

LUANNY MEDEIROS LUCENA

**Distribuição do fósforo no complexo estuarino-lagunar de
Cananéia-Iguape e Ararapira (SP), considerando a influência
antrópica e um possível abaixamento do pH**

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

Orientador: Profa. Dra. Elisabete de Santis Braga da Graça Saraiva

São Paulo

2021

LUCENA, L, M, **Distribuição do fósforo no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (SP), considerando a influência antrópica e um possível abaixamento do pH.** Dissertação (Mestrado) apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências. Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Aprovado em: ___/___/_____.

Versão Corrigida

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Julgamento _____ Assinatura _____

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Julgamento _____ Assinatura _____

Prof. Dr. _____ Instituição _____

Julgamento _____ Assinatura _____

Dedico este trabalho à minha avó, com muita admiração e gratidão por seu apoio, amor e carinho dedicados a mim.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Oceanográfico pela oportunidade de realização do curso.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A Profa. Dra. Elisabete de Santis Braga por aceitar me orientar de todo bom coração. Muito obrigada pelos ensinamentos, paciência e por sua bondade em me receber de braços abertos para fazer parte da equipe LABNUT.

RESUMO

LUCENA, Luanny M. **Distribuição do fósforo no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (SP), considerando a influência antrópica e um possível abaixamento do pH.** 2021. 86p. Dissertação (Mestrado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Este estudo visou acompanhar as variações de fósforo em suas formas inorgânicas e orgânicas dissolvidas ao longo de um extenso sistema costeiro o qual apresenta diferenças na conservação e no uso entre os setores norte, sul e extremo sul. O sistema costeiro estudado foi o complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) e Canal do Ararapira, localizados no litoral sul do estado de São Paulo. As variáveis ambientais como temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido e pH também foram avaliadas e isto ocorreu no período de inverno de 2019, integrando o Projeto Fapesp n. 2018/08738-2. No setor norte deste sistema encontra-se o Valo Grande, via que permite o acesso direto do Rio Ribeira de Iguape ao estuário, resultando em diferença nas propriedades hidrológicas e hidroquímicas deste setor em relação aos demais onde a ação da maré é mais intensa. Desta forma, os aportes antrópicos de fósforo são altos na região norte, atingindo valores de 0,55 a 7,45 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na forma inorgânica, revelando a ação antrópica. Por outro lado, no setor sul os valores são menos elevados ($<1,00 \mu\text{mol L}^{-1}$) e mais equilibrados com os valores naturais da região. As propriedades hidroquímicas também revelam valores indicados para águas salobras da região e há diferenciação nos setores do sistema composto por canais que mostram situações de estratificação, valores de oxigênio diferenciados e também os de fósforo. No caso do fósforo orgânico sua participação é mais tênue ($<0,33 \mu\text{mol L}^{-1}$) no sistema como um todo. De modo que os valores de P_{total} dissolvido estão sendo mais alimentados no sistema pela fração inorgânica. O sedimento também estabelece uma relação no ciclo biogeoquímico do P nesta área, pois a região é formada por um mosaico de sedimentos dominados por frações finas e grossas as quais apresentam também diferentes conteúdos de P em sua composição. O P_{total} e o P_{org} nos sedimentos dos diferentes setores também foram determinados, atingindo valores maiores junto ao setor sul e associado a um sedimento com maior fração de finos. No caso de exposição a um evento de abaixamento do pH, as reações da água com os sedimentos nos diferentes setores do sistema podem ter comportamentos diferenciados, como foi verificado em experimentos com a exposição dos sedimentos a abaixamento de pH em água e sedimentos grossos e finos, com a presença da biota e sem a presença dela. Assim, foi verificada a importante participação da biota no ciclo biogeoquímico do P, atuando na maior retenção do elemento no sistema e menor lixiviação pela água, bem como a capacidade de resiliência da região diante de eventos esporádicos de abaixamento de pH. Assim, o comportamento do P no sistema pode indicar processos naturais e efeitos antrópicos na região, como foi evidenciado no setor norte e também no extremo Sul, diante do aparecimento da Barra Nova.

Palavras chave: biogeoquímica do P; estuários; P dissolvido; P nos sedimentos; abaixamento do pH; influência antrópica; poluição marinha.

ABSTRACT

LUCENA, Luanny M. **Phosphorus distribution in the estuarine-lagoon complex of Cananéia-Iguape and Ararapira (SP), considering the anthropogenic influence and a possible lowering of pH.** 2020. 86 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2020.

This study aimed to monitor the variations of phosphorus in its dissolved inorganic and organic forms along an extensive coastal system which presents differences in conservation and use between the northern, southern and extreme southern sectors. The coastal system studied was the estuarine-lagoon complex of Cananéia-Iguape (CELCI) and Canal do Ararapira, located on the southern coast of the state of São Paulo. Environmental variables such as temperature, salinity, dissolved oxygen and pH were also evaluated and this occurred in the winter period of 2019, integrating the FAPESP n 2018/08738-2 Project. In the northern sector of this system, the Valo Grande is located, a route that allows direct access from the Ribeira de Iguape River to the estuary, resulting in a difference in the hydrological and hydrochemical properties of this sector in relation to others where the tidal action is more intense. Thus, anthropogenic phosphorus inputs are high in the northern region, reaching values of 0,55 a 7,45 $\mu\text{mol L}^{-1}$ in the inorganic form, revealing the human influence. On the other hand, in the southern sector, the values are less high and more balanced with the region's natural values. The hydrochemical properties also reveal values indicated for brackish waters in the region and there is differentiation in the sectors of the system composed of channels that show situations of stratification, differentiated oxygen values and also those of phosphorus. In the case of organic phosphorus, its participation is weaker in the northern sector and more representative in the southern sector. So dissolved P_{total} values are being more supported in the inorganic fraction system. Thus, dissolved P_{total} values are being fed more into the system by the inorganic fraction. The sediment also establishes a relationship in the biogeochemical cycle of P in this area, as the region is formed by a mosaic of sediments dominated by fine and coarse fractions which also have different P contents in their composition. P_{total} and P_{org} in sediments from different sectors were also determined, reaching higher values in sector xxx and associated with a sediment with greater fines fraction. In the case of exposure to a pH lowering event, the reactions of water with sediment in the different sectors of the system may have different behaviors, as verified in experiments with sediment exposure to a lower pH in water and coarse and fine sediments, with the presence of the biota and without it. Thus, it was verified the important participation of biota in the P biogeochemical cycle, acting in greater retention of the element in the system and less leaching by water, as well as the resilience capacity of the region in face of sporadic pH lowering events. Thus, the behavior of P in the system may indicate natural processes and anthropogenic effects in the region, as evidenced in the northern sector and also in the extreme south, given the appearance of Barra Nova.

Keywords: P biogeochemistry; estuaries; dissolved P; P in sediment; pH lowering; anthropogenic influence; marine pollution.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 SISTEMAS ESTUARINOS	10
1.2 CICLO BIOGEOQUÍMICO DO FÓSFORO (P) E SUA IMPORTÂNCIA NOS SISTEMAS HÍDRICOS	11
1.3 FÓSFORO EM SEDIMENTOS ESTUARINOS	13
1.4 AÇÃO DA ACIDIFICAÇÃO NA DISPONIBILIDADE DE P EM SISTEMAS ESTUARINOS.....	14
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3 ÁREA DE ESTUDO.....	15
3.1 COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE CANANÉIA-IGUAPE E ARARAPIRA (SP).....	15
4 MATERIAL E MÉTODOS	19
4.1 AMOSTRAGEM	19
4.2 PARÂMETROS ANALISADOS.....	20
4.2.1 Parâmetros Climatológicos.....	20
4.2.1.1 Temperatura do ar, pluviosidade e cobertura do céu	20
4.2.1.2 Maré.....	20
4.2.2 Parâmetros Hidroquímicos.....	21
4.2.2.1 Transparência da água.....	21
4.2.2.2 Temperatura da água.....	21
4.2.2.3 Salinidade	21
4.2.2.4 Oxigênio Dissolvido (OD).....	21
4.2.2.5 Potencial Hidrogeniônico	22
4.2.2.6 Turbidez	22
4.2.2.7 Material Particulado em Suspensão (MPS) e Particulado Orgânico em Suspensão (MOPS).....	23
4.2.2.8 Silicato Dissolvido	24
4.2.2.9 Fósforo	24

4.2.2.9.1 Fósforo inorgânico dissolvido (PID)	24
4.2.2.9.2 Fósforo orgânico dissolvido (POD) e fósforo total dissolvido (PTD)	24
4.2.2.10 Clorofila-a e feopigmentos	25
4.2.3 Parâmetros Sedimentares	25
4.2.3.1 Granulometria	25
4.2.3.2 Matéria Orgânica e Carbonato Biodetrítico	26
4.2.3.3 Determinação do fósforo inorgânico e total	27
4.2.3.4 Análise de materiais de referência	27
4.3 EXPERIMENTO IN VITRO COM SEDIMENTOS	29
4.3.1 Amostragem do sedimento e granulometria	29
4.3.2 Montagem dos experimentos in vitro	30
4.4 TRATAMENTO DE DADOS.....	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1 CONDIÇÕES CLIMATOLÓGICAS E OCEANOGRÁFICAS.....	34
5.1.1 Temperatura do ar e pluviosidade.....	35
5.1.2 Cobertura do céu	36
5.1.3 Transparência e profundidade.....	37
5.1.4 Maré.....	37
5.2 CARACTERIZAÇÃO HIDROLÓGICA E HIDROQUÍMICA.....	38
5.2.1. Temperatura da água e salinidade.....	39
5.2.2 Oxigênio dissolvido (OD)	42
5.2.3 Potencial hidrogeniônico (pH).....	44
5.2.4 Turbidez	45
5.2.5 Material particulado total em suspensão (MPS) e fração orgânica (MPOS).....	46
5.2.6 Silício, Fósforo e Pigmentos na coluna d'água.....	47
5.2.6.1 Silicato dissolvido.....	48
5.2.6.2 Fósforo Inorgânico dissolvido (PID)	49
5.2.6.3 Fósforo Orgânico Dissolvido (POD)	50
5.2.6.4 Fósforo Total Dissolvido (PTD).....	51
5.2.6.5 Clorofila-a e feofitina.....	52
5.2.7 Discussão parcial dos parâmetros hidrológicos e hidroquímicos.....	54
6 PROPRIEDADES SEDIMENTOLÓGICAS.....	56
6.1 AVALIAÇÃO DOS SEDIMENTOS DE SUPERFÍCIE.....	56

6.2 TEOR DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR (MO) E CARBONATO DE CÁLCIO	59
6.3 FÓSFORO TOTAL, INORGÂNICO E ORGÂNICO	61
7 EXPERIMENTO IN VITRO	64
7.1 CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS NO EXPERIMENTO	64
.....	66
7.2 EXPERIMENTO COM SEDIMENTOS MAIS GROSSOS (COM E SEM BIOTA).....	67
7.2.1 Canal do Ararapira	67
7.2.2 Mar de Cananéia	69
7.2.3 Iguape	71
7.3 EXPERIMENTO COM SEDIMENTOS MAIS FINOS (COM E SEM BIOTA)	73
7.3.1 Canal do Ararapira	73
7.3.2 Cananéia.....	74
7.3.3 Iguape	76
7.4 FLUXOS DE P NOS EXPERIMENTOS COM SEDIMENTOS	78
8 CONCLUSÃO.....	80
REFRÊNCIAS	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Sistemas estuarinos

A zona costeira é considerada um dos habitats mais importantes de toda a biosfera em termos de produtividade, sendo composta por ambientes sensíveis, como os estuários e manguezais, esta região apresenta intensa dinâmica natural (CLARK, 2001). Estuários são definidos como corpos d'água situados na interface entre os ambientes terrestres e marinhos e são considerados como uma zona de transição entre os habitats de água doce e salgada, sendo altamente dinâmicos e vulneráveis (CARVALHO E RIZZO, 1994; BRAGA, 1995; BRAGA et al., 2000; LEVIN et al., 2001). Dados apontam que 65 % da população mundial vivem ao redor destes ambientes costeiros (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2006; BIANCHI, 2007). Este intenso influxo populacional contribui com diversos efeitos negativos aos sistemas como é o caso do enriquecimento exagerado em nutrientes, levando ao processo de eutrofização, que, por sua vez, altera os ciclos biogeoquímicos dos nutrientes.

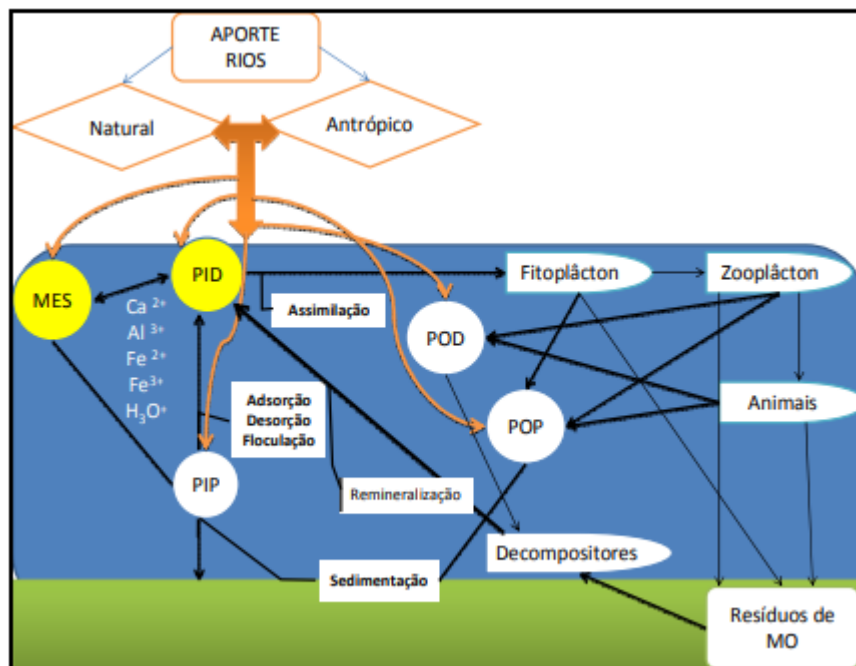
Os sistemas estuarinos são dotados de grande quantidade de recursos vivos e oferecem abrigo e proteção contra os predadores, atuando como grandes berçários para muitas espécies e os organismos marinhos. O meio marinho é alimentado por nutrientes via as barras de comunicação entre os estuários e a zona costeira. Muitas vezes, o estuário atua como um filtro, retendo alguns materiais em seu interior, sem sair para as zonas costeiras. Ao atingirem os estuários, os nutrientes sofrem processos biogeoquímicos locais, conferindo a esta região a função de “filtrar” o material dissolvido e particulado (CARTER, 1988). Deste modo, este sistema opera como bacia de drenagem e área de transporte de materiais para o oceano (SCIGLIANO, 2016). A eficiência do estuário como filtro depende da circulação estuarina predominante. Por exemplo, se o estuário é parcialmente misturado, ou seja, o fluxo de maré é maior ou igual à entrada de água doce, retém partículas com maior eficiência, podendo atuar ainda como armadilhas dos sedimentos costeiros (DYER, 1995).

Segundo GARNIER *et al.* (2010), a diminuição de zonas que funcionam como tampão e atuam como sumidouro de nutrientes, é um fator importante que influencia o abastecimento desse material para o ambiente marinho. Por consequência dessa perda, há uma maior entrada de P no sistema marinho e uma diminuição da carga de nutriente retida em sistemas tampão.

1.2 Ciclo biogeoquímico do fósforo (P) e sua importância nos sistemas hídricos

O fósforo é um elemento de grande relevância para a compreensão da biogeoquímica dos sistemas estuarinos, principalmente se a bacia de drenagem que abastece o sistema fica próxima a áreas agrícolas (JENSEN *et al.*, 2006). Este elemento está associado ao oxigênio na forma de fosfato (PO_4^{3-}) e disponível na forma dissolvida nas águas, sendo utilizado pelos produtores primários nos oceanos como nutriente principal para a construção de biomoléculas como ATP, fosfolipídio e ácido nucleico e é também essencial para a formação da matéria orgânica (FOLLMI, 1996; BENITEZ-NELSON, 2000; BRAGA, 2002). O fosfato é consumido pelo fitoplâncton durante seu crescimento e é regenerado por meio da decomposição da matéria orgânica através da ação bacteriana. (FISHER *et al.*, 1982). A ciclagem (Fig. 1) deste elemento está ligada a elementos bioativos, como o nitrogênio, oxigênio e carbono, devido a sua característica biogênica (BATURIN, 2003).

Figura 1. Esquema simplificado do ciclo do fósforo no ambiente aquático.



Fonte: Coelho (2011).

Os rios, a descarga de água subterrânea e a deposição atmosférica são as principais formas de entrada do fósforo no ambiente marinho, constituindo mecanismos importantes de transferência do fósforo continental para os oceanos (CHESTER e RILEY, 1978; MONBET, 2004; RUTTENBERG, 2006). O P tem origem em sistemas terrestres e podem ser utilizados

como traçadores de material aportado pelos continentes aos sistemas hídricos. A lixiviação dos solos e o intemperismo de rochas é também uma importante via de entrada deste elemento nos corpos hídricos.

Uma vez nos corpos hídricos, a distribuição deste nutriente é controlada por agentes físicos, químicos e biológicos, mas também pode sofrer influência das ações antrópicas e mudanças climáticas no ambiente que podem provocar alterações no seu ciclo biogeoquímico (ALLANSON e WINTER, 1999; MIRANDA *et al.*, 2002).

No ambiente aquático, o fósforo pode se apresentar nas formas dissolvida e particulada. A fração dissolvida inorgânica de fósforo (PID) é representada principalmente por ortofosfato e está disponível no meio para assimilação pelos produtores primários. Assim, o P possui uma importância na forma dissolvida inorgânica para a formação do primeiro elo da cadeia alimentar marinha, sendo base para a constituição dos organismos, na composição de suas biomoléculas primordiais como ATP e ácidos nucleicos entre elas. O P dissolvido também pode ser encontrado na forma orgânica (POD), como compostos que contém fósforo em moléculas orgânicas dissolvidas ($<0,45\mu\text{m}$) como fosfolipídios, ATP, açúcares fosfatados, entre outros (FROELICH, 1988; BRAGA 2002). A fração particulada deste elemento pode ser encontrada em suspensão na coluna d'água e no sedimento, também se apresentando sob as formas orgânica e inorgânica.

O fósforo também pode ser introduzido no meio marinho a partir da ação antrópica, através de fontes de poluição como os esgotos domésticos, que possuem a presença de detergentes, dejetos humanos e fertilizantes provenientes de áreas agrícolas (STRICKLAND & PARSONS, 1968). Altas concentrações deste elemento podem causar eutrofização do ambiente, alterando a biodiversidade e promovendo a degradação e o comprometimento da qualidade das águas (DODDS *et al.*, 2009; SCHINDLER, 2012).

Depois de introduzido no ambiente aquático, uma parte do fósforo é armazenada nos sedimentos, que, por sua vez, passam a atuar como possíveis fontes de P, através da liberação deste para a coluna d'água por meio de processos físicos, químicos e biológicos na interface sedimento-água (SONDERGAARD, 2003).

1.3 Fósforo em sedimentos estuarinos

Os sedimentos estuarinos desempenham importante papel na regulação das concentrações de fósforo na coluna d'água (JIN *et al.*, 2013). Grande parte da regeneração do P acontece na água, mas, em áreas relativamente rasas, como lagos e estuários, o sedimento participa da regeneração do fosfato (FISHER *et al.*, 1982). Quando há sobrecarga de entradas externas de P no sistema, este pode ser armazenado nos sedimentos do estuário através da adsorção de P dissolvido ou por meio da sedimentação das partículas deste elemento. Assim, os sedimentos passam a atuar como um sumidouro de P para a coluna d'água em curto prazo, liberando o nutriente na água sobrejacente quando a carga externa de fósforo é reduzida (ZHANG *et al.*, 2012; TANG *et al.*, 2014). Os sedimentos estuarinos podem ser fonte ou sumidouro de P, sendo muito importante na regulação do estado trófico da água sobrejacente (PENG *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2012). Quando novas águas adentram ao corpo hídrico e apresentam baixa concentração de P dissolvido, espera-se que o sedimento, por diferença de gradiente ou por diferentes processos físico-químicos, libere parte do P armazenado para a coluna d'água (XIAO *et al.*, 2012; DIETER *et al.*, 2015). Porém, se as novas águas já trazem consigo altas concentrações de P através do carreamento da bacia de drenagem, este deve ser assimilado pelos produtores primários, aumentando a biomassa fitoplanctônica. Caso isso não aconteça, é importante considerar a capacidade de adsorção do sedimento, que vai amortecer estas concentrações altas do nutriente (SONDERGAARD *et al.*, 2001).

Segundo Froelich (1988), se a coluna d'água apresenta diminutas concentrações de P dissolvido mesmo recebendo uma grande carga deste nutriente, pode ser indicativo de remoção do nutriente da fase dissolvida, através da combinação de processos biogeoquímicos, como a adsorção/desorção, para o sedimento e o material particulado em suspensão, além da assimilação fotossintética quando o ambiente tem disponibilidade de luz. Estes são os processos que controlam os teores de P em rios e estuários.

As características de adsorção de P em sedimentos são controladas principalmente pela composição do sedimento (GAO *et al.*, 2013; TANG *et al.*, 2014), sendo que as diferenças na composição dos sedimentos dependem fundamentalmente do tamanho do grão (DICKENS *et al.*, 2006; WAKEHAM *et al.*, 2009). Logo, o tamanho do grão desempenha papel importante, afetando as características de adsorção de P em sedimentos (MENG *et al.*, 2014). As características de adsorção de P em sedimentos estuarinos foram bastante

abordadas em estudos nas últimas três décadas (MURGULET e TICK, 2008; JIN *et al.*, 2013), porém, poucos desses estudos mostram resultados diretamente relacionados às características de adsorção de P de sedimentos fracionados por tamanho.

1.4 Ação da acidificação na disponibilidade de P em sistemas estuarinos

Como o tamponamento químico e as cargas das espécies reativas podem mudar o pH, o efeito dos processos biogeoquímicos depende do pH. Em condições naturais, a água do mar tem grande capacidade de neutralizar prótons, portanto, tamponar as variações de pH (STUMM e MORGAN, 1981). As bases fracas, como HCO_3^- , CO_3^{2-} , bem como os fosfatos, amônio e silicatos são responsáveis pela capacidade de tamponamento (BROECKER e PENG, 1982), além das bases orgânicas (CAI *et al.*, 1998). A maioria dessas espécies citadas também é ativamente produzida e consumida durante os processos biogeoquímicos. As interações complexas entre os processos físicos e biogeoquímicos que produzem ácidos ou bases, com os equilíbrios químicos que tamponam o pH, dificultam a interpretação biogeoquímica das variações de pH (SOETAERT *et al.*, 2007).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Estudar a distribuição recente do fósforo nas formas dissolvidas (PID e POD) e nos sedimentos (P_{total} e P_{org}) no complexo estuarino-lagunar de Cananéia–Iguape–Ararapira (SP), considerando as condições naturais e a influência antrópica. Além disso, estudar o efeito de um possível abaixamento do pH no comportamento biogeoquímico do fosfato na água considerando diferentes condições dos sedimentos por meio de um experimento *in vitro*.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar os teores de fósforo dissolvido (PID e POD) no complexo, no período de seca (inverno) e verificar se há alterações significativas nos setores norte e sul (distribuição espacial).

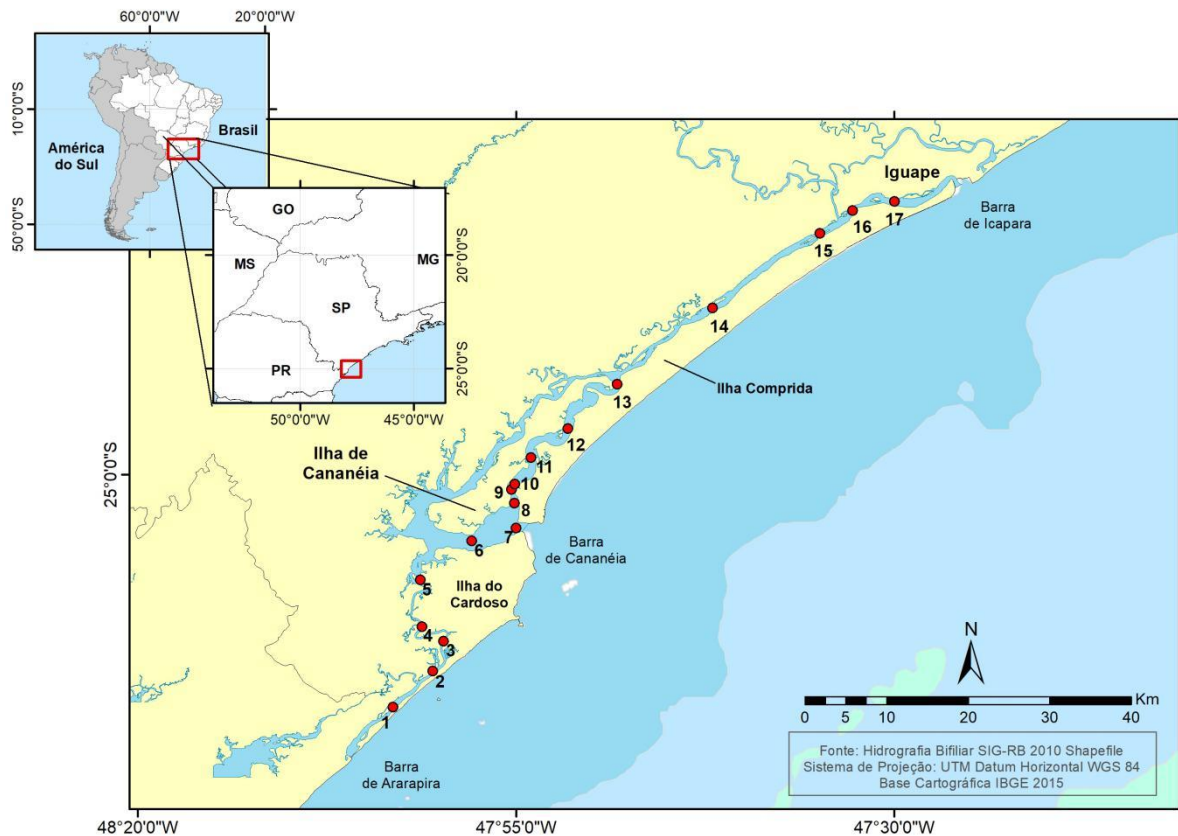
- Relacionar os dados de fósforo dissolvido com os demais parâmetros ambientais como: temperatura, salinidade, pH e material particulado em suspensão, observando as variações características de cada setor e as possíveis influências antrópicas.
- Avaliar as características sedimentares e os valores de P_{total} e da fração P_{org} , nos sedimentos dos trechos do complexo estuarino-lagunar observando a distribuição no eixo norte-sul.
- Verificar, por meio de experimento (*in vitro*), o comportamento biogeoquímico do P diante de um evento de abaixamento do pH (“acidificação”), tendo em conta a água local, os tipos de sedimento e biota agregada, observando a ação na disponibilidade de P e fluxo água-sedimento de modo a conhecer algumas respostas às alterações globais.
- Verificar se os diferentes setores do sistema apresentam diferenças na ciclagem biogeoquímica do P suficientes para associar com a interferência antrópica e se um pequeno abaixamento do pH alterariam a dinâmica de liberação e retenção do P pelo sedimento.

