

BRUNO OTERO SUTTI

**Estudo biogeoquímico dos nutrientes principais (N, P e Si) e sua relação
com o carbono em dois estuários do Estado de São Paulo com distintos
níveis de intervenção antrópica**

São Paulo

2022

BRUNO OTERO SUTTI

Estudo biogeoquímico dos nutrientes principais (N, P e Si) e sua relação com o carbono em dois estuários do Estado de São Paulo com distintos níveis de intervenção antrópica

Versão Corrigida

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

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

São Paulo

2022

SUTTI, Bruno O. **Estudo biogeoquímico dos nutrientes principais (N, P e Si) e sua relação com o carbono em dois estuários do Estado de São Paulo com distintos níveis de intervenção antrópica.** Tese (Doutorado) apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Aprovado em: ___/___/_____.

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição _____
Presidente Assinatura _____

Prof. Dr. _____ Instituição _____
Conceito _____ Assinatura _____

Prof. Dr. _____ Instituição _____
Conceito _____ Assinatura _____

Prof. Dr. _____ Instituição _____
Conceito _____ Assinatura _____

Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos e sobrinhos que sempre estiveram ao meu lado e me apoiaram em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

À professora Dra Elisabete de Santis Braga (Bete) pela orientação, todo ensinamento em pesquisas oceanográficas, pelas oportunidades de intercâmbio e estudos no exterior, bem como no planejamento e elaboração de diversos trabalhos. E principalmente por toda dedicação e companheirismo nos mais variados ambientes de trabalho, contribuindo assim para meu crescimento profissional e pessoal.

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

Agradeço o apoio dos projetos FEBIOGEOQUIM (CNPq 478890/2011-7), HUME/FEBIOGEOQUIM (CNPq-310624/2019-9) no âmbito dos quais os dados foram obtidos.

Ao amigo Dr. Vitor Chiozzini pelo companheirismo, ensinamentos no laboratório e colaboração em diversos trabalhos.

Aos meus amigos oceanógrafos, Bruno (Kbeça) e Henrique (Telê), pela parceria, lealdade e por torna o ambiente de trabalho divertidíssimo.

Aos meus amigos mestres: Nixon (de Festa), Luanny e Bia pela grande parceria nos trabalhos de Lab.

Às amigas doutoras, Gláucia Berbel e Paula Carpinteiro, pelos ensinamentos e colaboração em trabalhos.

Ao professor Christian Millo pelo apoio junto ao projeto FAPESP 2018/08738-2.

Aos funcionários da Base de Cananéia pela dedicação e companheirismo no trabalho de campo, e principalmente pelos ensinamentos de vida.

À minha namorada, Thaís Stersi, pelo companheirismo e paciência nesses últimos anos que estive no doutorado.

“Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, elas são a abertura para achar as que estão certas”.

(Carl Sagan)

“A maior riqueza a ser obtida dos Oceanos, não são minerais nem óleo, não são peixes nem água, mas a oportunidade de estudar esta nova dimensão”

(Daniel Behrman)

RESUMO

SUTTI, Bruno O. **Estudo biogeoquímico dos nutrientes principais (N, P e Si) e sua relação com o carbono em dois estuários do Estado de São Paulo com distintos níveis de intervenção antrópica.** 2022. 280 f. Tese (Doutorado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Medidas que reduzem cargas antrópicas de nutrientes em estuários têm sido avaliadas como alternativas essenciais à mitigação das mudanças climáticas, uma vez que processos de eutrofização tendem a modificar a biogeoquímica da coluna d'água e desequilibrar a dinâmica do carbono na interface ar-água-sedimento. Para melhor entender essas relações biogeoquímicas, o presente estudo adquiriu dados (inverno/2018 e verão/2019) de dois estuários com distintos níveis de intervenção antrópica, o Sistema Estuarino Canal de Bertioiga (SECB) (mais urbanizado) e o Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) (áreas pristinas). Uma Armadilha de Sedimentos foi utilizada para avaliar fluxos de partículas e de pigmentos fotossintéticos a partir da zona eufótica. Dados de nutrientes, pigmentos fotossintéticos e do sistema carbonato foram obtidos a partir de amostras de água. Comparado ao inverno/2018, o período de amostragem do verão/2019 apresentou maiores volumes de chuvas e salinidades consideravelmente mais baixas, indicando que os sistemas estuarinos foram dirigidos por maiores drenagens fluviais no verão. Somado a isso, as razões C:N evidenciaram maior importância de matéria orgânica autóctone no inverno/2018 ($\approx 7,0$) e de alóctone no verão/2019 ($\approx 22,0$). Na região norte do CELCI, a desembocadura do Valo Grande apresentou marcantes concentrações de silicato ($\approx 200\mu\text{M}$) e nitrato ($\approx 20\mu\text{M}$), onde elevados fluxos de Feopigmentos e Clorofila-c evidenciaram a contribuição de espécies oportunistas de diatomáceas no afundamento do carbono. Já no Mar de Cananéia (região sul), os elevados fluxos de partículas inorgânicas ($\approx 900 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) e de Clorofila-a ($\approx 77 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) em meio a elevadas razões Si:P (≈ 30) evidenciaram marcante contribuição de sílica biogênica nas taxas de sedimentação. O Rio Batatais (área de manguezal) apresentou o mais elevado fluxo de partículas orgânicas ($\approx 550 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). O Canal do Arapira (CA) apresentou os mais baixos índices tróficos que refletiram em baixas pCO_2 ($\approx 350\mu\text{atm}$) e predominância de entrada ($-8,0 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) do CO_2 . Além disso, as condições oligotróficas da área central do CA demonstrou influenciar nos baixos fluxos de partículas orgânicas ($< 25 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Os setores do SECB apresentaram os mais elevados níveis de eutrofização, principalmente na área central do Canal de Bertioiga (CB), onde consideráveis concentrações de amônio ($20\text{-}37\mu\text{M}$) evidenciaram a entrada de esgotos. Nesta área, as baixas razões Si:N

($\approx 1,1$) indicaram predominância de flagelados, onde os fluxos de partículas orgânicas apresentaram-se relativamente baixos ($20-50 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Por um lado, a área central do CB observada no inverno/2018 atuou com níveis de eutrofização e pCO_2 ($650 \mu\text{atm}$) mais baixos, porém com emissões de CO_2 ($+12,0 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) mais elevadas. Por outro lado, a área central do CB observada no verão/2019 atuou com níveis de eutrofização e pCO_2 ($\approx 1700 \mu\text{atm}$) mais elevados, porém com emissões mais baixas ($+2,2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Esses achados indicaram que após o período chuvoso, os níveis aumentados de eutrofização e de pCO_2 não desencadearam emissões de CO_2 , mas sim a acidificação ($\Omega_{\text{Ar/Ca}}=0,1$) da coluna d'água. Por fim, os resultados evidenciaram que níveis avançados de eutrofização, ao reduzirem a presença de diatomáceas, podem reduzir o afundamento do carbono e acidificar a coluna d'água pelo excesso de CO_2 .

Palavras-chave: Estuários Subtropicais. Eutrofização. Afundamento de Partículas. Sistema Carbonato. Influência Antrópica.

ABSTRACT

SUTTI, Bruno O. **Biogeochemical study of the main nutrients (N, P and Si) and their relationship with the carbon in two estuaries of São Paulo state with different levels of anthropic pressure.** 2022. 280 f. Doctoral Thesis (PhD) – Oceanographic Institute, University of São Paulo, São Paulo, 2022.

In estuaries, the measures that reduce anthropogenic nutrient loads have been evaluated as essential alternatives to climate change mitigation, since eutrophication processes tend to modify the biogeochemistry of the water column and unbalance the carbon dynamics at the air-water-sediment interface. To better understand these biogeochemical relationships, the present study obtained data (winter/2018 and summer/2019) from two estuaries with different levels of human intervention, the Bertioga Channel - Estuarine System (SECB) (more urbanized) and the Cananéia-Iguape Estuarine-Lagunar Complex (CELCI) (pristine areas). A Sediment Trap was used to assess flows of particles and photosynthetic pigments from the euphotic zone. Data on nutrients, photosynthetic pigments and the carbonate system were obtained from water samples. In relation to winter/2018, the summer/2019 sampling period showed higher volumes of rainfall and considerably lower values of salinity, indicating that estuarine systems were driven by greater river drainage in summer. In addition, the C:N ratios showed greater importance of autochthonous organic matter in winter/2018 (≈ 7.0) and of allochthonous organic matter in summer/2019 (≈ 22.0). In the northern region of the CELCI, the mouth of the Valo Grande presented significant concentrations of silicate ($\approx 200\mu\text{M}$) and nitrate ($\approx 20\mu\text{M}$), where high fluxes of Pheopigments and Chlorophyll-c evidenced the contribution of opportunistic diatom species in the sinking of carbon. In the Cananéia Sea (southern region), the high fluxes of inorganic particles ($\approx 900 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) and Chlorophyll-a ($\approx 77 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) amid high Si:P (≈ 30) showed a marked contribution of biogenic silica to sedimentation rates. The Batatais River (mangrove area) had the highest flow of organic particles ($\approx 550 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). The Ararapira Channel (CA) presented the lowest trophic indices that reflected in low values of pCO_2 ($350\mu\text{atm}$) and predominance of CO_2 input ($-8.0 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). In addition, the oligotrophic conditions in the central area of the CA demonstrated to influence the low fluxes of organic particles ($< 25 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). The SECB sectors showed the highest levels of eutrophication, mainly in the central area of the Bertioga Channel (CB), where significant concentrations of ammonium ($20\text{-}37\mu\text{M}$) showed the entry of sewage. In this area, the low Si:N (≈ 1.1) ratios indicated a predominance of flagellates, where the fluxes of organic particles were relatively low ($20\text{-}50 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). On the one hand, the central area

of the CB observed in winter/2018 had lower eutrophication levels and pCO₂ values (650μatm), but with higher CO₂ emissions (+12.0 mmol m⁻² d⁻¹). On the other hand, the central area of the CB observed in the summer/2019 had higher eutrophication levels and pCO₂ values (1700μatm), but with lower emissions (+2.2 mmol m⁻² d⁻¹). These data indicated that after the rainy period, the increased levels of eutrophication and pCO₂ did not trigger CO₂ emissions, but rather the acidification ($\Omega_{Ar}/Ca=0.1$) of the water column. Finally, the results showed that advanced levels of eutrophication, by reducing the presence of diatoms, can reduce carbon sinking and acidify the water column by CO₂ excess.

Keywords: Subtropical Estuaries. Eutrophication. Particle Sinking. Carbonate System. Anthropogenic Influence.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1. Variação da temperatura e do dióxido de carbono (CO_2) nos últimos 800 mil anos, com base em níveis medidos por datação no gelo.....23
- Figura 2. Fluxos estimados (destacados na área vermelha) de carbono em AACCO (Ambientes Aquáticos Contínuos entre Continente e Oceano) e de suas interfaces (atmosfera-água-sedimento) considerando desde o período pré-industrial (1750) até os dias atuais (2000-2010), com destaque em verde para os fluxos participativos em Estuários.....24
- Figura 3. Referencial de tamanho (dissolvido-particulado) de partições orgânicas e inorgânicas do material em suspensão de ambientes aquáticos.....28
- Figura 4. Síntese dos principais processos físicos e biogeoquímicos envolvidos no ciclo do nitrogênio (N) em ambientes aquáticos continentais e costeiros.....34
- Figura 5. À esquerda, prevalência das formas de N-amoniacal ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) em função de pH. À direita, instabilidade do fraco ácido nitroso (HNO_2) e sua propensão a estar na forma de nitritos (NO_2^-) em pH maior que 5.35
- Figura 6. Síntese dos principais processos físicos e biogeoquímicos envolvidos no ciclo do fósforo (P) em ambientes aquáticos continentais e costeiros.36
- Figura 7. Síntese dos principais processos físicos e biogeoquímicos envolvidos no ciclo do silício (Si) em ambientes aquáticos continentais e costeiros.....38
- Figura 8. Comportamento das formas do Carbono Inorgânico Dissolvido ($\text{CID} = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{CO}_3^- + \text{CO}_2$) em função do pH.42
- Figura 9. Características funcionais de zonas estuarinas. Adaptado de Alfredini & Arasaki (2009).....47
- Figura 10. Classificação de estuários quanto a circulação e estratificação de suas águas em função da dinâmica salina.....49
- Figura 11. Hipotética biogeoquímica do carbono em ambientes estuarinos. a) Dinâmica do material em suspensão (particulados e dissolvidos) regida por processos estuarinos, destacando a mais elevada taxa de sedimentação na Zona de Máxima Turbidez (ZMT). b) Abundâncias de fitoplâncton e bactérias associadas à dinâmica do material em suspensão e do carbono (CO_2) na interface água-atmosfera.51
- Figura 12. Sistema de “Gamboa” (*mangrove tidal creek*). Adaptado de Alfredini & Arasaki (2009).....53

Figura 13. Localização dos estuários estudados, demarcando a costa centro-sul do Estado de São Paulo.	58
Figura 14. Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e seus principais setores.	61
Figura 15. Níveis mensais médios de temperatura do ar e precipitação referentes aos últimos 60 anos na cidade de Iguape-SP (CIIAGRO, 2020).	63
Figura 16. Áreas de Preservação Ambiental (APA) e do uso e ocupação do solo/água (Cananéia-Iguape-Peruíbe).	64
Figura 17. Sistema Estuarino – Canal de Bertioga (SECB) e seus principais setores.	65
Figura 18. Modelagem numérica das correntes de marés do Estuário de Santos.	66
Figura 19. Níveis mensais médios de temperatura do ar e precipitação referentes aos últimos 60 anos na cidade de Santos-SP (CIIAGRO, 2020).	67
Figura 20. Áreas de Preservação Ambiental (APA) e do uso e ocupação do solo/água (Praia Grande, Cubatão, São Vicente, Santos, Guarujá e Bertioga).	68
Figura 21. Bacia Hidrográfica do Rio Itapanhaú e sua zona estuarina (Adaptado de CETESB, 2003).	69
Figura 22. Estações amostrais definidas nos setores estuarinos estudados no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI). a) Valo Grande (VG). b) Rio Batatais (RB). c) Mar de Cananéia (MC). d) Canal do Ararapira. Estações com emprego da Armadilha de Sedimento: VG-2, RB-1, MC-1 e CA-4.	71
Figura 23. Estações amostrais definidas nos setores estuarinos estudados no Sistema Estuarino – Canal de Bertioga (SECB). a) Rio Itapanhaú (RI). b) Canal de Bertioga (CB). Estação com emprego da Armadilha de Sedimento: CB-4.	72
Figura 24. Procedimentos analíticos e parâmetros determinados a partir das amostras obtidas na coluna d'água.	75
Figura 25. Procedimentos analíticos e parâmetros determinados a partir das amostras obtidas no sedimento.	85
Figura 26. Etapas analíticas para a determinação da $\%MO_{Sed}$ e $\%CaCO_3B_{Sed}$. a) liofilização. b) pesagem. c) peróxido e ácido clorídrico. d) resfriamento após a peroxidação. e) Aquecimento em chapa. f) Repouso para a sedimentação do material em suspensão. g) Sedimentação completa. h) Sifonamento.	86
Figura 27. a) Estrutura da Armadilha de Sedimento com seus quatro coletores cilíndricos, sendo dois utilizados para obtenção dos fluxos de partículas orgânicas (F_{MOP}) e	

	inorgânica (F_{MIP}), e outros dois para a obtenção dos fluxos de pigmentos fotossintéticos (F_{Cl-a} , F_{Cl-b} , F_{Cl-c} e F_{Feo}).	90
Figura 28.	Dados históricos (1960-2018) e dos anos de amostragem (2018 e 2019) de temperatura do ar (linha) e volume precipitado (colunas) obtidos em estação meteorológica de Iguape-SP. Em cinza, médias mensais referentes a série histórica (CIIAGRO, 2020). Em preto, médias mensais dos anos de 2018 e 2019 (INMET, 2020), destacando em sombreado os meses em que ocorreu amostragem.....	96
Figura 29.	Temperatura do ar (média) e de volume precipitado (total) referentes aos dias de amostragens e dos dez dias anteriores (INMET, 2020). a) Campanhas de inverno/2018; b) Campanhas de verão/2019. A zona sombreada em cinza representa os dias de coleta.....	97
Figura 30.	Mapa do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI), destacando os setores avaliados em julho de 2018: a) Área de influência do canal artificial Valo Grande (estações VG-1 e VG-2); b) Rio Batatais (estações RB-1 e RB-2); e c) Mar de Cananéia (estações MC-1, MC-2).....	98
Figura 31.	Dados Meteo-oceanográficos referente ao período de 03 a 05 de julho de 2018, destacando em negrito os dias de amostragem. a) Direção/velocidade de vento (rajadas máximas) e pressão atmosférica (milibares) (INMET, 2020). b) Radiação solar e temperatura do ar (INMET, 2020). c) Variação da altura de ondas de maré astronômica observada em estação no Mar de Cananéia (Base de pesquisa Dr. João de Paiva Carvalho – IO-USP) (MAPTOLAB – IO-USP, 2020).....	99
Figura 32.	Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape com destaque para os setores e seus respectivos pontos de amostragem em agosto de 2018: a) Mar de Cananéia (MC) e Baía de Trapandé (BT); b) Rio Batatais (RB) e c) Canal de Ararapira (CA).	102
Figura 33.	Dados Meteo-oceanográficos referentes ao período de 21 a 23 de agosto de 2018, destacando em negrito os dias de amostragem. a) Direção/velocidade de vento (rajadas máximas) e pressão atmosférica (milibares) (INMET, 2020). b) Radiação solar e temperatura do ar (INMET, 2020). c) Variação da altura de ondas de maré astronômica observada em estação no Mar de Cananéia (Base de pesquisa Dr. João de Paiva Carvalho – IO-USP) (MAPTOLAB – IO-USP, 2020).....	103

Figura 34. Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) com destaque para os setores, Mar de Cananéia e Canal do Ararapira, e seus locais amostrados em fevereiro/2019.....	109
Figura 35. Dados Meteo-oceanográficos referentes ao período de 12 a 14 de fevereiro/2019, destacando em negrito os dias de amostragem. a) Direção/velocidade de vento (rajadas máximas) e pressão atmosférica (milibares) (INMET, 2020). b) Radiação solar e temperatura do ar (INMET, 2020). c) Variação da altura de ondas de maré astronômica observada em estação no Mar de Cananéia (Base de pesquisa Dr. João de Paiva Carvalho – IO-USP) (MAPTOLAB – IO-USP, 2020), especificando o momento de amostragem em cada estação.....	110
Figura 36. Dados históricos (1960-2018) e dos anos de amostragem (2018 e 2019) de temperatura do ar (linha) e volume precipitado (colunas) obtidos em estação meteorológica de Santos-SP. Em cinza, médias mensais referentes a série histórica (CIAGRO, 2020). Em preto, médias mensais dos anos de 2018 e 2019 (INMET, 2020), destacando em sombreamento os meses que houve amostragem.	114
Figura 37. Temperatura do ar (média) e volume precipitado (acumulado) referente aos dias de amostragens (INMET, 2020).....	115
Figura 38. Sistema Estuarino - Canal de Bertioiga (SECB), destacando as estações amostrais ao longo dos setores: a) zona estuarina do Rio Itapanhaú (RI-1-2-3) e b) Canal de Bertioiga (CB-1-2-3-4-5-6).....	116
Figura 39. Dados Meteoceanográficos referentes ao período de 02 a 04 de setembro/2018, destacando em negrito os dias de amostragem. a) Direção/velocidade de vento (rajadas máximas) e pressão atmosférica (milibares) (INMET, 2020). b) Radiação solar e temperatura do ar (INMET, 2020). c) Variação da altura de ondas de maré astronômica observada em estação no Canal de Santos (Torre Grande) (MAPTOLAB – IO-USP, 2020).....	117
Figura 40. Dados Meteoceanográficos referentes ao período de 05 a 07 de fevereiro/2019, destacando em negrito os dias de amostragem. a) Direção/velocidade de vento (rajadas máximas) e pressão atmosférica (milibares) (INMET, 2020). b) Radiação solar e temperatura do ar (INMET, 2020). c) Variação da altura de ondas de maré astronômica observada em estação no Canal de Santos (Torre Grande) (MAPTOLAB – IO-USP, 2020).....	121

Figura 41. Físico-química espaço-temporal observada através de amostras obtidas em julho/2018 nos setores: Valo Grande (VG), Mar de Cananéia (MC) e Rio Batatais (RB). Gráficos de dois eixos a) salinidade/temperatura e b) OD/pH.	124
Figura 42. Físico-química espaço-temporal observada através de amostras obtidas em agosto/2018 nos setores: Mar de Cananéia (MC) e Baía de Trapandé (BT). Gráficos de dois eixos a) salinidade/temperatura e b) OD/pH.	125
Figura 43. Físico-química espaço-temporal observada através de amostras obtidas em fevereiro/2019 nos setores: Mar de Cananéia (MC) e Baía de Trapandé (BT). Gráficos de dois eixos a) salinidade/temperatura e b) OD/pH.	126
Figura 44. Físico-química espaço-temporal observada através de amostras obtidas em agosto/2018 no Canal do Ararapira (CA). Gráficos de dois eixos a) salinidade/temperatura e b) OD/pH.	127
Figura 45. Físico-química espaço-temporal observada através de amostras obtidas em fevereiro/2019 no Canal do Ararapira (CA). Gráficos de dois eixos a) salinidade/temperatura e b) OD/pH.	128
Figura 46. Concentrações (eixo y1) de partículas (> 0,45 µm) em suspensão (MOP + MIP) e valores de %MOP (eixo y2) referentes às amostras obtidas em julho/2018 nos setores: Valo Grande (VG), Mar de Cananéia (MC) e Rio Batatais (RB). Nota: MOP (Matéria Orgânica Particulada) e MIP (Matéria Inorgânica Particulada)..	129
Figura 47. Concentrações (eixo y1) de partículas (> 0,45 µm) em suspensão (MOP + MIP) e valores de %MOP (eixo y2) referentes às amostras obtidas em agosto/2018 nos setores: Mar de Cananéia (MC) e Baía de Trapandé (BT). Nota: MOP (Matéria Orgânica Particulada) e MIP (Matéria Inorgânica Particulada).	130
Figura 48. Concentrações (eixo y1) de partículas (> 0,45 µm) em suspensão (MOP + MIP) e valores de %MOP (eixo y2) referentes às amostras obtidas em fevereiro/2019 nos setores: Mar de Cananéia (MC) e Baía de Trapandé. Nota: MOP (Matéria Orgânica Particulada) e MIP (Matéria Inorgânica Particulada).	131
Figura 49. Concentrações (eixo y1) de partículas (> 0,45 µm) em suspensão (MOP + MIP) e valores de %MOP (eixo y2) referentes às amostras obtidas em agosto/2018 no Canal do Ararapira (CA). Nota: MOP (Matéria Orgânica Particulada) e MIP (Matéria Inorgânica Particulada).	132
Figura 50. Concentrações (eixo y1) de partículas (> 0,45 µm) em suspensão (MOP + MIP) e valores de %MOP (eixo y2) referentes às amostras obtidas em fevereiro/2019 no	

Canal do Ararapira (CA). Nota: MOP (Matéria Orgânica Particulada) e MIP (Matéria Inorgânica Particulada). 132

Figura 51. Nutrientes dissolvidos observados a partir de amostras de água obtidas na campanha de julho/2018. a) Razões (Si:N:P) em relação a estequiometria média (15:16:1) observada no fitoplâncton marinho. b) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. c) Gráficos de regressão relacionando as concentrações com a salinidade. Nota: VG (Valo Grande), MC (Mar de Cananéia), RB (Rio Batatais), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local). 134

Figura 52. Nutrientes dissolvidos observados a partir de amostras de água obtidas na campanha de agosto/2018. a) Razões (Si:N:P) em relação a estequiometria média (15:16:1) observada no fitoplâncton marinho. b) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. c) Gráficos de regressão relacionando as concentrações com a salinidade. Nota: MC (Mar de Cananéia), BT (Baía de Trapandé), pAM (profundidade de amostragem), pDS (profundidade do Disco de Secchi) e pL (profundidade local). 136

Figura 53. Nutrientes dissolvidos observados a partir de amostras de água obtidas na campanha de fevereiro/2019. a) Razões (Si:N:P) em relação a estequiometria média (15:16:1) observada no fitoplâncton marinho. b) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. c) Gráficos de regressão relacionando as concentrações com a salinidade. Nota: MC (Mar de Cananéia), BT (Baía de Trapandé), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local). 138

Figura 54. Nutrientes dissolvidos observados a partir de amostras de água obtidas na campanha de agosto/2018. a) Razões (Si:N:P) em relação a estequiometria média (15:16:1) observada no fitoplâncton marinho. b) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. c) Gráficos de regressão relacionando as concentrações com a salinidade. Nota: CA (Canal de Ararapira), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local). 139

Figura 55. Nutrientes dissolvidos observados a partir de amostras de água obtidas na campanha de fevereiro/2019. a) Razões (Si:N:P) em relação a estequiometria média (15:16:1) observada no fitoplâncton marinho. b) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. c) Gráficos de regressão relacionando as concentrações com a salinidade. Nota: CA (Canal do Ararapira), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local). 140

- Figura 56. Formas do nitrogênio dissolvido determinadas a partir de amostras de água obtidas na campanha de julho/2018. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) salinidade e c) oxigênio dissolvido (OD). Nota: VG (Valo Grande), MC (Mar de Cananéia), RB (Rio Batatais), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local)..... 142
- Figura 57. Formas do nitrogênio dissolvido determinadas a partir de amostras de água obtidas na campanha de agosto/2018. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) salinidade e c) oxigênio dissolvido (OD). Nota: MC (Mar de Cananéia), Baía de Trapandé (BT), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local). 144
- Figura 58. Formas do nitrogênio dissolvido determinadas a partir de amostras de água obtidas na campanha de fevereiro/2019. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) salinidade e c) oxigênio dissolvido (OD). Nota: MC (Mar de Cananéia), BT (Baía de Trapandé), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local). 145
- Figura 59. Formas do nitrogênio dissolvido determinadas a partir de amostras de água obtidas na campanha de agosto/2018. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) salinidade e c) oxigênio dissolvido (OD). Nota: CA (Canal do Ararapira), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local). 147
- Figura 60. Formas do nitrogênio dissolvido determinadas a partir de amostras de água obtidas na campanha de fevereiro/2019. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) salinidade e c) oxigênio dissolvido (OD). Nota: CA (Canal do Ararapira), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local). 148
- Figura 61. Pigmentos fotossintéticos determinados a partir de amostras de água obtidas na campanha de julho/2018. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) matéria orgânica (MOP) e inorgânica (MIP) particulada e c) saturação do oxigênio dissolvido (%OD). Nota: VG (Valo Grande), MC (Mar de Cananéia), RB (Rio Batatais), pAM (profundidade de amostragem), pDS (profundidade do Disco de Secchi) e pL (profundidade local). 150

- Figura 62. Pigmentos fotossintéticos determinados a partir de amostras de água obtidas na campanha de agosto/2018. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) matéria orgânica (MOP) e inorgânica (MIP) particulada e c) saturação do oxigênio dissolvido (%OD). Nota: MC (Mar de Cananéia), BT (Baía de Trapandé), pAM (profundidade de amostragem), pDS (profundidade do Disco de Secchi) e pL (profundidade local)..... 152
- Figura 63. Pigmentos fotossintéticos determinados a partir de amostras de água obtidas na campanha de fevereiro/2019. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) matéria orgânica (MOP) e inorgânica (MIP) particulada e c) saturação do oxigênio dissolvido (%OD). Nota: MC (Mar de Cananéia), BT (Baía de Trapandé), pAM (profundidade de amostragem), pDS (profundidade do Disco de Secchi) e pL (profundidade local)..... 154
- Figura 64. Pigmentos fotossintéticos determinados a partir de amostras de água obtidas na campanha de agosto/2018. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) matéria orgânica (MOP) e inorgânica (MIP) particulada e c) saturação do oxigênio dissolvido (%OD). Nota: CA (Canal do Ararapira), pAM (profundidade de amostragem), pDS (profundidade do Disco de Secchi) e pL (profundidade local). 156
- Figura 65. Pigmentos fotossintéticos determinados a partir de amostras de água obtidas na campanha de fevereiro/2019. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) matéria orgânica (MOP) e inorgânica (MIP) particulada e c) saturação do oxigênio dissolvido (%OD). Nota: Canal do Ararapira (CA), pAM (profundidade de amostragem), pDS (profundidade do Disco de Secchi) e pL (profundidade local). 157
- Figura 66. Físico-química espaço-temporal observada através de amostras obtidas em setembro/2018 nos setores: Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB). Gráficos de dois eixos: a) salinidade/temperatura e b) OD/pH..... 159
- Figura 67. Físico-química espaço-temporal observada através de amostras obtidas em fevereiro/2019 nos setores: Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB). Gráficos de dois eixos a) salinidade/temperatura e b) OD/pH. 160

- Figura 68. Concentrações (eixo y1) de partículas ($> 0,45 \mu\text{m}$) em suspensão (MOP + MIP) e valores de %MOP (eixo y2) referentes às amostras obtidas em setembro/2018 nos setores: Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB). Nota: MOP (Matéria Orgânica Particulada) e MIP (Matéria Inorgânica Particulada). 161
- Figura 69. Concentrações (eixo y1) de partículas ($> 0,45 \mu\text{m}$) em suspensão (MOP + MIP) e valores de %MOP (eixo y2) referentes às amostras obtidas em fevereiro/2019 nos setores: Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB). Nota: MOP (Matéria Orgânica Particulada) e MIP (Matéria Inorgânica Particulada). 162
- Figura 70. Nutrientes dissolvidos observados a partir de amostras de água obtidas na campanha de setembro/2018. a) Razões (Si:N:P) em relação a estequiometria média (15:16:1) observada no fitoplâncton marinho. b) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. c) Gráficos de regressão relacionando as concentrações com a salinidade. Nota: RI (Rio Itapanhaú) e CB (Canal de Bertioga). 164
- Figura 71. Nutrientes dissolvidos observados a partir de amostras de água obtidas na campanha de fevereiro/2019. a) Razões (Si:N:P) em relação a estequiometria média (15:16:1) observada no fitoplâncton marinho. b) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. c) Gráficos de regressão relacionando as concentrações com a salinidade. Nota: RI (Rio Itapanhaú), CB (Canal de Bertioga), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local). 166
- Figura 72. Formas do nitrogênio dissolvido determinadas a partir de amostras de água obtidas na campanha de setembro/2018. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) salinidade e c) oxigênio dissolvido (OD). Nota: RI (Rio Itapanhaú), CB (Canal de Bertioga), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local). 168
- Figura 73. Formas do nitrogênio dissolvido determinadas a partir de amostras de água obtidas na campanha de fevereiro/2019. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) salinidade e c) oxigênio dissolvido (OD). Nota: RI (Rio Itapanhaú), CB (Canal de Bertioga), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local). 169
- Figura 74. Pigmentos fotossintéticos determinados a partir de amostras de água obtidas na campanha de setembro/2018. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) matéria orgânica (MOP) e inorgânica (MIP) particulada e c) saturação do oxigênio

dissolvido (%OD). Nota: RI (Rio Itapanhaú), CB (Canal de Bertioga), pAM (profundidade de amostragem), pDS (profundidade do Disco de Secchi) e pL (profundidade local)..... 171

Figura 75. Pigmentos fotossintéticos determinados a partir de amostras de água obtidas na campanha de fevereiro/2019. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) matéria orgânica (MOP) e inorgânica (MIP) particulada e c) saturação do oxigênio dissolvido (%OD). Nota: RI (Rio Itapanhaú), CB (Canal de Bertioga), pAM (profundidade de amostragem), pDS (profundidade do Disco de Secchi) e pL (profundidade local)..... 173

Figura 76. Variação da temperatura da água em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB)..... 175

Figura 77. Variação da salinidade em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB). 177

Figura 78. Variação do pH em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB). 178

Figura 79. Variação do oxigênio dissolvido (OD) e de sua saturação (%OD) em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB)..... 180

Figura 80. Variação das concentrações do MPS e dos percentuais de Matéria Orgânica Particulada (%MOP) em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de

- Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB). 182
- Figura 81. Variação da turbidez (NTU - Unidade de Turbidez Nefelométrica) em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB). 184
- Figura 82. Variação da profundidade do Disco de Secchi (pDS) em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB). 185
- Figura 83. Acima, concentração de Carbono Orgânico Dissolvido (COD). Abaixo, razões C:N, destacando em linha preta a razão média (5,7:1, Redfield) encontrada no fitoplâncton marinho. Nota: Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB). 186
- Figura 84. Variação das concentrações de Nitrogênio Inorgânico (NID) e Orgânico (NOD) Dissolvidos em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB). 189
- Figura 85. Variação das concentrações de Fósforo Inorgânico (PID) e Orgânico (POD) Dissolvidos em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB). 191
- Figura 86. Variação das concentrações de Silicato Dissolvido (SiD) em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB). 192
- Figura 87. Variação das concentrações de nitrato em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de

	Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).....	195
Figura 88.	Variação das concentrações de nitrito em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).....	196
Figura 89.	Variação das concentrações de N-amoniaco em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).....	197
Figura 90.	Variação das concentrações de ureia em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).....	198
Figura 91.	Variação das concentrações de clorofila-a (Cl-a) e de feopigmentos (Feo) em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).....	200
Figura 92.	Variação das concentrações de clorofila-b (Cl-b) e de clorofila-c (Cl-c) em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).....	202
Figura 93.	Índices de Estado Trófico (TRIX) ao longo de setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB) referente às seguintes campanhas: 3-5 de julho/2018 (a); 21-22 de agosto/2018 (b) e (c); 3-4 de setembro/2018 (d); 13-14 de fevereiro/2019 (e) e (f); e 6-7 de fevereiro/2019 (g).	203

Figura 94. Correlação de Pearson ($p < 0,05$ em sombreado) referente aos dados de coluna d'água obtidos nas campanhas de agosto/2018 (N=49). Sumário da estatística (Apêndice A).	205
Figura 95. Análise de Componentes Principais (PCA) referente aos dados de coluna d'água obtidos nas campanhas de agosto/2018 (inverno). b) <i>Loadings</i> de correlação das três mais importantes componentes.	206
Figura 96. Correlação de Pearson ($p < 0,05$ em sombreado) referente aos dados de coluna d'água obtidos nas campanhas de fevereiro/2019. Sumário da estatística (Apêndice B).	207
Figura 97. a) Análise de Componentes Principais (PCA) referente aos dados de coluna d'água obtidos nas campanhas de fevereiro/2019 (verão). b) <i>Loadings</i> de correlação das três mais importantes componentes.	208
Figura 98. Sedimento superficial. Eixo y_1 : frações granulométricas em coluna empilhada. Eixo y_2 : matéria orgânica (% MO_{Sed}) e carbonato de cálcio biodetrítico (% $CaCO_3B_{Sed}$).	210
Figura 99. Concentrações de Zn, Ba, Na, K e Fe em sedimento superficial determinadas por Análise de Ativação Neutrônica (AAN).	214
Figura 100. Gráfico de dispersão cruzando valores de $\delta^{13}C$ e COT/NT para o conteúdo de matéria orgânica encontrado em sedimentos superficiais do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e Sistema Estuarino – Canal de Bertioga (SECB). Os retângulos demarcam assinaturas geoquímicas referentes aos diferentes contribuintes da matéria orgânica aquática (LAMB et al., 2006). Nota: MC (Mar de Cananéia), BT (Baía de Trapandé), CA (Canal de Ararapira), RI (Rio Itapanhaú) e CB (Canal de Bertioga).	216
Figura 101. a) Correlação de Pearson ($p < 0,05$ em sombreado). b) Análise de <i>Cluster</i> (<i>Bray Curtis</i> , coeficiente de correlação de 0,853) apresentando a similaridade dos setores estuarinos avaliados. Sumário da estatística (Apêndice C). Nota: as estações amostradas no verão/2019 estão identificadas com *.	217
Figura 102. a) Análise de Componentes Principais (PCA). b) <i>Loadings</i> de correlação das três mais importantes componentes.	218
Figura 103. Estações amostrais que obtiveram análise de sedimentação de partículas por Armadilha de Sedimento. a) Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI). b) Sistema Estuarino – Canal de Bertioga (SECB).	219

Figura 104. Taxas de sedimentação de partículas. a) Fluxos de matéria orgânica (F_{MOP}) e inorgânica (F_{MIP}). b) Fluxos de pigmentos fotossintéticos: clorofila-a (F_{Cl-a}), clorofila-b (F_{Cl-b}), clorofila-c (F_{Cl-c}), feopigmentos (F_{Feo}).	221
Figura 105. Proporções (%) entre MOP (Matéria Orgânica Particulada) e MIP (Matéria Inorgânica Particulada), bem como entre os pigmentos (clorofilas-a-b-c e feopigmentos) observadas no inverno/2018. a) Valores obtidos em água superficial durante o início da exposição da Armadilha. b) Valores observados em amostras da Armadilha. c) Valores obtidos em água superficial durante o término da exposição da Armadilha.....	225
Figura 106. Proporções (%) entre MOP (Matéria Orgânica Particulada) e MIP (Matéria Inorgânica Particulada), bem como entre os pigmentos (clorofilas-a-b-c e feopigmentos) observadas no verão/2019. a) Valores obtidos em água superficial durante o início da exposição da Armadilha. b) Valores observados em amostras da Armadilha. c) Valores obtidos em água superficial durante o término da exposição da Armadilha.	226
Figura 107. Estações amostrais nos setores estuarinos, Canal do Ararapira (CA) e Canal de Bertioiga (CB), que obtiveram avaliação do sistema carbonato.....	234
Figura 108. Correlação de Pearson ($p < 0,05$ em sombreamento) referente às variáveis físico-biogeoquímicas obtidas em águas superficiais dos canais estuarinos, Ararapira e Bertioiga. Sumário da estatística (Apêndice D).....	237
Figura 109. a) Análise de Componentes Principais (PCA) com base nos parâmetros físico-biogeoquímicos e do Sistema Carbonato. b) <i>Loadings</i> de correlação das três mais importantes componentes.	239
Figura 110. Variação espacial e sazonal dos componentes do Carbono Inorgânico Dissolvido (CID) nas águas superficiais dos canais estuarinos, Ararapira e Bertioiga. Nota: CO_2 (dióxido de carbono), HCO_3^- (bicarbonato) e CO_3^{2-} (carbonato).	241
Figura 111. Variação espacial e sazonal de Fluxos de CO_2 (F_{CO_2}) na interface água-atmosfera nos canais estuarinos, Ararapira e Bertioiga.....	242

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Elementos mais abundantes na crosta terrestre, e concentrações de íons e Compostos dissolvidos encontrados em águas fluviais e marinhas. 27
- Tabela 2. Reações diagenéticas e seus efeitos no sistema carbonato (AT, CID, pH e Ω_{Ca}).
*Reciclagem de SO_4^{2-} associada a precipitação de FeS. 44
- Tabela 3. Classificação do estado trófico de águas estuarinas de acordo com o modelo de índice trófico (TRIX). 84
- Tabela 4. Cronologia de amostragem da campanha de julho/2018 no CELCI, informando a nebulosidade (cobertura de nuvens de 1/8 a 8/8), a profundidade local (pL), a profundidade de Disco de Secchi (pDS), bem como as propriedades físicas de diferentes profundidades (pAM). 101
- Tabela 5. Cronologia de amostragem do dia 22/08/2018 no CELCI, informando a nebulosidade (cobertura de nuvens de 1/8 a 8/8), a profundidade local (pL), a profundidade de Disco de Secchi (pDS), bem como propriedades físicas da água de diferentes profundidades (pAM). 105
- Tabela 6. Cronologia de amostragem do dia 23/08/2018 no CELCI, informando a nebulosidade (cobertura de nuvens de 1/8 a 8/8), a profundidade local (pL), a profundidade de Disco de Secchi (pDS), bem como propriedades físicas da água de diferentes profundidades (pAM). 107
- Tabela 7. Cronologia de amostragem do dia 13/02/2019 no CELCI, informando a nebulosidade (cobertura de nuvens de 1/8 a 8/8), a profundidade local (pL), a profundidade de Disco de Secchi (pDS), bem como propriedades físicas da água de diferentes profundidades (pAM). 111
- Tabela 8. Cronologia de amostragem do dia 14/02/2019 no CELCI, informando a nebulosidade (cobertura de nuvens de 1/8 a 8/8), a profundidade local (pL), a profundidade de Disco de Secchi (pDS), bem como propriedades físicas da água de diferentes profundidades (pAM). 113
- Tabela 9. Cronologia de amostragem das campanhas de setembro/2018 no SECB, informando a nebulosidade (cobertura de nuvens de 1/8 a 8/8), a profundidade local (pL), a profundidade de Disco de Secchi (pDS), bem como propriedades físicas da água de diferentes profundidades (pAM). 118
- Tabela 10. Cronologia de amostragem das campanhas de fevereiro/2019 no SECB, informando a nebulosidade (cobertura de nuvens de 1/8 a 8/8), a profundidade local

(<i>pL</i>), a profundidade de Disco de Secchi (<i>pDS</i>), bem como propriedades físicas da água de diferentes profundidades (<i>pAM</i>).	122
Tabela 11. Resultados das análises de isótopos estáveis do conteúdo orgânico de sedimentos superficial observados no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e no Sistema Estuarino – Canal de Bertioga (SECB).	215
Tabela 12. Dados meteoceanográficos e parâmetros hidroquímicos (águas superficiais) obtidos no Início e no Fim da exposição da Armadilha de Sedimento na zona eufótica dos seguintes setores estuarinos: VG (Valo Grande), RB (Rio Batatais), MC (Mar de Cananéia), CA (Canal do Ararapira) e CB (Canal de Bertioga).	223
Tabela 13. Concentrações de matéria orgânica (MOP) e inorgânica (MIP) particulada e dos pigmentos fotossintéticos observadas no Início e no Fim da Exposição da Armadilha na zona eufótica, bem como das amostras obtidas da Armadilha. Nota: VG (Valo Grande), RB (Rio Batatais), MC (Mar de Cananéia), CA (Canal do Ararapira) e CB (Canal de Bertioga).	223
Tabela 14. Salinidade, Temperatura, concentrações dos nutrientes inorgânicos (SiD, PID e NID) e variáveis do Sistema Carbonato: Alcalinidade total (AT), pCO_2 (μatm), bem como Estado de Saturação da calcita (Ω_{Ca}) e aragonita (Ω_{Ar}). A numeração das estações cresce de jusante para montante (1-2-3-4-5-6), enquanto que as estações sublinhadas referem-se aos locais de emprego da Armadilha de Sedimento. (*) $\mu mol L^{-1}$	235
Tabela 15. Variáveis físicas e biogeoquímicas obtidas na coluna d'água no inverno/2018	279
Tabela 16. Variáveis físicas e biogeoquímicas obtidas na coluna d'água no verão/2019	279
Tabela 17. Variáveis geoquímicas obtidas em sedimentos superficiais	280
Tabela 18. Variáveis do sistema carbonato obtidas em águas superficiais	280

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Águas Costeiras
ACS	Água Central do Sul
ACAS	Água Central do Atlântico Norte
AF	Areia Fina
AG	Areia Grossa
AM	Areia Média
AMF	Areia Muito Fina
AMG	Areia Muito Fina
AT	Águas Tropicais
CELCI	Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia e Iguape
CES	Complexo Estuarino de Santos
CETESB	Cia. Ambiental do Estado de São Paulo
Caro.	Carotenoides
Cl-a	Clorofila a
Cl-b	Clorofila b
Cl-c	Clorofila c
CIAGRO	Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
DS	Disco de Secch
Feo	Feopigmentos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
LD	Limite de Detecção
MID	Matéria Inorgânica Dissolvida
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
MIP	Matéria Inorgânica Particulada
MOP	Matéria Orgânica Particulada
MPS	Material Particulado em Suspensão
NID	Nitrogênio Inorgânico Dissolvido
NOD	Nitrogênio Orgânico Dissolvido
NTD	Nitrogênio Total Dissolvido
OD	Oxigênio Dissolvido

IOUSP	Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo
<i>p</i> AM	Profundidade de Amostragem
<i>p</i> DS	Profundidade do Disco de Secchi
PID	Fósforo Inorgânico Dissolvido
<i>p</i> L	Profundidade Local
POD	Fósforo Orgânico Dissolvido
PTD	Fósforo Total Dissolvido
SECB	Sistema Estuarino Canal de Bertioga
SiB	Sílica Biogênica
SiD	Silicato Dissolvido
SiL	Sílica Litogênica
Temp.	Temperatura
TEP	Partículas Exopoliméricas Transparentes
Turb.	Turbidez

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 BIOGEOQUÍMICA DO MATERIAL EM SUSPENSÃO COM ÊNFASE NO CICLO DO CARBONO EM AMBIENTES COSTEIROS E MARINHOS	22
2.1.1 <i>Nutrientes e a Microbiologia associada ao Ciclo do Carbono.....</i>	30
2.1.1.1 Nitrogênio (N)	33
2.1.1.2 Fósforo (P).....	35
2.1.1.3 Silício (Si).....	37
2.1.2 <i>Relações entre Grupos de Fitoplâncton, Pigmentos Fotossintéticos e Níveis de Nutrientes.....</i>	39
2.1.3 <i>Sistema Carbonato e seus controles Bióticos e Abióticos.....</i>	41
2.2 ESTUÁRIO	44
2.2.1 <i>Geomorfologia e Hidrodinâmica.....</i>	45
2.2.2 <i>Interações Físicas e Biogeoquímicas com ênfase no ciclo do carbono</i>	49
2.2.3 <i>Planície de Marés e Manguezais.....</i>	52
3. OBJETIVOS	55
3.1 OBJETIVO GERAL	55
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	55
4. ÁREAS DE ESTUDO.....	57
4.1 ZONA COSTEIRA CENTRO-SUL DO ESTADO DE SÃO PAULO.....	57
4.1.1 <i>Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI).....</i>	60
4.1.2 <i>Sistema Estuarino – Canal de Bertioga (SECB)</i>	64
5. MATERIAL E MÉTODOS	70
5.1 PLANO AMOSTRAL	70
5.1.1 <i>Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI).....</i>	70
5.1.2 <i>Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB)</i>	71
5.2 BANCO DE DADOS METEO-OCEANOGRÁFICOS	73
5.3 PARÂMETROS OBTIDOS <i>IN SITU</i>	73
5.4 ÁGUA – DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	74

5.4.1	<i>Turbidez</i>	76
5.4.2	<i>Salinidade</i>	76
5.4.3	<i>Oxigênio Dissolvido (OD)</i>	76
5.4.4	<i>Potencial Hidrogeniônico (pH)</i>	76
5.4.5	<i>Alcalinidade (AT)</i>	77
5.4.6	<i>Material Particulado em Suspensão (MIP e MOP)</i>	78
5.4.7	<i>Pigmentos Fotossintéticos</i>	78
5.4.8	<i>Carbono Orgânico Dissolvido (COD)</i>	80
5.4.9	<i>Silicato Dissolvido (SiD)</i>	80
5.4.10	<i>Nitrogênio Dissolvido (NTD, NOD e NID)</i>	81
5.4.11	<i>Fósforo Dissolvido (PTD, POD e PID)</i>	83
5.4.12	<i>Cálculo de Índices de Estado Trófico (TRIX)</i>	84
5.5	SEDIMENTO – DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS.....	84
5.5.1	<i>Granulometria, Matéria Orgânica e Carbonato de Cálcio</i>	85
5.5.2	<i>Análise de elementos por Ativação Neutrônica – AAN</i>	86
5.5.3	<i>Análise de Carbono orgânico, Nitrogênio Total e de Isótopos Estáveis ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$)</i>	87
5.6	ARMADILHA DE SEDIMENTOS: ANÁLISE DE DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS NA ZONA EUFÓTICA.....	89
5.7	PARÂMETROS DO SISTEMA CARBONATO (<i>CO₂CALC PROGRAM</i>).....	92
5.8	TRATAMENTO DOS DADOS.....	94
5.8.1	<i>Sedimento Superficial</i>	94
5.8.2	<i>Coluna d'água</i>	94
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	96
6.1	DADOS METEORO-OCEANOGRÁFICOS E PROPRIEDADES FÍSICAS DA COLUNA D'ÁGUA.....	96
6.1.1	<i>Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI)</i>	96
6.1.1.1	<i>Inverno 2018 (Julho)</i>	97
6.1.1.2	<i>Inverno 2018 (Agosto)</i>	102
6.1.1.3	<i>Verão 2019 (Fevereiro)</i>	108
6.1.2	<i>Sistema Estuarino – Canal de Bertiooga (SECB)</i>	113
6.1.2.1	<i>Inverno 2018 (Setembro)</i>	116
6.1.2.2	<i>Verão 2019 (Fevereiro)</i>	120

6.2	COLUNA D'ÁGUA: VARIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DE PARÂMETROS FÍSICOS E BIOGEOQUÍMICOS.....	123
6.2.1	<i>Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI)</i>	123
6.2.1.1	Temperatura, Salinidade, pH e Oxigênio dissolvido.....	123
6.2.1.2	Material Particulado em Suspensão.....	128
6.2.1.3	Nutrientes Dissolvidos e Razões Estequiométricas (Si:N:P)	133
6.2.1.4	Formas nitrogenadas (Nitrato, Nitrito, N-amoniacal e Ureia).....	141
6.2.1.5	Pigmentos Fotossintéticos	149
6.2.2	<i>Sistema Estuarino – Canal de Bertiooga (SECB)</i>	158
6.2.2.1	Temperatura, Salinidade, pH e Oxigênio dissolvido.....	158
6.2.2.2	Material em Suspensão	161
6.2.2.3	Nutrientes Dissolvidos e Razões Estequiométricas.....	163
6.2.2.4	Nitrogênio Dissolvido (Nitrato, Nitrito, N-amoniacal e Ureia).....	167
6.2.2.5	Pigmentos Fotossintéticos	170
6.3	COLUNA D'ÁGUA: VARIAÇÃO SAZONAL DE PARÂMETROS FÍSICOS E BIOGEOQUÍMICOS	174
6.3.1	<i>Temperatura, Salinidade, pH e Oxigênio Dissolvido</i>	174
6.3.2	<i>Material em Suspensão, Turbidez e Profundidade de Disco de Secchi ...</i>	181
6.3.3	<i>Nutrientes Dissolvidos (C, N, P e Si)</i>	185
6.3.4	<i>Formas Nitrogenadas (Nitrato, Nitrito, N-amoniacal, Ureia)</i>	194
6.3.5	<i>Pigmentos Fotossintéticos</i>	199
6.4	ÍNDICES DE ESTADO TRÓFICO (TRIX)	203
6.5	ESTATÍSTICA MULTIVARIADA E INTEGRAÇÃO DOS PARÂMETROS DE COLUNA D'ÁGUA	204
6.6	SEDIMENTO SUPERFICIAL: VARIAÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL E SAZONAL DE PARÂMETROS GEOQUÍMICOS	208
6.6.1	<i>Granulometria e teores de matéria orgânica (%MO_{sed}) e de carbonato biodetrítico (%CaCO₃B_{sed})</i>	208
6.6.2	<i>Concentrações de Zn, Ba, Na, K e Fe</i>	213
6.6.3	<i>Isótopos Estáveis ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$) e teores totais de Carbono Orgânico (COT) e Nitrogênio (NT)</i>	215
6.6.4	<i>Estatística Multivariada e Integração dos parâmetros</i>	216

6.7	RELAÇÕES ENTRE TAXAS DE SEDIMENTAÇÃO DE PARTÍCULAS E PROPRIEDADES FÍSICAS E BIOGEOQUÍMICAS DA COLUNA D'ÁGUA E DO SEDIMENTO SUPERFICIAL....	218
6.7.1	<i>Valo Grande (Domínio de água doce)</i>	227
6.7.2	<i>Rio Batatais (Sistema de “Gamboa”)</i>	230
6.7.3	<i>Mar de Cananéia (Laguna estuarina)</i>	232
6.7.4	<i>Canal do Ararapira (Canal estuarino)</i>	233
6.7.5	<i>Canal de Bertioga (Canal estuarino)</i>	233
6.8	RELAÇÕES ENTRE ESTADO TRÓFICO E SISTEMA CARBONATO NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DOS CANAIS ESTUARINOS: ARARAPIRA E BERTIOGA	234
7.	CONCLUSÃO	247
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	250
	APÊNDICE A - Sumário da estatística de variáveis físicas e biogeoquímicas obtidas na coluna d'água no inverno/2018	279
	APÊNDICE B - Sumário da estatística de variáveis físicas e biogeoquímicas obtidas na coluna d'água no verão/2019.....	279
	APÊNDICE C - Sumário da estatística de variáveis geoquímicas obtidas em sedimentos superficiais.....	280
	APÊNDICE D - Sumário da estatística de variáveis do sistema carbonato obtidas em águas superficiais dos canais estuarinos, Ararapira e Bertioga	280

1. INTRODUÇÃO

Dentre os ambientes costeiros ao redor do mundo, os estuários apresentam os ecossistemas mais relevantes em relação ao armazenamento de carbono enquanto são os mais pressionados pelo ser humano. Além disso, esses sistemas aquáticos são os mais significativos no que diz respeito à troca de material em suspensão entre o continente e os mares adjacentes. O material em suspensão, incluindo formas dissolvidas/particuladas e orgânicas/inorgânicas, sofre intensa modificação física e biogeoquímica durante seu transporte ao longo de sistemas aquáticos que atingem os oceanos. Essas modificações são induzidas tanto por processos naturais quanto por interferências antrópicas, que podem desempenhar influências significativas no ciclo do carbono. Desta forma, o estudo da biogeoquímica do material em suspensão em estuários, com foco no ciclo do carbono, é uma abordagem teórica essencial para melhor compreender a influência humana na mudança climática, bem como as alternativas para mitigá-la.

As atividades humanas, há mais de dois séculos, vêm modificando a magnitude dos fluxos de carbono e nutrientes entre os seguintes compartimentos: solo, atmosfera, águas interiores, sistemas aquáticos costeiros e oceano aberto (MULHOLLAND & ELWOOD 1982; SMITH & HOLLIBAUGH, 1993; STALLARD, 1998; BRAGA et al., 2000, RAYMOND et al., 2008). Diante disso, o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) vem alertando para uma maior compreensão da potencialidade de assimilação de nutrientes por produtores primários e, conseqüentemente, sobre os impactos que tal processo biológico exerce no sequestro do CO₂ atmosférico, bem como no afundamento e estocagem do carbono ao longo desses sistemas costeiros (IPCC, 2014 e 2021). Conforme destacado em Boesch et al. (2019), é imprescindível que as relações entre mudanças climáticas e ambientes costeiros sejam melhores compreendidas e assim levadas em considerações para que se busque alternativas de mitigação e adaptação, incluindo principalmente medidas que reduzem as cargas antrópicas de nutrientes.

Córregos e rios são considerados fontes de CO₂ à atmosfera (COLE et al., 2007), onde o excesso desse gás é produzido principalmente pela oxidação da matéria orgânica de origem terrestre, que pode estar ocorrendo simultaneamente em águas subterrâneas (JONES & MULHOLLAND, 1999), em certos tipos de solo (TROEH & THOMPSON,

2007), bem como a partir de resíduos humanos (principalmente esgotos) introduzidos tanto de forma difusa quanto pontual (TANG et al. 2021). Além disso, o transporte de bicarbonato (HCO_3^-), que apresenta forte relação com a dinâmica de CO_2 , vem sendo intensificado nos sistemas aquáticos devido ao aumento da lixiviação de rochas (carbonáticas, aluminossilicatos e outras) (HUMBORG et al., 2000), refletindo assim na quantidade de carbono e nutrientes que chega aos estuários.

A fotossíntese é o processo pelo qual o CO_2 é assimilado pelos produtores primários a partir de luz solar e nutrientes (Si, N e P), o que resulta na produção direta de oxigênio e matéria orgânica (MO) para os ecossistemas (BEGON et al., 2007). Desta forma, os estudos biogeoquímicos dos elementos essenciais à constituição da MO marinha (C, Si, N, P, Fe, Zn, entre outros) associados às medições de fluxos verticais de partículas (orgânicas/inorgânicas), incluindo a biomassa fitoplanctônica, podem revelar a origem/fonte da MO, bem como esclarecer aspectos sobre a dinâmica do carbono com base em suas diferentes formas (orgânicas/inorgânicas e particuladas/dissolvidas) encontradas no sistema aquático e, por fim, saber se tal sistema está atuando como um emissor e/ou sorvedouro de carbono. Em estuários, nutrientes (N e P) podem desencadear tanto processo de eutrofização quanto a limitação da produção primária, dependendo das concentrações encontradas e da proporção entre eles (LUI & CHEN, 2012; CHOUDHURY & BHADURY, 2015).

Dentre os efeitos da eutrofização nos ecossistemas aquáticos, é importante considerar o aumento do crescimento de macroalgas, florações de fitoplâncton, mudanças na composição do plâncton, aumento da taxa de sedimentação de partículas e depleção de oxigênio como processos altamente influentes na dinâmica da matéria orgânica e, conseqüentemente, do carbono (CHISLOCK et al., 2013; HAO et al., 2021). A análise integrada envolvendo as proporções de nutrientes (N:P:Si) e a identificação da composição do pigmento fotossintético tem sido uma importante ferramenta para verificar certas características ecológicas (relacionadas ao tamanho da célula e condições fisiológicas) de grupos fitoplanctônicos predominantes, tanto em ambientes continentais quanto marinhos (PICAZO et al., 2013; CHAI et al., 2016; DAMAR et al., 2020). Além disso, índices de estado trófico têm sido amplamente utilizados para avaliar os níveis de eutrofização em ambientes costeiros (PRIMPAS & KARYDIS, 2011; COTOVICZ-JUNIOR et al. 2012; SANTOS SÁ et al., 2021).

De forma geral, os dados sobre os componentes do ciclo do carbono ao longo de sistemas aquáticos que atingem os oceanos, sobretudo em costas tropicais e subtropicais, não permitem fornecer uma cobertura global, e assim apresentam diversas limitações, tais como em procedimentos de amostragem, parâmetros associados ao carbono, dados hidrológicos, informações gerais de ecossistemas acoplados, medições de pressão parcial do dióxido de carbono ($p\text{CO}_2$), entre outros (LARUELLE et al., 2013). Nas últimas décadas, parâmetros do sistema carbonato analisados em diversos estuários têm contribuído para um melhor entendimento da dinâmica de CO_2 na interface atmosfera-água ao longo do gradiente salino (GUO et al., 2009; NORIEGA & ARAÚJO, 2014; JOESOEF et al., 2015; BERTINI & BRAGA, 2022), enquanto que análises de isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) aplicadas em diferentes compartimentos (estruturas de manguezais, partículas em suspensão e sedimentos) de estuários tropicais/subtropicais têm revelado importantes *insights* sobre o destino do carbono (SARMA et al., 2012; MILLO et al., 2021). Entretanto, a quantificação de taxas de sedimentação de partículas através do uso de Armadilhas de Sedimentos (*Sediment Traps*) tem sido muito pouco adotada em colunas d'água estuarinas (principalmente em regiões tropicais e subtropicais) em comparação com colunas d'água da plataforma continental e de áreas oceânicas (BUESSELER et al., 2007; HONJO et al., 2008).

Com base nesse contexto, o presente estudo visou aprofundar no conhecimento da dinâmica do material em suspensão associada ao ciclo do carbono de dois complexos estuarinos subtropicais do Estado de São Paulo (Santos e Cananéia-Iguape) com distintos níveis de intervenções antrópicas, investigando a biogeoquímica da matéria dissolvida (incluindo os nutrientes e suas formas inorgânicas e orgânicas) e particulada na coluna d'água, bem como suas relações com taxas de sedimentação de partículas (avaliadas por Armadilhas de Sedimentos), sistema carbonato de águas superficiais (incluindo o fluxo de CO_2 na interface água-atmosfera) e propriedades biogeoquímicas do sedimento superficial (considerando a granulometria, matéria orgânica, carbonato de cálcio e isótopos estáveis). Tais esforços analíticos visaram contribuir para um melhor entendimento da influência humana no ciclo do carbono em estuários subtropicais, uma vez que setores com condições pristinas (principalmente em áreas que se encontram adjacentes a ecossistemas manguezais) ainda podem ser encontrados na região sul do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELICI) (UNESCO, 1999; PERINA & ABESSA, 2020), enquanto que o Sistema Estuarino - Canal de Bertioga

(SECB) tem apresentando áreas com baixos índices de qualidade ambiental nos últimos anos (CETESB, 2013, 2017 e 2020; SUTTI et al., 2012, 2015a, 2016).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biogeoquímica do Material em Suspensão com ênfase no Ciclo do Carbono em Ambientes Costeiros e Marinhos

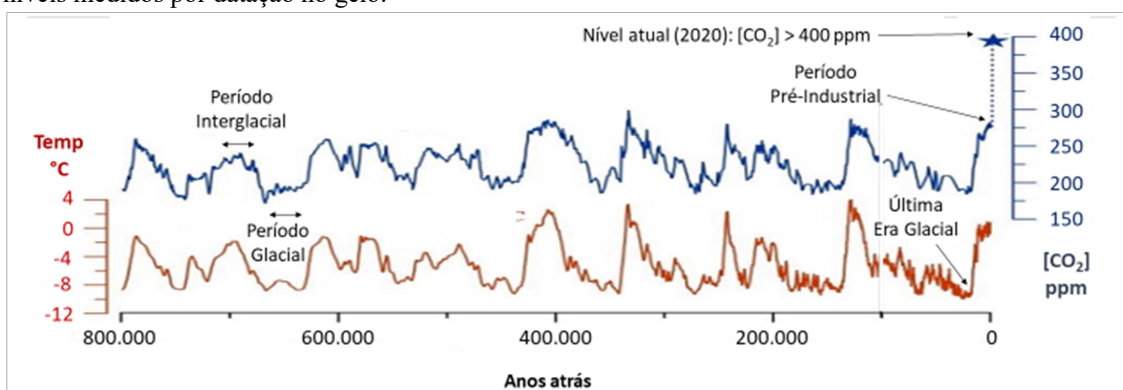
A zona costeira (onde continente e mar se encontram) constitui uma zona de fronteira sujeita a contínuas transformações morfodinâmicas que são condicionadas tanto por processos continentais quanto marinhos. Esses processos, tais como movimentos tectônicos, oscilações no nível do mar e dinâmica erosiva/deposicional (associadas à ação de ondas, correntes de marés, fluxo fluvial, ventos e etc), configuram o relevo da zona costeira, bem como os Ambientes Aquáticos Contínuos entre Continente e Oceano (AACCO), ou seja, ambientes onde águas continentais se deslocam em direção ao mar adjacente. Córrego → rio → estuário → lagoa costeira (laguna) → mar adjacente (por exemplo, baías e enseadas) são exemplos de ambientes conectados e sequenciais por onde águas continentais avançam em direção ao mar.

De forma geral, o rio é o sistema aquático de maior importância de fluxo de matéria do continente para os oceanos. O estuário, por sua vez, é o ambiente costeiro onde a água fluvial se mistura com a água marinha, sendo, portanto, o sistema aquático de maior expressão de troca de matéria entre continente e oceano. Dada a histórica elevada presença humana em estuários e a necessidade de melhor compreender a contribuição antropogênica às mudanças climáticas globais, o presente estudo visou investigar a influência que resíduos antrópicos (por exemplo, esgotos) exercem nas propriedades biogeoquímicas de águas estuarinas e, conseqüentemente, se tais resíduos estão alterando a taxa de sedimentação da MO, bem como estimulando a acidificação dessas águas e a emissão de dióxido de carbono (CO₂) à atmosfera.

Segundo pesquisas paleoclimáticas, o oceano é o maior reservatório de troca imediata de carbono com a atmosfera em escala milenar de tempo (desde ≈ 800 mil anos), dentro da qual Eras Glaciais e Interglaciais são disparadas pelas mudanças de geometria na órbita terrestre (Figura 1). No início de uma Era Glacial, esses fatores orbitais engatilham um resfriamento no planeta, fazendo com que as camadas de gelo

avancem em direção às baixas latitudes, desencadeando mudanças no ciclo do carbono sob uma sucessão de processos abióticos (por exemplo, aumento na estratificação dos oceanos e no albedo planetário) e bióticos (por exemplo, maior fertilização dos oceanos com ferro e aumento de fixadores de nitrogênio) que gradativamente diminuem o CO₂ na atmosfera e o aprisionam no oceano; enquanto que durante o início das Eras Interglaciais, o aumento da temperatura global é disparado por uma nova disposição geométrica da órbita, que gradualmente aquece os oceanos e libera CO₂ à atmosfera (ANDERSON et al. 2019; BUCHANAN et al. 2019; KHATIWALA et al. 2019).

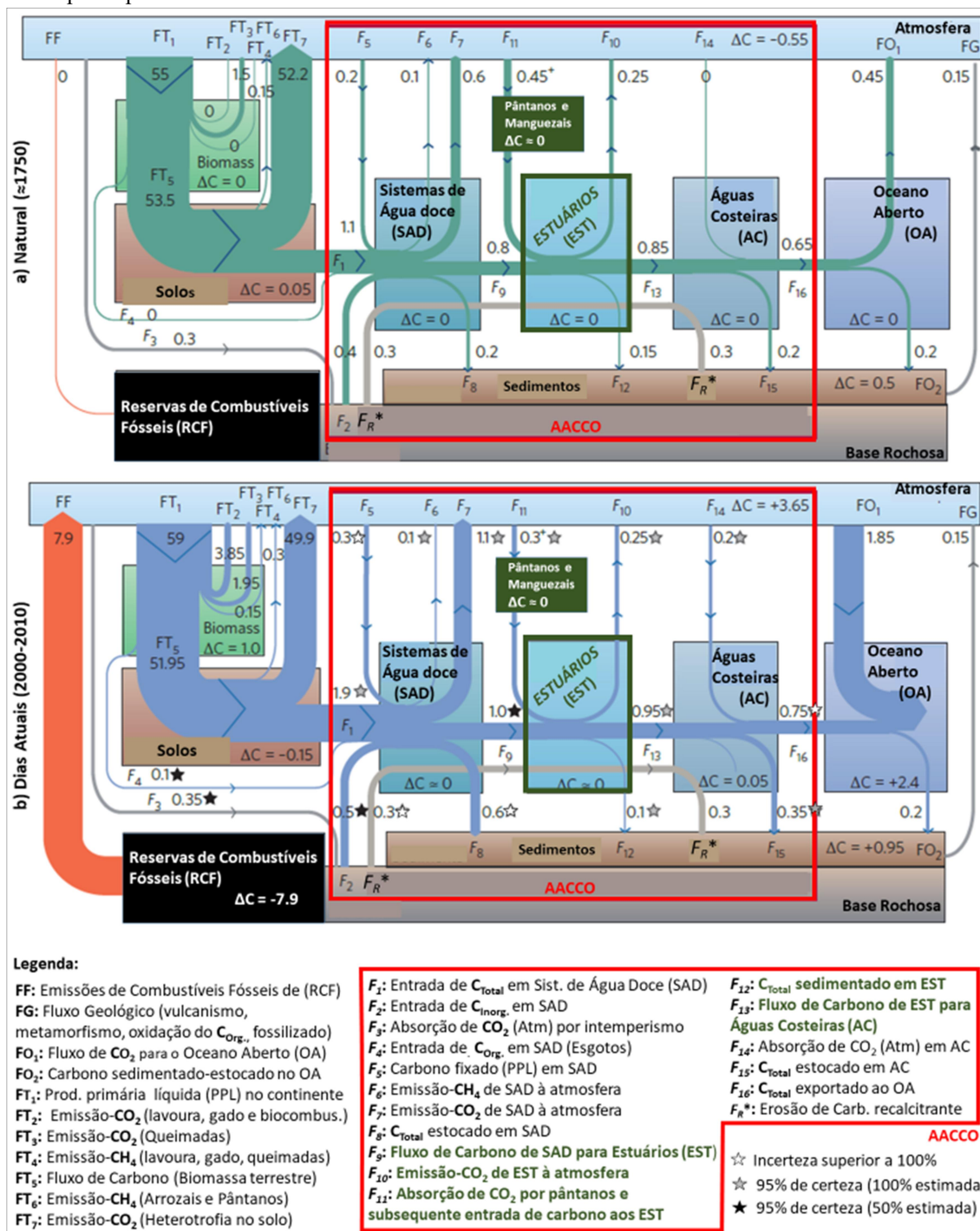
Figura 1. Variação da temperatura e do dióxido de carbono (CO₂) nos últimos 800 mil anos, com base em níveis medidos por datação no gelo.



Fonte: Adaptado de NASA (2020)

Nos últimos 800 mil anos, o CO₂ atmosférico tem atingindo valores superiores a 250 ppm em períodos interglaciais e inferiores a 200 ppm em períodos glaciais, sendo que se considerarmos o recente e curto período (≈ 200 anos) que se estende do início da era industrial até os dias atuais, é possível notar um crescimento de CO₂ atmosférico mais acelerado, o qual vem estabelecendo níveis recordes a cada ano (Figura 1). Desta forma, o grande aumento das concentrações de CO₂ na atmosfera observado nos últimos 200 anos está relacionado a atividades humanas, principalmente através da queima de combustíveis fósseis, desmatamento de florestas e uso dos solos (Figura 2).

Figura 2. Fluxos estimados (destacados na área vermelha) de carbono em AACCO (Ambientes Aquáticos Contínuos entre Continente e Oceano) e de suas interfaces (atmosfera-água-sedimento) considerando desde o período pré-industrial (1750) até os dias atuais (2000-2010), com destaque em verde para os fluxos participativos em Estuários.



Fonte: Adaptado de Pierre Regnier et al. (2013).

De acordo com a Figura 2, é possível notar que o uso do solo, sob diferentes atividades (lavoura, pecuária e queimadas), fez com que esse compartimento perdesse carbono para outros compartimentos, principalmente para rios e atmosfera. Tomando

como base a supressão de áreas de pântanos (áreas vegetadas alagáveis) ocasionada pelo avanço da ocupação humana nas adjacências de estuários desde o período pré-industrial, Pierre Regnier et al. (2013) estimaram que o fluxo (F_{11}) de carbono desses ecossistemas para a água estuarina reduziu de 0,45 para 0,30 Pg C ano⁻¹, interferindo assim na dinâmica do carbono entre as demais interfaces do estuário (Figura 2). Segundo os mesmos autores, houve redução (0,15 a 0,10 Pg C ano⁻¹) do fluxo (F_{12}) de carbono da coluna d'água para o sedimento estuarino, e aumento (0,85 a 0,95 Pg C ano⁻¹) na exportação (F_{13}) para águas costeiras, sendo que o aumento (0,80 a 1,00 Pg C ano⁻¹) da entrada (F_9) de carbono via águas interiores foi compensado pela supressão de áreas de pântanos, contribuindo por manter constante ($\approx 0,25$ Pg C ano⁻¹) a emissão de CO₂ à atmosfera em ambientes estuarinos desde o período pré-industrial.

Aluminossilicatos (produzidos pela metamorfose de minerais de argila), tais como caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e clorita ($(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})_{12}(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}$), representam praticamente a metade das rochas expostas na superfície terrestre, seguidos pelos minerais de cálcio, como a calcita (CaCO_3), que é um dos minerais não-silicáticos mais abundantes na crosta terrestre (presentes em rochas calcárias) (TROEH & THOMPSON, 2007). Desta forma, a herança geológica (estabelecida por processos tectônicos e sedimentares) das bacias hidrográficas costeiras é um dos principais fatores que determinam as propriedades físico-químicas do material em suspensão em AACCO. Além disso, a climatologia regional (sob específicos padrões sazonais de chuvas, ventos, temperatura do ar e etc.) é o principal controle da magnitude da ação intempérica de rochas, bem como da formação e lixiviação de solos, tendo, portanto, uma contribuição importante na biogeoquímica desses ecossistemas aquáticos. Com base nisso, o material em suspensão que transita pelos AACCO pode representar elevada variação em abundância, tamanho (dissolvidos e particulados) e de propriedades biogeoquímicas, podendo assim estar presentes tanto em formas orgânicas como inorgânicas (Figura 3).

O intemperismo de rochas pode ser tanto de caráter físico quanto químico (GROTZINGER & JORDAN, 2013). O primeiro ocorre por mudanças volumétricas nas rochas, tais como alívio de pressão (fragmentação pelo congelamento/descongelamento da água percolada em fendas e poros) e expansão térmica (fragmentação devido a insolação diurna e o resfriamento noturno), bem como por processos de abrasão mecânica, nos quais partículas de rochas (geralmente microscópicas) são erodidas pela fricção contínua das ações de água corrente, embate de

ondas, ventos e outros. O segundo atua sobre os minerais das rochas, no qual reações químicas alteram a composição químico-mineralógica das mesmas ao formarem novos minerais (ou subprodutos dos originais) através de uma variedade de processos (tais como dissolução, hidratação, hidrólise, carbonatação, oxirredução e quelatação) que, por sua vez, são resultantes de atividades inorgânicas e/ou orgânicas.

Segundo Troeh & Thompson (2007), a decomposição dos silicatos (feldspatos, micas, augita, e etc.), sob intemperismo químico, processa-se através da hidrólise, ou seja, da ação da água dissociada ($H^+ + OH^-$) que, quando pura (condições normais de pressão e temperatura), apresenta pequeno grau de dissociação; aumentando somente em temperaturas mais elevadas ou diante de qualquer reação que favoreça o aumento da concentração de íons H^+ no meio. Enquanto isso, de acordo com os mesmos autores, os minerais a base de cálcio, tais como calcita ($CaCO_3$), dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) e gipso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), são mais susceptíveis à dissolução, a qual se intensifica com um aumento progressivo de CO_2 na água. Na água do mar o cálcio é majoritário e representa 1,17% (10,3mM) da composição, sendo mais representativo que os nutrientes principais, Si (180 μ M), N (45 μ M) e P (3,2 μ M) (LIBES,1992).

