas esparsas, com precipitação máxima de 20 mm no dia 26 de julho (Fig. 54).



Figura 53. Precipitação durante o ano de 2013 na região de Recife (PE) (www.inmet.gov.br).



Figura 54. Precipitação durante a semana de amostragem em julho de 2013 na região de Recife (PE) (www.inmet.gov.br).

Os valores dos parâmetros coletados na costa de Recife, em julho de 2013, estão na tabela 7, em forma estatisticamente tratada.

Tabela 7. Estatística descritiva (máximo, mínimo, média, mediana e desvio padrão) dos parâmetros: temperatura (°C), salinidade, pH, turbidez (ntu), OD (ml L⁻¹), saturação do OD (%), silicato (μmol L⁻¹), BSi (μmol L⁻¹), LSi (μmol L⁻¹), fosfato (μmol L⁻¹), nitrato (μmol L⁻¹), razão N/P, MPS (mg L⁻¹), MOS (mg L⁻¹), porcentagem de MOS e clorofila-a (mg m⁻³), analisados em Recife, em julho de 2013.

	Т (°С)	S	pН	Turb (ntu)	OD (ml L ⁻¹)	Sat OD (%)	Silicato (µmol L ⁻¹)	BSi (μmol L ⁻¹)
Máximo	27,08	36,50	8,20	7,04	5,38	116,99	14,40	7,39
Mínimo	25,46	33,93	8,09	0,29	3,87	84,40	2,63	< LD
Média	26,57	35,38	8,15	2,02	4,45	96,80	6,07	1,29
Mediana	26,56	35,44	8,15	1,63	4,41	96,21	5,56	1,08
Desvio Padrão	0,26	0,67	0,03	1,60	0,26	5,55	2,71	1,43

	LSi	Nitrato	Fosfato	N/P	MPS	MOS	%MOS	CI-a
	(μmol L ⁻¹)	(µmol L⁻¹)	(µmol L ⁻¹)		(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)		(mg m⁻³)
Máximo	25,76	5,05	0,57	87,11	51,69	10,33	22,84	4,87
Mínimo	< LD	0,11	< LD	2,64	16,50	3,50	17,78	0,10
Média	4,19	0,84	0,12	19,79	29,95	6,22	20,86	1,28
Mediana	1,83	0,26	0,07	14,76	29,50	5,91	21,02	0,86
Desvio Padrão	5,72	1,31	0,15	18,05	8,94	1,75	1,22	1,08

A temperatura da água apresentou pouca variação, de 25,46°C a 26,08°C. Na maioria das estações a temperatura se manteve constante em toda a coluna d'água (Fig. 55 a). A exceção ocorreu na estação 2, localizada mais próxima à foz do rio Capibaribe e à saída do porto, que apresentou uma temperatura levemente mais baixa na superfície.

Os valores de salinidade variaram de 33,93 a 36,50, (Fig. 55 b). Os menores valores foram encontrados nas estações 2 e 6, devido ao maior aporte de águas fluviais já que estão localizadas próximas a foz do rio Capibaribe. Na maioria das estações a salinidade foi menor na superfície e aumentou em direção ao fundo.

O pH sempre esteve acima de 8, com pouca variação, de 8,09 a 8,20, tanto considerando as estações, quanto as profundidades (Fig. 55 c). Os menores valores foram encontrados nas estações próximas à saída do porto, as quais estão sob maior influência fluvial.

A turbidez variou de 0,29 ntu a 7,04 ntu. As estações 2 e 6, que sofrem maior influência do aporte terrestre, exibiram os maiores valores, enquanto os menores foram encontrados nas estações mais afastadas da costa (5, 8 e 9) (Fig. 55 d).

A concentração de OD esteve entre 3,87 ml L^{-1} e 5,38 ml L^{-1} e a saturação do OD entre 84,40% e 116,99%. Observou-se uma suave diminuição destes parâmetros da superfície em direção ao fundo (Figs. 55e e 55f). Os pontos de máximo de OD e de saturação mais alta foram encontrados na estação 1 (5m), indicando um possível aumento da produção primária neste ponto. Os menores valores estiveram junto ao fundo, onde o consumo por processos de respiração e de degradação da matéria orgânica devem ser mais intensos.



Figura 55. Perfil de distribuição vertical por estação da temperatura (°C) (a), salinidade (b), pH (c), turbidez (ntu) (d), OD (ml L⁻¹) (e) e saturação do OD (%) (f) em Recife, PE, em julho de 2013.

As concentrações de silicato variaram de 2,63 μ mol L⁻¹ a 14,40 μ mol L⁻¹. Os maiores valores foram encontrados na superfície das estações 2 e 6, onde a influência de aporte fluvial é maior, sendo que em direção ao fundo a concentração diminui. Nas demais estações, mais afastadas da foz do rio Capibaribe, os teores de silicato foram menores e diminuíram levemente com a profundidade (Fig. 56 a).

Os valores de BSi foram baixos, variando de valores menores que o limite de detecção do método (<0,01 μ mol L⁻¹) a 7,39 μ mol L⁻¹. A concentração máxima de BSi foi observada na superfície da estação 2, influenciada por aportes terrestres, diminuindo em direção ao fundo. Nas demais estações os valores foram menores que 2 μ mol L⁻¹, se mantendo constantes ao longo da coluna d'água, com exceção da estação 4 que apresentou menor concentração de BSi na superfície, aumentando em direção ao fundo (Fig. 56 b).

As concentrações de LSi apresentaram valores menores que o limite de detecção do método a 25,76 µmol L⁻¹. Os maiores valores foram encontrados na camada de fundo das estações 2 e 6 (com maior influência fluvial), diminuindo em direção à superfície, enquanto os menores foram observados nas estações 5, 8 e 9, que estão mais afastadas da costa, apresentando pouca variação vertical (Fig. 56 e). O LSi na estação 4 teve um comportamento inverso ao observado para o BSi, ou seja, foi maior na superfície, diminuindo em direção ao fundo.

Os valores de fosfato foram baixos, variando de concentrações abaixo do limite de detecção do método a 0,57 μ mol L⁻¹. Os maiores valores foram encontrados na superfície das estações 1, 2 e 6, sob maior influência das águas fluviais e na superfície da estação 4, um pouco mais distante da saída de água doce, diminuindo em direção ao fundo. As demais estações apresentaram sempre valores menores que 0,2 μ mol L⁻¹ (Fig. 56 d).