3 ÁREA DE ESTUDO

3.1 Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (SP)

O estudo foi realizado no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape-Ararapira (CELCIA) (Fig. 2), localizado ao sul do Estado de São Paulo, junto aos municípios de Iguape, Ilha Comprida e Cananéia. A região de estudo é reconhecida pela UNESCO como parte da Reserva da Biosfera devido à sua importância enquanto meio ambiente natural e de culturas tradicionais (CETESB, 2007). No presente estudo foram amostradas 17 estações sendo divididas da seguinte forma: Canal de Ararapira, estações 1 a 5; Cananéia, estações 6 a 13 e Iguape, estações 14 a 17.

Figura 2. Localização do Complexo Estuarino-Lagunar Cananéia-Iguape e Ararapira com a distribuição das estações de amostragem.



Fonte: Autoria própria.

O complexo estuarino-lagunar em questão é uma região de alta complexidade hidrológica e possui áreas que se encontram sob diferentes graus de impacto antrópico, podendo fornecer importantes informações sobre o ciclo biogeoquímico do fósforo em sistemas costeiros, sendo que o fósforo dissolvido já foi estudado em diferentes setores por Aguiar (2005), Berbel (2008) e Coelho (2011), de forma que este é um trabalho que abrange de forma mais ampla todos os setores do eixo norte-sul analisados de uma só vez.

Dois importantes aportes de água doce influenciam fortemente a região: o Rio Ribeira de Iguape, no setor norte, e uma pequena bacia hidrográfica composta pelos rios Taquari/Carapara, das Minas/Mandira, Itapitangui e Iririaia-Açu. Após a reabertura do Valo Grande, que ocorreu em 1995, a influência do Rio Ribeira aumentou significativamente no

sistema, principalmente no Mar de Cananéia e Mar de Cubatão (BARCELLOS, 2005; HAYTSMANN, 2018). Valo Grande é um canal artificial que liga diretamente o Rio Ribeira do Iguape com o Mar Pequeno, construído entre 1827-1852. Este canal já foi fechado e novamente reaberto, como se encontra atualmente, e já passou por alterações em sua profundidade, largura e salinidade (GEOBRÁS, 1966). Tal construção atua impactando o setor norte da região, pois alterou o fluxo de água doce e sedimentos em suspensão para o sistema estuarino, modificando as entradas de P nas formas dissolvidas e particuladas e alterou também, o perfil de distribuição da salinidade que, pode afetar o perfil dos ciclos biogeoquímicos no ambiente (SCIGLIANO, 2016).

Esta região vem sofrendo com o excesso de nutrientes como o fosfato, o nitrato e o silicato, sendo que o excesso de fósforo pode ser originado pela fertilização advindos de áreas de cultivo de banana próximas ao corpo hídrico, pela presença de mineradoras na bacia de drenagem e pelo processo erosivo atuante nas margens do rio e, no próprio canal, além da falta de tratamento de esgotos na região (MALUF, 2009; AGOSTINHO, 2015; SCIGLIANO, 2016). Com isso, o rio transporta para o complexo estuarino, partículas que alteraram fortemente as características do aporte sedimentar, ocasionando o assoreamento do Mar Pequeno.

Outra possível fonte de entrada de fósforo no sistema estuarino pode ocorrer através de um afluente do rio Ribeira de Iguape, o rio Jacupiranga, que passa pela cidade de Cajati (SP) onde há uma grande mineradora que, desde 1940, possui um complexo industrial integrado que atua na produção de: rocha fosfática, calcário para cimento e calcário agrícola, cimento, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, superfosfato simples e fosfato bicálcico (SCIGLIANO, 2016).

Os relatórios da CETESB indicam o aporte de fósforo na região a jusante do Rio Ribeira em função da mineradora citada. Os trabalhos do LABNUT-IOUSP têm apontado valores mais acentuados de fósforo na região norte do sistema como Braga (1995), Maluf (2009), Agostinho (2015), Scigliano (2016) e Chiozzini (2017).

O trabalho atual, visa dar contribuição ao estudo da evolução dos valores de P na região, perfazendo o eixo norte-sul indo até a região mais extrema ao sul, o Canal do Ararapira, de um modo contíguo e também fazer um exercício *in vitro* de como um

abaixamento de pH poderia atuar na liberação/retenção de fosfato considerando alguns parâmetros biogeoquímicos. Deste modo poderá se ter uma visão mais completa do comportamento do P neste sistema.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostragem

As coletas de água e sedimentos foi realizadas entre os dias 19 e 23 de agosto (inverno) de 2019 no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (SP), a bordo da embarcação Bp Albacora, pertencente ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP). Nesta campanha, foram amostrados um total de 17 pontos e suas coordenadas geográficas exatas estão descritas na tabela 1.

Tabela 1. Coordenadas geográficas (latitudes e longitudes) das estações amostradas no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (SP).

Estação	Latitude	Longitude
1	25° 14,985 S	048° 03,101 W
2	25°13,845 S	048° 01,449 W
3	25°11,628 S	047° 59,962 W
4	25°10,495 S	048° 01,591 W
5	25°07,341 S	048° 01,121 W
6	25°04,429 S	047° 58,863 W
7	25° 03,844 S	047° 55,574 W
8	25° 02,794 S	047° 54,985 W
9	25° 01,906 S	047° 54,900 W
10	25° 01,280 S	047° 55,271 W
11	24° 59,916 S	047° 53,823 W
12	24°57,852 S	047° 51,852 W
13	24°54,182 S	047° 48,485 W
14	24° 49,209 S	047° 42,163 W
15	24° 44,497 S	047° 35,951 W
16	24° 42,874 S	047° 33,767 W
17	24° 41,831 S	047° 30,238 W

Fonte: Labnut/Projeto FAPESP 2018/08738-2

As coletas das amostras de água para determinação das características físicas e hidroquímicas da água do mar (temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido, turbidez e pH) foram realizadas com o uso de coletores do tipo garrafas Nansen Hydrobios® e van Dorn. Os primeiros processamentos, como a filtração da água em filtro GF/F da Whatmann®, as determinações do pH e do oxigênio dissolvido foram realizadas logo após a coleta (antes de

completar 8h) no laboratório da base de pesquisa “Dr. João de Paiva Carvalho”, também pertencente ao IOUSP, localizada na cidade de Cananéia (SP). Amostras de água em diferentes profundidades foram coletadas e foram devidamente congeladas (-20°C) para posteriores análises no Laboratório de Biogeoquímica de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos (LABNUT) no IOUSP.

As amostras de sedimento foram coletadas com o uso de um pegador de fundo do tipo Van Veen e armazenados em recipientes com capacidade 400 mL em polietileno. Em laboratório, as amostras foram armazenadas em freezer (-20°C) até a execução das análises.

4.2 Parâmetros analisados

4.2.1 Parâmetros Climatológicos

4.2.1.1 Temperatura do ar, pluviosidade e cobertura do céu

A temperatura do ar durante a coleta de amostras foi obtida por meio da leitura dos termômetros auxiliares das garrafas de Hydrobios®, com precisão $\pm 0,1$ °C, e com o uso de estação meteorológica portátil a qual possibilitou a obtenção de dados de velocidade do vento e umidade. A cobertura do céu foi observada e apresentada em oitavos.

Os dados de pluviosidade para a cidade de Iguape foram obtidos da estação automática do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2019). Para a região de Cananéia, os dados de pluviosidade foram obtidos no LABDADOS-IOUSP, registrados pela estação meteorológica localizada na Base Sul “Dr. João de Paiva Carvalho” do IOUSP.

4.2.1.2 Maré

As informações para a elaboração do gráfico da curva de maré referente aos dias de coleta desta campanha foram retiradas do modelo de previsões fornecidas pelo Instituto Oceanográfico através do site www.mares.io.usp/tabua. Tais dados foram produzidos pelo Laboratório de Processos Temporais e Oceânicos (MAPTOLAB), pertencente ao IOUSP.

4.2.2 Parâmetros Hidroquímicos

4.2.2.1 Transparência da água

A transparência da água foi calculada a partir da profundidade de desaparecimento do disco de Secchi. O cálculo da penetração de luz foi feito usando esta profundidade, segundo a fórmula (1) proposta por Poole & Atkins (1929).

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

Onde:

K= coeficiente de extinção da luz

D = profundidade do desaparecimento do disco de Secchi

4.2.2.2 Temperatura da água

A temperatura da água foi obtida com o uso de termômetros de reversão protegidos, fabricados pela *Kahl Scientific Instrument Corporation*®, acoplados às garrafas de coleta, com precisão de $\pm 0,02^\circ\text{C}$.

4.2.2.3 Salinidade

A água para determinação de salinidade foi coletada diretamente das garrafas amostradoras em frascos em vidro âmbar, com capacidade para 250 mL, preenchidos até o transbordamento e hermeticamente fechados. A análise foi feita com o uso do salinômetro indutivo Beckman®, modelo RS-10. Os cálculos de conversão de condutividade em salinidade foram feitos através de planilhas eletrônicas utilizando as equações propostas por Fofonoff & Millard (1983), com precisão de $\pm 0,001$.

4.2.2.4 Oxigênio Dissolvido (OD)

As amostras para determinação do oxigênio dissolvido foram coletadas diretamente da coletor tipo garrafa de Nansen Hydrobios® para frascos em borosilicato com tampa mergulhadora calibrados (volume interno conhecido) com a ajuda de uma mangueira

acoplada a uma ponteira (reductor de fluxo) que foi cuidadosamente manuseada para que não ocorresse formação de bolhas no frasco ou alteração de temperatura da amostra. Todas as amostras foram fixadas com 1mL de solução cloreto de manganês II (R1) e 1mL de solução de iodeto de potássio alcalino (R2) e, após isto, foram fechados com uma tampa mergulhadora, seguindo o método de Winkler (1888) descrito em Grasshoff *et al.* (1982). Os frascos foram então mantidos em local escuro e sem variação de temperatura até a determinação deste parâmetro que foi realizada no laboratório da Base de Pesquisa Dr. João Paiva de Carvalho do IOUSP algumas horas depois da coleta. Os teores de oxigênio dissolvido foram determinados com o auxílio de um titulador automático Titrand, da marca Metrohm Pensalab®, com precisão de $\pm 0,01 \text{ mL L}^{-1}$.

4.2.2.5 Potencial Hidrogeniônico

As alíquotas para a análise de pH foram coletadas da garrafa Nansen Hydrobios®, seguindo o mesmo procedimento da coleta de amostras para determinação de oxigênio, utilizando-se frascos em borosilicato de boca larga. As análises foram feitas no menor tempo possível após a coleta ainda no laboratório da Base de Pesquisa “Dr. João Paiva de Carvalho” do IOUSP, com o auxílio de um pHmetro da marca Orion®, com precisão de $\pm 0,001$, calibrado com soluções tampão de pH 4,0, 6,9 e 10. As medidas de pH realizadas foram corrigidas em função da temperatura *in situ* e a de leitura em laboratório.

4.2.2.6 Turbidez

Logo após a coleta das alíquotas destinadas às análises de pH e OD, foram coletadas amostras destinadas a determinação da turbidez, transferindo-as diretamente da garrafa de Nansen para frascos de vidro óptico especial com tampa rosqueável. A medida deste parâmetro foi realizada *in situ* com auxílio de um turbidímetro portátil da HACH®, modelo 2100P, com precisão de $\pm 0,01 \text{ NTU}$. A cada dia, antes do início das análises, foi verificada a calibração do equipamento com auxílio dos padrões do fabricante (HACH® Stabcal solutions).

4.2.2.7 Material Particulado em Suspensão (MPS) e Particulado Orgânico em Suspensão (MOPS)

Para a determinação do material particulado em suspensão (MPS) e para os nutrientes principais silício e fósforo foram retiradas alíquotas de água da garrafa tipo van Dorn em um frasco de plástico de 2L, acondicionado ao abrigo da luz e mantido sobre refrigeração (-4,0°C) até o momento da filtração em laboratório.

A determinação do MPS foi realizada de acordo com o método gravimétrico descrito por Strickland e Parsons (1968), que mede alterações no peso das massas dos compostos de interesse. Para a filtração das amostras coletadas em campo, houve um pré-tratamento dos filtros realizadas ainda no LABNUT-IOUSP. Os filtros de microfibras de borossilicato da marca Whatman® GF/F com 0,45m de porosidade, foram previamente calcinados em mufla a 450 °C, por 4h 30minutos. Logo após isto, foram resfriados em dessecador, pesados em balança analítica (P1) e devidamente identificados. Algumas horas após a coleta de campo, volumes conhecidos das águas amostradas foram filtradas no laboratório da base de Cananéia, utilizando uma bomba de vácuo e sob pressão < 120 mmHg sendo que os filtros contendo o MPS foram armazenados em embalagem plástica as quais permaneceram em dessecador com sílica gel e congelados (-20°C) até posterior análise. No LABNUT-IOUSP, conforme descrito em Strickland e Parsons (1968), estes filtros foram secos em estufa a 60°C e novamente pesados obtendo-se, assim, P2. Pode-se então calcular o MPS que é dado por (3):

$$\text{MPS} = \text{P2} - \text{P1} / \text{V} \quad \text{eq. (3)}$$

Onde:

MPS Teor de material particulado em suspensão
 P2 Peso do filtro seco após filtração
 P1 Peso do filtro seco antes da coleta

Os filtros foram então novamente levados à mufla (450°C) por 4h30 min, objetivando eliminar a matéria orgânica, e foram pesados mais uma vez (P3). Para calcular os valores de matéria orgânica particulada em suspensão utilizou-se (4):

$$\text{MOPS} = \text{P3} - \text{P2} / \text{V} \quad \text{eq. (4)}$$

Onde:

MOPS	Teor de material orgânico particulado em suspensão
P3	Peso do filtro seco, eliminado a matéria orgânica
P2	Peso do filtro seco após filtração

4.2.2.8 Silicato Dissolvido

Os teores de silicato dissolvido das águas amostradas foram determinados no LABNUT-IOUSP, seguindo o método colorimétrico descrito por Grasshoff *et al.* (1983). Para isto, utilizou-se o espectrofotômetro SP-22 da Bioespectro®, com absorvância em 810 nm. As amostras foram lidas em cubetas de 1 cm de trajeto óptico. O limite de detecção do método é de $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$, precisão do método é de $\pm 0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$.

4.2.2.9 Fósforo

4.2.2.9.1 Fósforo inorgânico dissolvido (PID)

Os valores de fosfato dissolvido foram determinados por espectrofotometria, no LABNUT, seguindo a metodologia proposta por Grasshoff *et al.* (1983). As leituras das absorvâncias das amostras, em 880 nm, foram feitas em cubetas de 5 cm de trajeto óptico, utilizando-se o espectrofotômetro Thermo® modelo Evolution 201. O limite de detecção do método é de $0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$ e a precisão $\pm 0,01 \mu\text{mol L}^{-1}$.

4.2.2.9.2 Fósforo orgânico dissolvido (POD) e fósforo total dissolvido (PTD)

As determinações destes parâmetros seguiram as metodologias propostas por Armstrong *et al.* (1968), e descrito em Saraiva (2003) e Braga (2020). As amostras foram fotooxidadas com energia UV em presença de pequena quantidade de peróxido de hidrogênio, levando o fósforo orgânico à fosfato. Após a oxidação foi realizada a determinação do fosfato dissolvido, segundo as recomendações de Grasshoff *et al.* (1983).

O fósforo orgânico dissolvido foi calculado de acordo com a relação (5):

$$\text{POD} = \text{PTD} - \text{PID} \quad \text{eq. (5)}$$

Onde:

POD Fósforo Orgânico Dissolvido
PTD Fósforo Total Dissolvido
PID Fósforo Inorgânico Dissolvido na amostra antes da oxidação

A eficiência da fotoxidação foi verificada com uma solução padrão de glicofosfato obtendo-se 100% de eficiência com a exposição em 12h. A determinação do fosfato seguiu o descrito no item 4.2.2.9.1.

4.2.2.10 Clorofila-a e feopigmentos

A coleta de água para a determinação de clorofila-a e feofitina foi realizada utilizando-se garrafa de van Dorn. Foram filtrados volumes conhecidos em filtros de fibra de vidro com porosidade nominal de 0,45 µm da marca Sartorius®, na Base de Pesquisa Dr. João Paiva de Carvalho. Após a filtração, os filtros com o material particulado foram acondicionados em tubos Falcon constituídos de polipropileno e, estes, armazenados em dessecadores, os quais foram mantidos congelados (-20°C) até o momento da extração dos pigmentos no LABNUT-IOUSP. Os filtros foram macerados em acetona 90% para extração dos pigmentos. As amostras foram centrifugadas em 3500 rpm por 10 minutos e o sobrenadante com os pigmentos foi utilizado na leitura em espectrofotômetro em diferentes comprimentos de onda. A equação utilizada para cl-a e feopigmentos foi descrita em Lorenzen (1967) descrita em Strickland & Parsons (1968).

4.2.3 Parâmetros Sedimentares

4.2.3.1 Granulometria

As amostras de sedimento foram submetidas ao processo de determinação granulométrica após os processos de peroxidação e decarbonatação, seguindo o método proposto por Suguio (1973). Foram pesados 30g de cada amostra e estas foram submetidas ao fracionamento dos tamanhos dos grãos por meio da agitação de um jogo de peneiras da marca Granulotest®, com malhas de 2mm a 63 mm (peneiramento seco). O fracionamento das partículas de sedimentos finos (silte e argila) (<0,063 mm) foi realizado pelo método de pipetagem (peneiramento úmido). O conteúdo retido na malha de 0,063mm foi transferido

para provetas (1L) previamente numeradas e adicionou-se em cada destas provetas 1g de pirofosfato de sódio com a finalidade de evitar aglutinações, garantindo a não ocorrência de variação do tamanho do grão. As provetas foram aferidas com água Milli-Q® para dar início ao fracionamento úmido, onde, sob intervalos de tempo distintos durante 4 horas, foram retiradas 5 subamostras (alíquotas de 20 mL), transferindo-as para béqueres de 50 mL. Estes foram acondicionados em estufa para a secagem completa das subamostras e posterior pesagem das massas em balança analítica (BELengineering®). Este método baseia-se nos princípios da Lei de Stokes.

4.2.3.2 Matéria Orgânica e Carbonato Biodetrítico

As amostras de sedimentos para obtenção dos teores de matéria orgânica e carbonato biodetrítico foram descongeladas e secas em estufa, em seguida homogeneizadas com auxílio de um pistilo e almofariz e logo após foram pesadas 30g (M_{total}) em béqueres de 500 mL previamente identificados e pesados em balança analítica (BELengineering®). As amostras foram então peroxidadas. Este processo se deu com a adição de 50 mL de solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 – 29%) diluídos em 150 mL de água Milli-Q® com o auxílio de proveta. Os béqueres foram levados a aquecimento em chapa aquecedora (ethik® - 208D) à 70°C, objetivando a oxidação completa da matéria orgânica. Após esta primeira etapa, os béqueres foram preenchidos com água Milli-Q® para que os sedimentos pudessem ser lavados, processo este realizado por meio de sifonamento após a sedimentação das partículas. Este processo foi repetido três vezes para garantir a eficiência da lavagem e foram novamente levados à chapa aquecedora (70°C). Após a secagem, os béqueres foram pesados e obteve-se a massa do sedimento pós oxidação da matéria orgânica (M_{mo}), permitindo assim calcular a massa de matéria orgânica (MO_{sed}) e seu percentual ($\%MO_{sed}$) no sedimento, conforme as seguintes equações (6) e (7):

$$MO = M_{total} - M_{mo} \quad \text{eq. (6)}$$

$$\%MO = (MO \times 100) / M_{total} \quad \text{eq. (7)}$$

Sendo:

M_{total} Massa total determinada após a homogeneização das amostras
 M_{mo} Massa da matéria orgânica oxidada

Após a etapa de peroxidação da matéria orgânica, o procedimento de determinação do carbonato biodetrítico ($\text{CarBio}_{\text{Sed}}$) em sedimento teve início com a adição de 50 mL de ácido clorídrico fumegante (HCl - 37%) diluídos em 150 mL de água Milli-Q®. Da mesma forma que a etapa de peroxidação, os béqueres foram mantidos sob aquecimento em chapa aquecedora (70°C), bem como submetida a três lavagens com água Milli-Q® e posterior secagem completa em chapa. Desta forma, a massa de carbonato biodetrítico ($\text{CarBio}_{\text{Sed}}$) e seu percentual ($\% \text{CarBio}_{\text{Sed}}$) em sedimentos foram calculados através das seguintes equações (8) e (9):

$$\text{CarBio} = M_{\text{total}} - (M_{\text{desc}} + M_{\text{mo}}) \quad \text{eq. (8)}$$

$$\% \text{CarBio} = [(M_{\text{mo}} - M_{\text{desc}}) / M_{\text{total}}] \times 100 \quad \text{eq. (9)}$$

Sendo:

CarBio	Carbonato biodetrítico em sedimento
M_{total}	Massa total determinada após a homogeneização das amostras
M_{desC}	Massa de sedimento após descarbonatação
M_{mo}	Massa da matéria orgânica oxidada
$\% \text{CarBio}$	Porcentagem de carbonato biodetrítico em sedimento

4.2.3.3 Determinação do fósforo inorgânico e total

As determinações dos teores de fósforo inorgânico (P inorg.) e de fósforo total (P total) nos sedimentos foram realizadas seguindo os métodos de Aspila (1976). Este método foi escolhido devido às vantagens em relação ao tempo e custo das análises, além ser parcialmente realizado seguindo procedimentos para a análise de fosfato em águas marinhas, como recomendam Grasshoff *et al.* (1999), metodologia em rotina no LABNUT-IOUSP.

4.2.3.4 Análise de materiais de referência

Para a determinação dos teores de P inorg. foram pesados 200 mg de cada amostra de sedimento seco (em duplicata) em balança analítica, com precisão de 0,1 mg, diretamente em tubos de polipropileno (10 mL). Foi adicionado em cada amostra 10 mL de uma solução de HCl a 1,0 mol L⁻¹, e foi encaminhado imediatamente à extração.

Para a determinação do P total, alíquotas de 200 mg dos mesmos sedimentos foram pesadas em cadinhos de porcelana, também em duplicata, e calcinadas em mufla a 550° C por um período de 1 hora e 30 minutos, objetivando a eliminação da matéria orgânica presente nos sedimentos e assim liberando as formas de fósforo a ela ligadas. Após este procedimento, as amostras de sedimento foram transferidas para tubos de polipropileno (10 mL) e foram adicionados 10 mL de solução de HCl a 1,0 mol L⁻¹, e o procedimento que se seguiu foi idêntico ao utilizado na extração do P Inorg.

O mesmo procedimento foi adotado para os materiais de referência utilizados no controle de qualidade analítica: Estuarine Sediment SRM – 1646a, produzido pelo National Institute of Standards & Technology (NIST), e Marine Sediment MESS-3, produzido pelo National Research Council Canada (NRCC), que possuem valor certificado e de referência, respectivamente, para o P total. Estas amostras foram submetidas à agitação, em temperatura ambiente, em um agitador mecânico orbital (Kline), por 16 horas a 180 RPM. Os tubos foram dispostos horizontalmente em uma bandeja disposta sobre a plataforma do agitador para uma melhor eficiência de extração. Após a agitação, os tubos foram centrifugados a 3200 RPM por um período de 10 minutos, para a decantação total dos sedimentos e, então, seguiram para diluição e análise.

Exatamente como foi executado para as amostras e materiais de referência e juntamente ao preparo destas, sete tubos de polipropileno foram preparados com a adição de 10 mL de HCl a 1,0 mol L⁻¹. Antes de iniciar a extração do material, foi construída uma curva (padrão) de calibração a partir de uma solução padrão de fosfato (10.000 µmol mL⁻¹), a qual foi diluída para o preparo de outras quatro soluções de concentrações 5, 10, 15 e 20 µmol L⁻¹, além de quatro brancos de reagentes, para obtenção do fator F, o qual converte a absorbância lida no espectrofotômetro em concentração. Os tubos utilizados para a construção da curva analítica e os brancos de reagentes foram submetidos ao mesmo procedimento de extração das amostras de sedimentos e do material de referência.

Os frascos contendo as amostras e os materiais de referência foram centrifugados e, após isto, as amostras foram diluídas (proporção de 1:10) em balões volumétricos com água Milli-Q®. Após a diluição as amostras foram lidas em um espectrofotômetro Thermo® modelo Evolution 201, onde foram realizadas as leituras em cubetas de 5 cm de percurso

ótico em um comprimento de onda de 880 nm, seguindo método proposto por Grasshoff *et al.* (1983). Após as leituras, os valores de absorvância foram corrigidos com o uso de branco de cubetas e branco de reagentes. A diferença nos valores obtidos na análise do P total e do P inorg. nos fornece o valor do P orgânico nos sedimentos (10):

$$PO = P_{\text{total}} - P_{\text{inorg}} \quad (10)$$

Onde:

PO	Fosfato orgânico
P _{total}	Fosfato total
P _{inorg}	Fosfato inorgânico

4.3 Experimento *in vitro* com sedimentos

Para avaliar o comportamento do P no sedimento frente a um abaixamento do pH em cerca de 10 e 20% em relação aos valores da água local, foram realizados experimentos *in vitro* com sedimentos de diferentes granulometrias e com e sem a presença da biota natural.

4.3.1 Amostragem do sedimento e águas de fundo

Foi realizada amostragem de sedimentos e água na região do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape-Ararapira entre os dias 20 a 23 de agosto (inverno) de 2019, durante expedição para a Base de Pesquisa Dr. João de Paiva Carvalho - IOUSP. Os locais exatos dos pontos de coleta estão apresentados na tabela 2. Foram coletadas amostras de água de fundo, utilizando-se uma garrafa do tipo van Dorn, bem como amostras de sedimento, utilizando-se um pegador de fundo em aço do tipo van Veen.

Tabela 2. Localização (Latitudes e Longitude) dos pontos de coleta de água e sedimentos e água para a realização do experimento *in vitro*, em agosto de 2019 no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (SP).

Estações de coleta	Latitude (°)	Longitude (°)
Ararapira	25°01'684''	047°55'234''
Cananéia	25°32'015''	047°92'080''
Iguape	24°16'050''	047°56'273''

No dia 20 de agosto de 2019, foram realizadas coletas para montagem de dois experimentos de acidificação *in vitro*, sendo um do ponto Ararapira e outro do ponto Cananéia, realizados ainda no laboratório da base de Cananéia onde se avaliou o efeito do sedimento e água “in natura” (contendo a biota) do local de coleta sobre as concentrações de P, considerando o efeito do tempo e também de uma pequena diminuição do pH. Os sedimentos e água do ponto “Iguape” foram coletados no dia 23 de agosto e mantidos refrigerados durante o transporte de volta para São Paulo, para a montagem de um terceiro experimento realizado no Laboratório de Biogeoquímica de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos (LABNUT) no IOUSP, também com água e sedimento “in natura”, objetivando o mesmo fim dos dois primeiros.