Devido ao clima mais úmido, rios da América do Sul desenvolveram grandes planícies aluviais densamente vegetada associadas a solos ricos em argilominerais e matéria orgânica, apresentando assim maiores concentrações de minerais dissolvidos a base de silício, ferro e alumínio; e menores a base de cálcio e carbonatos (MARTIN & WHITFIELD, 1983). A acidez da água pode aumentar durante a percolação no solo, ao passar através das raízes e matéria orgânica em decomposição, onde o teor de CO_2 pode ser até cem vezes maior do que na atmosfera, e desta forma intensificar a dissociação de carbonatos e silicatos (MARKEWITZ et al. 2011). Além disso, deve-se considerar o fator temperatura, visto que a hidrólise de minerais a base de silicatos é intensificada em águas com temperaturas mais elevadas, o que também contribui à maior presença de compostos dissolvidos a base de silicatos em rios da América do Sul em relação aos da América do Norte (Tabela 1).

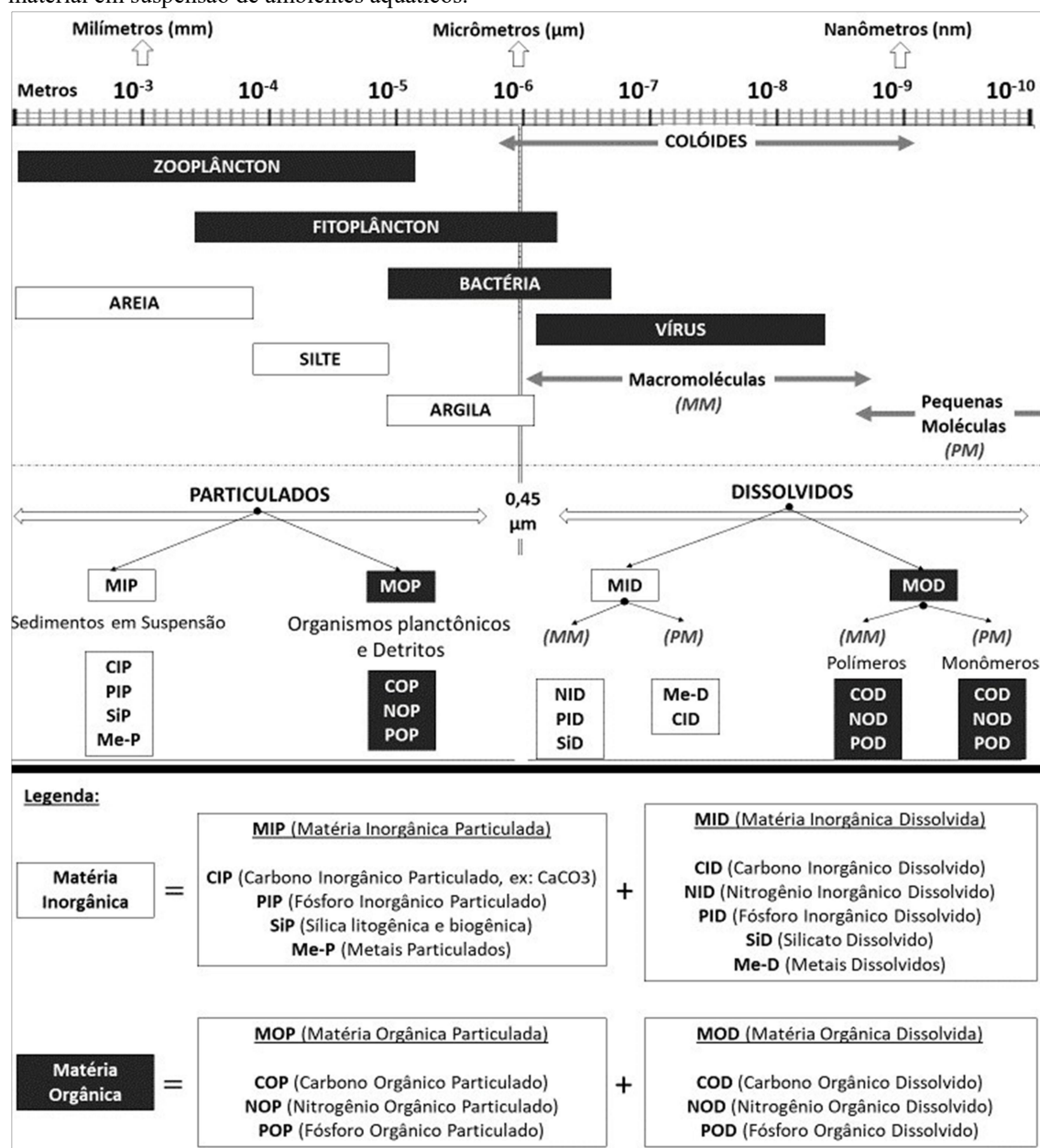
Tabela 1. Elementos mais abundantes na crosta terrestre, e concentrações de íons e Compostos dissolvidos encontrados em águas fluviais e marinhas.

Elementos % Crosta Terrestre	Íons e Compostos dissolvidos (mg L ⁻¹)	Água Fluvial		Água Marinha (mg L ⁻¹)
		América do Norte	América do Sul	
C 0,02	Carbonato (CO ₃ ²⁻)	33,40	32,48	0,4
	Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	71,4	24,4	---
S 0,03	Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	15,31	8,04	7,72
Cl 0,01	Cloreto (Cl ⁻)	7,44	5,75	55,07
N -----	Nitrato (NO ₃ ⁻)	1,15	0,62	>0,05
Ca 3,6	Cálcio (Ca ²⁺)	19,36	10,92	1,17
Mg 2,1	Magnésio (Mg ²⁺)	4,87	1,59	3,68
Na 2,8	Sódio (Na ⁺)	7,46	5,03	30,62
K 2,4	Potássio (K ⁺)	1,77	1,95	1,1
Fe 5,0	Óxido Alumínio/Ferro ((Al,Fe) ₂ O ₃)	0,64	5,74	-----
Al 8,1				
Si 28	Dióxido de Silício (SiO ₂)	8,60	18,88	>0,05
O 46				
Troeh & Thompson (2007)	Martin & Whitfield (1983)			Libes (1992)

O presente estudo adota a definição operacional clássica em oceanografia (desde 1950) que separa particulados e dissolvidos através da filtração em membranas de porosidade de 0,45µm (Figura 3), tal definição pode ser vista com mais detalhes em Hansell & Carlson (2002). Entretanto, é importante mencionar que este valor (0,45µm) de separação (particulado-dissolvido), embora ainda mantendo sua importância em estudos em oceanografia química, tem sido modificado em estudos de diversidade microbológica (dada a elevada existência de espécies com tamanhos inferiores a 0,45µm) e de qualidade da matéria orgânica (dado ao aprimoramento de métodos que passaram a determinar substâncias de baixo peso molecular).

Como já mencionado, a Matéria Inorgânica Particulada (MIP) pode ser altamente representativa em AACCO por fragmentos de rochas (sedimentos) compostos por diferentes tipos de minerais, os quais podem ser transportados sob diferentes classes de tamanhos (areia, silte e argila) em função da magnitude da hidrodinâmica desses ecossistemas. O Carbono Inorgânico Particulado (CIP) é o menor dos reservatórios de carbono da Terra, estando presente em ambientes marinhos como carbonato de cálcio (CaCO₃) na forma particulada (HOPKINS et al., 2019). Isso mostra que o CIP tende a ter uma baixa representatividade dentro do reservatório de MIP em águas costeiras. Estima-se que cocolitóforos e foraminíferos sejam as fontes dominantes de CIP na zona eufótica em mar aberto, enquanto que as frústulas de diatomáceas têm sido evidenciadas como uma importante fonte de MIP em águas costeiras (PILSKALN et al., 1996; KOSTADINOV et al., 2012; ZANG et al. 2014).

Figura 3. Referencial de tamanho (dissolvido-particulado) de partições orgânicas e inorgânicas do material em suspensão de ambientes aquáticos.



Fonte: Adaptado de Hansell & Carlson (2002).

Em regiões úmidas, a elevada quantidade de materiais dissolvidos por lixiviação do solo pode exceder o peso de silte e outros sólidos carregados para o oceano (LEWIS et al. 1987). A Matéria Inorgânica Dissolvida (MID), por sua vez, é representada por íons majoritários na água do mar (tais como Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻ e SO₄²⁻), macronutrientes (silicato, fosfato, nitrato, nitrito e amônio), Carbono Inorgânico Dissolvido (CID = CO₂ + HCO₃⁻ + CO₃²⁻), micronutrientes (tais como Fe e Zn), bem como por substâncias ainda menores, como os gases dissolvidos, oxigênio (O₂) e dióxido de carbono (CO₂).

A matéria orgânica marinha é essencialmente formada por átomos de C, N e P, como mostra estequiomotria média do plâncton marinho de $C_{106}N_{16}P_1$ (REDFIELD et al., 1963). A Matéria Orgânica Particulada (MOP = COP + NOP + POP) em sistemas aquáticos pode ser representada substancialmente por detritos vegetais e animais (que normalmente estão associados a partículas minerais finas, como argilas), bem como por microrganismos maiores que $0,45 \mu\text{m}$ (que podem estar presentes livres, em colônias e/ou agregados a detritos orgânicos). Enquanto isso, conforme exposto em Hansell & Carlson (2002), a Matéria Orgânica Dissolvida (MOD = COD + NOD + POD) constitui o maior reservatório de matéria orgânica no planeta e pode ser classificada em três categorias quanto à sua degradabilidade na coluna d'água de ambientes marinhos:

- a) Fração Super Lável (baixo peso molecular): composta por aminoácidos (cerca de 1% da MOD) e carboidratos livres, obtendo baixo tempo de degradação (menos de 1 hora). Açúcares neutros podem constituir de 2 a 6% do COD (Carbono Orgânico Dissolvido), enquanto que aminoácidos de 1 a 3% do COD e de 6 a 12% do NOD (Nitrogênio Orgânico Dissolvido).
- b) Fração Lável: constituída por polímeros, como polissacarídeos (até 10% da MOD) e proteínas (elevada representatividade no NOD), e com tempo de degradação que pode variar de 4 a 7 dias.;
- c) Fração recalcitrante (refratária): constituída principalmente por ácidos húmicos (refratários biologicamente e quimicamente), podendo representar a MOD em mais de 25% de sua composição.

O material coloidal, por sua vez, pode obter considerado aumento em águas costeiras pela produção de MOD lábil (por exemplo, polissacarídeos) a partir de diferentes secreções (exudatos e excreções) de diversos microrganismos. A senescência do fitoplâncton após a ocorrência de massivos *blooms* pode mudar de forma significativa a físico-química de águas costeiras ao disponibilizar uma elevada quantidade de substâncias (polissacarídeos e proteínas) com propriedades tensoativas (BLAUW et al. 2010; GYPENS et al., 2007). Grande parte dessas substâncias são quelantes orgânicos que são lançados quando certos microrganismos (microalgas, fungos e bactérias) se encontram sob estresse de algum micronutriente (metal) vital (CROOT et al. 2000). Com base nesses aspectos teóricos, águas costeiras estão sujeitas a obterem deposição de partículas (orgânicas + inorgânicas) em função do sistema

coloidal impulsionado pela MOD produzida pelos microrganismos, justificando assim a ampla distribuição de tamanho de colóides (Figura 3).

2.1.1 Nutrientes e a Microbiologia associada ao Ciclo do Carbono

Os ciclos biogeoquímicos em ambientes costeiros e marinhos consistem no movimento e na conversão da matéria através de atividades bioquímica (BRAGA, 2002), o que inclui transformações físicas e químicas como mineralização, imobilização, oxirredução, fotoxidação, solubilização, precipitação e volatilização (HANSELL & CARLSON, 2002; BIANCHI, 2007), sendo os microrganismos os principais atores dessas transformações devido a elevada abundância e diversidade (ATLAS & BARTHA, 1997). A fim de sintetizar moléculas necessárias para sua reprodução, os microrganismos precisam adquirir uma série de elementos (nutrientes) do meio aquático em que se encontram. De forma geral, os nutrientes são divididos em macronutrientes (requeridos em grandes quantidades) e micronutrientes (requeridos em pequenas quantidades) de acordo com a quantidade requerida pelas funções vitais dos organismos (BRAGA, 2002). Como já exposto, o plâncton marinho (fitoplâncton, zooplâncton, bactérias, vírus e etc), ao atender suas necessidades vitais através de atividades bioquímicas, pode representar elevada influencia na movimentação de compostos químicos entre suas diferentes formas (MOP↔MOD↔MID↔MIP) em sistemas aquáticos.

A elevada abundância e o rápido ciclo de vida desses microrganismos torna a matéria orgânica marinha altamente dinâmica e de elevada representatividade no meio. Em ambientes costeiros, deve ser destacado o papel das pelotas fecais produzidas pelo zooplâncton (importante via de MOP de águas superficiais para profundas) (MANNO et al. 2015), bem como a ocorrência de macroalgas em áreas marginais que podem atuar como agentes fotossintetizantes (fixadores de CO₂) e como produtores de MOP detrítica (por exemplo, lignina) para o sistema aquático adjacente (REZENDE et al. 2007). Resumidamente, a fotossíntese e a respiração são os principais processos na ciclagem do carbono na coluna d'água desses ecossistemas, os quais atuam sob diferentes intensidades de acordo com as classes dos microrganismos predominantes.

De forma geral, os microrganismos podem ser classificados de acordo com seu metabolismo energético, sendo aqueles dependentes da luz denominados de fototróficos

e os dependentes de substâncias químicas de quimiotróficos; enquanto que o tipo de energia utilizada estabelece dois grupos, os que utilizam moléculas orgânicas (organotróficos) e os que utilizam inorgânicas (litotróficos). Considerando as fontes de carbono, os microrganismos podem ser classificados de autotróficos (quando utilizam somente o CO_2 como fonte), de heterotróficos (quando utilizam fontes orgânicas), ou ainda de mixotróficos (quando utilizam tanto moléculas inorgânicas quanto orgânicas) (SILVA, 2014). Desta forma, os fototróficos são divididos em três grupos: fotoautotróficos (ou fotossintéticos), fotoheterotróficos e mixotróficos; enquanto que os quimiotróficos são divididos em organotróficos e litotróficos.

Existe ainda uma segunda classificação de fototróficos baseada na fonte de elétrons para os fotossistemas (complexos proteicos envolvidos na fotossíntese), sendo os fototróficos oxigênicos (por exemplo, eucariotos e cianobactérias) aqueles que utilizam a água como doadora de elétrons (gerando o O_2), e os fototróficos anoxigênicos (por exemplo, procariotos distintos das cianobactérias, tais como as bactérias púrpuras, verdes e heliobactérias) que utilizam outras moléculas (por exemplo, H_2S) como doadora de elétrons (não gerando O_2) (ATLAS & BARTHA, 1997). Quanto aos quimiotróficos, é importante mencionar que o grupo dos organotróficos (que utilizam moléculas orgânicas) pode ser dividido em aeróbios (quando fazem respiração utilizando o oxigênio como aceptor de elétrons), anaeróbios (quando executam respirações anaeróbias, fermentações e metagêneses) e facultativos (que na presença de oxigênio executam respiração aeróbica para produção de energia e, na ausência, a fermentação ou respiração anaeróbica) (SILVA, 2014). Por fim, o metabolismo pode ser classificado quanto a finalidade de utilização de compostos inorgânicos (por exemplo, NO_3^- , SO_4^{2-} e CO_2 e etc) pelos microrganismos, podendo ser assimilativo (quando os compostos utilizados atuam como fontes de nutrientes, incorporando assim N, C e S ao material celular) ou dissimilativo (quando os compostos utilizados atuam como aceptores de elétrons em processos respiratórios, dentro dos quais muitos compostos são reduzidos, gerando produtos excretados para o meio) (SILVA, 2014).

A fotossíntese oxigênica (que assimila o CO_2 e o converte a uma forma orgânica, produzindo oxigênio ao meio aquático) é realizada por microrganismos fototróficos oxigênicos (microalgas e cianobactérias) que constituem a base da cadeia alimentar (produtores primários), enquanto que os processos heterotróficos (respiração), responsáveis pela produção de CO_2 , são realizados principalmente por bactérias e

águas heterotróficas (ATLAS & BARTHA, 1997). A qualidade e quantidade da matéria orgânica nesses ambientes aquáticos são fatores que determinam a abundância e diversidade microbológica e, conseqüentemente, a complexidade da alça microbiana e a predominância do metabolismo aquático (autotrófico e/ou heterotrófico; assimilativo e/ou dissimilativo). O fitoplâncton, por sua vez, tem seu tamanho, diversidade e abundância controlados principalmente por espécies de nutrientes inorgânicos dissolvidos (N, P e Si), que serão discutidos com mais detalhes no item 2.1.2.

Assim como ocorre com a MOD, a mineralização da MOP também é dependente de atividades enzimáticas extracelulares. Entretanto, dado ao maior peso das partículas, essas atividades atuam na transformação da MOP enquanto a mesma afunda na coluna d'água, podendo assim atingir os sedimentos em grandes concentrações, principalmente em áreas mais rasas e de baixa hidrodinâmica. Desta forma, em ambientes costeiros, o fluxo de MOP constitui um elo entre zona fótica (camada de água sob influência da luz solar) e sedimentos, onde o material remanescente passa a ser transformado pela alça microbiana bêntica (microrganismos com ciclos de vidas dependentes dos assoalhos de ecossistemas aquáticos). Ao longo da coluna d'água desses ambientes, estudos têm demonstrado aumento de atividade microbológica em comunidades associadas ao material particulado em suspensão (em função do conteúdo orgânico associado), onde as bactérias apresentaram-se filogeneticamente distintas as de vida livre (CRUMP et al. 1998; ZHU et al., 2018).

De forma geral, a abundância dos microrganismos em sedimentos varia em função do tamanho de grão, teor de matéria orgânica e profundidade da camada sedimentar. O número de bactérias apresenta uma correlação negativa com o tamanho de grão, visto que partículas mais finas proporcionam maior disponibilidade de área para colonização (SILVA, 2014). Desta forma, tapetes microbianos e biofilmes podem se formar em locais com tais características descritas, onde coexistem várias espécies que apresentam nichos distintos, sendo os primeiros diferindo dos segundos por apresentarem estratificação vertical (FENCHEL et al., 2012). De acordo com esses autores, tapetes microbianos se estratificam em função da disponibilidade de diferentes aceptores de elétrons, podendo ser tanto fotossintetizantes quanto quimiotróficos (formados por bactérias litotróficas em ambientes hidrotermais), sendo os fotossintetizantes comuns em ambientes rasos de estuários e hipersalinos, onde apresentam a seguinte predominância taxonômica por camada: diatomáceas e

cianobactérias na superfície (0-1,5 mm), cianobactérias de 1,5 a 3,0 mm, bactérias purpuras sulfurosas de 3,0 a 4,4 mm, bactérias verdes sulfurosas de 4,4 a 5,5 mm, e bactérias redutoras de sulfato de 5,5 a 7,0 mm.

2.1.1.1 Nitrogênio (N)

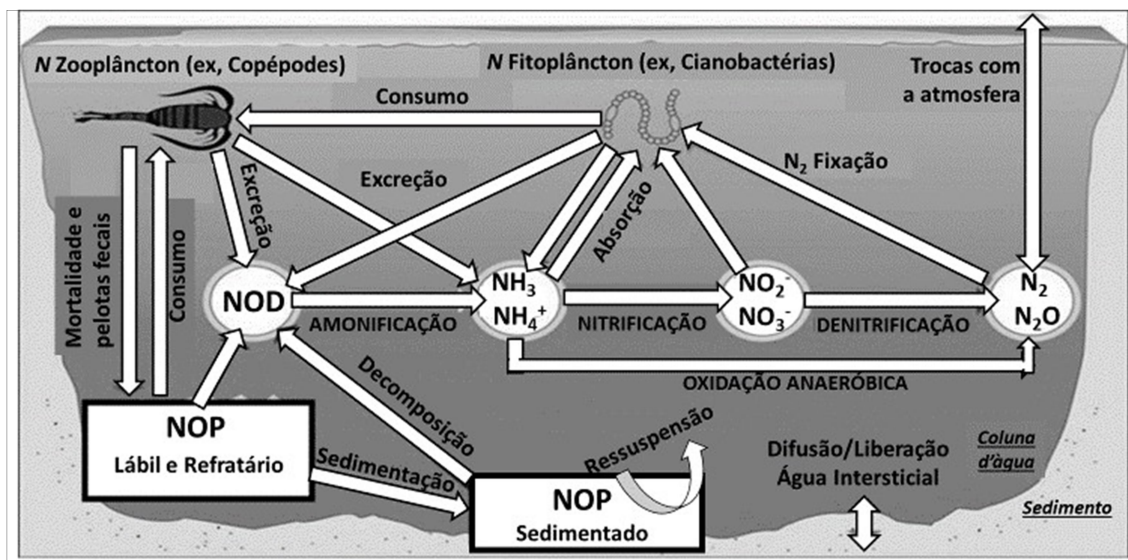
O ciclo do nitrogênio é tipicamente microbiano, uma vez que muito de suas transformações são realizadas exclusivamente por microrganismos, os quais são responsáveis pela dinâmica entre formas reduzidas/oxidadas e orgânicas/inorgânicas através diferentes processos bioquímicos. De forma geral, o Nitrogênio Inorgânico Dissolvido (NID) encontrado em sistemas aquáticos constitui a soma de amônio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-). Enquanto isso, conforme já exposto no item anterior, uma grande variedade de moléculas orgânicas (tais como aminoácidos, nucleotídeos e amino-açúcares), incluindo produtos de excreções (exemplo, ureia), contribuem para o reservatório do Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOD) em sistemas aquáticos. A figura 4 mostra os principais processos físicos e biogeoquímicos envolvidos no ciclo do nitrogênio em ambientes aquáticos.

Devido à estabilidade da ligação tripla entre os dois átomos de nitrogênio, o dinitrogênio (N_2) é extremamente inerte e necessita de muita energia para ser quebrado, fazendo com que a maioria dos microrganismos costeiros e marinhos opte preferencialmente pela utilização de formas nitrogenadas mais facilmente absorvidas e assimiladas, tais como NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^- , sendo a primeira a mais facilmente absorvida e assimilada entre as três citadas (BRAGA, 2002). Todavia, graças a uma pequena parcela de espécies do fitoplâncton (substancialmente pelas Cianobactérias), o N_2 é fixado e, sob processos metabólicos, é reduzido a NH_4^+ (Figura 4).

Uma vez disponibilizado no meio aquático, o NH_4^+ passa a ser assimilado por uma diversificada comunidade fitoplanctônica para a formação de compostos orgânicos nitrogenados. Tais compostos passam então a fazerem parte do Nitrogênio Orgânico Particulado (NOP), que ao entrarem na cadeia alimentar (principalmente através do consumo pelo Zooplâncton) podem constituir diferentes classes de tamanhos e, desta forma, serem lastreados e depositados em sedimentos. Uma vez no compartimento sedimentar, a ressuspensão (ocasionada normalmente por intensas correntes) pode disponibilizar o NOP novamente à coluna d'água, enquanto que as formas dissolvidas

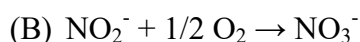
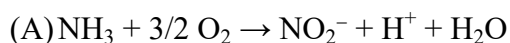
(NID e NOD) são dinâmicas na interface sedimento-água através de difusão/liberação (Figura 4). O zooplâncton também desempenha um papel ecológico importante ao excretar no meio aquático componente do NOD que são vitais às alças microbianas, sobretudo às atividades bacterianas (decompositores) (VALDÉS et al. 2017).

Figura 4. Síntese dos principais processos físicos e biogeoquímicos envolvidos no ciclo do nitrogênio (N) em ambientes aquáticos continentais e costeiros.

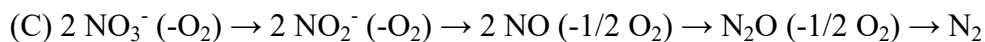


A amonificação, processo que decompõe o NOD e libera NH_4^+ , pode envolver várias reações e enzimas hidrolíticas. O processo de hidrólise, por sua vez, permite a liberação de vários compostos de baixo peso molecular, incluindo aminoácidos, pequenos peptídeos, nucleotídeos e ureia (BRAGA, 2002). Desta forma, amonificação é parte fundamental da reciclagem do nitrogênio, visto que, ao gerarem amônio para o meio, podem estimular a produção primária (assimilação pelo fitoplâncton), a nitrificação (fonte de energia para os microrganismos nitrificantes) e a oxidação anaeróbica da amônia (ANAMMOX), conforme esquematizado na figura 4. Além desses, a Redução Dissimilatória de Nitrato a Amônio (DNRA) tem sido cada vez mais evidenciada como um importante processo de transformação de nitrogênio em águas costeiras (GIBLIN et al., 2013; SUTTI et al., 2022).

Os principais microrganismos responsáveis pelo processo de nitrificação são as bactérias do gênero *Nitrosomonas* que convertem a amônia a nitrito (reação A), e as do gênero *Nitrobacter* que convertem o nitrito a nitrato (reação B).

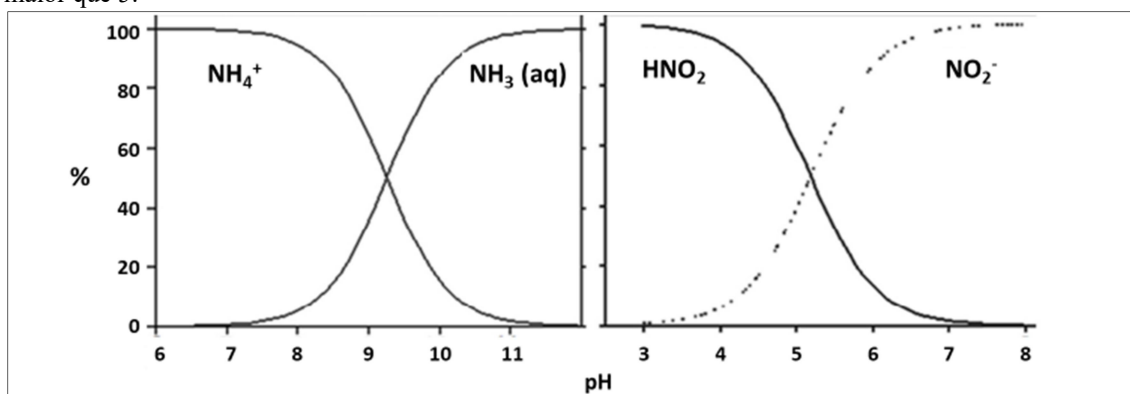


O processo contrário é a denitrificação (reação inversa), no qual o nitrato é reduzido para nitrito e amônio, ou transformado diretamente em óxido nitroso (N_2O), ou ainda a nitrogênio molecular (N_2) (reação C).



As reações atuantes no ciclo do nitrogênio apresentam o NO_2^- como forma intermediária ao NH_4^+ e NO_3^- , fazendo com que tal íon seja mais instável sob variações de oxigênio e pH e, conseqüentemente, menos concentrado em ambientes aquáticos em relação aos íons NH_4^+ e NO_3^- (BAIRD, 2002), enquanto que um desequilíbrio dessas formas pode ocorrer em sistemas estuarinos eutrofizados (BRAGA et al., 2000). Enquanto isso, o N-amoniaco se apresenta em duas formas dissolvidas, amônia não ionizada (NH_3) e o íon amônio (NH_4^+), cujos percentuais dependem principalmente do pH e temperatura (LENZI et al., 2012), sendo que a forma prevalecente na maioria dos sistemas aquáticos (continentais e marinhos) é o NH_4^+ , visto que tais sistemas sustentam condições de pH inferior a 9. A Figura 5 apresenta formas de nitrogênio prevalecentes em diferentes faixas de pH.

Figura 5. À esquerda, prevalência das formas de N-amoniaco ($NH_3 + NH_4^+$) em função de pH. À direita, instabilidade do fraco ácido nitroso (HNO_2) e sua propensão a estar na forma de nitritos (NO_2^-) em pH maior que 5.



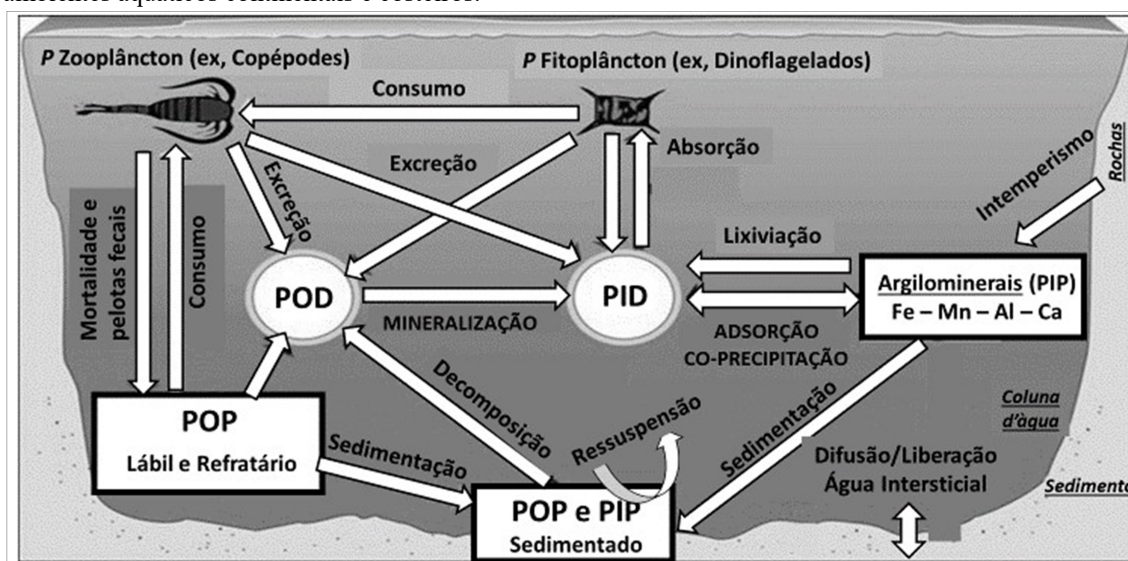
Fonte: Adaptado de Lenzi et al. (2012).

2.1.1.2 Fósforo (P)

O Fósforo Inorgânico Dissolvido (PID), nutriente fundamental ao crescimento do fitoplâncton, pode ser originado tanto da matéria orgânica como de minerais. Biologicamente, o elemento fósforo é essencial à formação da matéria orgânica, pois integra estruturas importantes nos organismos vivos, tendo participação de destaque na conversão de energia em todo sistema biológico por meio das moléculas de ATP

(adenosina trifosfato). Desta forma, o Fósforo Orgânico Particulado (POP) tem destaque em material em suspensão com elevada representação de organismos do plâncton (HANSELL & CARLSON, 2002), enquanto que o Fósforo Orgânico Dissolvido (POD) tem sido observado como um importante produto de excreção de organismos do plâncton (principalmente do zooplâncton) (VALDÉS et al., 2017). Geologicamente, a abundância do P na crosta terrestre é relativamente baixa (0,1% do total dos elementos), sendo que 95% das formas minerais é representada pela apatita (TROEH & THOMPSON, 2007). Desta forma, as diferentes formas de intemperismo sobre rochas fosfatadas, que integram bacias de drenagens, representam importantes fontes de Fósforo Inorgânico Particulado (PIP) e PID aos sistemas aquáticos. A figura 6 mostra os principais processos físicos e biogeoquímicos envolvidos no ciclo do fósforo em ambientes aquáticos.

Figura 6. Síntese dos principais processos físicos e biogeoquímicos envolvidos no ciclo do fósforo (P) em ambientes aquáticos continentais e costeiros.



O fosfato (PO_4^{3-}), ou PID, tende a se adsorver em partículas em sistemas de água doce, onde é transportado como material particulado até chegar aos estuários onde é novamente liberado (CONLEY et al., 1995). É importante ressaltar que o PID é um nutriente que frequentemente apresenta comportamento não conservativo, principalmente em águas estuarinas (BRAGA et al., 2000; PEREIRA FILHO et al., 2003). Na zona de mistura, este íon tende a ser novamente removido da coluna d'água principalmente por floculação ao reagir com diferentes compostos que estão associados ao material em suspensão por diferentes meios, tais como argilas, siltes, óxidos de ferro,

manganês, cálcio, alumínio e substâncias húmicas (BIANCHI, 2007). Dependendo das condições de oxirredução (Eh) e ácido-base do meio, a MO pode disponibilizar íons cálcio, que passa então a atuar como receptor alternativo ao ferro, ou mesmo como competidor do fosfato pelos sítios disponíveis para sorção (LENZI et al., 2012). De forma geral, os processos geoquímicos de adsorção-desorção e de precipitação-dissolução governam o mecanismo de “tamponamento” do fósforo no ambiente estuarino, os quais tendem a manter a concentração constante no sistema, atuando assim como um reservatório de PID para a produção primária (BAUMGARTEN et al., 2003).

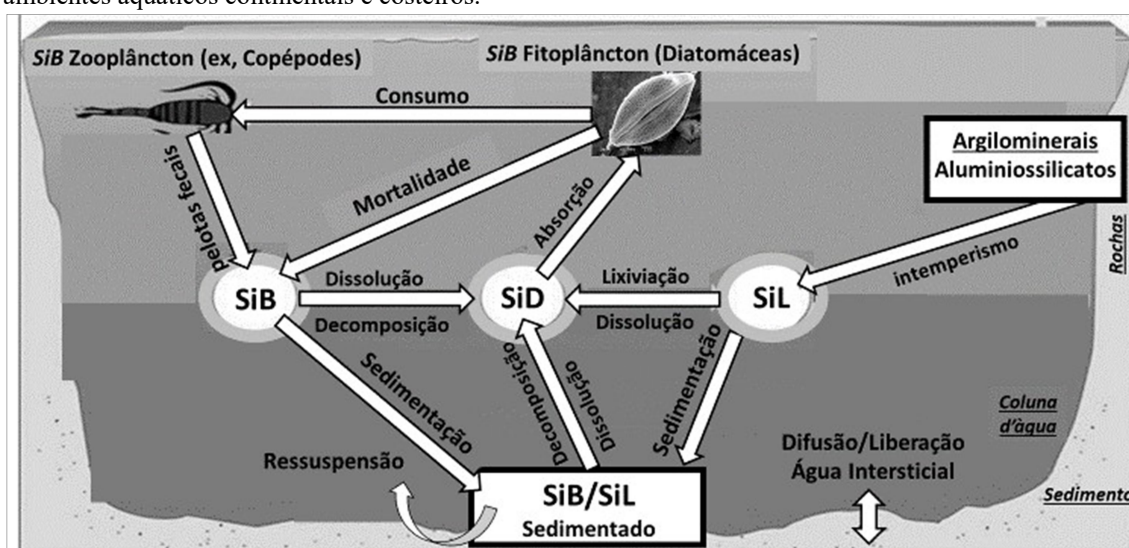
2.1.1.3 Silício (Si)

Assim como o PID e o NID, o silicato dissolvido (SiD) também é um composto nutriente, porém utilizado substancialmente apenas por um dos grupos mais comuns do fitoplâncton, o das Diatomáceas. Oxigênio e silício são os elementos mais abundantes da crosta terrestre, sendo o quartzo (SiO_2) o mineral mais comum (TROEH & THOMPSON, 2007). Desta forma, devido à origem mineral e à relativa elevada abundância, o SiD normalmente se apresenta de forma conservativa em estuários, o que o torna um indicador de aportes terrestres (BRAGA et al., 2000), sendo também evidenciado como sinalizador de processos erosivos em bacias de drenagens de sistemas estuarinos (SUTTI et al., 2015b). Nas bacias de drenagens, o intemperismo físico desempenha um papel importante na geração da sílica particulada litogênica (SiL), que sob grandes partículas, são rapidamente sedimentados ao adentrarem em sistemas aquáticos (Figura 7). Além disso, como já apresentado anteriormente, a decomposição dos silicatos (feldspatos, micas, augita, e etc.), sob intemperismo químico, processa-se através da hidrólise, ou seja, da ação da água dissociada ($\text{H}^+ + \text{OH}^-$), que, por sua vez, contribui para uma considerada parcela do silicato dissolvido (SiD) presente em sistemas de águas continentais e costeiras.

A sílica particulada biogênica (SiB) é consequência do SiD que foi assimilado pelas diatomáceas e incorporado para formar a frústula. Esta estrutura, exclusiva das diatomáceas, torna suas células entre as maiores células fitoplanctônicas encontradas em sistemas aquáticos. A frústula apresenta poros e ranhuras que providenciam às diatomáceas o acesso ao ambiente externo (Figura 7), permitindo assim os processos de excreção e mucilagem (secreção rica em polissacarídeos) (BEGON et al., 2007). O

elevado tamanho de suas células é um atrativo à pastagem por grandes espécies de zooplâncton (copépodes) que, ao produzirem pelotas fecais, intensificam as taxas de sedimentação de partículas (incluindo a SiB) (MANNO et al. 2015; VALDÉS et al., 2017). Zhang et al. (2017) constataram que a taxa de produção de pelotas fecais foi significativamente maior para os copépodes que se alimentaram de células altamente silicificadas. A figura 7 apresenta os principais processos físicos e biogeoquímicos que dirigem o ciclo do silício em ambientes aquáticos naturais.

Figura 7. Síntese dos principais processos físicos e biogeoquímicos envolvidos no ciclo do silício (Si) em ambientes aquáticos continentais e costeiros.



Por fim, as taxas de sedimentação de SiB pode ser estimulada pelos polissacarídeos secretados tanto pelas diatomáceas quanto pelo zooplâncton e demais componentes do plâncton. No caso de copépodes, além da secreção de polissacarídeos, Toullec et al. (2019) demonstraram que a turbulência criada pela natação de tais espécies foi um importante gatilho dos processos de agregação e, conseqüentemente, das taxas de sedimentação. Tais recentes descobertas refletem a presença da SiB no compartimento sedimentar de sistemas aquáticos continentais e costeiros, tanto devido às diatomáceas planctônicas (em caso de sedimentação) quanto às bentônicas (quando a zona eufótica atinge o fundo).

2.1.2 *Relações entre Grupos de Fitoplâncton, Pigmentos Fotossintéticos e Níveis de Nutrientes*

É importante aqui adiantar que o presente estudo utilizou o material retido em membranas de porosidade de $0,45\mu\text{m}$ para determinar concentrações de pigmentos fotossintéticos através de método de espectroscopia, o qual permite a detecção de clorofilas a-b-c, carotenoides e feopigmentos. Desta forma, os pigmentos aqui descritos referem-se a partículas de origem vegetal superiores a $0,45\ \mu\text{m}$, ou seja, partículas que representam o reservatório de matéria orgânica particulada (MOP). As células do fitoplâncton são classificadas em três grupos de acordo com seus tamanhos: micro-fitoplâncton ($>20\ \mu\text{m}$), nano-fitoplâncton ($2-20\ \mu\text{m}$) e pico-fitoplâncton ($< 2\ \mu\text{m}$) (SIEBURTH et al., 1978). Diante disso, as clorofilas determinadas no presente estudo podem estar se referindo a essas três classes de tamanho.

Todavia, estudos em águas costeiras tropicais/subtropicais, que adotaram técnicas relativamente de maior qualidade no diagnóstico de pigmentos (*High Quality High Performance Liquid Chromatograph* – HPLC) em associação com determinações dos nutrientes principais (N, P e Si), demonstraram que essas três classes de tamanho do plâncton estiveram associadas a importantes classes taxonômicas (CHAI et al., 2016; DAMAR et al., 2020). Nesses estudos, as diatomáceas estiveram enquadradas substancialmente no micro-fitoplâncton, algas verdes no nano-fitoplâncton e cianobactérias no pico-fitoplâncton.

Níveis de nutrientes em um sistema aquático pode ter influência de destaque na diversidade e abundância do fitoplâncton e, conseqüentemente, em toda cadeia trófica; por exemplo, condições oligotróficas normalmente atende à demanda nutricional somente de pequenas células fitoplanctônicas (ex, pico/nano plâncton), enquanto que sob elevados níveis de eutrofização a diversidade tende a diminuir, sobressaindo espécies (oportunistas) de elevado tamanho, tais como grandes células de dinoflagelados e diatomáceas (MIRONGA et al., 2011; BARRERA-ALBA & MOSER, 2016; OLOFSSON et al., 2019; BI et al., 2021).

Além da tradicional relação estequiométrica de Redfield de N:P (16:1), a relação de N:P:Si (16:1:15) é frequentemente adotada como padrão para entender as limitações de nutrientes referentes a níveis de N, P ou Si que são encontrados em comunidades de fitoplâncton. No ambiente aquático, uma mudança na razão N:P em

direção à limitação de P, por exemplo, favorece o fitoplâncton diazotrófico (fixador de N_2) em relação aos não diazotróficos (HAVENS et al., 2003; YADAV & PANDEY, 2018), enquanto que uma mudança em direção à limitação de Si pode estar relacionado a uma alteração na predominância do grupo fitoplâncton de diatomáceas siliciosas para espécies não siliciosas (HARASHIM, 2007; CHOUDHURY & BHADURY, 2015; DAMAR et al., 2020). Conseqüentemente, uma diminuição nas razões Si:N e Si:P pode aumentar as algas flageladas (incluindo a proliferação de algas nocivas) (CHAI et al., 2016; YADAV & PANDEY, 2018).

Os pigmentos fotossintéticos do fitoplâncton são compostos de clorofila-a-b-c, luteína, zeaxantina, fucoxantina, peridina, diadinoxantina e β -caroteno (HASHIHAMA et al., 2010). A clorofila-a é encontrada em todos os grupos fitoplanctônicos e, portanto, é um parâmetro preciso para estimar a biomassa fitoplanctônica em sistemas aquáticos, enquanto que as clorofilas b e c são pigmentos acessórios que auxiliam as moléculas de clorofila-a na absorção de um espectro mais amplo de ondas de luz (GREEN & DURNFORD, 1996). Em águas costeiras tropicais/subtropicais, análises (integrando técnicas de diagnóstico de pigmentos com microscopia de fitoplâncton) demonstraram que as predominâncias dos principais grupos de fitoplâncton podem ser precisamente apontadas pela abundância conjugada de dois (ou três) pigmentos, como, por exemplo, os pigmentos peridina/clorofila-c marcando a predominância de dinoflagelados, fucoxantina/clorofila-c marcando a predominância de diatomáceas, e luteína/clorofila-b marcando a predominância de clorofíceas (algas verdes) (GIESKES et al., 1988; CHAI et al., 2016; DAMAR et al., 2020).

Como já mencionado, o presente estudo adotou a espectroscopia para determinar os pigmentos fotossintéticos (JEFFREY & HUMPHREY, 1975), cujo método não permite diagnosticar todos os pigmentos do fitoplâncton como permite o método de HPLC. Desta forma, diante dos aspectos teóricos abordados no parágrafo anterior, é importante destacar que concentrações de clorofila-c, analisadas sem serem suportadas pelos pigmentos fucoxantina e peridina, não permitem distinguir abundâncias em diatomáceas e dinoflagelados, respectivamente. Por outro lado, a maioria dos membros das clorofíceas (clorófitas) crescem em água doce (cerca de 90%) (BEGON et al., 2007), e assim as altas concentrações de clorofila-b observadas em águas estuarinas podem marcar a abundância deste grupo de algas. De forma geral, tais

pigmentos acessórios (clorofilas b e c), avaliados por espectroscopia, precisam ser suportados pela análise da razão estequiométrica de N:P:Si para apontar a predominância de certos grupos de fitoplâncton (em relação ao tamanho da célula).

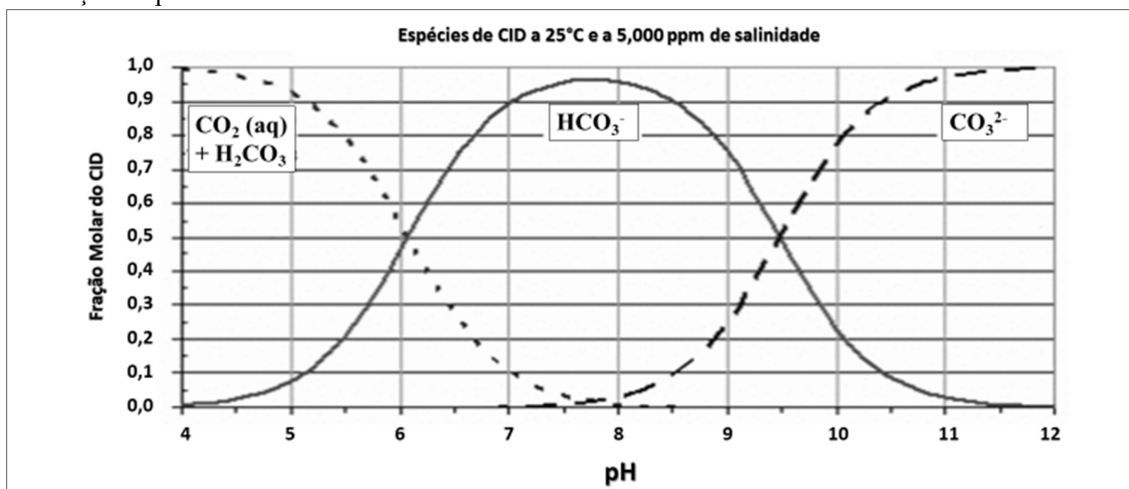
Por sua vez, os feopigmentos são produtos de degradação de clorofilas e, portanto, são importantes para entender interações ecológicas em sistemas aquáticos. A presença de produtos de degradação de clorofila pode indicar a ocorrência de eventos que levam à degradação celular do fitoplâncton, como pastagem ou desestruturação de células (HURLEY & ARMSTRONG, 1990). No entanto, no caso de águas fluviais e estuarinas, as clorofilas também podem ser degradadas a partir de macrófitas que atingem o sistema aquático, as quais então passam a contribuir para o aumento da concentração de feopigmentos. A conversão de clorofilas para feopigmentos pode ocorrer durante a descoloração de vegetais verdes através de reações induzidas por foto-oxidação, sistema enzimático, ou ainda através de mudanças no pH, oxigênio, luz e calor (MANGOS & BERGER, 1997; KOCA et al., 2007).

A clorofila-a serve como indicadora do teor de algas porque é rapidamente degradada fora das células vivas, e também porque compreende uma fração desprezível de carbono orgânico detritico (principalmente em águas óxicas) (FURLONG & CARPENTER, 1988). Por este motivo, a razão Clorofila-a:MOP é uma ferramenta eficiente para indicar algas associadas ao material particulado em suspensão (principalmente em relação à fração fina de MOP) (HAMILTON et al., 2005).

2.1.3 Sistema Carbonato e seus controles Bióticos e Abióticos

Nos oceanos, o dióxido de carbono (CO_2) existe em três formas, o dióxido de carbono livre (CO_2 aq.), o bicarbonato (HCO_3^-) e o íon carbonato (CO_3^{2-}), que somadas representam o reservatório do Carbono Inorgânico Dissolvido (CID) (Figura 8). A quarta forma é o ácido carbônico (H_2CO_3), entretanto, por ter concentração muito inferior e ser quimicamente inseparável à forma do CO_2 (aq), tal ácido é comumente tratado como CO_2 . Conforme reportado em Zeebe & Wolf-Gladow (2003), as espécies dissolvidas do CID estão representadas na água do mar ($\text{pH} \approx 8,2$) sob razão $\text{CO}_2:\text{HCO}_3^-:\text{CO}_3^{2-}$ aproximada de 0,5%:86,5%:13,0%, enquanto que a química do carbonato, com suas três principais equações, são apresentadas na tabela 2.

Figura 8. Comportamento das formas do Carbono Inorgânico Dissolvido (CID = $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{CO}_2$) em função do pH.



Fonte: Adaptado de Zeebe & Wolf-Gladow (2003).

De forma geral, as concentrações das espécies de carbonato e o pH são controlados, normalmente, pelo CID e pela Alcalinidade Total (AT). Sob definição clássica, a AT da água do mar é definida como a quantidade de íon hidrogênio (H^+) necessária para neutralizar as bases fracas (OH^-) presentes em 1 L de água, sendo os íons carbonato (CO_3^{2-}), bicarbonato (HCO_3^-) e borato ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) os principais contribuintes que tornam este parâmetro normalmente conservativo (MILLERO, 2006). As concentrações das cargas dos íons contribuintes à clássica definição da AT são dadas por:

$$\text{AT} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

Para intervalos de pH entre 5,5 e 8,5 (faixa que abrange a maioria dos ambientes aquáticos naturais), as concentrações de H^+ e OH^- podem ser negligenciadas. Apesar da relativa baixa contribuição, os íons nutrientes, silicato e fosfatos, são também representados como contribuintes à AT. As formas nitrogenadas, por sua vez, não entram como contribuintes para definição clássica de AT, porém suas elevadas concentrações em ambientes costeiros têm sido apontadas como influentes na AT, principalmente sob condições redutoras no compartimento sedimentar quando tais formas passam a ter destaque no metabolismo microbiano, como exposto na Tabela 2.

De forma geral, o sistema carbonato pode ser controlado tanto por fatores bióticos quanto abióticos. Por um lado, os controles abióticos estão diretamente

relacionados aos minerais (principalmente àqueles constituídos pelos elementos Ca, Fe, Si e P) dissolvidos que entram nos sistemas aquáticos através de intemperismo de rochas e lixiviação de solos. A alcalinidade do oceano aumenta naturalmente por causa do intemperismo das rochas. Como reportado em Renforth & Henderson (2017), aproximadamente 1,6 mol de carbono é removido da atmosfera ao mesmo tempo em que 1 mol de magnésio é dissolvido a partir de minerais de silicatos (por exemplo, volastonita, olivina e anortita) e 0,5 mol de cálcio é dissolvido a partir de minerais de carbonato (por exemplo, calcita e dolomita).

Por outro lado, os controles bióticos referem-se às atividades microbiológicas que são estimuladas pela quantidade e qualidade do material em suspensão que adentra águas costeiras. Os microrganismos podem afetar o sistema carbonato de tais águas ao utilizarem (de forma assimilativa e/ou dissimilativa) os nutrientes (C, N, P, S, Fe) para atender suas demandas nutricionais, uma vez que podem alterar consideravelmente propriedades físico-químicas (principalmente pH, Alcalinidade e CID). A atividade fotossintética, ao capturar o CID, não afeta a AT porque a eletro-neutralidade (induzida pelo consumo de H^+) não é alterada devido a uma baixa concentração de carga; enquanto que ao capturar o nitrato (retirada de 1 mol de NO_3^- da coluna d'água), a AT na coluna d'água tende a aumentar em 1 mol (MILLERO, 2006). Já a decomposição pode diminuir a AT da coluna d'água ao liberar nitrato ($17 NO_3^-$), aumentar ao produzir fosfato ($1 H_3PO_4^-$), aumentar consideravelmente ao liberar ferro ($424 Fe^{2+}$) e manganês ($236 Mn^{2+}$), bem como aumentar consideravelmente ao utilizar sulfato ($53 SO_4^{2-}$) (RASSMANN et al., 2016). Por sua vez, o processo de mineralização de amônio (NH_4^+) a partir de amônia (NH_3) em ambientes redutores pode aumentar substancialmente a AT (MILLERO, 2006).

Como já descrito no item 2.1, a respiração anaeróbica das bactérias ocorre quando os níveis de oxigênio declinam ao mesmo tempo em que fontes secundárias passam a ser utilizadas, sendo estas, de acordo com Bianchi (2007), apresentando a seguinte ordem decrescente de rendimento energético:

- a) Metabolismo Aeróbico: $CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$; -479 kJ/mol
- b) Denitrificação: $CH_2O + 4HNO_3^- \rightarrow 2N_2 + 4HCO_3^- + CO_2 + 3H_2O$; -453 kJ/mol
- c) Redução (Mn): $CH_2O + 3CO_2 + H_2O + 2MnO_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 4HCO_3^-$; -349 kJ/mol

- d) Redução (Fe): $\text{CH}_2\text{O} + 7\text{CO}_2 + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$; -114 kJ/mol
- e) Redução (S): $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{HCO}_3^-$; -136 kJ/mol

De forma geral, os processos diagenéticos descritos acima, sob a sequência de utilização dos oxidantes $\text{O}_2 > \text{NO}_3^- \geq \text{MnO}_2 > \text{Fe}(\text{OH})_3 > \text{SO}_4^{2-}$, retratam diferentes tipos de metabolismo dissimilativo, dentro dos quais específicos microrganismos utilizaram tais oxidantes somente como aceptores de elétrons, e a matéria orgânica (CH_2O) somente como doadora de elétrons. Esses processos diagenéticos foram apontados como influentes no sistema carbonato em ambientes costeiros, tanto na coluna d'água quanto em águas intersticiais do sedimento (ROBERTS et al., 2014; RASSMANN et al., 2016). A Tabela 2 apresenta reações diagenéticas que apresentam efeitos no sistema carbonato através de alterações na alcalinidade (AT), Carbono Inorgânico Dissolvido (CID), pH e estado de saturação da calcita (Ω_{Ca}).

Tabela 2. Reações diagenéticas e seus efeitos no sistema carbonato (AT, CID, pH e Ω_{Ca}). *Reciclagem de SO_4^{2-} associada a precipitação de FeS.

	REAÇÕES	$\Delta\text{AT}/\Delta\text{CID}$	ΔpH	$\Delta\Omega$
Química do Carbonato				
Dissolução de CO_2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$		-	-
Dissolução do CaCO_3	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$	+ 2/1	+	+
Precipitação de CaCO_3	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-2/-1	-	-
Reações Aeróbicas				
Mineralização aeróbica	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	0/1	-	-
Nitrificação	$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	-2/0	-	-
Oxidação Ferro	$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+$	-8/0	-	-
Oxidação Manganês	$2\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{HCO}_3^- \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-4/0	-	-
Reações Anaeróbicas				
Redução de Nitrato	$\text{CH}_2\text{O} + 8\text{NO}_3^- + 0,8\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 0,4\text{N}_2 + 1,4\text{H}_2\text{O}$	0,8/1	-	-
Redução de Manganês	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	4/1	+	+
Redução de Ferro	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 7\text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + 4\text{Fe}^{2+} + 10\text{H}_2\text{O}$	8/1	+	+
Redução de Sulfato	$\text{CH}_2\text{O} + 0,5\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + 0,5\text{HS}^- + 0,5\text{H}^+$	1/1	-	-
Precipitação de FeS	$\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- \rightarrow \text{FeS} + \text{H}^+$	-2/0	-	-
*Reciclagem de SO_4^{2-}	$8\text{Fe}(\text{OH})_3 + 9\text{HS}^- + 7\text{H}^+ \rightarrow 8\text{FeS} + 5\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}_2\text{O}$	-2/0	+	+
Precipitação de Pirita	$8\text{Fe}(\text{OH})_3 + 15\text{HS}^- + \text{SO}_4^{2-} + 17\text{H}^+ \rightarrow 8\text{FeS}_2 + 28\text{H}_2\text{O}$	2/0	+	+
Oxidação de metano	$\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	2/1	+	+
Metanogênese	$\text{CH}_2\text{O} \rightarrow 0,5\text{CH}_4 + 0,5\text{CO}_2$	0/0,5	-	-

Fonte: Rassmann et al., (2016).

2.2 Estuário

Uma das primeiras definições de estuário com grande aceitação pela comunidade científica foi dada por Pritchard (1967): “Um estuário é um corpo de água costeiro, semi-fechado, e com uma ligação livre com o mar aberto, sendo que ao longo

desse sistema ocorre a diluição mensurável da água do mar com a entrada da água doce proveniente de drenagem terrestre”. Do ponto de vista geomorfológico, esta definição exclui as lagoas costeiras, focando somente na compreensão das propriedades físicas durante a oscilação da maré ao longo do corpo aquático.

Uma outra definição foi dada por Fairbridge (1980): “Um estuário é uma entrada do mar em um vale de um rio até ao limite máximo da preamar, sendo normalmente divisível em três sectores: a) O estuário marinho ou inferior, com ligação livre ao mar aberto; b) O estuário médio, sujeito a forte mistura de águas salgada e doce; c) o estuário superior ou fluvial, caracterizado pela presença de água doce, mas sujeito à ação de ciclos de marés”. Embora mais detalhista quanto à circulação de água, esta definição ainda manteve o foco nos limites internos do corpo d’água, não considerando a geomorfologia e dinâmica de outros sistemas costeiros associados, como lagoas, braços de mar e ilhas barreiras.

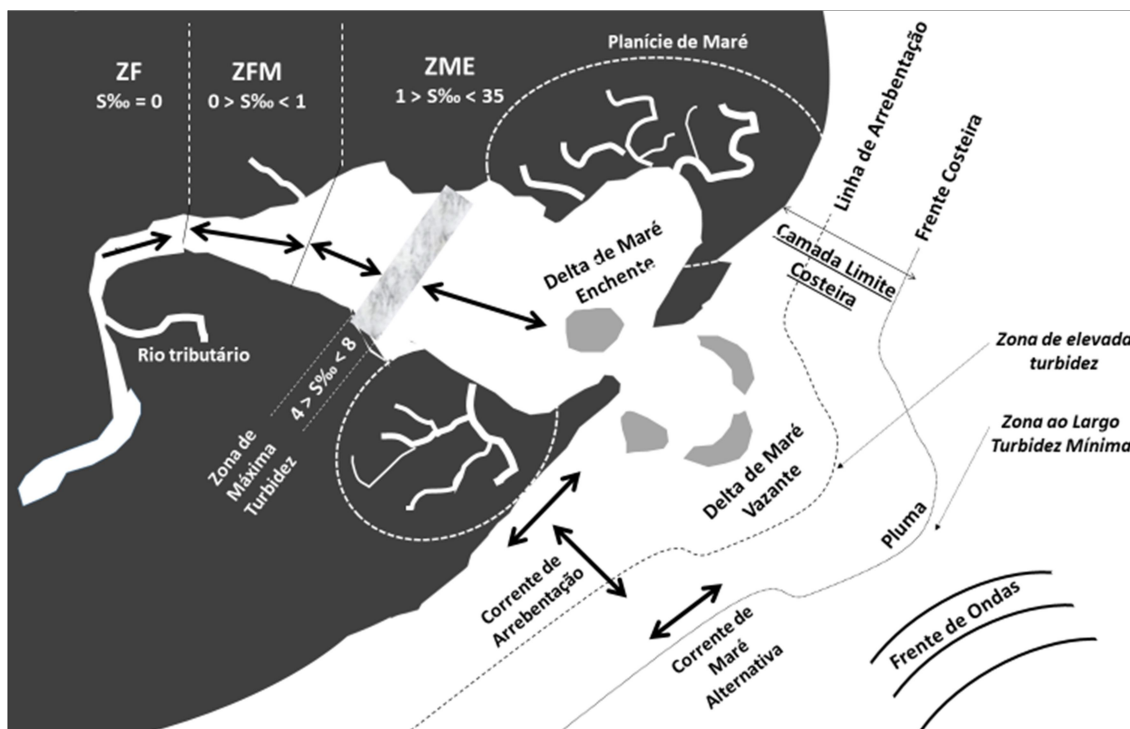
Por outro lado, a definição de Day et al. (1989) progrediu tanto em aspectos geomorfológicos como em hidrodinâmicos: “Um ecossistema estuarino é uma reentrância costeira profunda com uma comunicação restrita com o mar e que permanece aberta pelo menos intermitentemente. Sob esta definição, o ecossistema estuarino pode ser subdividido em três regiões: a) Uma zona de maré fluvial, caracterizada pela ausência de salinidade mas sujeita ao efeito das marés; b) Uma zona de mistura (o estuário propriamente dito), caracterizada pela mistura de massas de água (fluvial e marinha) e pela existência de fortes gradientes (físicos, químicos e biológicos) da zona fluvial até a embocadura; c) Uma zona de turbidez no mar adjacente, onde ainda pode ocorrer mistura até a extremidade da pluma de maré de vazante”.

2.2.1 Geomorfologia e Hidrodinâmica

Como já exposto, devido as dimensões consideravelmente inferiores ao mar aberto, os estuários apresentam uma relação entre o tamanho/forma de suas bacias com a oscilação das marés. Com base nesse contexto, os estuários são classificados de acordo com fatores geomorfológicos e hidrodinâmicos, apresentando três zonas com distintas características funcionais (Figura 9), como exposto por Alfredini & Arasaki (2009) sob aspectos teóricos que evoluíram das definições clássicas.

- a) Zona Fluvial (ZF), que é caracterizada por escoamento unidirecional, sem influência de maré e com salinidades desprezíveis ($< 0,1 \text{ ‰}$);
- b) Zona Fluvio-Marítima (ZFM), que é caracterizada por estar sob influência de maré, apresentando escoamento de rumo reversível em trechos jusantes, com salinidades inferiores a 1 ‰ e extensões dependentes da forma do estuário e da magnitude da maré;
- c) Zona de Mistura Estuarina (ZME), que constitui o estuário propriamente dito, apresentando influência da maré e escoamento reversível, apresentando subdivisões com as seguintes características:
 - Extensão: fronteira dinâmica em direção a terra, com salinidade de 1 ‰ , estendendo-se até a embocadura ou foz fluvial.
 - Delta de Maré Vazante: constitui fundo de barras arenosas, formadas pelo mecanismo de captura do transporte litorâneo ocasionado por correntes exercidas pela vazante da maré, quebra de ondas e deriva litorânea.
 - Delta de Maré Enchente: constitui um alto fundo arenoso produzido pela captura do transporte litorâneo pelas correntes de maré enchente.
 - Zona de Máxima Turbidez: região de máxima concentração de sedimentos em suspensão devido a floculação de sedimentos finos (argila e silte), situando-se aproximadamente dentro de uma faixa de salinidade de $4-8 \text{ ‰}$, que tende a variar em função da vazão fluvial e amplitude de maré.
 - Camada Limite Costeira: refere-se a duas faixas adjacentes a desembocadura do estuário com distinta turbidez; sendo a mais interna de turbidez elevada ($> 100 \text{ ppm}$) onde águas estuarinas estão sujeitas às correntes de arrebatamento (ocasionadas pela energia de ondas incidentes na costa) e de maré alternativa (pouca mistura de águas oceânicas); e a mais externa de turbidez reduzida onde águas estuarinas avançam além do limite de quebra de ondas, caracterizando a influência de pluma.

Figura 9. Características funcionais de zonas estuarinas. Adaptado de Alfredini & Arasaki (2009).



Fonte: Adaptado de Alfredini & Arasaki (2009).

Com relação a geomorfologia, um estuário é essencialmente uma condição de fronteira fixada, apresentando somente fronteiras variáveis internamente devido principalmente às correntes de maré que modulam os canais no leito. De forma geral, essas correntes promovem transporte aluvionar, exercendo assim uma contribuição preponderante na geometria de fundo. Desta forma, as características de propagação de maré influem nos traçados dos canais sob uma orientação bidirecional (vazante e enchente) durante o ciclo da maré. O escoamento fluvial, por sua vez, tem maior importância na zona fluvio-marítima (ZFM), enquanto que as correntes litorâneas atuam principalmente ao largo da embocadura (Figura 9). Quando as ondas se aproximam da costa sob um ângulo oblíquo, uma corrente paralela a costa se forma entre a praia e zona de arrebentação, promovendo o transporte de sedimentos litorâneos paralelamente a linha de costa (deriva litorânea).

Os deltas são característicos de regiões onde a ação das marés e das ondas é moderada ou pequena em comparação ao aporte de sedimentos fluvial, representando uma formação estuarina pré-existente completamente colmatada pela incapacidade de dispersão dos aportes sedimentares. Neste caso, os rios formadores possuem normalmente uma vasta bacia hidrográfica, suprindo assim grandes vazões líquidas e

sólidas. Por outro lado, as lagunas (lagoas costeiras) constituem-se corpos d'água junto a costas planas que estão separados do largo por um cordão de areia ou uma ilha-barreira, os quais são dinâmicos devido a ação de ondas e correntes litorâneas (DILLEMBURG & HESP, 2009). Essas feições costeiras, que isolam as lagunas do mar aberto, muitas vezes são segmentadas por canais (canais de marés) que estabelecem a circulação das águas entre laguna e mar aberto. As correntes de marés em embocaduras estuarinas são induzidas tanto por maré astronômica quanto pela sobreposição de efeitos meteorológicos (ventos e ondas induzidos pela circulação atmosférica) à extremidade marítima.

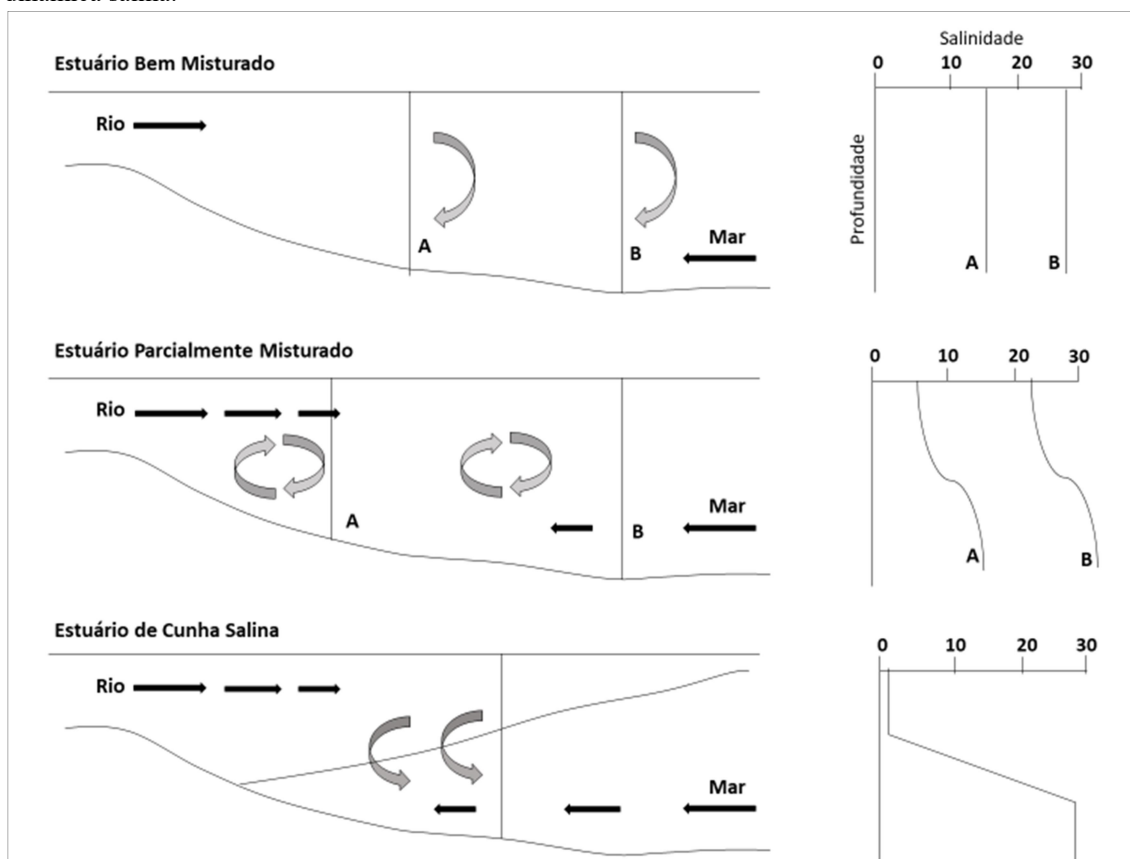
De forma geral, as correntes de marés no mar aberto descrevem um padrão de velocidade giratório e de rumos variáveis em função do sistema anfidrômico, que são pontos nos oceanos (estabelecidos geograficamente por movimentos astronômicos e configuração dos continentes) que irradiam ondas de maré (GARRISSON et al., 2009). Quando a onda de maré adentra desembocaduras de estuários de pequenas larguras, o padrão de velocidade passa a ser achatado e com rumos reversíveis, ou seja, apresentando correntes de enchente e vazante com direção sensivelmente oposta, e estofas (período de mudança de fase da maré) de corrente com anulação quase que completa de velocidade; enquanto que o padrão de correntes rotativas e de rumos variáveis é preponderante em estuários mais largos (ALFREDINI & ARASAKI, 2009). Complexos estuarinos normalmente apresentam mais de uma desembocadura com o mar adjacente, fazendo com que a propagação da onda de maré por essas embocaduras se encontrem em uma determinada área interna do sistema estuarino, onde existe uma tendência de redução das correntes de marés e de amplificação da altura das mesmas (MIRANDA et al., 2002).

Além das classificações geomorfológicas, os estuários podem ser classificados quanto a circulação e estratificação de suas águas em função da dinâmica salina. De forma geral, a dinâmica salina é um reflexo da diferença de densidade entre a água salina na extremidade marítima e a água doce do aporte fluvial, a qual estabelece um fluxo residual para o continente de água pelo fundo (água mais salina) e um movimento compensatório para o mar pela superfície (água menos salina). Devido a ação conjunta da oscilação das marés e de descargas de água fluvial, um mesmo estuário pode ser considerado estratificado, parcialmente estratificado, ou bem misturado (Figura 10); ou seja, diferentes perfis de mistura vertical e de velocidade de corrente residual

(continente↔mar) podem ocorrer espaço-temporalmente em função de ciclos de marés (de horas a semanas) e de aportes de água doce (sazonalmente).

Em um estuário tipo cunha salina, o material em suspensão é praticamente de origem fluvial, uma vez que o escoamento fluvial é dominante na superfície, apresentando somente um reduzido escoamento para continente junto ao fundo. Neste tipo de estuário, somente o material mais grosseiro sedimenta no leito através da haloclina, enquanto que o remanescente (mais fino) é carregado a jusante onde a floculação e a redução de velocidade de escoamento (resultante da dispersão das correntes fluviais) passam a ser os mecanismos responsáveis pela deposição (ALFREDINI & ARASAKI, 2009).

Figura 10. Classificação de estuários quanto a circulação e estratificação de suas águas em função da dinâmica salina.



Fonte: Adaptado de Miranda et al. (2002).

2.2.2 Interações Físicas e Biogeoquímicas com ênfase no ciclo do carbono

De forma geral, as zonas de máxima turbidez (ZMTs) de estuários são geradas por um grande conjunto de processos hidrodinâmicos e sedimentares, os quais levam à

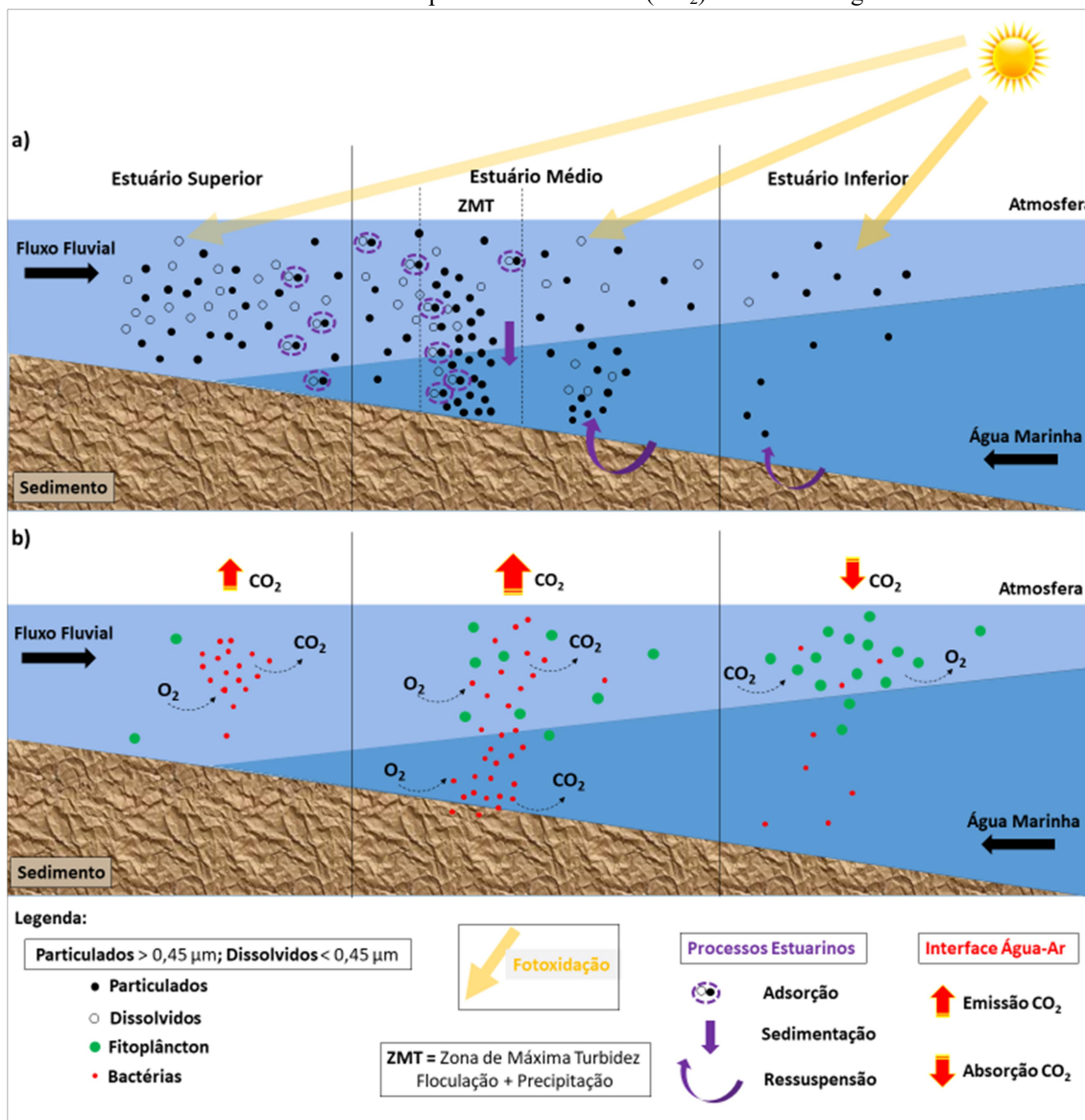
convergência longitudinal do material particulado em suspensão (MPS) (MIRANDA et al. 2002). A importância relativa desses processos para a “captura” de MPS varia substancialmente entre estuários, dependendo da topografia, das magnitudes de descargas fluviais e de marés, além da composição do MPS (ALFREDINI & ARASAKI, 2009). Normalmente o MPS que chega pelos rios apresenta espécies químicas orgânicas com um excesso de cargas negativas, que ao entrarem em contato com as águas marinhas fortemente iônicas, provoca uma neutralização das partículas devido aos cátions abundantes, o que resulta em aglomeração seguida de floculação (BIANCHI, 2007). O efeito das variações da salinidade nos processos de floculação tem sido demonstrado sobre a agregação de partículas de argila (THILL et al., 2001).