Os valores de nitrato variaram de 0,11 μ mol L⁻¹ a 5,05 μ mol L⁻¹. As maiores concentrações foram encontradas na estação 2, tanto na superfície como no fundo, sob a influência direta da carga de material do continente. Também foram observados valores altos na estação 6, diminuindo em direção ao fundo. As demais estações tiveram valores menores que 1 μ mol L⁻¹, com pouca variação em sua distribuição vertical (Fig. 56 e). A razão N/P (Fig. 56 f) apresentou grande variação, de 2,64 a 87,11. Os valores mais altos ocorreram onde a concentração de fosfato foi muito baixa (próxima de zero).



Figura 56. Perfil de distribuição vertical por estação do silicato (μmol L⁻¹) (a), BSi (μmol L⁻¹) (b), LSi (μmol L⁻¹) (c), fosfato (μmol L⁻¹) (d), nitrato (μmol L⁻¹) (e) razão N/P (f) em Recife, PE, em julho de 2013.

Os valores de MPS e MOS variaram de 16,50 mg L⁻¹ a 51,69 mg L⁻¹ e de 3,50 mg L⁻¹ a 10,33 mg L⁻¹, respectivamente. Os perfis verticais destes parâmetros foram similares. Os maiores valores foram obtidos na estação 4 a 5m e no fundo da estação 1, enquanto os menores estiveram na estação 8 (Figs. 57 a e 57 b). A porcentagem de MOS apresentou pouca variação, de 17,78% a 22,84 %, sendo menor na estação 1 e maior na estação 9 (Fig. 57 c).

As concentrações de clorofila-a variaram de 0,10 mg m⁻³ a 4,87 mg m⁻³. Os maiores valores foram encontrados na superfície das estações 2 e 6, onde a concentração de nutrientes é maior devido à influência de águas fluviais. Nas demais estações nota-se um ponto de máximo a 5m de profundidade.



Figura 57. Perfil por estação de MPS (mg L⁻¹) (a), MOS (mg L⁻¹) (b), porcentagem de MOS (c) e clorofila-a (mg m⁻³) (d) em Recife, PE, em julho de 2013.

5.3.1. Discussão Parcial

A distribuição superficial da temperatura mostrou um aporte de águas mais frias (~25,5 °C) na estação mais próxima a saída do Rio Capibaribe, onde se encontra o porto. Nas demais estações a temperatura foi maior que 26,4°C (Fig. 58 a). Os valores foram similares aos encontrados por Fonseca *et al.* (2002) e Bastos *et al.* (2011) em Ipojuca (PE), com a temperatura variando entre 26°C e 29°C.

A distribuição superficial da salinidade (Fig. 58 b) mostrou que águas menos salinas provenientes do estuário do rio Capibaribe atingem a barreira e são desviadas em direção a nordeste. De um modo geral, a salinidade aumenta nas estações mais afastadas da costa. Os valores de salinidade observados são similares com os encontrados por Fonseca *et al.* (2002) em Ipojuca que obtiveram dados de salinidade com pouca variação e uma média de 34,84. Já Koening & Macêdo (1999), em Itamaracá no período de seca, e Bastos *et al.* (2011), em Ipojuca no período chuvoso, obtiveram valores de salinidade atingindo 37,1.



Figura 58. Distribuição superficial (0m) da temperatura (°C) (a) e da salinidade (b) na região costeira de Recife (PE) em julho de 2013.

O pH apresentou correlação positiva significativa com a salinidade (Tab. 9). Sua distribuição superficial (Fig. 59 a) também indicou a influência fluvial, mostrando gradiente crescente com a salinidade, estando, assim, os menores valores de pH na saída do porto, aumentando conforme a distância da costa

A turbidez mostrou correlações negativas significativas com a salinidade e o pH (Tab. 9), portanto sua distribuição foi inversa à destes parâmetros, ou seja, diminui com a distância da costa (Fig. 59 b). Observou-se maiores valores de turbidez na saída do porto (estação 2) estendendo-se na direção nordeste (estação 6). Segundo Fabricius (2005), um aumento da turbidez, e consequente diminuição da luminosidade, poderia causar mudanças na estrutura da comunidade de corais e diminuição da riqueza das espécies.



Figura 59. Distribuição superficial (0m) do pH (a) e da turbidez (ntu) (b) na região costeira de Recife (PE) em julho de 2013.

O OD e sua porcentagem de saturação seguiram a mesma tendência de distribuição superficial (Figs. 60 a e 60 b), com maiores valores na estação 2 e nas estações mais a leste. Os valores de OD observados (entre 4,2 ml L^{-1} e 4,8 ml L^{-1}) foram similares aos obtidos por Koening & Macedo (1999) que encontraram uma variação entre 3,83 ml L^{-1} a 5,01 ml L^{-1} em Itamaracá.



Figura 60. Distribuição superficial (0m) do OD (ml L⁻¹) (a) e da saturação do OD (%) (b) na região costeira de Recife (PE) em julho de 2013.

O silicato teve correlações negativas significativas com a salinidade e com o pH (Tab. 9). Também apresentou correlação positiva significativa com a turbidez, indicando a fonte fluvial, com maiores valores junto à desembocadura do rio, diminuindo em direção a leste (Fig. 61 a). Os valores obtidos (4 - 12 μ mol L⁻¹) foram similares àqueles de Koening & Macedo (1999), que obtiveram uma variação de 1,42 μ mol L⁻¹ a 10,71 μ mol L⁻¹ em Itamaracá, e aos de Costa (2007) que observou uma variação de 2,13 μ mol L⁻¹ a 11,47 μ mol L⁻¹ em Porto Seguro (BA). Os autores citados também notaram uma diminuição da concentração de nutrientes conforme o aumento da distância da costa.