Uma parte dos sedimentos e água dos três pontos de coletas foram destinados para realização de mais três experimentos *in vitro* também no LABNUT, desta vez eliminando o efeito da biota. A água foi autoclavada e o sedimento seco em estufa a 90°C até a obtenção de peso constante.

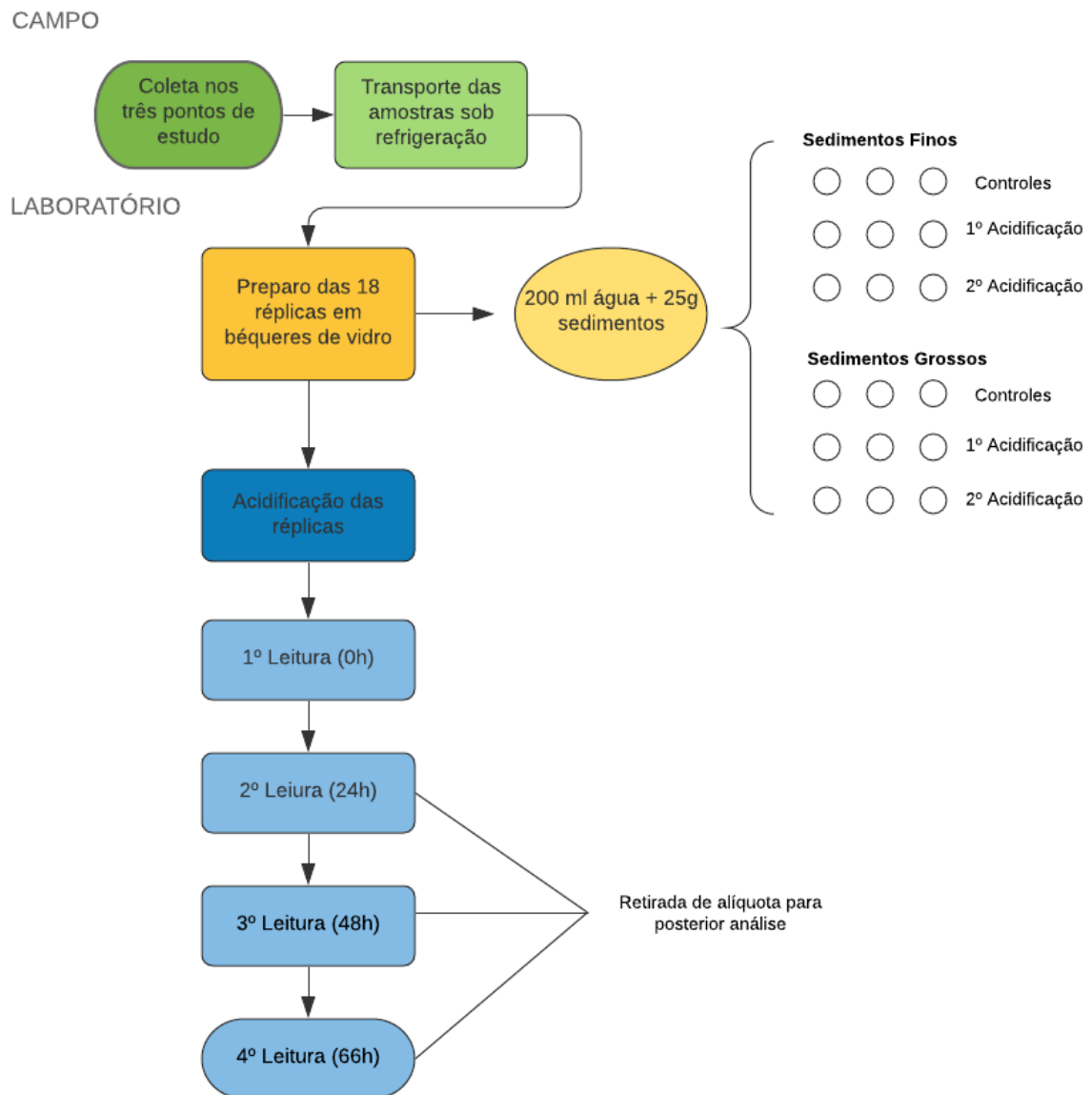
4.3.2 Montagem dos experimentos *in vitro*

O experimento com biota foi realizado “a fresco” o mais rápido possível após a coleta, usando água e sedimentos do mesmo local de coleta para cada uma das três áreas amostradas. A água e sedimento para a montagem do experimento sem biota recebeu tratamento diferenciado, sendo a água autoclavada e o sedimento seco em estufa a 60 °C, isto pode explicar por que as concentrações de fósforo inicial do experimento com biota e sem biota são diferentes.

Uma alíquota da água coletada em campo foi congelada logo após a chegada ao laboratório da base de pesquisa em Cananéia. Já para o experimento sem a presença da biota, a água foi autoclavada e só então congelou-se uma alíquota para posterior análise de P dissolvido. Após tal procedimento, houve aumento de P na água em relação ao fósforo inicial do experimento com biota, ou seja, com a água “in natura”.

Para a montagem do experimento, foram utilizados béqueres de vidro e adicionados 200 mL de água local e 25g de sedimentos (pesados úmidos no experimento “in natura”) coletados nas três estações descritas do estuário (Tab. 2).

Foram realizados um total de seis experimentos (com efeito da biota e sem o efeito da biota) todos em triplicatas e seguindo o mesmo critério: três béqueres com água e sedimentos locais classificados como grossos denominados de Controle (sem a adição de ácido); três béqueres de 1ª acidificação (adição de solução HCl à 30%) atingindo cerca de 10% de abaixamento no pH inicial e três béqueres de 2ª acidificação (adição de HCl à 30%) até atingir cerca de 20% do pH inicial, em seguida, foram preparados mais nove béqueres com as mesmas características dos anteriores (controle, 1ª acidificação e 2ª acidificação em triplicatas), porém com sedimentos locais classificados como finos. As alíquotas de solução ácida adicionadas objetivaram simular uma diminuição do pH inicial da água em cerca de 10% nos béqueres de 1ª acidificação e 20% nos béqueres de 2ª acidificação. Cada experimento totalizou 18 béqueres (Fig. 3).

Figura 3. Fluxograma da coleta e montagem do experimento *in vitro*.

Fonte: Autoria própria.

Todos os béqueres foram cobertos com filme plástico, evitando-se as trocas gasosas entre o conteúdo do béquer e o meio, considerando que não haveria necessidade de suprimento maior em oxigênio durante o período do experimento, bem como, para evitar a evaporação da água e conseqüente mudança de salinidade. A temperatura do local também foi mantida constante ($\sim 20^{\circ}\text{C}$). Após a decantação dos sedimentos, principalmente os finos, foram feitas as primeiras medições de salinidade utilizando-se refratômetro e temperatura e pH, através do pHmetro Metrohm® (Fig. 3). Medidos tais valores, foram adicionados nos

experimentos as alíquotas em μL de HCl à 30% nos béqueres de 1ª e 2ª acidificação. Em seguida, foram medidos novamente os valores de pH e a temperatura nos mesmos. Após 24h, novas medidas foram realizadas e, a partir desta hora, também foram coletadas alíquotas de 50 mL da água dos béqueres em tubos de Falcon (Fig. 4) previamente identificados. Tais alíquotas foram congeladas para posterior análise de fosfato dissolvido no LABNUT - IOUSP. O processo se repetiu após 48h e 66h.

Figura 4. Experimento *in vitro*. a) Experimento com sedimentos finos e grossos, pequena acidificação e as 18 réplicas realizadas em laboratório, juntamente com os tubos Falcon utilizados no armazenamento das alíquotas de água coletadas para análise. b) pHmetro Metrohm® utilizado para as medidas de pH e temperatura de cada réplica.



Fonte: Autoria própria.

4.4 Tratamento de dados

A partir dos dados coletados em campo, foram gerados gráficos e tabelas através do software Excel® para melhor exposição e compreensão das condições meteorológicas e hidroquímicas da área de estudo. Também foi realizado o tratamento estatístico destes dados através do software Past.® para entender como a variabilidade dos dados ambientais coletados se relacionam entre si e como isto acontece.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As coletas de água e sedimentos foram feitas de 20 a 22 de agosto de 2019 no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (SP), estando a região no

período de inverno onde as condições mais secas devem ocorrer, de modo que as condições climáticas e oceanográficas presentes no período serão apresentadas a seguir.

5.1 Condições climatológicas e oceanográficas

Tabela 3. Estações amostradas e suas localizações (Lat. e Long.), profundidade total e de trabalho, profundidade de Secchi, cobertura do céu, velocidade e direção do vento e valores de turbidez para a amostragem no período de 20 a 22 de agosto de 2019.

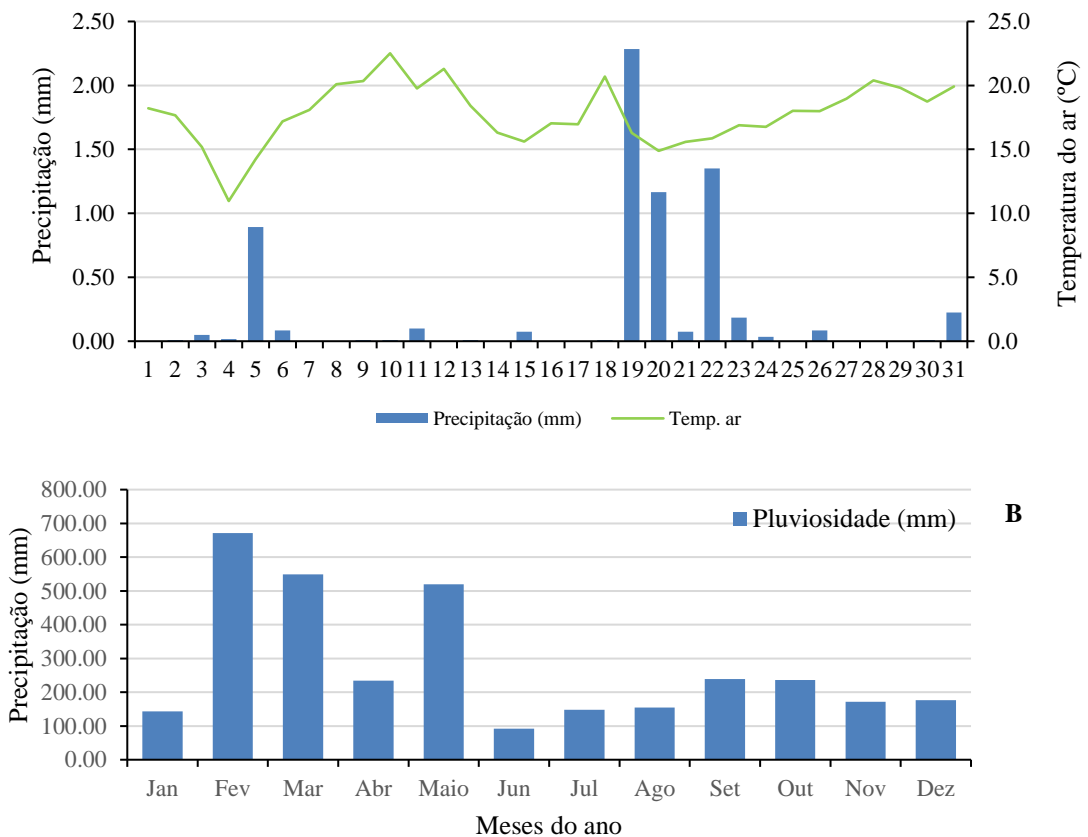
Estação	Hora	Lat. (S)	Long. (W)	Prof. Total (m)	Prof. Trabalho (m)	Prof. Secchi (m)	Turbidez (NTU)	Veloc. vento (m/s) / direção	Cobertura do céu
1	11:05	25° 14,985	048° 03,101	4,8	0	1	13,2	2,2 - Sudoeste	08/08
					3		15,1		
2	13:22	25° 13,845	048° 01,449	7,5	0	1,3	3,6	4,2 - Sul	08/08
					5		3,6		
3	14:53	25° 11,628	047° 59,962	6,6	0	2,05	1,7	0,9 - Sul	08/08
					5		1,8		
4	16:00	25° 10,495	048° 01, 591	6,4	0	2,1	2,3	2,1 - Sul	08/08
					5		2,4		
5	17:08	25° 07,341	048° 01, 121	11,2	5	2,5	2,7	1,0 - Sudoeste	08/08
					8		2,4		
6	18:22	25° 04,429	047° 58,863	10,9	0	Noite	1,4	4,0 - Sudoeste	08/08
					5		1,5		
7	07:40	25° 03, 844	047° 55,574	8,9	8	1,5	1,5	6,2 - Oeste	08/08
					0		1,1		
8	08:58	25° 02,794	047° 54,985	4,8	5	1,5	1,4	Sudoeste	08/08
					7		4,2		
9	09:35	25° 01,906	047° 54,900	6,8	0	1,5	1,4	Sudoeste	08/08
					3		2,4		
10	10:08	25° 01, 280	047° 55,271	7,5	0	1,4	2,4	Sudoeste	08/08
					5		1,1		
11	07:00	24° 59,916	047° 53,823	-	0	1,5	0,9	5,0 - Sudoeste	08/08
					5		2,1		
12	08:34	24° 57,852	047° 51,852	10,6	10	1,4	2	2,2 - Sudoeste	08/08
					0		3,6		
13	10:50	24° 54,182	047° 48, 485	6,5	0	2	3,6	2,4 - Sudoeste	08/08
					5		0,8		
14	14:10	24° 49, 209	047° 42,163	4,4	0	1,4	1,9	3,2 - Sul	08/08

					3		2		
15	16:18	24° 44. 497	047° 35.951	6,3	0	1,3	4,5	3,4 - Sul	08/08
					5		4,5		
16	18:00	24° 42.874	047° 33.767	-	0	Noite	2,2	x	08/08
					5		3,9		
17	17:25	24° 41.831	047° 30.238	-	0	1,1	4,5	3,9 - Sul	08/08

Fonte: Labnut/Projeto FAPESP 2018/08738-2.

5.1.1 Temperatura do ar e pluviosidade

Figura 5. Médias diárias de temperatura do ar e pluviosidade para a cidade de Iguape em agosto (2019), mostrando um período de 10 dias antes da coleta até o dia da desta (INMET, 2019) (a); Médias mensais de pluviosidade para a cidade de Iguape (São Paulo) no ano de 2019 (b).

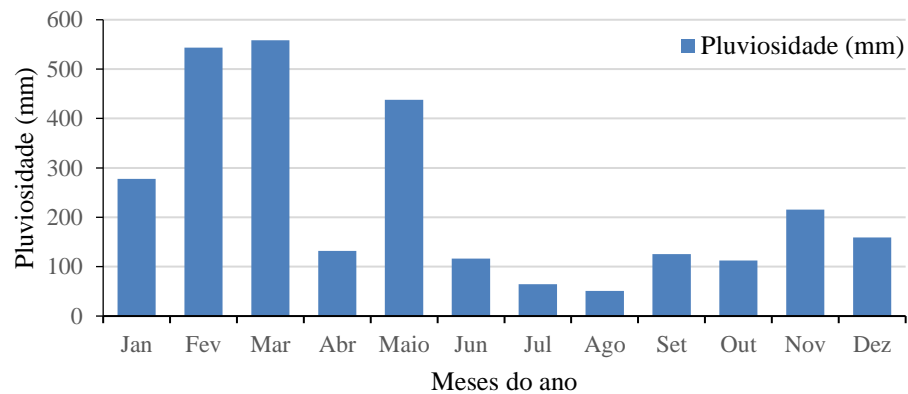


Fonte: Autoria própria.

De acordo com dados do INMET (Instituto Nacional de Meteorologia) (Fig. 5a), em Iguape, a média de temperatura diária do ar variou de 11,0 °C a 22,5 °C no mês de agosto,

sendo que, nos dias de coleta, os valores estiveram entre 14,9 no dia 20 de agosto de agosto e 15,9 °C no dia 22 de agosto. Esta faixa de variação de temperatura está dentro do padrões climáticos de inverno para a região. Observando a distribuição da precipitação mensal na região (Fig. 5b), o mês de agosto está entre os meses mais secos do ano com uma precipitação total de 154,6 mm (INMET, 2019). A média diária de pluviosidade mensal variou de 0 mm a 2,3 mm. Porém, ao se observar os dias de amostragem, eles apresentaram uma precipitação importante, o que deve ter influenciado os dados ambientais, sobretudo em relação ao corpo hídrico. Nos dias de coleta a variação foi de 0,1 mm no dia 21 de agosto a 1,4 mm no dia 22 de agosto, último dia de coleta.

Figura 6. Médias mensais de pluviosidade (mm) em Cananéia (São Paulo) no ano de 2019 (INMET, 2019).



Fonte: Autoria própria.

A figura 6 mostra as médias mensais da pluviosidade acumulada para a cidade de Cananéia no ano de 2019 segundo dados do INMET. A precipitação total do mês de agosto foi de 50,6 mm, sendo o mais seco do ano, com mínima de 0,3 mm e máxima de 17,8 mm. Os valores de pluviosidade mostraram-se condizentes com o padrão climático da região, caracterizando-se como um inverno típico.

5.1.2 Cobertura do céu

A cobertura do céu no período de amostragem foi predominantemente nublado (8/8) em todas as estações de coleta (Tab. 3).

5.1.3 Transparência e profundidade

A transparência da água depende diretamente da quantidade de luz disponível no ambiente e o quanto esta luz consegue penetrar na coluna d'água, bem como da quantidade de partículas em suspensão na mesma. A medição deste parâmetro foi realizada através da utilização do disco de Secchi tradicional, um artefato simples feito com uma corda graduada e um disco de metal, que é afundado vertical e manualmente de forma lenta até que o disco não possa mais ser visto a olho nu, a partir deste momento, é determinada a profundidade de Secchi, que variou de 1,00 m a 2,50 m neste trabalho (Tab. 3).

A menor penetração de luz (menor valor de transparência) observado ocorreu na estação 1 e pode estar associado à proximidade da abertura da Barra Nova e ao momento da maré na hora da coleta, que se encontrava vazante, o que pode ter ressuspensionado os sedimentos de fundo, considerando a pequena profundidade total do local de coleta (4,8 m), um dos menores registrados no Complexo na ocasião deste trabalho, coincidindo também com o alto valor de turbidez medido (13,2 NTU). O maior valor deste parâmetro foi registrado na estação 5, concomitantemente com a maior profundidade (11,2 m) do Complexo, o que pode ter favorecido a não ressuspensão dos sedimentos de fundo pela ação da maré, confirmados pelo baixo valor de turbidez. Em nenhuma das estações a camada eufótica atingiu toda a coluna d'água. Dados obtidos antes da abertura da Barra Nova mostram maior penetração de luz nesta área (Chiozzini, 2017) e os dados amostrados por Sakazaki (2019), após a abertura da Barra, confirmam estes altos valores, mas, sem dúvida, o momento de maré contribuiu ao aumento da turbidez no trabalho atual.

5.1.4 Maré

As curvas de maré durante o período de coleta está representada na figura 7, com as respectivas identificações dos momentos de amostragem de cada ponto. O momento de maré em que as estações são amostradas é de extrema importância, auxiliando na interpretação dos dados hidroquímicos.

Figura 7. Curvas de maré com as respectivas estações e dias de amostragem no Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape-Arapirã (SP) (20-22 de agosto de 2019).



Fonte: Autoria própria.

O Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape-Arapirã apresentou uma variação de maré relativamente maior nos dias 20 e 22 durante a amostragem, sendo menor no dia 21. Observa-se que a maré ainda apresentou uma feição mais definida de sizígia no dia 20 de agosto, com 2 picos e dois vales e com valor máximo de 1,1m às 19h09 e mínimo de 0,4m às 23h20, passando para a feição mais semelhante à quadratura nos dias posteriores de amostragem. A campanha foi realizada durante fase lunar cheia, mas já se transformando para a fase minguante no dia 23, o que pode explicar o comportamento dos picos de sizígia no primeiro dia de coleta, porém se comportando semelhante a uma maré de quadratura nos outros dois últimos dias de coleta devido a diminuição do efeito da lua cheia. As estações 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 16 e 17 foram amostradas durante a maré enchente, enquanto que as estações 1, 13 e 14 durante a maré vazante. Em estufa de maré cheia foi amostrada somente a estação 6 e em estufa de maré vazante somente a estação 15. De acordo com Chiozzini *et al.* (2010), as características hidrológicas das águas da região de Cananéia (setor sul) estão fortemente ligadas às correntes de maré, onde estas águas sofrem diluição de seus parâmetros salobros devido à entrada de água salina advinda do mar adjacente em resposta ao aumento da maré, mantendo as condições de um estuário estratificado em alguns pontos de maior alcance da maré. Já a região de Iguape (região norte) sofre menor influência da maré, pois recebe grande aporte de água doce através do canal do Valo Grande, o que torna as propriedades desta região predominantemente com águas doces.

5.2 Caracterização hidrológica e hidroquímica

Os valores limites dos dados hidrológicos, hidroquímicos básicos e de material particulado em suspensão ao longo do sistema estão na tabela 4.

Tabela 4. Valores de mínimo, máximo, média, mediana e desvio padrão dos parâmetros hidrológicos, hidroquímicos e de material particulado analisados na água do Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (São Paulo) em agosto de 2019.

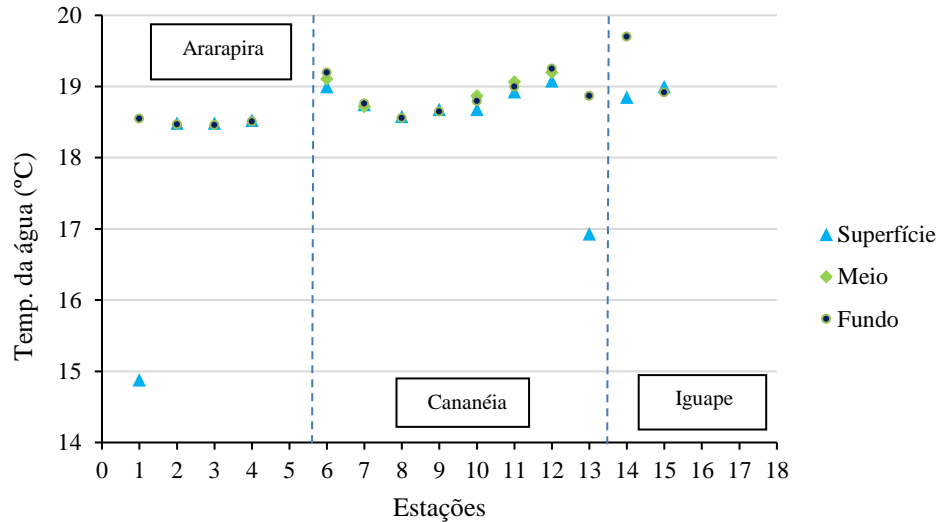
Valores	T (°C)	Sal	OD (ml L-1)	Sat OD (%)	pH	Turb (NTU)	MPS (mg L-1)	MOPS (mg L-1)	MOPS (%)
Mínimo	14,88	28,46	0,53	82,42	7,25	1,7	34,08	9,09	16,6
Máximo	18,55	31,99	5,30	96,77	7,98	15,1	84,69	19,80	27,11
Média	18,05	30,02	4,89	89,01	7,79	4,66	49,46	11,60	23,76
Mediana	18,49	29,28	4,85	88,58	7,79	2,5	41,71	11,00	23,37
Desvio Padrão	18,28	1,28	0,30	5,12	0,20	4,75	17,07	3,78	3,49
Mínimo	18,56	17,25	4,95	84,5	7,47	0,7	28,48	7,27	16,03
Máximo	19,7	31,69	5,38	99,59	8,00	4,2	83,64	12,99	39,49
Média	18,79	27,4	5,22	94,84	7,86	2,06	45,05	10,1	22,78
Mediana	18,87	28,98	5,24	96,77	7,92	1,5	44,09	10,00	22,87
Desvio Padrão	8,48	4,47	0,13	4,49	0,16	1,15	10,6	2,68	5,02
Mínimo	18,85	0,05	5,02	81,6	7,16	1,9	5,14	1,14	16,67
Máxim	19,7	6,42	6,26	99,89	7,49	6,9	22,67	6,67	40,43
Média	19,12	1,88	5,62	88,76	7,27	3,8	13,32	3,49	26,03
Mediana	18,96	0,63	5,61	86,77	7,26	4,2	12,26	3,44	24,81
Desvio Padrão	0,39	2,72	0,51	7,84	0,10	1,71	5,91	1,75	7,23

Fonte: Labnut/Projeto FAPESP 2018/08738-2.

5.2.1. Temperatura da água e salinidade

Os valores de temperatura variaram de 14,8 a 19,8 °C apresentando pequena variação entre as águas de superfície, meio e fundo, exceto em três estações (1, 13 e 14) onde a temperatura de superfície esteve bem mais fria (Fig. 8). Valores semelhantes foram encontrados por Coelho (2011) no trecho entre Cananéia e Iguape, que observou uma faixa de variação de temperatura de 15,5 a 22,3 °C no inverno. A estação 1 está situada no extremo sul do Canal de Ararapira, junto a Barra do Ararapira, sob influência marinha e as estações 13 e 14, encontram-se no final da ilha de Cananéia junto ao Mar Pequeno, no centro do sistema. Estratificação térmica ocorreu na estação 1 e na estação 13.

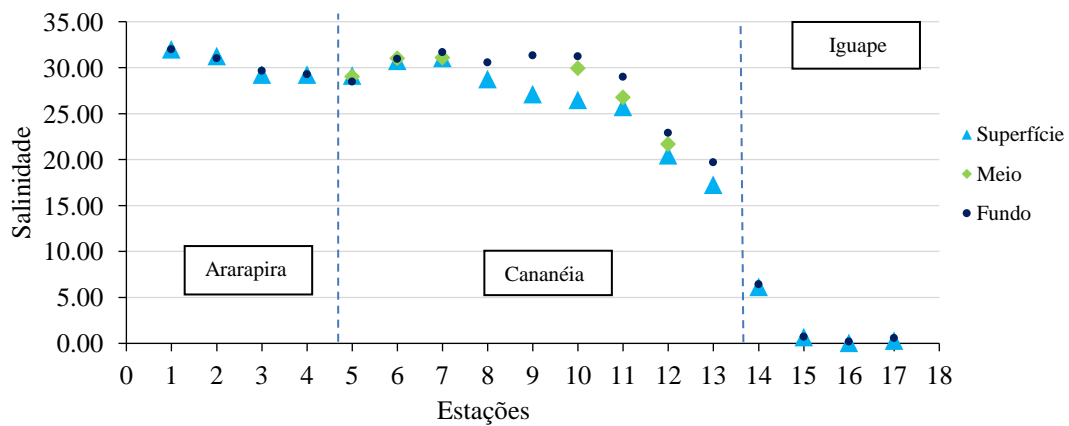
Figura 8. Distribuição espacial da temperatura da água ao longo do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (SP) em agosto de 2019.