Com base nos aspectos teóricos expostos no parágrafo anterior, fica evidente que os padrões de circulação do estuário têm influência de destaque na dinâmica biogeoquímica do carbono, uma vez que eles controlam espaço-temporalmente processos químicos e biológicos. Tais padrões de circulação podem gerar fortes gradientes (por exemplo, salinidade, pH, metais, cátions, turbulência) que tornam dinâmicos os processos físico-químicos (induzidos primariamente pela variação de salinidade) na transformação da matéria dissolvida e particulada (BIANCHI, 2007), como esquematizado na figura 11.

As variações físico-biogeoquímicas ao longo do gradiente salino têm sido investigadas para melhor compreender o ciclo do carbono, seja com relação às taxas de sedimentação de partículas ou com relação à dinâmica de carbono nas interfaces sedimento-água-atmosfera. Com relação à sedimentação de partículas, estudos têm demonstrado que a turbulência do sistema e os polissacarídeos (Partículas Exopoliméricas Transparentes - TEP) produzidos por componentes do plâncton são fatores que estimulam consideravelmente os processos de aglutinação/agregação de partículas e, conseqüentemente, as taxas de sedimentação ao longo do gradiente salino (THILL et al., 2001; MARI et al., 2012); sendo que tais taxas têm velocidades consideravelmente aumentadas sob florações de diatomáceas (VERNEY et al., 2009; ZANG et al., 2014). Através de amostras obtidas ao longo do gradiente salino de um estuário tropical, Mari et al. (2012) quantificaram concentrações de TEP, e assim constataram que o número de partículas agregadas por volume de TEP aumentou consideravelmente de salinidades <10 para salinidades >15, fortemente suportando

hipóteses anteriores de que os processos de agregação e sedimentação variam consideravelmente em função dos parâmetros ligados à salinidade.

Figura 11. Hipotética biogeoquímica do carbono em ambientes estuarinos. a) Dinâmica do material em suspensão (particulados e dissolvidos) regida por processos estuarinos, destacando a mais elevada taxa de sedimentação na Zona de Máxima Turbidez (ZMT). b) Abundâncias de fitoplâncton e bactérias associadas à dinâmica do material em suspensão e do carbono (CO_2) na interface água-atmosfera.



Enquanto isso, as emissões de CO_2 em sistemas estuarinos apresentam uma elevada variabilidade espaço-temporal, a qual responde a complexas interações envolvendo entradas fluviais de carbono/nutrientes, processos de sedimentação e ressuspensão, processos microbiológicos na coluna d'água e sedimento, trocas de água com ecossistemas pantanosos (tais como manguezais e marismas), bem como trocas gasosas com a atmosfera (ABRIL & BORGES, 2004). Apesar dos avanços na

compreensão das relações existentes entre circulação estuarina (relacionado ao transporte de sal advectivo) e a localização de Zonas de Máxima Turbidez (ZMTs), o papel que o plâncton desempenha ao longo do gradiente salino na formação de ZMTs, nas taxas de sedimentação de partículas e na dinâmica do carbono nas interfaces sedimento-água-atmosfera ainda é pouco compreendido. De forma geral, estudos têm revelado que as mais elevadas dinâmicas do carbono (tanto na interface água-atmosfera quanto nas taxas de sedimentação) ocorrem na transição (faixa de salinidade de 10-25) do estuário superior para o estuário médio dentro de ZMTs (ABRIL et al., 2003; GUO et al., 2009; NORIEGA & ARAÚJO, 2014; JOESOEUF et al., 2015; SHEN et al., 2019), como mostrado na figura 11.

É importante mencionar que as zonas biogeoquímicas esquematizadas na figura 11 podem variar consideravelmente em função de características particulares de cada estuário. Por exemplo, os resultados de uma modelagem biogeoquímica elaborada para a Baía Chesapeake (EUA) revelaram um forte gradiente espacial nos fluxos de CO₂ na interface água-atmosfera, onde a baía superior (heterotrófica) foi caracterizada com expressivas emissões à atmosfera, a baía intermediária como um sumidouro líquido devido as elevadas taxas de fotossíntese líquida, e a baía inferior sob condições equilibradas (SHEN et al., 2018).

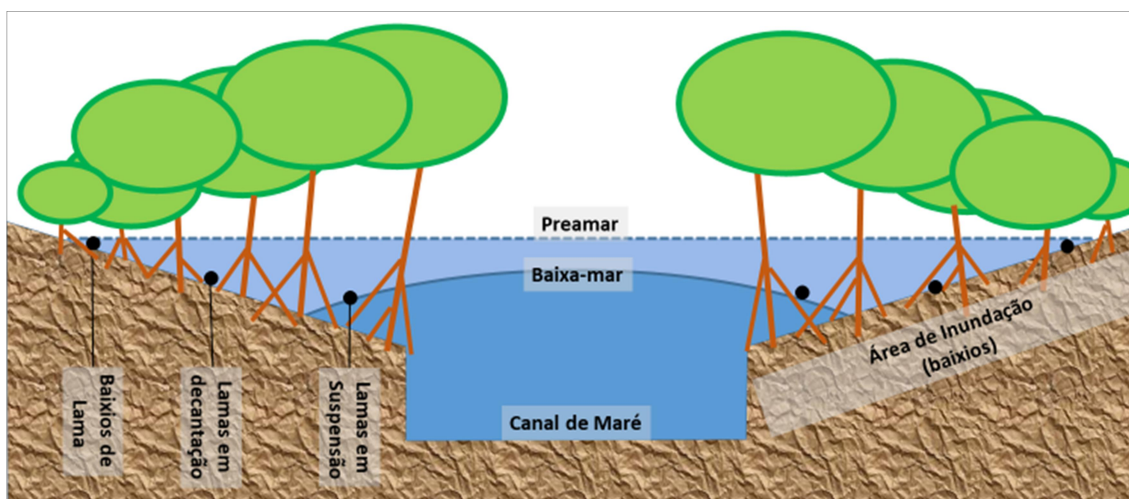
2.2.3 Planície de Marés e Manguezais

Não há dúvidas de que os ecossistemas de manguezais e marismas (associados a estuários tropicais/subtropicais), quando protegidos ou restaurados, sequestram e armazenam carbono e, quando degradados ou destruídos, emitem gases de efeito estufa (BELTRAN et al., 2012; SADERNE et al., 2019). Enquanto isso, o corpo d'água estuarino adjacente tem sido caracterizado como emissor de CO₂ devido à produção orgânica por tais ecossistemas pantanosos, bem como pelo aumento de cargas orgânicas antrópicas nos últimos 200 anos (PIERRE REGNIER et al., 2013). Para um amplo entendimento do ciclo do carbono de estuários tropicais/subtropicais, é necessário dar mais atenção sobre as diferenças em dinâmicas físicas (taxas de sedimentação de partículas) e biogeoquímicas (variabilidade de nutrientes e estocagem de carbono) que ocorrem entre áreas de manguezais, os canais de marés dentro dessas áreas (sistema de “gamboa” ou *mangrove tidal creek*) e o estuário propriamente dito (ex, lagoa estuarina e

o canal principal) (WOLANSKI et al., 1980; DITTMAR & LARA, 2001; KATHIRESAN, 2003; ALFREDINI & ARASAKI, 2009; CHOUDHURY & BHADURY, 2015; CARUGATI et al., 2018; BECKER et al., 2020).

Nas áreas em que a energia de ondas é relativamente baixa ao longo de um trecho da costa, e/ou quando a altura da maré é de moderada a alta, planícies de maré são formadas ao invés de praias, onde são frequentemente ocupadas por pântanos salgados (tais como manguezais e marismas) cortados por uma rede de canais de maré. Tais canais são denominados “gamboas” (*mangrove tidal creek*), os quais possuem dimensões consideravelmente inferiores aos setores do estuário propriamente dito, sendo, portanto, canais secundários (Figura 12). Áreas de manguezais, sistemas de gamboas e o estuário propriamente dito apresentam colunas de água com taxas de sedimentação distintas, principalmente em relação a deposição de partículas orgânicas (KATHIRESAN, 2003).

Figura 12. Sistema de “Gamboa” (*mangrove tidal creek*). Adaptado de Alfredini & Arasaki (2009).



Fonte: Adaptado de Alfredini & Arasaki (2009).

De forma geral, os canais de marés em regiões tropicais/subtropicais compõem ecossistemas manguezais, que consistem de florestas periodicamente inundadas por águas salobras (adaptadas a solos salinos) onde se sustenta uma rica biodiversidade bentônica e pelágica, sendo também considerados “berçários” dos oceanos por ofertarem condições ideais de reprodução de muitas espécies de vertebrados marinhos. Esses ecossistemas, mesmo não ocupando expressivas áreas na superfície do Planeta,

contribuem com taxas significativas (27-53%) do carbono dissolvido para o mar adjacente (RAY et al., 2006).

Os troncos e raízes de mangues formam uma intrincada rede de obstáculos ao escoamento; além destes, galhos e folhas caídas, bem como os túneis construídos pela macrofauna bentônica, tornam o micro-relevo do solo bastante movimentado (WOLANSKI et al., 1992). A camada sedimentar superficial apresenta-se constantemente saturada de água, proporcionando taxa de difusão de oxigênio muito inferior à demanda microbiana para oxidação da matéria orgânica, como mencionado por Breemen & Buurman (2002). Desta forma, a decomposição passa a ocorrer através de microrganismos anaeróbicos que utilizam outros receptores de elétrons ao invés do O_2 , mantendo a seguinte sequência termodinâmica: NO_3^- , Mn_4^+ , Fe^{2+} , SO_4^{2-} , CO_2 , N_2 , e H^+ (FROELICH et al., 1979). Nessas condições, a combinação dos elevados conteúdos de matéria orgânica e enxofre com as fontes de Fe reativo (via aportes de sedimentos inorgânicos) e SO_4^{2-} (sulfato) prontamente disponíveis (água do mar), tornam os solos de manguezais um ambiente propício à ocorrência da redução bacteriana do sulfato a sulfeto e seu conseqüente acúmulo sob a forma de pirita (FeS_2) (BREEMEN & BUURMAN, 2002).

Entre as intervenções antrópicas neste ecossistema, o desmatamento pode resultar na seguinte sucessão de impactos: redução da produção de serapilheira, diminuição da taxa de reciclagem de nutrientes, aumento da exposição do solo ao Sol, fragilização das margens, assoreamento do corpo aquático e redução da diversidade de espécies (SCARLATO & PONTIM, 2011). Ao avaliar a retenção de matéria orgânica (MO) no ecossistema manguezal comparando duas áreas próximas (uma degradada e outra preservada), Carugati et al. (2018) observaram na área degradada uma redução da MO no sedimento superficial de cerca de 80%, constatando um colapso da capacidade do ecossistema de produzir MO.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Investigar sazonalmente e espaço-temporalmente a biogeoquímica do material em suspensão com foco nas relações entre compostos nutrientes (C, N, P e Si) e o ciclo do carbono em dois sistemas estuarinos subtropicais com distintos níveis de intervenções antropogênicas, verificando assim relações entre a variabilidade quantitativa/qualitativa desses compostos com processos de transformação da matéria orgânica na coluna d'água, afundamento de partículas, composição geoquímica do sedimento e sistema carbonato da água superficial.

3.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a hidrologia e hidrodinâmica em diferentes setores dos dois sistemas estuarinos por meio dos parâmetros abióticos: índices pluviométricos, dados de maré, material Particulado em Suspensão (MPS), turbidez, temperatura da água, salinidade e granulometria.
- Avaliar o grau de influência que exercem os nutrientes principais no ciclo do carbono em relação ao nível de intervenção antrópica, considerando as partições orgânicas (C, N e P) e inorgânicas (Si, N e P) dissolvidas, a composição de pigmentos fotossintéticos (Feopigmentos e clorofilas-a-b-c), balanço entre as formas nitrogenadas (Ureia, N-amoniacal, Nitrito e Nitrato), bem como razões estequiométricas (Si:N:P e C:N).
- Classificar o estado trófico de diferentes setores dos dois sistemas estuarinos.
- Quantificar taxas de sedimentação de partículas (orgânicas e inorgânica) na zona eufótica por Armadilha de Sedimentos, verificando o nível de contribuição de microalgas às partículas em sedimentação por meio da razão MOP:Cl-a
- Indicar o nutriente limitante e a predominância de grupos do fitoplâncton na coluna d'água com base na composição de pigmentos fotossintéticos e razões Si:N:P.
- Avaliar o grau de influência que variáveis físicas e biogeoquímicas da coluna d'água exercem nas taxas de sedimentação de partículas.

- Avaliar a geoquímica de sedimentos superficiais por meio de frações granulométricas, percentuais de matéria orgânica (%MO) e carbonato (%CaCO₃), bem como em valores totais de carbono orgânico (COT), nitrogênio (NT), ferro (Fe), zinco (Zn), potássio (K), sódio (Na) e bário (Ba).
- Verificar o grau de influência que processos de eutrofização exercem no sistema carbonato em águas superficiais e, conseqüentemente, na dinâmica do CO₂ na interface água-atmosfera, considerando as seguintes variáveis: velocidade de vento, temperatura da água, salinidade, pH, OD, alcalinidade, espécies do Carbono Inorgânico Dissolvido (CID = CO₃²⁻ + HCO₃⁻ + CO₂), pressão parcial do dióxido de carbono (pCO₂), estado de saturação do CaCO₃ (ΩCa e ΩAr), partições orgânicas e inorgânicas dos nutrientes (C, N, P e Si) dissolvidos e biomassa fitoplanctônica.

4. ÁREAS DE ESTUDO

4.1 Zona Costeira Centro-Sul do Estado de São Paulo

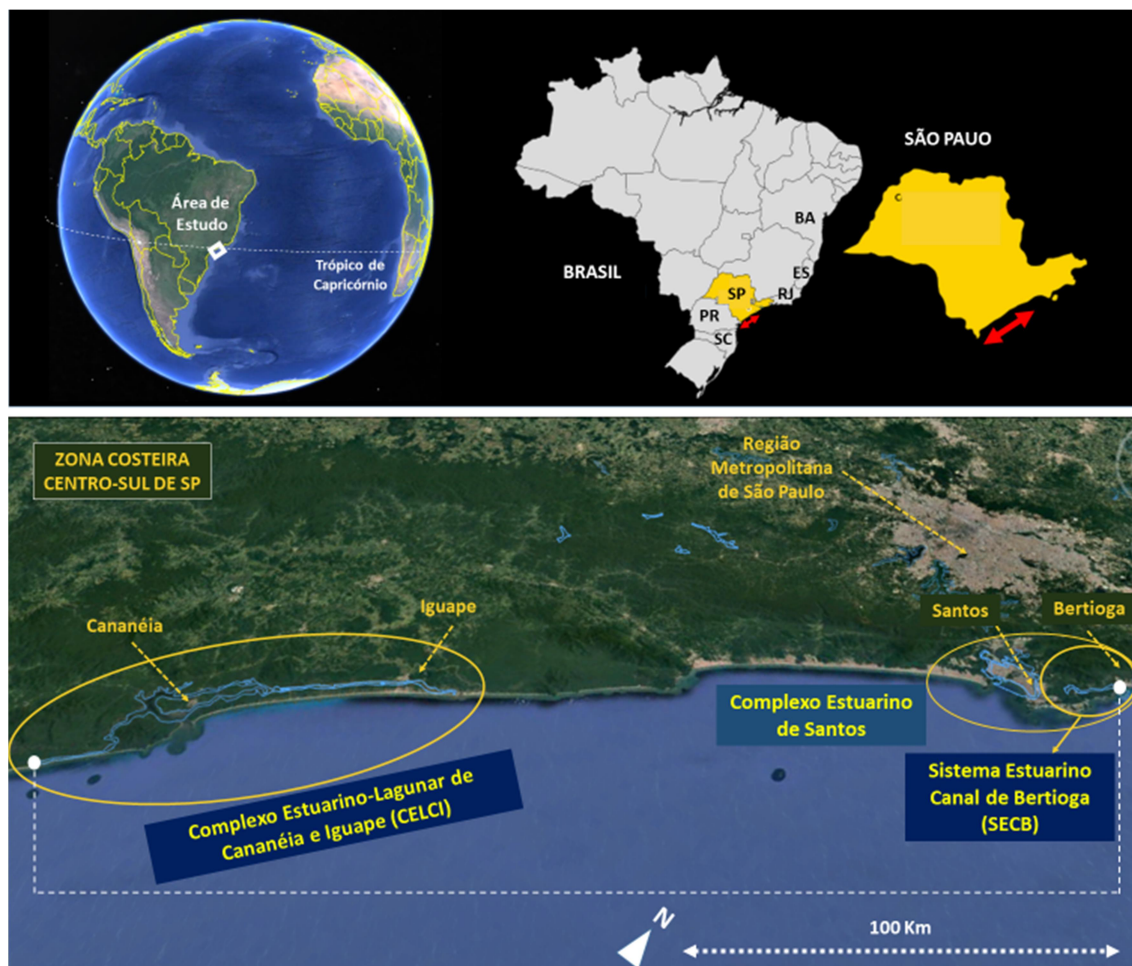
São Paulo é o estado mais industrial e populoso do Brasil, onde seu litoral apresenta dois grandes complexos estuarinos, o de Cananéia-Iguape ($\approx 2000 \text{ km}^2$) e o de Santos ($\approx 600 \text{ km}^2$), (Figura 13), que são bastante distintos quanto ao nível de ocupação humana em torno de suas margens e bacias hidrográficas. Apesar da proximidade de uma das regiões metropolitanas mais populosas do mundo (a região metropolitana de São Paulo), o Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) coexiste com um dos maiores remanescentes de Mata Atlântica da América do Sul, juntamente com florestas de mangue e restinga, suportando assim grandes assembleias de espécies (UNESCO, 1999).

Por outro lado, o Complexo Estuarino de Santos abriga o maior porto da América Latina (Porto de Santos) e um dos maiores complexos industriais do país (Parque industrial de Cubatão), configurando uma das mais importantes metrópoles regionais do Brasil. Os dois sistemas estuarinos aqui estudados limitam a planície costeira centro-sul do estado de São Paulo ($\approx 250 \text{ Km}$), do extremo sul do Estuário de Cananéia-Iguape ($25^{\circ}19'00'' - 48^{\circ}05'47''$) até o extremo leste do Estuário de Santos ($23^{\circ}51'20'' - 46^{\circ}07'23''$) (Figura 13). O presente estudo tem foco na porção oriental (Canal de Bertiooga) do Complexo Estuarino de Santos (Figura 13), a qual, segundo Miranda et al. (1998), atua com características hidrodinâmicas particulares devido a restrita troca de água com a porção ocidental (Canal de Santos). No presente estudo, este subsistema é tratado como Sistema Estuarino – Canal de Bertiooga (SECB).

A Serra do Mar é uma cadeia montanhosa que se estende paralelamente a linha de costa do estado da Bahia (BA) até o de Santa Catarina (SC), sendo que as maiores altitudes (até 1000 metros) estão presentes no litoral de São Paulo (SP) (AB'SABER, 1962). Esse cenário geomorfológico ao redor do Trópico de Capricórnio configura um clima costeiro consideravelmente úmido, denominado de Clima Tropical Úmido, com índices pluviométricos que normalmente superam 200 mm nos meses de verão (NUNES, 1997). Pelegatti (2007) observou precipitações médias em áreas próximas as vertentes oceânicas ($> 4000 \text{ mm}$) consideravelmente superiores as observadas em trecho da

planície mais próximo do mar (2.000 a 2.700 mm), refletindo assim a importância do relevo no ciclo hidrológico local.

Figura 13. Localização dos estuários estudados, demarcando a costa centro-sul do Estado de São Paulo.



A região costeira centro-sul de São Paulo apresenta temperaturas médias anuais entre 19,5 e 21,9 °C, com valores diários máximos que podem ultrapassar 35 °C no verão (NUNES, 1997). Como consequência dessa forte insolação, as baixas pressões atmosféricas podem fornecer altas instabilidades e volumes expressivos de chuvas, contribuindo para os meses mais chuvosos do verão. Neste cenário de mudanças climáticas, o litoral paulista tem apresentado maiores volumes de precipitação diária (nos últimos setenta anos), principalmente nos meses de verão, os quais, segundo Zilli et al. (2016), estão relacionados ao aumento (em cerca de 1°C) da temperatura da água superficial do Oceano Atlântico subtropical.

Sob escala sinótica, a circulação atmosférica na superfície é condicionada pelo Centro Subtropical de Alta Pressão do Atlântico Sul (APA) e de sua interação com as

Baixas Pressões Subpolares (BPS), sendo as massas de ar Tropical prevaletentes do final da primavera (setembro) ao final do verão (fevereiro), e as polares do início de outono ao final de inverno (PELEGATTI, 2007). Em condições típicas, os ventos de leste ($1,49 \pm 3,77 \text{ m s}^{-1}$) são dominantes em todas as estações do ano sob pressões atmosférica em torno de 1015 hPa, enquanto que as frentes frias (mais frequentes e intensas no inverno) são anunciadas sob instabilidades caracterizadas pela rotação dos ventos de leste para norte e oeste (superando os 10 m s^{-1}) e quedas de pressão atmosférica de cerca 10 hPa, seguidas pela entrada de vento sul (entre 5 e 10 m s^{-1}) e queda de temperatura do ar de cerca de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ (HARARI et al., 2008).

A zona costeira atua com um regime de micromarés de ciclos semidiurnos e desigualdades diurnas (HARARI et al., 2000), sendo que a progressão pelos sistemas frontais (sob eventos climáticos de pressões e ventos) pode elevar a maré astronômica por cerca de um metro, obstruindo embocaduras e represando águas interiores (ALFREDINI & ARASAKI, 2009). Conforme o observado nos trabalhos de Silva et al. (2001) e Oliveira & Marques (2007), quatro diferentes massas d'água podem ocupar o mar adjacente da costa do Estado de São Paulo ao longo do ano:

- Águas Costeiras (AC: $T > 21^\circ\text{C}$, $S \sim 34,5\%$): atua durante a maior parte do ano, oscilando com temperaturas entre 20 e 28°C (geralmente superior a 20°C na superfície), e com salinidades entre $34,0$ e $35,0\%$.
- Águas Tropicais (AT: $T > 22^\circ\text{C}$, $S > 35,0\%$): atua no verão e é caracterizada ao largo por temperaturas e salinidades relativamente altas, podendo contribuir para a formação da AC, influenciando tanto na superfície quanto em camadas sub-superficiais.
- Água Central do Atlântico Sul (ACAS: $T < 18^\circ\text{C}$, $S = 35\%$): tem origem subtropical, possuindo temperaturas relativamente baixas e salinidades intermediárias às da AC e AT. Ela é transportada pela Corrente do Brasil rumo ao sul, atingindo a plataforma continental através de vórtices. Por ser relativamente mais densa, sua aproximação junto a costa de São Paulo se dá por camadas profundas, particularmente em meses de verão sob ventos do quadrante norte, sendo que aflorações na superfície (ressurgência) são raras.
- Águas Costeiras do Sul (ACS: $T < 21^\circ\text{C}$, $S < 34\%$): atua no inverno, originando-se sob efeito do resfriamento sazonal e da intensificação dos processos de mistura vertical. É relativamente menos salina devido às influências das áreas estuarinas

de Cananéia (25°S) e Santos (24°S). O nível de influência em áreas mais costeiras está associado às intensidades das frentes frias.

Os estuários ao longo da costa leste da América do Sul começaram a se formar após o máximo transgressivo (elevação do nível do mar de 4 metros) durante o Holoceno médio (5.100 antes do presente), quando teve início a regressão gradual e os subsequentes depósitos aluviais em forma de leques (SUGUIO, 2003). Relativamente, a planície costeira do Estado de São Paulo não apresenta grande extensão devido à proximidade do trecho de maior elevação da Serra do Mar ao oceano Atlântico. Desta forma, o limite interno da planície costeira do Estado de São Paulo é determinado pelas encostas da escarpa da Serra do Mar, as quais são caracterizadas por escarpas erosivas do Cenozoico recuadas em granitos, migmatitos e rochas metamórficas, constituindo planícies sedimentares a base de areias entrelaçadas com argila e silte (GIANINI et al., 2009).

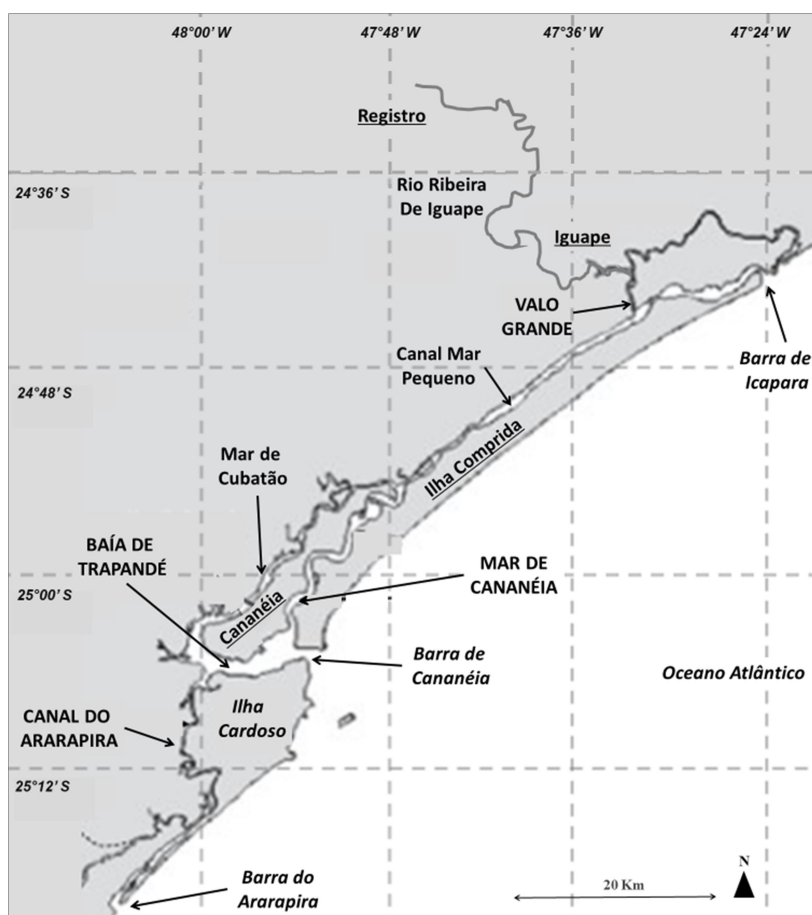
Ao longo do litoral de São Paulo, a erosão de depósitos regressivos (formados logo após a Última Transgressão Interglacial) é mais pronunciada no litoral norte do que no litoral sul, explicando assim a ocorrência de um aumento gradual da planície costeira de norte a sul (SUGUIO & MARTIN, 1978). Desta forma, o litoral norte de São Paulo é mais representado por barreiras do Holoceno ancoradas na encosta da Serra do Mar (maior presença de promontórios na linha de costa com restos erosivos raros e isolados das barreiras do Pleistoceno), enquanto que o litoral sul é mais representado por barreiras do Holoceno associadas às barreiras bem desenvolvidas do Pleistoceno. Como resultado dessa diferença evolutiva de linha de costa, a formação sedimentar da planície do Estuário de Santos (costa central de SP) é mais representativa em sedimentos fluviais e sedimentos holocênicos de manguezais (areia e argila), enquanto que a formação sedimentar da planície do CELCI (costa sul de SP) é mais representativa em sedimentos lagunares (areia e argila) e marinhos costeiros (areias) (GIANINI et al., 2009).

4.1.1 Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI)

O Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) é basicamente configurado por três ilhas que definem os principais canais estuarinos por onde se propagam as ondas de maré a partir de três desembocaduras com o mar adjacente. Conforme mostrado na figura 14, as ilhas, Comprida, de Cananéia e do Cardoso

configuram o Mar Pequeno, o Mar de Cubatão, o Mar de Cananéia e a Baía de Trapandé. Os três últimos estão presentes em uma planície mais larga e sob maior influência de processos costeiros (devido à maior influência marinha através da Barra de Cananéia), onde constituem “sistemas de lagoas estuarinas” e, desta forma, apresentando sedimentação menos representada por sedimentos fluviais e mais representada por sedimentos marinhos (GIANNINI et al., 2009). Nestes setores estuarinos, os principais mecanismos de condução são o gradiente longitudinal de salinidade e a descarga de água doce (MIRANDA & CASTRO FILHO, 1996).

Figura 14. Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e seus principais setores.



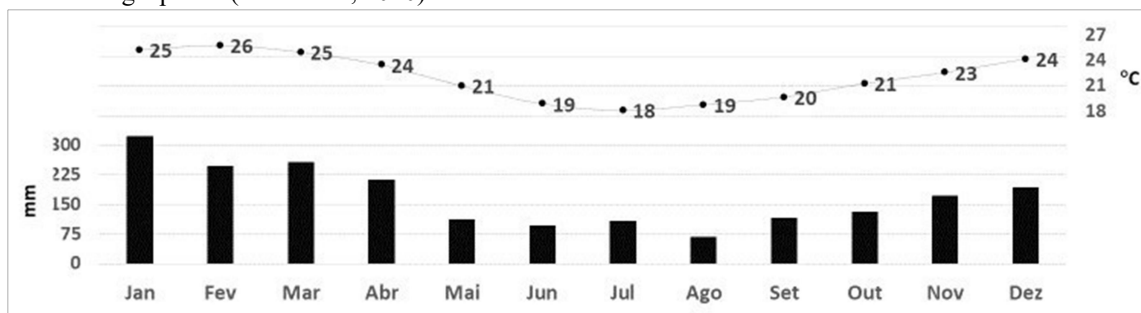
Além do canal estuarino do Rio Pequeno (secção norte) e dos sistemas estuarinos lagunares (Baía de Trapandé e Mares de Cubatão/Cananéia), o canal estuarino do Ararapira é considerado outro grande setor estuarino com características particulares em geomorfologia e hidrodinâmica. Diferentemente dos modelos estuarinos clássicos, o Canal do Ararapira possui mais que uma conexão com o mar adjacente e outros setores estuarinos (ANGULO et al., 2019), proporcionando assim uma

convergência de ondas de marés em sua região central. Esta região apresenta vários pequenos tributários vindos de complexos montanhosos presentes tanto no continente quanto na Ilha do Cardoso. Além disso, é importante mencionar a respeito de um recente (20 de agosto de 2018) fenômeno morfodinâmico (sistema de ilha-barreira) que estabeleceu uma nova desembocadura na região sul deste canal estuarino (ITALIANI et al., 2020).

De forma geral, o CELCI apresenta diferenças consideráveis entre a seção norte e a sul em relação a feições geomorfológicas, influência de água doce e nível de pressão antrópica. A cidade de Iguape (≈ 50 mil habitantes) cresceu a partir das margens do Rio Ribeira de Iguape onde historicamente a mineração, a agricultura e a pesca têm sido importantes atividades econômicas. Para facilitar a exportação desses produtos através do transporte marítimo, um canal artificial (Valo Grande) foi construído em torno de 1840 ligando o rio Ribeira de Iguape ao estuário inferior (ALFREDINI & ARASAKI, 2009). Este canal foi fechado com uma barragem e reaberto duas vezes entre 1978 e 1995, quando finalmente foi deixado aberto (CORNAGGIA et al., 2018). Como consequência deste “atalho” do Ribeira de Iguape ao estuário inferior (Canal do Mar Pequeno), a salinidade deste setor norte do CELCI foi consideravelmente reduzida, sendo que as altas descargas fluviais no verão (fevereiro-março) começaram a modificar a circulação da água (por exemplo, aumentando a estratificação da coluna de água) em setores da seção sul (Mares de Cubatão e Cananéia) (ALFREDINI & ARASAKI, 2009). Além disso, as descargas de Valo Grande têm promovido diferenças no suprimento de sedimentos (CORNAGGIA et al., 2018), na estrutura do plâncton, bem como no metabolismo aquático (Phyto:Bacteria) (BARRERA-ALBA et al., 2007 e 2008).

Com base nos dados meteorológicos obtidos em Iguape-SP (Figura 15), é possível notar o caráter sazonal desse estuário subtropical, onde os maiores volumes de chuvas dos meses de verão tendem a modificar a físico-biogeoquímica do estuário, como documentado no parágrafo anterior.

Figura 15. Níveis mensais médios de temperatura do ar e precipitação referentes aos últimos 60 anos na cidade de Iguape-SP (CIAGRO, 2020).

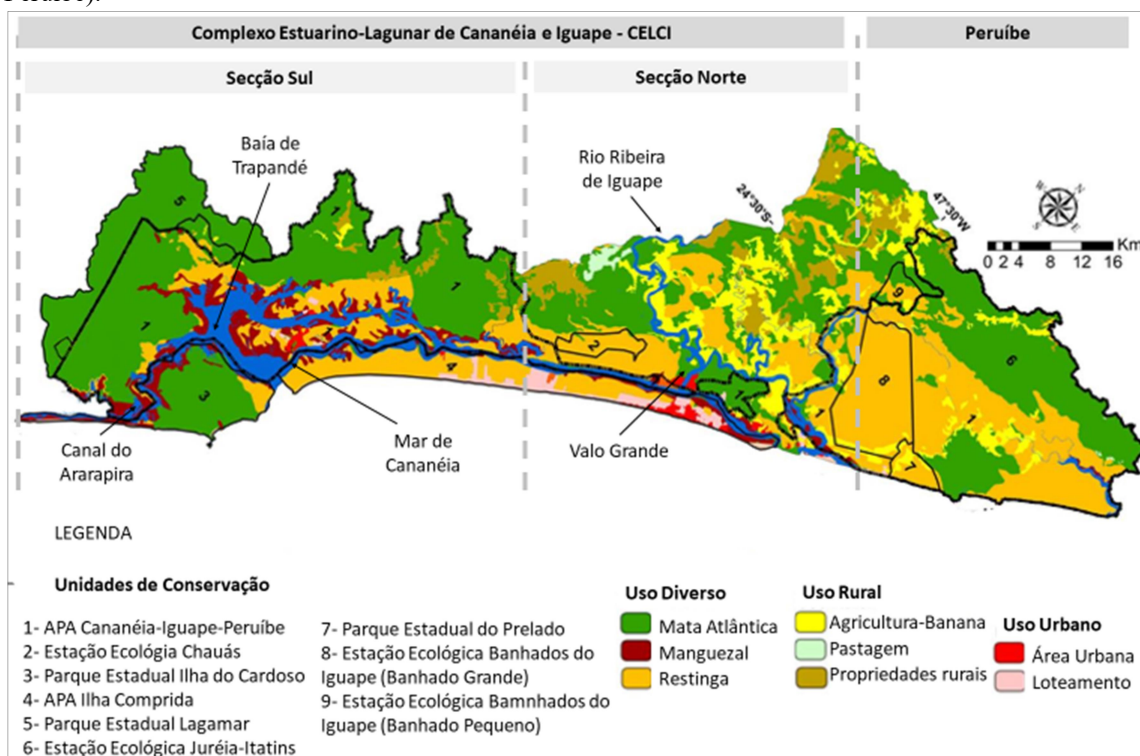


Em geral, o crescimento e a produção de fitoplâncton (com picos mais elevados nos meses de verão) são consideravelmente mais elevados em águas interiores ($1,0 \text{ g C m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) do CELCI do que no mar adjacente ($0,1 \text{ g C m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) (TUNDISI, 1970). Os setores mais influenciados pelas descargas do Valo Grande têm sido observados por um domínio de diatomáceas, especialmente pela oportunista diatomácea formadora de cadeias, a *Skeletonema cf. costatum* (observada em até 93% da densidade total) (KUTNER 1972; BARRERA-ALBA & MOSER, 2016). Enquanto isso, no período em que o canal do Valo Grande foi fechado (1978-1995), espécies de diatomáceas foram substituídas por pequenos flagelados, dinoflagelados e diatomáceas cêntricas não formadoras de cadeia (BRAGA, 1995). Assim como o fitoplâncton, os estoques permanentes de zooplâncton (com um mínimo nos meses de inverno) tendem a ser maiores em águas interiores (sobretudo nos setores lagunares) do que no mar adjacente. Nesses setores do sul do CELCI, as espécies de copépodes são os principais componentes da comunidade zooplânctônica, atingindo produção de $2,08$ a $44,76 \text{ mg C m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ (ALMEIDA PRADO et al., 1989; TUNDISI & MATSUMURA-TUNDISI, 2001).

Através da figura 16, é possível visualizar as Áreas de Preservação Permanente (APPs), os ecossistemas e as interferências humanas que ocorrem ao longo das margens do CELCI. Na seção norte, culturas de banana têm destaque na bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape até atingir o Valo Grande, enquanto que floresta da Mata Atlântica e ecossistemas manguezais ocupam de forma mais pronunciada as margens dos setores estuarinos da seção sul. Em águas da seção norte, é preciso dar mais atenção ao crescimento da ocorrência de aguapés (macrófita flutuante). O aguapé (*Eichhornia crassipes*) está listado entre as 100 piores plantas invasoras flutuantes do

mundo, sendo a área de proteção ambiental de Cananéia-Iguape-Peruíbe avaliada com sérios riscos dos impactos dessa espécie (CORDEIRO et al., 2020).

Figura 16. Áreas de Preservação Ambiental (APA) e do uso e ocupação do solo/água (Cananéia-Iguape-Peruíbe).

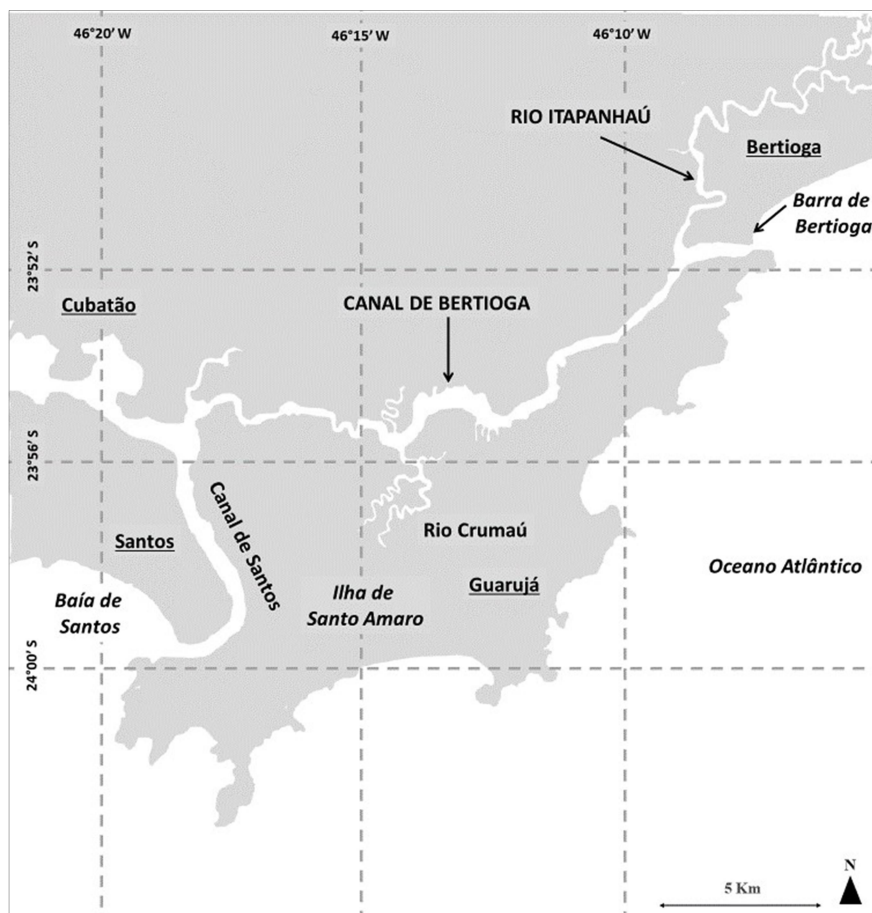


Fonte: Adaptado de Moraes (2004).

4.1.2 Sistema Estuarino – Canal de Bertioga (SECB)

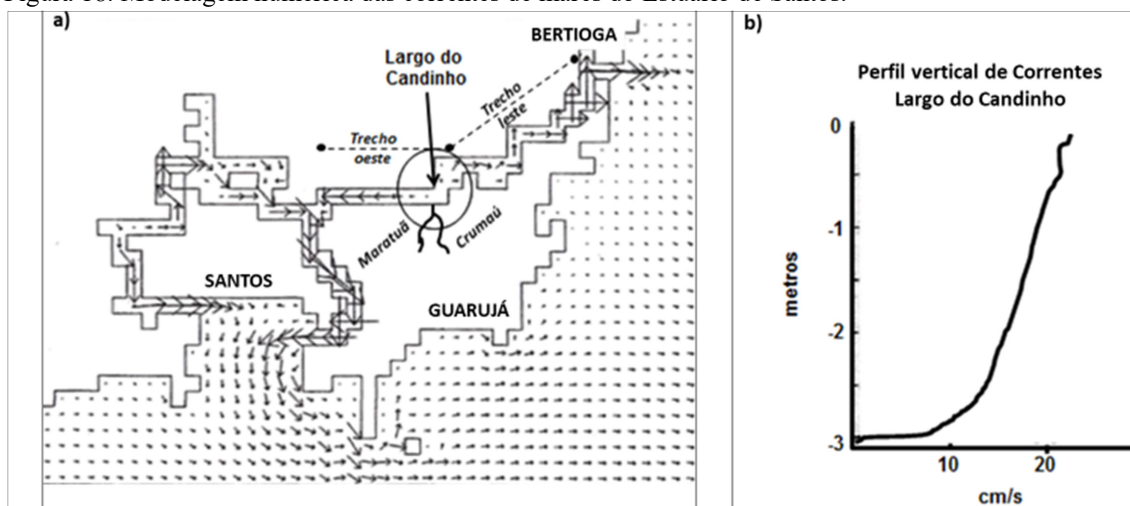
O Complexo Estuarino de Santos é basicamente configurado por duas ilhas que definem três grandes canais estuarinos (São Vicente, Santos e Bertioga) por onde se propagam as ondas de maré a partir de três desembocaduras com o mar adjacente. De forma geral, as desembocaduras deste complexo estuarino são mais estáveis que as do CELCI devido a presença de promontórios. O Canal de Bertioga encontra o mar adjacente (enseada de Bertioga) através de uma desembocadura que apresenta um promontório em sua margem leste e uma barra arenosa (Barra de Bertioga) em sua margem oeste. O Sistema Estuarino – Canal de Bertioga (SECB) é representado principalmente por dois grandes setores: Canal de Bertioga e zona estuarina do Rio Itapanhaú (Figura 17).

Figura 17. Sistema Estuarino – Canal de Bertioga (SECB) e seus principais setores.



O Canal de Bertioga apresenta uma extensão de aproximadamente 25 km, desde a conexão a oeste com o canal de Santos até a desembocadura a leste com o Atlântico. A maior largura ($\approx 1000\text{m}$) e as menores profundidades ($\approx 3\text{m}$) encontram-se no Largo do Candinho. Nesta região ocorre uma divisão de águas dos estuários de Santos e Bertioga em decorrência do “tombo das águas”, que promove no local a divergência (e convergência) das correntes de maré provenientes das desembocaduras oeste e leste (Figura 18) (HARARI & CAMARGO, 1998). Em decorrência da restrita troca de água com o canal de Santos, Miranda et al. (1998) observaram ao longo do Canal de Bertioga características hidrodinâmicas próprias, classificando o sistema de parcialmente misturado durante maré de quadratura e estratificado durante sizígia.

Figura 18. Modelagem numérica das correntes de marés do Estuário de Santos.

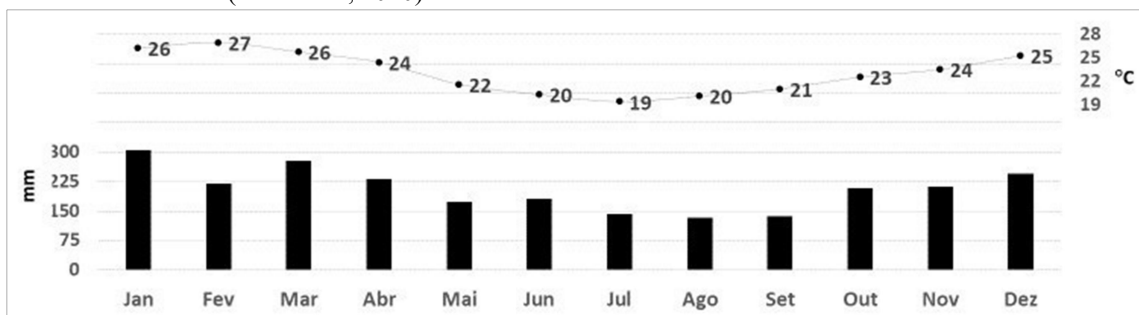


Fonte: Adaptado de Harari et al. (1998).

Com relação a comunidade fitoplanctônica, Giancesella et al. (2000) observaram domínio de flagelados, embora uma significativa contribuição de diatomáceas tenha sido observada durante maré de sizígia (sob maior influência marinha). De acordo com esses autores, as principais formas de microfitoplâncton foram as espécies de diatomáceas, *Skeletonema costatum* e *Pseudo-nitzschia*; enquanto que uma marcante presença de espécies de água doce, tais como *Pinnularia* (diatomácea), *Synedra* (diatomácea) e *Scenedesmus* (clorofícea), indicou o importante papel do aporte de água doce na composição da comunidade fitoplanctônica local. Já com relação ao zooplâncton, Pereira (2011) observou elevada diversidade em local de maior influência marinha (próximo da Barra de Bertioga), enquanto que na área central (próximo do Largo do Candinho) o número de espécies apresentou-se consideravelmente reduzido. De acordo com o autor, a maior abundância foi de espécies de copépodes (> 50%) em todas as estações do ano (2004-2005).

Com base nos dados meteorológicos obtidos em Santos-SP (Figura 19), é possível notar o caráter sazonal desse estuário subtropical, onde os maiores volumes de chuvas dos meses de verão tendem a modificar a físico-biogeoquímica do estuário, como documentado no parágrafo anterior.

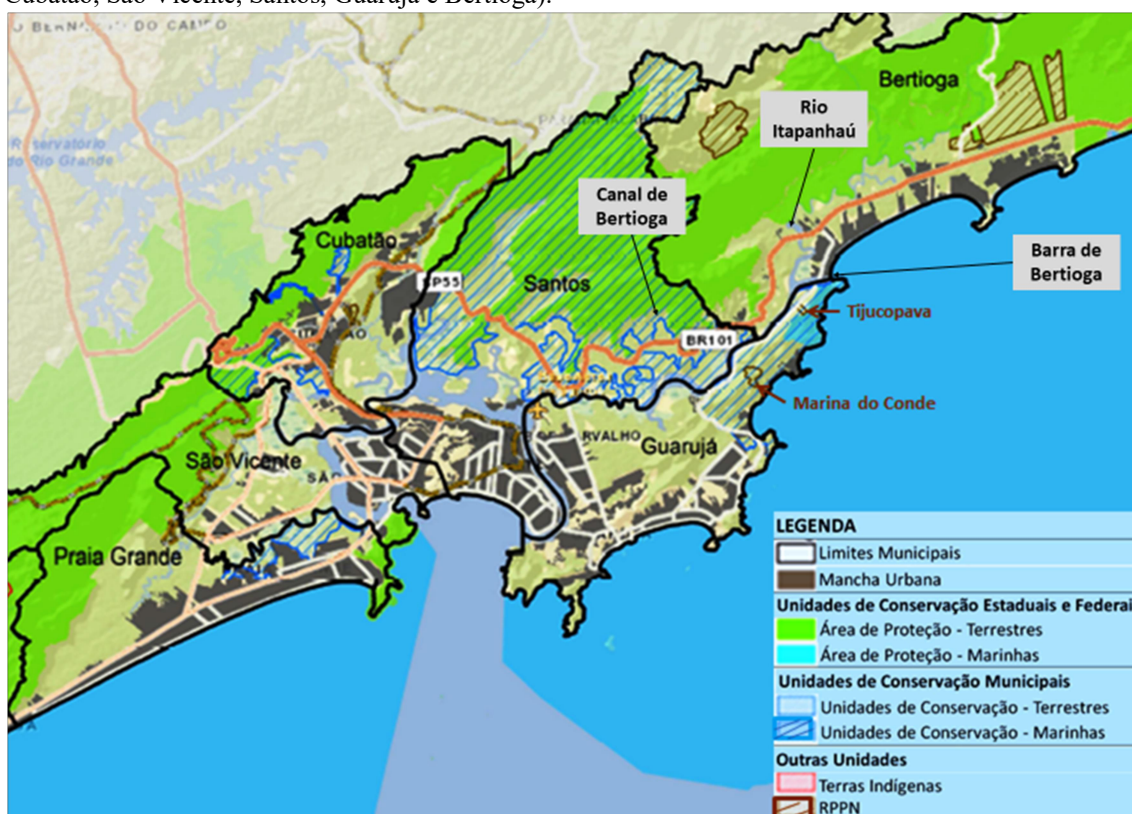
Figura 19. Níveis mensais médios de temperatura do ar e precipitação referentes aos últimos 60 anos na cidade de Santos-SP (CIAGRO, 2020).



A maior parte das margens do canal estuarino de Bertioga e do Rio Itapanhaú são áreas de Unidades de Conservação Marinha, presentes principalmente na área continental de Santos/Bertioga e na região leste da Ilha de Santo Amaro (Guarujá) (Figura 20). Esta região do município constitui uma grande Área de Preservação Permanente (APP) do Bioma Mata Atlântica, onde também foram instituídas duas RPPNs (Reservas Particulares do Patrimônio Natural), Marina do Conde e Tijucopava. As RPPNs têm fundamental importância na implantação de corredores ecológicos ligados a outras UC públicas, e conseqüentemente na conservação efetiva da diversidade biológica.

No entanto, por ser um importante polo turístico do Estado de São Paulo, o município do Guarujá frequentemente tem sua população dobrada nos meses de verão, o que torna ainda mais deficiente o tratamento dos resíduos gerados (CETESB, 2011). A cidade do Guarujá apresenta uma divisão por faixas de renda, com as classes de maior renda usufruindo de áreas valorizadas, servidas de infraestrutura e próximas à orla, enquanto a população de baixa renda habita áreas periféricas, impróprias à ocupação, como encostas e áreas de manguezal. Esse tipo de ocupação na ilha de Santo Amaro ocorre em áreas da margem do canal de Santos e, mais recentemente, em margens de rios tributários do canal de Bertioga, com destaque para os rios Maratuã e Crumaú (Figura 18). O Rio Crumaú apresenta em sua região montante um aterro sanitário e uma comunidade residente em palafitas, onde coliformes fecais e compostos nitrogenados têm sido observados em concentrações muito acima dos limites impostos pelo CONAMA/2005 (SUTTI et al., 2012, 2015). Por sua vez, Sutti et al. (2016) sugeriram que o esgoto introduzido a montante no rio Crumaú pode atingir a área central do Canal de Bertioga em períodos de elevada pluviosidade.

Figura 20. Áreas de Preservação Ambiental (APA) e do uso e ocupação do solo/água (Praia Grande, Cubatão, São Vicente, Santos, Guarujá e Bertioga).



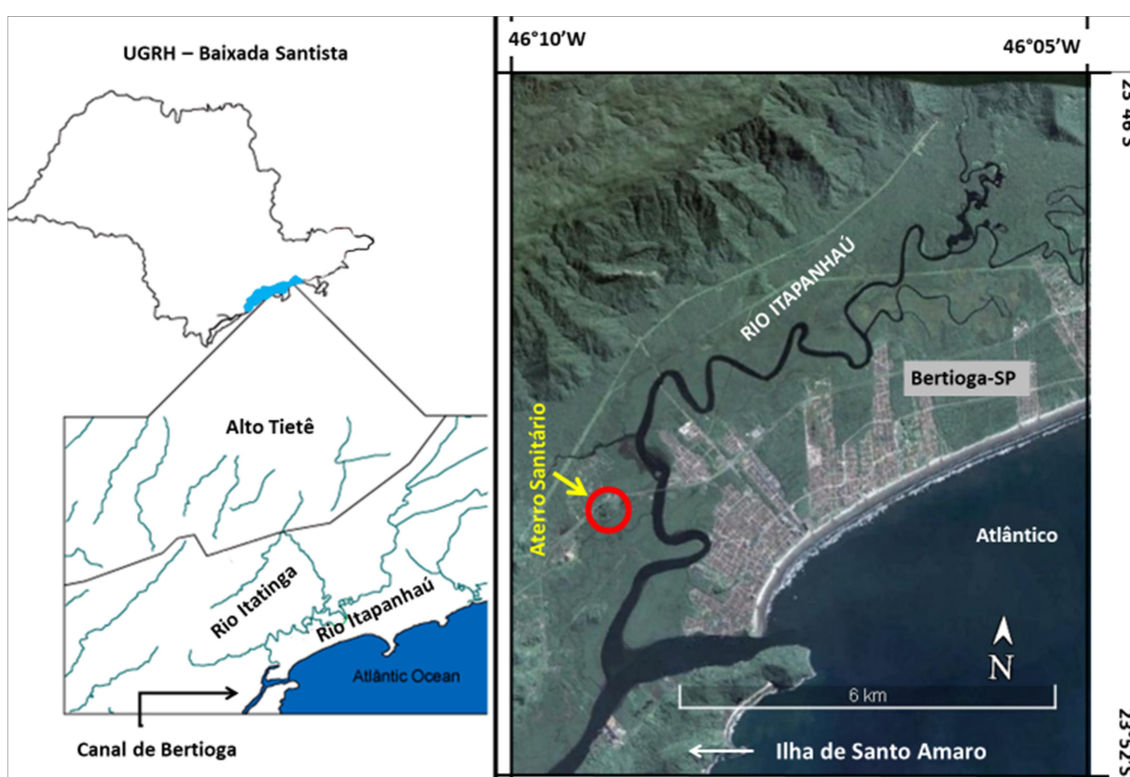
Fonte: Adaptado de PMMA Santos (2020).

De acordo com Salaroli et al. (2018), os níveis de *As* e de metais (*Al*, *Cd*, *Cl*, *Cu*, *Fe*, *Mn*, *Ni*, *Pb*, *Sc*, *V* e *Zn*) ao longo do canal de Bertioga estiveram abaixo do padrão de qualidade de sedimentos estabelecidos pela agência ambiental Canadense, sobretudo no trecho oeste. Nos últimos anos, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) também vem monitorando a qualidade dos sedimentos e águas através de três estações no trecho leste do canal de Bertioga. Segundo CETESB (2013), os sedimentos revelaram concentrações elevadas de Nitrogênio (≈ 3500 mg/kg) e Fósforo (≈ 900 mg/kg) em local próximo ao rio Itapanhaú e moderados em áreas mais internas, onde as concentrações estiveram em torno de 500 e 200 mg/kg, respectivamente, para nitrogênio e fósforo. Com relação ao Índice de Qualidade de Águas Costeiras (IQAC), o mesmo relatório classificou os três locais de amostragens no trecho leste do canal de Bertioga como ruins.

A região jusante do Canal de Bertioga é influenciada pela volumosa drenagem da bacia do Rio Itapanhaú, localizada a nordeste da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRH) da Baixada Santista (Figura 21). O Rio Itapanhaú é um dos maiores do litoral paulista, apresentando uma extensão de aproximadamente 40 km

desde sua nascente na Serra do Mar até sua desembocadura. Em trecho jusante (margado por restingas e manguezais), as vazões médias variam de 10 a 30 m³ s⁻¹ (SABESP, 2016). A maior parte da extensão deste rio pertence ao município de Bertioga-SP (55 mil hab.), que embora apresente a menor população da Baixada Santista, é o que mais vem crescendo nos últimos anos (IBGE, 2014). É importante destacar que o Aterro Sanitário localizado próximo do Rio Itapanhaú foi desativado em 2001, porém há evidências de que o mesmo contribuiu para elevados níveis de metais em sedimentos desta zona estuarina (ROSSI, 2015).

Figura 21. Bacia Hidrográfica do Rio Itapanhaú e sua zona estuarina (Adaptado de CETESB, 2003).



5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Plano Amostral

A amostragem nos sistemas estuarinos (CELCI e SECB) foi realizada em duas estações do ano: inverno/2018 e verão/2019. As estações de amostragem foram definidas com base nas características hidrodinâmicas e no grau de influência antropogênica de ambos os sistemas estuarinos.

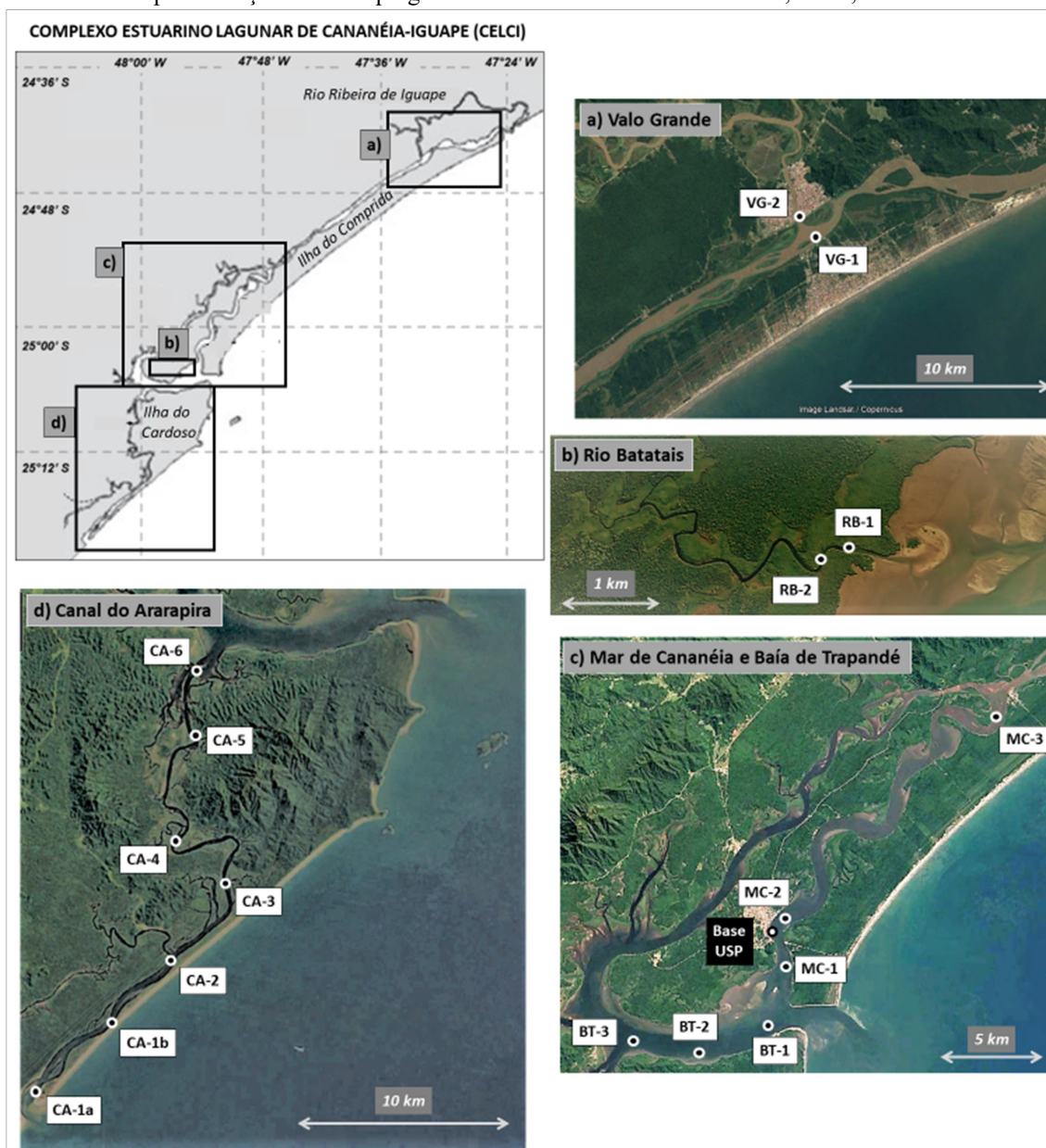
5.1.1 *Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI)*

As campanhas nesse sistema estuarino foram realizadas com o uso do Barco de Pesquisa Bp Albacora do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP). Somado a isso, embarcações menores foram utilizadas para otimizar a entrega de amostras na base de pesquisa em Cananéia (Dr. João de Paiva Carvalho – IO-USP) (Figura 22). Quatro setores do CELCI foram estudados (Valo Grande, Rio Batatais, Mar de Cananéia, Baía de Trapandé e Canal do Ararapira) em três períodos amostrais:

- **03-05 de julho de 2018:** Valo Grande, Mar de Cananéia e Rio Batatais.
- **21-22 de agosto de 2018:** Mar de Cananéia, Baía de Trapandé e Canal do Ararapira.
- **13-14 de fevereiro de 2019:** Mar de Cananéia, Baía de Trapandé e Canal do Ararapira.

Como já exposto no capítulo interior, o Valo Grande é um canal artificial sob domínio de água doce que foi aberto com o propósito de aumentar a exportação de matéria prima por transporte marítimo. O mesmo foi amostrado em sua desembocadura e em área adjacente (Figura 22a). O Rio Batatais é um sistema de “Gamboa” (*Mangrove tidal inlet*) que troca águas com a zona inferior da Baía de Trapandé, o qual foi amostrado em dois locais de sua região jusante (Figura 22b). A região lagunar do CELCI foi amostrada em dois setores, Mar de Cananéia e Baía de Trapandé, através de três estações distribuídas de montante a jusante (Figura 22c). Por sua vez, o Canal do Ararapira é um canal estuarino extenso (37 km) com mais de uma conexão com o mar adjacente, o qual apresentou ampla distribuição espacial de montante a jusante através de 7 estações (Figura 22d).

Figura 22. Estações amostrais definidas nos setores estuarinos estudados no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI). a) Valo Grande (VG). b) Rio Batatais (RB). c) Mar de Cananéia (MC). d) Canal do Ararapira. Estações com emprego da Armadilha de Sedimento: VG-2, RB-1, MC-1 e CA-4.



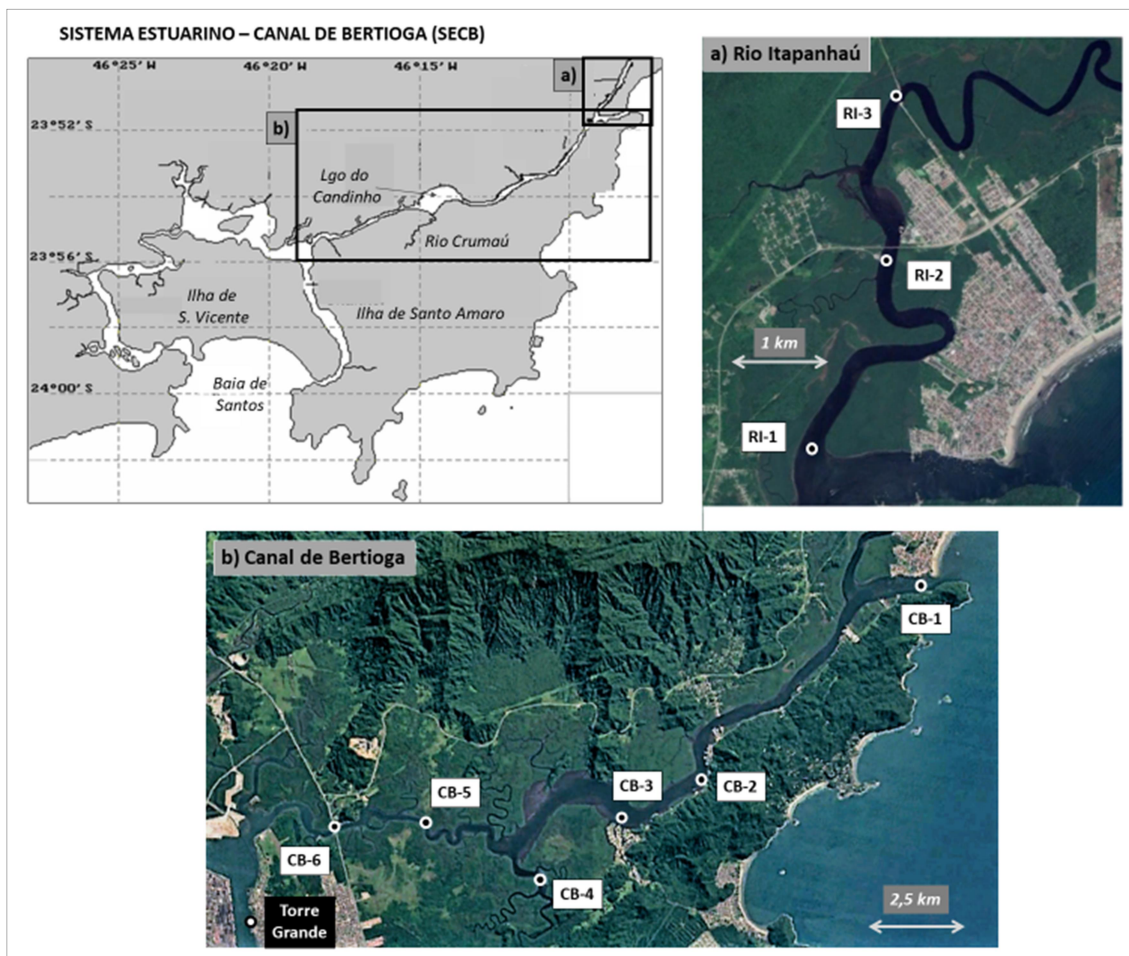
5.1.2 Sistema Estuarino Canal de Bertioiga (SECB)

As campanhas nesse sistema estuarino foram realizadas principalmente pela embarcação Lilica (bote inflável de 15 pés), enquanto que outras duas embarcações foram utilizadas para dar suporte e, desta forma, entregar as amostras o mais rapidamente possível em base de pesquisa adaptada na cidade de Bertioiga. Dois setores

(Rio Itapanhaú e Canal de Bertioga) do SECB foram estudados com dados obtidos de dois períodos amostrais:

- **03-04 de setembro de 2018:** Rio Itapanhaú e Canal de Bertioga
- **06-07 de fevereiro de 2019:** Rio Itapanhaú e Canal de Bertioga

Figura 23. Estações amostrais definidas nos setores estuarinos estudados no Sistema Estuarino – Canal de Bertioga (SECB). a) Rio Itapanhaú (RI). b) Canal de Bertioga (CB). Estação com emprego da Armadilha de Sedimento: CB-4



Como já exposto no capítulo anterior, o Itapanhaú é um grande rio do litoral de São Paulo que deságua na zona inferior do Canal de Bertioga. O mesmo foi amostrado em três locais distribuídos ao longo de sua zona estuarina (Figura 23a). O Canal de Bertioga apresenta uma convergência de ondas de marés em sua região central, a qual divide o sistema em dois trechos (oeste e leste). O trecho oeste foi amostrado nas estações CB-6 e CB-5, a região central foi amostrada na estação CB-4 e o trecho leste nas estações CB-3, CB-2 e CB-1 (Figura 23b).

5.2 Banco de Dados Meteo-Oceanográficos

Dados meteorológicos foram obtidos de estações meteorológicas presentes em cidades que margeiam os sistemas estuarinos estudados: Iguape (CELCI) e Santos (SECB). Uma série histórica (1960-2018) de índices pluviométricos e de temperaturas atmosféricas foi levantada com dados disponibilizados pelo Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas–CIIAGRO (<http://www.ciiagro.sp.gov.br/>). Enquanto isso, os dados meteorológicos referentes aos meses e dias de amostragens foram obtidos através do Instituto Nacional de Meteorologia – INMET (<https://portal.inmet.gov.br/>), tais como: temperatura do ar, pluviosidade, velocidade do vento superficial, pressão atmosférica e radiação solar. Por fim, os dados de maré foram obtidos através do Laboratório de Marés e Processos Temporais Oceânicos do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (MAPTOLAB – IO-USP, 2020).

5.3 Parâmetros obtidos *in situ*

Uma estação meteorológica portátil foi usada para obter valores de umidade do ar, pressão atmosférica, temperatura do ar e intensidade/direção de vento durante a obtenção das amostras de água. A cobertura de nuvens foi estimada visualmente durante a obtenção de amostras de água estuarina em cada estação amostral pré-definida, avaliando a razão nuvens/céu limpo em oito partes (de 1/8 a 8/8). Profundidades do Disco de Secchi foram obtidas em paralelo as coletas de água. As coordenadas geográficas e as profundidades locais foram determinadas através do Sonar e GPS acoplado nas embarcações utilizadas.

A temperatura da água obtida a bordo da embarcação Albacora foi determinada por termômetros de reversão protegidos, fabricados pela Kahl Scientific Instrument Corporation®, e acoplados às garrafas de Nansen, sob precisão de $\pm 0,02$ °C. Enquanto que as temperaturas obtidas em campanhas realizadas em pequenas embarcações (15 pés) foram medidas por termômetro digital.

5.4 Água – Determinações Analíticas

Foram realizadas amostragens de camadas de fundo e de superfície através de garrafa tipo van Dorn e Hydrobios® tipo Nansen. Parte do volume foi transferida a frascos de polipropileno (2L) que, uma vez preenchidos, foram colocados em caixas térmicas com gelo. Destes, dois foram destinados às determinações de Material em Suspensão (MPS) e pigmentos, e outros dois às determinações de nutrientes e carbono orgânico dissolvido (COD). Outra parte do volume foi transferida para específicos frascos para atender às determinações de salinidade, pH, oxigênio dissolvido (OD) e amônio. Ainda a bordo, as amostras destinadas às determinações de OD e amônio foram fixadas com específicos reagentes. As principais etapas da aquisição e processamento das amostras de água estão esquematizadas na figura 24.

Logo após as campanhas, as amostras armazenadas nos frascos de polipropileno (2L) foram filtradas e transferidas para outros frascos (250 mL) específicos destinados às determinações de nutrientes e COD, sendo as membranas utilizadas neste processo armazenadas para atender as determinações de MPS e Pigmentos (Figura 24). Após a filtração, as membranas foram dobradas e colocadas em tubos *falcons*, previamente identificados, que na sequência foram armazenados e acondicionados em dessecadores para a perda de umidade, e assim mantidos protegidos da luz a -20°C até o momento de extração.

O volume filtrado durante o processo de determinação do material em suspensão foi utilizado às análises dos seguintes nutrientes dissolvidos: fosfato, silicato, nitrito, nitrato, fósforo orgânico dissolvido e nitrogênio orgânico dissolvido. Este filtrado foi mantido sob congelamento até o momento da análise. O método utilizado foi colorimétrico com o emprego de espectrofotômetro para medir as absorvâncias (ABS), que é a atenuação da transmitância inicial de determinado comprimento de onda. Em termos analíticos, tem-se:

$$T\% = I_r / I_t \cdot 100$$

onde,

T%	Transmitância;
I_r	Intensidade luminosa recebida pelo sensor
I_t	Intensidade luminosa em determinado comprimento de onda emitida pela fonte de luz que atravessa a amostra

$$ABS = \log \frac{1}{T\%}$$

onde,

ABS Absorbância

De acordo com a lei de Beer e Lambert, a absorbância de uma solução colorimétrica é uma relação direta da concentração deste composto colorimétrico (C) e da espessura da solução (L) que a luz tem de atravessar.

$$ABS = k \cdot L \cdot C$$

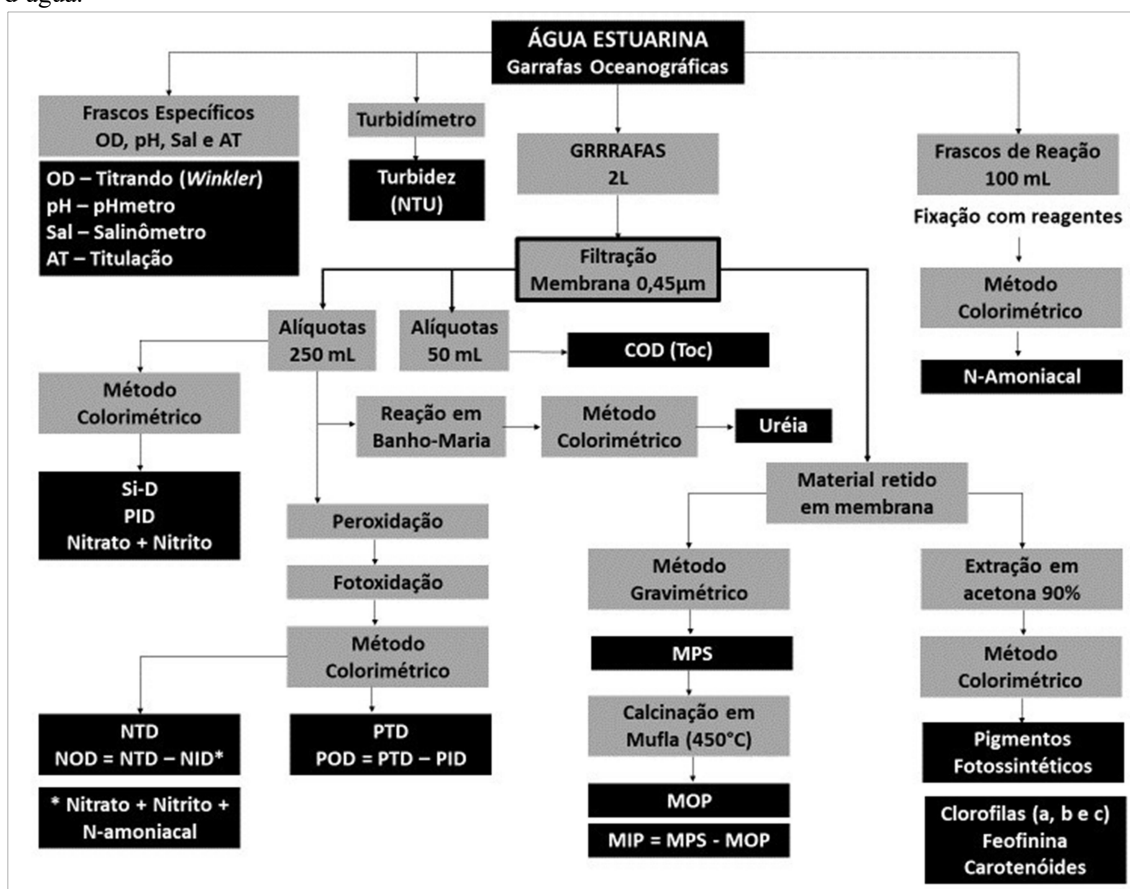
onde,

k Parâmetro da relação linear

L Largura da cubeta espectrofotométrica

C Concentração do composto em determinado comprimento de onda

Figura 24. Procedimentos analíticos e parâmetros determinados a partir das amostras obtidas na coluna d'água.