O BSi apresentou correlações negativas significativas com a temperatura, a salinidade e o pH, e correlações positivas com a turbidez e o silicato (Tab. 9). Sua distribuição (Fig. 61 b) foi bastante similar àquela do silicato, indicando que a produção primária de diatomáceas marinhas foi estimulada nas estações mais próximas à costa

devido ao aporte de nutrientes. Uma fração do BSi nas estações próximas à desembocadura do rio pode ser proveniente de diatomáceas de água doce e fitólitos. Já o LSi não teve correlação com a salinidade nem com as outras formas de silício, mas teve correlação negativa com o pH e positiva com a turbidez. Sua distribuição foi diferente da dos outros parâmetros (Fig. 61 c) com maiores concentrações na superfície das estações 3 e 4 e junto ao fundo (Fig. 56 c). Isto sugere que a principal fonte de LSi nesta área seja a ressuspensão de sedimentos ou a adsorção de silicato dissolvido no MPS, dando origem ao LSi.

São poucos os estudos que apresentam dados de BSi e de LSi em margens continentais. A tabela 8 resume os resultados de outros estudos, permitindo a comparação com os obtidos no presente estudo. Não foram encontrados outros resultados de BSi e LSi na costa brasileira ao sul da foz do Rio Amazonas.

Área	BSi	LSi	Referência
Costa Oeste América do Sul (0°N-14°N)	<0,1 - 4,2		Shipe <i>et al.</i> (2006)
Costa da Califórnia	0,1 - 42,0		Firme <i>et al</i> . (2003)
Santa Barbara	0 - 3,5	0 - 2,0	Shipe & Brzezinski (2001)
Mar Leste da China	0,2 - 2,8		Liu <i>et al</i> . (2005)
Baía de Brest	0,4 - 2,1	1,2 - 2,8	Ragueneau <i>et al</i> . (2005)
Baía do Sena	1,1 - 5,8	0,7 - 3,8	Ragueneau <i>et al</i> . (2005)
Mar do Norte	0,1 - 2,3	2,5 - 19,0	Ragueneau <i>et al</i> . (2005)
Concéption (Chile)	0,4 - 23,0	0,1 - 8,0	Sánchez <i>et al</i> . (2008)
Região costeira de Recife (PE)	0 - 7,4	0 - 25,8	Este trabalho

Tabela 8. Faixas de valores de BSi e LSi encontrados por outros autores em margenscontinentais e os resultados do atual trabalho.



Figura 61. Distribuição superficial (0m) do silicato (μmol L⁻¹) (a), do BSi (μmol L⁻¹) (b) e do LSi (μmol L⁻¹) (c) na região costeira de Recife (PE) em julho de 2013.

O fosfato e o nitrato apresentaram correlações negativas significativas com a salinidade e o pH, e correlação positiva com a turbidez, silicato e BSi (Tab. 9), indicando que estes nutrientes também são provenientes de fonte fluvial com aportes de drenagem do solo e aportes antrópicos. Além disso, o nitrato teve correlação positiva com o LSi. As distribuições superficiais destes nutrientes (Figs. 62 a e 62 b), assim como a do silicato, mostraram maiores valores na saída do rio Capibaribe se propagando em direção a nordeste. Os menores valores foram encontrados nas estações mais distantes da costa. Os valores de fosfato e nitrato (entre <LD $- 0,6 \mu$ mol L⁻¹ e <LD $- 5,3 \mu$ mol L⁻¹ respectivamente) foram similares aos observados por Bastos *et al.* (2005), que obtiveram uma variação de 0,04 µmol L⁻¹ a 0,22 µmol L⁻¹ para o fosfato e de 0,15 µmol L⁻¹ a 2,75 µmol L⁻¹ para o nitrato em Ipojuca (PE), e aos encontrados por Koening & Macedo (1999), com o fosfato variando entre 0,15 µmol L⁻¹ a 1,16 µmol L⁻¹ e o nitrato entre 0,02 µmol L⁻¹ a 3,61 µmol L⁻¹ em Itamaracá (PE).

A razão N/P teve correlação positiva significativa com o OD e a saturação do OD (Tab. 9). Sua distribuição superficial (Fig. 62 c) mostrou maiores valores nas estações mais ao norte, com a maioria das estações apresentando uma razão maior que a de Redfield (16:1), indicando uma limitação da produção primária por fósforo. A exceção ocorreu na estação 4, onde ocorreu limitação por nitrogênio. Montes *et al.* (2002) obtiveram razões menores que as apresentadas no presente estudo em Itamaracá, com resultados entre 2,1 a 7,6, indicando uma limitação por nitrogênio.



Figura 62. Distribuição superficial (0m) de fosfato (μmol L⁻¹) (a), de nitrato (μmol L⁻¹) (b) e da razão N/P (c) na região costeira de Recife (PE) em julho de 2013.

O MPS e o MOS tiveram correlações negativas significativas com o pH, o OD e a saturação do OD, e não apresentaram correlação com a turbidez, os nutrientes nem com as formas particuladas de silício (Tab. 9). Estes parâmetros tiveram seus maiores valores nas estações mais a sudoeste, diminuindo em direção a nordeste (Figs. 63 a e 63 b). Os valores de MPS (entre 16 mg L⁻¹ – 43 mg L⁻¹) foram superiores aos encontrados por Medeiros & Kjerfve (1993) em Itamaracá (variação de 5 mg L⁻¹ a 30 mg L⁻¹) e aos observados por Bastos *et al.* em Ipojuca (variação de 2,2 mg L⁻¹ a 30 mg L⁻¹). A porcentagem de MOS não apresentou correlação com nenhum dos outros parâmetros (Tab. 9) e sua distribuição superficial também foi bastante distinta, com maiores valores nas estações mais ao norte, diminuindo em direção ao sul (Fig. 63 c).



Figura 63. Distribuição superficial (0m) de MPS (mg L⁻¹) (a), de MOS (mg L⁻¹) (b) e da porcentagem de MOS (c) na região costeira de Recife (PE) em julho de 2013.

A clorofila-a apresentou correlação negativa significativa com a temperatura e com a salinidade, e correlação positiva com o silicato, o BSi, o nitrato, o fosfato e a porcentagem de MOS. Sua distribuição superficial (Fig. 64) foi similar à dos nutrientes e do BSi, ou seja, foi maior na desembocadura do rio Capibaribe, diminuindo nas estações mais a leste. Os valores de clorofila-a observados (0,1 mg m⁻³ – 4,9 mg m⁻³) foram

menores que os obtidos por Bastos *et al.* (2011) (variação de 1,11 mg m⁻³ a 18,72 mg m⁻³) e por Fonseca *et al.* (2002) (variação de 0,16 mg m⁻³ a 9,36 mg m⁻³) em Ipojuca (PE).