Fonte: Autoria própria

Os valores de salinidade variaram entre 0,05 (estação 16 em Iguape) e 31,99 (estação 1, a mais próxima à barra do Ararapira) (Fig. 9). Desta forma, o estudo apresentou as três classificações de águas naturais utilizadas pelo CONAMA (2005), que são: águas doces (<0,5), salobras (> 0,5 e < 30) e salinas (> 30) e uma diferenciação clara entre as porções norte e sul do sistema. Neste mesmo período de inverno (estação seca), Eschrique (2011) encontrou valores superiores (0,65 a 13,59) aos registrados neste trabalho (0,05 a 6,42) para o setor de Iguape, atribuindo este aumento à entrada de água salina mais intensa via barra de Icapara na amostragem em 2011.

Figura 9. Distribuição espacial da salinidade da água ao longo do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (SP) em agosto de 2019.



Fonte: autoria própria

A distribuição da salinidade mostrou-se mais homogênea no Canal do Ararapira, mais ao sul do sistema, estratificando-se um pouco ao longo da região do Mar de Cananéia. Ainda nesta região pode-se perceber uma zona de transição entre as estações 11 e 14, momento em que os valores começam a cair, influenciadas pela água doce vinda do Rio Ribeira de Iguape pelo Valo Grande e presentes no setor norte. As estratificações halinas mais evidentes foram observadas nas estações 9, 10, 11, 12 e 13 (Mar de Cananéia), onde há maior influência marinha (devido às águas que entram pela barra de Cananéia) e fluvial (devido às águas vindas do norte, do Valo Grande), corroborando com o trabalho de Aguiar (2005) e Berbel (2008). Nestas estações, observa-se que as maiores salinidades estão concentradas ao fundo e as menores na superfície, o que pode estar diretamente ligado ao momento de maré (enchente) em que as estações foram coletadas, onde a massa de água salina (mais densa) entra no estuário pelo fundo em resposta ao aumento da maré. Nas estações amostradas no setor norte (15, 16 e 17), praticamente água doce ($S < 0,5$) não houve estratificação, ou seja, variação entre superfície e fundo, estando sob forte influência das águas do Rio Ribeira de Iguape.

Na região sul do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira, observou-se os maiores valores de salinidade e maior homogeneidade halina. Os dados de salinidade vão decaindo quando em direção ao norte do sistema, sendo observados gradientes longitudinais de salinidade e evidenciando uma divisão bem definida entre as regiões norte e sul do sistema, padrão também evidenciado por Aguiar (2005), Maluf (2009), Berbel (2008), Coelho (2011), Bastos (2014) e Chiozzini (2017).

A amplitude térmica do ponto 1 variou significativamente. A salinidade registrada neste ponto foi de 31,99, caracterizando a água deste local como salina, porém quando se observa o gráfico de salinidade (Fig. 8) pode-se observar que não há estratificação salina, além da profundidade total deste ponto ser relativamente pequena (4,8m). Então, provavelmente, a diferença de temperatura superficial neste ponto está sendo influenciada pela temperatura do ar (14,9 °C) que, neste dia de coleta, foi o segundo menor valor registrado no mês de agosto, como também por uma possível influência da velocidade do vento (2,2 m/s) no momento da coleta. Sakazaki (2020) também encontrou o mínimo de temperatura (18,7 °C) na estação mais próxima à Barra do Ararapira, mostrando a influência marinha neste local. O mesmo pode-se atribuir para a estação 14, já que também não se observa estratificação salina para este ponto. Na estação 13, pode-se evidenciar que há uma suave estratificação halina, além da profundidade total de trabalho ter sido um pouco maior neste ponto (6,5m), o que pode ter influenciado na estratificação térmica desta estação de trabalho além da temperatura do ar (15,6 °C) e a velocidade do vento (2,4 m/s).

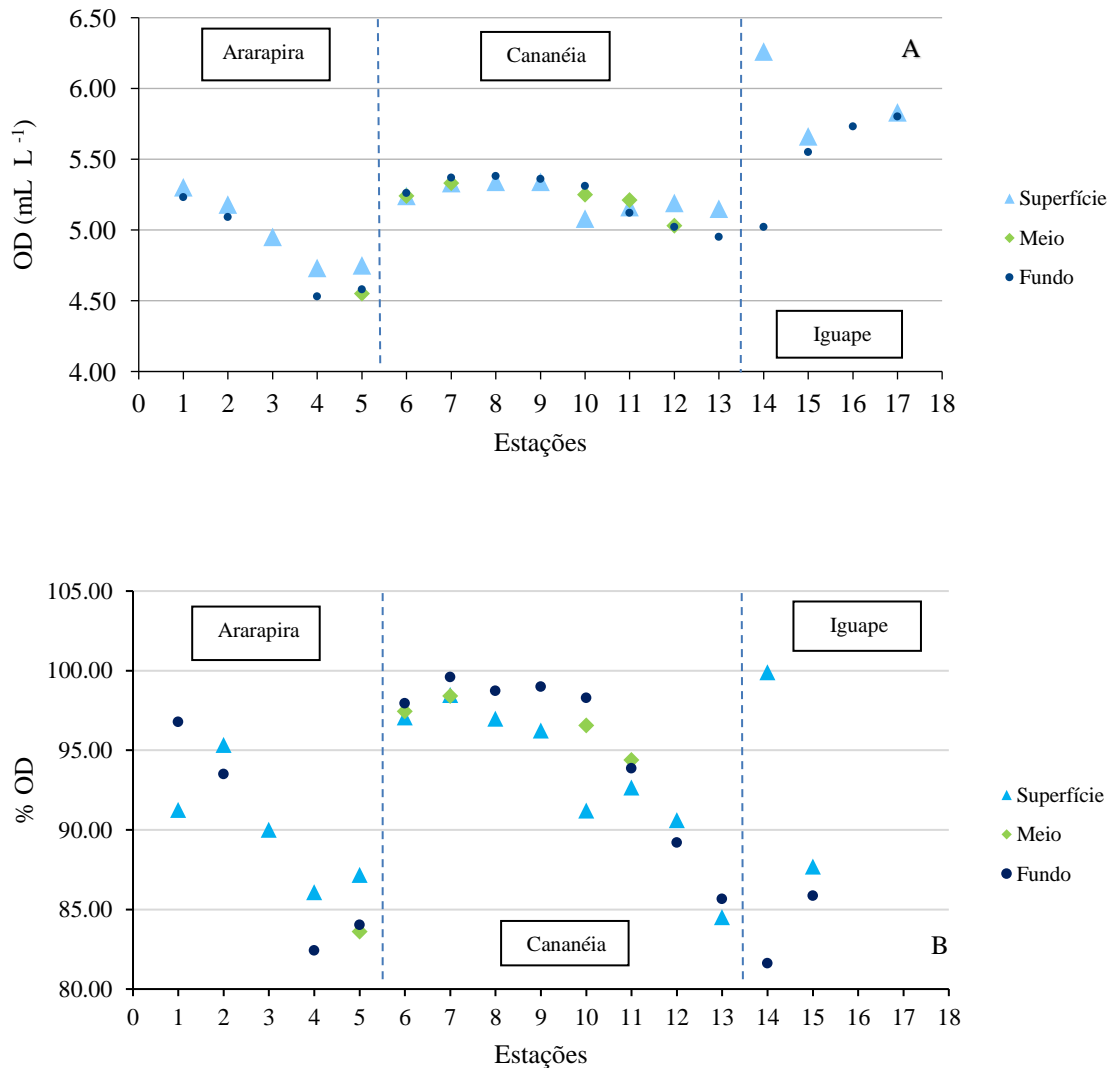
As estações 5, 16 e 17 não apresentaram valores de temperatura devido à dificuldade ocorrida na coleta usando uma embarcação menor (voadeira), onde tivemos comprometimento com o uso do termômetro. As temperaturas foram mais homogêneas no Canal do Ararapira.

5.2.2 Oxigênio dissolvido (OD)

No período de inverno, a temperatura das águas diminui, o que favorece o aumento da solubilidade do oxigênio, deixando as águas mais oxigenadas nessa estação do ano (ESCHRIQUE, 2011). Os valores de oxigênio dissolvido (Fig. 10a) variaram de 4,53 mL L⁻¹ a 6,26 mL L⁻¹, padrão também encontrado por Braga (1995), que realizou coletas no estuário de Cananéia em 1992 e observou valores de OD variando de 5,34 a 6,21 mL L⁻¹ no inverno. No trecho do Canal do Ararapira, os valores foram sempre maiores na superfície, sendo que os menores valores encontrados no sistema todo estiveram no fundo das estações 4 e 5 no Canal do Ararapira e os maiores na superfície das estações 14 e 17, na região de Iguape. A maior estratificação ocorreu na estação 14 (Pedra do Tombo), com o máximo de OD na superfície (6,26 mL L⁻¹). Nenhum valor esteve abaixo de 4,53 mL L⁻¹, mostrando que o sistema apresentou ótimos valores de oxigênio no período. As estações mais ao norte (15,16 e 17), já

em Iguape, apresentaram os maiores valores de OD sob baixa salinidade, praticamente em água doce, corroborando com o trabalho realizado no mesmo período por Chiozini (2017).

Figura 10. Distribuição espacial do oxigênio dissolvido na água (a); Distribuição espacial do percentual de oxigênio dissolvido (b) na água ao longo do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (São Paulo) em agosto de 2019.



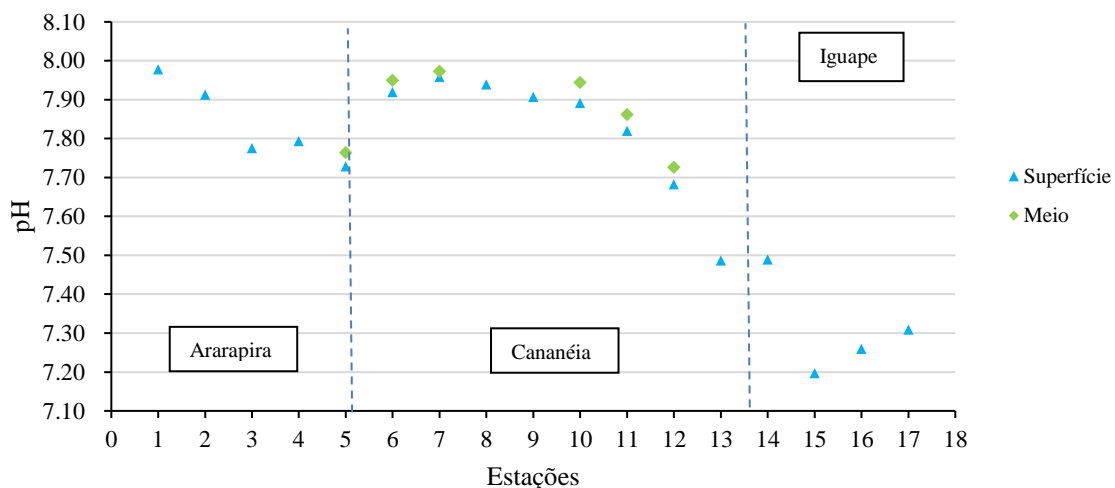
Fonte: autoria própria

O percentual de oxigênio dissolvido (Fig. 10b) registrado neste trabalho segue o padrão observado para o inverno na região, com valores maiores que 80%. Os maiores valores estiveram na região de Cananéia, mas nem sempre os maiores valores estiveram nas águas de superfície. Valores de saturação acima de 100% foram encontrados por outros autores nesta região, talvez associados a uma condição de luminosidade e produção primária mais intensa que a encontrada no trabalho atual, onde as condições nubladas estavam dominando.

5.2.3 Potencial hidrogeniônico (pH)

De acordo com a legislação atual e o critério proposto pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), o pH em águas salinas deveria estar entre a faixa de 6,5 a 9 para que haja proteção da vida aquática. Os valores de pH (Fig. 11) deste trabalho variaram de 7,16 na estação 15 (setor norte) e 8,00 na estação 7, próxima a Barra de Cananéia. No trecho sul (Canal do Ararapira e Mar de Cananéia) os valores foram mais alcalinos estando próximos a 8, mostrando a influência da água salina, enquanto que os menores valores encontrados nas estações 14 e 15, mostram a influência das águas do Valo Grande no setor norte deste sistema. Berbel (2008) e Eschrique (2011) encontraram valores de pH variando entre 7,71 a 8,53 e 6,7 a 8,6, respectivamente, e também associaram esta faixa de variação de pH à entrada de água doce e salina no complexo estuarino.

Figura 11. Distribuição espacial do pH da água ao longo do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (São Paulo) em agosto de 2019.



Fonte: autoria própria.

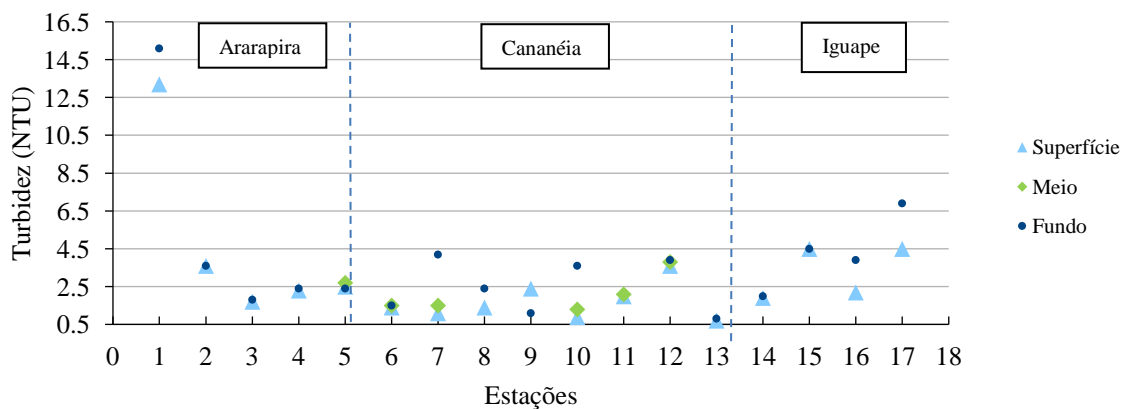
As variações na faixa de pH acompanharam a variação de salinidade, apresentando os mais elevados valores junto dos valores de salinidade mais elevados acompanhando a característica tampão da água do mar. Padrão similar foi encontrados por Coelho (2011) e Bastos (2014). O acompanhamento da variação dos valores de pH com os de salinidade fica mais marcante ainda observando-se o setor do Mar de Cananéia, onde os valores de pH foram sempre maiores ao fundo em relação a superfície, mostrando a água salina presente no fundo do sistema em resposta a enchente de maré. Assim como, para o parâmetro de salinidade,

pode-se observar uma zona de transição entre as estações 11 e 13, formando um gradiente decrescente de pH em direção ao norte.

5.2.4 Turbidez

Os valores de turbidez variaram entre 0,17 a 15,1 NTU. De maneira geral, apesar de em alguns pontos a turbidez de fundo ter sido maior do que a superfície, a turbidez para o sistema estuarino não apresentou grandes diferenças entre superfície e fundo, indicando que o sistema é bem misturado, exceto na estação 9, perto da Base de Pesquisa, onde houve uma inversão. Os maiores valores foram observados nos dois extremos (Barra do Ararapira e Barra de Icapara) onde a hidrodinâmica e a influência marinha deve agir com mais eficiência com efeito na turbidez. Na estação 1, ponto mais próximo da Barra de Ararapira, os valores observados foram de 13,2 NTU na superfície e 15,1 NTU no fundo, seguido pela estação 17, ponto mais próximo à barra de Icapara, onde os valores observados foram de 4,5 NTU na superfície e 6,9 NTU no fundo (Fig.12).

Figura 12. Distribuição espacial da turbidez na água ao longo do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (São Paulo) em agosto de 2019.



Fonte Autoria própria.

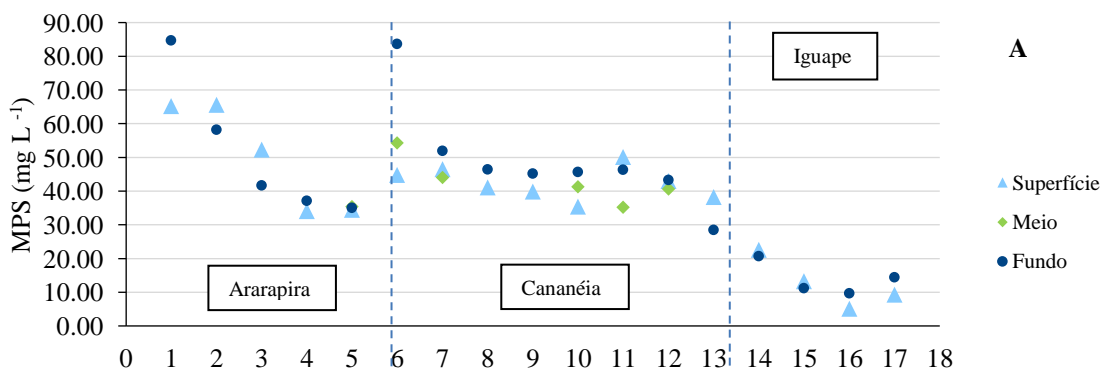
Sakazaki (2020) também observou altos valores de turbidez na estação mais próxima à Barra de Ararapira, em relação às estações que adentram o canal. Os altos valores na estação 1 estão possivelmente relacionados à ressuspensão de sedimentos ocasionada pela saída de água do estuário pelo fundo do canal em direção ao mar no momento de forte maré secante em que as amostras foram coletadas, como também pela erosão que vem ocorrendo após a abertura da Barra Nova que deve estar influenciando este local. Os maiores valores de

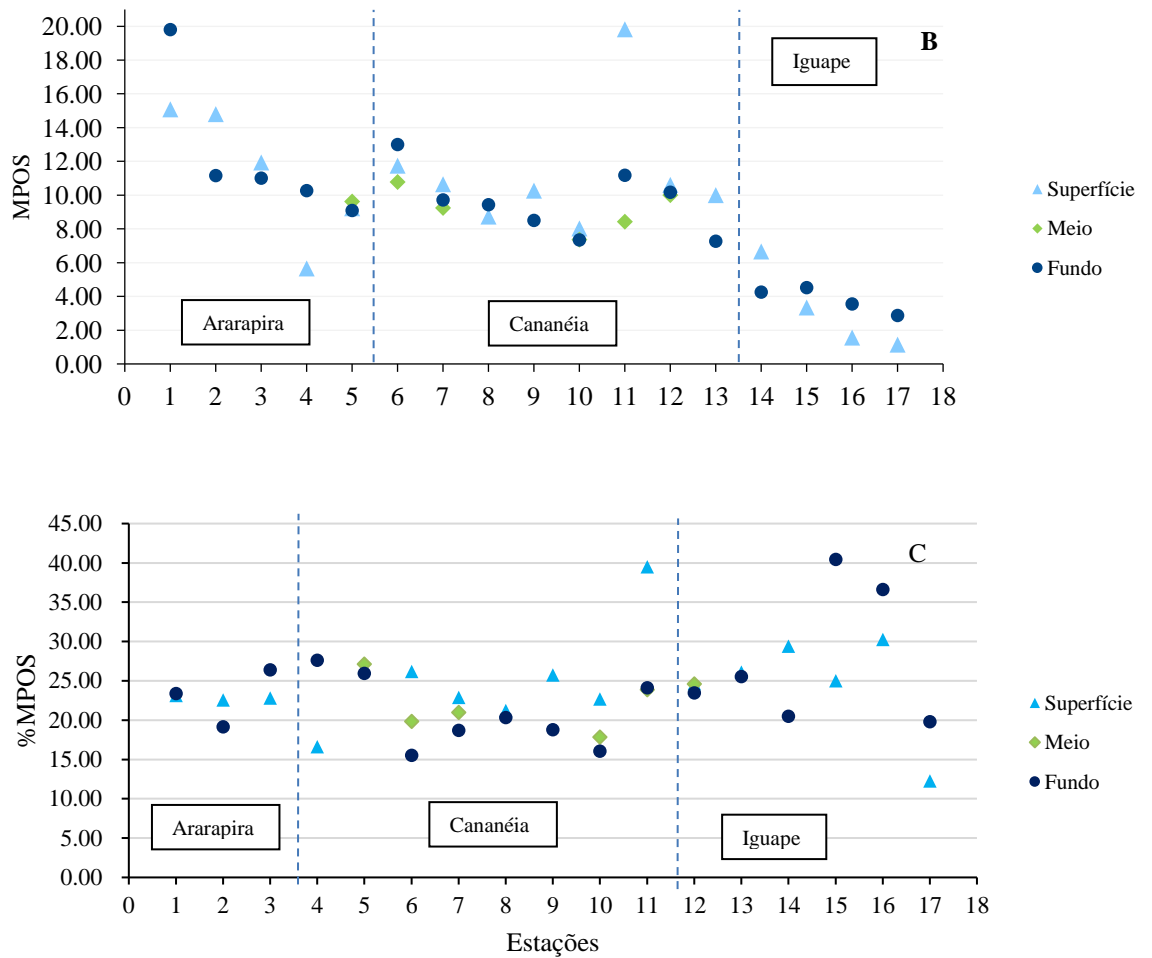
turbidez acompanharam os menores valores observados da profundidade de Secchi que foi de 1,0 m na estação 1 e 1,1 m na estação 17.

5.2.5 Material particulado total em suspensão (MPS) e fração orgânica (MPOS)

Os valores de MPS variaram de 5,14 a 84,69 mg L⁻¹ no complexo estuarino como um todo (Fig. 13). O fundo das estações 1 e 2, no extremo sul do sistema (Canal do Ararapira), apresentaram valores altos de material particulado em suspensão, podendo estar associado a ressuspensão de material de fundo, como detritos de origem orgânica (já que o MPOS também acompanha esse padrão), bem como matéria viva devido aos momentos de maré em que as estações foram coletadas (vazante e enchente, respectivamente). Estes altos valores também podem estar associados ao tipo de sedimento do local. Eschrique (2011) observou que as fontes de MPS do setor sul são, principalmente, processos erosivos e de ressuspensão, onde este material deve estar entre as frações granulométricas de silte e areia fina, corroborando com os resultados encontrados neste trabalho, que mostrou que a composição granulométrica das estações 1 e 2 foram basicamente de areia muito fina e areia fina (Fig. 20). O fundo da estação 6, Baía de Trapandé, também seguiu este mesmo padrão. Exibiu um valor alto de MPS, podendo estar associado a um evento de ressuspensão, já que esta estação foi coletada em momento de estufa de maré enchente, e ao tipo de sedimento, pois apresentou o mesmo padrão granulométrico das estações anteriormente citadas.

Figura 13. Distribuição espacial do material particulado em suspensão na água (a); distribuição espacial do material orgânico particulado em suspensão na água (b); distribuição espacial do percentual de material orgânico particulado em suspensão na água ao longo do complexo estuarino-lagunar de-Iguape e Ararapira (SP) (c) em agosto de 2019.





Fonte: Autoria própria.

No norte do sistema, embora a água estivesse com maior turbidez, os valores de material particulado em suspensão foram menores. Os valores em Cananéia variaram entre 28,48 a 83,64 mg L⁻¹ (Fig. 12a). Os menores valores deste parâmetro ocorreram em Iguape, onde a variação foi de 5,14 a 22,67 mg L⁻¹. No mesmo período, Eschrique (2011) registrou valores mais altos para o MPS em Iguape (18,9 a 87,5 mg L⁻¹).

A figura 12b mostra os valores de material particulado orgânico em suspensão (MPOS), que variaram de 1,14 a 19,82. A distribuição deste material seguiu um padrão semelhante com a distribuição observada para o MPS, mostrando as diferenças entre os setores estuarinos, onde os maiores valores também ocorreram nas duas estações do extremo sul do complexo.

5.2.6 Silício, Fósforo e Pigmentos na coluna d'água

Os valores de silicato dissolvido e os parâmetros do fósforo (PID, POD e Ptotal), bem como os valores de clorofila e feofitina encontram-se na tabela 5 e serão discutidos na sequência.

Tabela 5. Valores mínimos, máximos, média com desvio padrão e mediana para silicato dissolvido, fósforo inorgânico dissolvido (PID), fósforo orgânico dissolvido (POD) e fósforo total dissolvido (Ptotal), Clorofila-*a* e feofitina obtidos em Agosto de 2019 no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (SP).

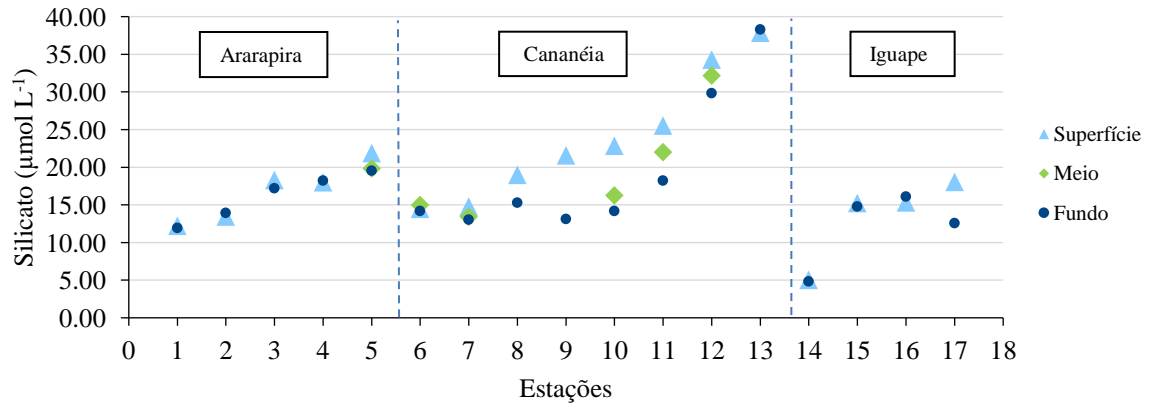
	Valores	Silicato ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	PID ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	POD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ptotal ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Cl- <i>a</i> (mg m^{-3})	Feo (mg m^{-3})
Ararapira	Mínimo	11,93	0,20	0,19	0,48	1,25	0,40
	Máximo	21,88	0,38	0,30	0,64	4,31	2,28
	Mediana	18,02	0,31	0,25	0,57	2,08	0,80
	Média	16,79	0,31	0,25	0,56	2,30	1,03
	Desvio Padrão	3,35	0,05	0,03	0,05	1,05	0,63
Cananéia	Mínimo	13,00	0,51	<LD	0,66	1,21	0,47
	Máximo	38,32	1,20	0,33	1,24	5,62	4,37
	Mediana	18,22	0,66	0,22	0,89	3,13	0,94
	Média	21,22	0,71	0,21	0,92	3,15	1,45
	Desvio Padrão	8,51	0,18	0,10	0,20	0,87	1,52
Iguape	Mínimo	4,85	0,55	<LD	0,78	2,58	1,66
	Máximo	18,07	7,45	0,27	7,45	12,03	30,59
	Mediana	15,02	3,76	0,09	3,86	3,59	20,05
	Média	12,75	3,60	0,10	3,70	4,99	16,73
	Desvio Padrão	5,05	2,45	0,09	2,36	3,33	13,06

Fonte: Autoria própria.