5.4.1 Turbidez

A turbidez foi determinada através de Turbidímetro Portátil (*Hach / 2100P ISO*), que mede a turbidez em diferentes escalas (de 0,01 a 1000 NTU). Esse parâmetro foi determinado logo após as campanhas.

5.4.2 Salinidade

As amostras para determinação de salinidade foram coletadas diretamente da garrafa oceanográfica (van Dorn) em frascos próprios, de vidro âmbar, com capacidade para 250 mL. Os mesmos foram preenchidos até o transbordamento e, na sequência, hermeticamente fechados. A análise foi realizada através do salinômetro indutivo Beckman®, modelo RS-10. Os cálculos de conversão de condutividade em salinidade foram realizados com base nas equações propostas por Fofonoff & Millard (1983).

5.4.3 Oxigênio Dissolvido (OD)

As amostras para a determinação do oxigênio foram as primeiras a serem retiradas das garrafas tipo Nansen com o cuidado para não fazer bolhas, utilizando um redutor de fluxo. Os frascos utilizados foram do tipo *erlenmeyer* (previamente calibrados) com colarinho e tampas mergulhadoras, de modo a deslocar um volume próprio para a dar espaço à realização da titulação no próprio frasco. A determinação do oxigênio seguiu o método de Winkler, conforme descrito em Grasshoff et al. (1983), sendo a titulação realizada no Titrande da Metrohm®. O método apresenta precisão de $\pm 0,01 \text{ mL L}^{-1}$ para teores de até 2 mL L^{-1} e $\pm 0,02 \text{ mL L}^{-1}$. Por fim, os cálculos da porcentagem de saturação do OD (%OD) foram realizados com auxílio das tabelas e fórmulas descritas em Aminot e Chaussepied (1983).

5.4.4 Potencial Hidrogeniônico (pH)

A alíquota para esta análise foi coletada logo após a amostragem destinada à determinação do oxigênio dissolvido. Também se utilizou o redutor de fluxo de modo a evitar a formação de bolhas. Utilizou-se frascos de vidro com boca larga e tampa

esmerilhada com cerca de 60 mL. Uma vez preenchidos, o frasco era armazenado ao abrigo de luz até o momento da análise. A determinação foi feita o mais rapidamente possível após o campo nas respectivas bases de pesquisa, utilizando um potenciômetro portátil da marca Thermo Orion® modelo P-210 A (precisão de $\pm 0,001$), munido de eletrôdo de vidro combinado e termômetro. Os valores mensurados foram corrigidos com base na diferença de temperatura da amostra *in situ* e do momento da análise, seguindo as recomendações de Aminot e Chaussepied (1983).

A medida de pH foi corrigida em função da variação de temperatura, utilizando a seguinte equação:

$$pH_{corr} = pH + 0.0114. (\Delta T)$$

onde:

pH	leitura do pH realizada em laboratório
ΔT	variação de temperatura entre a temperatura realizada em local e a temperatura de água coletada, em °C.

5.4.5 Alcalinidade (AT)

Após preenchimentos de frascos para a determinação de pH, ainda utilizando volumes adquiridos pelas garrafas tipo Nansen, fracos específicos para atender as determinações de Alcalinidade Total (AT) eram preenchidos também utilizando o redutor de fluxo para evitar a formação de bolhas. A alíquota foi coletada em frasco tipo erlenmeyer com volume nominal 300 mL (com tampa esmerilhada). As amostras foram então conservadas ao abrigo da luz e analisadas o mais breve possível ao chegar nas respectivas bases de pesquisa. A AT foi quantificada utilizando-se o método de titulação potenciométrica, descrita em Grasshoff et al. (1983). É importante mencionar que amostras para a determinação de AT não foram obtidas em todos os setores estuarinos aqui estudados. Essa determinação foi realizada através de amostras obtidas em águas superficiais dos setores, Canal de Bertioiga (CB) no SECB e Canal do Ararapira (CA) no CELCI, tanto no inverno/2018 quanto no verão/2019.

Utilizou-se dosador Methrom® Dosimat 700 e de um pHmetro de bancada Methrom®, modelo 827, do qual foi possível extrair medidas de pH, potencial elétrico e temperatura da solução com precisão de 0,001, 0,1mV e 0,1°C, respectivamente. Essas leituras foram usadas posteriormente para determinar o volume de equivalência (V_{eq})

por meio de um gráfico de Gran. Uma vez obtido V_{eq} e já com a densidade da água da amostra determinada, utilizou-se a equação de estado da água do mar (UNESCO, 1981). Por fim, a AT foi obtida em unidades de $\mu\text{mol kg}^{-1}$. A precisão do método para AT é de $\pm 0,08\%$.

5.4.6 *Material Particulado em Suspensão (MIP e MOP)*

A quantificação de material em suspensão foi realizada por diferença de massas, de acordo com as especificações de Strickland e Parsons (1968). Previamente ao trabalho de campo, os filtros GF/F Whatman, com porosidade nominal de $0,45 \mu\text{m}$, foram levados à mufla em temperatura de 450°C por 4h30min., garantindo que todo o material orgânico fosse eliminado. Posteriormente, os mesmos foram identificados e pesados (P1) em balança analítica Mettler de precisão de $\pm 0,0001\text{mg}$.

Após a filtração, as membranas (filtros) foram mantidas a -20°C . Já em laboratório, os mesmos foram descongelados e mantidos em dessecadores. Na sequência, os filtros foram levados para estufa à 60°C para a secagem até atingirem massas constantes (P2). Desta forma, o Material Particulado em Suspensão (MPS) passava a ser calculado pela diferença das massas P2 e P1:

$$MPS = P2 - P1$$

onde,

MPS	Material em suspensão
P2	Peso constante após secagem
P1	Peso do filtro antes da coleta

Para a determinação da fração orgânica, os filtros foram então levados novamente à mufla (450°C por 4h30min) para eliminar o material orgânico e posteriormente pesado (P3) para obter os valores de matéria orgânica particulada:

$$MOP = P3 - P2$$

5.4.7 *Pigmentos Fotossintéticos*

Clorofilas (a, b e c) e feopigmentos (Feo) foram analisados por métodos colorimétricos seguindo Jeffrey & Humphrey (1975) e Lorenzen (1965),

respectivamente. Apesar do surgimento mais recente do método de Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC) para quantificação de pigmentos, ainda é aconselhável continuar usando métodos espectroscópicos dentro de algumas propostas, como em casos de monitoramento da qualidade da água e diagnóstico rápido de grupos específicos de algas. Com o método HPLC houve uma melhora considerável na detecção de pigmentos em comparação com outros métodos. Entretanto, o método HPLC utiliza instrumentos caros e requer certas capacitações técnicas para o processamento dos dados. Segundo Arar (1997) (revisado em 2015), a US EPA (agência gestora responsável pelo controle da qualidade da água nos Estados Unidos) sob seu Método 447.0, ainda recomenda métodos colorimétricos, como o de Jeffrey & Humphrey (1975).

Para a extração do pigmento, os filtros foram colocados em tubos *Falcons* contendo 10 ml de acetona a 90%. Para otimizar a extração, as amostras foram agitadas em sonicador por várias vezes, e na sequência armazenadas em ambiente escuro por 12 horas. Antes da leitura no espectrofotômetro (*Thermo Scientific®*, *Evolution 201*), as amostras foram centrifugadas durante 10 min a 3600 rpm. Após esta etapa, o extrato filtrado foi cuidadosamente transferido para cubetas de quartzo de 5 cm (comprimento óptico - CO). A leitura ocorreu dentro do espectro visível de varredura de 480 a 750 nm. A quantificação espectrofotométrica direta de uma mistura de pigmentos requer o uso de equações que utilizam coeficientes de extinção molar para cada pigmento específico. No caso de Jeffrey & Humphrey (1975), essas equações incluem três coeficientes (ou seja, tricromáticos) para minimizar a interferência produzida por espectros de absorção sobrepostos, como segue:

$$C_{1a} = [(11,85 * 664nm) - (1,54 * 647nm) - (0,08 * 630nm)] * [v/(V * CO)]$$

$$C_{1b} = [(-5,47 * 664nm) + (21,03 * 647nm) - (2,66 * 630nm)] * [v/(V * CO)]$$

$$C_{1c} = [(-1,67 * 664nm) - (7,60 * 647nm) + (24,52 * 630nm)] * [v/(V * CO)]$$

Sendo: *nm* o comprimento de onda ajustado dentro do espectrofotômetro; *v* o volume de acetona adicionado para extração; *V* o volume total de água filtrada para extração de pigmento; e *CO* o comprimento óptico, ou seja, o tamanho da cubeta

utilizada. Após a leitura das clorofilas foi adicionado ácido clorídrico (30%) em cada cubeta (amostra) para a determinação de Feopigmentos (Feo) através da seguinte equação:

$$Feo = \{26,7 * [1,7 * (650nm \mathbf{a} - 750nm \mathbf{a}) - (650nm - 750wl)]\} * [v/(V * CO)]$$

Sendo: \mathbf{a} a leitura de cada comprimento de onda após a acidificação das amostras.

5.4.8 *Carbono Orgânico Dissolvido (COD)*

A determinação do carbono orgânico dissolvido (COD) foi realizada pelo método de oxidação catalítica, conforme as recomendações de Sugimura & Suzuki (1988), utilizando um analisador Elementar® modelo *vario* TOC CUBE. Cerca de 10 ml de amostra foram purgados com ar sintético de alta pureza (6.0) para eliminar o CO₂ dissolvido proveniente da atmosfera analítica. Desta alíquota, 300 µL foram injetados no forno (850°C) vertical do sistema, o qual apresenta catalizadores de platina e obstáculos em quartzo. Em síntese, o CO₂ gerado pela oxidação do COD é levado por arraste pelo gás utilizado na purga das amostras, passando por colunas de permanganato de potássio (para a contenção de umidade) e de ferro metálico (para a retenção de cloretos) até chegar ao sistema de detecção, que é constituído por um detector de infravermelho não dispersivo. O limite de quantificação do método é de 12 µmol L⁻¹. Realizou-se teste em duplicata do material de referência *Deep Seawater Reference* (produzido pelo laboratório *Hansell* da Universidade de Miami) para verificar a calibração do equipamento. Desta forma, o início das análises se dava após a obtenção do valor de consenso para o referido material (44 ± 3 µmol L⁻¹).

5.4.9 *Silicato Dissolvido (SiD)*

O princípio do método baseia-se na formação de um complexo amarelo, o ácido silicomolibdico, e sua subsequente redução com ácido ascórbico, resultando no complexo silicomolibdico, de cor azul, descrito por Grasshoff et al. (1983). Somado a isso, adições de ácido oxálico eram adicionadas para reduzir o excesso de molibdato e a influência do fosfato presente na amostra.

Reagentes

- Solução de mistura R1: preparada a partir da mistura de solução de molibdato de amônio a um mesmo volume de ácido sulfúrico 20%;
- Solução de ácido oxálico R2;
- Solução de ácido ascórbico R3;
- Solução padrão de silicato.

A partir da solução padrão de silicato, foram preparadas outras 5 soluções de concentrações 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 e 20.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para a confecção da curva de calibração e obtenção do fator F, que converte absorbância em concentração.

Todos os reagentes foram preparados usando água Milli-Q. Tomou-se a precaução de se utilizar somente frascos plásticos, a fim de evitar interferências devido à sílica presente nas frascarias de vidro.

Procedimento Experimental

Foram adicionados 1 mL da mistura de reagentes R1 em 35 mL de cada amostra. Após agitação, foram aguardados 5 minutos e, em seguida, adicionados 1 mL da mistura R2. Após nova agitação, adicionou-se 1 mL de R3. Aguardados 30 minutos, iniciou-se as leituras de absorbância (810 nm) em cubetas de 1 cm de largura.

Após a leitura, os valores de absorbância foram corrigidos com o uso de branco de cubetas e branco de reagentes.

5.4.10 Nitrogênio Dissolvido (NTD, NOD e NID)

O Nitrogênio Inorgânico Dissolvido (NID) foi obtido pela soma de Nitrato, Nitrito e N-amoniacal. Os valores de Nitrato e Nitrito foram obtidos conjuntamente em AutoAnalyzer II da marca BranLuebbe®, onde a amostra inserida circula sob injeção de fluxo contínuo com arraste de bolhas. O aparelho usa o método de detecção por absorbância (a 550 nm), a qual é registrada na forma de um gráfico em picos. A área do pico é proporcional a concentração da solução. Após a leitura, as áreas dos picos gerados foram corrigidas com o uso de branco de reagentes.

O princípio do método para a determinação de Nitrato+Nitrito baseia-se na reação do nitrito com uma amina aromática, a sulfanilamida (SA), em meio ácido, formando o íon diazônio. Este, por sua vez, reage com uma segunda amina aromática, o N-(1-naftil)-etilenodiamina dicloridrato (NED), formando o composto diazo, de

coloração rosa, conforme descrito por Grasshoff et al.(1983). Já para a determinação de nitrato, é necessário que a amostra passe por uma coluna de cádmio cuperizado, de forma que todo o nitrato seja reduzido a nitrito. Os reagentes inseridos no AutoAnalyzer II para essas determinações são:

- Solução de N-(1-naftil)-etilenodiamina dicloridrato;
- Solução padrão de nitrito;
- Solução padrão de nitrato;
- Cádmio cuperizado.

Para tanto, foram preparadas duas soluções padrão de concentrações, sendo 0.5 e 1.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para nitrito, e 1.0, 2.0 e 4.0 $\mu\text{mol. L}^{-1}$.

A determinação de N-amoniacoal, por sua vez, foi baseada na metodologia de Tréguer & Le Corre, (1975), onde ocorre reação da amônia com hipoclorito, formando monocloraamina, que em presença de fenol em meio oxidante, produz o azul de indofenol. Todos os reagentes foram preparados utilizando-se água Milli-Q, sendo eles:

- Solução de fenol R1;
- Solução de hipoclorito R2;
- Solução padrão de amônio.

Desta forma, foram adicionados aos volumes de 100 mL das amostras, 3 mL da solução R1 e 3 mL da solução R2 ainda a bordo. Na sequência, tais volumes eram homogeneizados e armazenados ao abrigo de luz. Para dar início a análise em laboratório, 3 soluções com concentrações distintas (1.0, 2.0 e 5.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) foram preparadas a partir da solução padrão de amônio para serem utilizadas na elaboração da curva de calibração e obtenção do fator F, o qual converte absorvância em concentração. Para esta análise, ajustou-se no espectrofotômetro o comprimento de onda de 630 nm.

Por fim, o método utilizado na obtenção dos valores de Nitrogênio Total Dissolvido (NTD) e Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOD) consistiu de fotoxidação com luz ultravioleta, seguindo as recomendações de Braga (2020). Utilizando uma câmara de fotoxidação UV e posterior leitura no *AutoAnalyzer II (Bran-luebber)*. Uma vez adquiridos os valores de NTD, obteve-se os valores de NOD pela subtração: $\text{NOD} = \text{NTD} - \text{NID}$.

5.4.11 Fósforo Dissolvido (PTD, POD e PID)

O princípio do método do Fósforo Inorgânico Dissolvido (PID) ou Fosfato, baseia-se na formação do ácido molibdofosfórico e sua subsequente redução com ácido ascórbico, resultando no complexo de fosfomolibdênio, de cor azul, descrito por Grasshoff et al. (1983). Primeiro é formado o complexo ácido de cor amarela, e depois a redução acontece com a adição de ácido ascórbico. Normalmente esta redução é lenta, porém com a adição de um catalisador (antimonil tartarato de potássio) esta reação passa a ocorrer de forma mais rápida. Todos os reagentes foram preparados utilizando-se água Milli-Q, sendo eles:

- Solução de mistura R1: preparada com a mistura de solução de molibdato de amônio, ácido sulfúrico e antimonil tartarato de potássio;
- Solução de ácido ascórbico R2;
- Solução padrão de fosfato.

A partir da solução padrão de fosfato foram preparadas outras 4 soluções com concentrações distintas (0.5, 1.0, 2.0 e 5.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) para a confecção da curva de calibração e obtenção do fator F, o qual converte a absorbância em concentração. O procedimento experimental consistiu pela adição de 1 mL de reagentes R1 ao volume de amostra (35 mL) analisada. Após agitação, foram adicionados 1 mL da mistura R2 (ácido ascórbico). A solução foi novamente agitada e, após 5 minutos, iniciou-se as leituras de absorbância (880 nm) em cubetas de 5 cm. Após a leitura, os valores de absorbância foram corrigidos com o uso de branco de cubetas e branco de reagentes.

Por fim, o método utilizado na obtenção dos valores de Fósforo Total Dissolvido (PTD) e Fósforo Orgânico Dissolvido (POD) consistiram de fotoxidação com luz ultravioleta, seguindo as recomendações de Braga (2020). Utilizando uma câmara de fotoxidação UV e posterior leitura no *AutoAnalyzer II (Bran-luebber)*. Uma vez adquiridos os valores de PTD, obtiveram-se os valores de POD pela subtração: $\text{POD} = \text{PTD} - \text{PID}$.

5.4.12 Cálculo de Índices de Estado Trófico (TRIX)

O índice trófico adotado no presente trabalho foi calculado pela equação de Vollenweider et al. (1998):

$$TRIX = [\log_{10}(PID * NID * Cla * d\%OD) + a]/b$$

onde d%OD é o desvio absoluto da saturação de oxigênio dissolvido, e a (1,5) e b (1,2) são coeficientes de escala. Esses coeficientes foram propostos por Giovanardi & Vollenweider (2004) para ajustar o intervalo de escala de 0 a 10. Primpas & Karydis (2011), sob avaliação do TRIX em ambientes marinhos oligotróficos, questionaram o uso universal e sugeriram que o dimensionamento do TRIX deva ser específico às condições ambientais de cada região. Neste trabalho, foi adotada a escala TRIX (Tabela 3) adaptada para ambientes costeiros brasileiros (COTOVICZ-JUNIOR et al., 2012; SANTOS SÁ et al., 2021).

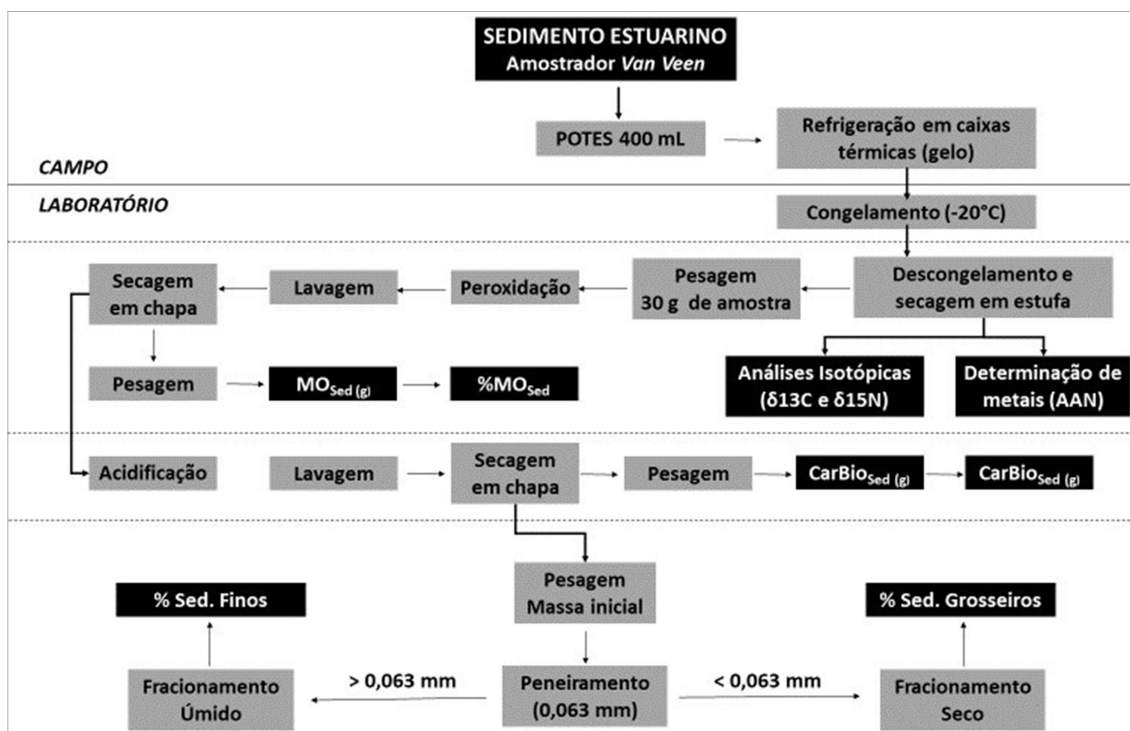
Tabela 3. Classificação do estado trófico de águas estuarinas de acordo com o modelo de índice trófico (TRIX).

TRIX	Condições	Estado Trófico
< 2	Água muito pouco produtiva e estado trófico muito baixo	Excelente (Ultra-Oligotrófico)
2-4	Água pouco produtiva e baixo estado trófico	Muito boa (Oligotrófico)
4-5	Água moderadamente produtiva e estado trófico médio	Boa (Mesotrófico)
5-6	Água moderada a muito produtiva e alto status trófico	Moderada (Meso a Eutrófico)
6-8	Água muito produtiva e alto status trófico	Ruim (Eutrófico)
8-10	Água altamente produtiva e com maior status trófico	Muito ruim (Hiper-eutrófico)

5.5 Sedimento – Determinações Analíticas

Os sedimentos foram coletados com auxílio de um amostrador de fundo tipo van Veen e armazenados em recipientes de polietilenos. Em laboratório, as amostras foram armazenadas em freezer (-20°C) até serem analisadas. O procedimento pré-análise consistiu em descongelamento e posterior secagem em estufa. A figura 25 apresenta os principais procedimentos analíticos adotados para as amostras de sedimentos superficiais.

Figura 25. Procedimentos analíticos e parâmetros determinados a partir das amostras obtidas no sedimento.



5.5.1 Granulometria, Matéria Orgânica e Carbonato de Cálcio

Uma vez descongelados, os sedimentos foram secos em estufa, e na sequência liofilizados e homogêneos para então adquirir 30g (massa inicial; m1) das amostras que foram transferidas para béqueres (500 mL) previamente tarados em balança analítica (Figura 26). Essa quantidade de amostra foi submergida com 150 mL de água Milli-Q e submetida à oxidação por adições periódicas de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ - 29%). Posteriormente, as amostras foram deixadas em repouso (3-6 dias) até a completa sedimentação das partículas e, na sequência, foram drenadas (por sifonamento) e secas (através da placa de aquecimento a 70°C) para obter a segunda massa (m2) e calcular a %MO_{Sed}, conforme a equação:

$$\%MO_{Sed} = (m2 * 100)/m1$$

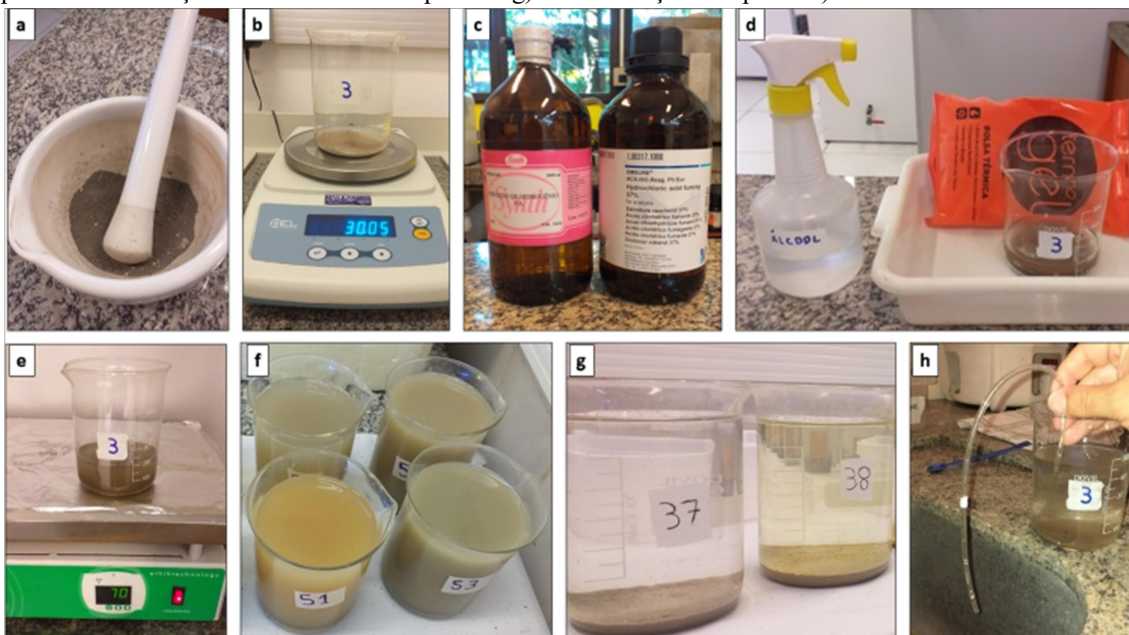
As amostras oxidadas foram utilizadas para dar sequência na determinação de %CaCO₃B_{Sed}. Também sob volumes de 150 mL de água Milli-Q, as amostras foram submetidas à digestão ácida completa por adições periódicas de ácido clorídrico (HCl -

37%). Após esta etapa, as amostras foram novamente deixadas em repouso até a completa sedimentação das partículas, e na sequência foram drenadas e secas para então obter a terceira massa (m_3) e assim calcular o $\%CaCO_3B_{Sed}$, conforme a equação:

$$CaCO_3\% = ((m_2 - m_3)/m_1) * 100$$

Conforme já apresentado na figura 25, as frações de areia (0,062-2,000 mm) foram determinadas pela técnica tradicional de peneiramento (peneiramento a seco). Após esta etapa, as partículas menores que 0,063 mm (fração de lama) foram utilizadas para determinar as frações de silte (0,004-0,062 mm) e argila (< 0,004 mm) através da técnica de peneiramento úmido, que consiste na separação de partículas pela velocidade de sedimentação. As determinações analíticas descritas neste item seguiram as recomendações de Suguio (1973).

Figura 26. Etapas analíticas para a determinação da $\%MO_{Sed}$ e $\%CaCO_3B_{Sed}$. a) liofilização. b) pesagem. c) peróxido e ácido clorídrico. d) resfriamento após a peroxidação. e) Aquecimento em chapa. f) Repouso para a sedimentação do material em suspensão. g) Sedimentação completa. h) Sifonamento



5.5.2 Análise de elementos por Ativação Neutrônica – AAN

Primeiramente, é importante destacar que o presente estudo não tem como objetivo avaliar a qualidade dos sedimentos superficiais com base em elementos potencialmente tóxicos, tais como Cd, Cr e Pb. Como já exposto, o objetivo geral deste

estudo está voltado para a dinâmica do carbono nos estuários e, desta forma, optou-se por selecionar elementos normalmente encontrados em elevadas concentrações e/ou que podem desempenhar alguma influência no ciclo do carbono (orgânico e/ou inorgânico). As análises por ativação neutrônica foram feitas no Laboratório de Ativação Neutrônica do Centro do Reator de Pesquisa (CERPq) no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN – CNEN/SP sob a supervisão da Dra. Deborah Inês Teixeira Fávaro.

A AAN é uma técnica analítica não destrutiva que permite a determinação de até 40 elementos em uma única amostra. O L.D. (Limite de Detecção) para a maioria dos elementos determinados varia de 0,01 a 1 mg kg⁻¹, enquanto que os elementos abundantes são expressos em %. Cerca de 150 mg de amostras de sedimentos (duplicata) e 120 mg de materiais de referência foram pesados em invólucros de polietileno previamente descontaminados com HNO₃ diluído com água MiliQ. As amostras e os materiais de referência foram irradiados com nêutrons térmicos de 1012 cm⁻² s⁻¹ através do Reator de Pesquisa IEA-R1, por um período de oito horas dentro de duas séries de medição.

Para verificação da precisão e exatidão do método foi utilizado o material de referência, Soil 7 (AIEA), que possui valores certificados para quase todos os elementos analisados. Para controle de qualidade dos resultados foi adotado o critério de índice Z (BODE, 1996). O cálculo da diferença padronizada ou valor de Z de um resultado analítico é dado pela seguinte equação:

$$Z_i = (C_i - C_{ref,i}) / (\sigma_i^2 + \sigma_{ref,i}^2)^{1/2}$$

Sendo: C_i a concentração do elemento i na análise do MR; $C_{ref,i}$ o valor certificado de concentração ou de consenso para o elemento i ; σ_i a incerteza da concentração do elemento i na análise do MR; e $\sigma_{ref,i}$ a incerteza do valor de consenso certificado para o elemento i .

5.5.3 *Análise de Carbono orgânico, Nitrogênio Total e de Isótopos Estáveis ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$)*

Essas análises se deram a partir da transferência de 1g de amostra de sedimentos para tubos *falcons* (previamente pesados) de 20 mL, onde o sedimento foi digerido com a adição de 2 mL de HCl (10%). A amostra ficou em solução de HCl durante 24 horas, enquanto que periódicas gotas de HCl eram adicionadas para garantir

a total eliminação do CaCO_3 , que pôde ser verificada na ausência de bolhas e de fragmentos de carbonato. Na sequência, preencheu-se os tubos *falcons* (amostras) até 9 mL com água Mili-Q para dar início ao procedimento de lavagem das amostras através de centrifugação (2100 rpm por 10 minutos). Após a centrifugação, verificava-se o pH (com papel universal de pH) do líquido sobrenadante, que no caso de ácido, era descartado. Para garantir a total remoção do ácido, tal procedimento de lavagem foi repetido várias vezes (no mínimo 5 vezes). Após esta etapa, as amostras foram secas em estufa a 60°C por 3 dias. Na sequência, as mesmas foram pesadas para dar início ao cálculo de $\%\text{CaCO}_3$.

Uma vez eliminado o CaCO_3 das amostras, o teor de carbono orgânico total (COT) e a razão isotópica $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ foram determinados a partir de alíquotas de sedimentos submetidas ao ataque de HCl. Aproximadamente 10 mg de amostra foram acondicionados em cápsulas de estanho e assim inseridas no analisador elementar *Costech Instruments Elemental Combustion System* acoplado ao detector de espectrometria de massas com razão isotópica *Thermo Scientific Delta V Advantage Isotope Ratio MS* (EA-IRMS). Da mesma forma, o teor de nitrogênio total (NT) e a razão isotópica $\delta^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ foram determinados a partir de 10g de sedimentos acondicionados em cápsulas de estanho, porém tais alíquotas não foram submetidas ao ataque ácido.

Os conteúdos de COT e NT são apresentados em porcentagem, enquanto que as razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ são expressas na forma de $\delta \%$, conforme apresentado na seguinte equação:

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{amostra}}}{R_{\text{referência}}} - 1 \right) \times 1000$$

Sendo: R_{amostra} a razão isotópica determinada na amostra de interesse; e $R_{\text{referência}}$ a razão isotópica determinada no padrão de referência (gás CO_2 para $\delta^{13}\text{C}$ e N_2 para $\delta^{15}\text{N}$).

A porcentagem em massa de COT e NT foi obtida através da relação entre as proporções do padrão e das áreas correspondentes aos picos obtidos do padrão e da amostra, conforme apresentado na equação:

$$\% = \left(\frac{\% \text{padrão} \times m_{\text{padrão}}}{A_{\text{padrão}}} \right) \times A_{\text{amostra}}$$

Sendo: m padrão a massa do padrão utilizada; A padrão a área do pico do padrão; e A amostra a área do pico da amostra.

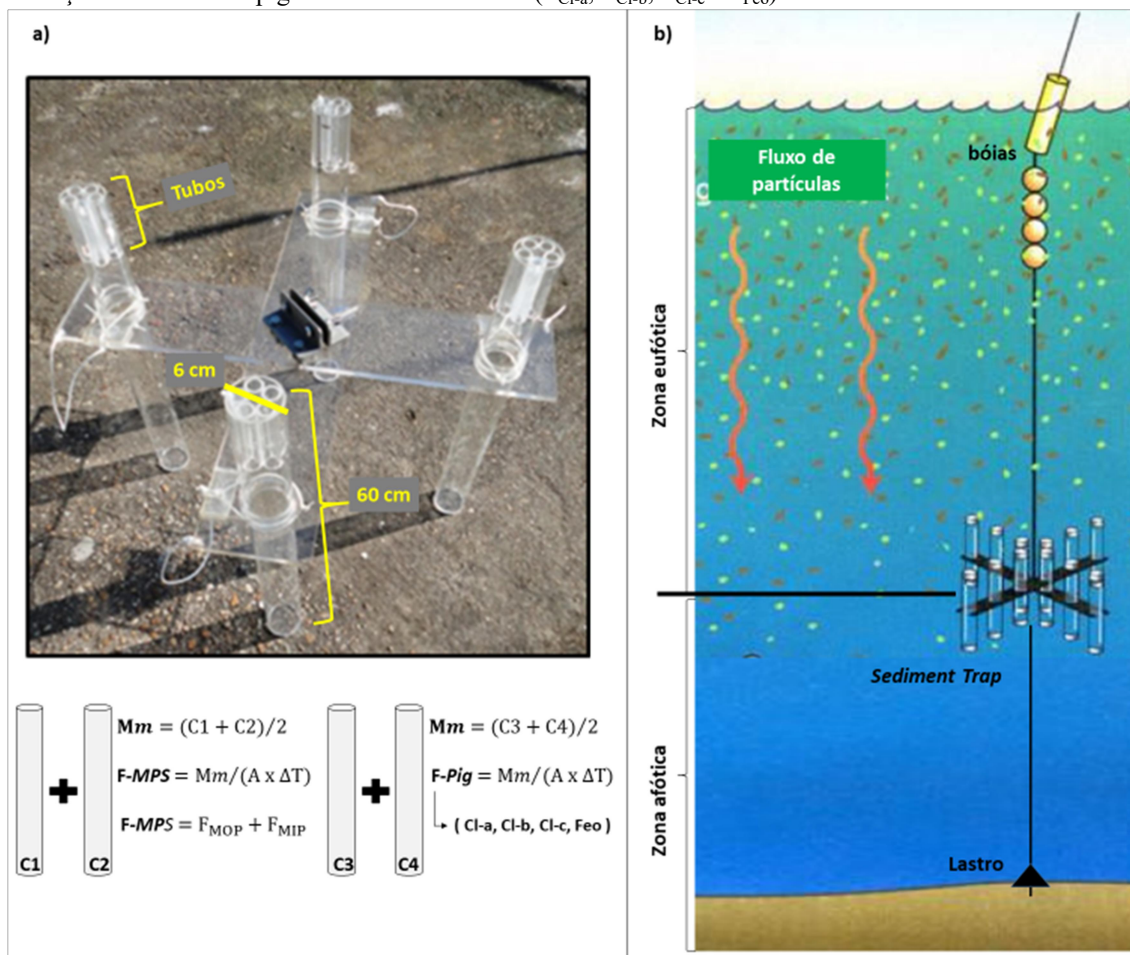
Para garantir a qualidade das leituras, a cada 40 amostras analisadas, eram inseridos: 2 Brancos, 2 Solos LECO (1,0 – 1,5 mg), 1 IAEA-600 (0,6 – 0,8 mg), 1 USGS-40 (0,6 – 0,8 mg), 3 Solos Ubatuba Boqueirão sem carbonato para as análises de Carbono (6 – 8 mg) e 3 Solos Ubatuba Boqueirão com carbonato para as análises de Nitrogênio (6 – 8 mg). O padrão utilizado para a quantificação das porcentagens foi o solo LECO 502-309, cujo o teor de carbono é 13,77% e o de nitrogênio é 0,092%. Como referência às razões isotópicas, tem-se o USGS-40 com valores de $\delta^{13}\text{C} = -26,388$ ‰ e de $\delta^{15}\text{N}$ de -4,5 ‰, e o IAEA-600 com valores de $\delta^{13}\text{C} = -27,777$ ‰ e de $\delta^{15}\text{N}$ de +1,0 ‰.

5.6 Armadilha de Sedimentos: Análise de deposição de partículas na Zona Eufótica

A Armadilha de Sedimento (*Sediment Trap*) utilizada nesse estudo é do tipo cilíndrica a base de acrílico transparente, que foi configurada para operar com quatro coletores (cilindros) de 6 cm de diâmetro e 60 cm de altura (Figura 27a), ou seja, sob razão 6:60 (1:10). Armadilhas cilíndricas com esta dimensão têm sido recomendadas para diferentes ecossistemas marinhos com o propósito de não se obter consideráveis perdas do material coletado durante a exposição, principalmente devido a ação de correntes (ZAJĄCZKOWSKI, 2002; BUESSELER et al., 2007). Para minimizar ainda mais tais perdas, os últimos autores também recomendam acoplar na porção superior de cada coletor uma estrutura formada por um conjunto de pequenos tubos para diminuir a intensidade de vórtices na entrada dos coletores durante períodos de elevada hidrodinâmica. Neste estudo, os quatro coletores da Armadilha atuaram com 5 tubos (1 cm de diâmetro e 5 cm de altura) em suas porções superiores (Figura 27a). Ainda sobre o efeito das correntes, Baker et al. (1988) observaram que a precisão dos fluxos das partículas coletadas pela armadilha pode ser comprometida quando a coluna d'água estiver regida por correntes superiores a 12 cm s^{-1} (BAKER et al., 1988).

A figura 27 apresenta a estrutura da Armadilha de Sedimento, os principais acessórios utilizados, bem como as equações utilizadas no cálculo de fluxos de partículas.

Figura 27. a) Estrutura da Armadilha de Sedimento com seus quatro coletores cilíndricos, sendo dois utilizados para obtenção dos fluxos de partículas orgânicas (F_{MOP}) e inorgânica (F_{MIP}), e outros dois para a obtenção dos fluxos de pigmentos fotossintéticos (F_{Cl-a} , F_{Cl-b} , F_{Cl-c} e F_{Feo}).



O funcionamento da Armadilha na coluna d'água depende de três principais materiais acessórios, isto é, um cabo (exemplo, corda de nylon), um lastro (10-30 kg) e um objeto flutuante (exemplo, bóia). Os mesmos são ajustados a bordo depois de verificado a profundidade do local (sonar) que se pretende instalar a Armadilha. No caso do presente estudo, o objetivo foi avaliar a deposição de partículas próxima à base da zona eufótica e, desta forma, utilizou-se também o disco de Secchi para que as distâncias entre a bóia (superfície), a Armadilha (profundidade de desaparecimento do disco de Secchi) e o lastro (fundo) fossem corretamente ajustadas ao longo da corda, como esquematizado na figura 27b. Ainda antes de instalar a Armadilha na coluna

d'água, determinou-se a salinidade da coluna d'água local através do refratômetro RTS-101ATC (Instrutherm®). Este procedimento teve como propósito preencher os quatro coletores com uma solução salina superior (em torno de 5 psu) à da coluna d'água. Tal procedimento tem sido usado em ambientes costeiros para minimizar trocas de águas entre o coletor e a coluna d'água subjacente (FROJÁN et al. 2016).

Assim como adotado para as determinações de MPS (MOP + MIP) e pigmentos (Cl-a, Cl-b, Cl-c e Feo) a partir das amostras de água, as amostras obtidas nos coletores da Armadilha foram filtradas através de membranas Whatman® GF/F (47 mm) previamente pesadas e queimadas a 450°C. No caso do coletor da Armadilha, o volume filtrado corresponde a todo o volume do coletor (± 1.3 L), que foi fracionado em função da velocidade de filtração (ou seja, coletores com maior concentração de partículas necessitavam de um número maior de membranas). A cada troca de membrana, o volume restante no coletor era cuidadosamente homogeneizado antes de dar sequência na filtração. Dois cilindros (coletores) foram usados para a análise de MPS ($C_1 + C_2$) e os outros dois para a análise Pigmentos ($C_3 + C_4$) (Figura 27). Os filtros foram armazenados em freezer até a análise em laboratório.

Os fluxos verticais (F_{MPS} e F_{Pig}) foram calculados da seguinte forma:

$$F = Mm / (* \Delta T)$$

Sendo: Mm a massa média (obtida do conteúdo de dois coletores) de MPS e Pigmentos; A a área (cilindro) do coletor da Armadilha de sedimentos ($0,36 \text{ m}^2$), e ΔT (h) o tempo de exposição (intervalo) da Armadilha na coluna d'água.

Para dar suporte as interpretações dos fluxos obtidos na Armadilha, amostras de água foram coletadas no início e final da exposição da Armadilha para atender às determinações dos parâmetros descritos nos itens anteriores. Somado a isso, dados meteorológicos (INMET, 2018 e 2019) foram reportados a cada meia hora, cobrindo todo período de exposição da Armadilha na coluna d'água.

No presente estudo, conforme já apresentado nas figuras 22 e 23, a Armadilha de Sedimento foi empregada em quatro setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (VG, RB, MC e CA) e em um setor do Sistema Estuarino – Canal de Bertioiga (CB):

- Valo Grande (VG): a estação escolhida foi a **VG-2** (desembocadura do canal) no inverno de 2018 (03/Julho)
- Rio Batatais (RB): a estação escolhida foi a **RB-1** (região jusante) no inverno de 2018 (05/Julho)
- Mar de Cananéia (MC): a estação escolhida foi a **MC-1** (zona inferior), com emprego no inverno de 2018 (23/Agosto) e no verão de 2019 (14/Fevereiro)
- Canal do Ararapira (CA): a estação escolhida foi a **CA-4** (área central), onde a hidrodinâmica é relativamente baixa devido à proximidade do local de convergência de ondas de marés. A Armadilha neste local foi empregada no inverno de 2018 (22/Agosto) e no verão de 2019 (13/Fevereiro)
- Canal de Bertioga (CB): a estação escolhida foi a **CB-4** (área central), onde a hidrodinâmica é relativamente baixa devido à proximidade do local de convergência de ondas de marés. A Armadilha neste local foi empregada no inverno de 2018 (04/Setembro) e no verão de 2019 (07/Fevereiro)

5.7 Parâmetros do Sistema Carbonato (*CO₂calc program*)

A determinação da Alcalinidade (AT) é uma análise indispensável em estudos que objetivam avaliar a química do carbonato de sistemas aquáticos. No presente estudo, parâmetros do sistema carbonato foram calculados somente para os setores estuarinos que obtiveram determinações de AT, isto é, Canal de Bertioga (CB) no SECB e Canal do Ararapira (CA) no CELCI. Como já mencionado no item 5.4.5, a AT foi determinada a partir de amostras obtidas de águas superficiais dos setores CB e CA, o que permitiu calcular o fluxo de CO₂ na interface água-atmosfera. Os cálculos de CO₂ foram realizados pelo software CO₂calc® (USGS: ROBBINS et al., 2010). Neste ambiente digital, as variáveis utilizadas para dar entrada nos cálculos dos parâmetros do sistema carbonato foram: Temperatura, pH, Salinidade, AT, Silicato e Fosfato. Dentre os parâmetros gerados, o presente estudo trabalhou com:

- Pressão parcial do CO₂ (pCO₂)
- Especiação do Carbono Inorgânico Dissolvido - CID (CO₂ + HCO₃⁻ + CO₃²⁻)
- Contribuições para a alcalinidade (CID, Silicato e Fosfato)
- Estado de Saturação da Aragonita (Ω_{Ar}) e Calcita (Ω_{Ca}),
- Fluxo de CO₂ (FCO₂) na interface água-atmosfera

Conforme recomendado e acessível em Robbins et al. (2010), os cálculos de FCO_2 ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) utilizaram as constantes de dissociação do ácido carbônico de Millero et al. (2006), e as de dissociação de borato e sulfato de Dickson (1990), conforme apresentado na equação:

$$FCO_2 = k(CO_2) * K_H^{CO_2} * \Delta pCO_2$$

Sendo: $k(CO_2)$ a velocidade de transferência de CO_2 ; $K_H^{CO_2}$ a solubilidade de CO_2 ; e ΔpCO_2 a diferença de pCO_2 entre a água superficial e a atmosfera. Os valores positivos de FCO_2 indicam emissão- CO_2 à atmosfera e os negativos a entrada- CO_2 (absorção/difusão) na coluna d'água. A pCO_2 na coluna d'água foi calculada através da seguinte equação:

$$pCO_2 = xCO_{2atm} * (P_{atm} - P_{\acute{a}gua})$$

Sendo: P_{atm} a pressão na atmosfera; xCO_{2atm} a concentração molar (ppm) do CO_2 da atmosfera (ar seco); e $P_{\acute{a}gua}$ a pressão de vapor da água na superfície do mar. Devido à falta de estações de monitoramento próximas as áreas estudadas, o valor de xCO_{2atm} referente a cada dia de amostragem foi aqui representado pela média (406ppm) entre os valores medidos nas estações, Farol Mãe Luíza (Natal, RN, Brasil) e Ushuaia (Argentina) (NOAA/ESRL, 2019).

O Estado de Saturação ($\Omega_{Ca/Ar}$) da água do mar determina a quantificação da formação e da dissolução do $CaCO_3$ em função da concentração de $CaCO_3$ e, desta forma, está diretamente relacionado às atividades dos íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} . O *software* *CO2calc*® determina essa variável da seguinte forma:

$$\Omega_{Ca/Ar} = PAI / K_{ps(Ca/Ar)}^*$$

Enquanto isso, o produto da atividade iônica (PAI) é calculado, conforme:

$$PAI = [Ca^{2+}] * [CO_3^{2-}]$$

A Aragonita é mais solúvel do que a Calcita a mesma temperatura, salinidade e pressão (exemplo: $T=25^\circ\text{C}$, $S=35$ e $P=1\text{atm}$), como mostra suas respectivas constantes, $K_{Ar}^* = 10^{-6,19}$ e $K_{Ca}^* = 10^{-6,37}$

Em síntese, se o Ω for maior que 1 o mineral tende a se precipitar (solução supersaturada), e se o Ω for menor que 1 o mineral tende a se dissolver (solução subsaturada). Enquanto que se o Ω for igual a 1, o mineral está em equilíbrio (solução saturada). No ambiente natural, se a coluna d'água estiver apresentando $\Omega_{Ca} < 1$, como resultado, por exemplo, do aumento de CO_2 , conchas e minerais de calcita estariam sob dissolução (MILLERO, 2006).

5.8 Tratamento dos Dados

5.8.1 *Sedimento Superficial*

A distribuição espacial de frações granulométricas (argila, silte, areias finas, areia média e areias grossas) associadas aos teores de Matéria Orgânica (%MO) e Carbonato de Cálcio (%CaCO₃) foi expressa em gráficos de dois eixos, enquanto que a distribuição espacial das concentrações de metais (Na, K, Ba, Zn e Fe) foi expressa em gráficos de colunas empilhadas. Todos esses parâmetros foram observados em todas as estações amostrais pré-definidas nos setores estuarinos do CELCI e SECB. A exceção fica por conta dos parâmetros obtidos através das análises de composições elementares (COT e NT) e isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$), que ocorreram a partir de amostras obtidas nos seguintes setores e estações: Canal do Ararapira (CA-3-4), Baía de Trapandé (BT-1), Mar de Cananéia (MC-1), Canal de Bertioga (CB-2-3-4) e Rio Itapanhaú (RI-2).

Com base nisso, estabeleceu-se um conjunto (n=16) de dados referentes a parâmetros determinados de amostras obtidas nas estações citadas no parágrafo anterior, sendo eles: Areia Grossa (AG), Areia Média (AM), Areia Fina (AF), Argila, Silte, Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT), COT/NT, Ferro (Fe), Zinco (Zn), Bário (Ba), Sódio (Na) e Potássio (K). Tal conjunto teve verificação de Outliers (*Grubbs' Test*) e foi submetido ao teste de normalidade de Shapiro-Wilk. Desta forma, uma correlação de Pearson foi estabelecida, bem como duas análises multivariadas, Componentes Principais (PCA) e Cluster (*Bray-Curtis*).

5.8.2 *Coluna d'água*

A sazonalidade da coluna d'água de cada setor estuarino foi avaliada através de gráficos *BoxPlot*. Já a distribuição espacial foi expressa em gráficos de dois eixos para os seguintes parâmetros: Temperatura vs Salinidade e pH vs OD. Enquanto que a distribuição espacial das concentrações dos nutrientes (Si, N e P), das formas nitrogenadas (Nitrato, Nitrito, N-amoniacoal e ureia), do MPS (MOP e MIP), dos pigmentos fotossintéticos (Cl-a-b-c e Feo) e das espécies do carbono inorgânico dissolvido (CO₂, HCO₃⁻ e CO₃²⁻) foi observada em gráficos de colunas empilhadas. A coluna d'água de cada período amostral foi avaliada por coeficientes de regressões (R²)

utilizando a seguinte combinação de parâmetros: salinidade vs nutrientes, OD vs formas nitrogenadas, pigmentos vs MPS e pigmentos vs OD. A variação entre os setores estuarinos e entre os períodos amostrais (inverno/2018 e verão/2019) foi determinada pela análise de variância ANOVA.

Com o propósito de verificar interações físicas e biogeoquímicas na coluna d'água, dois conjuntos (n=48) de dados, inverno/2018 e verão/2019, foram levantados com parâmetros obtidos nas diferentes camadas amostradas (superfície, meio e fundo) das respectivas estações amostrais pré-definidas em cada setor estuarino, sendo eles: Temperatura (Temp), Salinidade (Sal), pH, Saturação de Oxigênio Dissolvido (%OD), Matéria Inorgânica Particulada (MIP), Matéria Orgânica Particulada (MOP), Carbono Orgânico Dissolvido (COD), Silicato Dissolvido (SiD), Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOD), Fósforo Inorgânico Dissolvido (PID), Fósforo Orgânico Dissolvido (POD), Nitrato (NO_3^-), Nitrito (NO_2^-), Amônio (NH_4^+), Ureia, Clorofila-a (Cl-a), Clorofila-b (Cl-b), Clorofila-c (Cl-c) e Feopigmentos (Feo). Deve ser destacado que, devido a problemas no equipamento *TOC-CUBE* após a campanha de julho/2018, o COD não pôde ser determinado para as amostras obtidas nos setores estuarinos, Valo Grande e Rio Batatais. Desta forma, tais setores estuarinos não entraram nesses conjuntos de dados.

Um terceiro conjunto (n=27) foi estabelecido com dados obtidos em águas superficiais dos setores estuarinos, Canal de Bertioga (no SECB) e Canal do Ararapira (no CELCI), isto é, onde a Alcalinidade (AT) foi determinada. Desta forma, esse conjunto de dados teve como propósito avaliar relações entre processos de eutrofização e a dinâmica de CO_2 na interface atmosfera-água através dos seguintes parâmetros: Temp, Sal, pH, %OD, MPS, %MOP, COD, SiD, PID, POD, NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , Ureia, NOD, Cl-a, TRIX, pCO_2 , CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} e AT.

De forma geral, os três conjuntos de dados tiveram verificação de Outliers (*Grubbs' Test*) e foram submetidos ao teste de normalidade de Shapiro-Wilk. Com base nisso, correlações de Pearson e Análises de Componentes Principais (PCAs) foram elaboradas.

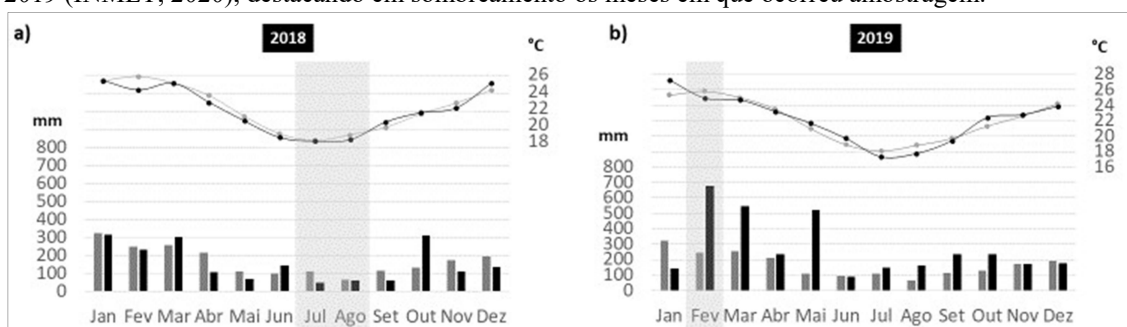
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Dados Meteo-Oceanográficos e propriedades físicas da coluna d'água

6.1.1 Complexo Estuarino Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI)

Como já exposto no item 5.1.1, o Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) foi estudado através de dados obtidos de dois períodos de amostragem no inverno (julho e agosto) de 2018, e um no verão (fevereiro) de 2019. A figura 28 apresenta dados meteorológicos (temperatura do ar e índices pluviométricos) dos meses de amostragem em paralelo as médias mensais históricas (1960-2018). Com relação aos índices pluviométricos, constatou-se que o mês de julho esteve consideravelmente mais seco (acumulando cerca de metade do volume esperado para este mês), enquanto o mês de agosto apresentou um volume precipitado (≈ 80 mm) similar ao valor médio computado no período histórico. Enquanto isso, o mês de fevereiro de 2019 apresentou temperatura do ar similar à da média histórica (Figura 28). Entretanto, esse mês de verão esteve consideravelmente mais chuvoso, uma vez que acumulou um volume de precipitação (≈ 690 mm) superior ao dobro do valor médio computado para este mês na sequência de dados históricos.

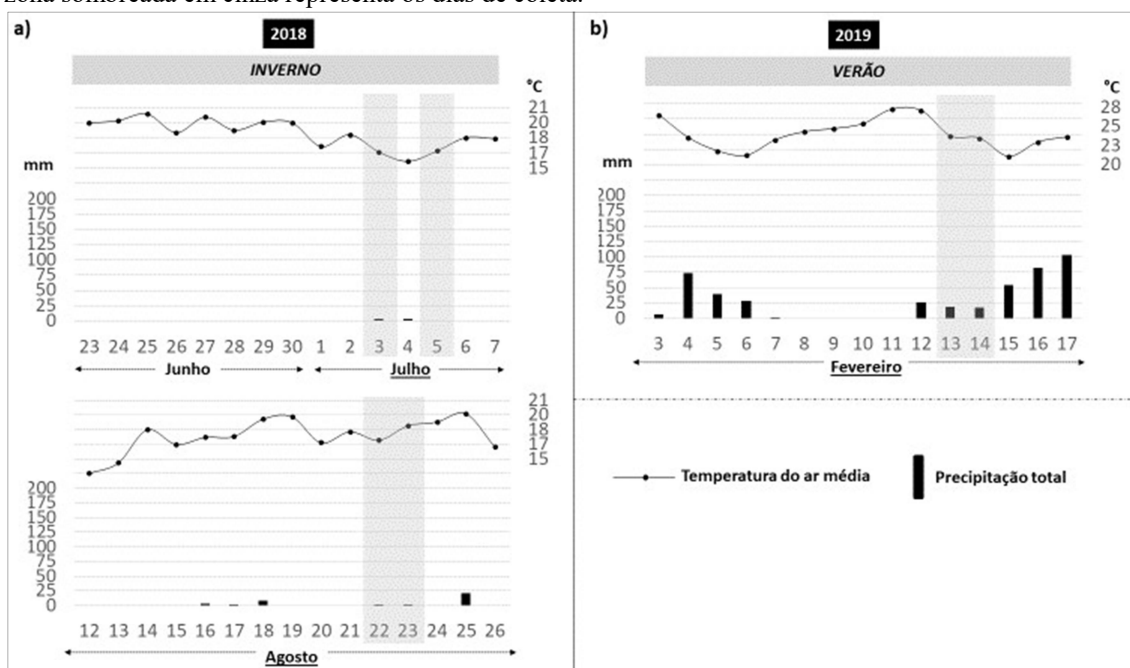
Figura 28. Dados históricos (1960-2018) e dos anos de amostragem (2018 e 2019) de temperatura do ar (linha) e volume precipitado (colunas) obtidos em estação meteorológica de Iguape-SP. Em cinza, médias mensais referentes a série histórica (CIIAGRO, 2020). Em preto, médias mensais dos anos de 2018 e 2019 (INMET, 2020), destacando em sombreado os meses em que ocorreu amostragem.



De forma geral, é possível notar que as amostragens realizadas no CELCI nos períodos de inverno (julho e agosto de 2018) ocorreram em condições relativamente secas, enquanto que a amostragem de verão (fevereiro de 2019) ocorreu sob condições com maior precipitação. A figura 29 apresenta informações meteorológicas

(temperatura do ar e índices pluviométricos) relativas aos dez dias anteriores aos dias de amostragem de cada mês. No ano de 2018, as amostras coletadas em julho e agosto foram obtidas após períodos de estiagem, conforme mostram os baixos volumes acumulados de precipitação nos dez dias que antecederam as respectivas amostragens (Figura 29). Em contraste, o período que antecedeu os dias de amostragem de fevereiro/2019 (verão) acumulou um considerável volume de precipitação (≈ 145 mm).

Figura 29. Temperatura do ar (média) e de volume precipitado (total) referentes aos dias de amostragens e dos dez dias anteriores (INMET, 2020). a) Campanhas de inverno/2018; b) Campanhas de verão/2019. A zona sombreada em cinza representa os dias de coleta.



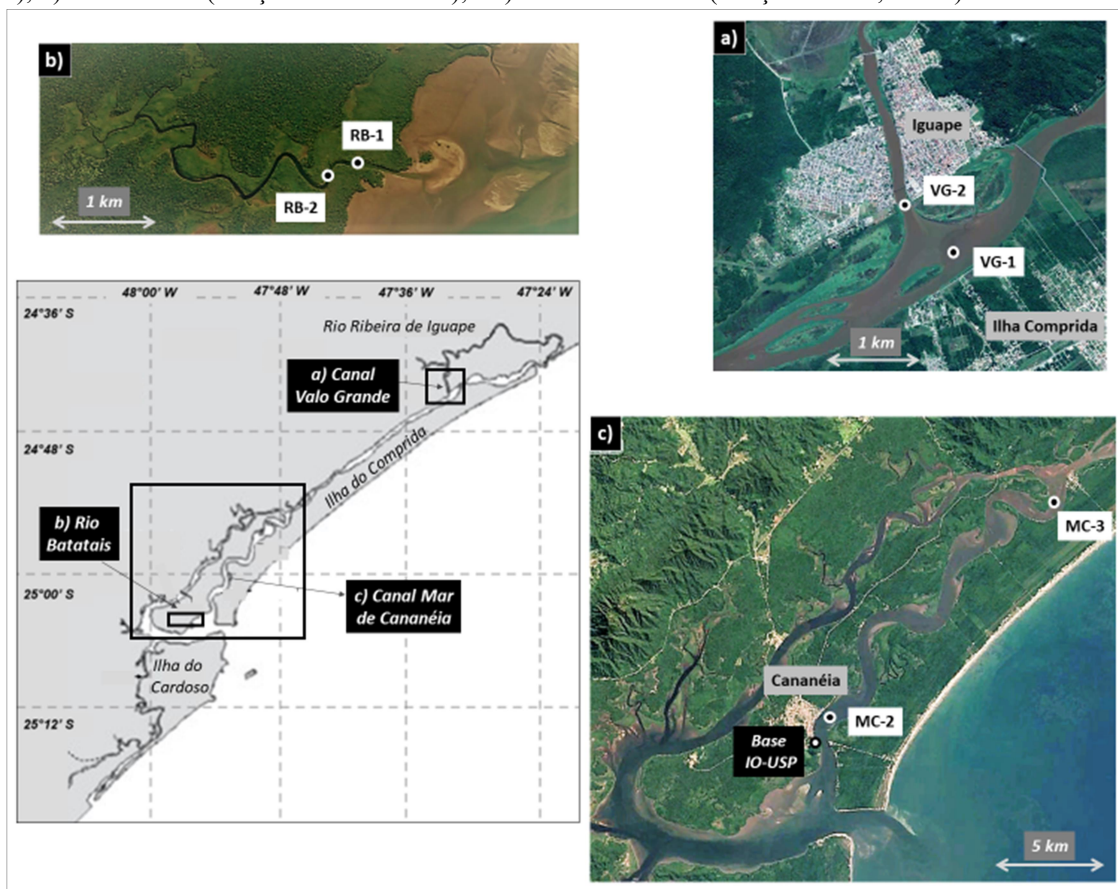
6.1.1.1 Inverno 2018 (Julho)

O primeiro período de amostragem no inverno de 2018 ocorreu no início de julho em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) ao longo de dois dias:

- 03/07: Mar de Cananéia (MC) e região da desembocadura do Valo Grande (VG).
- 05/07: trecho jusante do Rio Batatais (RB)

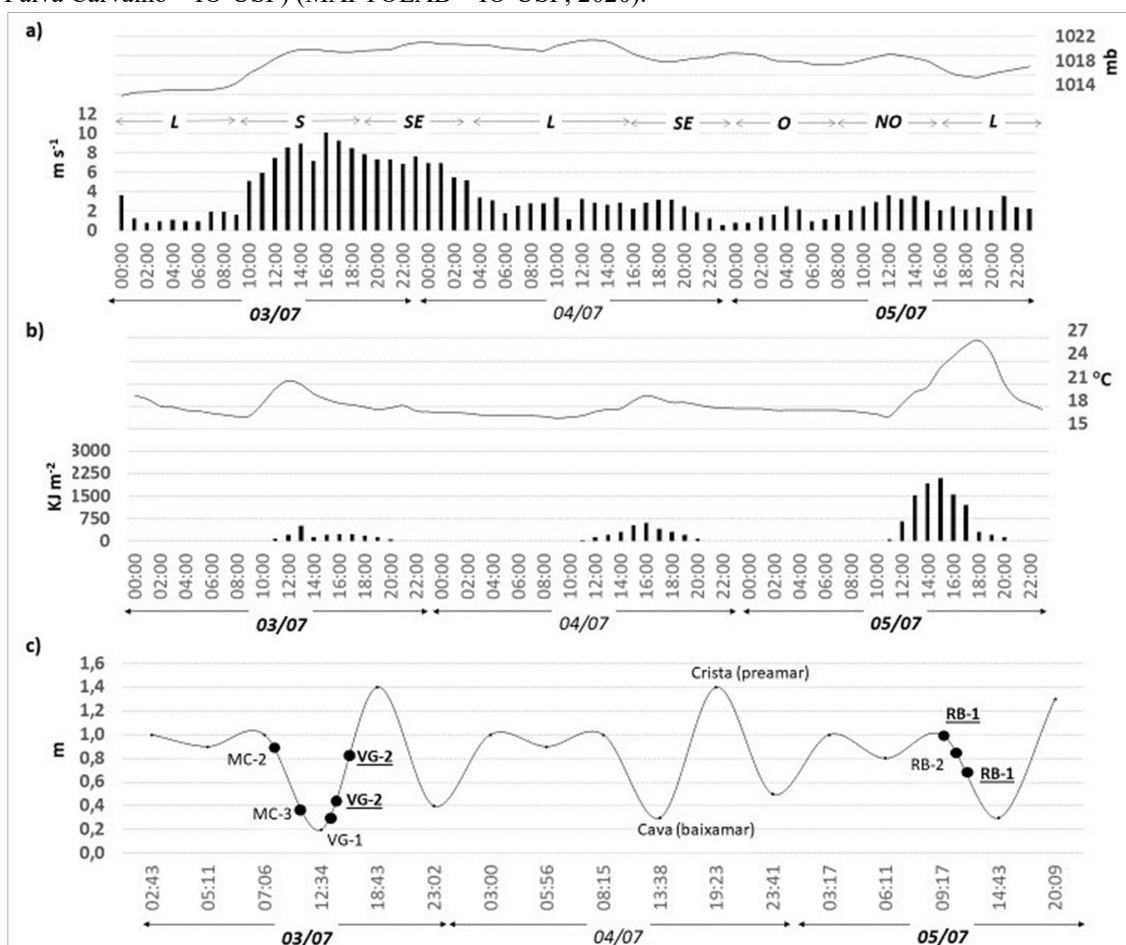
A figura 30 apresenta os setores estuarinos avaliados em julho de 2018, bem como os pontos amostrados dentro dos mesmos.

Figura 30. Mapa do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI), destacando os setores avaliados em julho de 2018: a) Área de influência do canal artificial Valo Grande (estações VG-1 e VG-2); b) Rio Batatais (estações RB-1 e RB-2); e c) Mar de Cananéia (estações MC-1, MC-2).



De forma geral, esse período esteve sob influência de uma frente fria, a qual atingiu o CELCI no decorrer do dia 03/07 sob rajadas de ventos do quadrante sul (S e SE) superiores a 4 m s^{-1} , enquanto que nos dias seguintes (04-05/07) o vento perdeu força e oscilou entre os quadrantes Leste e Oeste (Figura 31a). A mais baixa pressão atmosférica ($\approx 1011 \text{ mb}$) observada na madrugada do dia 03/07 caracterizou um certo nível de instabilidade, que é comum de períodos (sistemas pré-frontais) que antecedem passagens de frentes frias no litoral de São Paulo, como já exposto no item 4.1. A passagem dessa frente fria deixou os dias 03 e 04/07 totalmente nublados (Tabela 4), sendo que a incidência da luz solar voltou a ocorrer somente no dia 05/07, elevando as temperaturas (de até 27°C) do ar e a radiação (até 2250 KJ m^{-2}) sobre o CELCI (Figura 31b).

Figura 31. Dados Meteo-oceanográficos referente ao período de 03 a 05 de julho de 2018, destacando em negrito os dias de amostragem. a) Direção/velocidade de vento (rajadas máximas) e pressão atmosférica (milibares) (INMET, 2020). b) Radiação solar e temperatura do ar (INMET, 2020). c) Variação da altura de ondas de maré astronômica observada em estação no Mar de Cananéia (Base de pesquisa Dr. João de Paiva Carvalho – IO-USP) (MAPTOLAB – IO-USP, 2020).



De acordo com a curva de maré (Figura 31c), é possível observar que o CELCI foi influenciado por condições típicas de maré de sizígia durante o dia 03/07, visto que a amplitude (diferença de nível entre baixamar e preamar) da onda de maré astronômica atingiu 1,2 m. Em teoria, esta amplitude configura o limite máximo de litorais de micromarés. Além disso, estuários que experimentam elevada amplitude de ondas de marés associada a curto período (tempo de ocorrência da passagem entre duas cristas, ou duas cavas, em um lugar fixo), estão sujeitos a fortes correntes de marés, principalmente em secções estreitas do estuário.

É importante destacar que a variação de altura da maré astronômica é monitorada por marégrafo instalado na Base de pesquisa IO-USP (Mar de Cananéia) e que, desta forma, as passagens das preamares (cristas) em regiões mais interiores do estuário (como em parte do canal de Ararapira e Mar de Cubatão) ocorrem

posteriormente as horas previstas na figura 31c. De forma geral, a elevada variação de amplitude da maré astronômica no Mar de Cananéia sugere que certos locais deste setor estuarino tenham atuado com intensas correntes de vazante (fluxo de água em direção ao mar adjacente) no período da manhã dos dias 03/07 (07:06-12:34), 04/07 (08:15-13:38) e 05/07 (09:17-14:43); e intensas correntes de enchente (fluxo de água em direção ao continente) no período da tarde desses mesmos dias, 03/07 (12:34-18:23), 04/07 (13:38-19:23) e 05/07 (14:43-20:09) (Figura 31c).

No dia 03/07, a amostragem foi realizada em dois locais do Mar de Cananéia (MC-1 e MC-2) e em dois locais do setor norte em área adjacente ao canal artificial Valo Grande (VG-1 e VG-2). A amostragem teve início na estação MC-2 às 9:05 durante a fase de vazante da maré, onde a profundidade do Disco de Secchi (pDS) atingiu 2,0 m dentro de uma coluna d'água de 2,8 m (pL) (Tabela 4). A coluna d'água (0-2 m) avaliada neste local não apresentou variação de temperatura entre a camada de superfície e a de fundo, porém a salinidade da água de superfície esteve pouco inferior à da água de fundo. Por outro lado, o Material Particulado em Suspensão (MPS) esteve mais concentrado na água de superfície do que na água de fundo, apresentando uma relação inversa a turbidez (Tabela 4).

Posteriormente, a amostragem na estação MC-3 ocorreu próximo da estufa de baixamar (11:28) (Figura 31c), quando a luminosidade atingiu o fundo ($pDS = pL$) (Tabela 4). Neste local, a temperatura e salinidade praticamente não variaram entre superfície e fundo (1,5 m), apresentando dinâmica similar a observada na estação MC-2; entretanto, a temperatura apresentou-se pouco superior e a salinidade consideravelmente inferior. A relação inversa entre MPS e turbidez também foi observada na estação MC-3, porém a água de fundo apresentou concentração de MPS consideravelmente superior à da água de superfície (Tabela 4).

No período da tarde do dia 03/07, a amostragem no setor norte do CELCI ocorreu logo após a estufa de baixamar (13:14) na estação VG-1 (Figura 31c), onde a pDS atingiu 1,2 m dentro de uma coluna d'água de 1,6 m (pL) (Tabela 4). Posteriormente, amostras de água na estação VG-2 foram obtidas de profundidades similares às profundidades do disco de Secchi ($pAM \approx pDS$) em dois períodos distintos (14:15 e 15:45) durante a fase de enchente da maré. É importante mencionar que os dois horários de amostragem na estação VG-2 demarcaram o período em que a Armadilha de Sedimentos (*Sediment Trap*) ficou exposta.

Tabela 4. Cronologia de amostragem da campanha de julho/2018 no CELCI, informando a nebulosidade (cobertura de nuvens de 1/8 a 8/8), a profundidade local (pL), a profundidade de Disco de Secchi (pDS), bem como as propriedades físicas de diferentes profundidades (pAM). Nota: salinidade (Sal.), temperatura (Temp.), Material Particulado em Suspensão (MPS) e Turbidez (Turb.). Em negrito: Estação com emprego da Armadilha de Sedimento.

Estação	Horas	Cob. Nuvens	pL (m)	pDS (m)	pAM (m)	Temp. (°C)	Sal. (psu)	MPS (mgL ⁻¹)	Turb. (NTU)
03/07/2018									
MC-2	09:05	8/8	2,8	2,0	0,0 2,0	20,9 20,9	25,19 26,15	38,33 34,14	0,35 0,94
MC-3	11:28	8/8	1,8	1,8	0,0 1,5	21,5 21,5	9,29 9,86	16,77 33,69	1,44 1,1
VG-1	13:14	8/8	1,6	1,2	0,0 1,0	21,3 21,3	0,01 0,04	10,38 8,87	3,45 1,51
VG-2	14:15 15:45	8/8	4,3 4,5	1,2 1,2	1,2 1,2	21,2 21,1	0,04 0,04	10,71 7,72	1,61 3,41
05/07/2018									
RB-1	10:00	6/8	3,5	1,0	0,0 3,0	20,00 20,10	29,96 30,00	33,57 36,71	5,58 5,61
RB-2	10:45	3/8	4,5	1,2	0,0 3,0	20,30 20,10	29,80 29,53	32,43 39,57	5,46 5,37
RB-1	11:30	2/8	3,0	1,0	0,0 2,5	20,30 20,30	29,37 29,40	35,86 37,10	5,30 5,42

O último dia de amostragem (05/07) de julho de 2018 ocorreu no Rio Batatais, obtendo dados de dois locais na porção inferior desse pequeno tributário da Baía de Trapandé. A estação RB-1 também foi escolhida para avaliar a deposição de partículas através de *Sediment Trap*. Observando a tabela em paralelo com a figura 31c, constata-se que a amostragem teve início (10:00) próxima da estofa de preamar na estação RB-1, quando a profundidade do disco de Secchi (pDS) atingiu 1,0 m dentro de uma coluna d'água de 3,5m (pL). Dentro da coluna d'água amostrada (0-3 m), observaram-se variações verticais muito baixas de salinidade e temperatura. Ainda neste período de amostragem, o MPS apresentou-se pouco mais concentrado na água de fundo (36,71 mg L⁻¹) do que na de superfície (33,57 mg L⁻¹).