Figura 64. Distribuição superficial (0m) de clorofila-a (mg m⁻³) na região costeira de Recife (PE) em julho de 2013.

Portanto, a região costeira de Recife em sua porção mais a oeste apresenta maior influência fluvial, indicada pela menor salinidade e pelas maiores concentrações de nutrientes (principalmente silicato), levando a uma produção primária mais elevada indicada pelas maiores concentrações de clorofila-a e BSi. Nas estações mais a leste prevaleceram características de águas oligotróficas com concentrações baixas de todas as formas de silício.

							Jiginnee	, p <	0,05.							
	Тетр	Sal	рН	Turb.	OD	Sat OD	Silicato	BSi	LSi	Nitrato	Fosfato	N/P	MPS	MOS	%MOS	Cl-a
Temp																
Sal	0,11															
рН	0,07	0,67														
Turb	-0,19	-0,59	-0,63													
OD	-0,27	-0,15	0,15	-0,19												
Sat OD	-0,19	-0,08	0,20	-0,24	0,99											
Silicato	-0,26	-0,81	-0,58	0,63	0,15	0,08										
BSi	-0,55	-0,52	-0,50	0,64	0,07	-0,01	0,62									
LSi	0,28	-0,18	-0,42	0,39	-0,33	-0,32	0,07	-0,21								
Nitrato	-0,33	-0,64	-0,68	0,62	-0,02	-0,09	0,79	0,54	0,43							
Fosfato	-0,38	-0,61	-0,70	0,51	-0,07	-0,14	0,69	0,60	0,09	0,71						
N/P	0,09	-0,24	-0,03	0,20	0,36	0,36	0,31	-0,04	0,14	0,15	-0,12					
MPS	-0,06	-0,23	-0,40	0,12	-0,37	-0,40	0,13	0,18	0,06	0,12	0,22	-0,24				
MOS	-0,07	-0,25	-0,41	0,16	-0,40	-0,44	0,18	0,22	0,11	0,21	0,29	-0,26	0,98			
%MO	-0,03	0,02	0,07	0,17	-0,22	-0,23	0,17	0,10	0,18	0,34	0,21	-0,05	-0,29	-0,09		
Cl-a	-0,50	-0,38	-0,14	0,33	0,16	0,10	0,72	0,44	0,02	0,70	0,54	0,30	-0,25	-0,17	0,47	

Tabela 9. Correlação linear r entre os parâmetros analisados em Recife (PE) em julho de 2013, n = 28. Em vermelho estão marcadas as correlações significativas, p<0,05.

6. Conclusão

As águas antárticas do Estreito de Bransfield mostraram-se ricas em nutrientes e, no caso do início do verão austral, período estudado, as águas apresentaram baixas temperaturas com valores negativos em vários pontos e a salinidade atingiu valores em torno de 34. É uma região remota e, das áreas estudadas, é a menos impactada pelo homem. Assim, os processos que afetam a distribuição de silício nesta área são principalmente de origem natural, mostrando características austrais mais ligadas à circulação e ao degelo.

Deve-se considerar que esta região não está isenta da influência de alterações climáticas que podem alterar os processos biogeoquímicos decorrentes dos aportes de material aos oceanos. Sendo assim, este estudo mostrou a importância de se conhecer o comportamento do silício e demais parâmetros associados no início do período de degelo (verão austral) para dar subsídios ao acompanhamento da evolução do cenário estudado diante das mudanças que vêm ocorrendo mundialmente.

A distribuição dos parâmetros analisados mostrou claramente uma divisão do Estreito em duas regiões: nordeste e sudoeste. A região nordeste do Estreito de Bransfield mostrou menores concentrações de silicato na superfície associadas à menor diversidade fitoplanctônica, constituída por espécies que facilitam o afundamento de Si e a remineralização do C e N. Enquanto na região sudoeste do Estreito, a concentração de silicato foi maior, assim como a influência do degelo (indicada pelos maiores valores de MPS). Deste modo os valores de silício atuaram na distinção destas regiões.

A influência do degelo e transporte de materiais terrestres associados a ele (MPS), deve ter contribuído para maior biodisponibilidade de ferro, indicada pelo traçador Si*, favorecendo o aumento da diversidade fitoplanctônica em direção sudoeste. Nesta região também houve a presença de espécies fitoplanctônicas que facilitam o afundamento de C e N na coluna d'água e auxiliam a remineralização de Si.

Desta forma, mesmo no início do período de verão austral, foi possível constatar que as águas ricas em nutrientes principais (N, P, Si) e com temperaturas em muitos pontos negativas, devem contar com a biodisponibilidade de micronutrientes, possivelmente introduzidos com auxílio dos processos de degelo sobre terras emersas, contribuindo à diversidade fitoplanctônica. O Complexo Estuarino-Lagunar de Cananeia-Iguape, apesar de ser considerado uma reserva natural protegida, apresentou sinais de impacto antrópico em seu setor norte (Iguape), devido à abertura do canal do Valo Grande (interferência antrópica), que vem contribuindo aos processos erosivos e canalizando material para o Complexo Estuarino-Lagunar.

O canal do Valo Grande viabiliza a grande inserção de água proveniente do Rio Ribeira de Iguape no norte do complexo atuando na diminuição da salinidade até valores de água doce (0) e sendo uma importante fonte de nutrientes para o sistema, principalmente fosfato e silicato que atingiram valores muito altos.

Foram observados sinais que indicam processos de eutrofização nas estações próximas a Iguape, com valores altos de nutrientes (N, P e Si) e de turbidez, e um teor de OD bastante baixo durante o inverno.

As diferentes frações do silício (dissolvido e particulado) se mostraram excelentes indicadores de processos de aporte por rios e transporte de material proveniente de erosão, que ocorrem devido à influência antrópica, no setor norte do sistema.