5.2.6.1 Silicato dissolvido

As concentrações de silicato dissolvido variaram de 4,85 a 38,32 $\mu\text{mol L}^{-1}$ sendo que os maiores valores foram observados nas estações no Mar de Cananéia, junto às estações no final da ilha (12 e 13) (Fig. 14). Chiozzini *et al.* (2008), encontraram valores de silicato em Cananéia em coleta feita no inverno de 2005, que variaram de 5,40 a 52,27 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Figura 14. Distribuição espacial do silicato dissolvido na água ao longo do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (SP) em agosto de 2019.

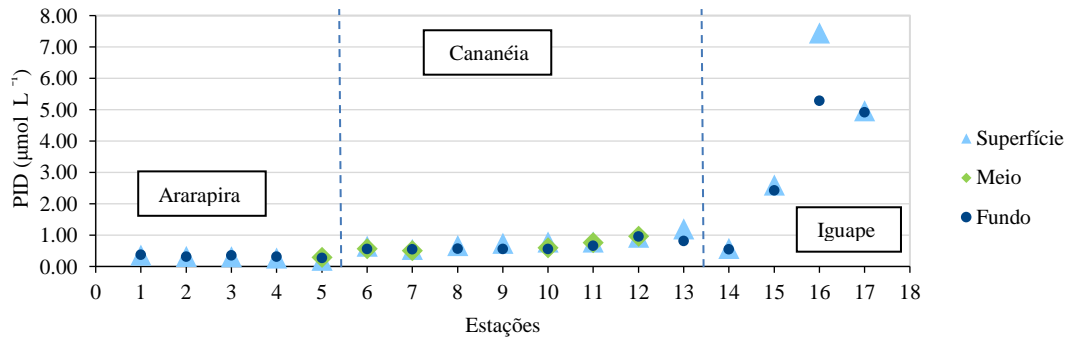


Fonte: Autoria própria.

5.2.6.2 Fósforo Inorgânico dissolvido (PID)

Os valores de fósforo inorgânico dissolvido (PID) variaram entre 0,20 e 7,45 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 15). As menores concentrações deste nutriente (fosfato) foram observadas nas estações ao sul do complexo estuarino, Canal do Ararapira, principalmente na superfície da estação 5, enquanto os maiores valores foram observados nas proximidades da saída do Valo Grande, sobretudo nas estações 16 e 17 que ficam próximas à Barra Norte (Icapara) do sistema. As águas estuarinas salobras e salinas apresentaram valores baixos deste nutriente (sempre abaixo de 1,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$), com exceção da superfície da estação 13. De toda forma, os valores mais altos de PID foram observados no setor norte pelo aporte do Rio Ribeira de Iguape. Coelho (2011) e Eschrique (2011) também encontraram valores mais altos de PID na região de Iguape durante o inverno, estação em que foi realizado o presente trabalho. Tal fato deve estar relacionado com a reciclagem de P na coluna d'água, pois, neste período de inverno a produção primária é limitada pela baixa disponibilidade de luz e os processos de oxidação da matéria orgânica são mais acentuados do que no verão, restituindo assim o material inorgânico (Braga, 1995).

Figura 15. Distribuição espacial fosfato inorgânico dissolvido (PID) na água ao longo do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (SP) em agosto de 2019.

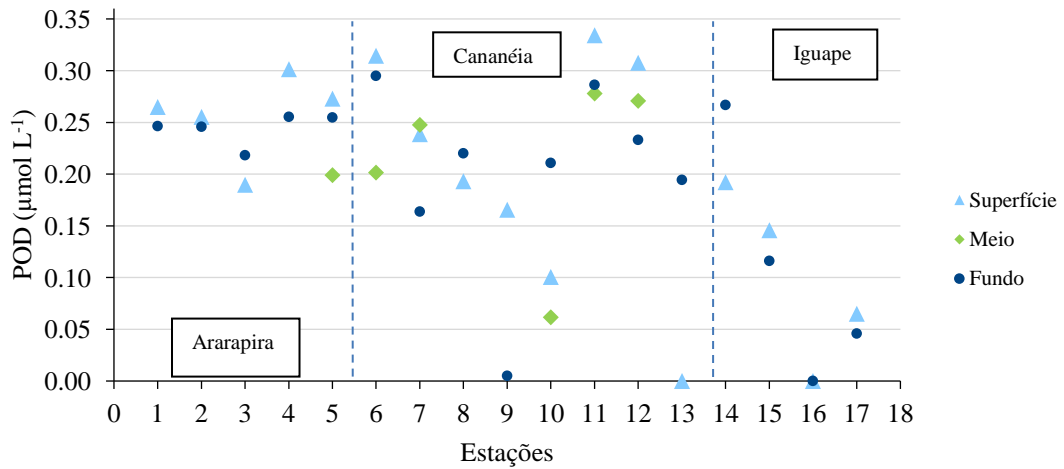


CETESB (2007) aponta a contribuição de fosfato dissolvido pelo Rio Rio Ribeira de Iguape pela mineração de fosfogesso no alto Ribeira. Nos demais setores os valores são normais, apresentando uma disponibilidade para a produção um pouco maior no setor de Cananéia.

5.2.6.3 Fósforo Orgânico Dissolvido (POD)

Em geral, a concentração de POD foi modesta variando de <LD (0,02) até 0,33 μmol L⁻¹ (Fig. 16). As menores concentrações foram observadas nas estações 9, 13 e 16, esta última próxima ao Valo Grande. O maior teor de POD ocorreu na superfície da estação 11. No Canal do Ararapira, setor sul, a distribuição de POD foi mais homogênea ao longo do canal, diminuindo em direção ao Mar de Cananéia, apresentando valores baixos nas proximidades da Barra de Icapara. Em Iguape, os valores de PID são mais destacados.

Figura 16. Distribuição espacial fósforo orgânico dissolvido (POD) na água ao longo do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (SP) em agosto de 2019.

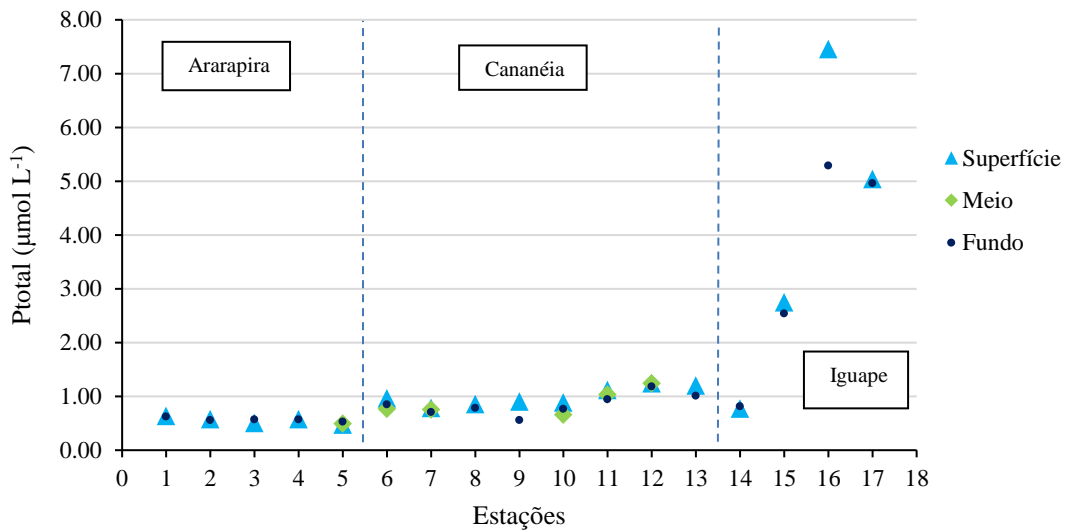


Fonte: Autoria própria

5.2.6.4 Fósforo Total Dissolvido (PTD)

O fósforo total dissolvido (PTD) é a soma das frações de PID e POD. Os teores de PTD registrados neste trabalho variaram entre 0,48 e 7,45 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 17). Os maiores teores de Ptotal ocorreram nas estações do setor norte (Iguape), corroborando o trabalho de Coelho (2011), que achou os mais altos valores deste parâmetro também na região de Iguape durante o inverno (1,59 a 3,47 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Estes valores também podem ser atribuídos aos aportes antrópicos que contribuem com o aumento das concentrações deste nutriente através do lançamento de esgotos e despejos de produtos agrícolas.

Figura 17. Distribuição dos valores de fósforo total dissolvidos na água do Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (SP) em agosto de 2019.

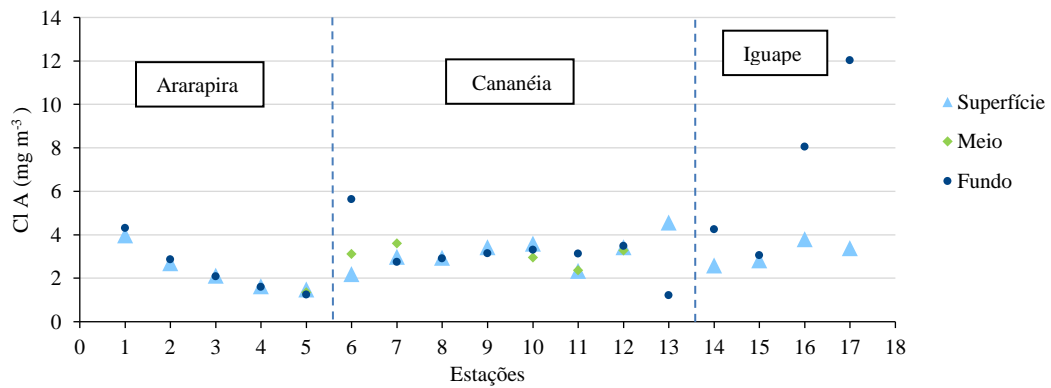


Fonte: Autoria própria.

5.2.6.5 Clorofila-*a* e feofitina

De forma geral, os teores de clorofila-*a* (cl-*a*) entre as porções norte e sul foram bastante parecidas e a variação de 1,21 a 12,03 mg m⁻³ ocorreu nas águas do complexo estuarino como um todo (Fig.18). Eschrique (2011), em seu trabalho realizado durante o inverno no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape, também registrou concentrações de cl-*a* semelhantes nas duas porções (norte e sul), variando entre 1,97 a 9,87 mg m⁻³. Outro padrão registrado por Eschrique (2011) foi uma variada distribuição deste parâmetro entre as camadas de superfície, meio e fundo ao longo do canal. No presente trabalho, a variação entre as diferentes profundidades foram observadas na estação 6 (Cananéia) e nas estações da região de Iguape como um todo, podendo tal fato ser atribuído à hidrodinâmica local e aos diferentes tipos de organismos presentes nas diferentes porções deste estuário. Os valores mais baixos foram observados na estação 5 no Canal do Ararapira e ao fundo da estação 13 no Mar de Cananéia. Já os maiores teores foram registrados ao fundo das 16 e 17, extremo norte do canal (Iguape), corroborando com o trabalho realizado por Bastos (2014), que observou teores mais altos deste parâmetro na região norte do sistema, durante o inverno de 2012 próximos à Barra de Icapara.

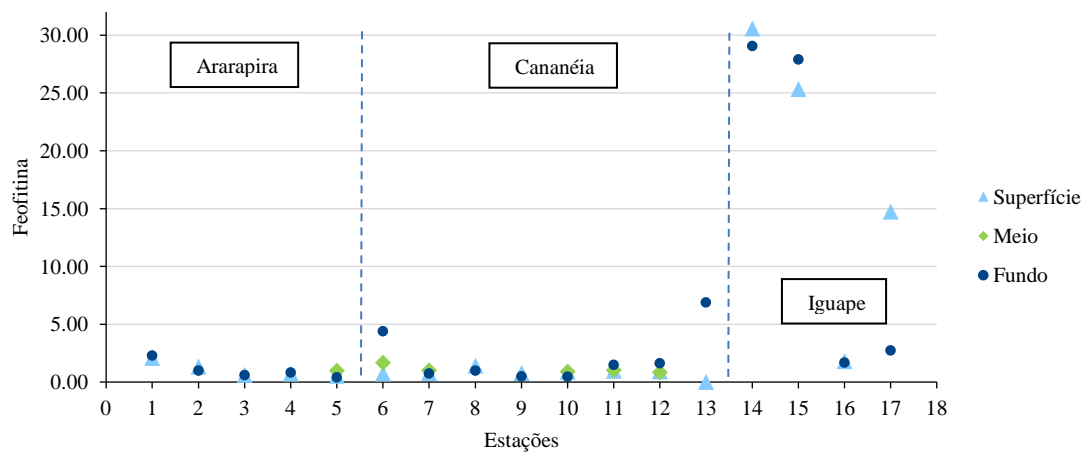
Figura 18. Distribuição dos valores de clorofila-a na água no Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (SP) em agosto de 2019 (São Paulo).



Fonte: Autoria própria.

Os teores de feofitina variaram de 0,00 a 30,59 mg m⁻³ no complexo estuarino (Fig. 19). De maneira geral, a distribuição de feofitina acompanhou a distribuição de cl-a, com concentrações similares. A região de Iguape apresentou teores bastante elevados e tal fato pode estar relacionado aos aportes de matéria orgânica em degradação advinda pelo canal artificial do Valo Grande (ESCHRIQUE, 2011).

Figura 19. Distribuição dos valores de feofitina dissolvidos na água no Complexo estuarino-lagunar de Ararapira-Cananéia e Iguape em agosto de 2019 (São Paulo).



Fonte: Autoria própria.

5.2.7 Discussão parcial dos parâmetros hidrológicos e hidroquímicos

Observando as propriedades hidrológicas e hidroquímicas do sistema, verifica-se uma diferença entre os setores norte, sul e extremo sul, devido ao gradiente de salinidade e aos diferentes tipos de sedimentos encontrados ao longo do canal estuarino, bem como à maior influência antrópica no setor norte.

A tabela 6 mostra um comparativo das concentrações de fosfato, MPS, MOPS e % MOPS, encontradas por diversos autores em trabalhos realizados no canal estuarino de Cananéia-Iguape e Ararapira (SP).

Tabela 6. Comparativo entre as concentrações de PTD, PID, POD, MPS, MOPS E % MOPS registrados por outros autores no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP) em anos passados.

Local	Período	Autores		PTD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	PID ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	POD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	MPS (mg L^{-1})	MOPS (mg L^{-1})	% MOPS
Ararapira			Mín	-	-	-	-	-	-
			Max	-	-	-	-	-	-
Cananéia	Inverno	Coelho (2011)	Mín	0,47	0,35	<LD	25,11	4,22	7,00
			Max	1,12	1,00	0,33	108,44	32,00	41,00
Iguape			Mín	1,59	1,59	<LD	18,89	5,75	17,00
			Max	3,47	3,47		87,50	20,00	39,00
Ararapira			Mín	-	-	-	-	-	-
			Max	-	-	-	-	-	-
Cananéia	Inverno	Eschrique (2011)	Mín	0,27	-	-	44,00	15,60	24,00
			Max	0,95	-	-	105,30	32,0	39,00
Iguape			Mín	1,82	-	-	15,10	4,90	17,00
			Max	3,14	-	-	104,20	47,10	80,30
Ararapira			Mín	0,14	-	-	26,30	6,37	19,39
			Max	0,45	-	-	112,73	23,03	25,19
Cananéia	Inverno	Agostinho (2015)	Mín	0,77	-	-	21,70	4,9	72,56
			Max	1,23	-	-	34,67	8,11	23,4
Iguape			Mín	4,14	-	-	7,00	2,83	37,50
			Max	6,32	-	-	12,80	4,80	40,48
Ararapira			Mín	0,48	0,20	0,19	34,47	5,66	16,60
			Max	0,64	0,38	0,30	84,69	19,80	27,62
Cananéia	Inverno	Presente estudo	Mín	0,66	0,51	0,00	28,48	7,33	15,53
			Max	1,24	1,20	0,33	83,64	19,82	39,49
Iguape			Mín	0,78	0,55	0,00	5,14	1,14	12,24
			Max	7,45	7,45	0,27	20,75	6,67	40,43

Fonte: Autoria própria.

Coelho (2011) e Eschrique (2011) encontraram valores de MPS maiores em Cananéia do que na região de Iguape (Tab. 6), também durante o inverno. Segundo Eschrique (2011), estes maiores valores em Cananéia podem estar associados com os processos de ressuspensão de sedimentos de fundo que são influenciados por momentos de maré enchente e, também, pelos processos erosivos que atingem as margens do canal que não são cobertas por mangue. Há uma grande diferença na distribuição dos sedimentos em suspensão, apresentando característica estratificada, além de uma relação entre a força das correntes e a concentração de material em suspensão nesta região (PISETTA *et al.*, 2011).

As diferenças entre as concentrações de MPS entre os setores norte e sul podem estar associadas ao tipo de sedimentos que compõem cada área e também a presença de sedimentos finos em suspensão aportados pelo rio.

De maneira geral, os valores de fosfato registrados no presente estudo foram semelhantes aos encontrados em ambientes estuarinos poucos impactados, no entanto, o setor norte causa preocupação. A distribuição do fosfato seguiu padrão inverso aos valores de pH e de salinidade, onde valores mais altos de P estiveram relacionados com as menores salinidades um vez que o sistema estuarino é mais rico em nutrientes. Coelho (2011), Eschrique (2011) e Scigliano (2016) também observaram o mesmo padrão inverso entre o P e a salinidade. Pode-se observar que as concentrações de fosfato total (PTD) foram sempre próximas entre as camadas de superfície, meio e fundo entre as porções norte e sul do sistema, apresentando valores que variaram dentro da mesma faixa de concentração em Ararapira e Cananéia (abaixo de $1,24 \mu\text{mol L}^{-1}$). Iguape, por sua vez, apresentou concentrações de fosfato total maiores, com teores que variaram de 0,81 a $7,45 \mu\text{mol L}^{-1}$. Eschrique (2011) também encontrou padrão semelhante, com valores sempre abaixo de $1,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ em Cananéia e de 1,82 a $3,14 \mu\text{mol L}^{-1}$ em Iguape. Observando-se a tabela 6, nota-se a diferença nos teores de PTD e PID entre os setores norte e sul do sistema. As concentrações de PID contribuem fortemente aos valores de PTD, notando-se similaridade na distribuição destes parâmetros, corroborando com o trabalho de Coelho (2011). Os valores de POD foram baixos ($<0,33 \mu\text{mol L}^{-1}$), de maneira geral.

No geral, as concentrações de cl-a e feofitina registradas em Ararapira e Cananéia se assemelham a um ambiente eutrófico, não limitado por nutrientes e luz. No entanto, em algumas estações, as concentrações de feofitina foram altas. Eschrique (2011) em uma campanha realizada em agosto de 2009, encontrou valores de degradação um pouco maiores que de produção, mostrando que o ambiente encontrava-se numa possível condição de *pós-bloom*.

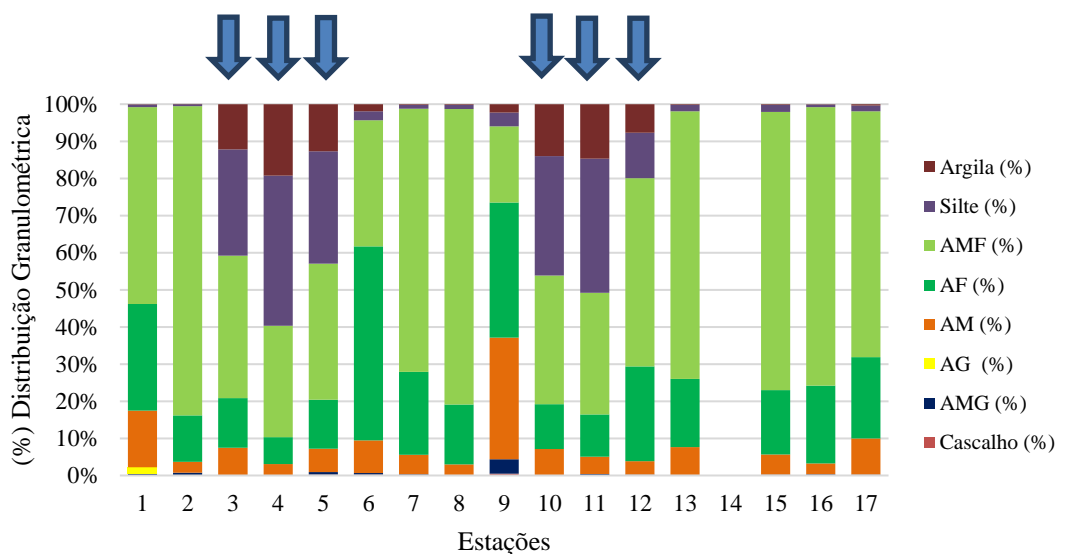
De toda forma a interferência antrópica no setor norte em função da presença do Valo Grande é demonstrada por parâmetros hidrológicos como a salinidade e hidroquímicos como revelam os altos valores de fosfato. Por outro lado, a região sul, mostra-se mais preservada e mais característica de variações hidrodinâmicas comuns a ambientes estuarinos.

6 PROPRIEDADES SEDIMENTOLÓGICAS

6.1 Avaliação dos sedimentos de superfície

As amostras de sedimento de superfície foram coletadas em 17 pontos no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira no período de inverno de 2019 e os resultados da granulometria estão apresentados na figura 20.

Figura 20. Porcentagem relativa das frações granulométricas obtidas nos sedimentos superficiais amostrados no Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (SP) em agosto de 2019. (AMF = areia muito fina; AF = areia fina; AM = areia média; AG = areia grossa; AMG = areia muito grossa.)



Fonte: Autoria própria.

A classificação granulométrica usada neste estudo foi baseada na escala de Wentworth. No período de coleta (inverno/2019), observou-se a predominância de sedimentos arenosos ao longo de todo o sistema (40 a 99%) considerando os pontos amostrados. O padrão observado vai de encontro às observações pretéritas registradas por outros autores (TESSLER, 1982; SAITO *et al*, 2001; AGUIAR, 2005; BERBEL, 2008; COELHO, 2011; CHIOZZINI, 2017;) com destaque para as frações mais finas (AF+AMF), onde o valor mínimo ocorreu na estação 4, no Canal do Ararapira com 37,24% e, o valor máximo ocorreu na estação 8, no Mar de Cananéia com 95,25%. A fração pelítica (Silte + Argila) foi pequena na maioria das estações, exceto nas estações 3, 4 e 5 com 39,63%, 59,57% e 42,30% , respectivamente, localizadas no Canal do Ararapira; nas estações 10, 11 e 12 no Mar de Cananéia com 45,7%, 50,07% e 19,63%, respectivamente. A Areia Média (AM) variou de 2,84 % (estação 8) em Cananéia e 15,15% (estação 1) no Canal do Ararapira. Os valores de Areia Muito Grossa (AMG) também foram baixos em todo o sistema, exceto na estação 9 (3,44%), em Cananéia. As parcelas de Areia Grossa (AG) em todas as estações aumentaram um pouco em relação a AMG, sendo que a estação 4 do Canal do Ararapira registrou o menor valor, com 0,15% e a estação 1 do Canal do Ararapira marcou 2,99%, ficando o destaque para a estação 9 em Cananéia com 10,91%, sendo a maior contribuição para esta fração. A presença de cascalho foi pouco significativa em todas as estações do sistema, estando presente de modo mais representativo na estação 5 do Canal do Ararapira (0,26%), na estação 6 de Cananéia (0,20%) e na estação 9 em Cananéia (0,46%).

A figura 20 mostra a dominância das frações AMF+AF nos sedimentos analisados no setor do Canal do Ararapira. No trabalho realizado durante o inverno de 2019, Sakazaki (2020) observou que os valores das frações citadas anteriormente para o mesmo canal também foram predominantes sobre as demais, variando de 53 a 94% da composição de AMF+AF, corroborando com os valores encontrados neste trabalho. As estações mais centrais ao canal (3, 4 e 5) apresentaram considerável fração de sedimentos pelíticos (argila + silte) (Fig. 20), provavelmente devido a menor influência do aporte terrestre em associação com a menor influência da hidrodinâmica no local. Segundo Chiozzini (2017) nesta região desagüam pequenos rios em ambas as margens do canal, além de ser uma região onde se convergem as marés que adentram no canal através da barra de Cananéia do Ararapira acarretando em uma zona de baixa energia e conseqüente favorecimento à deposição de sedimentos finos,

similarmente ao que acontece na região da Pedra do Tombo. Sakazaki (2020) encontrou uma menor porcentagem desta fração no Ararapira, que variou de 3,04% a 9,70%.

O Rio Ribeira de Iguape transporta material pelítico (silte + argila) da drenagem continental e erosão das margens. Após a construção do Canal do Valo Grande, aproximadamente 70% do fluxo principal deste rio foi direcionado para a região do Mar Pequeno (GEOBRÁS, 1966), aumentando o assoreamento deste canal e sedimentos finos vão sendo carregados em suspensão, conseqüentemente descarregando este material naquela região (SAITO *et al.*, 2001). Segundo Barcellos (2005), em sua análise espacial da distribuição de sedimentos e matéria orgânica no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape, observou um padrão de sedimentação em “manchas” com predominância de sedimentos arenosos, sobretudo de finos e médios, além de um aumento na quantidade da fração lamosa associadas aos baixios e depressões, podendo explicar, em parte, os altos valores da fração pelítica nas estações 10, 11 e 12 (Cananéia). Outra explicação plausível para o alto conteúdo de silte e argila nestas estações vem do afunilamento que o canal sofre nesta região, principalmente próximo às ilhas do Boqueirão, onde ocorre o meandramento do canal principal de circulação, proporcionando o surgimento de regiões mais rasas e de circulação mais tênue (TESSLER E SOUZA, 1998). O sistema de mosaico proposto por Barcellos (2005) também enfatiza que a forte dinâmica de correntes junto ao fundo a que estas áreas estão submetidas, dificultam a deposição de sedimentos finos (MIYAO *et al.*, 1986). Pode-se observar que na estação 6, 7 e 8 (próxima à Barra de Cananéia) houve uma diminuição nos teores de sedimentos pelíticos e dominância das frações AMF + AF, podendo estar relacionado tanto ao momento de maré enchente como pela proximidade com a barra de Cananéia, sendo influenciada pela forte hidrodinâmica ocasionada pela proximidade com as desembocaduras do sistema (KUTNER, 1962; TESSLER, 1982). Chiozzini (2017) também registrou o mesmo padrão dominante das frações arenosas finas e médias para a região, corroborando com os resultados encontrados no presente trabalho.