A amostragem na estação mais a montante (RB-2) ocorreu na fase inicial da vazante da maré (10:45) sob uma pDS de 1,2 m dentro de um pL de 4,5 m, onde também se observou pequenas variações verticais (de 0 a 3 m) de salinidade e temperatura, bem como uma maior concentração de MPS na água de fundo (39,57 mg L⁻¹) (Tabela 4). Por fim, o segundo período de amostragem na estação RB-1 (11:30), que ocorreu já em fase avançada da vazante da maré (Figura 31c), apresentou pDS de 1,0 sob uma pL de 3,0m. Neste momento, a coluna d'água amostrada (0-2,5 m) revelou variações verticais (salinidade, temperatura e o MPS) similares às observadas nos outros momentos amostrais neste compartimento estuarino. De forma geral, constatou-se baixa

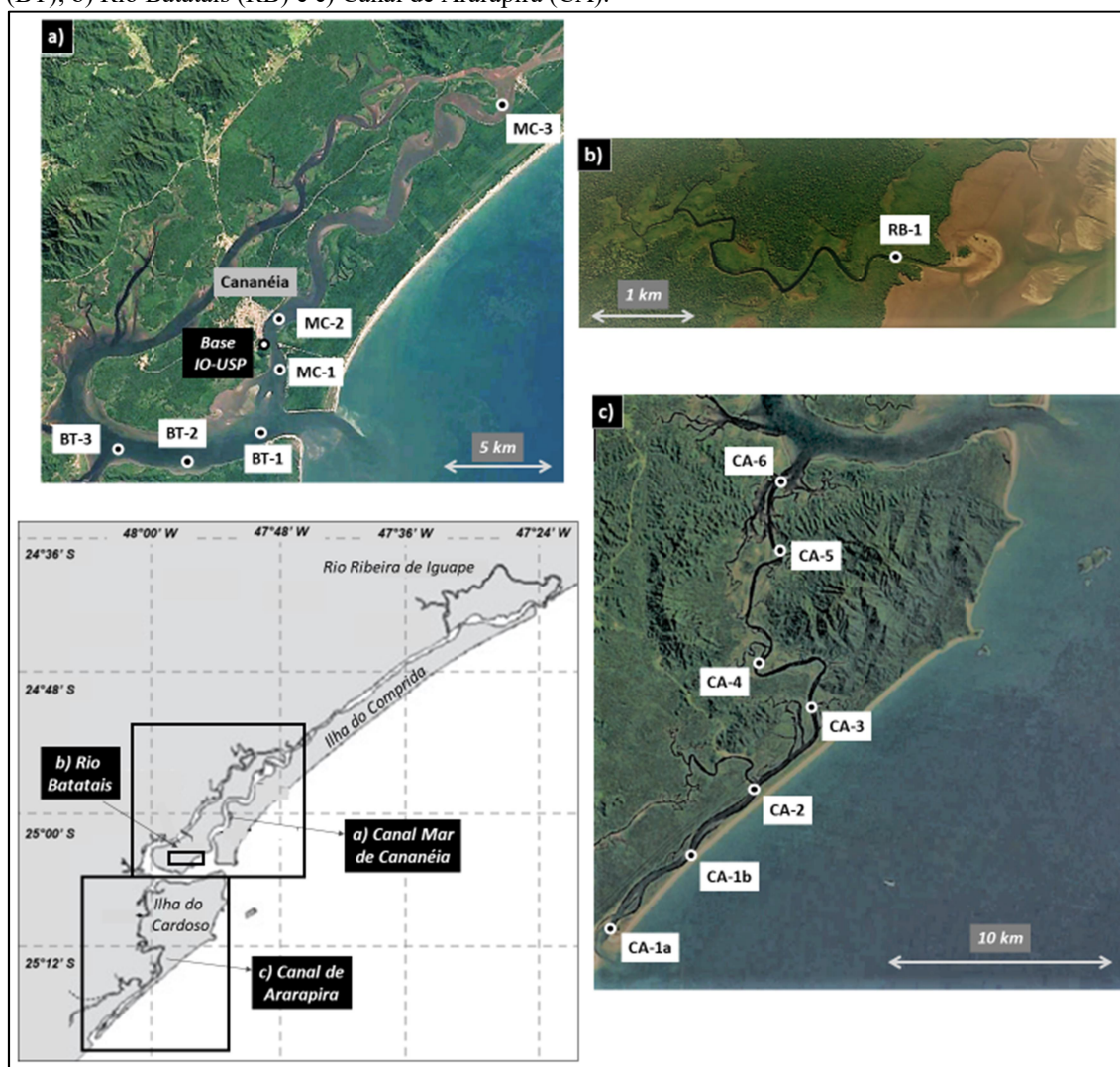
variação vertical de turbidez que, desta forma, pareceu não ter sido influenciada pelo MPS (Tabela 4).

6.1.1.2 Inverno 2018 (Agosto)

O segundo período de amostragem de inverno de 2018 ocorreu no final de agosto nos pontos indicados na figura 32, em quatro diferentes setores do CELCI ao longo dos seguintes dias:

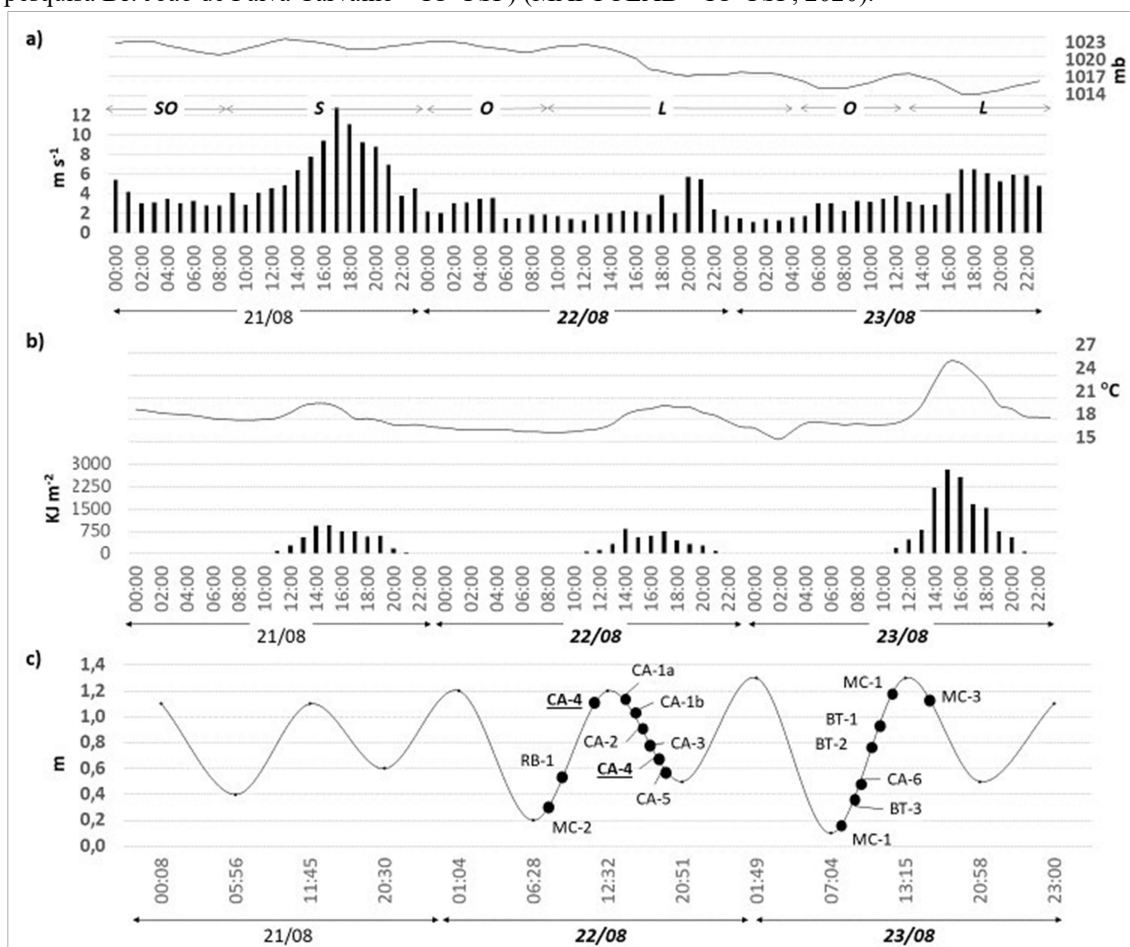
- 22/08: Mar de Cananéia (MC), Rio Batatais (RB) e Canal de Ararapira (CA)
- 23/08: Mar de Cananéia, Baía de Trapandé (BT) e Canal de Ararapira

Figura 32. Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape com destaque para os setores e seus respectivos pontos de amostragem em agosto de 2018: a) Mar de Cananéia (MC) e Baía de Trapandé (BT); b) Rio Batatais (RB) e c) Canal de Ararapira (CA).



O dia (21/08) que antecedeu as amostragens de agosto de 2018 também apresentou características das frentes frias de inverno que atingem o litoral de São Paulo, ou seja, consideráveis ventos (até 12 m s^{-1}) do quadrante sul (Figura 33a), temperaturas ($\approx 17 \text{ }^\circ\text{C}$) amenas (Figura 33b) e elevada nebulosidade (Tabela 4). Já nos dias (22 e 23/08) de amostragem, os ventos perderam força e passaram a alternar entre os quadrantes oeste (período da manhã) e leste (período da tarde) (Figura 33a). Nesses dias, as temperaturas mantiveram-se amenas, elevando-se somente nos períodos de máxima radiação (Figura 33b), principalmente no dia 23/08 devido ao menor período de cobertura de nuvens (Tabela 5). Neste dia, o período (14:00-16:00) de elevada temperatura e radiação provocou certa instabilidade, como indicado pelo acompanhamento de queda (de 1017 a 1014 mb) na pressão atmosférica de 1017 a 1014 mb (Figura 33b).

Figura 33. Dados Meteo-oceanográficos referentes ao período de 21 a 23 de agosto de 2018, destacando em **negrito** os dias de amostragem. a) Direção/velocidade de vento (rajadas máximas) e pressão atmosférica (milibares) (INMET, 2020). b) Radiação solar e temperatura do ar (INMET, 2020). c) Variação da altura de ondas de maré astronômica observada em estação no Mar de Cananéia (Base de pesquisa Dr. João de Paiva Carvalho – IO-USP) (MAPTOLAB – IO-USP, 2020).



De acordo com a curva de maré (Figura 33c), é possível observar que o CELCI foi influenciado por condições moderada de sizígia nos dois dias (22 e 23/08) de amostragem, uma vez que as amplitudes das ondas de maré astronômica atingiram cerca 1,0 m. A curva mostra que o período compreendeu a fase final de transição de quadratura para sizígia, uma vez que as amplitudes aumentaram do dia 21 ao 23/08. As amplitudes das marés dos dias de amostragem sugerem que o Mar de Cananéia experimentou consideráveis correntes de enchente no período da manhã, tanto no dia 22/08 (06:28-12:32) quanto no dia 23/08 (07:04-13:15); e consideráveis correntes de vazante no período da tarde, tanto no dia 22/08 (12:32-20:51) quanto no dia 23/08 (13:15-20:58).

A amostragem no dia 22/08 teve início às 08:00 após a estofa de baixamar (06:32) na estação MC-2, onde o a *pDS* atingiu 3,0 m dentro de uma coluna d'água de 6,2 m (*pL*) (Tabela 5). Neste ponto, a *pDS* atingiu 3,0 m em uma coluna d'água com *pL* de 6,2 m. Na coluna d'água, as profundidades avaliadas (0-5 m) mostraram pequena variação vertical de temperatura e salinidade, sendo assim mais homogênea na maioria das estações, exceto nas estações CA-4 e MC-2, que mostraram fraca estratificação halina. O MPS, por sua vez, esteve menos concentrado nas águas de superfície (menor valor 37,00 mg L⁻¹) que na água de fundo (maior valor 41,77 mg L⁻¹). A turbidez atingiu também um valor pouco superior na superfície (1,93 NTU). A amostragem na estação RB-1 ocorreu durante a fase enchente da maré (Figura 33c), onde a *pL* esteve em 3 m. A coluna d'água não apresentou variação termohalina, sendo que o MPS e a turbidez mostraram valores mais elevados na água de fundo (48,52 mg L⁻¹ e 1,72 NTU).

Ainda na fase de enchente da maré (Figura 33c) (Tabela 5), ocorreu a amostragem na região central do Canal de Ararapira (estação CA-4), no terceiro horário (11:38), onde a *pDS* atingiu 4,1 m e a *pL* 5,7 m. É importante mencionar que este local também foi escolhido para avaliar a deposição de partículas na Armadilha de Sedimento, apresentando, portanto, dois períodos de amostragem (início e fim do período de exposição da armadilha). Na CA-4, a amostragem final ocorreu às 17:23 durante a fase de vazante da maré sob uma *pDS* de 4,0 m e *pL* de 4,4 m. Em ambos os horários (11:38 e 17:23), a temperatura esteve em torno de 19,30 °C e a salinidade mostrou leve estratificação entre a superfície e o fundo (0-5m). A turbidez na estação CA-4 foi menor no primeiro período e maior no segundo. Já o MPS foi maior na água de fundo do que na água de superfície, porém apresentando diferenças marcantes entre os horários, com

destaque para elevada concentração ($88,57 \text{ mg L}^{-1}$) observada em água de fundo às 11:38 (Tabela 5).

Tabela 5. Cronologia de amostragem do dia 22/08/2018 no CELCI, informando a nebulosidade (cobertura de nuvens de 1/8 a 8/8), a profundidade local (pL), a profundidade de Disco de Secchi (pDS), bem como propriedades físicas da água de diferentes profundidades (pAM). Nota: salinidade (Sal.), temperatura (Temp.), Material Particulado em Suspensão (MPS) e Turbidez (Turb.). Em negrito: Estação com emprego da Armadilha de Sedimento.

Estação	Horas	Cob. Nuvens	pL (m)	pDS (m)	pAM (m)	Temp. (°C)	Sal. (psu)	MPS (mgL^{-1})	Turb. (NTU)
22/08/2018									
MC-2	08:00	8/8	6,2	3,0	0,0 5,0	19,45 19,48	24,86 25,18	37,00 41,77	1,93 1,87
RB-1	9:42	8/8	3,0	1,8	0,0 2,5	19,80 19,80	26,13 26,16	38,87 48,52	1,55 1,72
CA-4	11:38	8/8	5,7	4,1	0,0 3,0	19,20 19,20	29,85 30,11	29,25 88,57	0,03 0,03
CA-1a	13:37	7/8	5,8	1,5	0,0 5,0	19,10 19,00	30,78 30,79	72,25 69,05	5,20 4,14
CA-1b	14:31	7/8	7,2	1,5	0,0 5,0	18,90 18,70	30,81 30,87	41,83 46,67	0,26 3,36
CA-2	15:42	7/8	6,1	3,0	0,0 5,0	19,30 19,20	30,81 30,92	38,67 39,83	0,11 0,30
CA-3	16:35	7/8	4,8	2,7	0,0 3,0	19,30 19,20	29,52 29,54	36,83 39,67	0,06 0,07
CA-4	17:23	7/8	4,4	4,0	0,0 3,0	19,40 19,30	29,78 29,87	40,00 42,33	0,07 0,07
CA-5	18:14	6/8	7,5	n/d	0,0 5,0	19,45 19,40	28,82 28,96	39,33 40,17	0,11 0,10

É importante destacar que a amostragem do dia 22/08 no Canal de Ararapira ocorreu seis dias antes da abertura de um novo canal de maré na região da estação CA-1b, como já exposto no item 4.1.1. Este fenômeno morfodinâmico ocorreu em função de processos erosivos que romperam barreira arenosa em trecho sul da Ilha do Cardoso, estabelecendo assim mais uma conexão deste canal estuarino com o mar adjacente. Antes do dia 28/08 (dia da abertura do novo canal de maré), o Canal do Ararapira apresentava profundidades favoráveis à navegação em todo seu trecho inferior, o que permitiu a amostragem até a estação CA-6a (próximo da barra do Ararapira) (Figura 32c). Uma vez aberto, o novo canal de maré passou a ser modificado pela ação de ondas que, ao erodir suas margens (bancos emersos), promoveu um relativo rápido aumento de sua secção transversal, bem como a entrada de sedimentos arenosos (praial) para dentro do estuário, diminuindo assim a profundidade nessa região do Canal do Ararapira. Desta forma, a navegação pelo barco de pesquisa Albacora ficou prejudicada e, desta forma, os dias (30/10/2018 e 13/02/2019) de amostragem que ocorreram após a abertura

do novo canal de maré não puderam contar com dados da estação CA-1a (Barra do Ararapira).

Ainda no dia 22/08, a amostragem na estação CA-1a ocorreu às 13:37 durante o início da fase de vazante da maré sob uma pDS de 1,5 m e pL de 5,8 m (Tabela 5). Na sequência, a amostragem ocorreu na estação CA-1b às 14:31 sob pDS de 1,5 m e pL de 7,2 m. A coluna d'água desses dois locais (CA-1b e CA-1a) da zona inferior do Canal do Ararapira mostraram temperaturas e valores de salinidade similares. O MPS e a turbidez estiveram consideravelmente mais elevados na estação CA-1a que na estação CA-1b. Por um lado, a água de fundo da estação CA-1b apresentou os mais elevados valores de MPS ($46,67 \text{ mg L}^{-1}$) e turbidez (3,36 NTU), enquanto os valores mais elevados de MPS ($72,25 \text{ mg L}^{-1}$) e turbidez (5,20 NTU) foram observados na água de superfície da estação CA-1a (Tabela 5).

Ainda sob a fase de vazante da maré, a amostragem prosseguiu nas estações CA-2 (15:42) e CA-3 (16:35). A coluna d'água (0-5 m) avaliada em ambas as estações também apresentou desprezíveis variações verticais de temperatura ($\pm 19,2 \text{ }^\circ\text{C}$) e salinidade ($\pm 30,0 \text{ psu}$). Conforme exposto na figura 32, a estação CA-2 encontra-se na região de confluência de águas do canal Varadouro, enquanto que as estações (CA-6, 5, 4 e 3) mais a montante do Canal de Ararapira estão cercadas pela proximidade de duas cadeias montanhosas, Serra do Mar (oeste) e Ilha do Cardoso (leste), as quais apresentam um maior número de pequenos rios tributários.

No dia 23/08, foram obtidas amostras em dois setores: Mar de Cananéia (MC) e Baía de Trapandé (BT), os quais estão sob maior influência da entrada da água marinha através da Barra de Cananéia. A tabela 6 mostra os dados obtidos nas estações MC-1, BT-3, CA-6, BT-2, BT-1, MC-1 e MC-3. A amostragem teve início na estação MC-1 durante a estufa de baixamar sob uma coluna d'água de 6,0 m (pL) e pDS de 1,5 m. Na coluna d'água (0-5 m) amostrada, não houve variação vertical de temperatura ($19,5 \text{ }^\circ\text{C}$). A salinidade mostrou uma pequena variação com menor valor na superfície 23,90 (fracamente estratificada), o que foi acompanhado por valores de MPS e turbidez menores na superfície e maiores nas águas de fundo. Como exposto no item 4.1.1, a estação MC-1 também foi escolhida para avaliar a deposição de partículas através da Armadilha de Sedimento, apresentando assim dois períodos de amostragem que demarcaram o tempo de exposição da estrutura na coluna d'água (discussão no item 6.7).

Tabela 6. Cronologia de amostragem do dia 23/08/2018 no CELCI, informando a nebulosidade (cobertura de nuvens de 1/8 a 8/8), a profundidade local (pL), a profundidade de Disco de Secchi (pDS), bem como propriedades físicas da água de diferentes profundidades (pAM). Nota: salinidade (Sal.), temperatura (Temp.), Material Particulado em Suspensão (MPS) e Turbidez (Turb.). Em negrito: Estação com emprego da Armadilha de Sedimento.

Estação	Horas	Cob. Nuvens	pL (m)	pDS (m)	pAM (m)	Temp. (°C)	Sal. (psu)	MPS (mgL ⁻¹)	Turb. (NTU)
23/08/2018									
MC-1	07:35	6/8	6,0	1,5	0,0 5,0	19,50 19,50	23,90 24,43	45,74 88,68	2,44 10,01
BT-3	09:25	6/8	6,9	2,8	0,0 5,0	19,46 19,50	26,84 27,51	37,50 44,33	0,03 0,33
CA-6	09:42	6/8	1,5	1,5	0,0	19,50	27,62	38,50	0,03
BT-2	10:57	5/8	9,8	3,5	0,0	19,61	27,59	40,33	0,02
					5,0	19,55	27,89	52,00	0,30
BT-1	11:32	2/8	8,9	1,5	0,0	19,70	28,83	45,00	1,15
					5,0	19,35	29,44	73,19	5,29
					7,0	19,35	29,52	94,88	8,36
MC-1	12:50	2/8	6,8	1,5	0,0 5,0	19,80 19,55	28,64 28,84	50,91 68,94	3,35 5,24
MC-3	15:09	5/8	6,8	2,0	0,0	20,30	14,13	28,39	1,12
					5,0	19,90	15,61	28,83	0,92

Cerca de duas horas depois da amostragem na MC-1, sob a fase de maré enchente, foram coletadas amostras na estação BT-3, onde a pL atingiu 6,9 m e a pDS 2,8 m (Tabela 6). Na coluna d'água (0-5m) observou-se pequena variação de temperatura, enquanto os valores de salinidade evidenciaram uma estratificação com maior valor na água de fundo (27,51). O MPS e a turbidez mostraram a mesma tendência da salinidade. A amostragem no extremo norte do Canal do Arapiripa (estação CA-6) ocorreu em águas rasas (1,5 m), onde o disco de Secchi atingiu o fundo ($pL = pDS$), sendo que neste local apenas a água de superfície foi amostrada. Neste local, a temperatura esteve próxima a das estações anteriores e com salinidade de 27,51, MPS de 38,50 mg L⁻¹ e turbidez bastante baixa (0,03 NTU).

Ainda sob a fase de enchente da maré (Figura 33c), a amostragem voltou a ocorrer na Baía de Trapandé na estação BT-2 às 10:57 sob pL de 9,8 m e a pDS de 3,5 m (Tabela 6). Devido à elevada profundidade, o local apresentou amostras de três camadas (0, 5 e 7m), as quais apresentaram salinidades ($\pm 27,8$) e temperaturas ($\pm 19,6$ °C) similares. O MPS também não apresentou consideradas variações entre as camadas e esteve pouco mais concentrado (52 mg L⁻¹) na profundidade de 5 m. A turbidez esteve baixa na superfície (0,02 NTU) e na profundidade de 5 m (0,30 NTU), sendo mais elevada somente na profundidade de 7 m (3,80 NTU) (Tabela 6). Da mesma forma, a estação mais jusante da Baía de Trapandé (BT-1) apresentou amostras de três profundidades (0, 5 e 7 m), as quais também apresentaram salinidades ($\pm 29,2$) e

temperaturas ($\pm 19,5$ °C) similares. Entretanto, o MPS deste local demonstrou influenciar positivamente na turbidez, apresentando assim um aumento da superfície para as camadas mais profundas (Tabela 6).

No dia 23/08, o Mar de Cananéia voltou a ser amostrado na estação MC-1 às 12:50 sob influência da estufa de preamar (Figura 33c), onde a pL atingiu 6,8 m e a pDS 1,5 m (Tabela 6). É importante destacar que este local do Mar de Cananéia foi amostrado em dois períodos com distintas condições da maré, ou seja, estufa de baixamar às 07:35 e estufa de preamar às 12:50. A estação MC-1 é a mais jusante do Mar Cananéia e, desta forma, é a mais influenciada pela entrada de água marinha através da Barra de Cananéia. Da mesma forma que ocorreu na estação mais jusante da Baía de Trapandé (BT-1), o MPS demonstrou responder positivamente na turbidez durante o final da fase de enchente (12:50) na estação MC-1, apresentando os maiores valores (68,64 mg L⁻¹ e 5,24 NTU) na água de fundo (Tabela 6).

A amostragem do dia 23/08 foi finalizada às 15:09 na estação mais a montante do Mar de Cananéia (MC-3) durante a vazante da maré (Figura 33c), onde a pL atingiu 6,8 m e a pDS 2,0 m. Apesar da fraca estratificação halina, a coluna d'água (0-5 m) amostrada nesta estação apresentou valores de temperatura e MPS menores na superfície e maiores no fundo, enquanto que a turbidez esteve mais baixa na água de fundo (Tabela 6).

6.1.1.3 Verão 2019 (Fevereiro)

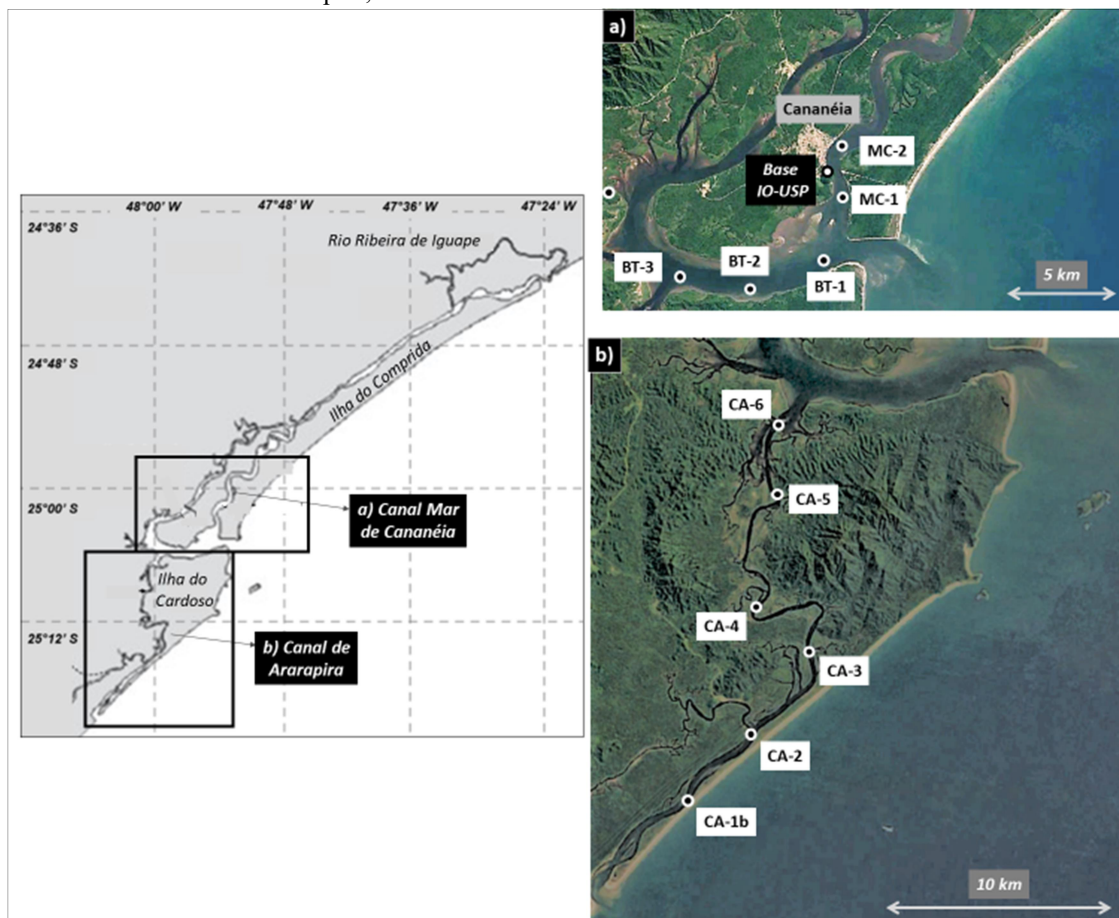
Conforme exposto na figura 34, a amostragem no verão de 2019 ocorreu em meados de fevereiro em dois setores do CELCI ao longo dos dias:

- 13/02: Canal de Ararapira (CA) e Baía de Trapandé (BT)
- 14/02: Baía de Trapandé e Mar de Cananéia (MC)

No dia (12/02) anterior aos dias de amostragem, consideradas rajadas de ventos de oeste e noroeste associadas a relativas baixas pressões atmosféricas (1010-1012 mb) (Figura 34a) ocorreram das 00:00 às 17:00, (Figura 34a), caracterizando a ocorrência de um típico sistema pré-frontal do litoral de São Paulo. Nas horas posteriores (18:00-24:00) e em grande parte (00:00-17:00) do primeiro dia de amostragem (13/02), a passagem de uma rápida frente fria pôde ser caracterizada através de fortes ventos (até 11 ms⁻¹) do quadrante sul e de uma gradual queda de temperatura (Figura 34b), que se

estenderam somente até o fim de tarde (até às 17:00). No segundo dia de amostragem (14/02), a frente fria se dissipou por completo quando os ventos de quadrante leste passaram atuar na costa no período da tarde (12:00-18:00), refletindo assim na menor presença de nuvens (Tabela 7), bem como em temperaturas (até 28 °C) e radiações (até 2400 mb) mais elevadas.

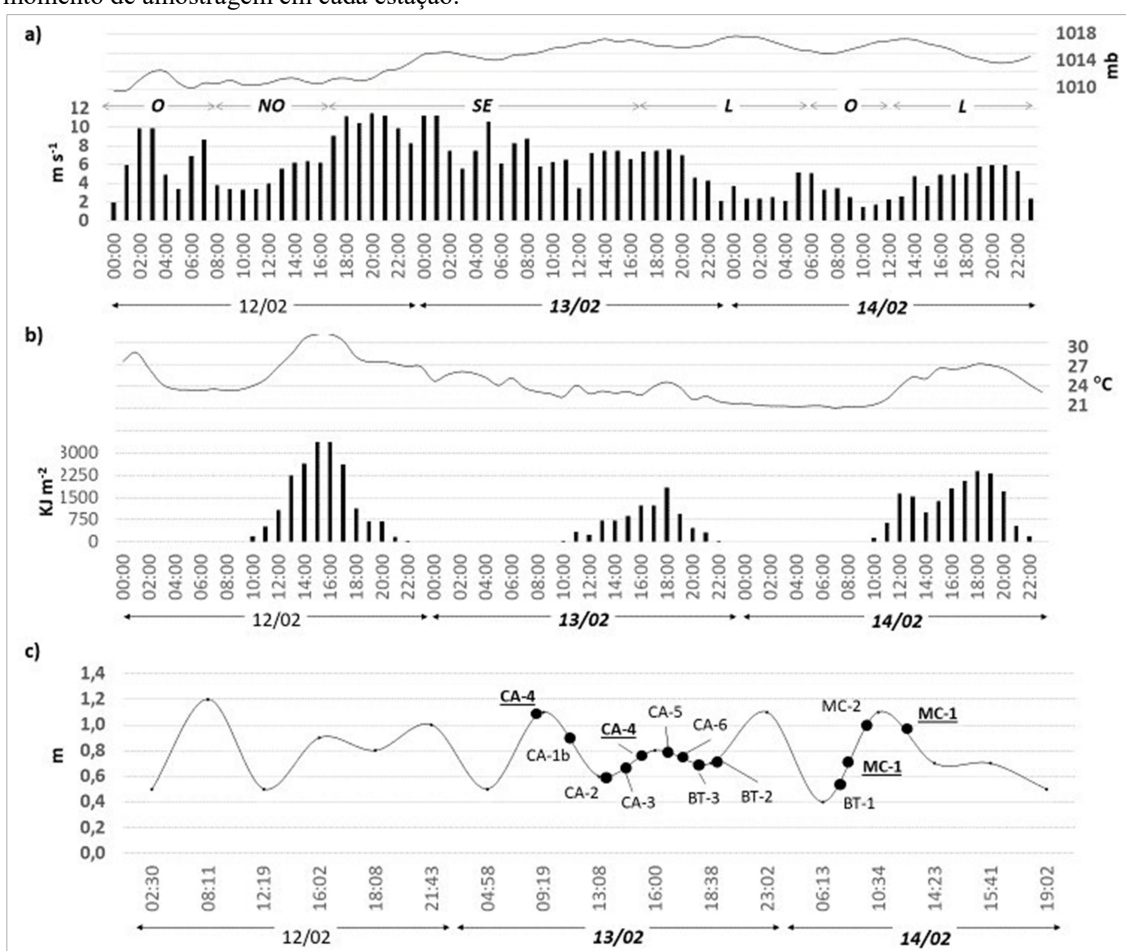
Figura 34. Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) com destaque para os setores, Mar de Cananéia e Canal do Ararapira, e seus locais amostrados em fevereiro/2019.



De acordo com a curva de maré (Figura 35c), é possível observar que o CELCI foi influenciado por condições típicas de quadratura ao longo dos dias de amostragem (13 e 14/02), uma vez que as amplitudes das ondas de maré astronômica não ultrapassaram 0,7 m. É possível notar, com base nas amplitudes observadas no dia 13/02, que o Mar de Cananéia atuou com moderada influência de maré astronômica nas correntes de vazantes durante grande parte do período da manhã (09:09-13:08), e fraca influência astronômica nas enchentes no período da tarde (Figura 35c). O segundo dia de amostragem (14/02), por sua vez, apresentou considerável influência de maré

astronômica nas correntes de enchente durante parte do período da manhã (06:13-10:34) em função da relativa rápida subida da maré (curto intervalo de tempo entre baixamar e preamar) (Figura 35c), enquanto que a descida se prolongou por mais tempo (10:34-20:00), indicando assim, moderadas correntes de vazante na região centro-sul do Mar de Cananéia, onde encontra-se a Base IO-USP (Figura 34a).

Figura 35. Dados Meteo-oceanográficos referentes ao período de 12 a 14 de fevereiro/2019, destacando em negrito os dias de amostragem. a) Direção/velocidade de vento (rajadas máximas) e pressão atmosférica (milibares) (INMET, 2020). b) Radiação solar e temperatura do ar (INMET, 2020). c) Variação da altura de ondas de maré astronômica observada em estação no Mar de Cananéia (Base de pesquisa Dr. João de Paiva Carvalho – IO-USP) (MAPTOLAB – IO-USP, 2020), especificando o momento de amostragem em cada estação.



O primeiro dia (13/02) de amostragem teve início às 09:10 com o emprego da Armadilha de Sedimentos na estação CA-4, que ocorreu próximo da estufa de preamar (Figura 35c) sob pDS de 1,5 m e pL de 5,8 m (Tabela 7). A coluna d'água observada (0-5 m) neste momento de amostragem apresentou uma variação vertical de temperatura muito baixa, enquanto que a salinidade variou consideravelmente, marcando assim uma

estratificação halina. Da mesma forma que a salinidade, o MPS apresentou-se consideravelmente mais concentrado na água de fundo (Tabela 7). O segundo período (15:26) de amostragem na estação CA-4, que ocorreu durante o fim da exposição da Armadilha de Sedimentos na coluna d'água, também esteve sob influência da estufa de preamar (Figura 35c). Observando este período em relação ao primeiro (9:10), verifica-se uma *pDS* (1,2 m) inferior, temperaturas similares, valores de salinidade mais elevadas (mantendo similar faixa de estratificação) e MPS pouco mais elevado (mantendo-se mais concentrado na água de fundo). Além disso, foi observado um relativo aumento de turbidez do primeiro (0,11 NTU) para o segundo (1,25 NTU) momento de amostragem nas águas de fundo da estação CA-4.

Tabela 7. Cronologia de amostragem do dia 13/02/2019 no CELCI, informando a nebulosidade (cobertura de nuvens de 1/8 a 8/8), a profundidade local (*pL*), a profundidade de Disco de Secchi (*pDS*), bem como propriedades físicas da água de diferentes profundidades (*pAM*). Nota: salinidade (Sal), temperatura (Temp), Material Particulado em Suspensão (MPS) e Turbidez (Turb). Em negrito: Estação com emprego da Armadilha de Sedimento.

Estação	Horas	Cob. Nuvens	<i>pL</i> (m)	<i>pDS</i> (m)	<i>pAM</i> (m)	Temp. (°C)	Sal. (psu)	MPS (mgL ⁻¹)	Turb. (NTU)
13/02/2019									
CA-4	09:10	8/8	5,8	1,5	0,0	27,00	17,10	25,00	0,57
					5,0	28,20	29,03	49,67	0,11
CA-1b	11:36	8/8	4,8	1,1	0,0	27,50	32,08	62,17	3,41
					4,0	27,50	32,30	73,54	3,33
CA-2	13:16	8/8	7,8	1,5	0,0	27,75	26,88	51,82	1,35
					5,0	27,80	31,88	64,00	0,95
CA-3	14:25	8/8	6,6	1,2	0,0	27,20	24,40	53,40	1,14
					5,0	28,20	30,65	52,45	0,48
CA-4	15:26	8/8	5,8	1,2	0,0	27,60	23,99	43,33	0,92
					5,0	27,90	29,42	55,93	1,25
CA-5	16:44	8/8	7,0	1,1	0,0	27,70	12,77	27,45	0,70
					5,0	28,20	22,77	41,20	0,53
CA-6	17:20	8/8	5,1	1,2	0,0	27,90	19,13	38,20	0,65
					3,0	29,10	25,05	49,00	0,56
BT-3	18:05	8/8	7,0	2,0	0,0	28,10	22,62	33,50	0,72
					5,0	28,85	26,63	46,00	1,58
BT-2	18:50	8/8	9,7	2,0	0,0	28,30	22,81	33,00	1,81
					5,0	29,12	30,23	50,33	2,00
					8,0	28,70	31,05	52,00	1,15

A amostragem na estação CA-1b (região da nova desembocadura) ocorreu às 11:36 durante a maré vazante (Figura 35c). A tabela 7 mostra que a *pL* atingiu 4,8 m e a *pDS* 1,1 m. Neste local, a coluna d'água apresentou baixíssima variação vertical tanto de temperatura quanto de salinidade, enquanto o MPS esteve pouco mais concentrado na água de fundo (73,54 mg L⁻¹). Além disso, este local apresentou os mais elevados valores de turbidez entre as estações do Canal de Ararapira no período de verão. A

amostragem deu sequência às 13:16 na estação CA-2 durante a estufa de baixa-mar (Figura 35c) sob pL de 7,8 m e pDS de 1,5 m. Esta coluna d'água também apresentou variação vertical de temperatura muito baixa, enquanto que a salinidade variou consideravelmente da superfície (26,8) para o fundo (31,8) (Tabela 7). O MPS apresentou-se pouco mais concentrado na água de fundo (64,0 mg L⁻¹).

A estação CA-3 foi amostrada durante a maré enchente (Figura 35c). Neste local, a amostragem ocorreu sob pL de 6,6 m e pDS de 1,2 m (Tabela 7). A coluna d'água deste local apresentou importante variação vertical de temperatura e salinidade, caracterizando assim uma estratificação termohalina. Os valores de MPS estiveram próximos, porém a turbidez esteve relativamente baixa na água mais salina de fundo. No trecho mais ao norte do Canal do Ararapira, em direção à Baía de Trapandé, as amostras obtidas na estação CA-5 foram obtidas em condição de preamar sob uma pL de 7,0 m e pDS de 1,1 m. A coluna d'água (0-5 m) revelou certo nível de estratificação termohalina, ou seja, com notável variação vertical de temperatura e salinidade. O MPS também se apresentou mais concentrado na água de fundo (41,20 mg L⁻¹), enquanto que a turbidez se manteve relativamente baixa na camada de fundo associada à água mais salina (Tabela 7). Na sequência, o último período de amostragem do Canal do Ararapira ocorreu na estação CA-6 durante a vazante da maré sob uma pL de 5,1 m e pDS de 1,2 m, onde a característica física (Temperatura, Salinidade, MPS e Turbidez) da coluna d'água apresentou-se similar àquela observada na estação CA-5.

A amostragem do dia 13/02/2019 foi finalizada na Baía de Trapandé (BT), com amostras obtidas nas estações BT-2 e BT-3 durante a estufa de preamar (Figura 35c), as quais atingiram pDS de 2,0 m (Tabela 7). A coluna d'água dessas estações revelou características físicas similares, apresentando equivalência em temperatura, salinidade, MPS e turbidez, tanto na água de superfície quanto na de água de fundo.

No dia 14/02/2019, a amostragem teve início a jusante da Baía de Trapandé (Tabela 8). A amostragem na estação BT-1 teve início às 07:05 logo após a estufa de baixa-mar (Figura 35c) sob uma pL de 8,6 m e pDS de 1,9 m. Com base nas profundidades amostradas (0-5 m), observou-se pequena variação vertical de temperatura e turbidez, enquanto que a salinidade variou consideravelmente entre superfície (22,31) e fundo (28,21), caracterizando assim uma estratificação halina. O MPS esteve pouco mais concentrado na água de superfície (42,29 mg L⁻¹) do que na de fundo. Na sequência, empregou-se a Armadilha de Sedimentos na coluna d'água da

estação MC-1 (jusante do Mar de Cananéia) às 08:15 durante a maré enchente (Figura 35c), sob uma pL de 6,2 m e pDS de 1,2 m.

Tabela 8. Cronologia de amostragem do dia 14/02/2019 no CELCI, informando a nebulosidade (cobertura de nuvens de 1/8 a 8/8), a profundidade local (pL), a profundidade de Disco de Secchi (pDS), bem como propriedades físicas da água de diferentes profundidades (pAM). Nota: salinidade (Sal), temperatura (Temp), Material Particulado em Suspensão (MPS) e Turbidez (Turb). Em negrito: Estação com emprego da Armadilha de Sedimento.

Estação	Horas	Cob. Nuvens	pL (m)	pDS (m)	pAM (m)	Temp. (°C)	Sal. (psu)	MPS (mgL ⁻¹)	Turb. (NTU)
14/02/2019									
BT-1	07:05	8/8	8,6	1,9	0,0 5,0	27,29 28,20	22,31 28,15	42,29 38,33	0,37 0,40
MC-1	08:15	8/8	6,2	1,2	0,0 5,0	27,40 28,20	18,22 26,81	34,17 45,33	1,41 1,54
MC-2	09:55	8/8	9,3	1,1	0,0 5,0 8,0	27,60 28,25 28,40	16,97 23,40 28,59	33,00 50,33 52,00	1,81 2,00 1,15
MC-1	12:12	7/8	6,6	1,3	0,0 5,0	28,10 28,10	21,65 27,77	33,50 46,00	0,72 1,58

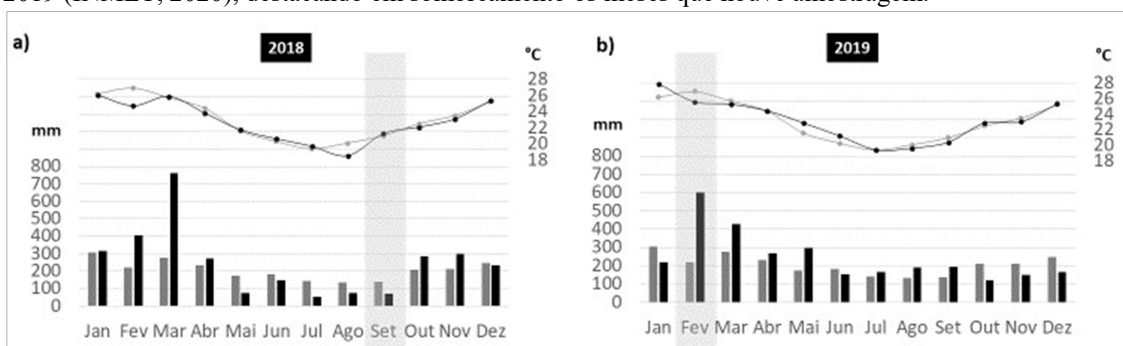
Por sua vez, a amostragem na estação MC-2 ocorreu na fase final da enchente (Figura 35c), sob pL de 9,3 m e pDS de 1,1 m (Tabela 8). O local foi amostrado em três profundidades (0, 5 e 8 m), as quais revelaram pequenas variações de temperatura, enquanto que os valores de salinidade mostraram a estratificação com valores crescentes em direção ao fundo. Os valores de MPS aumentaram consideravelmente da camada superficial para as mais profundas. No caso da turbidez, o menor valor esteve associado às águas mais salinas no fundo. A retirada da Armadilha de Sedimento na estação MC-1 ocorreu às 12:12 durante a maré vazante (Figura 35c), quando a pL atingiu 6,6 m e a pDS 1,3 m (Tabela 8). Nas profundidades amostradas (0-5 m), não se observou variação de temperatura, porém a salinidade (21,65-27,77), o MPS (33,50-46,00 mg L⁻¹) e a turbidez (0,72-1,58 NTU) apresentaram-se mais elevados na água de fundo.

6.1.2 Sistema Estuarino – Canal de Bertioga (SECB)

Como já exposto no item 5.1.2, o Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB) foi estudado com amostras obtidas em setembro/2018 (inverno) e fevereiro/2019 (verão). Observando a sequência histórica (1960-2018) dos valores de temperatura do ar (média mensal) e de precipitação (volume mensal acumulado) em paralelo com os dados obtidos mensalmente nos anos de amostragem, constata-se que o mês de setembro de 2018 apresentou temperatura do ar pouco abaixo da média histórica deste mês, enquanto

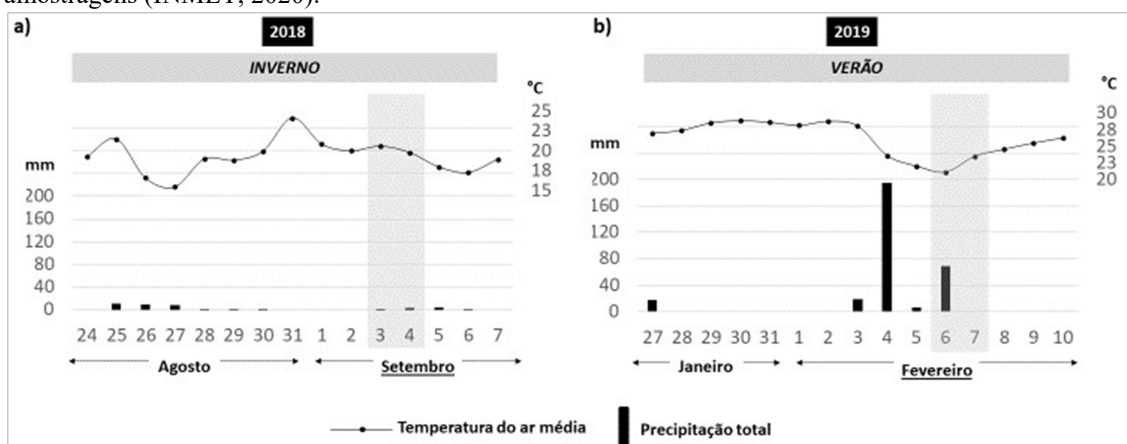
que os índices pluviométricos constataram o setembro/2018 com precipitação acumulada consideravelmente inferior à média histórica (Figura 36). Da mesma forma que em setembro/2018, o mês de fevereiro de 2019 apresentou temperatura média do ar um pouco abaixo da média histórica deste mês. Entretanto, este mês de verão apresentou-se consideravelmente mais úmido, visto que acumulou um volume (≈ 610 mm) superior ao dobro da média histórica registrada para este mês, conforme apresentado na figura 36.

Figura 36. Dados históricos (1960-2018) e dos anos de amostragem (2018 e 2019) de temperatura do ar (linha) e volume precipitado (colunas) obtidos em estação meteorológica de Santos-SP. Em cinza, médias mensais referentes a série histórica (CIIAGRO, 2020). Em preto, médias mensais dos anos de 2018 e 2019 (INMET, 2020), destacando em sombreado os meses que houve amostragem.



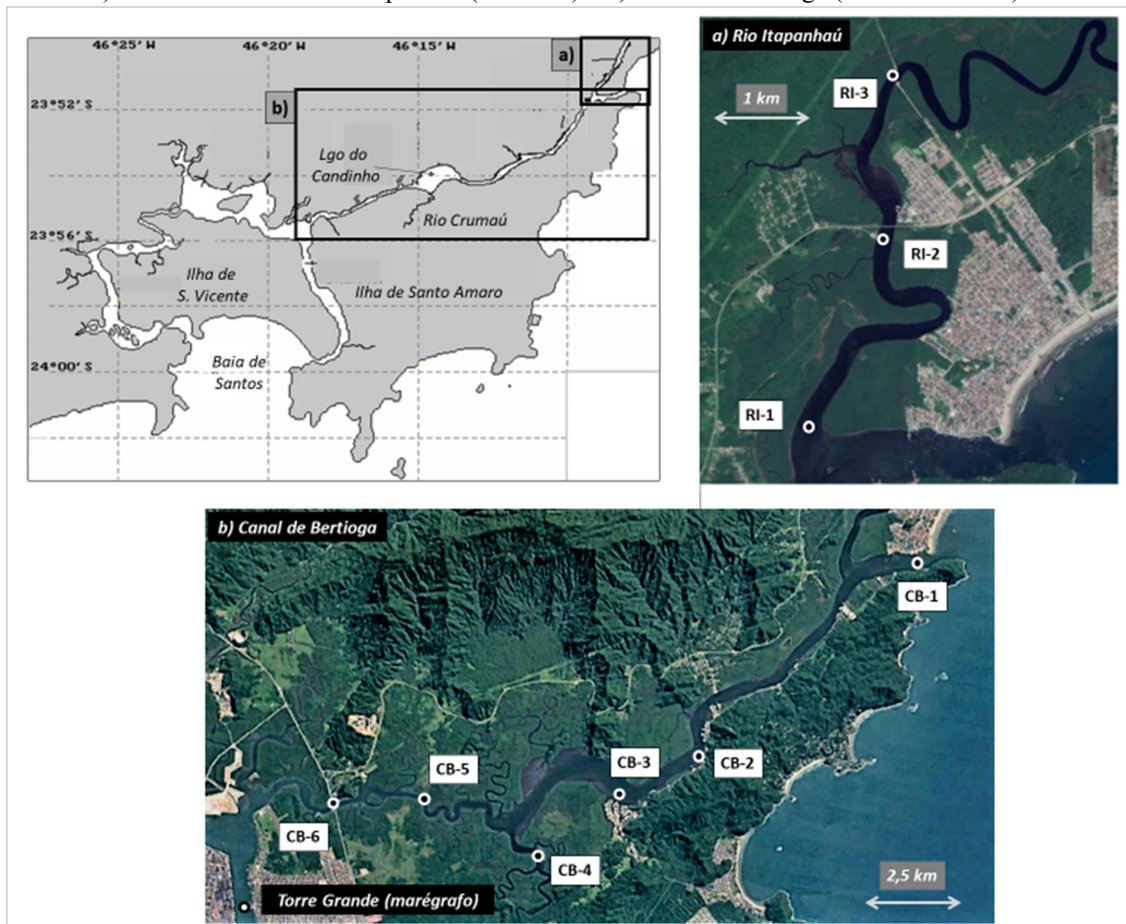
De modo geral, é possível constatar que a amostragem no SECB foi realizada em um período de inverno (agosto e setembro de 2018) relativamente seco, e em um período de verão (fevereiro de 2019) consideravelmente úmido. A figura 37 considera a meteorologia (temperatura do ar e pluviometria) dos dez dias anteriores aos dias de amostragem. No ano de 2018, as amostragens de setembro ocorreram após períodos de estiagem, conforme indicam os baixos volumes acumulados nos dez dias que antecederam as respectivas amostragens (Figura 37). Em contraste, o período de dez dias que antecedeu a amostragem de fevereiro/2019 acumulou um volume de aproximadamente 240 mm. Além disso, é importante considerar o elevado volume (≈ 70 mm) precipitado que ocorreu durante o primeiro dia (06/02) de amostragem desse mês.

Figura 37. Temperatura do ar (média) e volume precipitado (acumulado) referente aos dias de amostragens (INMET, 2020).



O SECB foi estudado com amostras obtidas de três estações definidas na zona estuarina do Rio Itapanhaú (RI-1-2-3) e de seis estações distribuídas por praticamente toda extensão do Canal de Bertioga (CB-1-2-3-4-5-6) (Figura 38). Ambos os períodos amostrais ocorreram ao longo de dois dias consecutivos, inverno (03-04 de setembro/2018) e verão (06-07 fevereiro/2019), sendo o primeiro dia de amostragem de cada período realizado nas estações do Rio Itapanhaú e o segundo nas estações do Canal de Bertioga.

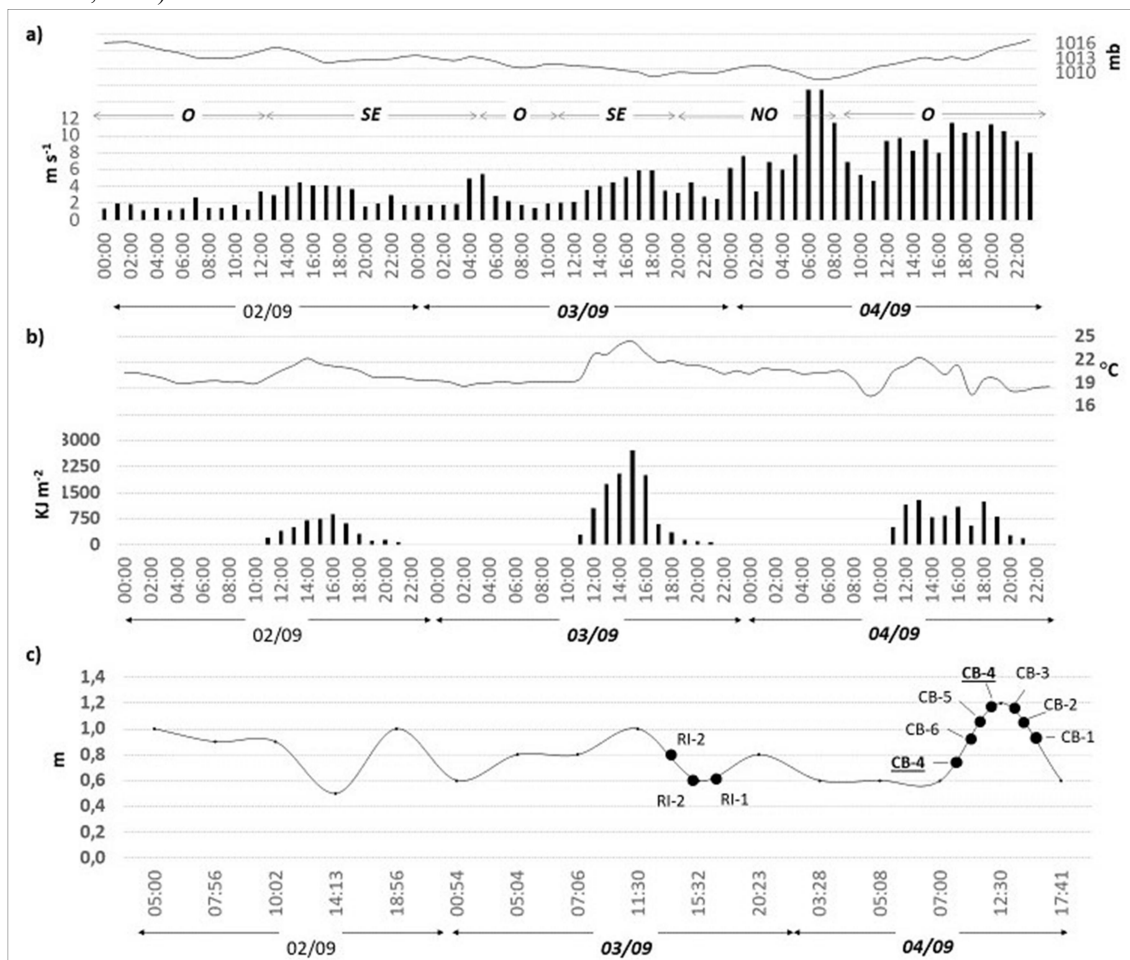
Figura 38. Sistema Estuarino - Canal de Bertioga (SECB), destacando as estações amostrais ao longo dos setores: a) zona estuarina do Rio Itapanhaú (RI-1-2-3) e b) Canal de Bertioga (CB-1-2-3-4-5-6).



6.1.2.1 Inverno 2018 (Setembro)

De acordo com a figura 39a, é possível observar que o dia 02/09 e o primeiro dia (03/09) de amostragem no mês de setembro apresentaram ventos fracos, ou seja, baixa incidência de rajadas de ventos superiores a 5 m s^{-1} sob direções que alternaram em sua maior parte entre os quadrantes oeste e leste. Por outro lado, a madrugada do segundo dia (04/09) de amostragem passou a registrar pressões atmosféricas mais baixas sob fortes rajadas de vento ($> 12 \text{ m s}^{-1}$) de O e NO, caracterizando um período de instabilidade meteorológica. De forma geral, nota-se que as temperaturas mais elevadas estiveram associadas aos períodos de maior radiação solar, com destaque ao dia 03/09 que apresentou radiações superiores a 2000 mb das 14:00 às 16:00 (Figura 39b), respondendo ao período de menor cobertura de nuvens (Tabela 9).

Figura 39. Dados Meteorológicos referentes ao período de 02 a 04 de setembro/2018, destacando em negrito os dias de amostragem. a) Direção/velocidade de vento (rajadas máximas) e pressão atmosférica (milibares) (INMET, 2020). b) Radiação solar e temperatura do ar (INMET, 2020). c) Variação da altura de ondas de maré astronômica observada em estação no Canal de Santos (Torre Grande) (MAPTOLAB – IO-USP, 2020).



Com relação a curva de maré astronômica, observa-se que o SECB esteve sob influência de marés de quadraturas, visto que as amplitudes não ultrapassaram 0,6 m (Figura 39c). No primeiro dia (03/09) de amostragem é possível observar uma pequena subida ($\approx 0,2\text{m}$) da maré no período da manhã (07:06-11:30) e uma descida ($\approx 0,4\text{m}$) um pouco mais acentuada no período da tarde, indicando assim baixa influência astronômica nos níveis da coluna d'água e nas correntes de marés ao longo do sistema estuarino. Já no segundo dia (04/09) de amostragem, uma amplitude ($\approx 0,6\text{m}$) mais elevada da onda de maré evidenciou uma maior influência astronômica tanto nas correntes de enchente no período da manhã (07:00-12:30) quanto nas correntes de vazante no período da tarde (12:30-17:41). É importante destacar que a variação de altura da maré astronômica é monitorada no canal de Santos (marégrafo da Torre

Grande no canal do porto) e que, desta forma, as passagens das preamares (cristas) em regiões mais internas do estuário (como no trecho oeste do canal de Bertioga) ocorrem posteriormente as horas previstas na figura 39c.

Tabela 9. Cronologia de amostragem das campanhas de setembro/2018 no SECB, informando a nebulosidade (cobertura de nuvens de 1/8 a 8/8), a profundidade local (*pL*), a profundidade de Disco de Secchi (*pDS*), bem como propriedades físicas da água de diferentes profundidades (*pAM*). Nota: salinidade (Sal), temperatura (Temp), Material Particulado em Suspensão (MPS) e Turbidez (Turb). Em negrito: Estação com emprego da Armadilha de Sedimento.

Estação	Horas	Cob. N.	<i>pL</i> (m)	<i>pDS</i> (m)	<i>pAM</i> (m)	Temp. (°C)	Sal. (psu)	MPS (mgL ⁻¹)	Turb. (NTU)
03/07/2018									
RI-3	14:50	8/8	6,50	1,90	0,0 5,0	21,90 21,70	10,10 19,49	14,53 27,73	0,37 4,16
RI-2	15:25	8/8	5,80	1,50	0,0 5,0	22,00 22,00	15,50 21,01	22,53 31,47	0,63 2,29
RI-1	16:00	8/8	4,00	1,90	0,0 3,0	22,20 22,20	17,21 24,96	21,73 32,80	0,18 0,47
04/07/2018									
CB-4	9:40	8/8	6,00	1,60	0,0 5,0	21,80 21,80	25,37 26,19	30,39 34,25	0,18 0,34
CB-6	10:52	8/8	7,00	1,90	0,0 5,0	20,90 20,90	27,92 27,94	39,73 40,40	1,08 1,01
CB-5	11:26	8/8	10,00	1,90	0,0 5,0	21,20 21,00	27,45 27,47	39,60 37,33	1,08 1,80
CB-4	12:10	7/8	6,30	1,50	0,0 5,0	21,60 21,10	26,08 26,89	40,13 39,73	1,35 1,46
CB-3	13:00	8/8	3,30	2,00	0,0 2,0	22,20 21,80	25,22 25,24	34,40 33,73	0,52 0,48
CB-2	13:42	8/8	5,60	1,95	0,0 4,00	22,10 21,50	25,60 25,76	28,80 31,07	0,31 0,34
CB-1	14:52	7/8	4,40	2,00	0,0 3,00	21,10 21,00	28,51 28,98	39,47 41,20	1,60 2,65

A amostragem no dia 03/09 teve início às 14:50 na estação (RI-3) mais a montante do Rio Itapanhaú durante a fase de vazante da maré (Figura 39c) sob *pL* de 6,5 m e a *pDS* de 1,9 m (Tabela 9). A coluna d'água apresentou desprezível variação vertical de temperatura, enquanto que a salinidade de água de fundo (19,49) esteve consideravelmente mais elevada que a observada na água de superfície (10,10). Da mesma forma que a salinidade, os valores de MPS e turbidez apresentaram-se mais elevados na água de fundo (27,73 mg L⁻¹ e 4,16 NTU) em relação aos observados na água de superfície (14,53 mg L⁻¹ e 0,37 NTU). A amostragem na estação RI-2 ocorreu próximo da estofa de baixa-mar (Figura 39c) sob uma *pL* de 5,8 m e *pDS* de 1,5 m (Tabela 9). Sob dinâmica similar à da estação RI-3, a coluna d'água da estação RI-2 não apresentou variação vertical de temperatura, enquanto que os valores de salinidade, MPS e turbidez estiveram consideravelmente mais elevados na água de fundo. Ainda

sob influência da estufa de baixa-mar, a amostragem na estação (RI-1) mais jusante do Rio Itapanhaú ocorreu com pL de 4,0 m e pDS de 1,9 m, caracterizando uma coluna d'água local com propriedades físicas (temperatura, salinidade, MPS e turbidez) similares às aquelas observadas nas estações mais a montante.

A amostragem do dia 04/07 no Canal de Bertioiga teve início às 09:40 com o emprego da Armadilha de Sedimento na estação CB-4 durante o início da enchente da maré (Figura 39c). Sob pL de 6,0 m e pDS de 1,6 m, a coluna d'água do local não apresentou variação vertical de temperatura, enquanto que os valores de salinidade e de MPS estiveram pouco mais elevados na água de fundo (26,19 psu e 34,25 mg L⁻¹) em relação aos observados na água de superfície (25,37 psu e 30,39 mg L⁻¹) (Tabela 9). O segundo horário (12:10) de amostragem nessa estação, que ocorreu minutos antes da retirada da Armadilha de Sedimentos da coluna d'água, esteve sob influência da estufa de preamar, apresentando pL de 6,3 m e pDS de 1,5 m.

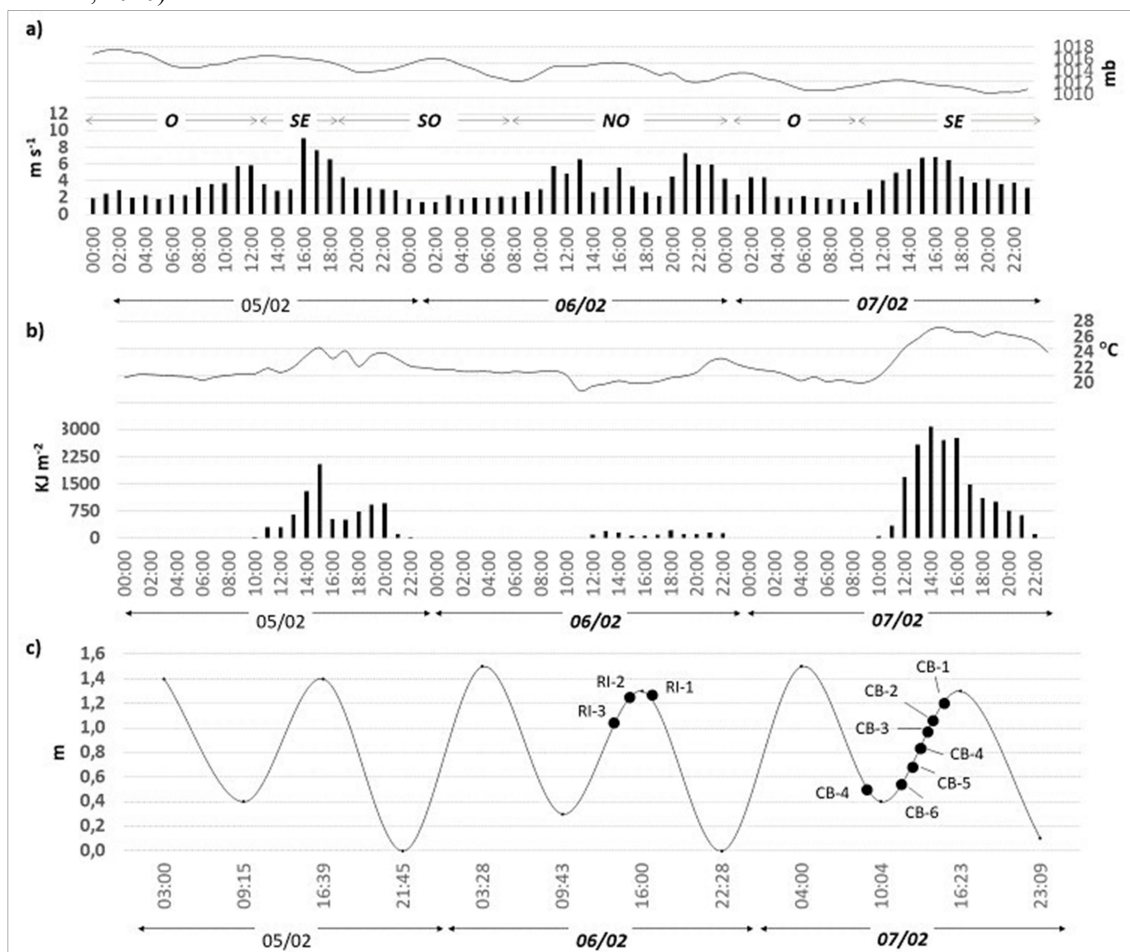
Durante a enchente da maré (Figura 39c), a amostragem nas estações CB-5 (pL de 10 m) e CB-6 (pL de 7 m) ocorreram com pDS de 1,90 m (Tabela 9). Dentro das profundidades amostradas (0 e 5m) nessas estações, não foi observado variações verticais consideráveis dos parâmetros físicos (temperatura, salinidade, MPS e turbidez). A amostragem nas estações (CB-3-2-1) do setor leste do Canal de Bertioiga ocorreu sob influência da vazante da maré (Figura 39c). Com pL de 3,3 m e pDS de 2,0 m, a coluna d'água (até 2 m) da estação CB-3 também não apresentou variações verticais consideráveis dos parâmetros físicos avaliados. Já a amostragem na estação CB-2, que ocorreu sob pL de 5,60 m e pDS de 1,95 m, não apresentou variações verticais consideráveis dos parâmetros físicos (temperatura, salinidade e turbidez), exceto com relação ao MPS que esteve pouco mais elevado na água de fundo (Tabela 9). Por fim, a região da desembocadura (CB-1) foi amostrada sob pL de 4,4 m e pDS de 2,0 m, dentro de uma coluna d'água (até 3 m) que também revelou desprezível variação vertical de temperatura e salinidade, enquanto que os valores de MPS e turbidez apresentaram-se mais elevados na água de fundo (41,20 mg L⁻¹ e 2,65 NTU) em relação aos observados na água de superfície (39,47 mg L⁻¹ e 1,60 NTU).

6.1.2.2 Verão 2019 (Fevereiro)

No SECB, a meteorologia ao longo do período amostral de fevereiro/2019 (do dia 05 ao 07/02) foi caracterizada com queda de pressão atmosférica sob temperaturas do ar que estiveram em torno de 24 °C e ventos moderados (rajadas de até 8 m s⁻¹) que alternaram entre os quadrantes oeste e leste (Figura 40). É importante destacar que o primeiro dia (06/02) de amostragem ocorreu sob um período de elevada precipitação, a qual proporcionou temperaturas do ar ($\pm 21^{\circ}\text{C}$) relativamente baixas para o verão do litoral de São Paulo. Por outro lado, o segundo dia (07/02) de amostragem não apresentou chuvas e obteve períodos (12:00-16:00) de baixa cobertura de nuvens (Tabela 10), dentro dos quais foram observadas as mais elevadas temperaturas ($\pm 28^{\circ}\text{C}$) e radiações ($> 2500 \text{ KJ m}^{-2}$) (Figura 40b). Essas elevadas temperaturas, por sua vez, repercutiram em certa instabilidade meteorológica, como indicado pelas mais baixas pressões atmosféricas (1010-1012 mb) desse período, que é comum em dias quentes de verão no litoral paulista.

Com relação a curva de maré astronômica, observa-se que o sistema estuarino de Santos esteve influenciado por condições extremas de sizígia, visto que as amplitudes das ondas de maré ultrapassaram 1,4 m ao longo dos três dias (Figura 40c). No primeiro dia (06/02) de amostragem é possível observar que o sistema estuarino experimentou uma considerada subida ($\approx 1,0 \text{ m}$) da maré no período das 09:43 às 16:00 e uma acentuada descida ($\approx 1,3\text{m}$) no período das 16:00 às 22:28, indicando assim que o sistema estuarino obteve elevada influencia astronômica nos níveis da coluna d'água e nas correntes de marés ao longo do período de amostragem. De forma similar, o segundo dia (07/02) de amostragem obteve uma considerada subida ($\approx 1,0 \text{ m}$) da maré das 10:43 às 16:23, e uma acentuada descida ($\approx 1,3\text{m}$) das 16:23 às 23:09.

Figura 40. Dados Meteoceanográficos referentes ao período de 05 a 07 de fevereiro/2019, destacando em negrito os dias de amostragem. a) Direção/velocidade de vento (rajadas máximas) e pressão atmosférica (milibares) (INMET, 2020). b) Radiação solar e temperatura do ar (INMET, 2020). c) Variação da altura de ondas de maré astronômica observada em estação no Canal de Santos (Torre Grande) (MAPTOLAB – IO-USP, 2020).



A amostragem do dia 06/02 teve início na estação mais a montante do Rio Itapanhaú (RI-3) às 14:41 sob pL de 9,1 m e pDS de 0,4 m, apresentando variação vertical muito baixa, tanto de temperatura quanto de salinidade (Tabela 10). Minutos depois (15:28), a coluna d'água da estação RI-2 apresentou valores similares de temperatura e salinidade. Neste dia de amostragem, a cunha salina pode ser percebida somente na desembocadura do Rio Itapanhaú (RI-1), onde a coluna d'água mostrou-se relativamente estratificada com água de fundo (5,26) consideravelmente mais salina que a de superfície (0,39). As estações deste rio revelaram concentrações de MPS pouco superiores na água de fundo em relação às de superfície. Chama-se a atenção para os elevados valores de turbidez que estiveram acima de 18 NTU (Tabela 10). De forma

geral, todo período de amostragem do dia 06/02 esteve nublado (cobertura de nuvens de 8/8) e chuvoso, conforme já apresentado na figura 37.

Tabela 10. Cronologia de amostragem das campanhas de fevereiro/2019 no SECB, informando a nebulosidade (cobertura de nuvens de 1/8 a 8/8), a profundidade local (pL), a profundidade de Disco de Secchi (pDS), bem como propriedades físicas da água de diferentes profundidades (pAM). Nota: salinidade (Sal), temperatura (Temp), Material Particulado em Suspensão (MPS) e Turbidez (Turb). Em negrito: Estação com emprego da Armadilha de Sedimento.

Estação	Horas	Cob. N.	pL (m)	pDS (m)	pAM (m)	Temp. (°C)	Sal.	MPS (mgL ⁻¹)	Turb. (NTU)
06/02/2019									
RI-3	14:41	8/8	9,10	0,40	0,0 5,0	22,50 21,80	0,08 0,06	21,38 30,40	35,20 26,80
RI-2	15:28	8/8	5,50	0,45	0,0 2,5	22,30 22,10	0,11 0,14	30,00 35,20	27,30 41,40
RI-1	16:15	8/8	4,20	0,45	0,0 2,0	22,50 23,10	0,39 5,26	29,20 34,40	29,00 18,50
07/02/2019									
CB-4	9:48	4/8	2,60	0,90	0,0 2,0	24,90 25,10	9,04 9,55	40,40 33,33	3,90 4,84
CB-6	11:10	4/8	6,90	1,10	0,0 5,0	27,40 26,10	15,98 16,44	49,17 57,50	1,85 6,13
CB-5	11:48	4/8	9,30	0,95	0,0 5,0 8,0	26,00 26,20 26,40	11,69 16,14 17,77	45,56 60,00 118,61	6,48 10,40 124,00
CB-4	12:30	6/8	2,20	0,80	0,0	25,30	8,79	40,00	4,10
CB-3	13:10	6/8	2,70	1,10	0,0 2,0	26,10 26,10	11,73 12,41	40,29 46,29	3,20 6,20
CB-2	13:30	7/8	4,00	1,50	0,0 3,0	26,30 26,30	12,39 14,46	40,86 57,14	3,50 11,20
CB-1	14:00	7/8	4,30	1,00	0,0 3,0	24,30 24,30	7,43 27,43	31,43 99,00	6,00 12,00

No dia seguinte (07/02), a amostragem no Canal de Bertioiga teve início com o emprego da Armadilha de Sedimento na estação CB-4 às 9:48 durante a estofa de baixamar sob pL de 2,6 m e pDS de 0,9 m (Tabela 10). A coluna d'água (0-2m) desta estação mostrou salinidade pouco superior em água de fundo (9,55) em relação a água de superfície (9,04), enquanto que a temperatura apresentou uma baixíssima variação vertical. Durante a retirada da Armadilha de Sedimento às 12:30 na fase enchente da maré (Figura 40c), a pL manteve-se baixa (2,0 m), porém a salinidade (8,79) apresentou-se mais elevada. Os dois horários de amostragem na estação CB-4 revelaram valores de MPS e turbidez similares (Tabela 10). Com exceção da desembocadura (CB-1), as estações internas do Canal de Bertioiga (CB-6-5-4-3-2) mostraram similaridades em tais parâmetros físicos. Entretanto, deve ser dada atenção aos expressivos valores de MPS e turbidez na água de fundo na estação CB-5 (Tabela 10), que provavelmente

responderam à ressuspensão de sedimentos ocasionada pelas correntes de marés (sob condição de sizígia).

6.2 Coluna d'água: Variação espaço-temporal de parâmetros físicos e biogeoquímicos

Este item expõe a variação espaço-temporal de parâmetros físicos e biogeoquímicos, a qual responde às características físicas locais e às flutuações (escala de horas) dos parâmetros Meteo-Oceanográficos (marés, radiação solar, ventos, entre outros) que foram apresentadas no item anterior. Como já mencionado no Plano Amostral, os setores Valo Grande (VG) e Rio Batatais (RB) foram amostrados somente no inverno/2018, não apresentando assim uma avaliação sazonal.