A diferença de pluviosidade entre o inverno e o verão fez com que o aporte de material via canal do Valo Grande fosse maior durante o verão. Este processo foi refletido pelas concentrações de silicato, BSi e LSi, que foram bastante elevadas neste período sazonal, principalmente no setor norte. O maior aporte de MPS via fluvial para o sistema também ocorreu no verão, constituindo a principal fonte de BSi e LSi para o estuário em conjunto com processos de remobilização de sedimentos.

O silicato dissolvido, o BSi e o LSi sofreram processos de remoção ao longo do gradiente de salinidade que se forma no interior do sistema. Isto ocorreu provavelmente devido a interações com o MPS e a processos de sedimentação, ficando retidos no interior do estuário e limitando assim, a exportação para a área costeira adjacente, no período estudado.

No setor sul do sistema, a influência antrópica não foi revelada pelos parâmetros estudados. Assim, as formas de silício indicaram processos de origem natural como a sedimentação, evidenciada pela remoção do BSi e do LSi, e a ressuspensão (causada, por exemplo, pela entrada da maré) onde se observou maiores concentrações de frações particuladas de silício próximas ao fundo.

No caso dos estudos na região costeira de Recife (PE), embora localizada na zona tropical, caracterizada por águas pobres em nutrientes, a região está sob a influência dos aportes fluviais provenientes dos rios Capibaribe e Beberibe que atravessam a cidade. Desta forma, as distribuições da maioria dos parâmetros, incluindo o silicato e o BSi, mostraram esta influência fluvial vinda de oeste, atingindo a barreira (mole) e se propagando em direção a nordeste.

Como houve um aporte evidenciado de nutrientes nesta região, a produção primária foi incentivada, registrada pelos maiores valores de clorofila-a acompanhados pelo BSi, indicando a participação de diatomáceas marinhas. Nesta situação, o BSi deu um excelente sinal da presença de fitoplâncton silicoso associado aos valores de clorofila-a, mostrando ser um excelente indicador de bioprocessos na região, correspondendo a um importante membro do ciclo biogeoquímico do silício.

O LSi mostrou um comportamento diferenciado das outras frações de silício, estando relacionado mais aos processos de ressuspensão de sedimentos e interação com o MPS do que com a influência fluvial. Nas estações mais distantes da costa os parâmetros tiveram valores característicos de áreas oligotróficas, com as frações de silício mostrando concentrações bastante baixas.

Enfim, foi constatado que o silício se mostrou um excelente indicador de aportes continentais naturais e antrópicos. São poucos os trabalhos que quantificam o silício biogênico e o litogênico no meio aquático, assim este estudo consiste em um ponto inicial para o entendimento do silício particulado em águas brasileiras. O aumento de membros no ciclo do silício contribuirá ao melhor conhecimento do ciclo biogeoquímico do silício podendo contribuir para estudos futuros referentes a processos erosivos costeiros, sequestro de carbono e mudanças globais.

7. Referências Bibliográficas

AMINOT, A. & CHAUSSEPIED, M. 1983. Manuel des analyses chimiques en milieu marin. CNEXO. Brest. 395p.

ANJOS, D.L.; PASSAVANTE, J.Z.O.; SILVA-CUNHA, M.G.G. & HONORATO da SILVA, M. 2012. Biomassa fitoplanctônica correlacionada aos fatores hidrológicos no estuário do rio Capibaribe (Recife, Pernambuco, Brasil). *Tropical Oceanography*. v.40, n.1, p.167-168.

ARAÚJO, M.C.B.; SOUZA, S.T.S.; CHAGAS, A.C.O.; BARBOSA, S.C.T.& COSTA, M.F. 2007. Análise da ocupação urbana das praias de Pernambuco, Brasil. *Revista da Gestão Costeira Integrada*. v.7, n.2, p.97-104.

ASSMY, P.; SMETACEK, V.; MONTRESOR, M.; KLAAS, C.; HENJES, J.; STRASS, V.H.; ARRIETA, J.M.; BATHMANN, U.; BERG, G.M.; BREITBARTH, E.; CISEWSKI, B.; FRIEDRICHS, L.; FUCHS, N.; HERNDL, G.J; JANSEN, S.; KRAGEFSKY, S.; LATASA, M.; PEEKEN, I.; ROTTGERS, R.; SCHAREK, R.; SCHULLER, S.E; STEIGENBERGER, S.; WEBB, A. & WOLF-GLADROW, D. 2013. Thick-shelled, grazer-protected diatoms decouple ocean carbono and silicone cycles in the iron-limited Antarctic Circumpolar Current. PNAS. v. 110, n.51, p. 20633-20638.

BARCELLOS, R.L.; BERBEL, G.B.B.; BRAGA, E.S. & FURTADO, V.V. 2005. Distribuição e características do fósforo sedimentar no sistema estuarino lagunar de Cananeia-Iguape, Estado de São Paulo, Brasil. *Geochim. Brasil.* v.19, p. 22-36.

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

BASTOS, R.B.; FEITOSA, F.A.N.; KOENING, M.L.; MACHADO, R.C.A. & MUNIZ, K. 2011. Caracterização de uma zona costeira tropical (Ipojuca-Pernambuco-Brasil): produtividade fitoplanctônica e outras variáveis ambientais. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*. v. 15, n.1, p. 1-10.

BATHMANN, U.V.; SCHAREK, R.; KLAASS, C.; DURBISCHAR, C.D. & SMETACEK, V. 1997. Spring development of phytoplankton biomass and composition in major water masses of the Atlantic sectos of the Southern Ocean. *Deep-Sea Research II*. v.44, p. 51-67.

BERBEL, G.B.B. 2008. Estudo do fósforo sedimentar e de suas especiações químicas em dois sistemas costeiros e Plataforma Continental Sudeste (Brasil) e Baía do Almirantado (Região Antártica) considerando suas relações biogeoquímicas. Tese (Doutorado). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 283 p.

BÉRGAMO, A.L. 2000. Característica da hidrografia, circulação e transporte de sal: Barra de Cananeia, sul do Mar de Cananeia e Baía do Trapandé. Dissertação (Mestrado). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 254p. BORGES, G.C.P.; SILVA-CUNHA, M.G.G.; SANTIAGO, M.F. & LIMA, J.C. 2012. Comunidade fitoplanctônica e variáveis ambientais em área portuária, nordeste do Brasil. *Tropical Oceanography*. v.40, n.2, p.309-318.