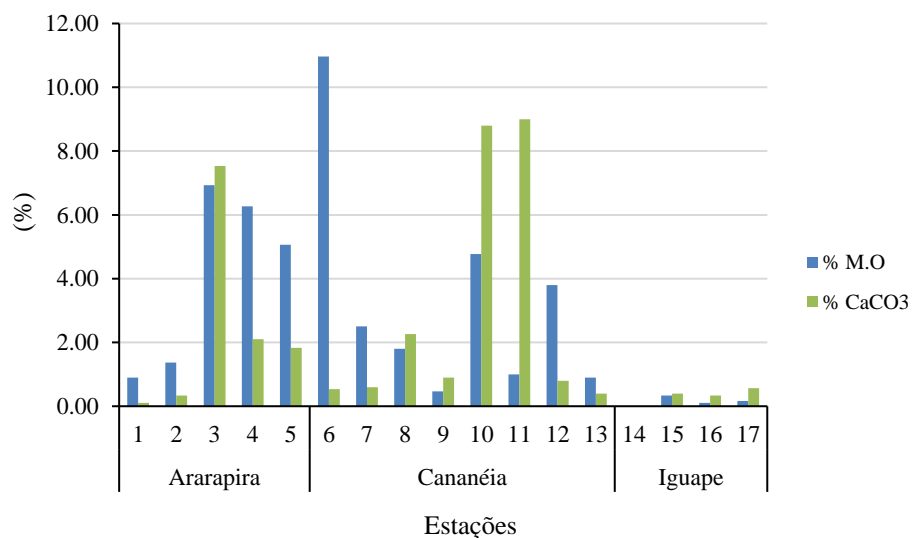
As estações do setor Iguape apresentaram clara predominância de AMF+ AF (86,66 a 94,92%), seguida pela fração de areia média, que teve uma ligeira diminuição na estação 17 (9,52%), podendo estar associado à proximidade com a barra de Icapara. A fração pelítica (silte + argila) foi pouco significativa (0,80 a 2,07%), corroborando com o trabalho realizado por Chiozzini (2017), que também encontrou maiores frações de areia fina e média e menos de 10% de conteúdo da fração pelítica, exceto para a estação “Pedra do Tombo”. Nesta região

há uma maior influência dos aportes associados ao Rio Ribeira de Iguape, via Valo Grande, observando-se uma maior influência nos teores orgânicos e de argilas na área entre a Pedra do Tombo e a cidade de Iguape, registrada em trabalhos anteriores (TESSLER E SOUZA, 1998; CHIOZZINI, 2017). Porém alguns trabalhos de modelagem numérica vêm mostrando que a hidrodinâmica na região está sendo modificada devido aos processos de assoreamento, pois, devido a menor batimetria do canal do Valo Grande, há o aumento da velocidade da descarga líquida do rio Ribeira de Iguape quando chega neste local, erodindo as margens (HAYTSMANN, 2018), podendo justificar a insignificante presença da fração pelítica no setor de Iguape.

6.2 Teor da matéria orgânica sedimentar (MO) e carbonato de cálcio

A presença de Matéria Orgânica (MO) e de carbonato de cálcio (CaCO_3) nos sedimentos constitui informação importante para a compreensão das diferenças de comportamento biogeoquímico nos setores estudados deste sistema. Os percentuais de MO e CaCO_3 no sedimento das 17 estações ao longo do sistema estuarino são mostrados na figura 21.

Figura 21. Conteúdo percentual de MO e CaCO_3 nos sedimentos de superficiais amostrados no Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (SP) no período de Inverno/2019.



Fonte: Autoria própria.

De forma geral, os teores de matéria orgânica variaram de 0,10 a 10,97% no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape. No canal do Ararapira foram

encontrados valores consideráveis de matéria orgânica (>4%) nas estações (3, 4 e 5) mais internas ao canal. No setor de Cananéia, o destaque ficou com as estações 6, 10 e 12. O maior percentual orgânico no sedimento ocorreu na estação 6, região da Baía de Trapandé, com um máximo de 10,97%. Como mencionado por Chiozzini (2017), os percentuais de MO no sedimento da Baía de Trapandé provavelmente se devem, em grande parte, aos aportes fluviais do complexo serrano (continente e Ilha do Cardoso). Em períodos de inverno, índices (2,49 a 10,63%) similares nesta região estuarina foram encontrados por Berbel (2008) e Aguiar (2005).

Por outro lado, os menores percentuais de MO no sedimento foram encontrados no setor de Iguape nas estações 15, 16 e 17. Como já esperado, a maioria das estações que apresentaram os maiores teores de MO no sedimento, também apresentaram os maiores percentuais de sedimentos argilosos, caracterizando a elevada capacidade de adsorção de MO em partículas muito fina, conforme observado por Coelho (2011). As exceções ocorreram nas estações 6 e 11 que apresentaram, respectivamente, uma fração pouco significativa de sedimentos pelíticos e baixo percentual de MO, mas um grande percentual de argila. Barcellos (2005) observou que não há variação sazonal significativa para os percentuais de MO no sedimento em áreas próximas às observadas neste estudo, mas sim uma variação quanto à qualidade (origem) da MO, já que há um aumento de processos sedimentares no inverno devido a maior influência marinha (e reduzido aporte fluvial) no sistema estuarino.

Com relação aos percentuais de carbonato biodetrítico (CaCO_3) no sedimento, a variação no complexo estuarino foi de 0,10 a 9,00%. Em Ararapira foram observados valores elevados, sendo máximo na estação 3 (7,53%), corroborando com o observado por Chiozzini (2017) e Sakazaki (2020). Esta estação está bem próxima à presença de sambaquis que estão presentes tanto nas margens como em áreas submersas nessa região do canal estuarino (CALIPPO, 2004; DERMATINI, 2006). No Mar de Cananéia, os maiores valores de % CaCO_3 no sedimento foram observados nas estações 10 e 11 (8,8 e 9,0 %, respectivamente).

Além dos sambaquis, a existência de bancos naturais de ostra (*Crassostrea* spp) de mangue pode ser outra potencial fonte de CaCO_3 para o sedimento, principalmente na região que se estende da estação 3 (Ararapira) até a estação 11 (Cananéia). De acordo com Wakamatsu (1973), tais bancos estão presentes em margens da parte central da Ilha de

Cananéia, ao longo da margem sul da Baía de Trapandé, bem como de margens do setor norte do Canal do Ararapira. Este recurso pesqueiro é uma importante atividade econômica para cidade de Cananéia, sendo mais produtiva na Baía de Trapandé e na região norte do canal do Ararapira (PEREIRA *et al.*, 2000; MENDONÇA & MACHADO, 2010). A concha desta espécie de ostra é estabelecida pela formação de uma escleroproteína complexa (a base de queratina, colágeno e elastina) que cresce intercalando camadas de calcita ou aragonita (cristais de carbonato de cálcio) (CHATEIGNER *et al.*, 2000).

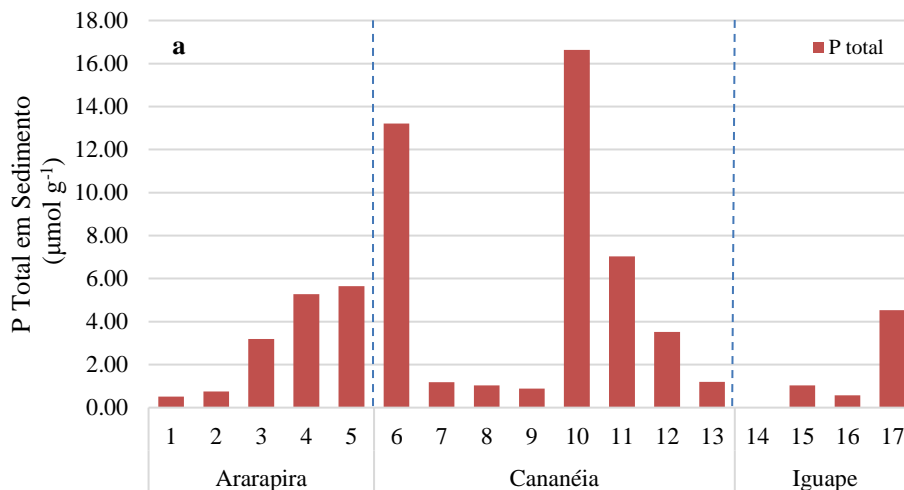
De forma geral, os percentuais de CaCO_3 no sedimento superficial do setor norte (Iguape) estiveram baixos, onde as estações não revelaram teores acima de 0,6%, similarmente aos teores encontrados por outros autores (BERBEL 2008; COELHO, 2011; CHIOZZINI, 2017). Tal fato é atribuído à abertura do canal do Valo Grande no ano de 1995, a qual diminuiu a influência das águas mais salinas e aumentou a influência fluvial, favorecendo assim uma maior entrada de substâncias húmicas. Estas substâncias em águas estuarinas passam a competir com íons carbonato em reações envolvendo íons de cálcio (RASHID, 1985) e, com isso, tendem a reduzir a precipitação de CaCO_3 ao sedimento. Pode-se falar ainda que, em áreas que sofrem maior hidrodinâmica de correntes, ocorre um maior transporte e desgaste causado pelo atrito dos carbonatos em regiões arenosas, ocasionando menor retenção deste material (CHIOZZINI, 2017).

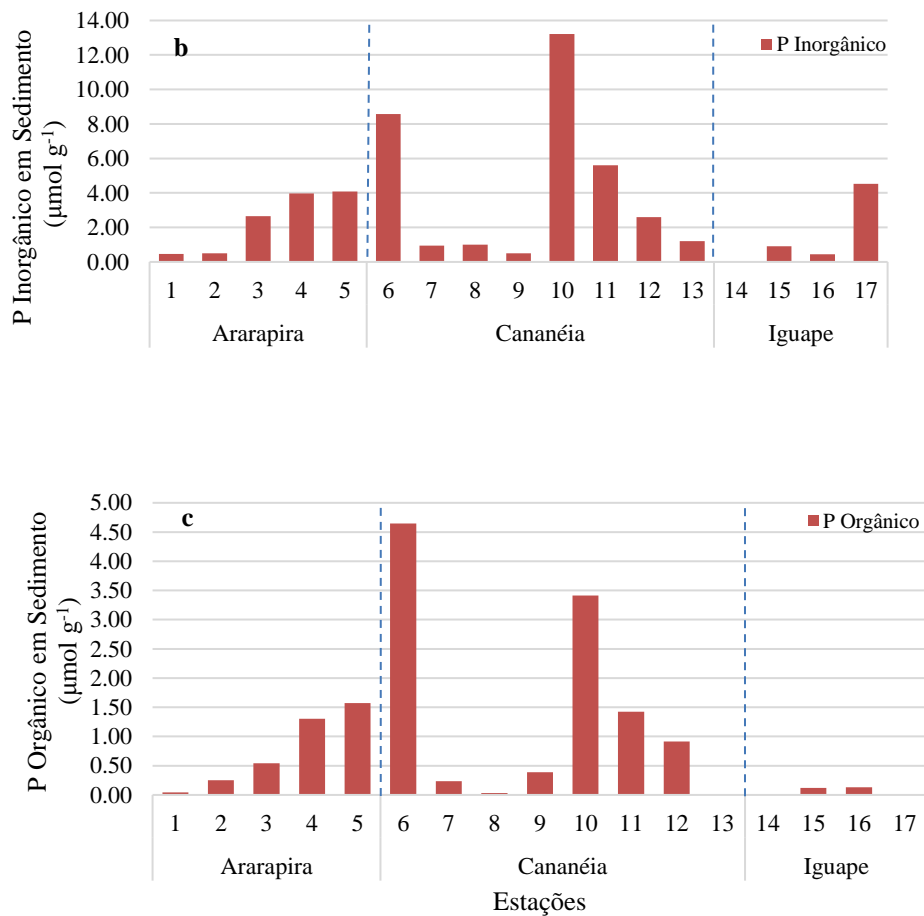
A origem do CaCO_3 em sedimentos do complexo estuarino-lagunar de Cananéia e Iguape pode também ter certa influência da produção primária realizada pelo fitoplâncton (coccolitóforos). Os coccolitóforos são fitoplâncton unicelulares que produzem pequenas escamas de CaCO_3 (cocólitos) que cobrem a superfície celular na forma de um revestimento esférico, denominado “cocosfera”. Sabe-se hoje que tais microorganismos contribuem com ~1–10% para a produção primária na superfície do oceano (POULTON *et al.*, 2007) e ~50% para os sedimentos pelágicos de CaCO_3 (BROECKER & CLARK, 2009). Embora a costa sudeste/sul brasileira apresente predominância de diatomáceas na maior parte do ano, espécies de coccolitóforos têm sido identificadas (BRANDINI & FERNANDES, 1996; VILLAC *et al.* 2008).

6.3 Fósforo total, inorgânico e orgânico

A distribuição das concentrações de fósforo total (PT) no sedimento do Complexo Estuarino-Lagunar variaram de $0,51 \mu\text{mol g}^{-1}$ em Ararapira a $16,64 \mu\text{mol g}^{-1}$ em Cananéia (Fig. 22). No Canal do Ararapira, as concentrações variam de $0,51$ a $5,65 \mu\text{mol g}^{-1}$. Em Cananéia as concentrações de PT apresentaram grande variação ($0,89$ - $16,64 \mu\text{mol g}^{-1}$). No setor de Iguape a concentração de PT variou de $0,57$ a $4,53 \mu\text{mol g}^{-1}$. Assim como ocorreu com os teores de matéria orgânica (%MO), as estações que apresentaram os mais elevados teores de PT no sedimento também apresentaram os mais elevados percentuais de silte+argila, o que também corrobora com os índices de Barcellos *et al.* (2005) levantados na mesma área estuarina. A estação 6 também apresentou-se como uma exceção a este padrão, pois registrou a mais elevada concentração de PT ($16,64 \mu\text{mol g}^{-1}$) da região de Ararapira em meio a um baixo percentual de silte+argila. Enquanto isso, as estações de Iguape (setor norte) seguiram o padrão granulométrico, onde baixos teores de PT estiveram associados aos baixos percentuais de silte+argila, com exceção da estação 17 (Fig 22).

Figura 22. Distribuição dos teores de fósforo sedimentar. P total em sedimentos (a); P inorgânico em sedimentos (b); P orgânico (c) no Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira, (SP), em agosto de 2019 (inverno).





Fonte: Autoria própria

No caso dos teores de fósforo inorgânico (PI), eles variaram de 0,44 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (setor norte) a 13,22 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (Cananéia), sendo que em Ararapira a variação foi de 0,47 a 4,08 $\mu\text{mol g}^{-1}$, em Cananéia de 0,50-13,22 $\mu\text{mol g}^{-1}$ e no setor norte (Iguape) de 0,91-4,53 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (Fig. 22b). No geral, os valores de PI apresentaram padrão de distribuição bastante similar ao do PT, onde as maiores concentrações dão subsídio às maiores concentrações de PT, o que também corroborou com o trabalho de Barcellos *et al.* (2005). Na região de Iguape, onde houve predominância de fração arenosa (areia fina), ocorreram os mais baixos teores de PT e PI, com exceção da estação 17 que registrou a maior concentração de PI dentre as estações do setor norte.

Com base no aspecto teórico de que sedimentos com baixos percentuais de argila+silte desempenham baixo potencial de adsorção de matéria orgânica (COELHO, 2011), pressupõe-se que o elevado teor de PI na estação 17 tem baixa associação com MO e grande

contribuição de processos de lixiviação e intemperismo de rochas. A elevada concentração de P na estação 17 poderia ser melhor compreendida por um estudo de mineralogia que incluíse o mapeamento de florações de rochas fosfáticas no relevo adjacente. Além disso, deve ser levado em consideração que as razões entre fósforo inorgânico (PI) e orgânico (PO) no sedimento superficial de estuários também depende das condições físicas e químicas tanto da água intersticial quanto da coluna d'água sobrejacente (BERBEL *et al.*, 2015).

O fósforo orgânico (PO) variou de 0,40 a 1,57 $\mu\text{mol g}^{-1}$ em Ararapira; de 0,00 a 4,65 $\mu\text{mol g}^{-1}$ em Cananéia; e de 0,01 a 0,13 $\mu\text{mol g}^{-1}$ em Iguape (Fig. 20c). A variação de PO apresentou o mesmo padrão das variações de PT e PI nas estações do Canal do Ararapira e do Mar de Cananéia, mas não o mesmo padrão das estações do setor norte (Iguape), onde as concentrações apresentaram-se muito baixas ($< 0,15 \mu\text{mol g}^{-1}$) quando comparadas as da maioria das estações das áreas estuarinas do setor sul (Cananéia, Baía e Ararapira). Este balanço equitativo das concentrações de PO e PI também foi observado por Barcellos *et al.* (2005) em Cananéia. Essas diferenças no comportamento do P nos sedimentos observadas entre o setor norte (Iguape) e o setor sul (Ararapira e Cananéia) podem ser atribuídas, em grande parte, ao tamanho das áreas de manguezais adjacentes aos compartimentos estuarinos, as quais são consideravelmente maiores ao longo do setor sul e a interferência antrópica no setor norte, desde a erosão até a introdução de efluentes e resíduos de atividade humana como a mineração, a agricultura e a drenagem urbana.

Borges (2006), em estudo na Baía da Guanabara (RJ), demonstrou que em ambientes com vegetação viva, o sedimento apresenta maior conteúdo de fósforo orgânico em relação ao inorgânico, devido à incorporação do P-inorgânico pela vegetação e produção do P-orgânico pela mesma, estabelecendo assim que em áreas degradadas o sedimento passe a incorporar maiores teores de P-inorgânico. No caso do presente estudo, observou-se que a maioria das estações (3, 4, 5 e 6, 9, 10, 11 e 12) do setor sul, revelaram as maiores concentrações de PO, e são adjacentes a áreas de manguezais, com exceção da estação 13, que apresentou baixa concentração de PO. Essa estação sofre influência de salinidades mais baixas, via descargas do Valo Grande.

7 EXPERIMENTO *IN VITRO*

7.1 Caracterização granulométrica dos sedimentos no experimento

Os experimentos para avaliação do comportamento do fosfato dissolvido segundo a influência da granulometria e de uma ligeira diminuição no pH (acidificação), foram realizados com sedimentos coletados em locais que apresentaram composição granulométrica distintas, sendo uma mais fina e outra mais grossa (Tab. 7) e usando a água do mesmo local da coleta de sedimento.

O experimento considerou, além da granulometria, a presença ou não de biota, fazendo um tratamento de secagem para eliminação dos organismos.

Tabela 7. Composição granulométrica dos sedimentos superficiais utilizados nos experimentos in vitro no Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (São Paulo) no inverno, agosto de 2019.

	Ararapira		Cananéia		Iguape	
	Grossos	Finos	Grossos	Finos	Grossos*	Finos*
Tipo de Sedimento (Folk & Ward)	Areia muito fina	Silte grosso	Areia muito fina	Silte grosso	Areia muito fina	Areia muito fina
% Matéria Orgânica	4,43	14,00	0,93	10,77	0,50	3,67
% Areia	99,73	46,99	98,87	48,51	95,08	66,4
% Silte	0,25	37,42	0,86	37,39	3,39	24,93
% Argila	0,02	15,08	0,27	14,11	1,48	8,57
% Carbonato de Cálcio	1,33	6,00	0,43	2,93	0,70	5,30
P total	0,45	12,23	1,36	15,69	3,81	5,65
P inorgânico	0,22	6,24	1,20	10,70	3,12	4,41
P orgânico	0,23	5,99	0,15	4,99	0,69	1,24

*embora a classificação considere as duas amostras como areia muito fina, a fração de areia é maior naquela que utilizaremos como representação de sedimentos grossos.

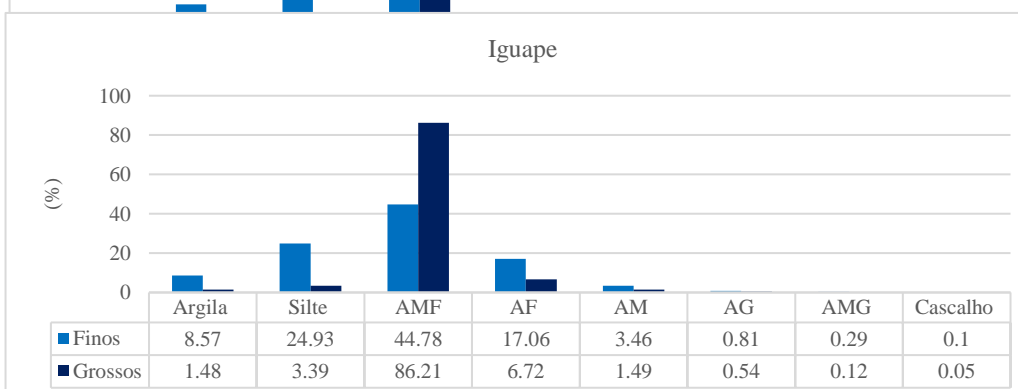
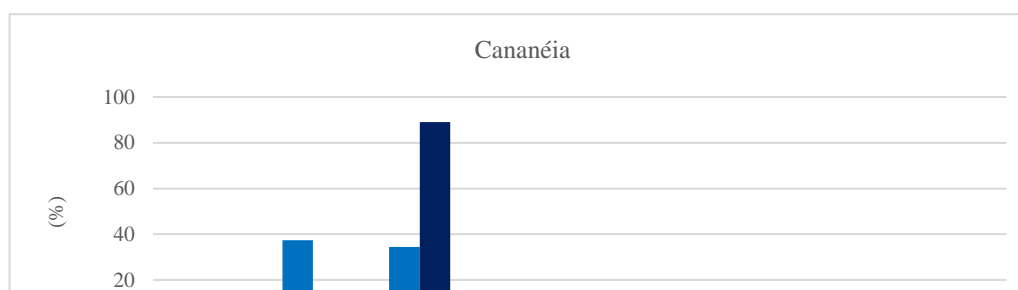
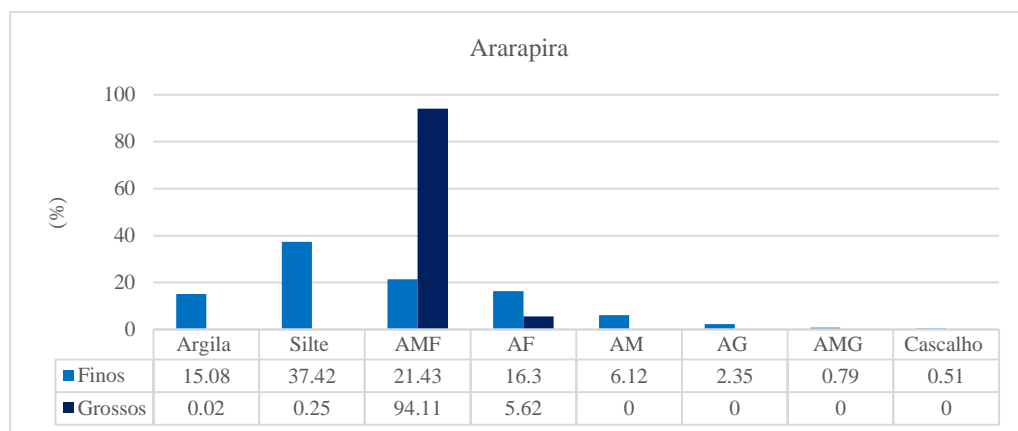
Os sedimentos de composição granulométrica ‘mais fina’ provenientes de Ararapira apresentaram 52,5 % de silte+argila e a classificação, de acordo com Folk e Ward, foi de como silte grosso. Enquanto a amostragem para sedimentos mais grosso deste setor apresentou 99,73% de areia, sendo classificado como areia muito fina. Os sedimentos de Cananéia apresentaram padrão semelhante para a composição granulométrica mais fina, ou seja 51,5 % de silte+argila, sendo também classificado como areia fina, enquanto o sedimento mais grosso apresentou 98,87% de areia, sendo também classificados como areia muito fina. Em ambas as regiões os considerados sedimentos finos e mais grossos tiveram similaridades diferindo mais no teor de matéria orgânica, % de carbonato de cálcio e P

inorgânico. O teor de P total foi maior e teve maior contribuição do P inorgânico na região de Cananéia.

No caso dos sedimentos coletados em Iguape, o sedimentos mais finos tiveram uma composição ligeiramente menor em silte+argila (91,33%), sendo também classificado como areia muito fina, enquanto que o sedimento mais grosso apresentou 95,08% de areia. Assim de um modo geral, os sedimentos encontrados na região de Iguape foram mais arenosos que os encontrados nas outras regiões. O maior diferencial entre os sedimentos mais finos e mais grossos nesta área foram os teores de silte, argila e % de carbonato de cálcio.

Considerando o papel da fração fina dos sedimentos atuarem nos valores de P, os sedimentos dos setores mais ao sul (Fig. 23) devem apresentar maior influência no fluxo de P.

Figura 23 – Porcentagens da composição granulométrica dos sedimentos superficiais utilizados nos experimentos *in vitro* no Complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape e Ararapira (São Paulo) no inverno, agosto de 2019.



7.2 Experimento com sedimentos mais grossos (com e sem biota)

7.2.1 Canal do Ararapira

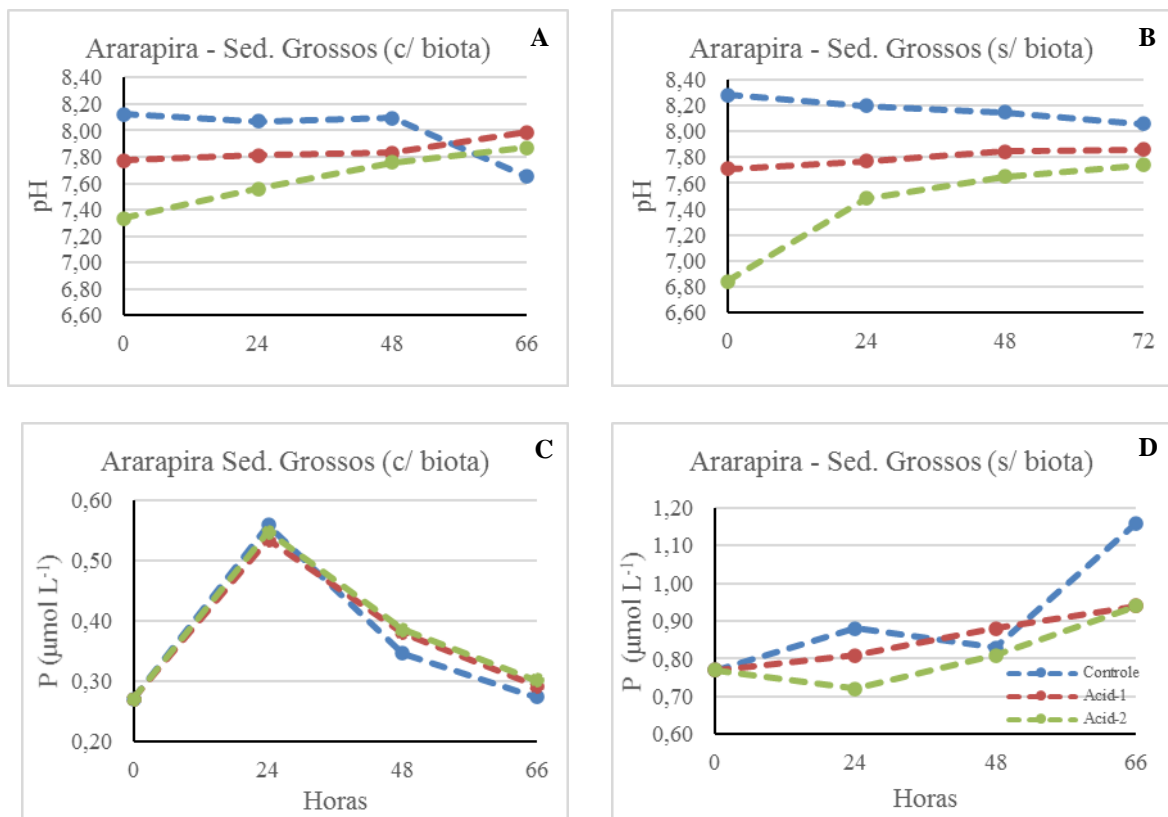
- Variação do potencial hidrogeniônico – sedimentos grossos (com e sem biota)

O pH das amostras de sedimentos grossos **com a presença da biota** (Fig. 24a) apresentou variação no controle, ou seja sem passar pelo evento de acidificação, de 8,12 a 7,65, enquanto com o evento de Acid-1 (abaixamento inicial de cerca de 10%) variou de 7,77 a 7,99; e na Acid-2 (abaixamento inicial de cerca de 20%) de 7,34 a 7,87. No experimento com sedimento tratado, **sem a presença da biota** (Fig. 24b), a variação no controle foi de 8,29 a 8,06; na Acid-1 de 7,71 a 7,86; e na Acid-2 de 6,84 a 7,74. No geral, os valores do pH no controle sofreram abaixamento com o passar do tempo e no caso dos valores de pH alterados com adição de ácido, tenderam a um aumento se aproximando do comportamento do controle. Assim, no final de 66h houve uma aproximação dos valores dos três tratamentos com um pH entre 7,65 e 7,99 (média de 7,84) com a presença da biota. No caso do sedimento sem a biota, no final do experimento os valores também se aproximaram ficando entre 7,74 e 8,06, com uma média de 7,87, para o experimento sem a presença de biota. Apesar dos valores médios terem sido similares, pela figura o comportamento do pH ao longo do tempo, foi bastante diferente nos experimentos com e sem a presença da biota.