6.2.1 Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI)

6.2.1.1 Temperatura, Salinidade, pH e Oxigênio dissolvido

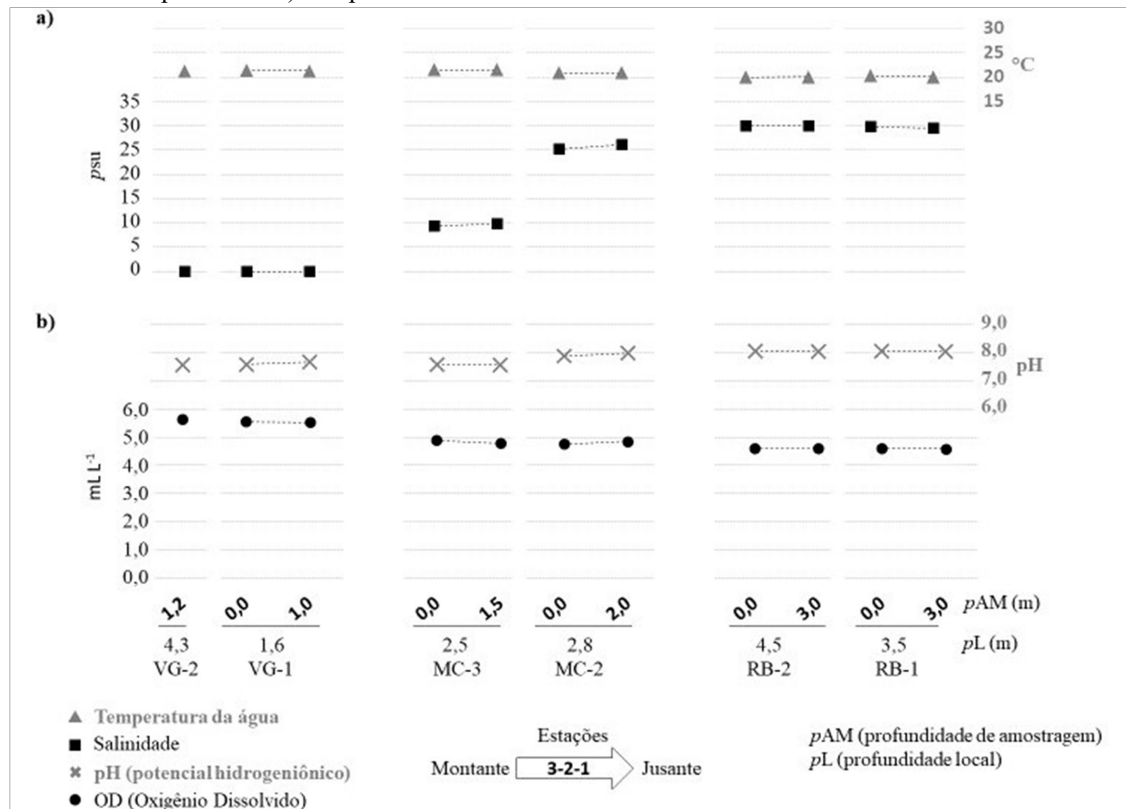
No geral, a variação vertical de temperatura esteve relativamente baixa no CELCI. Contudo, é importante mencionar que a variação vertical de temperatura pouco mais elevada no verão/2019 (em relação ao inverno/2018) pode ter respondido, primariamente, à maior drenagem fluvial (impulsionada pelos maiores índices pluviométricos) que pode ter proporcionado um leve resfriamento às águas superficiais. Em parte das regiões montantes dos setores estuarinos aqui estudados, a maior influência de água doce na camada superficial durante o verão/2019 reproduziu uma estratificação térmica mais pronunciada.

É importante notar que os setores (e suas respectivas estações amostrais) avaliados no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) em Julho/2018 são interligados (Figura 30). A área de influência do Valo Grande (VG-2 e VG-1) representa a região montante do canal estuarino Mar Pequeno que, por sua vez, tem seu fluxo direcionado à secção sul do CELCI, onde ele encontra o Mar de Cananéia próximo da estação MC-3. Já o Rio Batatais é um sistema de “Gamboa” que troca águas com a zona inferior do Mar de Cananéia, próximo da estação MC-1. Desta forma, com base nos valores de salinidade (Figura 41a), é possível notar que tal período amostral

atuou com um gradiente salino (de norte a sul), dentro do qual o canal do Mar Pequeno foi evidenciado com faixa de salinidade de 0-10 e o Mar de Cananéia com faixa de 10-30, enquanto que a baixa variação vertical de salinidade ao longo desse trajeto sugeriu um período de colunas d'águas homogêneas (bem misturadas). Tais evidências corroboram com as observações de Miranda & Castro Filho (1996), que caracterizaram a zona inferior do Mar de Cananéia (próximo da estação MC-1) como fracamente estratificada.

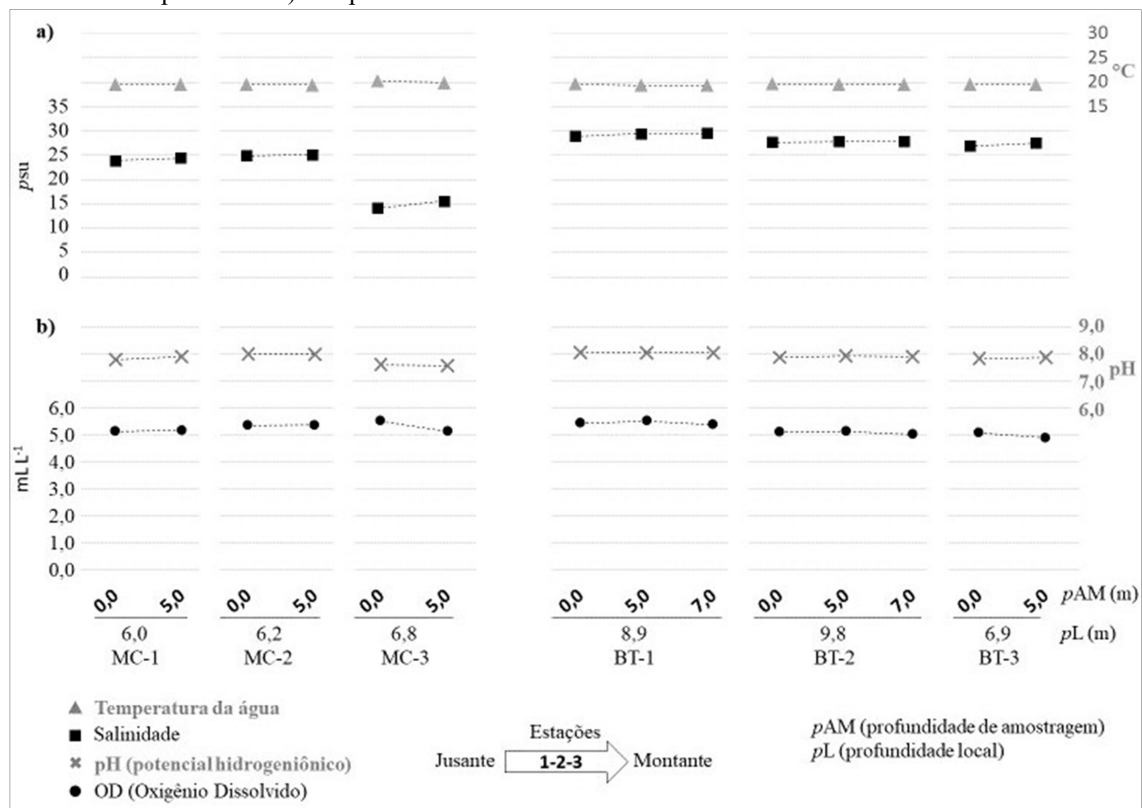
Por sua vez, os valores de pH responderam primariamente ao aumento da salinidade, como pode ser observado no período de julho/2018 (Figura 41b). A água do mar tem caráter básico devido aos mecanismos de ácidos fracos, como o carbônico, que atuam no sistema tampão e assim asseguram o pH em torno de 8,1. Enquanto isso, os teores de oxigênio dissolvido se apresentaram relativamente elevados, obtendo um leve declínio da secção norte (Valo Grande) para a secção sul (Mar de Cananéia e Rio Batatais), onde as áreas de manguezais passam a dominar as adjacências do estuário.

Figura 41. Físico-química espaço-temporal observada através de amostras obtidas em julho/2018 nos setores: Valo Grande (VG), Mar de Cananéia (MC) e Rio Batatais (RB). Gráficos de dois eixos a) salinidade/temperatura e b) OD/pH.



O segundo período amostral do inverno de 2018 (agosto/2018) teve foco em setores lagunares da secção sul do CELCI. No caso, o Mar de Cananéia e a Baía de Trapandé, que também estão interligados (Figura 32). A zona inferior de ambos os setores é influenciada por trocas de águas e sedimentos com o mar adjacente através da desembocadura de Cananéia (Barra de Cananéia). No período amostral de agosto/2018, a salinidade mais baixa foi observada na estação mais a montante (MC-3) do Mar de Cananéia, enquanto que as estações mais a jusante (MC-2-1) apresentaram salinidades similares (Figura 42a). As salinidades nas estações da Baía de Trapandé estiveram ao redor de 30, não caracterizando assim um gradiente salino. De forma geral, ambos os setores estuarinos foram evidenciados nesse período amostral de agosto/2018 com colunas d'águas homogêneas altamente influenciadas por água marinha. Enquanto isso, a dinâmica de pH e os teores de OD apresentaram-se similares aos observados em julho/2018 (Figura 42b).

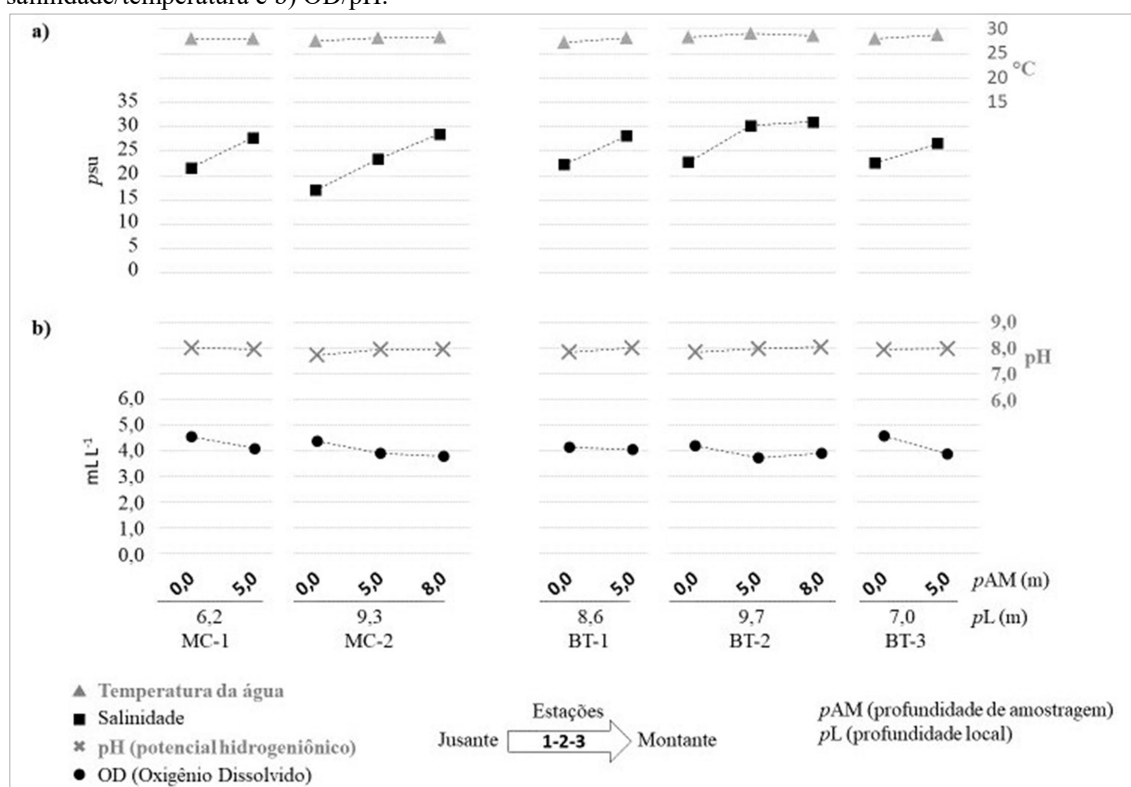
Figura 42. Físico-química espaço-temporal observada através de amostras obtidas em agosto/2018 nos setores: Mar de Cananéia (MC) e Baía de Trapandé (BT). Gráficos de dois eixos a) salinidade/temperatura e b) OD/pH.



Por outro lado, durante o verão/2019 (campanha de fevereiro), a variação de salinidade observada entre as camadas amostradas nos setores lagunares, Mar de

Cananéia e Baía de Trapandé, revelaram colunas d'água estratificadas (Figura 43a), dentro das quais o pH apresentou-se levemente inferior em águas superficiais (Figura 43b). Enquanto isso, os teores de OD estiveram mais baixos em águas de fundo. A estratificação halina observada nesse período de verão provavelmente respondeu a uma maior vazão (induzida pelos maiores índices pluviométricos) do Rio Ribeira de Iguape (via Valo Grande) que, por sua vez, aumentou a influência de água doce nos setores lagunares da secção sul. Conforme retratado por Bernardes & Miranda (2001), esses setores lagunares sofreram alterações significativas na circulação estacionária após o rompimento da barragem do Valo Grande, passando de condições bem misturadas com fraca estratificação para parcialmente misturadas com alta estratificação (sob predomínio da advecção nos processos de mistura).

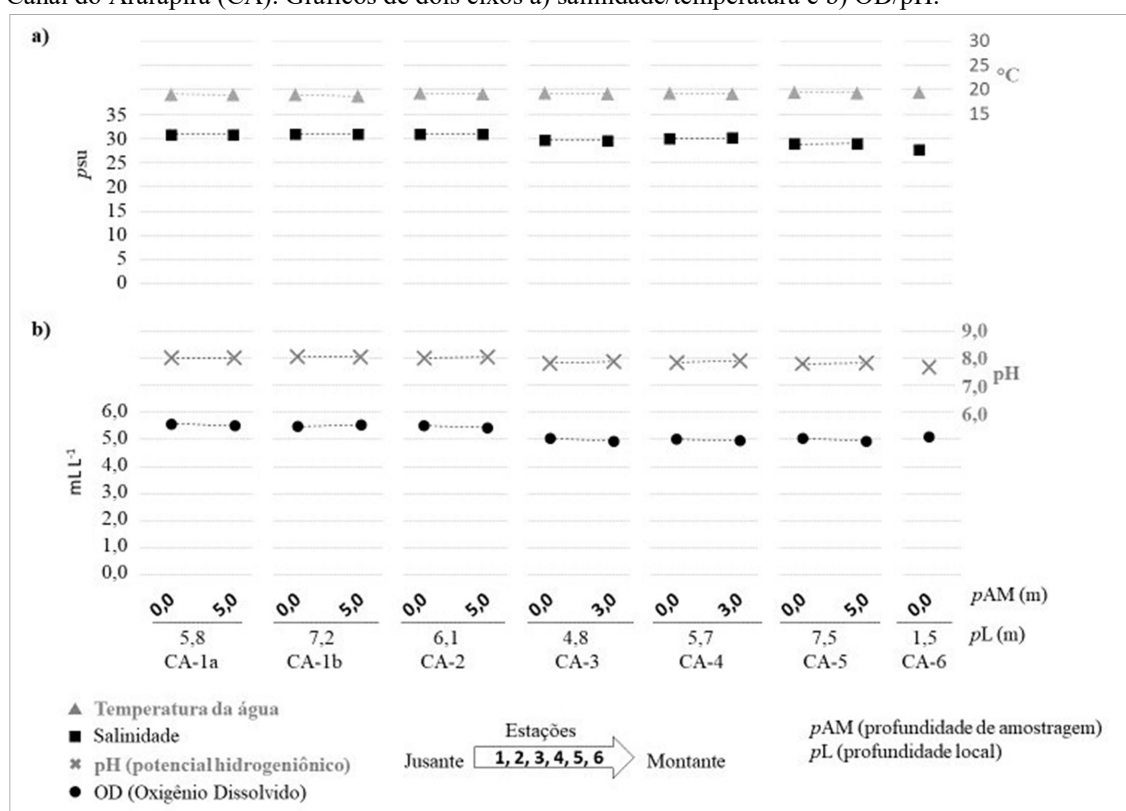
Figura 43. Físico-química espaço-temporal observada através de amostras obtidas em fevereiro/2019 nos setores: Mar de Cananéia (MC) e Baía de Trapandé (BT). Gráficos de dois eixos a) salinidade/temperatura e b) OD/pH.



O Canal do Arapira também foi evidenciado com fraca estratificação halina no período de inverno (agosto/2019) (figura 44a), e com pouca variação nos valores de pH e OD entre as camadas amostradas (Figura 44b). Conforme já apresentado no item 4.1.1, este canal estuarino tem hidrodinâmica condicionada por mais de uma conexão

com o mar adjacente. Desta forma, uma convergência de ondas de marés é estabelecida em sua área central (em torno da estação CA-4). Em síntese, as ondas de marés adentram este canal estuarino pelo Norte (via Baía de Trapandé) através da Barra de Cananéia e pelo Sul através da Barra do Ararapira. Esta assinatura hidrodinâmica, associada a períodos de estiagem, permite que tal canal estuarino desenvolva baixos gradientes salinos de montante a jusante, conforme caracterizado nesse período de inverno (agosto/2018) (Figura 44a).

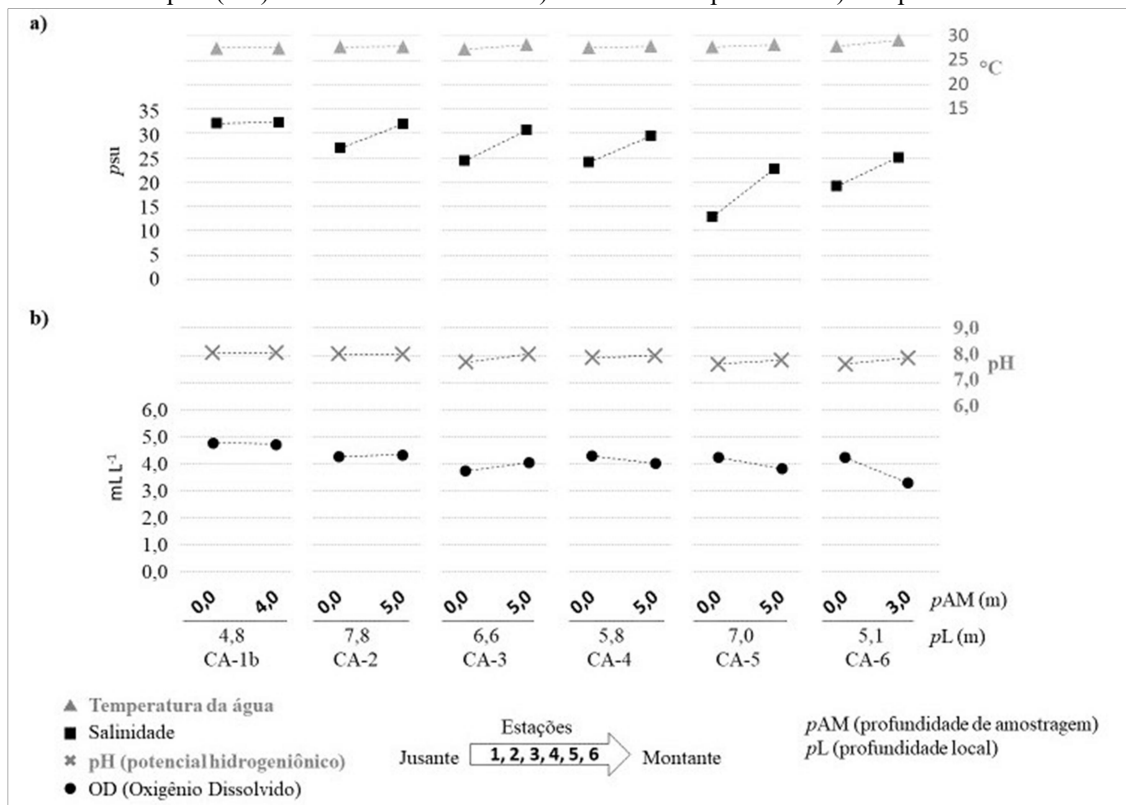
Figura 44. Físico-química espaço-temporal observada através de amostras obtidas em agosto/2018 no Canal do Ararapira (CA). Gráficos de dois eixos a) salinidade/temperatura e b) OD/pH.



Por outro lado, o maior volume de chuva registrado no mês de fevereiro/2019, principalmente nos dez dias que antecederam a amostragem de verão, condicionou um período de estratificação halina na maior parte do Canal do Ararapira, exceto na região da desembocadura (CA-1b) (Figura 45a). Conforme já introduzido no item 4.1.1, o trecho montante deste canal estuarino, principalmente aquele compreendido pelas estações CA-6-5-4-3, é cercado por complexos montanhosos (continente e Ilha do Cardoso) de onde chegam vários tributários. Tal estratificação também refletiu em pH levemente inferior em águas de superfície, enquanto que os teores de OD estiveram

inferiores em águas de fundo, sobretudo, nas estações mais a montante (CA-6-5-4) (Figura 45b).

Figura 45. Físico-química espaço-temporal observada através de amostras obtidas em fevereiro/2019 no Canal do Arapira (CA). Gráficos de dois eixos a) salinidade/temperatura e b) OD/pH.



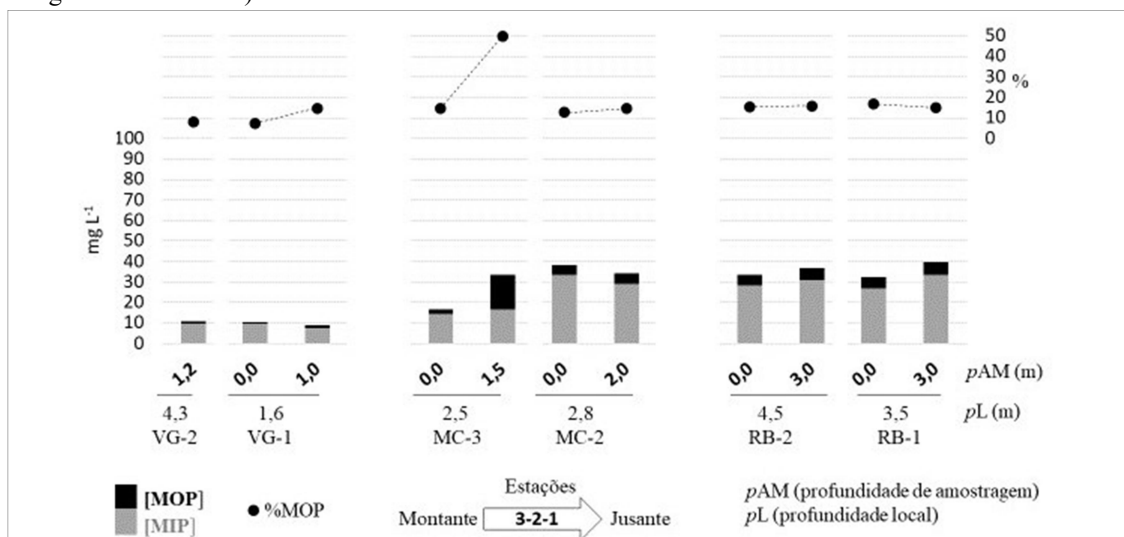
6.2.1.2 Material Particulado em Suspensão

Este item descreve a variação espacial das concentrações do material particulado em suspensão (MPS = MOP + MIP) no CELCI. Como já apresentado no item 2.2.2, processos físicos, químicos e biológicos podem promover o aumento de partículas ao longo do gradiente salino de estuários. Aqui é discutida a variação de MPS em função de processos físicos e químicos, enquanto que a influência biológica será discutida no item 6.2.1.5 com base nas concentrações de pigmentos fotossintéticos.

Sobre os setores estuarinos avaliados em julho/2018, é possível notar que o material particulado em suspensão (MPS) apresentou-se consideravelmente menos concentrado na região de influência do Valo Grande (dominada por água doce) em relação aos setores da secção sul do CELCI (Figura 46). Enquanto isso, os valores de %MOP (porcentagem de matéria orgânica no MPS) apresentaram-se ligeiramente mais elevados nos setores da secção sul (em relação aos observados no Valo Grande),

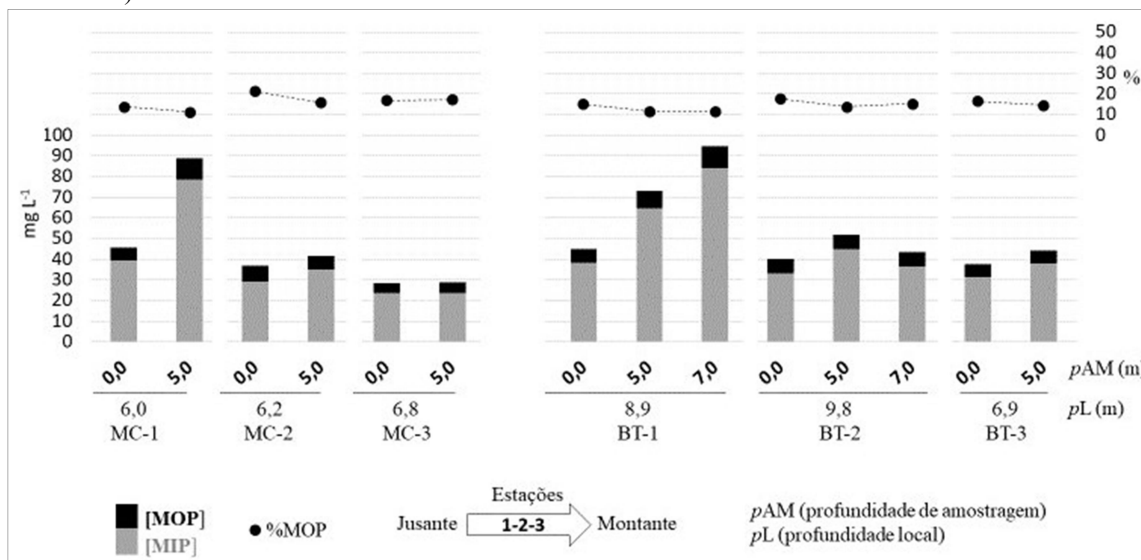
exceto na estação montante (MC-3) do Mar de Cananéia que apresentou um teor orgânico (48%) associado ao MPS bastante elevado na água de fundo (Figura 46). Conforme observado no item anterior, este local do CELCI é onde as salinidades passaram a serem maiores que 10, sugerindo assim um local de intensa mistura de água fluvial e marinha e, conseqüentemente, de promoção do processo de floculação. Este processo estuarino induzido pelo aumento da salinidade, pode também ter contribuído às concentrações de MPS observadas nas estações mais jusantes (MC-2-1). Em estuários tropicais, Thill et al. (2001) e Mari et al. (2012) observaram intensos processos de aglutinação/agregação em faixa de salinidade de 10-20.

Figura 46. Concentrações (eixo y1) de partículas ($> 0,45 \mu\text{m}$) em suspensão (MOP + MIP) e valores de %MOP (eixo y2) referentes às amostras obtidas em julho/2018 nos setores: Valo Grande (VG), Mar de Cananéia (MC) e Rio Batatais (RB). Nota: MOP (Matéria Orgânica Particulada) e MIP (Matéria Inorgânica Particulada).



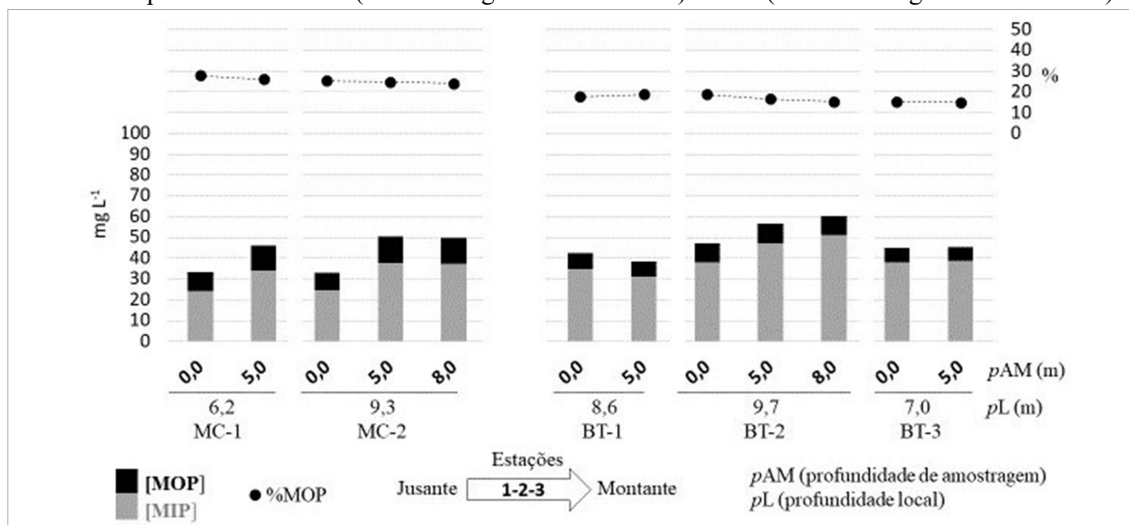
No inverno/2018 (agosto), os setores lagunares, Mar de Cananéia e Baía de Trapandé, apresentaram as maiores concentrações de MPS em suas estações jusantes (MC-1 e BT-1, respectivamente) (Figura 47). Nessas estações, o MPS esteve consideravelmente mais concentrado nas camadas de fundo, o que pode ser atribuído à ressuspensão de sedimentos (induzida pelas correntes de enchente, conforme reportado no item 6.1.1) e também ao processo de floculação. Um típico processo de floculação pode ter sido favorecido pelo aumento da salinidade durante a enchente da maré. De forma geral, os valores de %MOP estiveram dentro da faixa de 10-20%.

Figura 47. Concentrações (eixo y1) de partículas ($> 0,45 \mu\text{m}$) em suspensão (MOP + MIP) e valores de %MOP (eixo y2) referentes às amostras obtidas em agosto/2018 nos setores: Mar de Cananéia (MC) e Baía de Trapandé (BT). Nota: MOP (Matéria Orgânica Particulada) e MIP (Matéria Inorgânica Particulada).



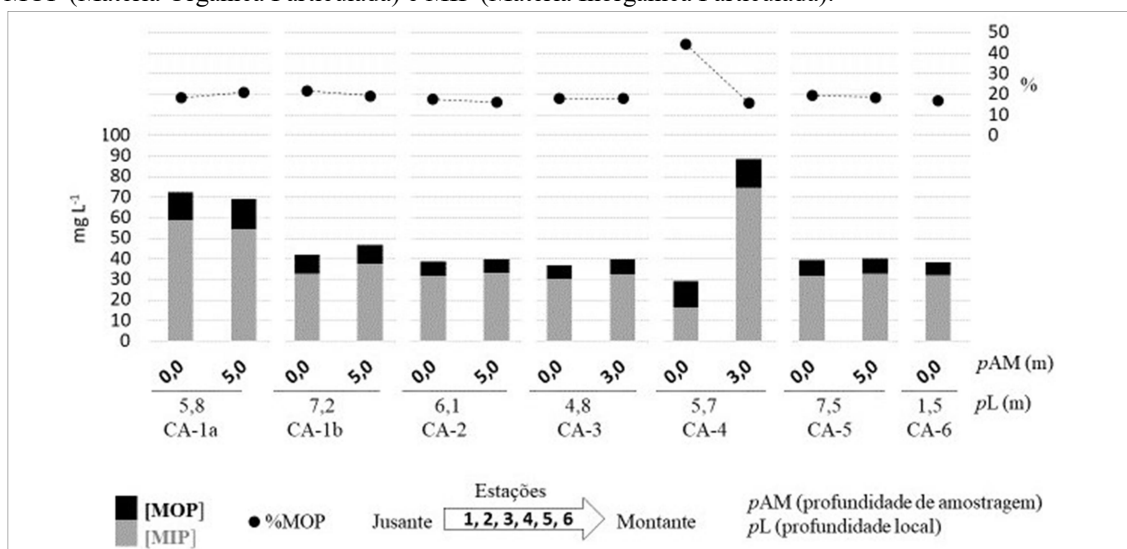
Já durante o verão/2019 (fevereiro), os setores lagunares, Mar de Cananéia e Baía de Trapandé, não apresentaram consideráveis variações do MPS entre as estações montantes e jusantes (Figura 48). Ou seja, as estações jusantes (MC-1 e BT-1) não apresentaram concentrações tão elevadas como aquelas observadas no inverno/2018. Isto sugere que a maior influência de água doce nas camadas superficiais durante o verão/2019, que refletiu nos valores mais baixos de salinidade, pode ter desfavorecido típicos processos de floculação. Deve ser lembrado que tais setores estuarinos foram amostrados logo após a estufa de baixa-mar, ou seja, ainda sob influência da drenagem continental nas camadas superficiais. Enquanto isso, as maiores concentrações de MPS nas camadas de fundo associadas aos maiores valores de salinidade, podem estar refletindo o aumento de partículas pelo processo de floculação durante a intrusão salina. O Mar de Cananéia apresentou valores de %MOP na faixa de 20-30%, enquanto que a faixa de %MOP observada na Baía de Trapandé foi de 12-20% (Figura 48).

Figura 48. Concentrações (eixo y1) de partículas ($> 0,45 \mu\text{m}$) em suspensão (MOP + MIP) e valores de %MOP (eixo y2) referentes às amostras obtidas em fevereiro/2019 nos setores: Mar de Cananéia (MC) e Baía de Trapandê. Nota: MOP (Matéria Orgânica Particulada) e MIP (Matéria Inorgânica Particulada).



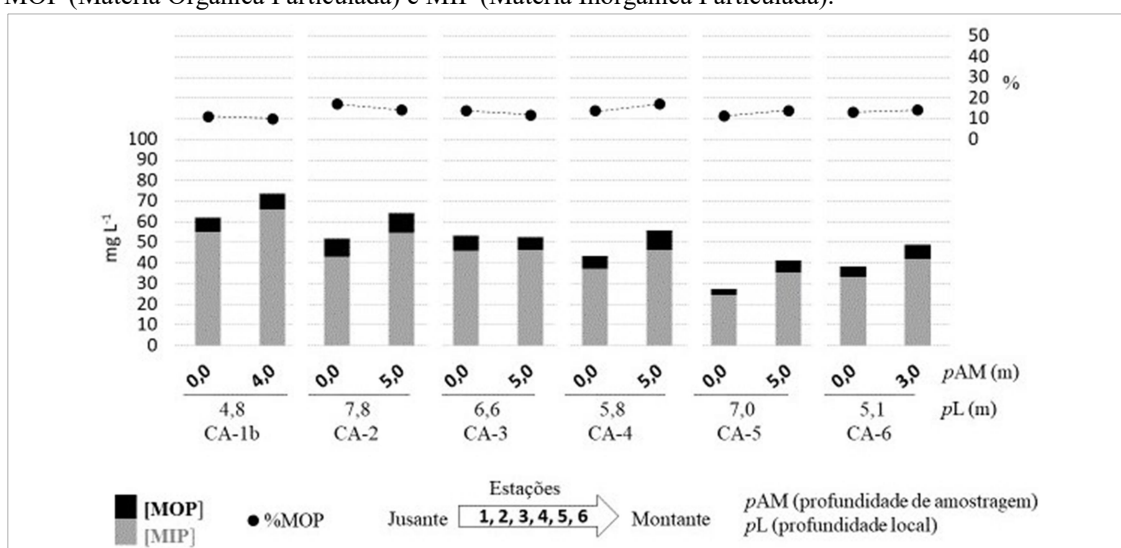
A figura 49 apresenta as concentrações do MPS observadas no Canal do Ararapira durante o inverno/2018 (agosto). Comparado a maioria das estações, a estação (CA-1a) mais a jusante, próxima à Barra do Ararapira, apresentou as mais elevadas concentrações de MPS, que pode estar respondendo aos processos morfodinâmicos desta desembocadura, uma vez que se trata de um canal de maré entre ilhas-barreiras. Dentre as estações internas (CA-2-3-4-5-6), a exceção foi observada na estação CA-4, onde o MPS ($79,5 \text{ mg L}^{-1}$) esteve bastante concentrado na camada de fundo (3,0 m). É importante ter em mente que esta estação da região central do Canal do Ararapira tem hidrodinâmica reduzida devido à proximidade do local de convergência das ondas de marés, como já reportado no item 4.1. Desta forma, a ressuspensão de sedimento promovida pela ação das correntes de maré não pode explicar essa elevada concentração de MPS. Também nesta estação, chama-se a atenção para o elevado valor de %MOP (44%) observado na camada superficial. Os discrepantes valores observados nesta estação só podem ser explicados pela biologia, uma vez que a floculação também não pareceu influenciar devido à baixa variação espacial de salinidade observada nesse período de inverno.

Figura 49. Concentrações (eixo y1) de partículas ($> 0,45 \mu\text{m}$) em suspensão (MOP + MIP) e valores de %MOP (eixo y2) referentes às amostras obtidas em agosto/2018 no Canal do Ararapira (CA). Nota: MOP (Matéria Orgânica Particulada) e MIP (Matéria Inorgânica Particulada).



No verão/2019, o Canal do Ararapira funcionava com duas desembocaduras com o mar adjacente, visto que processos erosivos romperam uma barreira arenosa em região próxima à estação CA-1b após a amostragem do inverno/2018. Durante a amostragem do verão/2019, essa nova desembocadura apresentava-se sob influência de embate de ondas (forçante física comum em sistemas de ilhas-barreiras). Desta forma, as mais elevadas concentrações de MPS observadas na estação CA-1b provavelmente tiveram influência da hidrodinâmica dessa nova desembocadura (Figura 50). Os valores de %MOP estiveram dentro da faixa de 9-20%.

Figura 50. Concentrações (eixo y1) de partículas ($> 0,45 \mu\text{m}$) em suspensão (MOP + MIP) e valores de %MOP (eixo y2) referentes às amostras obtidas em fevereiro/2019 no Canal do Ararapira (CA). Nota: MOP (Matéria Orgânica Particulada) e MIP (Matéria Inorgânica Particulada).



6.2.1.3 Nutrientes Dissolvidos e Razões Estequiométricas (Si:N:P)

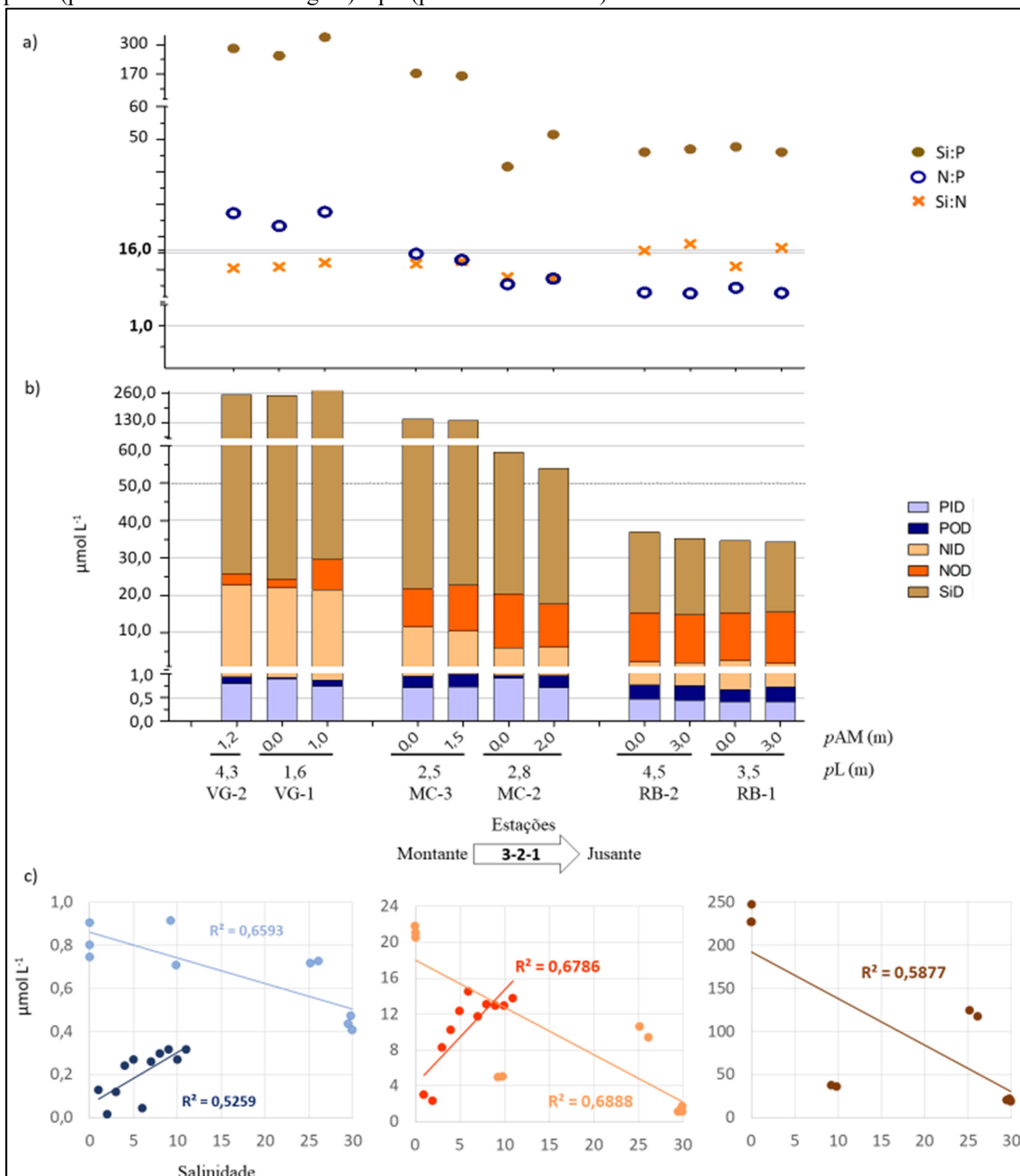
Este item apresenta em gráficos de colunas empilhadas as concentrações dos nutrientes dissolvidos, silicato (SiD), nitrogênio inorgânico (NID), nitrogênio orgânico (NOD), fósforo inorgânico (PID) e fósforo orgânico (POD) que foram encontradas na coluna d'água das estações de amostragem dos setores estuarino avaliados no CELCI. Também é apresentado razões estequiométricas Si:N:P (SiD:NID:PID) para analisar tendências de limitação e identificar grupos predominantes do fitoplâncton com base na estequiometria média (15:16:1) do fitoplâncton marinho estimada por Redfield (1958). Além disso, são apresentados coeficientes de regressão (R^2) correlacionando os nutrientes dissolvidos com a salinidade. Deve ser destacado que as faixas de concentrações estão descritas e discutidas com mais detalhes no item 6.3.3, dentro do qual se tem um comparativo entre os setores estuarinos e períodos sazonais (inverno/2018 e verão/2019).

Os três setores estuarinos (VG, MC e RB) avaliados no mês de julho do inverno/2018 apresentaram distintos níveis de nutrientes dissolvidos, que também variaram consideravelmente na ordem de importância (Figura 51). Na região de confluência do Valo Grande com o Mar Pequeno (secção norte do CELCI), a ordem de importância dos nutrientes dissolvidos foi SiD > NID > PID > POD, dentro da qual observou-se razões médias de N:P, Si:N e Si:P, respectivamente, de 26,1, 11,1 e 289,3. No geral, essas razões observadas no VG, que foram apoiadas por elevadas concentrações de nutrientes (SiD e NID), sugerem certa diversidade de espécies do fitoplâncton e ausência de limitações, apesar das relativas baixas concentrações de PID. Por sua vez, as elevadas concentrações de NID e SiD, bem como as elevadas razões Si:P sugeriram predominância de diatomáceas.

Enquanto isso, nos setores da secção sul, onde maiores áreas de manguezais estão presentes, consideradas mudanças foram observadas. No setor lagunar do Mar de Cananéia, as concentrações de NOD estiveram mais elevadas e a ordem de importância dos nutrientes dissolvidos mudou para SiD > NOD > NID > PID > POD (Figura 51b), dentro da qual observou-se razões média de N:P, Si:N e Si:P, respectivamente, de 10,1, 9,8 e 107,3. A baixa razão N:P indicou que houve uma limitação relativa por N. Por sua vez, o Rio Batatais (Gamboa) apresentou a mesma ordem de importância dos nutrientes dissolvidos (SiD > NOD > NID > PID > POD) observada no Mar de Cananéia, sendo

que as razões médias de N:P, Si:N e Si:P atingiram os valores, respectivamente, de 3,2, 15,3 e 46,7. Essa razão N:P muito abaixo daquela estimada por Redfield (16:1) corrobora com as encontradas em uma outra “gamboa” (ilha Sagar - Índia) sob condições pristinas (CHOUDHURY & BHADURY, 2015).

Figura 51. Nutrientes dissolvidos observados a partir de amostras de água obtidas na campanha de julho/2018. a) Razões (Si:N:P) em relação a estequiometria média (15:16:1) observada no fitoplâncton marinho. b) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. c) Gráficos de regressão relacionando as concentrações com a salinidade. Nota: VG (Valo Grande), MC (Mar de Cananéia), RB (Rio Batatais), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local).



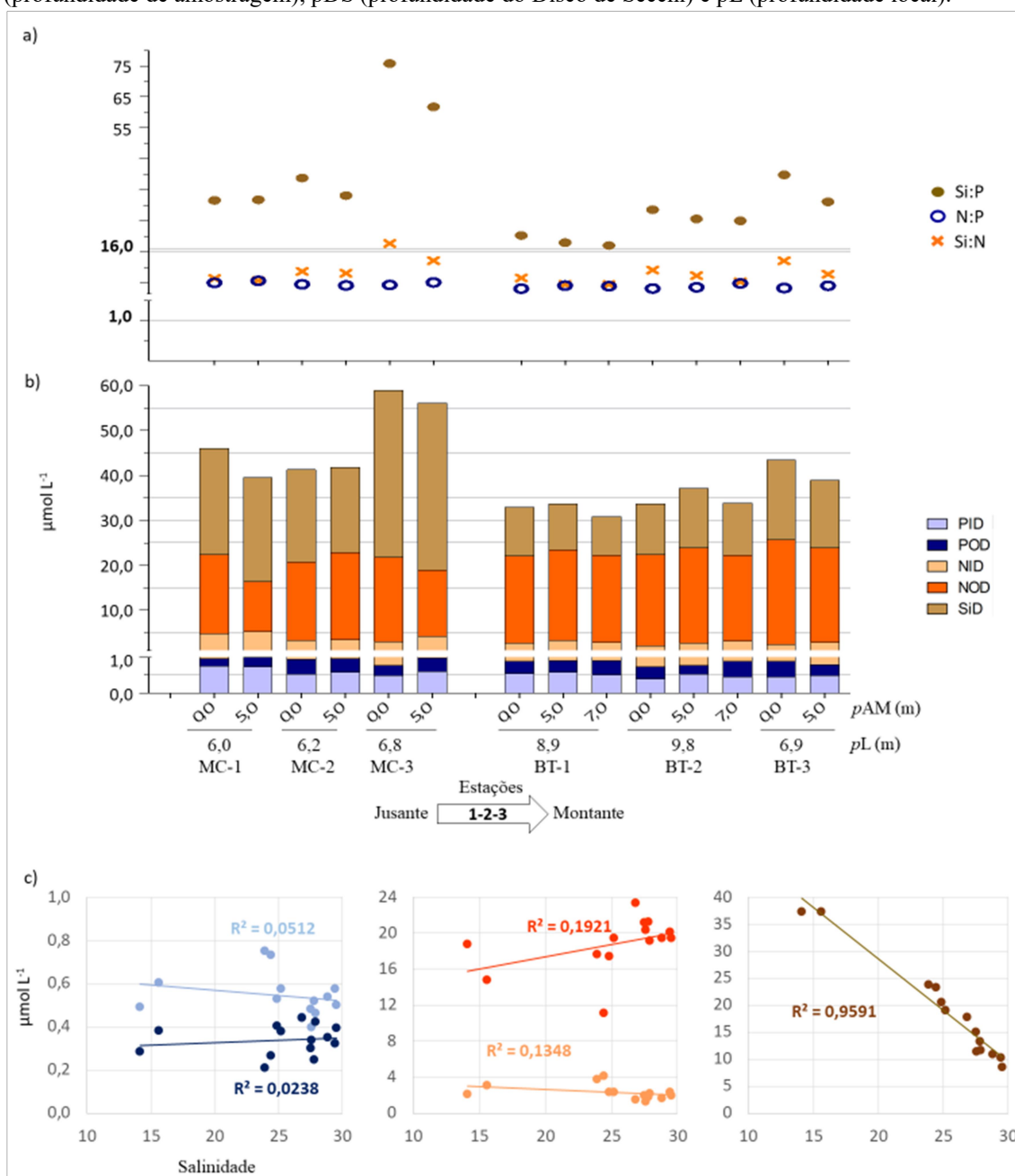
É interessante notar que, nesse período do inverno/2018 (julho), uma drástica diminuição das razões Si:N e Si:P foi observada da região mais eutrofizada (Valo Grande) para a região com tendência de limitação por N (Mar de Cananéia) (Figura 51a). Isso sugere que grandes diatomáceas siliciosas foram substituídas por espécies de tamanhos menores ao longo deste trecho estuarino (VG→MC) do CELCI. Essa mudança na predominância de diatomáceas altamente silicosas para diatomáceas de células menores (mais baixa incorporação de sílica) foi caracterizada ao longo do Rio Ganges por Yadav & Pandey (2018). Esses autores quantificaram teores de sílica biogênica no sedimento para dar suporte às interpretações das razões Si:N:P encontradas na coluna d'água.

De forma geral, os coeficientes de regressão (estabelecidos em linha decrescente) referentes a esses setores estuarinos avaliados em julho/2018 (Figura 51c) indicaram significativa (R^2 , $p < 0,01$) diluição dos nutrientes inorgânicos (SiD, NID e PID) pela água marinha em direção aos setores da secção sul, onde a maior influência marinha acontece adjacente a consideradas áreas de manguezais. Em contraste, o aumento das formas orgânicas de fósforo (POD) e nitrogênio (NOD) em águas mais salinas (linha crescente), sugere que as águas do Mar de Cananéia e Rio Batatais da secção sul do CELCI, sob influência de áreas de manguezais saudáveis (com colunas d'água de baixas concentrações de nutrientes inorgânicos e, portanto, com tendências oligotróficas), estabeleceram maiores concentrações de NOD e POD.

No Valo Grande, a representação de NOD dentro do Nitrogênio Total Dissolvido (NTD) foi de 12-28% e a de POD dentro do Fósforo Total Dissolvido (PTD) foi de 11-14%. Já nos setores da secção sul, a representação de NOD foi de 49-92%, enquanto que a representação de POD foi de 14-44%. É importante levar em consideração que a concentração média de NOD ($\approx 18 \mu\text{mol L}^{-1}$) observada nos setores da secção sul está próxima da concentração média anual ($\approx 20 \mu\text{mol L}^{-1}$) encontrada por Dittmar & Lara (2001) em uma gamboa na costa no Norte do Brasil (onde as áreas de manguezais são maiores que as do Sudeste). Os autores também relataram predominância de NOD (64,5%) em relação ao NID (35,5%).

Os setores lagunares, Mar de Cananéia e Baía de Trapandé, avaliados no inverno/2018 (agosto), apresentaram similares níveis de nutrientes dissolvidos, exceto com relação ao SiD que esteve mais elevado no Mar de Cananéia (Figura 52).

Figura 52. Nutrientes dissolvidos observados a partir de amostras de água obtidas na campanha de agosto/2018. a) Razões (Si:N:P) em relação a estequiometria média (15:16:1) observada no fitoplâncton marinho. b) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. c) Gráficos de regressão relacionando as concentrações com a salinidade. Nota: MC (Mar de Cananéia), BT (Baía de Trapandé), pAM (profundidade de amostragem), pDS (profundidade do Disco de Secchi) e pL (profundidade local).



A maior proximidade do Mar de Cananéia com o Valo Grande pode explicar suas mais elevadas concentrações de SiD (principalmente na estação mais a montante, a MC-3). Desta forma, tais setores diferiram com relação à ordem de importância dos nutrientes. O Mar de Cananéia apresentou a ordem SiD > NOD > NID > PID > POD, enquanto que a Baía de Trapandé apresentou a ordem NOD > SiD > NID > PID > POD (Figura 52b). No Mar de Cananéia, as razões N:P, Si:N e Si:P atingiram valores médios,

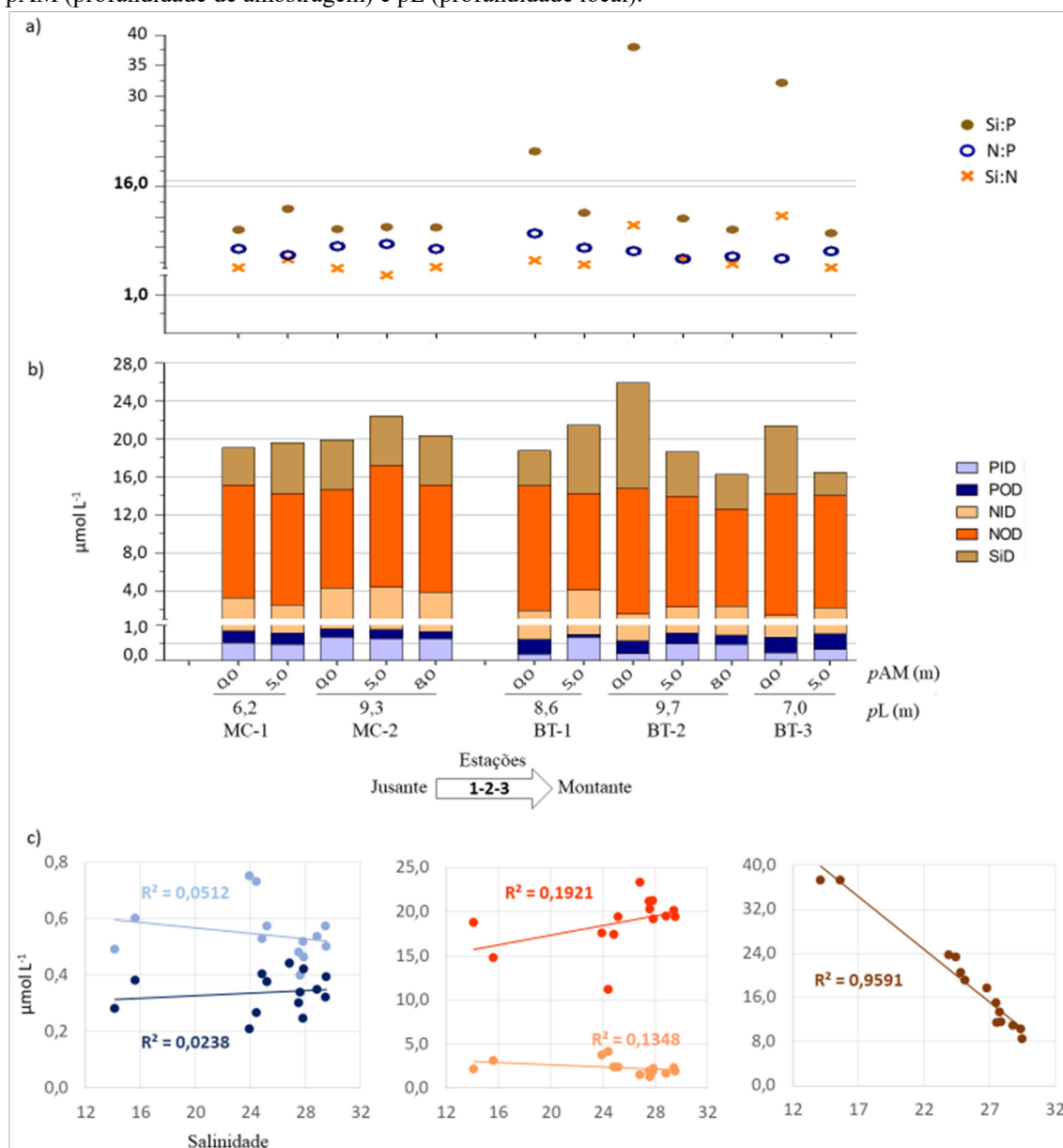
respectivamente, de 4,8, 9,7 e 45,5; enquanto que na Baía de Trapandé essas razões atingiram valores de 3,7, 7,1 e 25,6 (Figura 52a). Essas razões indicam que ambos os setores atuaram com limitação de N e possivelmente por P.

Por outro lado, chama-se a atenção às elevadas representações que atingiram as formas orgânicas do N (%NOD) e P (%POD) nesses setores lagunares no inverno/2018. No Mar de Cananéia, a representação de NOD dentro NTD foi de 73-90%, e a de POD dentro PTD foi de 22-43%. Já na Baía de Trapandé, a representação de NOD dentro do NTD foi de 89-90%, e a de POD dentro do PTD foi de 32-50%

De forma geral, os coeficientes de regressão estabelecidos entre os nutrientes dissolvidos e a salinidade nesses setores lagunares avaliados no inverno/2018 não se apresentaram significativos (Figura 52c). A exceção foi observada com o SiD (R^2 0,959; $p < 0,001$), o que refletiu o caráter traçador de aportes terrígenos que normalmente desempenha esse nutriente em estuários ao sofrer diluição (linha de regressão decrescente) pela água marinha. A respeito dos demais nutrientes (N e P), que não se correlacionaram significativamente com a salinidade, fica sugerido que a troca de águas (em função da variação da maré) com áreas de manguezais dirigiu as proporções entre as formas orgânica e inorgânicas do N (NID:NOD) e do P (PID:POD) encontradas na coluna d'água.

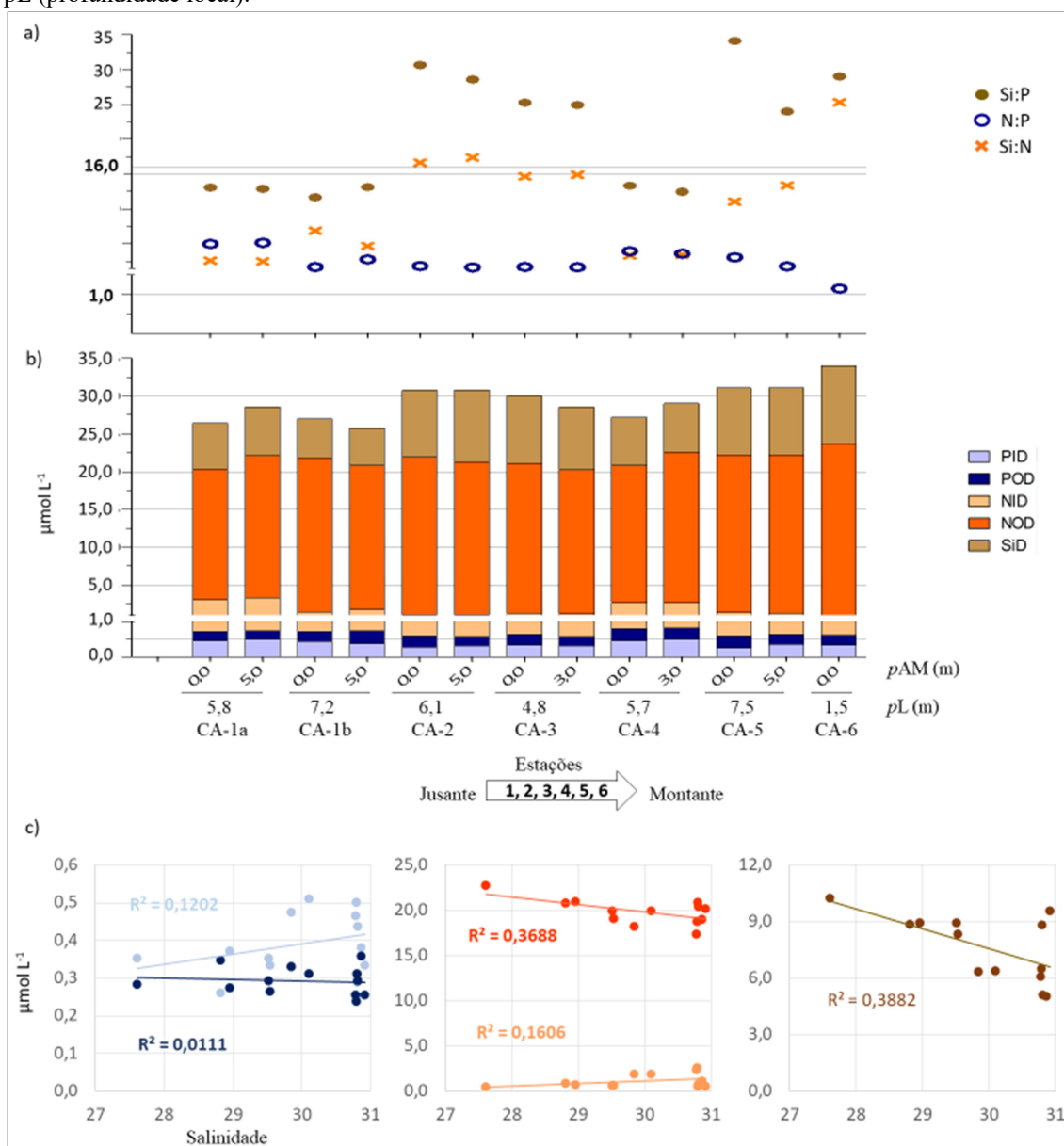
Enquanto isso, no verão/2019 (fevereiro), os mesmos setores lagunares, Mar de Cananéia e Baía de Trapandé, apresentaram níveis similares de nutrientes dissolvidos e, desta vez, com a mesma ordem de importância $NOD > SiD > NID > PID > POD$ (Figura 53). No Mar de Cananéia, as razões N:P, Si:N e Si:P atingiram valores médios, respectivamente, de 4,8, 1,9 e 8,9; enquanto que na Baía de Trapandé essas razões atingiram valores de 4,4, 4,4 e 18,1 (Figura 53a), assegurando mais uma vez condições de limitação, principalmente de N. Assim como observado no inverno/2018, os coeficientes de regressão estabelecidos no verão/2019 entre os nutrientes dissolvidos e a salinidade não se apresentaram significativos (Figura 53c). A exceção também foi observada com o SiD (R^2 0,959; $p < 0,001$). Além disso, elevadas representações das formas orgânicas do N e P também foram encontradas. No Mar de Cananéia, a representação de NOD dentro NTD foi de 75-87%, e a de POD dentro PTD foi de 24-41%. Já na Baía de Trapandé, a representação de NOD dentro do NTD foi de 76-95%, e a de POD dentro do PTD foi de 37-70%.

Figura 53. Nutrientes dissolvidos observados a partir de amostras de água obtidas na campanha de fevereiro/2019. a) Razões (Si:N:P) em relação a estequiometria média (15:16:1) observada no fitoplâncton marinho. b) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. c) Gráficos de regressão relacionando as concentrações com a salinidade. Nota: MC (Mar de Cananéia), BT (Baía de Trapandé), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local).



Os nutrientes dissolvidos observados no Canal do Arapira no inverno/2018 (agosto) apresentaram a seguinte ordem de importância: NOD > SiD > NID > PID > POD (Figura 54). De forma geral, as mais baixas razões Si:N:P foram observadas nas estações (CA-1a e CA-1b) próximas às desembocaduras (Figura 54a). A faixa de variação das razões N:P foi de 1,1-5,1, das razões Si:N foi de 2,5-25,2, e a das razões Si:P foi de 11,7-34,1. A limitação de N pôde ser indicada pela baixa razão N:P, enquanto que as baixas razões Si:N e Si:P sugeriram ausência de grandes diatomáceas.

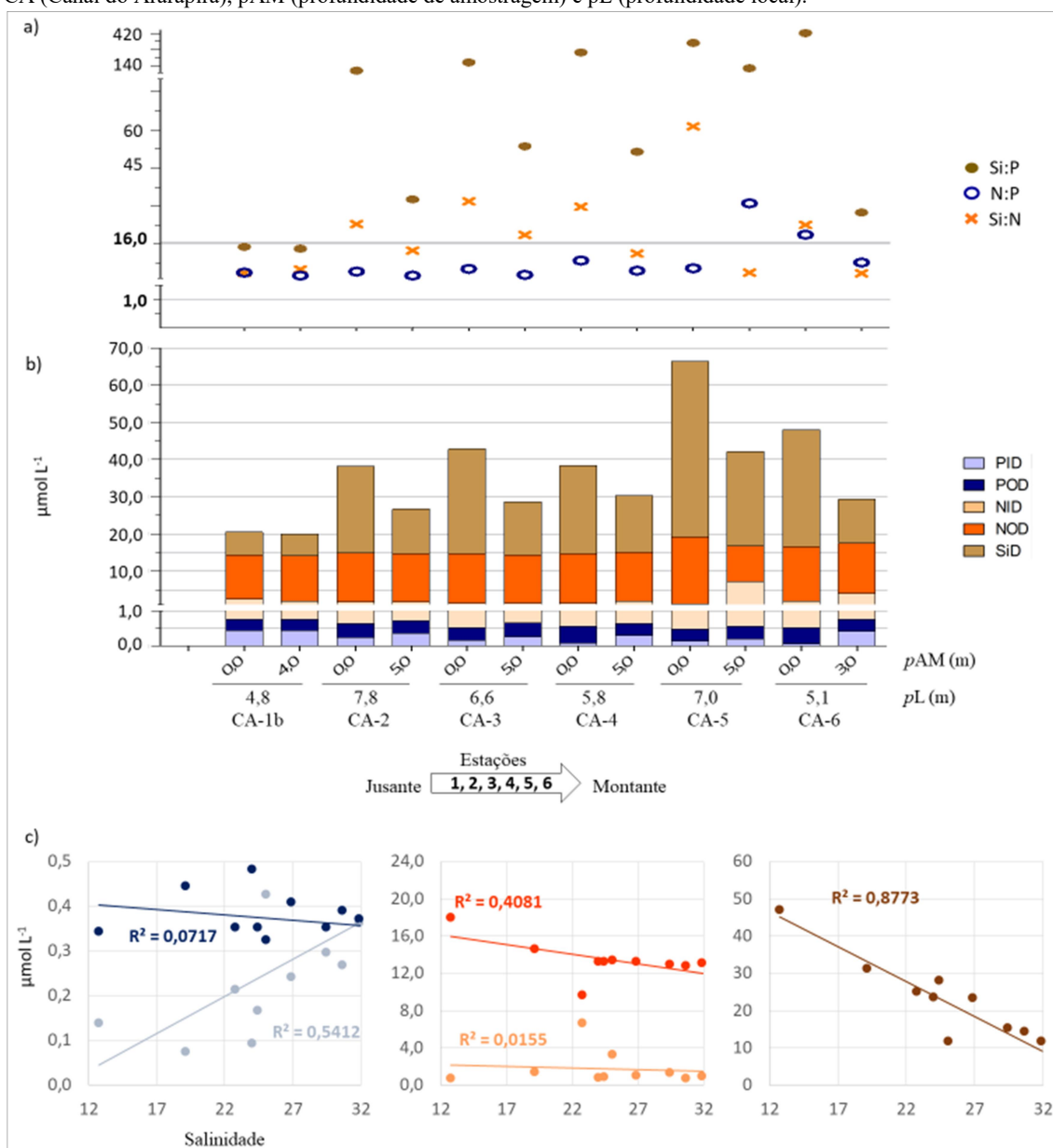
Figura 54. Nutrientes dissolvidos observados a partir de amostras de água obtidas na campanha de agosto/2018. a) Razões (Si:N:P) em relação a estequiometria média (15:16:1) observada no fitoplâncton marinho. b) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. c) Gráficos de regressão relacionando as concentrações com a salinidade. Nota: CA (Canal de Ararapira), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local).



Devido à baixa variação espacial de salinidade observada no inverno/2018, os coeficientes de regressão envolvendo os nutrientes e a salinidade não se apresentaram significativos (Figura 54c). Neste canal estuarino, o NOD teve representação de 88-98% dentro NTD, enquanto que o POD obteve representação de 32-57% dentro do PTD, evidenciando assim a influência de ecossistemas manguezais saudáveis (em condições pristinas) sobre as propriedades biogeoquímicas da coluna d'água deste canal estuarino.

Por sua vez, os nutrientes dissolvidos observados no Canal do Ararapira no verão/2019 (fevereiro) apresentaram a seguinte ordem de importância: NOD > SiD > NID > POD > PID (Figura 55).

Figura 55. Nutrientes dissolvidos observados a partir de amostras de água obtidas na campanha de fevereiro/2019. a) Razões (Si:N:P) em relação a estequiometria média (15:16:1) observada no fitoplâncton marinho. b) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. c) Gráficos de regressão relacionando as concentrações com a salinidade. Nota: CA (Canal do Ararapira), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local).



Assim como observado no inverno/2018, as mais baixas razões Si:N:P foram observadas na estação (CA-1b) próxima à desembocadura (Figura 55a). A faixa de variação das razões N:P foi de 2,9-31,1, das razões Si:N foi de 3,5-61,4, e a das razões Si:P foi de 13,2-422,7. Tais razões evidenciam uma diversificada comunidade

fitoplanctônica, porém com uma relativa baixa presença de grandes células devido às baixas concentrações de nutrientes inorgânicos.

Ao contrário do observado no inverno/2018, a mais elevada variação de salinidade (dirigida pelos maiores índices pluviométricos) observada no verão/2019 ao longo do Canal do Ararapira proporcionou significativos coeficientes de regressão envolvendo os nutrientes e a salinidade (Figura 55c). Além do SiD (R^2 0,877; $p < 0,001$), o NOD (R^2 0,408; $p < 0,01$) obteve uma considerada diluição pela água marinha. Apesar disso, o NOD manteve elevada representação (60-96%) dentro NTD, enquanto que o POD obteve representação de 43-86%.

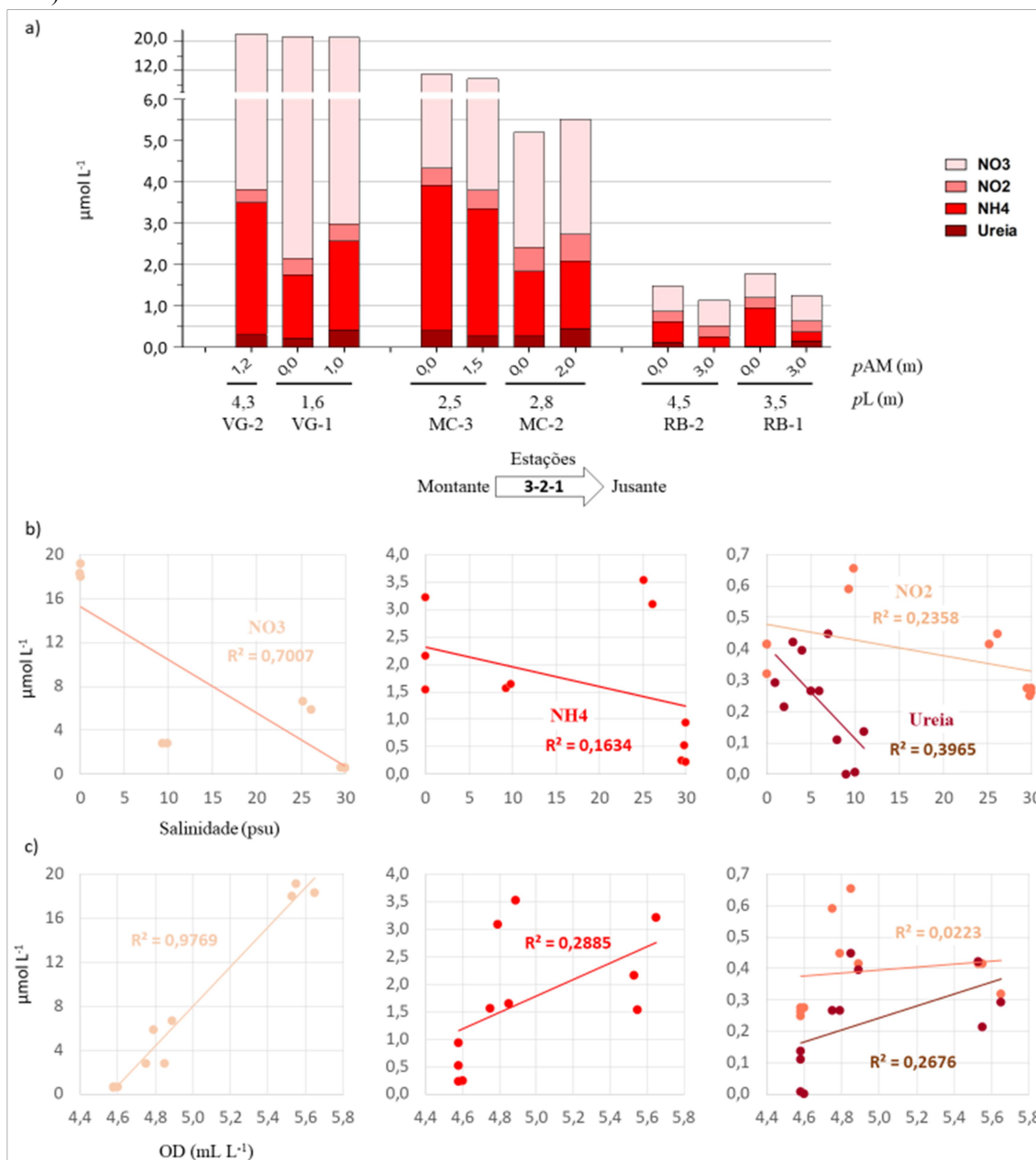
6.2.1.4 Formas nitrogenadas (Nitrato, Nitrito, N-amoniacal e Ureia)

Este item apresenta em gráficos de colunas empilhadas a ordem de importância das formas de nitrogênio dissolvido, nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), N-amoniacal ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$) e ureia (NH_2CONH_2) que foram encontradas na coluna d'água das estações de amostragem de cada setor estuarino avaliados no CELCI. Como o amônio (NH_4^+) é a forma prevalecente do N-amoniacal em $\text{pH} < 9$, este item trata o N-amoniacal como NH_4^+ . Além disso, são apresentados coeficientes de regressão (R^2) correlacionando tais formas nitrogenadas com a salinidade e o oxigênio dissolvido. Deve ser destacado que as faixas de concentrações estão descritas e discutidas com mais detalhes no item 6.3.4, dentro do qual se tem um comparativo entre os setores estuarinos e períodos sazonais (inverno/2018 e verão/2019).