BRAGA, E.S. 1995. Nutrientes dissolvidos e produção primária do fitoplâncton em dois sistemas costeiros do estado de São Paulo. Tese (Doutorado). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo - SP. 2 v.

BRAGA, E.S. 1997. Determinação automática de nitrato. *In:* WAGENER, A.R.L. & CARREIRA, R. Métodos analíticos de referência em Oceanografia Química. Rio de Janeiro, MMA/SMA. Cap. 6, p. 27-29.

BRAGA, E.S.; ESCHRIQUE, S.A.; BASTOS, A.T.C.C. & COELHO, L.H. 2009. Silicato dissolvido e seu papel traçador de aportes terrestres/sedimentares em sistemas estuarinos. *In*: Anais do Congresso Brasileiro de Geoquímica, Ouro Preto – MG.

CARBONNEL, V.; VANDERBORGHT, J.P.; LIONARD, M. & CHOU, L. 2013. Diatoms, silicic acid and biogenic silica dynamics along the salinity gradiente of the Scheldt estuary (Belgium/The Netherlands). *Biogeochemistry*. v.113. p. 657-682.

CASTRO, C. G.; RÍOS, A. F.; DOVAL, M. D. & PÉREZ, F. F. 2002. Nutrient utilization and chlorophyll distribution in the Atlantic sector of the Southern Ocean during austral summer 1995-96. *Deep-Sea Research II*. 49:623-641.

CBH-RB. 2011. Comitê da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul. Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da Unidade de Gerenciamento Nº 11: Ano-Base 2010. 78 p.

CHESTER, R. 2003. Marine geochemistry. 2nd ed. Blackwell Publishing. 506p.

CHOU, L. & WOLLAST, R. 2006. Estuarine silicon dynamics. *In*: The silicon cycle: human perturbations and impacts on aquatic systems. Ittekkot, V.; Unger, D.; Humborg, C.; Tac An, N. (eds). SCOPE report series. Island Press. p. 93-120.

COELHO, L.V. 2011. Estudo biogeoquímico do fósforo no complexo estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape (SP): influência do Valo Grande e fluxo bêntico. Dissertação (Mestrado). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. São Paulo-SP. 142p.

COSTA, O.S. 2007 Anthropogenic nutrient pollution of coral reefs in southern Bahia, Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*. v. 55, n.4, p. 265-279.

CUPP, E. E. 1943. Marine plankton diatoms of the West of North America. University of California Press, California. 235p.

DAEE. 1989. Departamento de Águas e Energia Elétrica. Controle de erosão: bases conceituais e técnicas; diretrizes para o planejamento urbano e regional; orientações para o controle de voçorocas urbanas. São Paulo: DAEE/IPT. 92 p.

DeMASTER, D.J. 1981. The supply and accumulation of silica in the marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v.45. p. 1715-1732.

ESCHRIQUE, S.A. 2011. Estudo do balanço biogeoquímico dos nutrientes dissolvidos principais como indicador da influência antrópica em sistemas estuarinos do nordeste e sudeste do Brasil. Tese (Doutorado). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP. 229 p.

FABRICIUS, K.E. 2005. Effects of terrestrial runoff on theecology of corals and coral reefs: review and synthesis. Marine Pollution Bulletin. v. 50, p. 125-146.

FILHO, J.B. & MIRANDA, L.B. 1997. Estimativa da descarga de água doce no sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape. *Revista Brasileira de Oceanografia*. v.45, p.89-94.

FIRME, G.; RUE, E.; WEEKS, D.; BRULAND, K & HUTCHINS, D. 2003. Spatial and temporal variability in phytoplankton iron limitation along the California coast and consequences for Si, N and C biogeochemistry. *Global Biogeochemical Cycle*. v. 17, p. 1016-1029.

FONSECA, R.S.; PASSAVANTE, J.Z.O.; MARANHÃO, G.M.B. & MUNIZ, K. 2002. Ecossistema recifal da praia de Porto de Galinhas (Ipojuca, Pernambuco): biomassa fitoplanctônica e hidrologia. *Bol. Técn. Cient.* CEPENE. v. 10, n.1, p. 9-26.

FRANCK, V. M.; BRZEZINSKI, M. A.; COALE, K. H. & NELSON, D.M. 2000. Iron and silicic acid concentrations regulate Si uptake north and south of the Polar Frontal Zone in the Pacific Sector of the Southern Ocean. *Deep-Sea Research II*. 47:3315-338.

GARCÍA, M. A., CASTRO, C. G., RÍOS, A. F., DOVAL, M. D., ROSÓN, G., GOMIS, D. & LÓPEZ, O. 2002. Water masses and distribution of physico-chemical properties in the Western Bransfield Strait and Gerlache Strait during Austral summer 1995 96. *Deep Sea Research II.* v. 49. p. 585 – 602.

GARCÍA-MUÑOZ, C.; LÓPEZ-URRUTIA, A.; LUBIÁN, L.M.; GARCÍA, C.M. & HERNÁNDEZ-LEÓN, S. 2013. A comparison of primary production models in an area of high mesoscale variability (South Shetland Islands, Antarctica). *Journal of Sea Research*. v.83, p. 30-39.

GORDON, A. L. & NOWLIN, W. D.1977. The Basin Waters of the Bransfield Strait. *Journal of Physical Oceanography*. v. 8. p. 258-264.

GRASSHOFF, K., EHRHARDT, M. & KREMLING, K., 1983. Methods of seawater analysis. 2nd ed. Weinhein, Verlag Chemie. 419p.

HASLE G. R. & SYVERTEN E. E. 1997. Marine diatoms, Chap 2 *In*: Tomas CR (ed) Identifying marine phytoplankton. Academic Press, St. Petersburg. P:5–385.

HOFMANN, E. E., KLINCK, J. M., LASCARA, C. M., SMITH, D. A. 1996. Water masses distribution and circulation west of the Antarctic Peninsula and including Bransfield Strait. Foundations for Ecological Research West of the Antarctic Peninsula. *Antartic Research Series*. v. 70. p. 61-80.