- Variação do Fosfato Dissolvido – sedimentos grossos (com e sem biota)

No experimento **com a biota** (Fig. 24c), em exposição por 66h, a concentração inicial de fosfato dissolvido foi de $0,27 \mu\text{mol L}^{-1}$. No controle ocorreram pequenas variações entre o início e o final da exposição, porém o valor de 0,27 foi observado no início e no final. Com a acidificação 1 (Acid-1), o valor foi de 0,27 a $0,29 \mu\text{mol L}^{-1}$ enquanto na acidificação 2 (Acid-2), variou de 0,27 a $0,30 \mu\text{mol L}^{-1}$, ou seja, houve um pequeno incremento nos dois casos. No experimento com biota, o fosfato em 24h mostrou maior liberação nas três condições (controle, Acid-1 e Acid-2). No experimento **sem a biota** (Fig.24d), a concentração inicial de P dissolvido foi de $0,77 \mu\text{mol L}^{-1}$. A variação no Controle foi de 0,77 a $1,16 \mu\text{mol L}^{-1}$, havendo um aumento na concentração. Com a acidificação, (Acid-1) a variação foi de 0,77 a $0,94 \mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto em Acid-2 foi de 0,77 a $0,94 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 24 c e d). Nesse caso as 3 concentrações aumentaram no final do experimento.

Figura 24 - Experimento com sedimentos com predominância da fração grossa coletados no Canal de Ararapira, com biota: pH (a), fosfato dissolvido (c) e sem biota: pH (b) e fosfato dissolvido (d) considerando os valores do controle, da primeira acidificação e da segunda acidificação.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se assim que a água do experimento (sal. 27), com sedimento com maior fração grossa, mantendo a biota ou não, mostrou uma capacidade de tamponamento do abaixamento do pH, observando-se o aumento dos valores com o tempo.

Em relação à composição do sedimento com maior fração grossa, o valor de matéria orgânica foi de 4,43%, de silte 0,25% e de argila 0,02%. Os teores médios registrados de fósforo no sedimento foram apresentados em P total ($0,45 \mu\text{mol g}^{-1}$), P inorgânico ($0,22 \mu\text{mol g}^{-1}$) e P orgânico ($0,23 \mu\text{mol g}^{-1}$).

No geral, a tendência dos experimentos com a presença a biota foi de aumento de P dissolvido em 24h, portanto liberação, diminuindo com o tempo, retornando a mesma concentração inicial no Controle e quase aos valores iniciais na Acid-1 e Acid-2. Já nos experimentos sem a presença da biota, o padrão foi de maior liberação de P em relação à concentração inicial para o caso controle e de pequeno aumento de P, nos casos Acid-1 e 2.

7.2.2 Mar de Cananéia

-Variação do potencial hidrogeniônico – sedimentos grossos (com e sem biota)

No experimento com sedimentos e água do trecho de Cananéia (Fig. 25), considerando a água com uma salinidade de 31 e lembrando a composição do sedimento como sendo de 4,43% de matéria orgânica, 0,25% de silte e 0,02% de argila. Os teores médios registrados de fósforo no sedimento foram de $0,45 \mu\text{mol g}^{-1}$ P total, sendo o valor de P inorgânico de $0,22 \mu\text{mol g}^{-1}$ e P orgânico o valo de $0,23 \mu\text{mol g}^{-1}$.

A variação de pH, considerando a **presença da biota** no sedimento, no Controle foi de 8,05 a 7,98; na Acid-1 de 7,64 a 7,93; e na Acid-2 foi de 7,29 a 7,85. **Sem a presença da biota** a variação foi de 8,33 a 8,10 no Controle; de 7,79 a 7,93 na Acid-1; e de 7,52 a 7,80 na Acid-2 (Fig. 25 a e b). Um padrão similar ao observado no experimento com sedimento e água do Canal do Ararapira ocorreu com a variação do pH no controle a com a adição de ácido. Assim, no final do experimento houve uma aproximação dos valores dos três tratamentos com um pH entre 7,98 e 7,29 (média de 7,92) **com a presença da biota**. No caso do sedimento **sem a biota**, no final do experimento os valores também se aproximaram

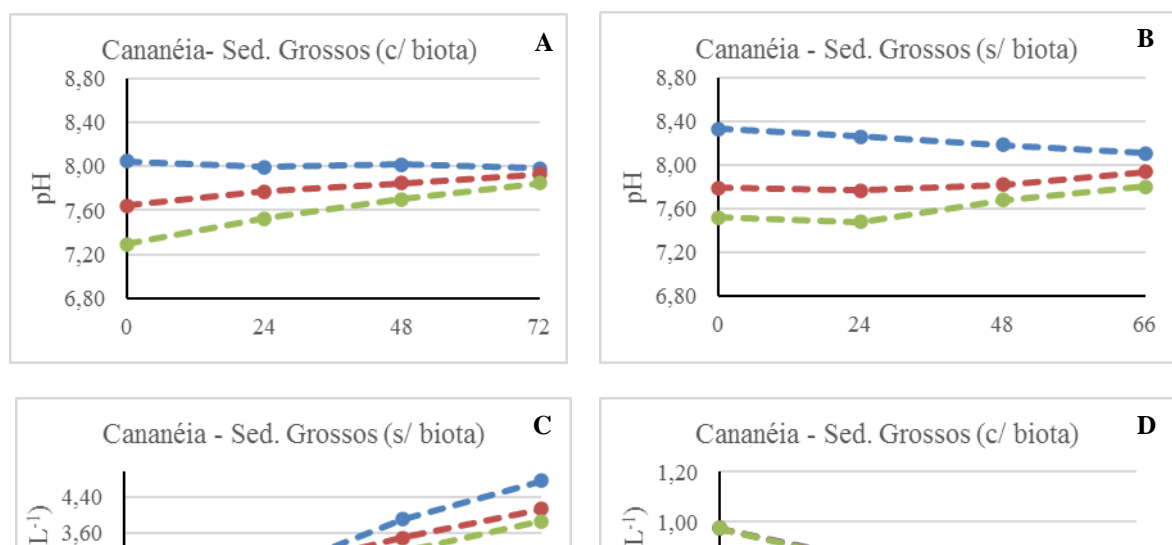
ficando entre 8,10 e 7,80, com uma média de 7,94. Houve assim uma ação tamponante nas soluções acidificadas.

-Variação do Fosfato Dissolvido – sedimentos grossos (com e sem biota)

Com a presença dos organismos, a concentração inicial de P foi de $0,98 \mu\text{mol L}^{-1}$. A variação no Controle foi de $0,98$ a $0,69 \mu\text{mol L}^{-1}$; na Acid-1 de $0,98$ a $0,61 \mu\text{mol L}^{-1}$; e na Acid-2 de $0,98$ a $0,63$ (Fig. 25c). Observou-se um comportamento similar entre o controle e nos meios com adição de ácido, sendo que após 48h houve uma diminuição mais acentuada de Pinorg dissolvido, nas 3 situações. **Sem a influência da biota**, a concentração inicial de P em solução foi de $1,05 \mu\text{mol L}^{-1}$. No controle, a variação de P foi de $1,05$ a $4,79 \mu\text{mol L}^{-1}$; na Acid-1 de $1,05$ a $4,14 \mu\text{mol L}^{-1}$; e na Acid-2 de $1,05$ a $3,86 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 25d). Assim, ocorreu uma importante liberação de Pinorg nesta condição, passando à fração dissolvida que deve estar associada a um comportamento biogeoquímico comum nos três tratamentos, com influência da ação entre as propriedades da água e dos sedimentos.

De maneira geral, na **presença da biota**, houve dominância da assimilação, exceto no período após 48h, onde houve uma pequena tendência à liberação de fosfato inorgânico dissolvido, mas não atingindo a concentração inicial. Nos experimentos **sem biota** houve liberação bastante significativa de P dissolvido, acompanhando muito de perto o comportamento do controle. As concentrações de P dissolvido no final do experimento ficaram muito próximas com uma média de $0,64 \mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto sem a presença da biota, ficou entre $4,79$ e $3,86 \mu\text{mol L}^{-1}$, com média de $4,26 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Figura 25. Experimento com sedimentos c P total - $1,36 (\mu\text{mol g})$ com predominância da fração grossa coletados em Cananéia, no Canal do Mar Pequeno com biota: pH (a), fosfato dissolvido (c) e sem biota: pH (b) e fosfato dissolvido (d) considerando os valores do controle, da primeira acidificação e da segunda acidificação.



Fonte: Autoria própria.

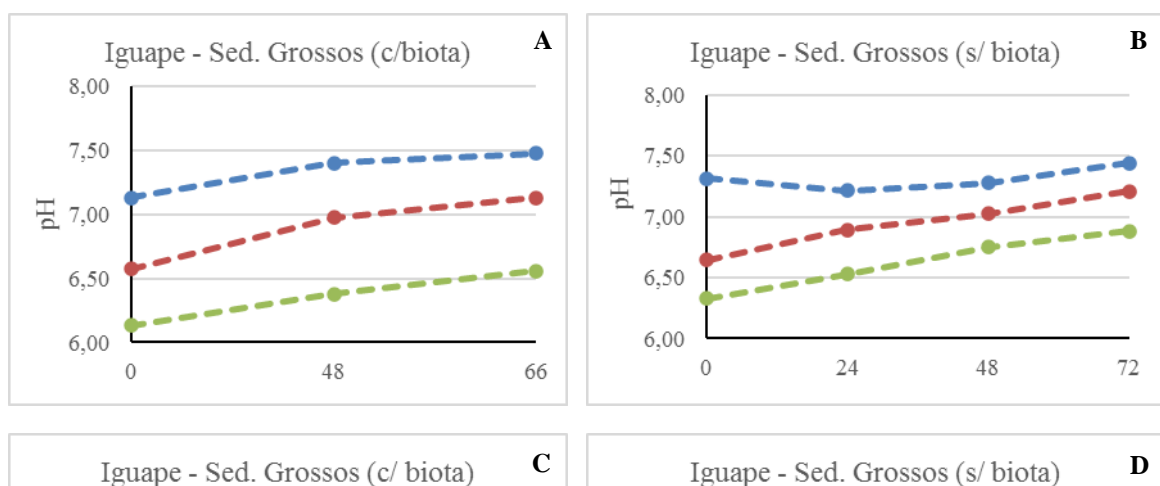
Em Ararapira e Cananéia o P pode estar na forma particulada devido à alta salinidade e podem ser indicativos de tamponamento de P (BIANCHI, 2007).

7.2.3 Iguape

- Variação do potencial hidrogeniônico – sedimentos grossos (com e sem biota)

A variação de pH no experimento com sedimentos mais grossos **com a presença** da biota a variação no Controle foi de 7,13 a 7,48; na Acid-1 de 6,58 a 7,13; e na Acid-2 foi de 6,13 a 6,56 (Fig. 26 a). **Sem a presença da biota** foi de 7,31 a 7,44 no Controle; de 6,65 a 7,21 na Acid-1; e de 6,33 a 6,88 na Acid-2 (Fig. 26b), ou seja, houve sempre a tendência de aumento em relação ao valor inicial e com o tempo. As concentrações de P dissolvido no final do experimento ficaram muito próximas com uma média de $7,06 \mu\text{mol L}^{-1}$, variando de 7,48 a 6,58 **com a biota**, aliás nesse local, os valores foram os mais ácidos. Enquanto **sem a presença da biota**, a variação ficou entre 7,31 e $3,86 \mu\text{mol L}^{-1}$ com média de $4,26 \mu\text{mol L}^{-1}$

Figura 26 - Experimento com sedimentos com predominância da fração grossa coletados em Iguape, iota: pH com biota (a), sem biota (b), fosfato dissolvido com biota (c) e sem biota (d) considerando os valores do controle, da primeira e segunda acidificação.



Fonte: Autoria própria.

- Variação do Fosfato Dissolvido – sedimentos grossos (com e sem biota)

A concentração inicial de P dissolvido foi de $7,90 \mu\text{mol L}^{-1}$. **Com a presença dos organismos**, a variação no Controle foi de $7,90$ a $2,46 \mu\text{mol L}^{-1}$; na Acid-1 de $7,90$ a $2,17 \mu\text{mol L}^{-1}$; e na Acid-2 de $7,90$ a $1,82 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 26c). Ocorreu uma grande variação nos valores. **Sem a influência da biota**, a concentração inicial de P dissolvido partiu de $7,39 \mu\text{mol L}^{-1}$. A variação de concentração de P no Controle foi de $7,39$ a $4,73 \mu\text{mol L}^{-1}$; na Acid-1 de $7,39$ a $4,56 \mu\text{mol L}^{-1}$; e na Acid-2 de $7,39$ a $3,89 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 26d). Houve uma maior variação após 48h na acidificação 2.

A composição granulométrica nesse tratamento teve importante fração de areia (95%) sendo menor a fração de silte e argila ($\sim 4,4$ e $1,5 \%$, respectivamente). No caso do P_{total} $3,8 \text{ mg g}^{-1}$, P_{inorg} $3,12 \text{ mg g}^{-1}$ e P_{org} $0,69 \text{ mg g}^{-1}$, sendo esta última pouco representativa.

A maior concentração inicial de fosfato dissolvido foi registrada nesta região. Segundo Bianchi (2007), a salinidade é um fator importante para a regeneração de P em sedimentos, sendo as salinidades mais baixas responsáveis pela maior liberação deste nutriente, o que pode explicar a maior concentração de P nesta região, pois a salinidade registrada foi zero. Santschi (1995) também encontrou comportamento semelhante em um estudo feito na Baía de Galveston, onde, através de transecto estuarino, observou que as concentrações de ortofosfato na coluna d'água foram maiores em salinidades baixas e em temperaturas mais altas.

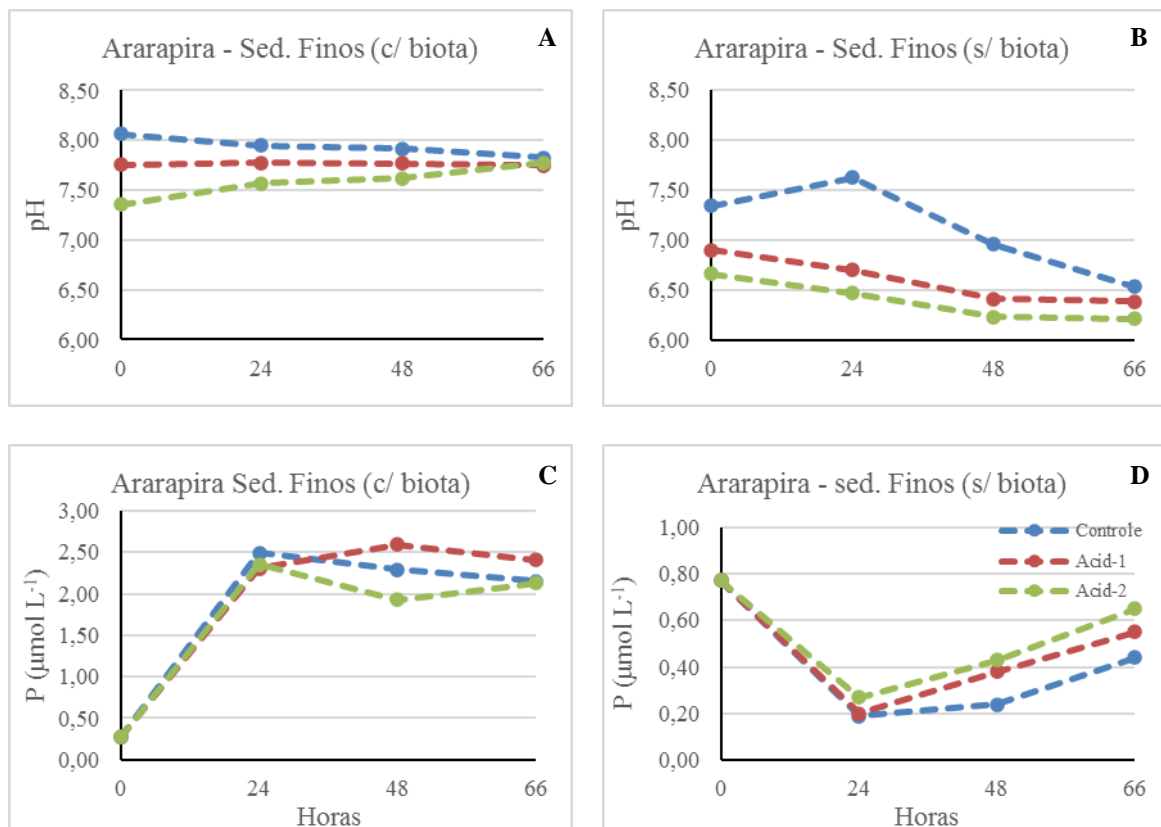
7.3 Experimento com sedimentos mais finos (com e sem biota)

7.3.1 Canal do Ararapira

- Variação do potencial hidrogeniônico – sedimentos finos (com e sem biota)

A variação de pH no tratamento com sedimentos finos está expressa na figura 27. Considerando a **presença da biota**, observou-se no Controle a variação de 8,06 a 7,83; na Acid-1 de 7,76 a 7,75; e na Acid-2 de 7,35 a 7,78 (Fig. 27a). Enquanto para os experimentos **sem a presença da biota** (Fig. 27b), a variação no Controle foi de 7,34 a 6,53; para a Acid-1 de 6,90 a 6,39; e para a Acid-2 de 6,66 a 6,21. **Com a biota**, a variação dos valores foi menor, mesmo observando-se uma diminuição geral no decorrer do experimento, atingindo-se um valor médio de 7,79, enquanto **sem a biota**, a ação tamponamento ocorreu em valores menores, mas os valores finais se aproximaram bastante, entre os grupos, chegando a um valor final em torno de 6,38. Sem a influência da biota bêntica,

Figura 27. Experimento com sedimentos com maior presença de fração fina coletados em Ararapira, pH: com biota (a), sem biota (b), fosfato dissolvido: com biota (c) e sem biota (d) considerando os valores do controle, da primeira acidificação e da segunda acidificação.



- Variação do Fosfato Dissolvido – sedimentos finos (com e sem biota)

As variações das concentrações de P no experimento **com a presença de biota** estão expressas figura 27c. A concentração inicial foi e $0,27 \mu\text{mol L}^{-1}$. A variação no Controle foi de $0,27$ a $2,16 \mu\text{mol L}^{-1}$; na Acid-1 foi de $0,27$ a $2,41 \mu\text{mol L}^{-1}$; e na Acid-2 foi de $0,27$ a $2,13 \mu\text{mol L}^{-1}$. Neste tratamento, houve aumento da concentração de P em relação ao valor inicial em todos os tratamentos, sendo até 24h os valores subiram de modo acentuado. No experimento **sem a presença da biota** (Fig. 27d), a concentração inicial de fosfato foi de $0,77 \mu\text{mol L}^{-1}$. A variação da concentração de P no Controle foi de $0,77$ a $0,44 \mu\text{mol L}^{-1}$; no tratamento Acid-1, os valores de concentração variaram de $0,77$ a $0,55 \mu\text{mol L}^{-1}$, no tratamento Acid-2, de $0,77$ a $0,65 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Fig. 27d). No final do experimento observou-se uma pequena diminuição da concentração em relação ao valor inicial em todos os tratamentos. Nesse caso, a absorção apresentou máximo em 24h, diminuindo com a acidificação. Pode-se observar que as variações nas concentrações de P dissolvido nos experimentos com a influência da biota foi bem maior do que nos experimentos sem a presença dela.

De um modo geral, com a biota, os valores de fosfato dissolvido aumentaram no 3 tratamento atingindo um valor próximo entre eles e em torno de $2,23 \mu\text{mol L}^{-1}$. Sem a influência da biota bêntica, os valores diminuiram acentuadamente nas primeira 24h, aumentando com o passar do tempo, nos três tratamentos, atingindo valores finais próximos média de $0,55 \mu\text{mol L}^{-1}$).

O P pode estar sendo liberado por bactérias aeróbias reductoras de Fe, liberando íon fosfato associado ao Fe.

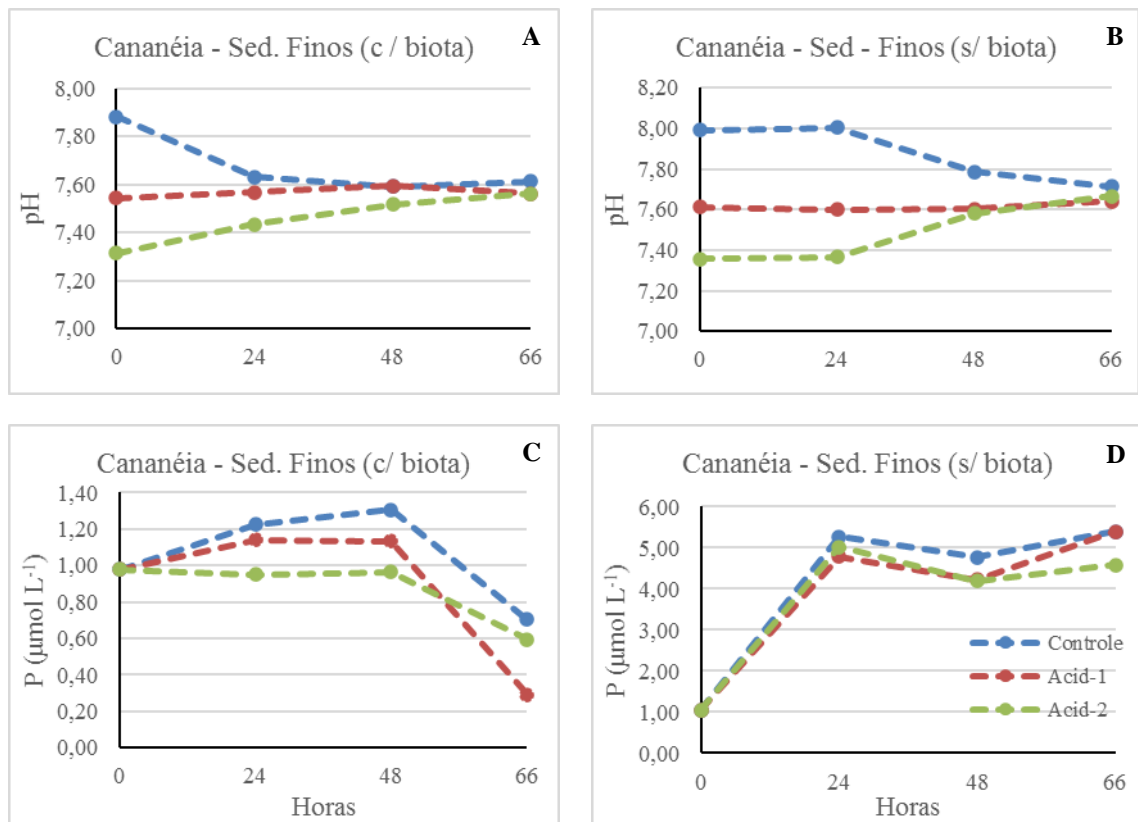
A adsorção excessiva de P por bactérias aeróbicas pode ser armazenada como polifosfatos; sob condições reductoras, essas reservas podem ser liberadas à medida que as bactérias se degradam rapidamente em condições anaeróbicas.

7.3.2 Cananéia

- Variação do potencial hidrogeniônico – sedimentos finos (com e sem biota)

Quanto aos valores de pH, a variação observada no **experimento com a presença de biota** (Fig. 28a), no Controle foi de 7,88 a 7,61; no Acid-1 de 7,54 a 7,56; e no Acid-2 de 7,31 a 7,56. **Sem a presença da biota** (Fig. 28b), a variação no Controle foi de 7,99 a 7,71; na Acid-1 de 7,61 a 7,64; e na Acid-2 de 7,36 a 7,67. Nos dois casos, a solução foi levada a um tamponamento com valores semelhantes de estabilização no final do experimento. Com a biota, o controle tem valores diminuídos até 24h enquanto nos acidificações iniciais, os valores aumentam, chegando a valores finais próximos e em torno de 7,63 (média).

Figura 28. Experimento com sedimentos com maior presença de fração fina coletados em Cananéia, pH: com biota (a), sem biota (b), fosfato dissolvido: com biota (c) e sem biota (d) considerando os valores do controle, da primeira acidificação e da segunda acidificação.



Fonte: A autoria própria.

- Variação do Fosfato Dissolvido – sedimentos finos (com e sem biota)

As variações dos teores de P nos sedimentos finos, considerando a **presença da biota**, estão representadas na figura (Fig. 28c). A concentração inicial de P dissolvido foi de 0,98 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A variação de P no Controle foi de 0,98 a 0,70 $\mu\text{mol L}^{-1}$; na Acid-1 de 0,98 a 0,29 $\mu\text{mol L}^{-1}$; e na Acid-2 de 0,98 a 0,59 $\mu\text{mol L}^{-1}$. No caso do tratamento sem **a presença da biota b** (Fig. 28d), a concentração inicial de P dissolvido foi de 1,05 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A variação de P foi de 1,05 a 5,39 $\mu\text{mol L}^{-1}$ no Controle; de 1,05 a 5,40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na Acid-1; e de 1,05 a 4,58 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na Acid-2.