Os três setores estuarinos (VG, MC e RB) avaliados no mês de julho do inverno/2018 apresentaram distintos níveis das formas nitrogenadas (Figura 56). Na região de confluência do Valo Grande (VG) com o Mar Pequeno (secção norte do CELCI), a ordem de importância das formas nitrogenadas foi $\text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_2^- > \text{ureia}$. Já nos setores da secção sul, as concentrações de NO_3^- estiveram consideravelmente mais baixas. Na estação (MC-3) mais a montante do Mar de Cananéia, o NH_4^+ passou a ser a forma nitrogenada mais importante ($\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{ureia}$), enquanto que na estação (MC-2) mais a jusante o NO_3^- voltou a ser a forma mais importante ($\text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_2^- > \text{ureia}$). Por fim, a região da desembocadura do Rio Batatais (RB), que está conectada com a zona inferior da Baía de Trapandé, apresentou os mais baixos níveis de nitrogênio dissolvido, revelando

concentrações de NO_3^- e NH_4^+ consideravelmente inferiores as observadas nos outros dois setores, porém mantendo predominância de NO_3^- ($\text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_2^- > \text{ureia}$) (Figura 56a).

Figura 56. Formas do nitrogênio dissolvido determinadas a partir de amostras de água obtidas na campanha de julho/2018. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) salinidade e c) oxigênio dissolvido (OD). Nota: VG (Valo Grande), MC (Mar de Cananéia), RB (Rio Batatais), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local).



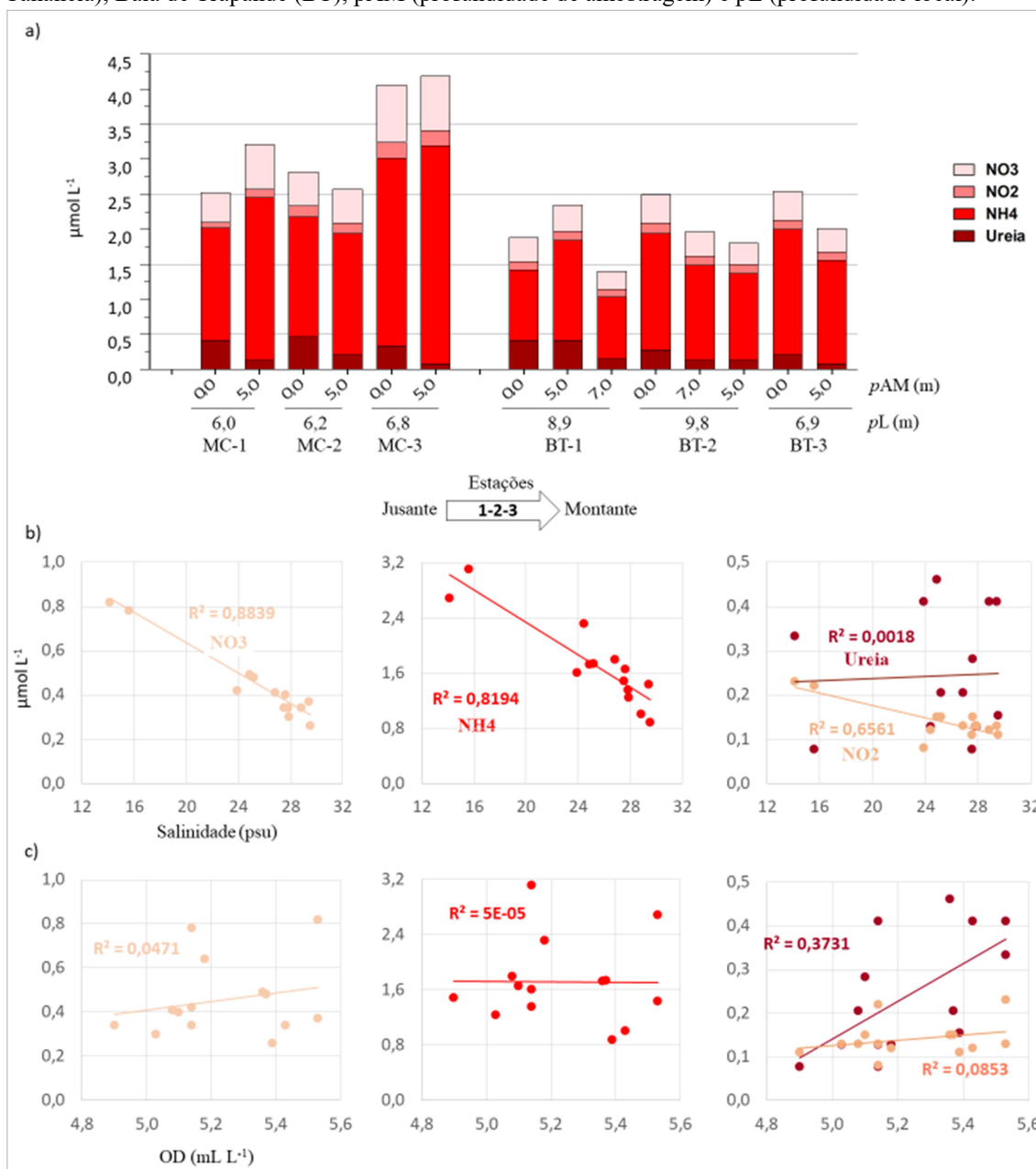
Os coeficientes de regressão envolvendo as formas nitrogenadas e as salinidades indicaram que as quatro formas foram diluídas pela água marinha do Valo

Grande para os setores da secção sul, principalmente com relação ao NO_3^- (R^2 0,700; $p < 0,001$) e a ureia (R^2 0,396; $p < 0,01$) (Figura 56b). Enquanto isso, os coeficientes de regressão envolvendo as formas nitrogenadas e o oxigênio dissolvido (OD) (Figura 56c) indicaram que os relativos elevados teores de OD contribuíram, em certo nível, para as composições das formas nitrogenadas encontradas nesses três setores, principalmente nos locais que apresentaram predominância de NO_3^- . O Valo Grande apresentou os maiores níveis de OD ($5,5 \text{ mL L}^{-1}$), o que pode ter contribuído para predominância de NO_3^- .

Os setores lagunares, Mar de Cananéia (MC) e Baía de Trapandé (BT), avaliados no inverno/2018 (agosto), apresentaram predominância de NH_4^+ ($\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{ureia} > \text{NO}_2^-$) (Figura 57a). Comparado com os dados obtidos na primeira campanha deste inverno (julho), é importante notar que a ureia esteve ligeiramente mais concentrada nesse mês de agosto, superando os níveis de NO_2^- , principalmente nas estações de maior influência marinha (MC-1 e BT-1). No geral, as formas nitrogenadas estiveram mais concentradas no MC do que na BT, principalmente com relação ao NH_4^+ e NO_3^- .

Mais uma vez, chama-se a atenção para as maiores concentrações observadas a montante (MC-3) do Mar de Cananéia em relação as observadas nas estações mais a jusante (MC-2-1). Enquanto isso, a Baía de Trapandé não apresentou diferenças consideráveis entre montante e jusante, porém, verticalmente, foi observado concentrações mais elevadas na camada superficial das estações mais internas (BT-2-3) (Figura 57a).

Figura 57. Formas do nitrogênio dissolvido determinadas a partir de amostras de água obtidas na campanha de agosto/2018. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) salinidade e c) oxigênio dissolvido (OD). Nota: MC (Mar de Cananéia), Baía de Trapandé (BT), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local).

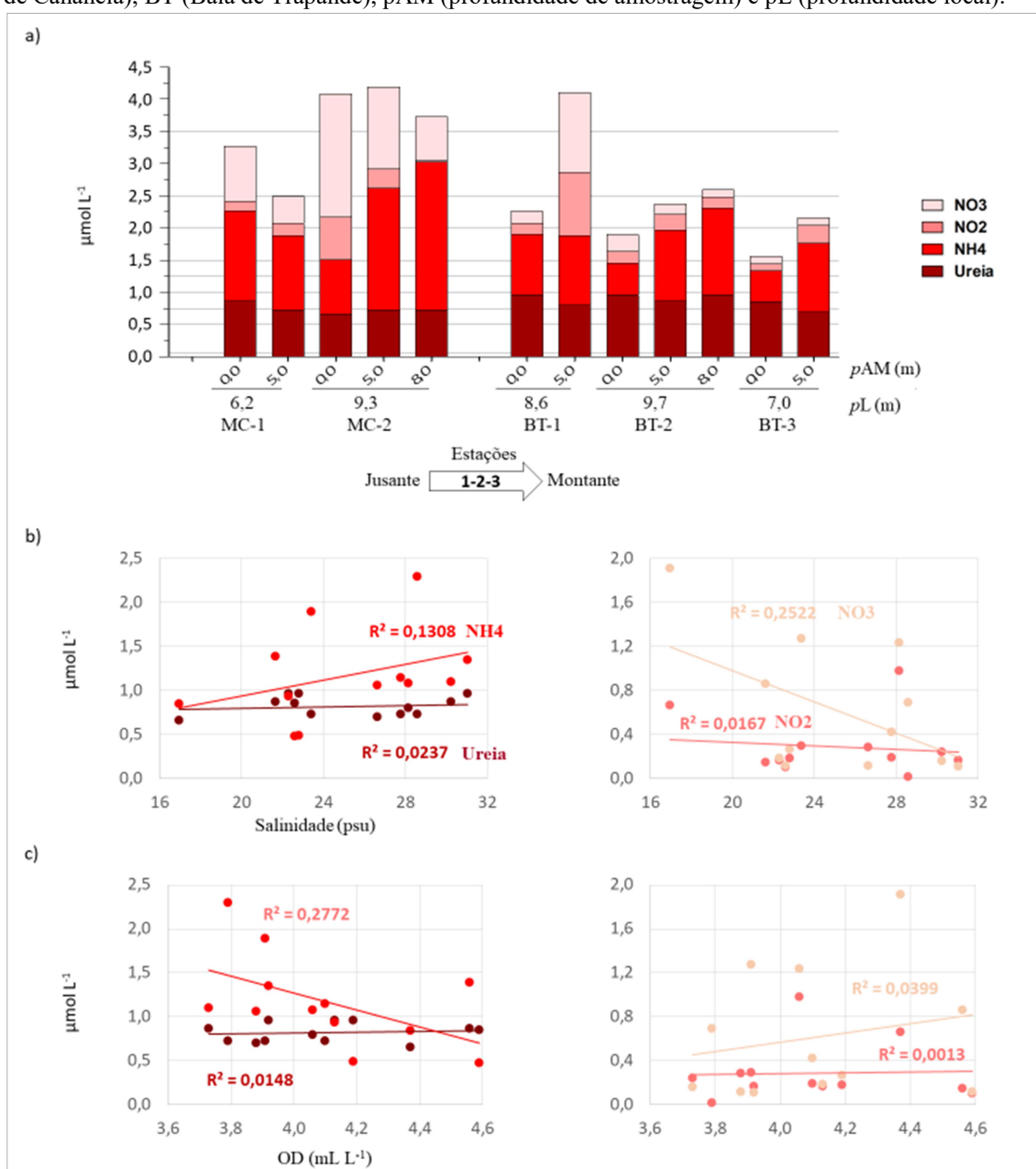


Os coeficientes de regressão envolvendo as formas nitrogenadas e as salinidades indicaram que as formas inorgânicas (NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^-) foram diluídas pela água marinha, enquanto que a ureia ganhou importância em águas mais salinas (Figura 57b), refletindo assim as concentrações mais elevadas encontradas nas estações mais a jusante. Neste período de amostragem, as formas inorgânicas não correlacionaram significativamente com OD, enquanto que a ureia teve maior

importância na presença de teores de OD mais elevados, como sugere o R^2 0,373 (ureia/OD) (Figura 57c).

Os setores lagunares, Mar de Cananéia (MC) e Baía de Trapandé (BT), avaliados no verão/2019 (fevereiro), diferiram-se nas composições das formas nitrogenadas (Figura 58).

Figura 58. Formas do nitrogênio dissolvido determinadas a partir de amostras de água obtidas na campanha de fevereiro/2019. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) salinidade e c) oxigênio dissolvido (OD). Nota: MC (Mar de Cananéia), BT (Baía de Trapandé), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local).



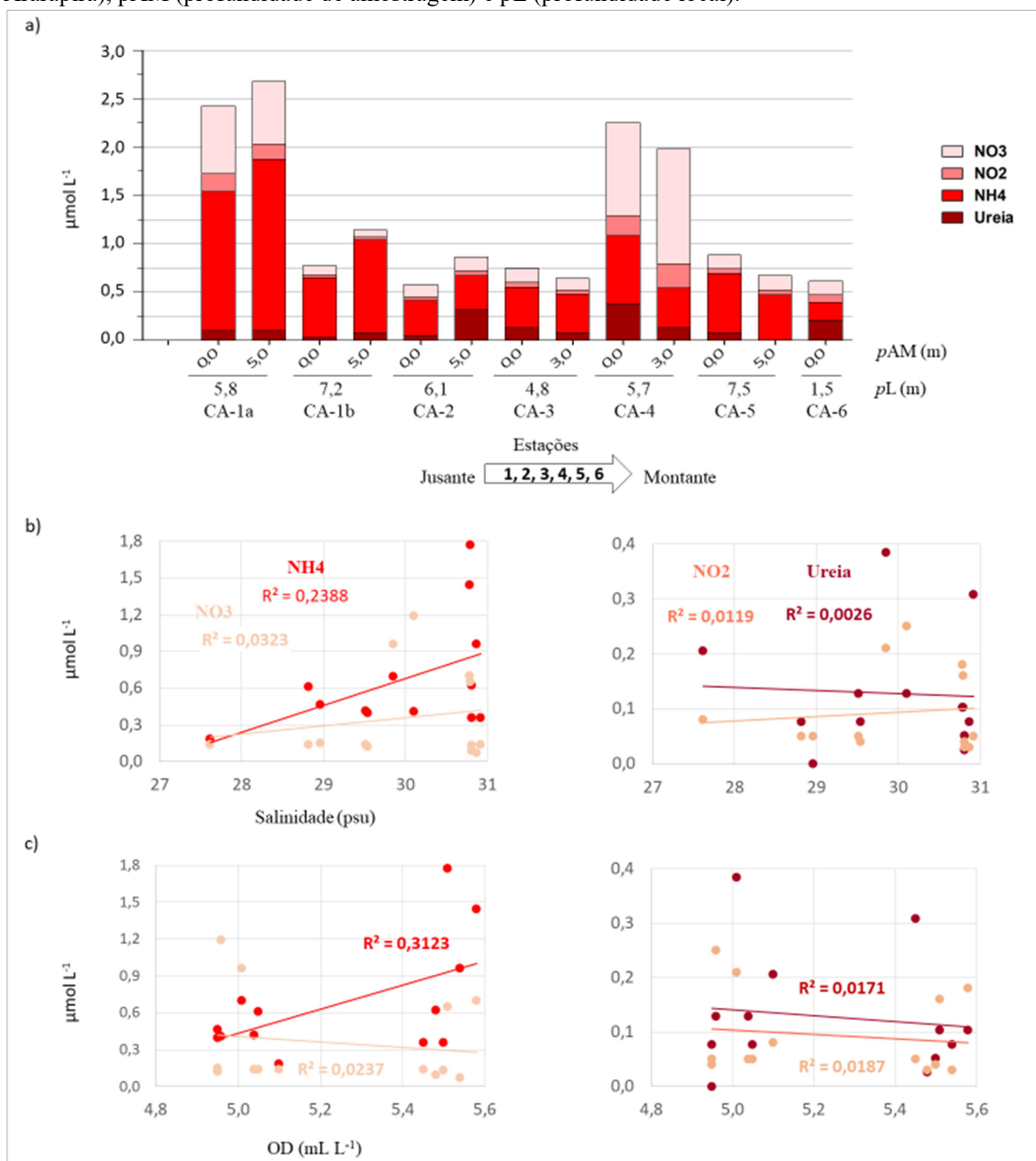
Por um lado, o Mar de Cananéia apresentou predominância de NH_4^+ seguido de NO_3^- ($\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{ureia} > \text{NO}_2^-$) na maioria das estações, com exceção na superfície da estação MC-2 onde o NO_3^- predominou (Figura 58a). Por outro lado, a Baía de Trapandé apresentou predominância de NH_4^+ seguida de ureia ($\text{NH}_4^+ > \text{ureia} > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^-$) na maioria das estações, com exceção na camada de 5m da estação BT-1 que apresentou o NO_3^- como a segunda forma mais concentrada.

De forma geral, a remoção em função da diluição pela água marinha pareceu ter sido mais baixa nesse período do verão/2019 nesses setores lagunares, uma vez que os coeficientes de regressão envolvendo as formas nitrogenadas e a salinidade não se apresentaram significativos, com exceção ao de NO_3^- (R^2 0,252; $p < 0,1$) (Figura 58b). Por sua vez, apenas o NH_4^+ correlacionou-se significativamente com OD (Figura 58c). Neste caso, o nível aumentado de NH_4^+ sob teores de OD mais baixos pode estar indicando processos de oxidação do nitrogênio. Além disso, dada as consideráveis concentrações de ureia, fica evidenciado certa contribuição de entrada de NH_4^+ via hidrólise da ureia.

Enquanto isso, as concentrações das formas nitrogenadas observadas no Canal do Ararapira no inverno/2018 (agosto) variaram consideravelmente entre as estações (Figura 59a). Nas estações (CA-1a e CA-1b) mais a jusante, a predominância foi de NH_4^+ ($\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{ureia}$). Na estação (CA-4) da área central deste canal estuarino, a predominância foi de NO_3^- , sendo que na camada superficial a ureia superou o NO_2^- ($\text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_2^- > \text{ureia}$), e na camada de 3,0m o NO_2^- superou a ureia ($\text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_2^- > \text{ureia}$). Nas demais estações, as concentrações estiveram mais baixas sob predominância de NH_4^+ ($\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{ureia} > \text{NO}_2^-$) (Figura 59a).

Neste canal estuarino, a diluição pela água marinha demonstrou ter sido baixa para essas formas nitrogenadas nesse período do inverno/2018, uma vez que os coeficientes de regressão não se apresentaram significativos com a salinidade em linha decrescente (Figura 59). Em contraste, as mais elevadas concentrações de NH_4^+ observadas nas estações mais a jusante (de maior influência marinha) refletiram no significativo R^2 0,238 ($p < 0,1$) em linha crescente (Figura 59b). Enquanto isso, as mais elevadas concentrações de NH_4^+ observadas nas estações mais a jusante (de maiores teores de OD) refletiram no significativo R^2 0,312 ($p < 0,1$) em linha crescente com o OD (Figura 59c).

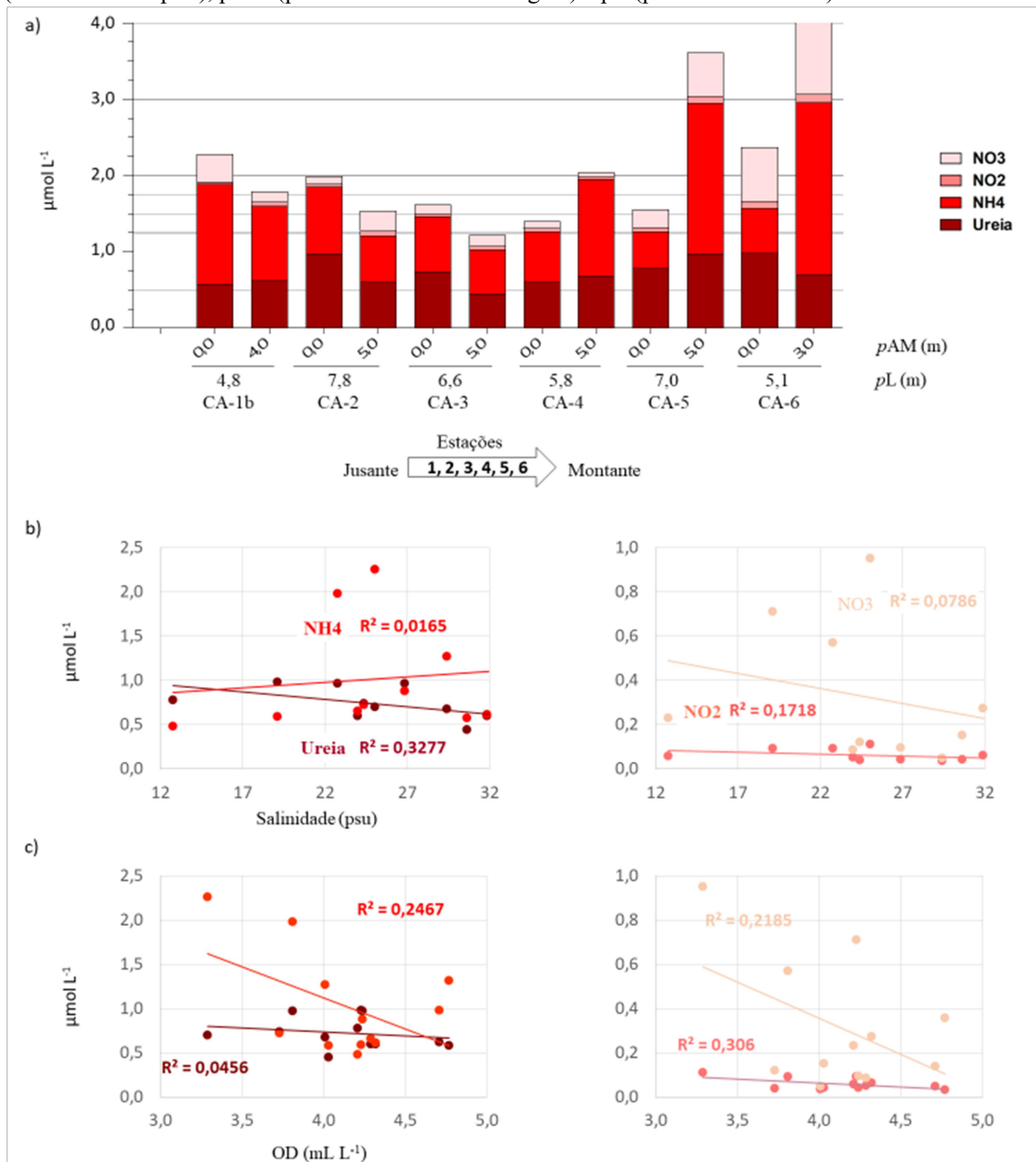
Figura 59. Formas do nitrogênio dissolvido determinadas a partir de amostras de água obtidas na campanha de agosto/2018. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) salinidade e c) oxigênio dissolvido (OD). Nota: CA (Canal do Ararapira), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local).



Por fim, as formas nitrogenadas observadas no verão/2019 (fevereiro) são apresentadas na figura 60. Neste período de verão, parte das estações do Canal do Ararapira apresentou predominância de NH_4^+ ($\text{NH}_4^+ > \text{ureia} > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^-$), enquanto que outra parte apresentou predominância de ureia ($\text{ureia} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^-$) (Figura 60a). No geral, as formas nitrogenadas mais oxidadas (NO_3^- e NO_2^-) apresentaram-se menos concentradas. Os coeficientes de regressão envolvendo as formas nitrogenadas e a salinidade não se apresentaram significativos (Figura 60b).

Enquanto isso, o NH_4^+ (R^2 0,246; $p < 0,1$) e o NO_3^- (R^2 0,218; $p < 0,1$) apresentaram-se de forma significativa em linha decrescente com o OD (Figura 60c).

Figura 60. Formas do nitrogênio dissolvido determinadas a partir de amostras de água obtidas na campanha de fevereiro/2019. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) salinidade e c) oxigênio dissolvido (OD). Nota: CA (Canal do Ararapira), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local).

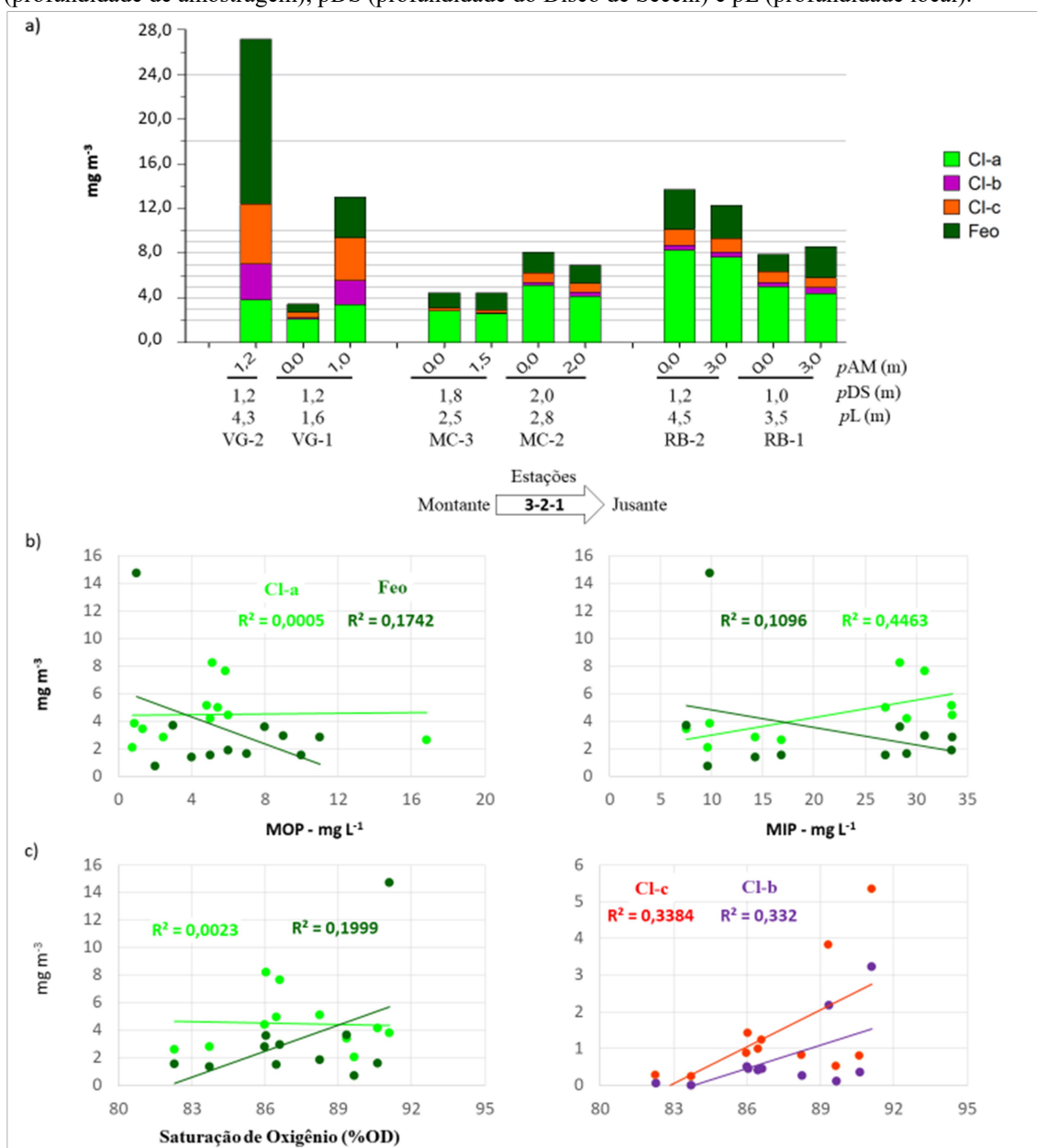


6.2.1.5 Pigmentos Fotossintéticos

Este item apresenta em gráficos de colunas empilhadas as concentrações dos pigmentos fotossintéticos, clorofila-a (Cl-a), clorofila-b (Cl-b), clorofila-c (Cl-c) e feopigmentos (Feo) que foram encontradas na coluna d'água das estações de amostragem dos setores estuarinos avaliados no CELCI. Também são apresentados coeficientes de regressão (R²) correlacionando Cl-a e Feo com o material em suspensão (considerando partículas orgânicas - MOP e inorgânicas - MIP) e a saturação de oxigênio dissolvido (%OD), enquanto que os pigmentos acessórios, Cl-b e Cl-c, foram correlacionados somente com a %OD. Deve ser destacado que as faixas de concentrações estão descritas e discutidas com mais detalhes no item 6.3.5, dentro do qual se tem um comparativo entre os setores estuarinos e períodos sazonais (inverno/2018 e verão/2019).

Os dados obtidos em julho (inverno/2018) no CELCI revelaram elevada variação nas concentrações e na composição dos pigmentos fotossintéticos entre a secção norte (Valo Grande) e a secção sul (Mar de Cananéia e Rio Batatais), conforme mostrado na figura 61a. Na região de confluência do Valo Grande (VG) com o Mar Pequeno, a ordem de importância dos pigmentos fotossintéticos foi Feo > Cl-c > Cl-a > Cl-b; enquanto que nos setores da secção sul a ordem foi Cl-a > Feo > Cl-c > Cl-b. Essas diferenças podem estar relacionadas a distintas comunidades fitoplanctônicas e/ou condições de estresses ao fitoplâncton. Neste caso, deve ser lembrado que o período de amostragem no VG esteve sob níveis de radiação solar consideravelmente mais baixo (quase nulos) aos níveis observados durante o período de amostragem nos setores da secção sul (MC e RB) (item 6.1.1.2; Figura 31), o que pode ter contribuído às diferenças de pigmentos acessórios (Cl-c e Cl-b).

Figura 61. Pigmentos fotossintéticos determinados a partir de amostras de água obtidas na campanha de julho/2018. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) matéria orgânica (MOP) e inorgânica (MIP) particulada e c) saturação do oxigênio dissolvido (%OD). Nota: VG (Valo Grande), MC (Mar de Cananéia), RB (Rio Batatais), pAM (profundidade de amostragem), pDS (profundidade do Disco de Secchi) e pL (profundidade local).



Como já discutido no item 6.2.1.3, os níveis de nutrientes e as razões Si:N:P observados nesse período de inverno (julho/2018) não reproduziram condições de limitação às diatomáceas. Enquanto isso, a biomassa fitoplanctônica esteve mais elevada nas estações de maior influência marinha da secção sul do CELCI, com destaque para as elevadas concentrações de Cl-a observadas nas estações, MC-1 (5,13 mg m⁻³) e RB-2 (8,24 mg m⁻³) (Figura 61a). Além disso, é importante recordar que o MPS (MOP + MIP) também esteve mais concentrado nas estações dos setores da secção

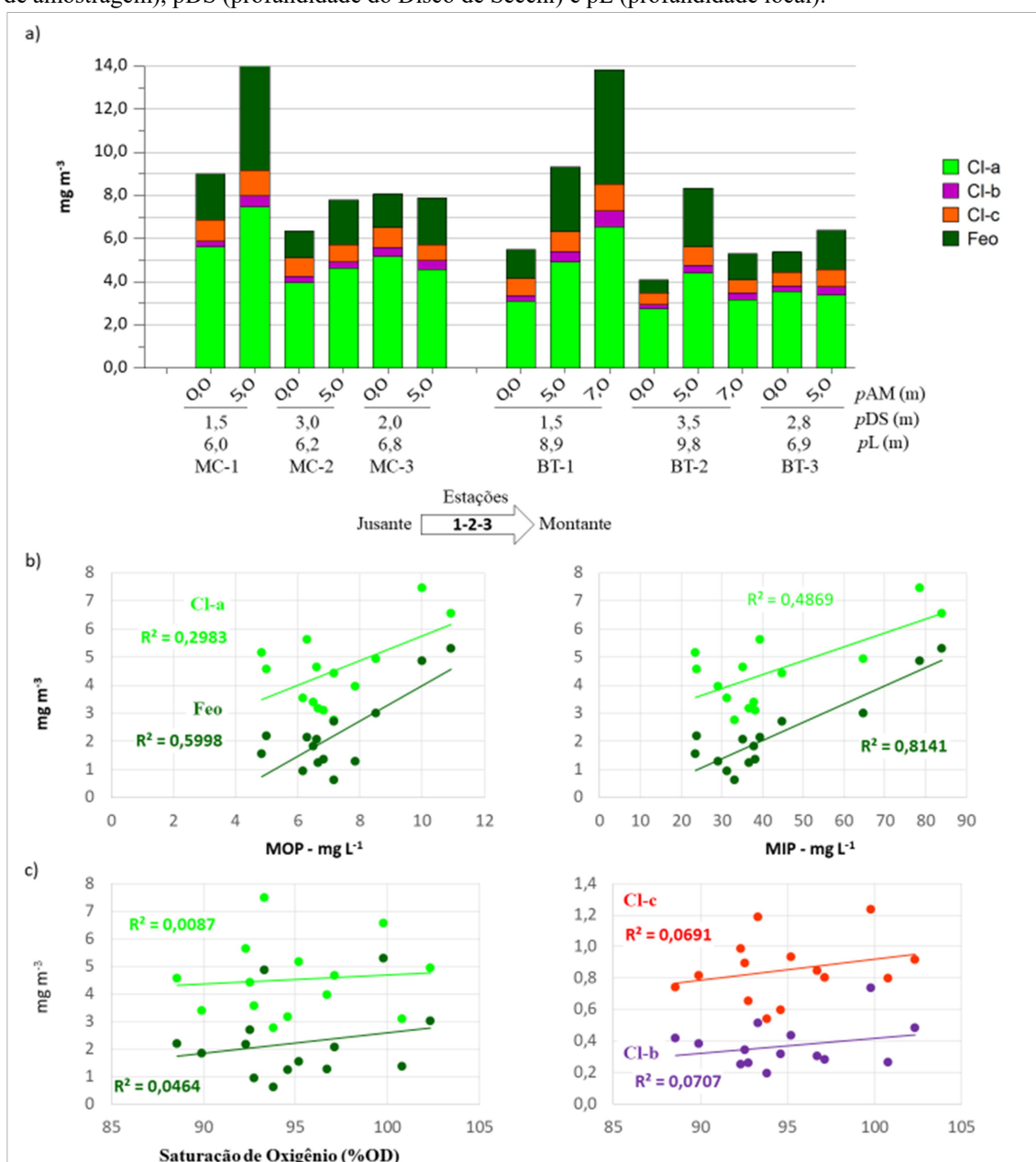
sul (como já apresentado no item 6.2.1.2). Apesar disso, os coeficientes de regressão (Figura 61b) estabelecidos entre Cl-a/Feo e MOP (Matéria Orgânica Particulada) sugerem baixa contribuição de microalgas associada às partículas orgânicas em suspensão. Por outro lado, o significativo coeficiente (R^2 0,446; $p < 0,01$) envolvendo Cl-a e MIP (matéria inorgânica particulada) evidencia certa contribuição de sílica biogênica associada às partículas inorgânicas em suspensão. Sob típico processo de aglutinação em águas costeiras, frústulas de diatomáceas têm sido evidenciadas com elevada representação na MIP (PILSKALN et al., 1996; KOSTADINOV et al., 2012; ZANG et al. 2014).

Por sua vez, os coeficientes de regressão (Figura 61c) estabelecidos entre os pigmentos e a %OD não se apresentaram significativos para Cl-a e Feo, justificando a baixa associação de microalgas às partículas orgânicas. Já os coeficientes estabelecidos entre os pigmentos acessórios, Cl-b (R^2 0,332; $p < 0,01$) e Cl-c (R^2 0,338; $p < 0,01$), refletem as distintas composições de pigmentos observadas entre a região da desembocadura do Valo Grande e os setores da secção sul. Deve ser destacado que as elevadas concentrações de Cl-b (2,18-3,24 mg m^{-3}) observadas na região da desembocadura do Valo Grande (domínio de água doce) marcaram considerada presença de clorofíceas; enquanto que as elevadas concentrações de Cl-c (3,81-5,34 mg m^{-3}) podem estar relacionadas a uma expressão fisiológica de espécies oportunistas (dada a elevada oferta de SiD e NID) de diatomáceas.

Os setores lagunares, Mar de Cananéia (MC) e Baía de Trapandé (BT), estudados no inverno/2018 (agosto), apresentaram a mesma composição de pigmentos fotossintéticos Cl-a > Feo > Cl-c > Cl-b (Figura 62). As profundidades de Secchi (pDS) estiveram maiores nas estações mais internas (2,0-3,5 m), enquanto que nas estações jusantes a pDS atingiu 1,5 m (provavelmente devido aos maiores valores de MPS). A radiação solar (100-3000 KJ m^{-2}) oscilou bastante durante esse dia de amostragem (item 6.1.1.2; Figura 33), o que deve ter contribuído consideravelmente às diferenças de pigmentos observadas entre as estações de cada um dos setores lagunares, sobretudo com relação a Cl-a. Este pigmento variou de 3,96 (MC-2) a 7,48 (MC-1) mg m^{-3} no Mar de Cananéia, e de 2,76 (BT-2) a 6,56 (BT-1) mg m^{-3} na Baía de Trapandé (Figura 62a). Desta forma, é importante notar que as estações mais a jusante (de maior influência marinha) apresentaram as maiores biomassas fitoplanctônica, as quais estiveram

associadas às mais elevadas concentrações de MPS como sugerem os coeficientes de regressão envolvendo tais parâmetros (Figura 62b).

Figura 62. Pigmentos fotossintéticos determinados a partir de amostras de água obtidas na campanha de agosto/2018. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) matéria orgânica (MOP) e inorgânica (MIP) particulada e c) saturação do oxigênio dissolvido (%OD). Nota: MC (Mar de Cananéia), BT (Baía de Trapandé), pAM (profundidade de amostragem), pDS (profundidade do Disco de Secchi) e pL (profundidade local).

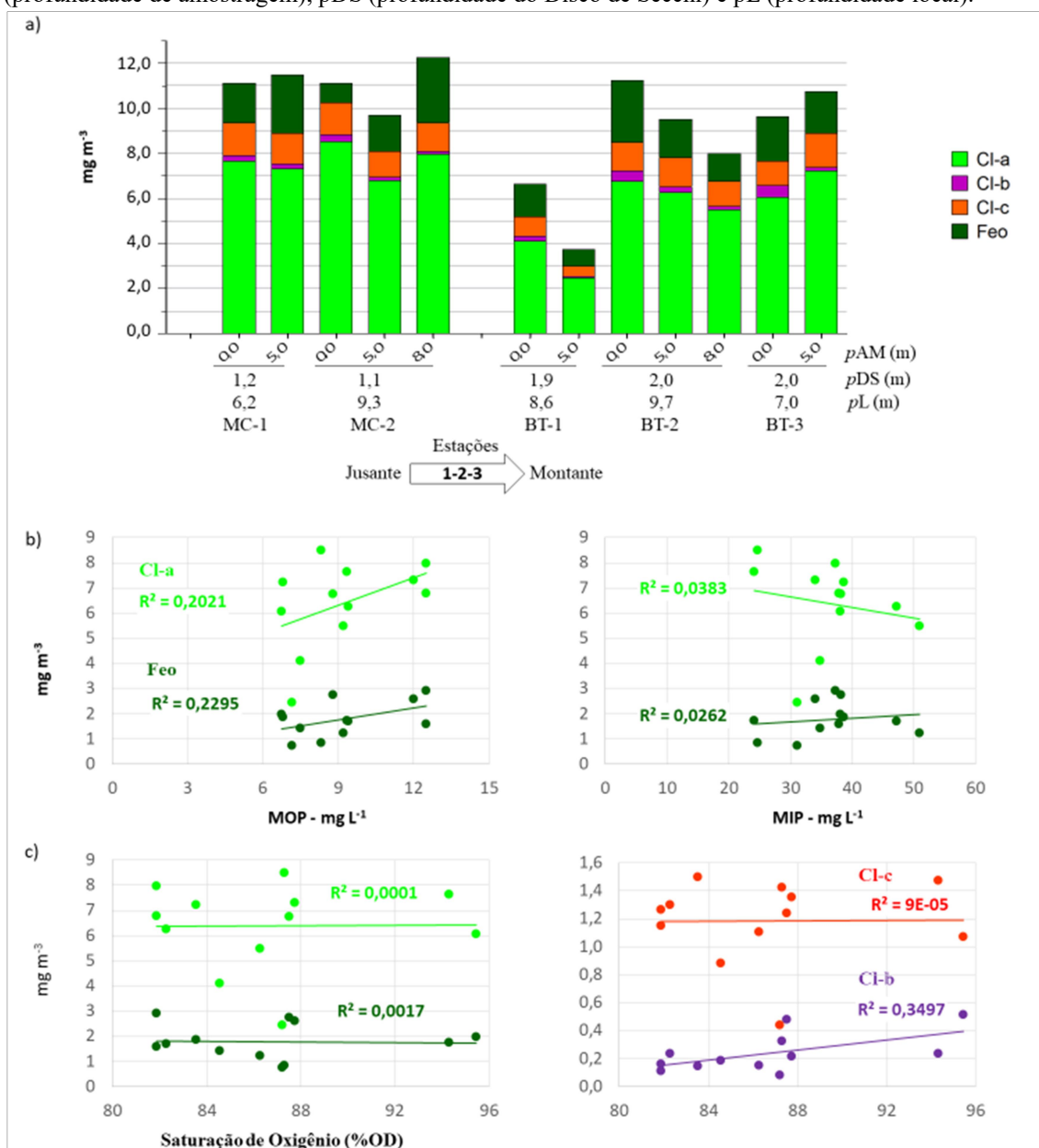


De forma geral, grupos de microalgas demonstraram estar consideravelmente associados às partículas orgânicas em suspensão nesses setores lagunares avaliados no inverno/2018 (agosto), como sugere os coeficientes significativos envolvendo a MOP e

os pigmentos, Cl-a (R^2 0,298; $p < 0,1$) e Feo (R^2 0,599; $p < 0,001$); enquanto que os coeficientes significativos envolvendo a MIP e os pigmentos, Cl-a (0,486; $p < 0,01$) e Feo (0,814; $p < 0,001$) (Figura 62b), mais uma vez evidenciam uma considerável representação de sílica biogênica (frústulas de diatomáceas) no *pool* da MIP. Já os coeficientes de regressão estabelecidos entre %OD e os pigmentos acessórios (Cl-b e Cl-c) não se apresentaram significativos (Figura 62c), refletindo assim a baixa variação de pigmentos observada entre esses dois setores lagunares no inverno/2018.

Enquanto isso, no verão/2019, a composição predominante dos pigmentos nesses setores lagunares foi a mesma observada no inverno/2018 (Cl-a > Feo > Cl-c > Cl-b), porém com concentrações de Cl-a consideravelmente superiores (Figura 63). A Cl-a variou de 6,78 (MC-2) a 8,51 (MC-2) mg m^{-3} no Mar de Cananéia, e de 2,46 (BT-1) a 7,23 (BT-3) mg m^{-3} na Baía de Trapandé (Figura 63a). Desta vez, as maiores biomassas de fitoplâncton foram observadas nas estações mais internas. As relativas elevadas concentrações de Cl-a provavelmente refletiram a faixa de radiação relativamente elevada (1500-2500 KJ m^{-2}) durante o período de amostragem do verão/2019 (item 6.1.1.3; Figura 35). No geral, esses setores lagunares avaliados no verão/2019 apresentaram pDS inferiores as observadas no inverno/2018 (Figura 63a).

Figura 63. Pigmentos fotossintéticos determinados a partir de amostras de água obtidas na campanha de fevereiro/2019. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) matéria orgânica (MOP) e inorgânica (MIP) particulada e c) saturação do oxigênio dissolvido (%OD). Nota: MC (Mar de Cananéia), BT (Baía de Trapandé), pAM (profundidade de amostragem), pDS (profundidade do Disco de Secchi) e pL (profundidade local).



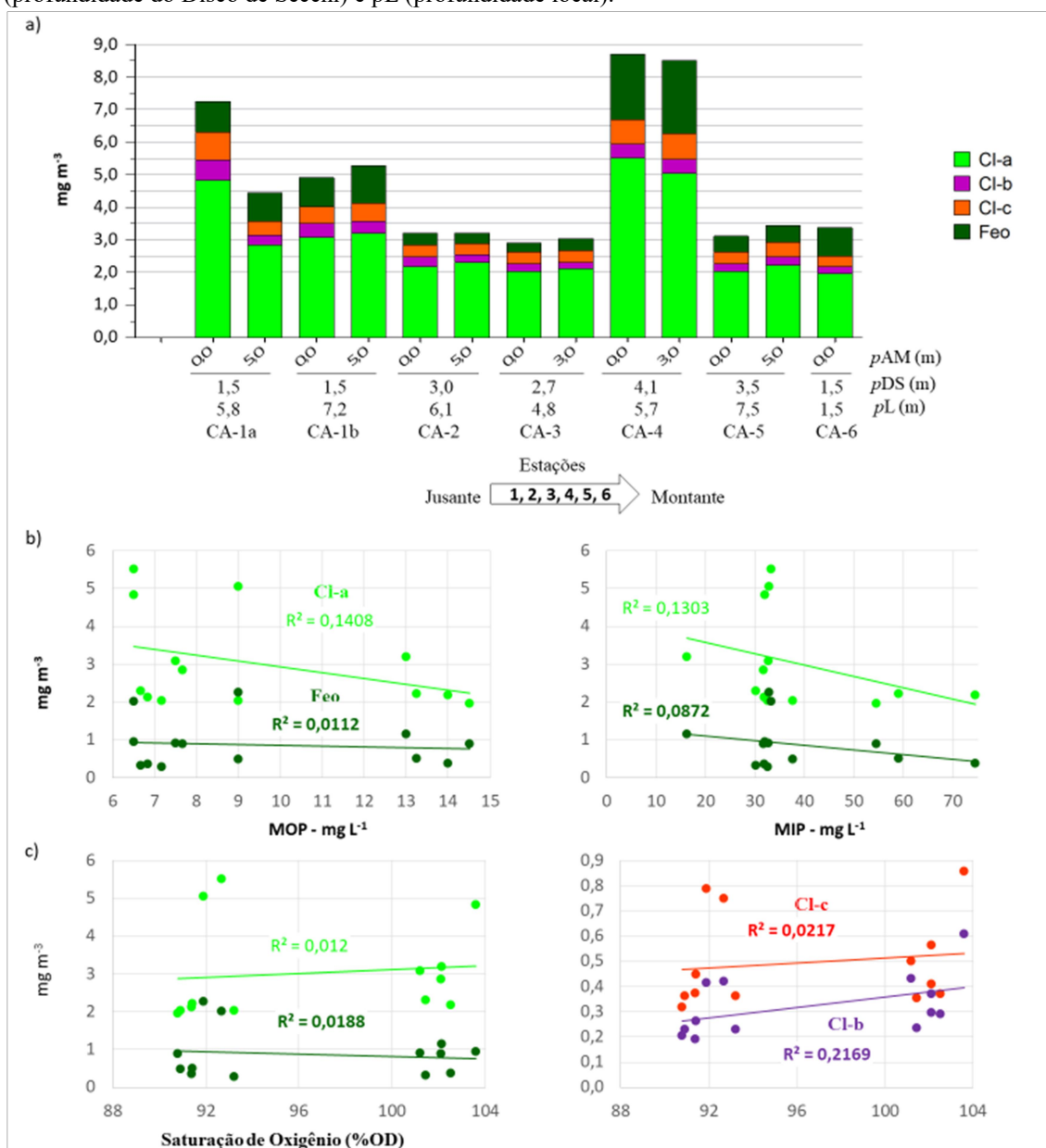
Nesse período do verão/2019, certa contribuição de microalgas associadas às partículas orgânicas em suspensão foi evidenciada nesses setores lagunares através dos coeficientes de regressão, MOP/Cl-a (R^2 0,202; $p < 0,01$) e MOP/Feo (R^2 0,229; $p < 0,1$) (Figura 63b). Entretanto, ao contrário do observado no inverno/2018, os coeficientes estabelecidos entre MIP e Cl-a/Feo não se apresentaram significativos. Isto pode estar relacionado a uma mais baixa presença de diatomáceas silicosas (em relação ao inverno/2018), como foi evidenciado no item 6.2.1.3 pelas mais baixas razões Si:N e

Si:P, visto que as concentrações de SiD estiveram inferiores as observadas no inverno/2018. Enquanto isso, a ausência de correlações significativas envolvendo valores de pigmentos e de %OD (Figura 63c) sugere baixa influência biológica nos teores de oxigênio dissolvido observados nesse período do verão/2019.

No inverno/2018, o Canal do Ararapira apresentou a mesma ordem de importância de pigmentos (Cl-a, Feo, Cl-c e Cl-b) que as observadas nos setores lagunares (Figura 64a), porém com concentrações de Cl-a pouco inferiores. Este pigmento variou de 1,96 (CA-6) a 5,51 (CA-4) mg m^{-3} . No geral, as profundidades de Secchi (pDS) estiveram mais reduzidas nas estações (CA-1a e CA-1b) mais a jusante, e mais elevada em sua região central (CA-4) (Figura 64a). Este canal estuarino foi amostrado sob radiações relativamente baixas ($< 750 \text{ KJ m}^{-2}$) (item 6.1.1.2; Figura 33).

Sob evidências de limitação de N e de presença de células fitoplanctônicas pequenas (item 6.2.1.3), as microalgas desse canal estuarino demonstraram ter baixa associação às partículas em suspensão, tanto com relação às orgânicas (MOP) quanto com relação às inorgânicas (MIP), como sugere os baixos coeficientes de regressão apresentados na figura 64b. É importante notar que, nesse período do inverno/2018, a Cl-b apresentou-se correlacionada de forma significativa com %OD ($R^2 0,216$; $p < 0,1$). Somado a isso, os níveis de Cl-b observados nessas águas oligotróficas e salinas (> 27) sugerem certa importância de cianobactérias no metabolismo autotrófico desse canal estuarino. Isso é possível porque clorofíceas é de baixa representatividade em águas salinas, e também porque os teores de Cl-b em cianobactérias são variáveis e relativamente baixos (1,4-10,6% ou mais) (BIANCHI et al., 2002).

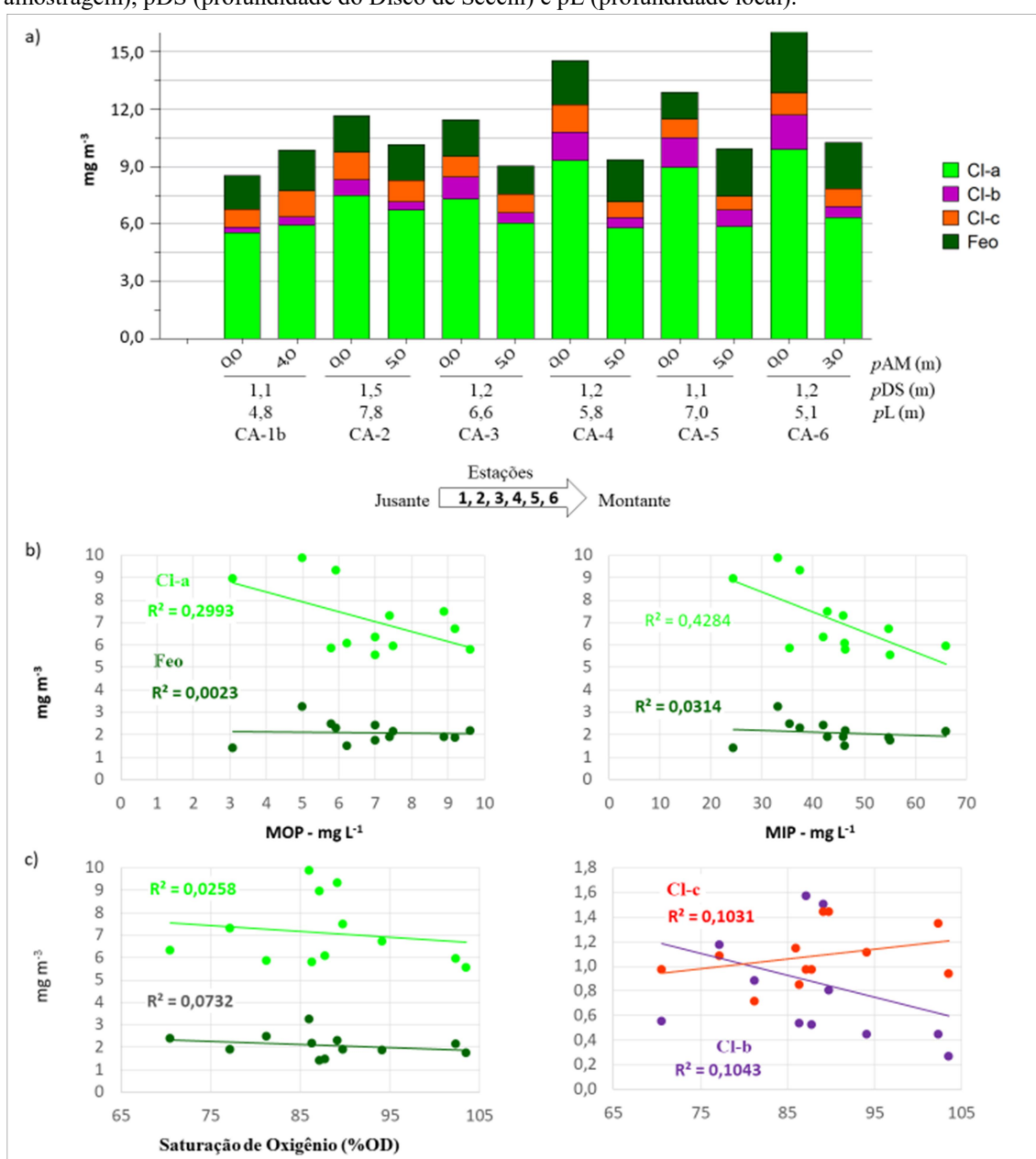
Figura 64. Pigmentos fotossintéticos determinados a partir de amostras de água obtidas na campanha de agosto/2018. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) matéria orgânica (MOP) e inorgânica (MIP) particulada e c) saturação do oxigênio dissolvido (%OD). Nota: CA (Canal do Ararapira), pAM (profundidade de amostragem), pDS (profundidade do Disco de Secchi) e pL (profundidade local).



Já a composição de pigmentos (Cl-a > Feo > Cl-c > Cl-b) observada no Canal do Ararapira no verão/2019 foi a mesma observada no inverno/2018, porém com concentrações de Cl-a e Cl-b consideravelmente mais elevadas (Figura 65a). As concentrações de Cl-a variaram de 5,54 (CA-1b) a 9,89 (CA-4) mg m⁻³, mais uma vez apresentando menor biomassa fitoplanctônica na região jusante. Da mesma forma que ocorreu com a Cl-a, a Cl-b esteve menos concentrada na estação CA-1b (0,27 mg m⁻³) e mais concentrada na estação CA-6 (1,81 mg m⁻³). Isto indica uma maior presença de

clorofíceas que, por sua vez, foi favorecida pela maior drenagem fluvial (induzida pelos maiores índices pluviométricos do verão/2019). Comparado ao inverno/2018, observou-se mais baixas profundidades de Secchi e períodos equivalentes de radiação ($\pm 750 \text{ KJ m}^{-2}$) (item 6.1.1.2; Figura 33). Por fim, os coeficientes de regressões não sugerem importância de microalgas associadas ao MPS (Figura 65b), refletindo assim na maior presença de MO alóctone (discutida no item 6.3.3 através das razões C:N).

Figura 65. Pigmentos fotossintéticos determinados a partir de amostras de água obtidas na campanha de fevereiro/2019. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) matéria orgânica (MOP) e inorgânica (MIP) particulada e c) saturação do oxigênio dissolvido (%OD). Nota: Canal do Ararapira (CA), pAM (profundidade de amostragem), pDS (profundidade do Disco de Secchi) e pL (profundidade local).



6.2.2 Sistema Estuarino – Canal de Bertioga (SECB)

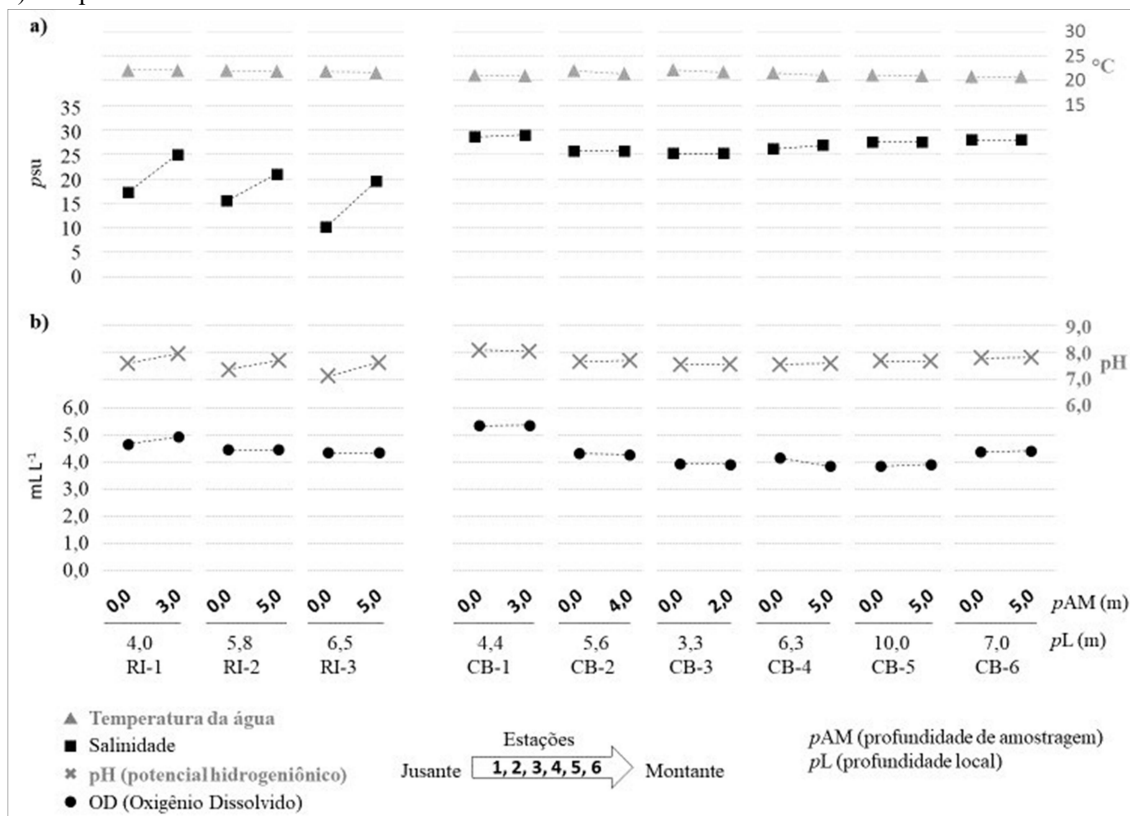
6.2.2.1 Temperatura, Salinidade, pH e Oxigênio dissolvido

No geral, a variação vertical de temperatura esteve relativamente baixa no SECB. Entretanto, foi observada uma variação vertical pouco mais elevada no verão/2019 (em relação ao inverno/2018), o que respondeu, primariamente, à maior drenagem fluvial (impulsionada pelos maiores índices pluviométricos). Em parte dos setores estuarinos aqui estudados, a maior entrada de água doce na camada superficial durante o verão/2019 reproduziu certo nível de estratificação térmica.

Conforme já apresentado no item 6.1.2, a amostragem de inverno (03/07) na zona estuarina do Rio Itapanhaú (RI-1-2-3) ocorreu durante o fim da vazante e por toda estofa de baixa-mar de uma maré de quadratura, período este em que foram observadas consideráveis variações de salinidade, tanto horizontal quanto vertical, evidenciando uma zona estuarina típica de cunha salina, visto que uma massa d'água mais salina, atuante em camada de fundo, foi indicada nas amostras de água de fundo obtidas nas três estações deste setor (Figura 66a). No dia seguinte (04/07), ainda sob influência de maré de quadratura, a amostragem no Canal de Bertioga (CB) ocorreu por praticamente toda enchente da maré, estofa de preamar e parte da vazante, período este em que foi observado baixas variações de salinidade, tanto vertical quanto horizontal, caracterizando, desta forma, uma zona estuarina mais misturada (homogênea).

Neste período de inverno, o pH variou conforme variou a salinidade, tanto no RI quanto no CB (Figura 66b). No Canal de Bertioga, as mais baixas salinidades foram observadas em sua região central (CB-3-4-5), onde também foram observados os valores mais baixos de pH e, principalmente, de OD. Esta região, por sua vez, se encontra mais distante das desembocaduras com o mar adjacente (Barra de Bertioga e Baía de Santos) e atua com hidrodinâmica atenuada devido à convergência/divergência das enchentes/vazantes das marés, conforme reportado em Harari et al. (1998). Zonas estuarinas de baixa hidrodinâmica favorecem deposição de partículas mais finas que naturalmente estão associadas a elevados percentuais orgânicos (%MOP). Desta forma, tais locais estão sujeitos intensos processos de decomposição e, conseqüentemente, de consumo de OD.

Figura 66. Físico-química espaço-temporal observada através de amostras obtidas em setembro/2018 nos setores: Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB). Gráficos de dois eixos: a) salinidade/temperatura e b) OD/pH.

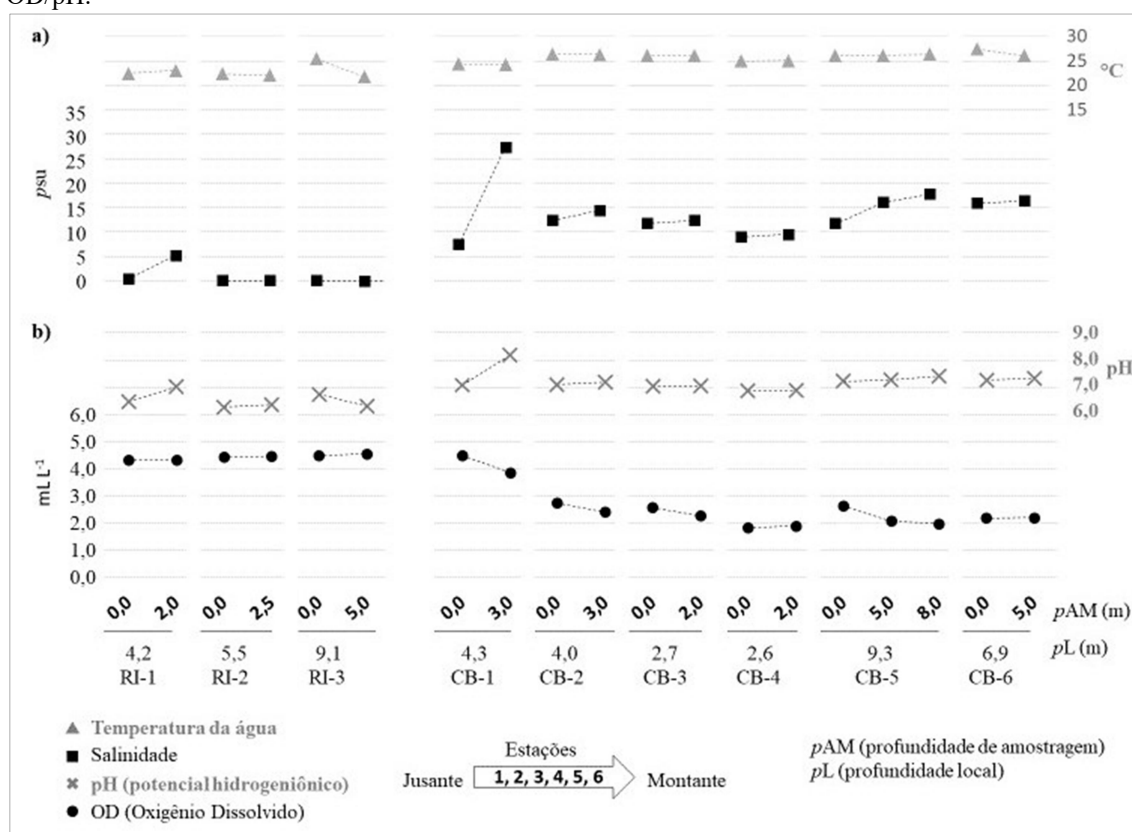


Por sua vez, os valores de salinidade observados no verão/2019 mostraram-se consideravelmente influenciados pelos elevados volumes de chuva que ocorreram antes das amostragens. Deve ser lembrado que a bacia hidrográfica do Rio Itapanhaú não é a mesma que atuam os pequenos tributários da região central do Canal de Bertioga. Esta bacia é avaliada por receber anualmente um dos maiores índices pluviométricos do Estado de São Paulo. Isso explica os distintos valores de salinidades que ocorrerem entre os setores, RI e CB, principalmente no período de verão/2019 (Figura 67a). Neste período, a zona estuarina do Rio Itapanhaú apresentou valores de salinidade próximos de zero, evidenciando a penetração da cunha salina somente em sua região jusante (RI-1), visto que a salinidade da água de fundo esteve próximo de 5.

Os expressivos índices pluviométricos e os baixos valores de salinidade fortemente evidenciaram que o Rio Itapanhaú atuou com elevada vazão durante o período de amostragem no verão/2019. Conforme reportado em SABESP (2016), as vazões médias do Rio Itapanhaú são no mínimo dobradas nos meses de verão em relação as dos meses de inverno. Por sua vez, a baixa salinidade (≈ 6) observada na água

superficial da estação CB-1 demonstrou que a pluma do Rio Itapanhaú esteve presente na desembocadura do Canal de Bertioga e, provavelmente, em considerada extensão do mar adjacente (Enseada de Bertioga). Além disso, é possível observar que a desembocadura do Canal de Bertioga esteve fortemente estratificada no verão/2019 (Figura 67a). Com relação as demais estações do Canal de Bertioga (CB-2-3-4-5-6), é possível observar que as estações mais internas (CB-3-4-5) apresentaram os mais baixos valores de salinidade. Esta região, além de estar mais distante das conexões com o mar adjacente, recebe um considerado número de pequenos tributários. Destes, é importante mencionar o Rio Crumaú, que provavelmente teve contribuição de destaque para o mais baixo valor de salinidade observado na estação CB-4. De forma geral, os valores de pH seguiram a variação de salinidade (Figura 67b).

Figura 67. Físico-química espaço-temporal observada através de amostras obtidas em fevereiro/2019 nos setores: Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB). Gráficos de dois eixos a) salinidade/temperatura e b) OD/pH.



Enquanto isso, os teores de OD apresentaram-se consideravelmente mais baixos nas estações internas (< 3,0 mL L⁻¹) do CB em relação os teores observados no RI (> 4,0 mL L⁻¹), com destaque para o mais baixo teor (1,72 mL L⁻¹) observado na

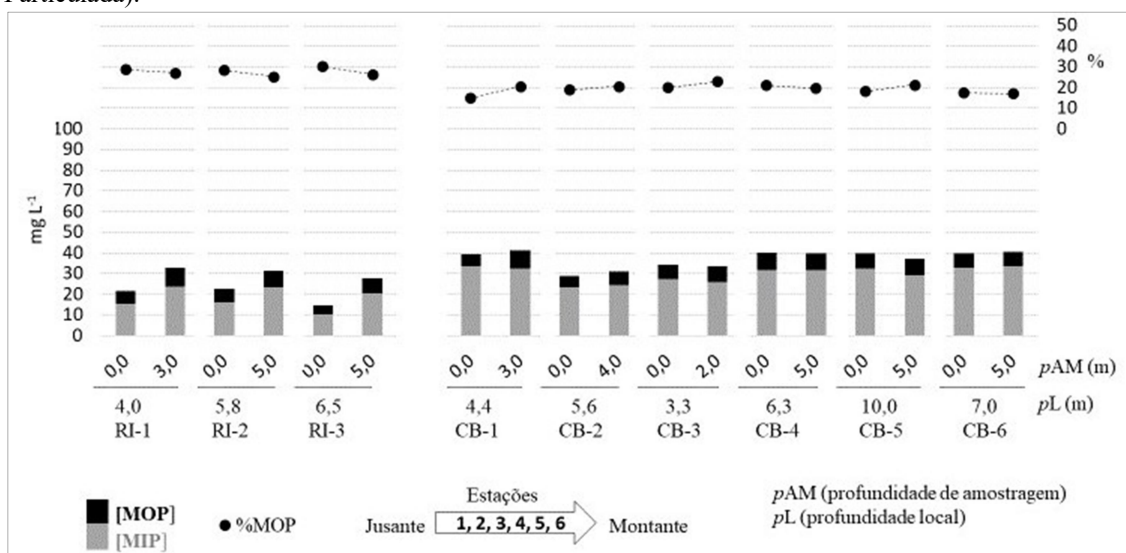
água superficial da estação CB-4. Essas condições de hipoxia nesta região do Canal de Bertioga corroboram com as observadas por Sutti et al. (2022). Além disso, esses autores fortemente evidenciaram que períodos chuvosos, ao gerarem maiores cargas de esgoto bruto (indicadas por expressivas concentrações de *Escherichia coli*), são capazes de alterar o metabolismo aquático (de autótrofo para heterótrofo) na região de confluência do Rio Crumaú com o Canal de Bertioga.

6.2.2.2 Material em Suspensão

Este item descreve a variação espacial das concentrações do material particulado em suspensão (MPS = MOP + MIP) no SECB. Como já apresentado no capítulo 2, processos físicos, químicos e biológicos podem promover o aumento de partículas ao longo do gradiente salino de estuários. Aqui é discutida a variação de MPS em função de processos físicos e químicos, enquanto que a influência biológica será discutida no item 6.2.2.5 com base nas concentrações de pigmentos fotossintéticos.

A figura 68 apresenta as concentrações de MPS observadas no inverno/2018 ao longo da região estuarina do rio Itapanhaú e Canal de Bertioga.

Figura 68. Concentrações (eixo y1) de partículas ($> 0,45 \mu\text{m}$) em suspensão (MOP + MIP) e valores de %MOP (eixo y2) referentes às amostras obtidas em setembro/2018 nos setores: Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB). Nota: MOP (Matéria Orgânica Particulada) e MIP (Matéria Inorgânica Particulada).

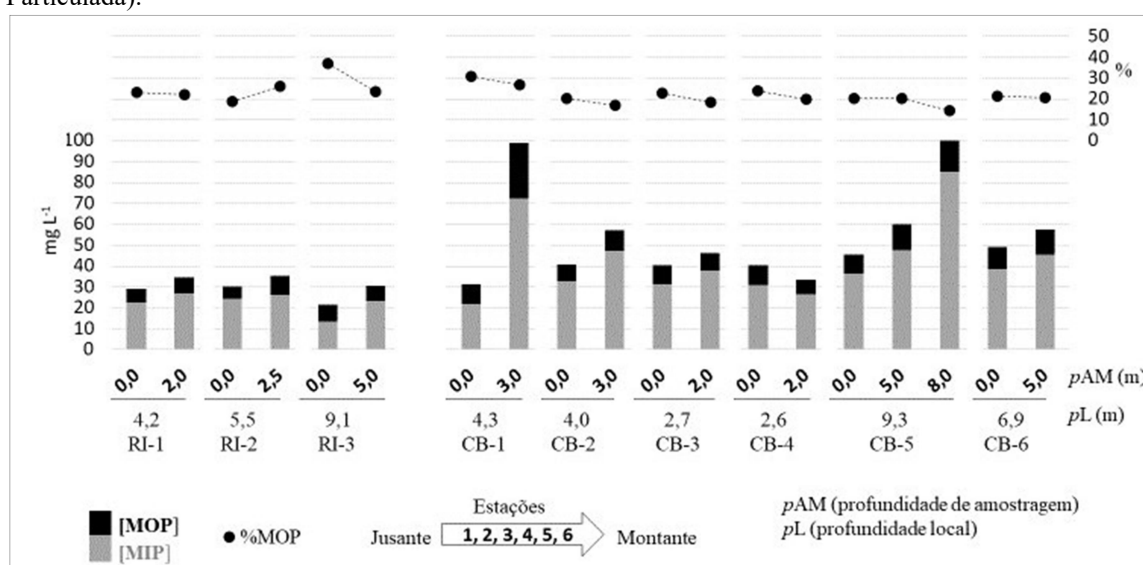


A cunha salina, que foi fortemente evidenciada na zona estuarina do Rio Itapanhaú (RI-1-2-3) no período de inverno, demonstrou ter atuado com maiores

concentrações de MPS em relação a camada superficial (de maior influência fluvial), como sugerem as concentrações observadas na água de fundo ($\pm 31 \text{ mg L}^{-1}$) e na de superfície ($\pm 22 \text{ mg L}^{-1}$) (Figura 68). Isto também sugere que o processo de floculação contribuiu para as maiores concentrações de MPS nessas camadas de fundo. Enquanto isso, os mais elevados valores de %MOP no RI foram observados em águas superficiais. Por sua vez, o MPS no CB apresentou pouca variação ($\pm 40 \text{ mg L}^{-1}$) entre as estações.

No verão/2019, a zona estuarina do Rio Itapanhaú, que atuou com valores de salinidade próximos de zero, revelou concentrações de MPS relativamente baixas (21-36 mg L^{-1}) (Figura 69). Neste período de amostragem, a marcante cunha salina evidenciada na região jusante do Canal de Bertioiga demonstrou atuar com elevadas concentrações de partículas, como sugere a elevada concentração de MPS observada na água de fundo da estação CB-1 (Figura 69). Neste caso, evidencia-se o processo de floculação (induzida pelo aumento da salinidade) como influente na geração de partículas. Deve ser lembrado que o período de amostragem no CB ocorreu durante a enchente de uma maré de sizígia, o que também evidencia a influência da ressuspensão de sedimentos (pela ação de fortes correntes) nas concentrações de MPS observadas em águas de fundo, como deve ser o caso da elevada concentração observada a 8 m de profundidade na estação CB-5 (Figura 69).

Figura 69. Concentrações (eixo y1) de partículas ($> 0,45 \mu\text{m}$) em suspensão (MOP + MIP) e valores de %MOP (eixo y2) referentes às amostras obtidas em fevereiro/2019 nos setores: Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioiga (CB). Nota: MOP (Matéria Orgânica Particulada) e MIP (Matéria Inorgânica Particulada).