HOLM-HANSEN, O., HEWES, C. D., VILLAFAÑE, V. E., HELBLING, E. W., SILVA, T. & AMOS, T., 1997. Distribution of phytoplankton and nutrients in relation to different water masses in the area around Elephant Island, Antarctica. *Polar Biology*. v. 18. p.145–153.

HORNE, R. A. 1969. Marine chemistry: the structure of water and the chemistry of the hydrosphere. Wiley Interscience. 568p.

HUANG, K.; DUCKLAW, H.; VERNET, M.; CASSAR, N & BENDER, M.L. 2012. Export production and its regulating factors in the West Antarctica Peninsula region of the Southern Ocean. *Global Biogeochem. Cycles.* v.26, GB2005.

HUGHES, H. J.; BOUILLON, S.; ROUSSEAU, V.; ANDRÉ, L. & CARDINAL, D. 2010. A first look at silicon isotopes in two contrasting estuaries. *Geophysical Research Abstracts*. 12: EGU2010-4999-1.

ITTEKKOT, V.; UNGER, D.; HUMBORG, C. & TAC AN, N. 2006. The silicon cycle: human perturbations and impacts on aquatic systems. SCOPE Report Series. Island Press. 275p.

JIANG, M.; CHARETTE, M.A.; MEASURES, C.L.; ZHU, Y & ZHOU, M. 2013. Seasonal cycle of circulation in the Antarctic Peninsula and the off-shelf transport of shelf waters into southern Drake Passage and Scotia Sea. *Deep-Sea Research II.* v. 90, p. 15-30.

KLINCK, J.M.; HOFMANN, E.E.; BEARDSLEY, R.C.; SALIHOGLU, B. & HOWARD, S. 2004. Water-mass properties and circulation on the west Antarctic Peninsula Continental Shelf in Austral Fall and Winter 2001. *Deep-Sea Research II*. v.51, p. 1925-1946.

KOENING, M.L. & MACÊDO, S.J. 1999. Hydrology and phytoplankton community structure at Itamaracá – Pernambuco (Northeast, Brazil). *Brazilian Archives of Biology and Technology*. v. 42, n. 4.

LAUERWALD, R.; HARTMANN, J.; MOOSDORF, N. & DÜRR, H. H. 2013. Retention of dissolved silica within the fluvial system of the contermious USA. *Biogeochemistry*. v. 112, p. 637-659.

LIBES, S. M. 2009. Introduction to marine biogeochemistry. 2nd ed. Academic Press. 909p.

LIU, S; ZHANG, J. & LI, R. 2005. Ecological significance of biogenic silica in the East China Sea. *Marine Ecology Progress Series*. v. 290, p. 15-25.

LOEB, V.; HOFMANN, E.E.; KLINCK, J.M.; HOLM-HANSEN, O. 2010. Hydrographic control of the marine ecosystem in the South Shetland-Elephant Island and Bransfield Strait region. *Deep-Sea Research II*. v.57, p.519-542. LOUCAIDES, S. 2009. Dissolution of biogenic silica: Roles of pH, salinity, pressure, electrical charging and reverse weathering. Tese (doutorado). Department of Earth Science-Geochemistry. Utrecht University, Utrecht – Holanda. 137p.

LOUCAIDES, S.; VAN CAPPELEN, P. & BEHRENDS, T. 2008. Dissolution of biogenic silica from land to ocean: role of salinity and pH. *Limnology and Oceanography*. v. 53, n. 4, p. 1614-1621.

MAHIQUES, M.M.; FIGUEIRA, R.C.L.; SAROLI, A.B.; ALVES, D.P.V. & GONÇALVES, C. 2013. 150 years of anthropogenic metal input in a Biosphere Reserve: the case study of the Cananeia-Iguape coastal system, Southeastern Brazil. *Environmental Earth Sciences*. v.68, p.1073-1087.

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

MARQUES, M.N.; COTRIM, M.B. & PIRES, M.A.F. 2007. Avaliação do impacto da agricultura em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo. *Química Nova*. v.30, n.5, p. 1171-1178.

MEDEIROS, C. & KJERFVE, B. 1993. Hydrologyof a tropical estuarine system: Itamaracá, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. v. 36, p. 495-515.

MEDLIN L. K. & PRIDDLE J. 1990. Polar marine diatoms. British Antarctic Survey, Natural Environment Research Council. 214p.

MIYAO, S.Y.; NISHIHARA, L. & SARTI, C.C. 1986. Características físicas e químicas do sistema estuarino-lagunar de Cananeia-Iguape. *Boletim do Instituto Oceanográfico*. v. 34, p.23-36.

MONTES, M. J. F.; MACÊDO, S.J. & KOENING, M.L. 2002. N:Si:P atomic ratio in the Santa Cruz Channel, Itamaracá – PE (northeast Brazil): a nyctemeral variation. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. v. 45, n. 2, p. 115-124.

PERAGALLO, M. H & PERAGALLO M. 1921. Diatomées d'eau douce et diatomées d'eau salée. *In*: Charcot J (ed) Deuxième Expedition Antarctique Française, Masson et Éditeurs, Saint-Germain, Paris (VI):41–102.

RAGUENEAU, O.; CONLEY, D. J.; LEYNAERT, A.; LONGPHUIRT, S.N. & SLOMP, C.P. 2006. Role of diatoms in silicon cycling and coastal marine food webs. *In*: The silicon cycle: human perturbations and impacts on aquatic systems. Ittekkot, V.; Unger, D.; Humborg, C.; Tac An, N. (eds). SCOPE report series. Island Press. p. 163-195.

RAGUENEAU, O.; LANCELOT, C.; EGORA, V.; VERVLIMMEREN, J.; COCIASU, A.; DÉLIAT, G.; KRASTEV, A.; DAOUD, N.; ROUSSEAU, V.; POPOVITCHEV, V.; BRION, N.; POPA, L. & CAUWET, G. 2002. Biogeochemical transformations of inorganic nutrientes in the mixing zone between the Danube River and the north-western Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. v. 54, p. 321-336.
RAGUENEAU, O.; SAVOYE, N.; AMO, Y.D.; COTTON, J.; TARDIVEAU, B. & LEYNAERT, A. 2005. A new method for the measurement of biogenic silica in suspended matter of coastal waters using Si:Al ratios to correct for the mineral interference. *Continental Shelf Research*. v. 25. p. 697-710.