De um modo geral, considerando presença da biota, os valores tiveram uma queda após as 48h nos três tratamentos, com maior queda no processo Acid-1. No caso do tratamento sem a biota, a reação inicial (24h) foi de aumento da concentração de fosfato, mas após isso, os valores se aproximaram nos três tratamentos, ficando em torno de 5,12 $\mu\text{mol L}^{-1}$, sendo um valor bastante alto.

Alguns estudos sugerem que processos abióticos, como a sorção de sedimentos, são um fator importante na retenção de P (FOX *et al.*, 1989; HOUSE e WARWICK, 1999). Mas, processos bióticos também são influenciadores nesta retenção (CHAMBERS E PREPAS, 1994; HOUSE e DENISON, 1998). Segundo Haggard *et al.* (2004), os sedimentos bentônicos desempenham importante papel na retenção e liberação de P.

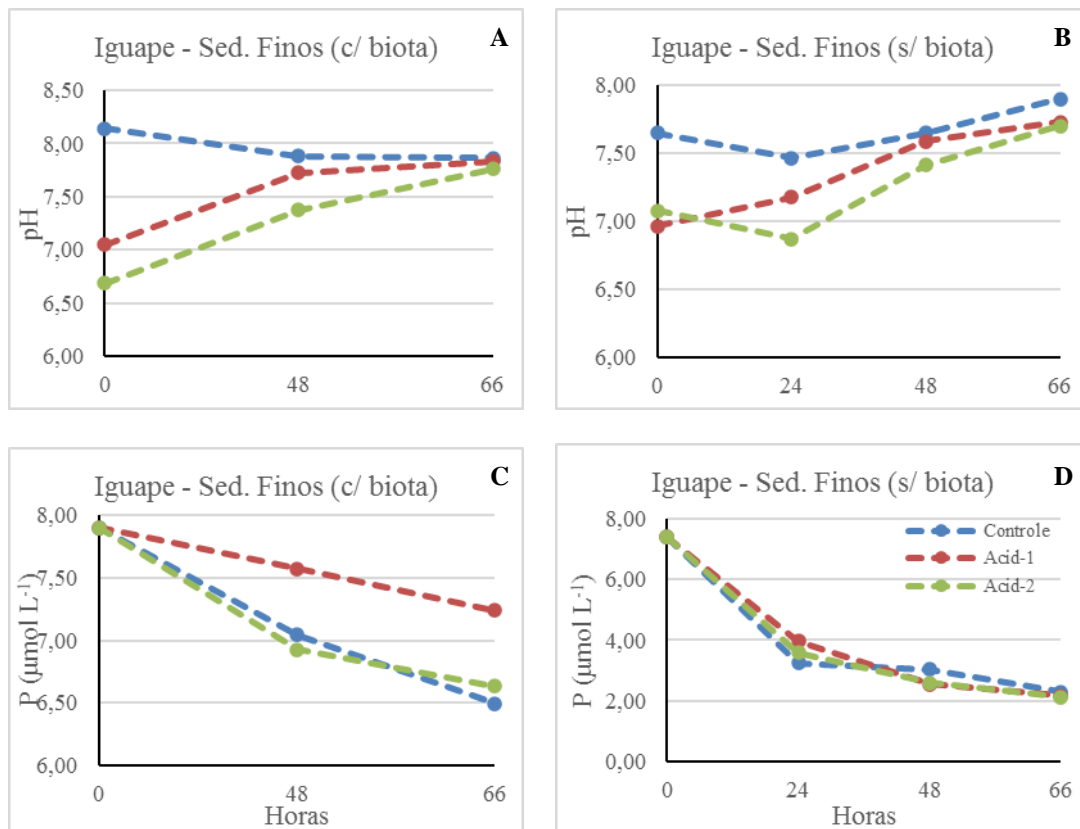
7.3.3 Iguape

- Variação do potencial hidrogeniônico – sedimentos finos (com e sem biota)

A variação de pH no experimento com sedimentos finos **com a presença de biota** (Fig. 29^a) apresentou uma variação no Controle de 8,14 a 7,86; na Acid-1 foi de 7,05 a 7,83; e na Acid-2 de 6,69 a 7,76. **Sem a presença de biota** (Fig. 29^b) a variação foi de 7,65 a 7,89 no Controle; de 6,96 a 7,72 na Acid-1; e 7,08 a 7,69 na Acid-2. Com a presença da biota, após 48 h, os valores dos 3 tratamentos se aproximaram, com uma diminuição no valor do controle e sendo que no final do experimento os valores estiveram em torno de 7,82. No caso de **sedimento sem biota**, os valores também se aproximaram após 24h, porém, o controle

aumentos seus valores durante o experimento. Os valores finais se aproximaram, com uma média de 7,77.

Figura 29. Experimento com sedimentos com maior presença de fração fina coletados em Iguape, pH: com biota (a), sem biota (b), fosfato dissolvido: com biota (c) e sem biota (d) considerando os valores do controle. da primeira e segunda acidificação.



													4 h						
Cont. Grosso	0,28	0,14	0,00	0,10	1,08	1,02	-0,12	0,47	-0,74	1,52	6,93	9,83	x	4,77	-14,29	-1,44	9,18	-6,99	
Acid-1	0,25	0,21	0,06	0,04	0,20	0,45	-0,12	-0,81	-0,96	1,56	4,66	8,14	x	-10,28	-15,06	-1,35	-5,38	-7,43	
Acid-2	0,27	0,22	0,08	-0,05	0,09	0,45	-0,12	-0,93	-0,91	1,23	4,04	7,38	x	-10,24	-15,97	-1,62	-9,83	-9,19	
Cont. Fino	2,13	3,87	4,96	-0,55	-1,01	-0,86	0,24	0,63	-0,72	4,03	7,13	11,43	x	-1,64	-3,69	-3,97	-8,31	-13,38	
Acid-1	1,95	4,45	5,63	-0,55	-0,74	-0,58	0,16	0,30	-1,80	3,57	6,07	11,44	x	-0,62	-1,73	-3,27	-9,23	-13,74	
Acid-2	1,99	3,17	4,89	-0,48	-0,66	-0,31	-0,02	-0,03	-1,01	3,80	6,01	9,29	x	-1,86	-3,32	-3,63	-9,16	-13,82	

- Em Iguape com biota não foi tomada amostra após 24h por motivos técnicos.

No canal do Ararapira, com a presença da biota bêntica, os fluxos foram predominantemente de liberação de fosfato, sobretudo dos sedimentos finos com a primeira acidificação. Comportamento completamente diferenciado daquele do sedimento fino sem a biota, o qual passou a ser negativo e também mais intenso na primeira acidificação, porém menor que no controle. Isso mostrou a participação da biota bêntica na manutenção da biodisponibilidade de Pinorg. dissolvido na coluna dá água.

No caso de Cananéia, os sedimentos grossos e finos sem a biota, apresentam maior capacidade para a liberação de fosfato dissolvido, mesma tendência do controle, mesmo em situações de acidificação. No caso dos sedimentos grossos com biota, a unanimidade foi na absorção com as acidificações.

Em Iguape, a tendência é absorver sempre, tanto no grosso como no fino, com e sem biota, sendo o único resultado diferente no controle 48h. Os valores de fluxo com o tempo em sedimentos grossos com a biota e finos sem a biota no final do experimento bastante altos, exceto 48h no controle de grossos com e sem biota, cuja tendência é de liberação.

Em Iguape, deve-se considerara que a água é doce e a biota presente deve ser diferenciada das demais regiões, ficando evidente a tendência de liberação assim como observado por Coelho (2011) em experimentos in situ com o uso de campânulas feitos na região de Iguape.

Desta forma, a variação na granulometria e a participação da biota nos processos biogeoquímicos ficaram evidentes, bem como a capacidade de recuperar valores de pH nos sistemas, de modo diferenciados segundo a diferença de capacidade de tamponamento da água salgada, salobra e doce, além da ação do tempo e considerando também a descontinuidade do evento de acidificação, permitindo que o ambiente busque um restabelecimento, considerando sua capacidade resiliente.

8 CONCLUSÃO

- Os setores norte e sul continuam apresentando diferenças entre si quanto às propriedades hidrológicas e hidroquímicas. Ao norte, esta diferença se dá devido à influência do Rio Ribeira de Iguape e no extremo sul, (Canal de Ararapira), há interferência erosiva devido ao rompimento da Barra Nova. Os valores das formas de fósforo evidenciam essa diferença, com os valores mais altos observados no norte, reforçando a influência antrópica neste setor. O gradiente de salinidade e os diferentes tipos de sedimento também são fatores chave para as diferenças entre os parâmetros ao longo do canal estuarino.

- O fósforo inorgânico dissolvido (PID) mostrou-se uma boa ferramenta para avaliar as diferenças entre condições naturais e regiões sob influência antrópica. Já o fósforo orgânico dissolvido (POD), por sua vez, pôde contribuir na avaliação do metabolismo do sistema, sendo o conjunto importante na avaliação de diferentes setores, de distribuição e de variações sazonais neste e em outro trabalhos.

- O sedimento neste sistema é distribuído em mosaicos, assim o comportamento dos sedimentos de diferentes setores com as propriedades da água e com a disponibilidade de P dissolvido são diferentes, de modo que diante de um evento de abaixamento de pH, as respostas dos diferentes setores serão diferenciadas e a presença da biota desempenhará um papel importante nesse comportamento.

- De modo geral, em um evento de abaixamento de pH, a capacidade de resiliência dos sistemas, considerando a salinidade da água, a granulometria e a presença ou não de biota, mostram uma tendência ao tamponamento, considerando eventos únicos e descontínuos e um abaixamento de até 20% do valor inicial do pH, condições essas aqui estudadas.

- O acompanhamento e o estudo do ciclo biogeoquímico do P mostra ser uma importante ferramenta ao monitoramento de gestão ambiental em sistemas estuarinos e estuarinos-lagunares.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, V. M. C. **Variação espacial e temporal das características bioquímicas do fósforo e do chumbo e transporte das propriedades no Sistema Estuarino Santos/São Vicente e na porção sul do Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia-Iguape (São Paulo)**. Tese de Doutorado, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

ALLANSON, B.R. & WINTER, D. **Chemistry**. In: ALLANSON B.R., BAIRD D. (Eds.), *Estuaries of South Africa*, pp. 53-89, 1999.

AMINOT, A. & CHAUSSEPIED, M. **Manuel des analyses chimiques en milieu marin**. Brest, E: C.N.E.X.O., 1983. 395 p.

AMINOT, A. & KEROUEL, R. Automatic-determination of urea in sea-water – A sensible method using diacetylmonoxime. **Can. J. Fish. Aquat. Sci.**, v. 39, n. 1, p 174-183, 1982.

ARMSTRONG, F. A. L.; WILLIAMS, P. M. & STRICKLAND, J. D. H. Photooxidation of organic matter in sea water by ultra-violet radiation, analytical and other applications, **Nature**, v. 211, p 481-483, 1966.

ASPILA, K. I.; AGEMIAN, A. S. & CHAU, Y.. **A semi-automatic method for determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments**. *Analyst*, 101: 187-197, 1976.

BARCELLOS, R. L. **Distribuição da matéria orgânica sedimentar e o processo sedimentar atual no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (SP)**. Tese de Doutorado, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

BASTOS, A. T. C.C. **Estudo do ciclo biogeoquímico do silício em diferentes sistemas marinhos como ferramenta para identificação de alterações ambientais de origem natural e/ou antrópica**. Dissertação de mestrado, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 2014.

BATURIN, G. N. **Phosphorus cycle in the ocean**. Lithology and Mineral Resources. Translated from *Litologiya I Poleznye Iskopaemye*, v. 38, n 2, p. 101-119, 2003

BENITEZ-NELSON, C. R. The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems. **Earth Sci. Ver.**, v. 51, p 109–135, 2000.

BERBEL, G. B. B. **Distribuição especial das especiações de fósforo sedimentar, e suas relações com as componentes da matéria orgânica nas plataformas sudeste e região Antártica e sua interação com a água adjacente de fundo no Sistema Estuarino de Santos – São Vicente e na porção sul do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (Estado de São Paulo)**. Tese. (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica), Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

BERBEL, G. B.B.; FAVARO, D. I.T.; BRAGA, E S. Impact of harbour, industry and sewage on the phosphorus geochemistry of a subtropical estuary in Brazil. **Marine Pollution Bulletin.** , v. 93, p. 44-52, 2015.

BIANCHI, T. S. **Biogeochemistry of estuaries**. Oxford: Oxford University Press, 2007. 706 p.

BORGES, A. de C. **Dinâmica do fósforo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação da vegetação**. Dissertação de mestrado - Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006, 152 p.

BOSQUILHA, G. E. & BRAGA, E. S. Estudo da distribuição de Surfactantes e de polifosfatos no Sistema estuarino de Santos/ São Vicente e avaliação de suas metodologias. In: I SIMPÓSIO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA, São Paulo, 2002.

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

BRAGA, E. S. **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. 1997a.

BRAGA, E. S. **Determinação automática de nitrito**. In: WAGENER, A.R.L. & CARREIRA, R. Métodos analíticos de referência em Oceanografia Química. Rio de Janeiro, MMA/SMA. Cap. 7, p. 31-35. 1997b.

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

BRAGA, E. S. Total dissolved nitrogen and phosphorus determination in coastal South Atlantic water based on UV oxidation method. **American Journal of Sciences and Engineering Research** E-ISSN-703X, v. 3, n. 6, p. 60-66., 2020.

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

BRANDINI, F.P. & FERNANDES, L.F. Microalgae of the continental shelf off Paraná State, southeastern Brazil: a review of studies, **Rev. Bras. oceanogr.**, v. 44, n 1, p. 69-80, 1966.

BRANDINI, F.P. & FERNANDES, L.F. Microalgae of the continental shelf off Paraná state, southeastern Brazil: a review of studies. **Rev. Bras. Oceanogr.** V. 44, n 1, p. 69-80, 1996.

BROECKER, W. S. & PENG, T. H. Tracers in The Sea. Eldigio Press, New York, 1982, p 1-690.

BROECKER, W.S.; CLARK, E. Ratio of coccolith CaCO₃ to foraminifera CaCO₃ in late Holocene deep sea sediments. **Paleoceanography**, 24(3), 2009.

CAI, W.; WANG, Y. & HODOSON, R. E., Acid-base properties of dissolved organic matter in the estuarine waters of Georgia, USA. **Geochim. Cosmochim. Acta.** n 62, p. 473-483, 1998.

CALDEIRA, K. & WICKETT, M. E. Anthropogenic carbon and ocean pH, **Nature**, v. 425, p. 365-365, 2003.

CARVAHO, V. C. & RIZZO, H. **A zona costeira brasileira – subsídios para uma avaliação ambiental**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da

Amazônia Legal- MMA, Secretaria de Coordenação de Assuntos de Meio Ambiente- SCA., 1994, 211p.

CETESB, 2007. Relatório da qualidade das águas litorâneas no Estado de São Paulo. Balneário das praias, 2006. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso julho de 2021.

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

CHIOZZINI, V. G. **Estudo da abundância, proveniência e padrões de distribuição elementar em sedimentos da superfície e perfiz sedimentares no complex estuarinolagunar de Cananéia-Iguape, São Paulo – Brasil, com ênfase aos elementos terras raras e seu significado Ambiental**. Tese de Doutorado, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 2017

CIIAGRO – Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas. Disponível em <http://www.ciiagro.sp.gov.br/> . Acessado em 23 maio. 2021.

CLARK, R.B. **Marine Pollution**. Oxford University Press, USA., 2001, 248 p.

DICKSON, A. G. The measurement of sea water pH. **Marine Chemistry**, v. 44, p.131-142, 1993.

DICKSON, A. G., SABINE C. L. & CHRISTIAN J. R. **Guide to best practices for ocean CO₂ measurements**. PICES. Special Publication, v. 3, p. 1-191., 2007.

ESCHRIQUE, S. A. **Estudo do balanço biogeoquímico dos nutrientes dissolvidos principais como indicador da influência antrópica em sistemas estuarinos do nordeste e sudeste do Brasil**. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica), Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008

FITZSIMONS, M.F.; LOHAN, M.F.; TAPPIN, A.D.; MILLWARD, G.E. The Role of Suspended Particles. Estuarine and Coastal Biogeochemistry. **Treatise on Estuarine and Coastal Science**, p. 71-114., 2011.

FOFONOFF, N.P. & MILLARD, R.C. Algorithms for computation of fundamental properties of seawater. **Unesco Technical Papers in Marine Science**, 44, 53 pp., 1983.

- FOLK, R.L. & WARD, W.C. Brazos river bar: a study in the significations of grain size parameter. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 27, n 1, p. 3-26., 1957.
- FÖLLMI K.B. The Phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. **Earth Science Reviews**, v. 40, p. 55-124, 1996.
- FOX, I., M. A. MALATI, and R. PERRY. The adsorption and release of phosphate from sediments of a river receiving sewage effluent. **Water Res.** 23: 725–732, 1989.
- FROELICH, P.N. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism. **Limnol. Oceanogr.**, v. 33, p. 649-668, 1988.
- GEOBRÁS. Complexo do Vale Grande – Mar Pequeno- Rio Ribeira do Iguape. Relatório para o serviço do Vale do Ribeira- DAEE.São Paulo, 1966.
- GRASSHOFF, K., EHRHARDT, M. & KREMLING, K. **Methods of Seawater Analysis**, 2nd edn. Verlag Chemie, Weinheim, 1983, 419 pp.
- HAGGARD, BRIAN & EKKA, SUJIT & MATLOCK, MARTY & CHAUBEY, INDRAJEET. Phosphate Equilibrium Between Stream Sediments and Water: Potential Effect of Chemical Amendments. **Transactions of the ASEA**. 47. 10.13031/2013.16584. 2004.
- HAYTSMANN, A. M.S. Estudo da hidrodinâmica e do aporte terrígeno proveniente do rio Ribeira de Iguape e sua influência no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP) com o uso da modelagem e indicadores biogeoquímicos. Dissertação de Mestrado, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.
- HOUSE, W. A., and M. S. WARWICK. Interactions of phosphorus with sediments in the River Swale, Yorkshire, U.K. **Hydrological Processes** 13: 1103–1115. 1999
- INGRAM, R. L. **Sieve analysis**. In: CARVER, R. E. (ed.) *Procedures in Sedimentary Petrology*. New York, Wiley Interscience. p:49-67, 1971
- INMET. Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em <http://www.inmet.gov.br>. Acesso em 22 mar. 2020.

JIN, X.; HE, Y.; KIRUMBA, G.; HASSAN, Y.; LI, J. Phosphorus fractions and phosphate sorption-release characteristics of the sediment in the Yangtze River estuary reservoir, **Ecological Engineering**, V. 55, P. 62-66, 2013.

KENNISH, M.J. **Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects**. Boca Raton, USA: CRC Press, 1992, 494 p.

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

LORENZEN, C.J. Determination of Chlorophyll and Pheopigments: Spectrophotometric Equations. **Limnology and Oceanography**, v. 12, p. 343-346, 1967.

MALUF, J. J. **Estudo dos metais traço (zinco, cádmio e chumbo) em duas regiões do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP) sob diferentes pressões antrópicas**. Dissertação de Mestrado, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 125p., 2009.

MCDOWELL, D.M & O'CONNOR, B.A. **Hydraulic behavior of estuaries**. Civil engng. hydraul. Series, MacMil- lan, London, 1977, p. 292.

MENDONÇA, J. T.; MACHADO, I. C. Mangrove oyster (*Crassostrea* sp.) extractivism in Cananéia estuary (São Paulo, Brasil) from 1999 to 2006: c apture and management evaluation. **Brazilian Journal of Biology**, São Carlos, v. 70, n. 1, p. 65-73, 2010

MENG, J.; ZHIGANG, Y.; QINGZHEN, Y.; BIANCHI, T. S.; ZHAO, A. P. B.; PAN, H. Peng Yao. Distribution, mixing behavior, and transformation of dissolved inorganic phosphorus and suspended particulate phosphorus along a salinity gradient in the Changjiang Estuary, **Marine Chemistry**, V.168, P. 124-134, 2015.

MIRANDA L.B.; CASTRO B.M. & KJERFVE B. **Princípios de oceanografia física de estuários**. EDUSP, São Paulo, 2002, 414 p.

MIRANDA, L.B.; CASTRO, B.M.; KJERFVE, B. **Princípios de Oceanografia Física de Estuários**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2 eds., 2012.

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

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

MOORE J.W. & RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in Natural Waters, applied monitoring and impact assessment**, Springer New York, 1984.

MORTIMER, C. H. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes, t and 2. *Ecology*, v. 29, p. 280-329, 1941.

ORR, J., FABRY, V., AUMONT, O. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature*, v. 437, p. 681–686, 2005.

PENG, J.; WANG, B.; SONG, Y.; PENG, Y.; LIU, Z. Adsorption and release of phosphorus in the surface sediment of a wastewater stabilization pond. *Ecol. Eng.* 31, 92–97, 2007.

PEREIRA, O.M.; MACHADO, I.C.; HENRIQUES, M.B.; GALVÃO, M.S.N.; BASTOS, A.A. Avaliação do estoque da ostra *Crassostrea brasiliana* no manguezal da região estuarino-lagunar de Cananéia (25°S; 48°W). *B. Inst. Pesca, São Paulo*, 26(1), p. 49-62, 2000.

PISETTA, M.; BAECellos, R. L.; FURTADO, V. V. Circulação de material em suspensão no Mar Pequeno - Sistema Cananéia-Iguape. Simpósio Brasileiro de Oceanografia. Instituto de Oceanografia, Universidade de São Paulo, 2011.

PONZI, V. R. A. **Sedimentação marinha**. In BAPTISTA NETO, JA, PONZI, VR A., SICHEL, SE Introdução à Geologia Marinha. Rio de Janeiro: *Interciência*, p. 219-241, 2004

POOLE, H. H. & ATKINS, W. R. G. Photoelectric measurements of submarine illumination throughout the year. *j. mar. biol. ass. Uk*, v. 16, p. 297-324, 1929.

POULTON, A. J.; ADEY, T. R.; BALCH, W. M.; HOLLIGAN, P. M. Relating coccolithophore calcification rates to phytoplankton community dynamics: Regional

differences and implications for carbon export, **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, V. 54, Issues 5–7, P. 538-557, 2007.

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

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

SABINE, C. L.; FEELY, R. A.; GRUBER, N.; KEY, R. M., LEE, K.; BULLISTER, J. L. The oceanic sink for CO₂. **Science**, v. 305, p. 367-371, 2004.

SAITO, R. T.; FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G. ; CUNHA, I. I. L. . Geochronologies of sediments in the Cananéia- Iguape Estuary and in southern continental shelf of São Paulo State, Brazil.. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (Print)*, Budapest, v. 250, n.1, p. 109-115, 2001.

SALOMONS & FOSTNER, U. **Metal in the Hydrocycle**. Springer-Verlag. Berlin, 1984, 340p.

SANTSCHI, P. Seasonality in nutrient concentrations in Galveston Bay. **Marine Environmental Research - MAR ENVIRON RES**, V. 40, P. 337-362, 1995.

SARAIVA, E. S. B. G. **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**. Livre-Docência. Tese, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 2002, 133p.

SCHINDLER, D.W. The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. **Royal Society B: Biological sciences**, v.279, n.1746, p.4322-4333, 2012.

SCHINDLER, D.W. The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. **Proceedings of the Royal Society**, v. 279, p. 4322-4333, 2012.

SCIGLIANO, B. F. **Estudo do Equilíbrio Biogeoquímico das Formas de Fósforo Considerando sua Distribuição, Partição e Comportamento ao longo do Complexo**

Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (SP). São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016, 118 p.

SOETAERT, k.; HOFMANN, A. F.; MIDDELBURG, J. J.; MEYSMAN, F. J. R.; Jim GREENWOOD, J.; Reprint of “The effect of biogeochemical processes on pH”, **Marine Chemistry**, V. 106, Issues 1–2, P. 380-401, 2007.

SØNDERGAARD, MARTIN & JENSEN, JENS & JEPPESEN, Erik. Role of Sediment and Internal Loading of Phosphorus in Shallow Lakes. **Hydrobiologia**. 506-509, 2003.

SOUSA, P. H. G. de O. **Vulnerabilidade à erosão costeira no litoral de São Paulo: interação entre processos costeiros e atividades antrópicas.** Tese (Doutorado), Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2013, 170p.

STIRLING, H. P. & WORMALD, A. P. Phosphate/sediment interaction in Tolo and Long Harbours, ttong Kong and its role in estuarine phosphorus availability. **Estuarine and Coastal Marine Science**, v. 5, p. 63 1-642, 1977.

STRICKLAND, J.D.H. AND PARSONS, T.R. **A practical handbook of seawater analysis.** Journal of the Fisheries Research Board of Canada., Ottawa, 1968, 311 p.

SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia.** São Paulo, Edgard Blücher/ EDUSP, 1973, 317p.

TANG, Qiang et al. Farmer’s sustainable strategies for soil conservation on sloping arable lands in the upper Yangtze river basin, China. **Sustainability**, v. 6, n. 8, p. 4795-4806, 2014

TESSLER, M. G. Sedimentação atual na região lagunar de Cananéia - Iguape, estado de São Paulo Cananéia (SP). Dissertação de Mestrado, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1982.

TESSLER, M. G.; SOUZA, L. A. P. Dinâmica sedimentar e feições sedimentares identificadas na superfície de fundo do Sistema Cananéia-Iguape, SP. *Revista Brasileira de Oceanografia*, São Paulo, v. 46, n.1, p. 69-83, 1998.

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

WAKAMATSU T. **A ostra de Cananéia e seu cultivo** São Paulo, Superintendência de Desenvolvimento do Litoral Paulista - SUDELPA, Instituto Oceanográfico, 1973.

WINDOM, H.L. Contamination of the marine environment from land-based sources. **Marine Pollution Bulletin**. 25. 32-36, 1992.

WINKLER, L. W. Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. Ber. **Dtsche. Chem. Ges.**, v. 21, p. 2843–2855, 1888.

XIAO, W. J.; SONG, C. L.; CAO, X. Y.; ZHOU, Y. Y. Effects of air-drying on phosphorus sorption in shallow lake sediment, China. 2012.

ZAGATO, P. A. **O uso de substâncias de referência no controle de qualidade de ensaios ecotoxicológicos**. In: ZAGATO, P. A.; BERTOLETTI, E. *Ecotoxicologia Aquática*. São Carlos: Rima, 2006, p. 185-197.

ZAKAZAKI, N. C. estudo da variabilidade sazonal das concentrações de elementos traço (As, Cd, Co, Cr, Pb e Zn) nos sedimentos considerando as condições biogeoquímicas adjacente em dois canais estuarinos do estado de São Paulo sob diferentes graus de influência antrópica. Dissertação de Mestrado, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

ZHANG, W.F., LIU, X.P., CHENG, H.F., ZENG, E.Y., HU, Y.A. Heavy metal pollution in sediments of a typical mariculture zone in South China. **Mar. Pollut. Bull.** 2012.