RAGUENEAU, O. & TRÉGUER, P. 1994. Determination of biogenic silica in coastal waters: applicability and limits of the alkaline digestion method. *Marine Chemistry*. v. 45. p. 43-51.

ROLLNIC, M. MEDEIROS, C. & FREITAS, I. 2011. Coastal circulation along the southern metropolitan region of Recife, northeastern Brazil. *Journal of Coastal Research*. SI 64, p.135-138.

ROUBEIX, V.; BECQUEVORT, S. & LANCELOT, C. 2008. Influence of bacteria and salinity on diatom biogenic silica dissolution in estuarine systems. *Biogeochemistry*. v. 88. p. 47-62.

ROUND, F. E.; CRAWFORD R. W. & MANN D. G. 1990. The diatoms biology & morphology of the genera. Cambridge University Press, Cambridge. 747p.

SÁNCHEZ, G.E.; PANTOJA, S.; LANGE, C.B.; GONZÁLEZ, H.E. & DANERI, G. 2008. Seasonal changes in particulate biogenic and lithogenic silica in the upwelling system of Concépcion (~36°S) Chile, and their relationship to fluctuations in marine productivity and continental input. *Continental Shelf Research*. v. 28, p. 2594-2600.

SANGRÀ, P.; GORDO, C.; HERNANDEZ-ARENCIBIA, M.; MARRERO-DÍAZ, A.; RODRÍGUEZ-SANTANA, A.; STEGNER, A.; MARTÍNEZ-MARRERO, A.; PELEGRÍ, J.L. & PICHON, T. 2011. The Bransfield current system. *Deep-Sea Research I.* v. 58. p. 390-402.

SANTIAGO, M.F.; SILVA-CUNHA, M.G.G.; NEUMMAN-LEITÃO, S.; COSTA, K.M.P.; PALMEIRA G.C.B.; NETO, F.F.P. & NUNES, F.S. 2010. Phytoplankton dynamics in a highly eutrophic estuary in tropical Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*. v.58, n.3, p.185-205.

SARAIVA, E.S.B.G. 2003. 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 (Livre-docência). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. São Paulo - SP.

SARMIENTO, J. L. & GRUBER, N., 2006. Ocean biogeochemical dynamics. Princeton University Press. 503p.

SARMIENTO, J. L.; GRUBER, N.; BRZEZINSKI, M.A. & DUNNE, J.P. 2004. Highlatitude controls of thermocline nutrientes and low latitude biological productivity. Nature. v.427, p. 56-70.

SHEN, Z.; ZHOU, S. & PEI, S. 2008. Transfer and transport of phosphorus and silica in the turbidity maximum zone of the Changjiang estuary. Estuarine, Coastal and Shelf Science. v. 78, p. 481-492.

SHIPE, R.F. & BRZEZINSKI, M.A. 2001. A time series study of silica production and flux in na eastern boundary region: Santa Barbara Basin, California. *Global Biogeochemical Cycles*. v.15. p. 517-531.

SHIPE, R.F.; CURTAZ, J.; SUBRAMANIAN, A.; CARPENTER, E.J. & CAPONE, D.G. 2006. Diatom biomass and productivity in oceanic and plume-influenced waters of the western tropical Atlantic ocean. *Deep-Sea Research I.* v. 53, p. 1320-1334.

SILLÉN, L.G. 1967. The ocean as a chemical system. Science. v. 156. p. 1189-1197.

SMITH, D.A.; HOFMANN, E.E.; KLINCK, J.M. & LASCARA, C.M. 1999. Hydrography and circulation of the West Antarctic Peninsula Continental Shelf. Deep-Sea Research I. v.46, p.925-949.

SMITH, S.V. & GATTUSO, J.P. 2009. Linking the lithogenic, atmospheric, and biogenic cycles of silicate, carbonate and organic carbon in the ocean. *Biogeosciences Discuss*. v.6. p.6579-6599.

SOUZA, W.L.S. 2011. Produção de sedimentos na bacia hidrográfica do rio Capibaribe para zona costeira da região metropolitana do Recife. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife - PE. 124p.

STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T. R. 1968. A practical handbook of seawater analyses. Ottawa: Fisheries Research Board of Canada. 311p. (Bulletin: Fisheries Research Board of Canada, n167).

STURZ, A. A., GRAY, S. C., DYKES, K., KING, A., RADTKE, J., 2003. Seasonal changes of dissolved nutrients within and around Port Foster Deception Island, Antarctica. *Deep-Sea Research II.* v. 50. p. 1685-1705.

SUBRAMANIAN, V.; ITTEKKOT, V.; UNGER, D. & MADHAVAN, N.2006. Silicate weathering in South Asian Tropical River Basins. *In*: The silicon cycle: human perturbations and impacts on aquatic systems. Ittekkot, V.; Unger, D.; Humborg, C.; Tac An, N. (eds). SCOPE report series. Island Press. p. 3-12.

TESSLER, M.G.&FURTADO, V.V. 1983. Dinâmica de sedimentação das feições de assoreamento da região lagunar Cananeia-Iguape, estado de São Paulo. *Boletim do Instituto Oceanográfico*. v.32, n.2, p.117-124.

TOKARCZYK, R. 1987. Classification of water masses in the Bransfield Strait and southern part of the Drake Passage using a method of statistical multidimensional analysis. *Polish Polar Research*. v. 8. p. 333-366.

TRÉGUER, P. & LE CORRE, P. 1975. Manuel d'analysis des sels nutritifs dans l'eau de mer. 2ème éd. Brest, Université de Bretagne Occidentale. 110 p.

TRÉGUER, P.; NELSON, D.M.; VAN BENNEKOM, A.J.; DeMASTER, D.J.; LEYNAERT, A. & QUEGUINER, B. 1995. The silica balance in the world ocean: a reestimate. Science. v. 268. p. 375-379.

UNESCO. 2005. Word Network of Biosphere Reserves. 19 p.

UREY, H.C. 1952. The planets: their origin and development. Yale University Press. 245p.