6.2.2.3 Nutrientes Dissolvidos e Razões Estequiométricas

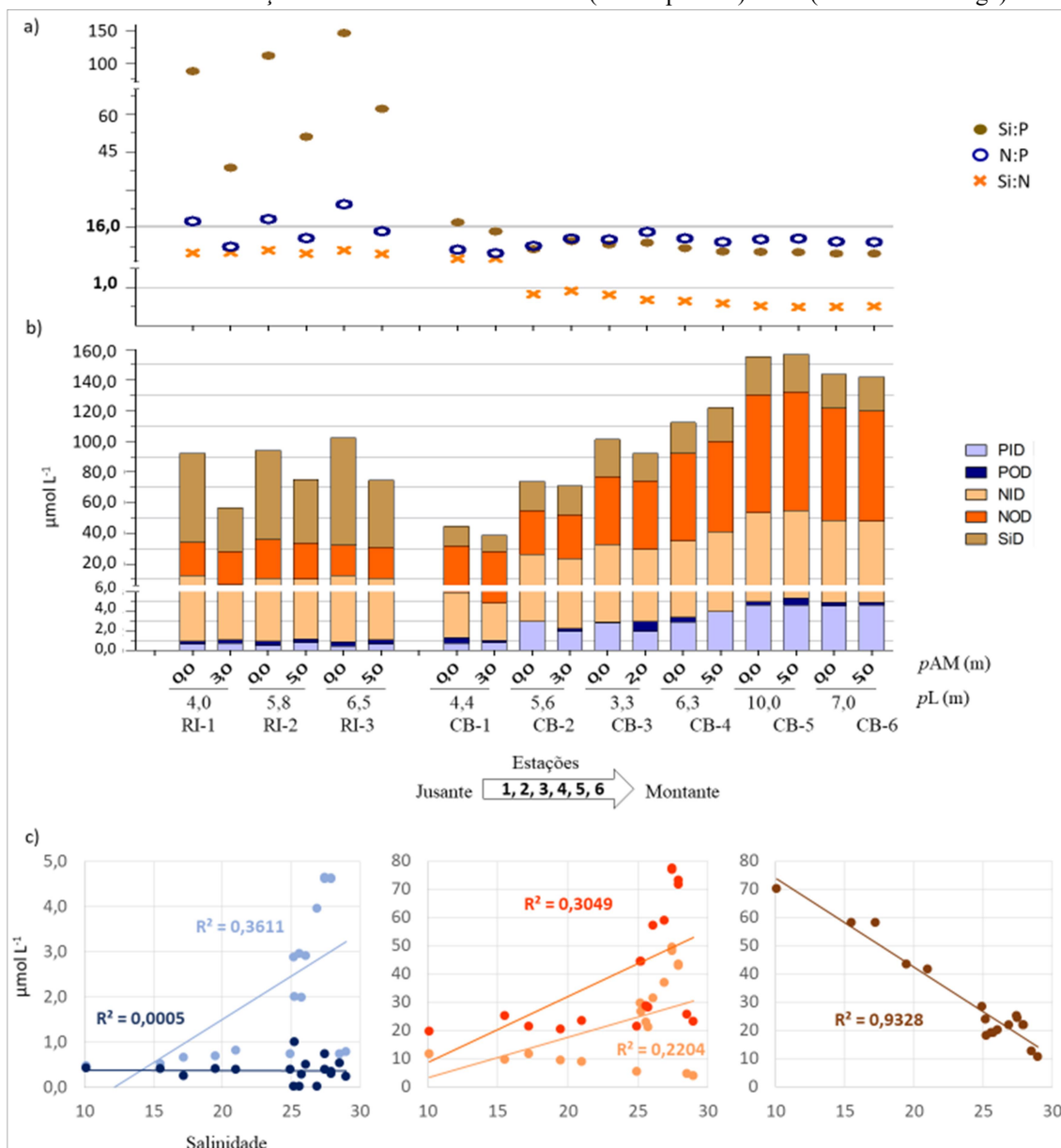
Este item apresenta em gráficos de colunas empilhadas as concentrações dos nutrientes dissolvidos, silicato (SiD), nitrogênio inorgânico (NID), nitrogênio orgânico (NOD), fósforo inorgânico (PID) e fósforo orgânico (POD) que foram encontradas na coluna d'água das estações de amostragem dos setores estuarino avaliados no SECB. Também é apresentado razões estequiométricas Si:N:P (SiD:NID:PID) para analisar tendências de limitação e identificar grupos predominantes do fitoplâncton com base na estequiometria média (15:16:1) do fitoplâncton marinho estimada por Redfield (1958). Além disso, são apresentados coeficientes de regressão (R^2) correlacionando os nutrientes dissolvidos com a salinidade. Deve ser destacado que as faixas de concentrações estão descritas e discutidas com mais detalhes no item 6.3.3, dentro do qual se tem um comparativo entre os setores estuarinos e períodos sazonais (inverno/2018 e verão/2019).

No inverno/2018 (setembro), a zona estuarina do Rio Itapanhaú apresentou ordem de importância dos nutrientes de SiD > NOD > NID > PID > POD, dentro da qual a variação das razões de N:P foi de 7,4-24,2, a de Si:N foi de 4,5-6,1, e a de Si:P de 38,7-147,1 (Figura 70). Já no Canal de Bertioga, a ordem de importância dos nutrientes (SiD > NOD > NID > PID > POD) foi a mesma observada no Rio Itapanhaú, apesar das concentrações consideravelmente mais elevadas de NID e PID. No Canal de Bertioga, a variação das razões N:P foi de 7,8-13,3, a de Si:N foi de 0,5-2,8, e a de Si:P de 4,7-17,1. As razões Si:P consideravelmente mais elevadas nas estações do Rio Itapanhaú (em relação as observadas no Canal de Bertioga) sugerem que as águas da zona estuarina deste rio estiveram mais representadas por diatomáceas do que as águas do Canal de Bertioga.

É importante notar que as razões Si:N e Si:P observadas próximas à desembocadura (CB-1) estiveram consideravelmente mais elevadas que as observadas nas estações internas do Canal de Bertioga (Figura 70a). Isto sugere que espécies flageladas tiveram maior representação na região interna do Canal de Bertioga, como reportado em Giancesella et al. (2000). Esses autores observaram domínio de flagelados mesmo diante de uma significativa presença de diatomáceas. Ao longo de estuários tropicais/subtropicais, uma diminuição nas razões Si:N e Si:P pode aumentar a presença

de flagelados e diminuir a de diatomáceas (CHAI et al., 2016; YADAV & PANDEY, 2018).

Figura 70. Nutrientes dissolvidos observados a partir de amostras de água obtidas na campanha de setembro/2018. a) Razões (Si:N:P) em relação a estequiometria média (15:16:1) observada no fitoplâncton marinho. b) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. c) Gráficos de regressão relacionando as concentrações com a salinidade. Nota: RI (Rio Itapanhaú) e CB (Canal de Bertioiga).



No Rio Itapanhaú, a representação de NOD dentro do Nitrogênio Total Dissolvido (NTD) variou de 63 a 80%, enquanto que a representação de POD dentro do Fósforo Total Dissolvido (PTD) variou de 28 a 47%. No Canal de Bertioiga, a representação de NOD dentro do NTD foi de 55-86%, e a de POD dentro do PTD foi de 6-42%. No caso do Canal de Bertioiga, é importante destacar que os mais elevados

valores de %NOD e %POD foram encontrados na estação mais próxima à desembocadura. De forma geral, a zona estuarina do Rio Itapanhaú apresentou maiores valores de %NOD e %POD em relação aos observados no Canal de Bertioga. Essas diferenças podem estar relacionadas a diferentes níveis de impactos em áreas de manguezais. Por um lado, a urbanização tem aumentado ao redor da desembocadura do Canal de Bertioga (próximo da desembocadura do Rio Itapanhaú), por outro, marinas náuticas têm suas estruturas expandidas ao longo das margens internas deste mesmo canal estuarino.

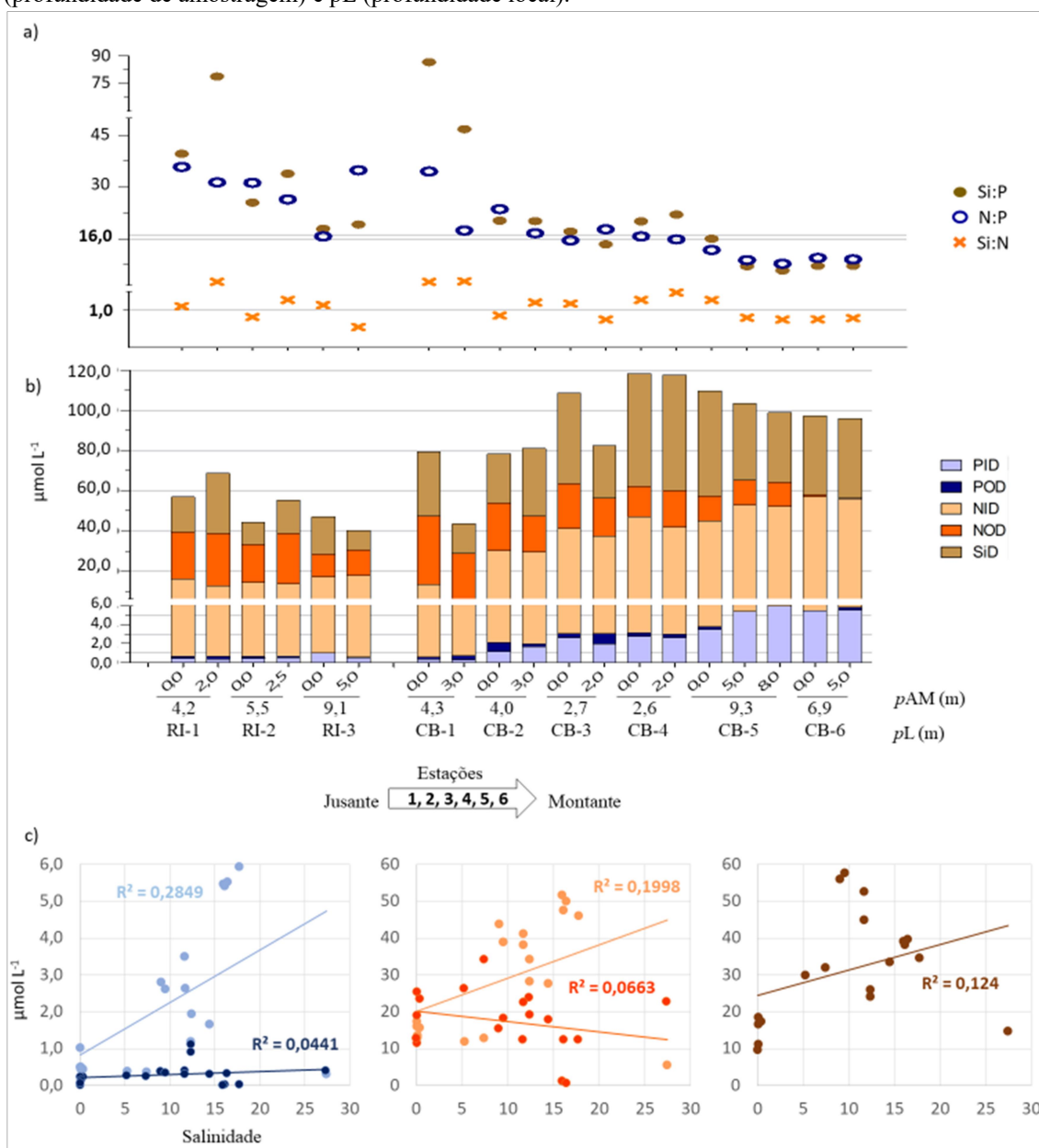
No inverno/2018, a diluição do SiD pela água marinha (linha decrescente) foi caracterizada pelo significativo R^2 0,932 ($p < 0,001$) (Figura 70c). Por outro lado, a importância de PID aumentada com a salinidade (R^2 0,304, $p < 0,01$) sugeriu certo nível de contribuição antropogênica via canal do porto de Santos, onde os valores de salinidades são normalmente mais elevados que os observados na região central do Canal de Bertioga. Braga et al. (2000) observaram máximas concentrações de PID ($\approx 24 \mu\text{mol L}^{-1}$) na região mais interna do canal de Santos (porto), onde além da elevada urbanização, tem-se o armazenamento de fertilizantes (NPK) e o parque industrial de Cubatão.

No verão/2019 (fevereiro), a zona estuarina do Rio Itapanhaú apresentou ordem de importância dos nutrientes de $\text{NOD} > \text{SiD} > \text{NID} > \text{PID} > \text{POD}$, dentro da qual a variação das razões de N:P foi de 15,7-35,8, a de Si:N foi de 0,5-2,5, e a de Si:P foi de 17,9-78,8 (Figura 71). Já no Canal de Bertioga, a ordem de importância dos nutrientes foi $\text{SiD} > \text{NOD} > \text{NID} > \text{PID} > \text{POD}$, porém é importante notar que as concentrações de NID estiveram bem próximas às de NOD (Figura 71b). No Canal de Bertioga, a variação das razões N:P foi de 7,7-34,5, a de Si:N foi de 0,7-2,7, e a de Si:P foi de 5,8-86,5 (Figura 71a).

No Rio Itapanhaú, a representação de NOD dentro do NTD variou de 41 a 69%, enquanto que a representação de POD dentro do PTD variou de 9 a 41%. No Canal de Bertioga, a representação de NOD dentro do NTD foi de 8 a 80%, e a de POD dentro do PTD foi de 3 a 43%. Assim como ocorreu no inverno/2018, os mais elevados valores de %NOD e %POD observados no verão/2019 foram encontrados nas estações CB-1 e RI-1. No caso deste período amostral, é importante considerar a elevada influência da pluma do Rio Itapanhaú, como caracterizado no item 6.2.2.1. Comparado ao inverno/2018, os valores de %NOD e %POD apresentaram-se mais baixos no

verão/2019, provavelmente em função da maior drenagem fluvial (induzida pelos maiores índices pluviométricos) que proporcionou uma maior presença das formas inorgânicas (N e P).

Figura 71. Nutrientes dissolvidos observados a partir de amostras de água obtidas na campanha de fevereiro/2019. a) Razões (Si:N:P) em relação a estequiometria média (15:16:1) observada no fitoplâncton marinho. b) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. c) Gráficos de regressão relacionando as concentrações com a salinidade. Nota: RI (Rio Itapanhaú), CB (Canal de Bertiooga), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local).



Em síntese, se a entrada antropogênica de nitrogênio (N) e fósforo (P) exceder o silício (Si) (em relação às necessidades das diatomáceas, ou seja, Si:N:P de 20:16:1), as diatomáceas serão drasticamente diminuídas e assim prevalecerão espécies não-

siliciosas, dentre as quais muitas nocivas poderão estar presentes (CONLEY et al., 1993; CUGIER et al., 2005; HUMBORG et al., 2008). As razões observadas nas estações internas do Canal de Bertioga não chegaram ao ponto de limitar a presença de diatomáceas, porém as mais baixas razões Si:N e Si:P fortemente sugerem que as diatomáceas não predominaram. Enquanto isso, certa contribuição antropogênica de PID (R^2 0,284; $p < 0,1$), via canal do porto de Santos, foi mais uma vez evidenciada.

6.2.2.4 Nitrogênio Dissolvido (Nitrato, Nitrito, N-amoniacal e Ureia)

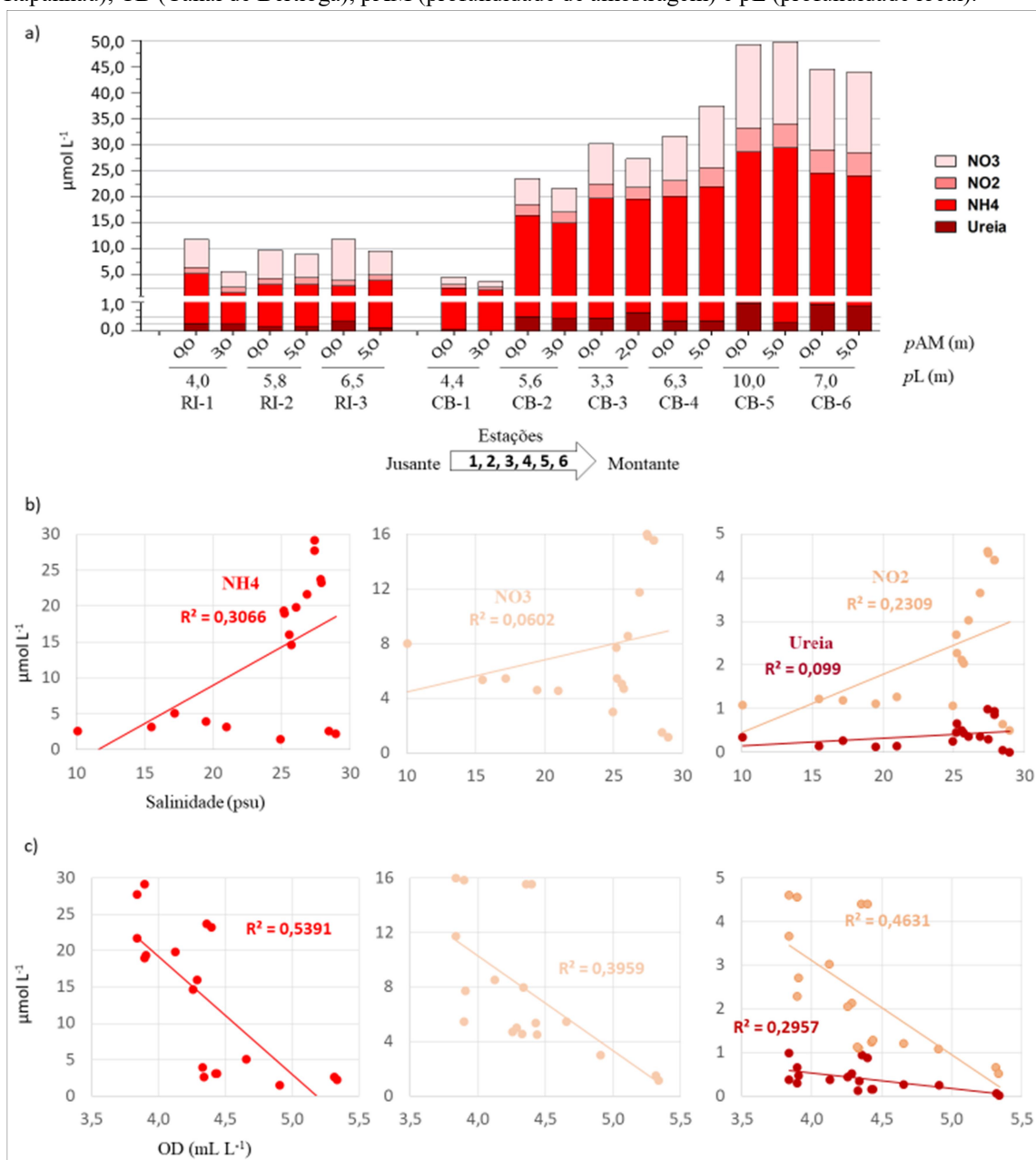
Este item apresenta em gráficos de colunas empilhadas a ordem de importância das formas de nitrogênio dissolvido, nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), N-amoniacal ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$) e ureia (NH_2CONH_2) que foram encontradas na coluna d'água das estações de amostragem de cada setor estuarino avaliados no SECB. Como o amônio (NH_4^+) é a forma prevalente do N-amoniacal em $\text{pH} < 9$, este item trata o N-amoniacal como NH_4^+ . Além disso, são apresentados coeficientes de regressão (R^2) correlacionando tais formas nitrogenadas com a salinidade e o oxigênio dissolvido. Deve ser destacado que as faixas de concentrações estão descritas e discutidas com mais detalhes no item 6.3.4, dentro do qual se tem um comparativo entre os setores estuarinos e períodos sazonais (inverno/2018 e verão/2019).

No inverno/2018 (setembro), as concentrações das formas nitrogenadas observadas na zona estuarina do Rio Itapanhaú (RI-1-2-3) estiveram consideravelmente menores que as observadas nas estações internas Canal de Bertioga (CB-2-3-4-5-6) (Figura 72a). Já as mais baixas concentrações foram encontradas na estação (CB-1) mais próxima da desembocadura do Canal de Bertioga. De forma geral, ambos os setores (RI e CB) estuarinos apresentaram predominância de NH_4^+ ($\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- \approx \text{ureia}$) e com equivalência nas concentrações de NO_2^- e ureia. No Canal de Bertioga, é importante notar que as mais elevadas concentrações foram observadas no trecho oeste (CB-6-5), que tem conexão com o canal portuário de Santos.

Os coeficientes de regressão envolvendo as formas nitrogenadas e as salinidades apresentaram-se significativos para NH_4^+ (R^2 0,306; $p < 0,01$) e NO_2^- (R^2 0,231; $p < 0,1$) em linha crescente (Figura 72b). Como já observado no item 6.2.2.1, os valores de salinidade cresceram da região central (CB-4) do canal para as duas desembocaduras (Barra de Bertioga a leste, e Canal de Santos a oeste). Desta forma,

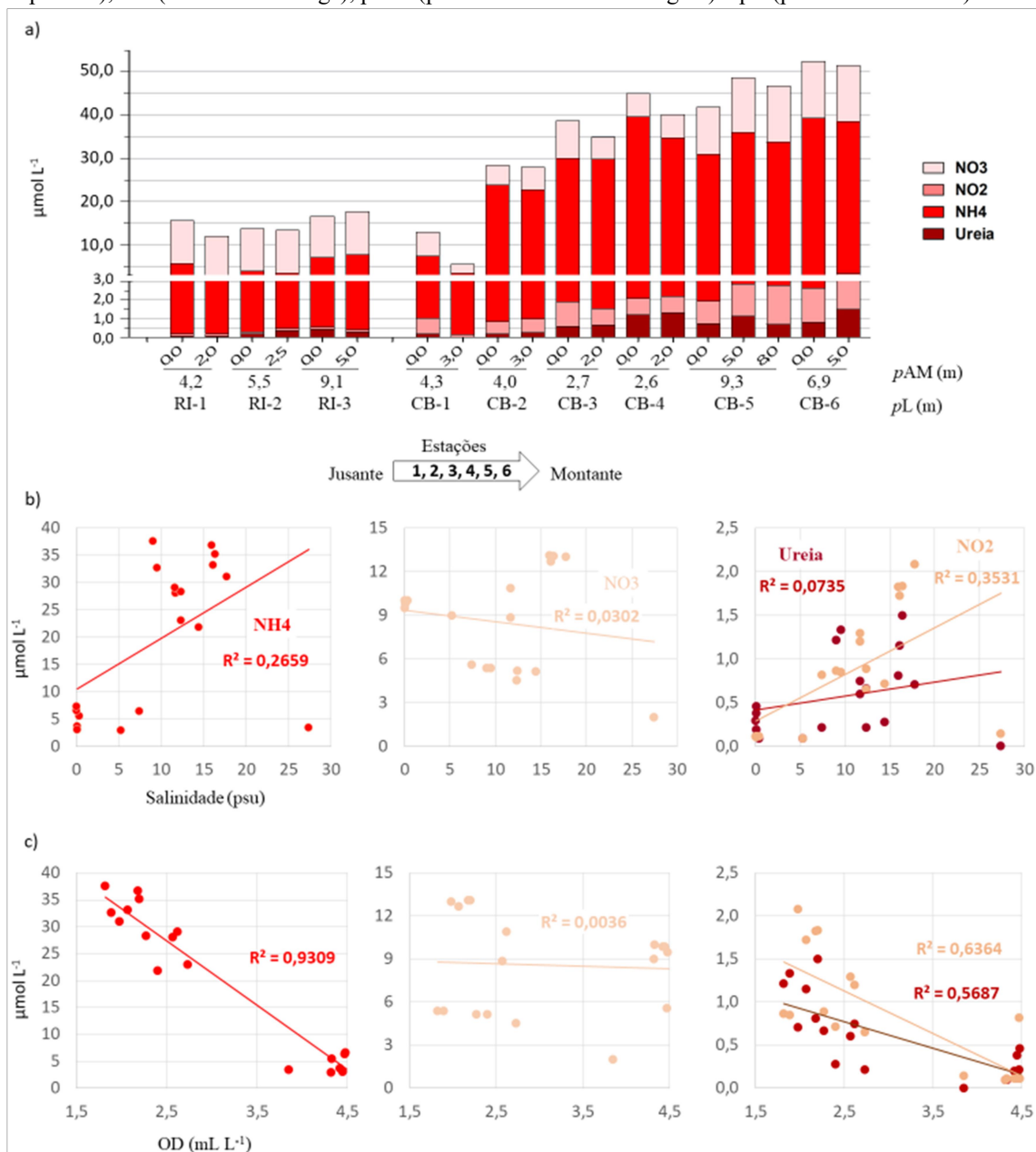
como as mais expressivas concentrações de NH_4^+ foram observadas no trecho oeste (CB-6-5), é possível que R^2 0,306 (NH_4^+ /salinidade) esteja indicando uma fonte antropogênica de NH_4^+ a partir do canal portuário de Santos. Por sua vez, os coeficientes de regressão (envolvendo as formas nitrogenadas e o OD) apresentaram-se significativos em linha decrescente (Figura 72c). Isto sugere que a microbiologia associada ao ciclo do nitrogênio teve destaque na utilização do oxigênio.

Figura 72. Formas do nitrogênio dissolvido determinadas a partir de amostras de água obtidas na campanha de setembro/2018. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) salinidade e c) oxigênio dissolvido (OD). Nota: RI (Rio Itapanhaú), CB (Canal de Bertioga), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local).



No verão/2019 (fevereiro), as concentrações das formas nitrogenadas observadas na zona estuarina do Rio Itapanhaú (RI-1-2-3) também estiveram consideravelmente menores que as observadas nas estações internas Canal de Bertioga (CB-2-3-4-5-6) (Figura 73a).

Figura 73. Formas do nitrogênio dissolvido determinadas a partir de amostras de água obtidas na campanha de fevereiro/2019. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) salinidade e c) oxigênio dissolvido (OD). Nota: RI (Rio Itapanhaú), CB (Canal de Bertioga), pAM (profundidade de amostragem) e pL (profundidade local).



Com predominância de NH_4^+ ($\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{ureia} > \text{NO}_2^-$), o Rio Itapanhaú apresentou concentrações de ureia e NO_2^- relativamente baixas. No Canal de Bertioga, a

forma predominante também foi o NH_4^+ ($\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- \approx \text{ureia}$), porém com concentrações de NO_2^- e ureia consideravelmente superiores às observadas no Rio Itapanhaú. Como também observado no inverno/2018, o Canal de Bertioiga apresentou um gradual declínio dos níveis das formas nitrogenadas de montante a jusante no verão/2019 (Figura 73a).

Os coeficientes de regressão envolvendo as formas nitrogenadas e a salinidade se apresentaram significativos para NH_4^+ (R^2 0,265; $p < 0,1$) e NO_2^- (R^2 0,353; $p < 0,01$) em linha crescente (Figura 73b), ou seja, também evidenciando uma considerada entrada antropogênica de NH_4^+ a partir do canal portuário de Santos. Com relação aos coeficientes estabelecidos entre as formas nitrogenadas e o OD (Figura 73c), é importante destacar que os coeficientes significativos em linha decrescente para NH_4^+ (R^2 0,930; $p < 0,001$), NO_2^- (R^2 0,636; $p < 0,001$) e ureia (R^2 0,568; $p < 0,01$) foram gerados com correlações ainda mais fortes que as estabelecidas no inverno/2018.

Com base na variabilidade das formas nitrogenadas, é possível notar que as estações internas do Canal de Bertioiga atuaram com uma maior presença de esgoto fresco (*in natura*) no verão/2019. Em geral, locais de sistemas aquáticos que recebem elevadas cargas de esgotos apresentam baixos teores de oxigênio dissolvido e elevadas concentrações de N-amoniacal. Em diferentes sistemas aquáticos, trechos que se distanciam na direção jusante de uma fonte pontual de esgoto tendem a apresentar um aumento de nitrato e uma diminuição de amônio (NH_4^+) devido aos processos de oxidação do nitrogênio (PIVELI & KATO, 2006).

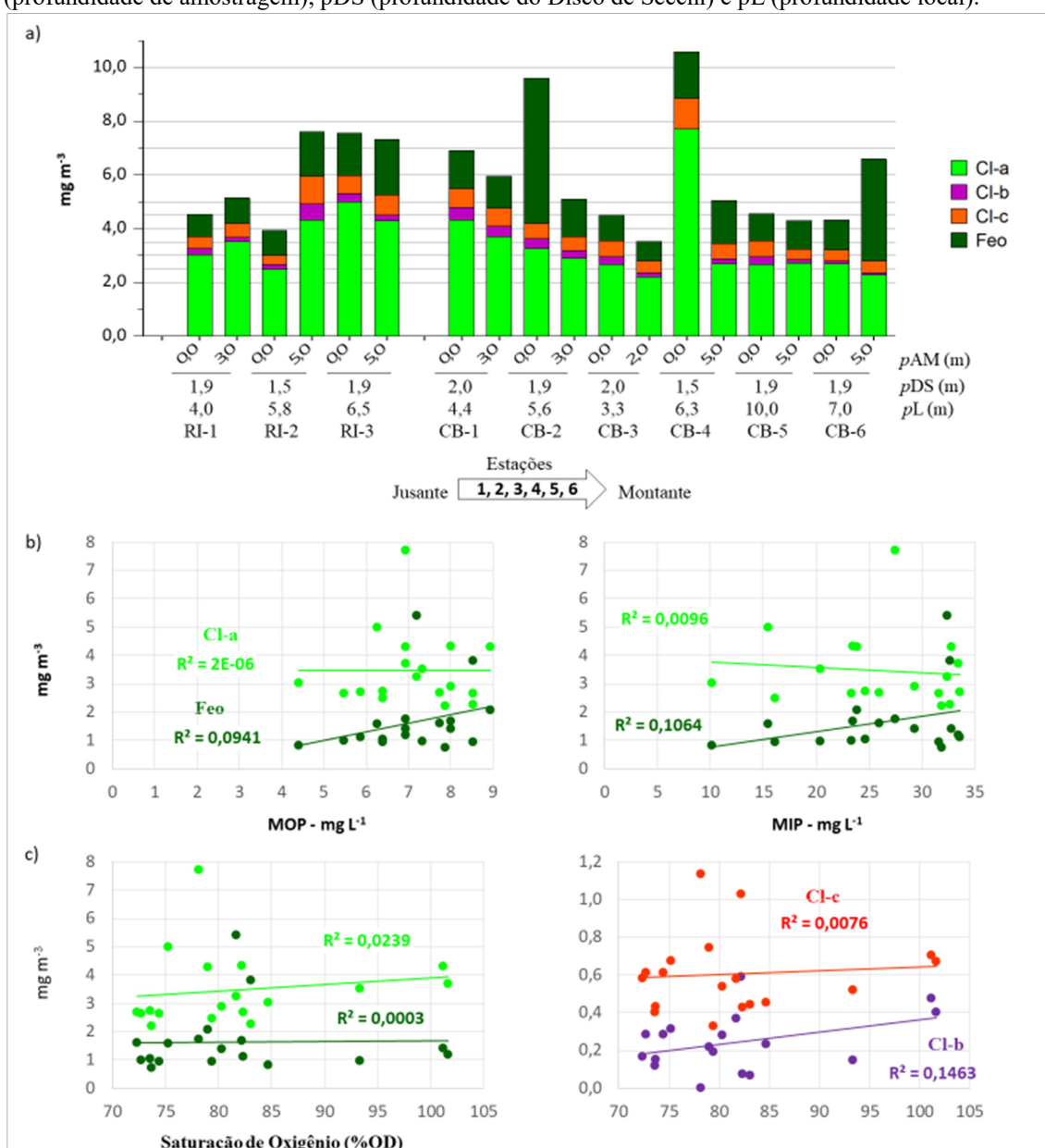
6.2.2.5 Pigmentos Fotossintéticos

Este item apresenta em gráficos de colunas empilhadas as concentrações dos pigmentos fotossintéticos, clorofila-a (Cl-a), clorofila-b (Cl-b), clorofila-c (Cl-c) e feopigmentos (Feo) que foram encontradas na coluna d'água das estações de amostragem dos setores estuarinos avaliados no SECB. Também são apresentados coeficientes de regressão (R^2) correlacionando Cl-a e Feo com o material em suspensão (considerando partículas orgânicas - MOP e inorgânicas - MIP) e a saturação de oxigênio dissolvido (%OD), enquanto que os pigmentos acessórios, Cl-b e Cl-c, foram correlacionados somente com a %OD. Deve ser destacado que as faixas de concentrações estão descritas e discutidas com mais detalhes no item 6.3.5, dentro do

qual se tem um comparativo entre os setores estuarinos e períodos sazonais (inverno/2018 e verão/2019).

No inverno/2018, a ordem de importância dos pigmentos fotossintéticos na zona estuarina do Rio Itapanhaú foi Cl-a > Feo > Cl-c > Cl-b (Figura 74).

Figura 74. Pigmentos fotossintéticos determinados a partir de amostras de água obtidas na campanha de setembro/2018. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) matéria orgânica (MOP) e inorgânica (MIP) particulada e c) saturação do oxigênio dissolvido (%OD). Nota: RI (Rio Itapanhaú), CB (Canal de Bertiooga), pAM (profundidade de amostragem), pDS (profundidade do Disco de Secchi) e pL (profundidade local).



A faixa de radiação solar (1000-3000 KJ m⁻²) durante o período de amostragem nesse rio foi relativamente elevada (item 6.1.2.1; Figura 39), enquanto que a faixa de

profundidade de Secchi (pDS) foi de 1,5-1,9 m (Figura 74a). A Cl-a variou de 3,02 (RI-1) a 4,99 (RI-3) mg m^{-3} , estando, portanto, mais concentradas nas estações mais internas.

Enquanto isso, a predominância da ordem de grandeza dos pigmentos no Canal de Bertioga também foi Cl-a > Feo > Cl-c > Cl-b, porém as concentrações de pigmentos variaram mais entre as estações, sendo que na superfície da estação CB-2 e na camada de fundo da estação CB-6 as concentrações de Feo (5,41 e 3,81 mg m^{-3} , respectivamente) superaram as de Cl-a (3,25 e 2,27 mg m^{-3} , respectivamente), indicando assim um intenso período de degradação de células do fitoplâncton nesses locais. A amostragem nesse canal estuarino foi conduzida com radiações moderadas (700-1400 KJ m^{-2}) (item 6.1.2.1; Figura 39), sendo que as pDS estiveram similares as observadas no rio Itapanhaú (Figura 74b).

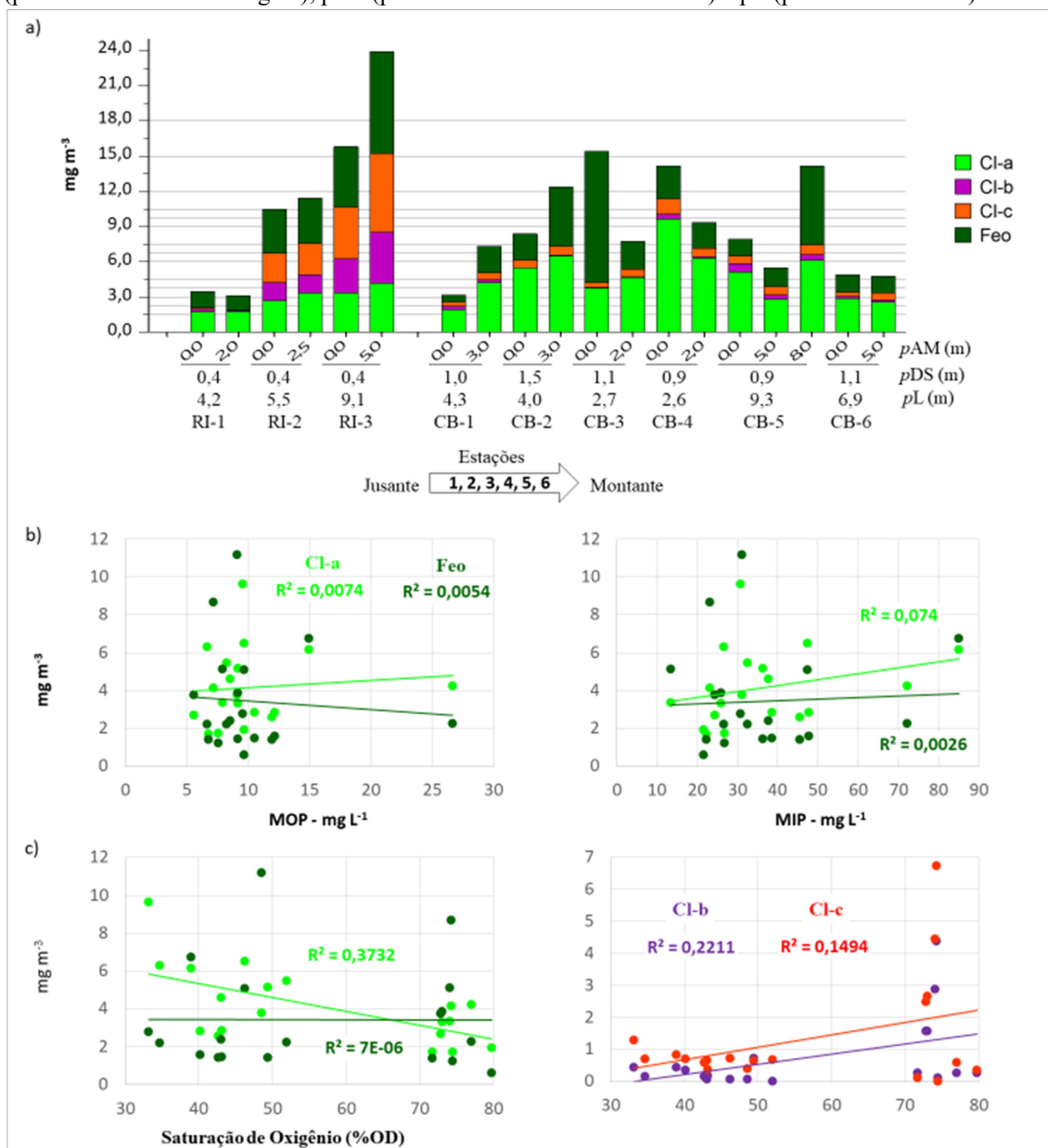
De forma geral, os coeficientes envolvendo o MPS (MOP + MIP) e os pigmentos Cl-a/Feo (Figura 74b) não evidenciaram consideráveis associações de microalgas às partículas em suspensão. Da mesma forma, os coeficientes envolvendo a saturação do oxigênio (%OD) e os pigmentos também não se correlacionaram de forma significativa (Figura 74c).

Já no verão/2019, as estações mais internas (RI-3-2) da zona estuarina do Rio Itapanhaú demonstraram atuar com uma comunidade fitoplantônica bastante diferenciada a de sua região jusante (RI-1) e a do Canal de Bertioga (CB-1-2-3-4-5-6). Dentre as estações internas da zona estuarina do Itapanhaú, a RI-3 apresentou ordem de importância de pigmentos de Feo > Cl-c > Cl-a > Cl-b, enquanto que a RI-2 apresentou ordem de Feo > Cl-a > Cl-c > Cl-b (Figura 75a). É importante mencionar que essas composições e níveis de pigmentos estiveram similares aos observados no setor de domínio de água doce (Valo Grande) no CELCI. Esses resultados indicam que a elevada drenagem do Itapanhaú (impulsionada por expressivos volumes de chuva), ao reduzir os valores de salinidade próximos à zero, estabeleceu comunidades fitoplantônicas de água doce na maior parte desta zona estuarina, sendo que as mais elevadas concentrações de Cl-b (1,56-4,37 mg m^{-3}) marcaram certa abundância de clorofíceas. Também é importante observar que as estações da zona estuarina do Itapanhaú atuaram com pDS consideravelmente inferiores as observadas no Canal de Bertioga (Figura 75a).

Por outro lado, a composição predominante de pigmentos observada na desembocadura do Itapanhaú e no Canal de Bertioga foi Cl-a > Feo > Cl-c > Cl-b, sendo que na superfície da estação CB-3 e na camada de fundo (8m) da estação CB-5 as

concentrações de Feo (11,18 e 6,74 mg m^{-3} , respectivamente) superaram as de Cl-a (3,77 e 6,11 mg m^{-3} , respectivamente) (Figura 75a), indicando intensa degradação de células de fitoplâncton.

Figura 75. Pigmentos fotossintéticos determinados a partir de amostras de água obtidas na campanha de fevereiro/2019. a) Concentrações expostas em gráfico de empilhamento. Gráficos de regressão relacionando as concentrações com b) matéria orgânica (MOP) e inorgânica (MIP) particulada e c) saturação do oxigênio dissolvido (%OD). Nota: RI (Rio Itapanhaú), CB (Canal de Bertiooga), pAM (profundidade de amostragem), pDS (profundidade do Disco de Secchi) e pL (profundidade local).



Assim como observado no inverno/2018, os coeficientes estabelecidos entre MPS e Cl-a/Feo não se apresentaram significativos e, portanto, não foram evidenciadas consideráveis representações de microalgas nas partículas em suspensão. Em ambos os

períodos (inverno/2018 e verão/2019), a baixa presença de grandes diatomáceas (altamente silicosas), evidenciadas pelas baixas razões Si:N e Si:P, pode ter contribuído para essa baixa associação de microalgas ao MPS. Enquanto isso, somente a Cl-b correlacionou (R^2 0,221; $p < 0,1$) com %OD, o que evidencia certos grupos como influentes no metabolismo autotróficos, como clorofíceas (principalmente), cianobactérias, entre outros.

Como já discutido no item anterior, as estações internas do Canal de Bertioga foram evidenciadas com uma maior presença de esgoto fresco (*in natura*) no verão/2019. De forma geral, ainda é pouco compreendido a respeito da influência que cargas de esgotos exercem na composição de pigmentos fotossintéticos de sistemas aquáticos. Analisando o biofilme em gastrópodes coletados em rios sujeitos a elevadas cargas de esgoto, Calapez et al. (2019) observaram consideradas reduções em teores de Cl-c em resposta da senescência de diatomáceas. No presente estudo, é importante tomar nota que esse pigmento se apresentou menos concentrado nas águas do Canal de Bertioga em comparação com as águas dos outros setores estuarinos. Essas diferenças podem ser melhores visualizadas através dos gráficos expostos no item 6.3.5.

6.3 Coluna d'água: Variação Sazonal de parâmetros Físicos e Biogeoquímicos

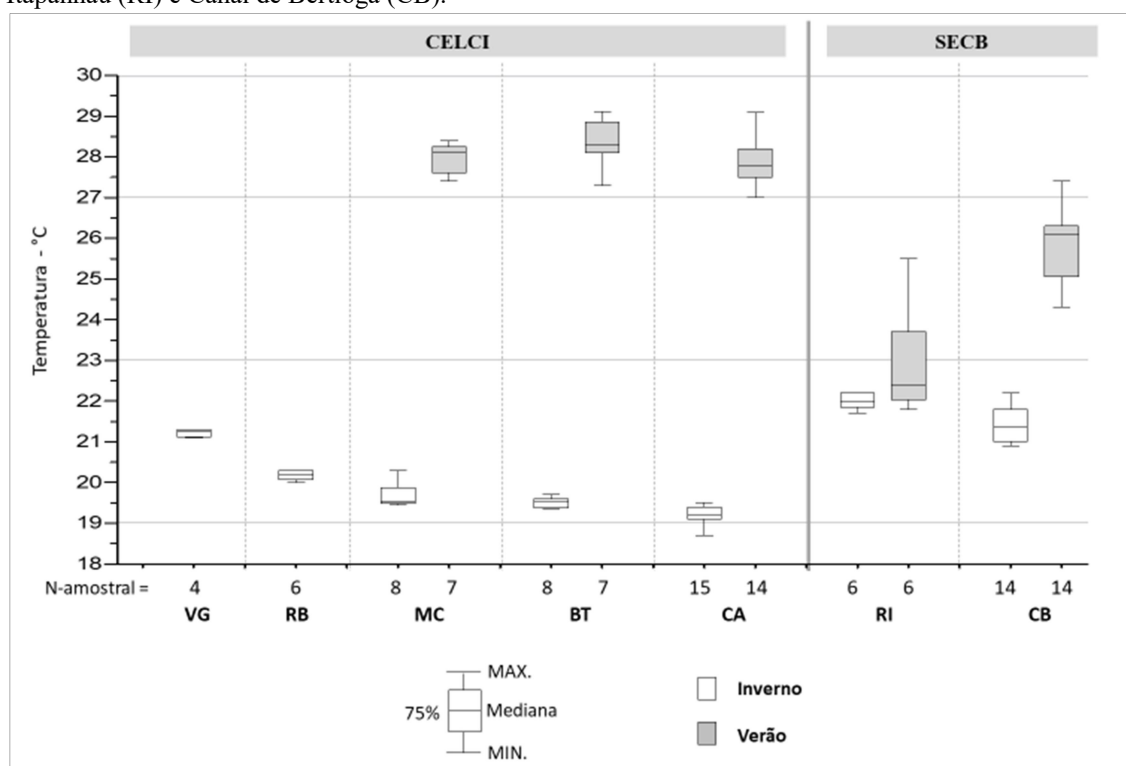
Este item apresenta a variabilidade de parâmetros físicos e biogeoquímicos na coluna d'água de diferentes setores dos dois sistemas estuarinos avaliados, Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCLI) e Sistema Estuarino - Canal de Bertioga (SECB), dando ênfase à sazonalidade (Inverno/2018 e Verão/2019).

6.3.1 Temperatura, Salinidade, pH e Oxigênio Dissolvido

No Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCLI), a temperatura da água variou de 18,7 (Canal do Ararapira - CA) a 21,3 °C (Valo Grande - VG) no período de inverno, enquanto que no período de verão a temperatura mínima (27,0 °C) e a máxima (29,10 °C) foram observadas no CA (Figura 76). No Sistema Estuarino - Canal de Bertioga (SECB), a temperatura da água variou de 21,0 (Canal de Bertioga - CB) a 22,2 °C (Rio Itapanhaú - RI) no período de inverno, e de 21,8 (RI) a 27,4 °C (CB) no período de verão.

É importante destacar que os valores extremos (observados nos gráficos *box-plot* fora do conjunto dos 75% dos valores) responderam aos períodos de máxima e mínima radiação solar, como já discutido no item 6.1. De forma geral, a temperatura da água dos dois sistemas estuarinos respondeu a sazonalidade das massas d'água presentes ao longo do litoral de São Paulo. Por um lado, constatou-se que os períodos amostrais de verão de ambos os sistemas estuarinos estiveram sob influência da massa Águas Costeiras (AC: $T > 21^{\circ}\text{C}$, $S \sim 34,5\%$). No caso do inverno/2018, é importante considerar que os mais baixos índices pluviométricos (que resultam em mais baixas drenagens fluviais) provavelmente favoreceram uma maior influência de massas d'água marinha dentro do estuário.

Figura 76. Variação da temperatura da água em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).



As temperaturas observadas no período amostral de inverno (fim de agosto de 2018) no CELCI estiveram relativamente mais frias que as observadas no período amostral de inverno (começo de setembro de 2018) no SECB (Figura 76). Esta diferença pode ser explicada, primariamente, pela passagem de uma frente fria que ocorreu durante o período amostral de inverno no CELCI, conforme caracterizado no

item 6.1.1.2. Neste caso, sugere-se uma maior contribuição da massa Águas Costeiras do Sul (ACS: $T < 21^{\circ}\text{C}$, $S < 34\text{‰}$), a qual, de acordo com Silva et al. (2001), se origina no inverno sob efeito do resfriamento sazonal e da intensificação dos processos de mistura vertical, que são pronunciados durante passagens de frentes frias, principalmente devido aos ventos e ondulações do quadrante sul. Por outro lado, conforme caracterizado no item 6.1.2.1, o período amostral de inverno no SECB não teve a influência marcada pela passagem de frente fria, refletindo em valores de temperatura nesse sistema acima de 21°C (Figura 76).

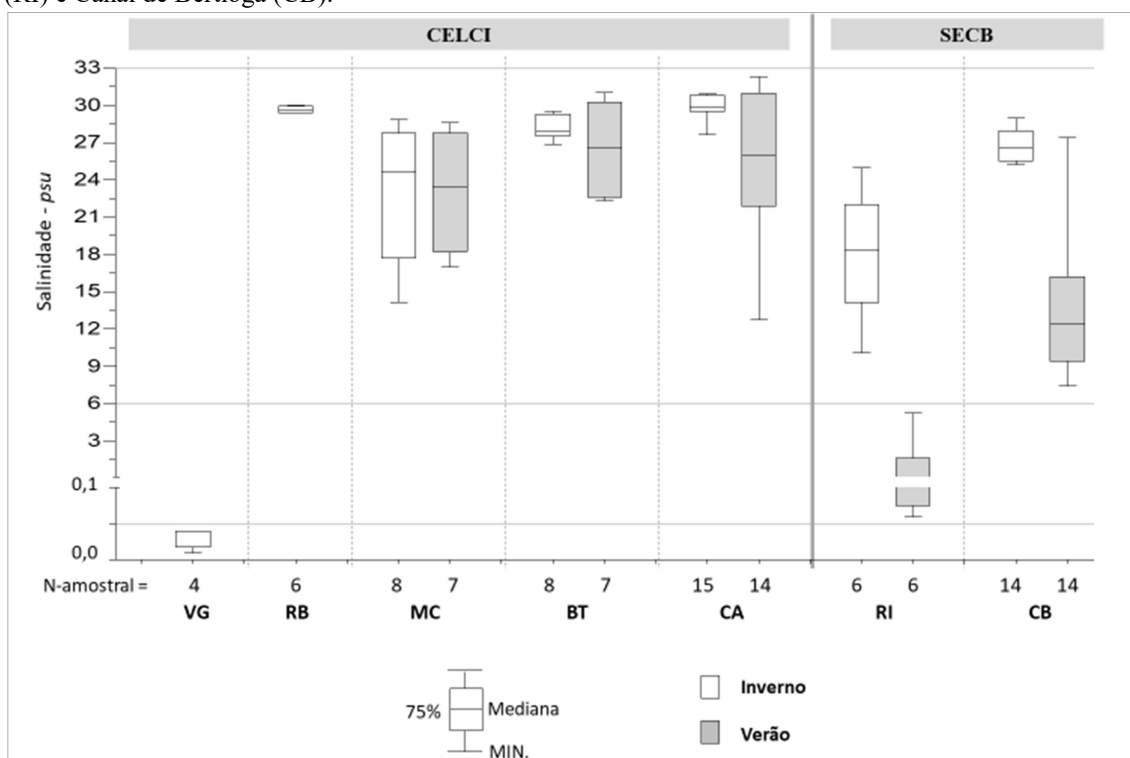
No litoral de São Paulo, a drenagem continental desempenha papel de destaque na mistura das massas de água marinha que adentram os estuários, podendo também interferir em áreas fora do estuário (mar adjacente), influenciando categoricamente na salinidade, e podendo também interferir na temperatura. Essa dinâmica pode ser evidenciada nos setores estuarinos de maior influência fluvial, como é o caso do setor VG no CELCI e do setor RI no SECB. Isso pode estar relacionado às consideradas vazões dos rios Ribeira de Iguape (CELCI) e Itapanhá (SECB) que, ao interferir nas propriedades das águas costeiras, tendem a proporcionar baixa variação interanual de temperatura da água aos setores, VG e RI, respectivamente.

No CELCI, a salinidade variou de 0,01 (VG) a 30,92 (CA) no período de inverno, enquanto que no período de verão a salinidade mínima (12,77) e a máxima (32,30) foram observadas no CA (Figura 77). No SECB, a salinidade variou de 15,50 (RI) a 28,98 (CB) no período de inverno, e de 0,06 (RI) a 27,43 (CB) no período de verão. Dos setores avaliados no CELCI, as maiores salinidades observadas no CA e BT caracterizaram uma elevada influência marinha em tais setores (Figura 77). Apesar de esses dois setores estarem sujeitos à entrada de água doce a partir de diversos pequenos tributários localizados nos complexos serranos (Serra do Mar e Ilha do Cardoso), tais setores obtêm baixa influência das descargas do rio Ribeira de Iguape (intermediadas pelo canal Valo Grande) em relação ao setor Mar de Cananéia (MC) que se situa logo ao sul do canal estuarino Mar Pequeno.

Além das particularidades geográficas de cada sistema estuarino (CELCI e SECB), é importante destacar que as diferenças de salinidades observadas entre os mesmos se devem, em grande parte, aos volumes de água de chuva que precipitaram sobre as bacias hidrográficas de cada sistema antes das campanhas amostrais. Como exposto no item 6.1 (Figuras 29 e 37), o volume acumulado antes das amostragens de

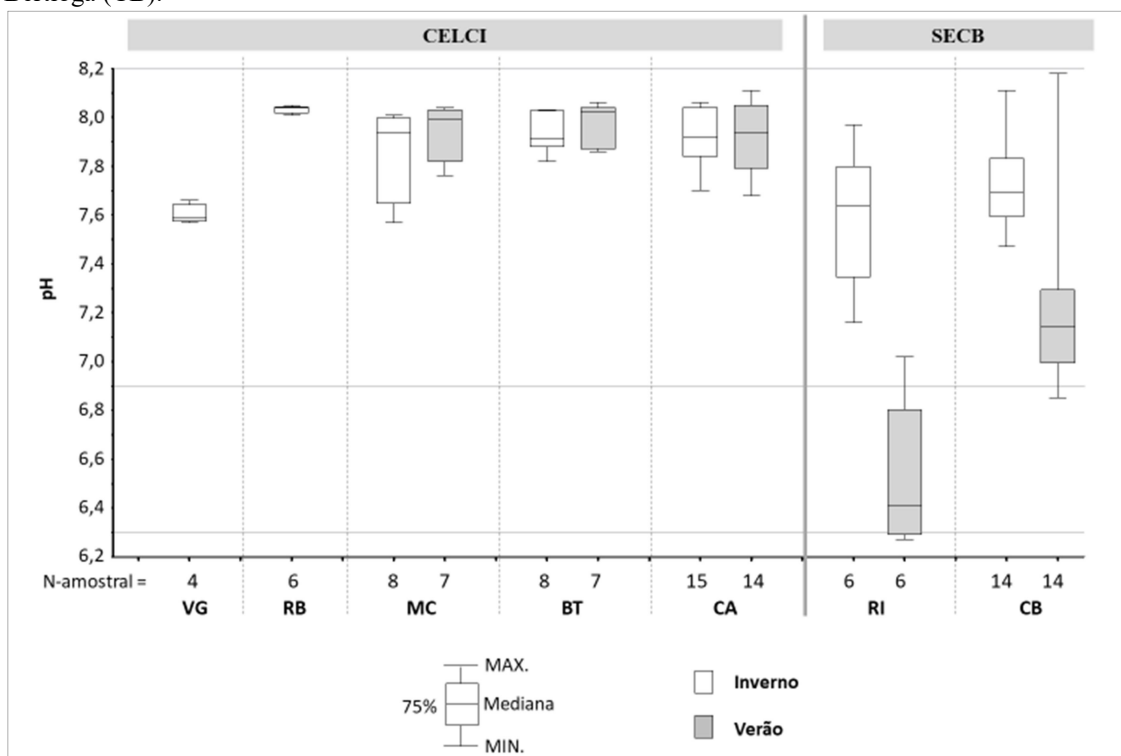
verão no SECB foi consideravelmente superior ao volume acumulado antes das amostragens de verão no CELCI, refletindo assim nas mais baixas salinidades observadas no SECB em relação às observadas no CELCI (Figura 77). Apesar dessas diferenças, o estudo de Bernardes & Miranda (2001) relata que a descarga fluvial no CELCI é pelo menos uma ordem de grandeza maior do que no SECB.

Figura 77. Variação da salinidade em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).



No CELCI, o pH variou de 7,54 (VG) a 8,06 (CA) no período de inverno, enquanto que no período de verão o pH variou de 7,68 no CA a 8,06 na BT (Figura 78). No SECB, o pH variou de 7,16 (RI) a 8,11 (CB) no período de inverno, e de 6,27 (RI) a 8,18 (CB) no período de verão. De forma geral, a variação do pH respondeu primariamente a variação de salinidade em ambos sistemas estuarinos. A água do mar tem caráter básico devido aos mecanismos de ácidos fracos, como o carbônico, que atuam no sistema tampão de forma a manter o pH em torno de 8,1. Com base nisso, tal parâmetro é fundamental para avaliar o sistema carbonato de ambientes aquáticos, que tem destaque no capítulo 6.8.

Figura 78. Variação do pH em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Arapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).



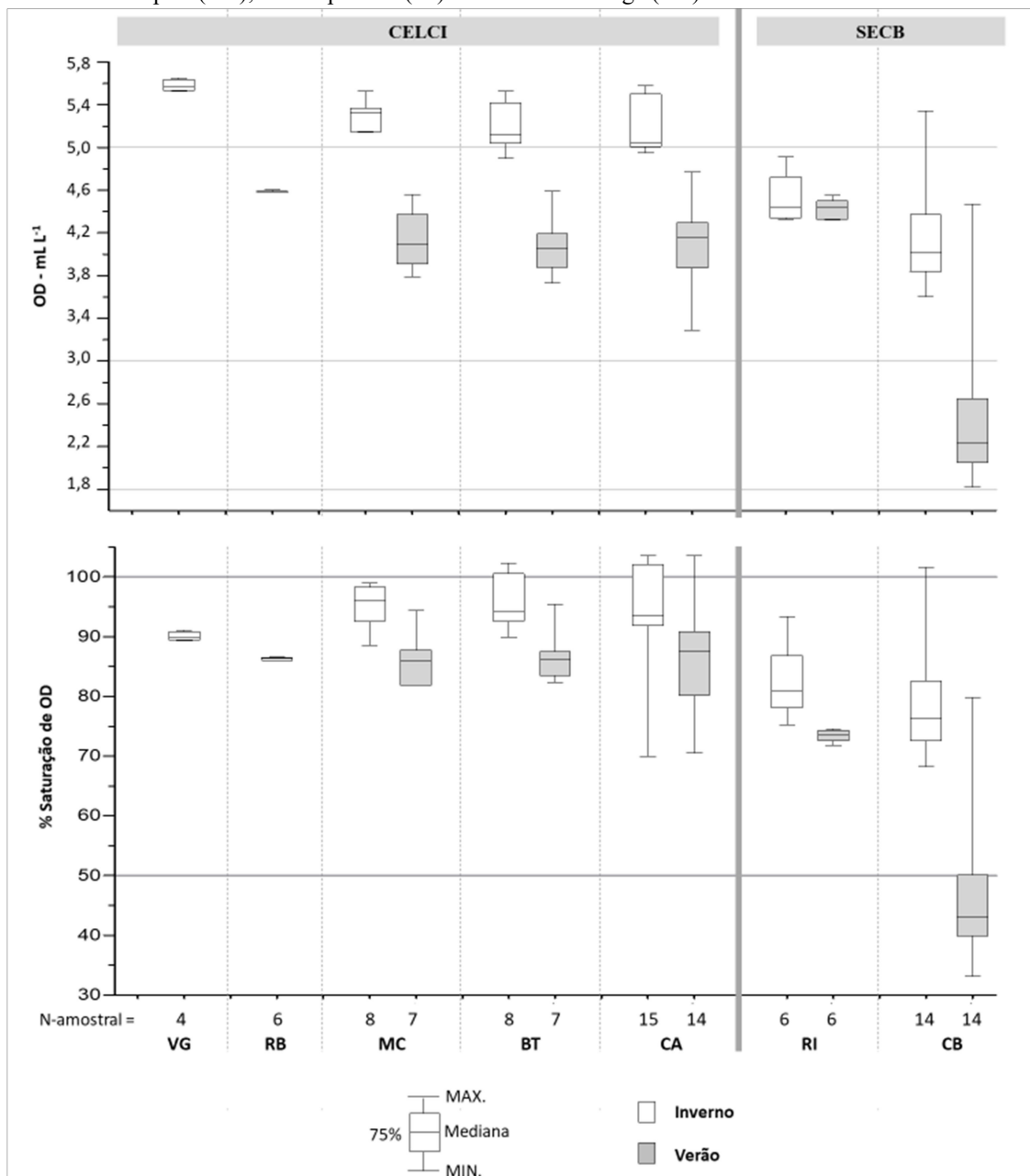
O Oxigênio Dissolvido (OD) é um parâmetro hidroquímico ligado aos processos de solubilidade dos gases, bem como aos processos biológicos, uma vez que pode ser produzido substancialmente por organismos fotossintetizantes (exemplo, fitoplâncton) e utilizado na respiração aeróbica e na degradação da matéria orgânica por diversos organismos heterotróficos (exemplo, bactérias). No CELCI, o OD variou de 4,58 (RB) a 5,65 mL L⁻¹ (VG) no período de inverno, enquanto que no período de verão o valor mínimo (3,23 mL L⁻¹) e o máximo (4,77 mL L⁻¹) foram observados no CA (Figura 79). No SECB, o valor mínimo (3,60 mL L⁻¹) e máximo (5,24 mL L⁻¹) foi observado no Canal de Bertioga no período de inverno, enquanto que no período de verão o valor mínimo (1,82 mL L⁻¹) foi observado no CB e o máximo (4,55 mL L⁻¹) no RI (Figura 79).

De modo geral, ambos os sistemas estuarinos (CELCI e SECB) mostraram os maiores valores de OD nos setores de maior influência fluvial, ou seja, Valo Grande (VG) e Rio Itapanhaú (RI), os quais apresentaram maiores condições de solubilidade desse gás por apresentarem águas menos salinas e apresentarem águas em constante movimento, sobretudo no Valo Grande. Além disso, é importante considerar o consumo

diferenciado para respiração e oxidação do MO, a qual é discutida no item 6.3. Também foi observado em ambos os sistemas estuarinos que os teores de OD estiveram consideravelmente inferiores no período de verão em relação ao período de inverno. Neste caso, dois fatores principais explicam essa diferença. Um deles se deve às temperaturas da água mais elevadas no verão que fisicamente diminuiram a solubilidade do oxigênio; enquanto que o outro se deve às maiores descargas fluviais que trouxeram aos sistemas estuarinos uma maior carga de matéria orgânica, tanto particulada quanto dissolvida, como sugerido pelos valores de %MOP (Matéria Orgânica Particulada) e COD (Carbono Orgânico Dissolvido) descritos nos itens 6.3.2 e 6.3.4, respectivamente.

A qualidade da matéria orgânica pode revelar informações sobre o metabolismo microbiano predominante (autotrófico/heterotrófico) e, conseqüentemente, sobre a variação do OD na coluna d'água. Por um lado, maiores índices de supersaturação ($\%OD > 100$) foram observados no período de inverno, principalmente nos setores BT e CA do CELCI. Supersaturações de gases (tais como O_2 e CO_2) em estuários podem ser promovidas principalmente pela ação dos ventos (ao difundirem gases atmosféricos na coluna d'água) e pela produção primária fitoplanctônica. Normalmente este último caso está associado a uma coluna d'água com predominância de metabolismo autotrófico e com MOP consideravelmente representada por microalgas vivas, que podem ter sua biomassa mensurada por concentrações de clorofila-a (Cl-a), como já discutido nos itens 6.2.1.5 e 6.2.2.5.

Figura 79. Variação do oxigênio dissolvido (OD) e de sua saturação (%OD) em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).



Enquanto isso, as concentrações ($\approx 2,2 \text{ mL L}^{-1}$) e as saturações ($< 50\%$) de OD apresentaram-se consideravelmente baixas nas águas do setor CB no período de verão (Figura 79), indicando assim maior influência de metabolismo heterotrófico, que provavelmente foi desencadeado por um aumento de matéria orgânica de elevado nível de labilidade (biodegradabilidade). A hipoxia de ambientes aquáticos é frequentemente

caracterizada quando tais águas atingem concentrações de OD inferiores a 2 mg L^{-1} (a 18°C na água do mar = $1,5 \text{ mL L}^{-1} = p\text{O}_2$ de $5,6 \text{ kPa}$), porém, para definir seus impactos, é necessário considerar uma maior gama de fatores físicos, químicos e biológicos (BREITBURG et al., 2018). Ainda que o OD no Canal de Bertioiga (CB) tenha atingido teores acima de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ($> 1,5 \text{ mL L}^{-1}$) (Figura 79), as temperaturas da água ($>25^\circ\text{C}$) relativamente elevadas no período de verão provavelmente contribuíram às baixas saturações de oxigênio (%OD) que, por sua vez, sinalizaram condições de hipoxia. De acordo com Breitburg (2002), as condições de hipoxia em águas costeiras são favorecidas sob valores de %OD inferiores a 50%. Diferenças de temperatura entre setores e/ou entre os períodos sazonais podem aumentar a gravidade da hipoxia, mesmo diante de concentrações similares de OD (ROMAN et al. 2019).

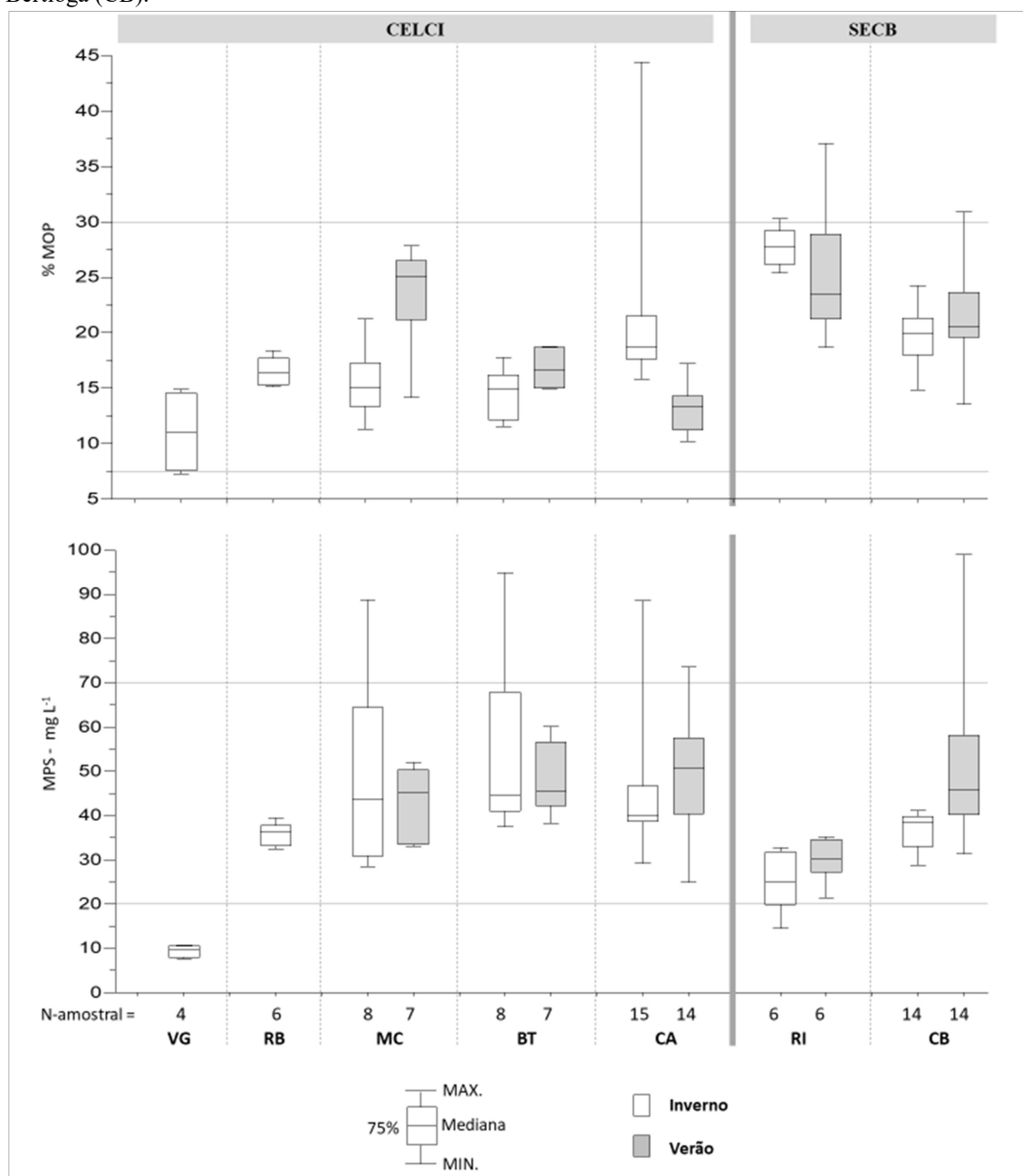
Além do conhecimento do metabolismo predominante, as condições físicas e biogeoquímicas (MO particulada/dissolvida, C/N e outras), bem como a origem (autóctone/alóctone, antrópica/natural, vegetal/animal e etc.) da matéria orgânica no sistema estuarino podem revelar informações sobre os grupos microbiológicos que estão desempenhando participações de destaque nos ciclos biogeoquímicos locais. As frequentes e constantes entradas de esgotos, por exemplo, têm alterado os controles ambientais sobre o metabolismo (de autotrófico para heterotrófico) dos rios nas últimas décadas (ARROITA et al. 2018; SUTTI et al., 2022). Enquanto que práticas agrícolas intensivas, mudanças no uso da terra e cargas de nutrientes de fontes pontuais, têm aumentado a frequência, a magnitude e a extensão da hipoxia costeira (TURNER et al., 2008; BIANCHI et al., 2010).

6.3.2 Material em Suspensão, Turbidez e Profundidade de Disco de Secchi

No CELCI, o Material Particulado em Suspensão (MPS) variou de $7,72 \text{ (VG)}$ a $94,88 \text{ mg L}^{-1} \text{ (BT)}$ no período de inverno, enquanto que no período de verão o valor mínimo ($25,00 \text{ mg L}^{-1}$) e o máximo ($73,54 \text{ mg L}^{-1}$) foram observados no CA (Figura 80). No SECB, o MPS variou de $14,53 \text{ (RI)}$ a $41,20 \text{ mg L}^{-1} \text{ (CB)}$ no período de inverno, e de $21,38 \text{ (RI)}$ a $99,00 \text{ mg L}^{-1} \text{ (CB)}$ no período de verão. Conforme já exposto no item 2.2.2, o MPS em estuários pode variar consideravelmente em escalas de horas em função da oscilação da maré (a qual, além de gerar partículas ao ressuspender sedimentos de fundo, pode desencadear processos químicos, como a floculação, ao

promover variação de salinidade, pH, entre outros) e de processos biológicos (que podem aumentar a quantidade de partículas orgânicas sob condições ideais ao desenvolvimento do fitoplâncton, tais como penetração de luz e entrada de nutrientes).

Figura 80. Variação das concentrações do MPS e dos percentuais de Matéria Orgânica Particulada (%MOP) em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).



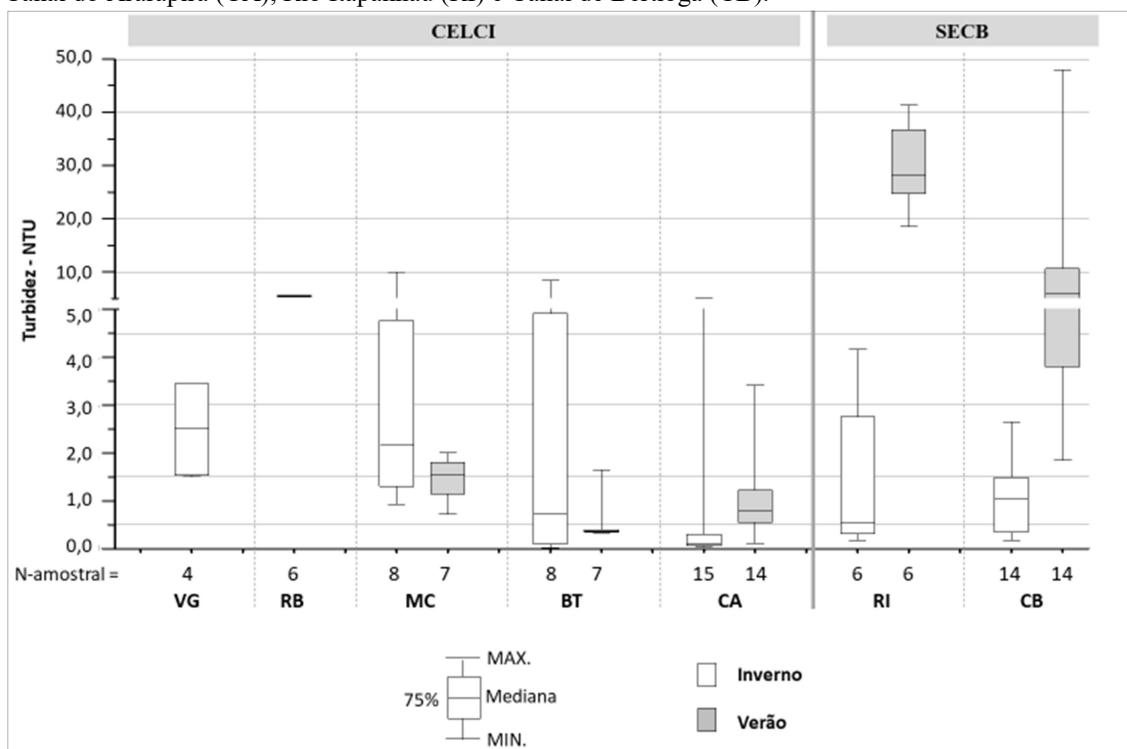
Os percentuais orgânicos (%MOP) nas partículas em suspensão estiveram abaixo de 45%, constatando que a MIP (Matéria Inorgânica Particulada) superou a

MOP (Matéria Orgânica Particulada) nos setores avaliados dos dois sistemas estuarinos (CELCI e SECB), tanto no inverno quanto no verão (Figura 80). Ainda que estuários tropicais/subtropicais sejam relevantes na produção orgânica, esses resultados mostraram que ambos os estuários tendem a atuar com predominância de partículas inorgânicas. Como já teorizado no capítulo 2, tais partículas respondem primariamente ao intemperismo/lixiviação nos relevos das bacias hidrográficas (origem litogênica). Além disso, tais partículas inorgânicas podem ter expressão biogênica a partir de organismos que produzem minerais para atender alguma função ecológica e/ou fisiológica, como é o caso de certos grupos do fitoplancton, tais como os coccolitóforos que assimilam Ca e as diatomáceas que assimilam o Si.

Os setores MC e BT do CELCI não apresentaram diferenças significativas de MPS entre inverno e verão, porém os valores de %MOP aumentaram no período de verão (Figura 80). Já no setor CA, o MPS esteve mais concentrado no período de verão, enquanto que os valores de %MOP estiveram mais elevados no período de inverno. Dentre os setores (RI e CB) estudados no SECB, observaram-se maiores concentrações de MPS no CB e maiores percentuais orgânicos (%MOP) no RI, tanto no inverno quanto no verão. O RI não apresentou diferenças significativas dessas variáveis (MPS e %MOP) entre inverno e verão, já o CB obteve um aumento considerado de MPS e %MOP no período de verão (Figura 80).

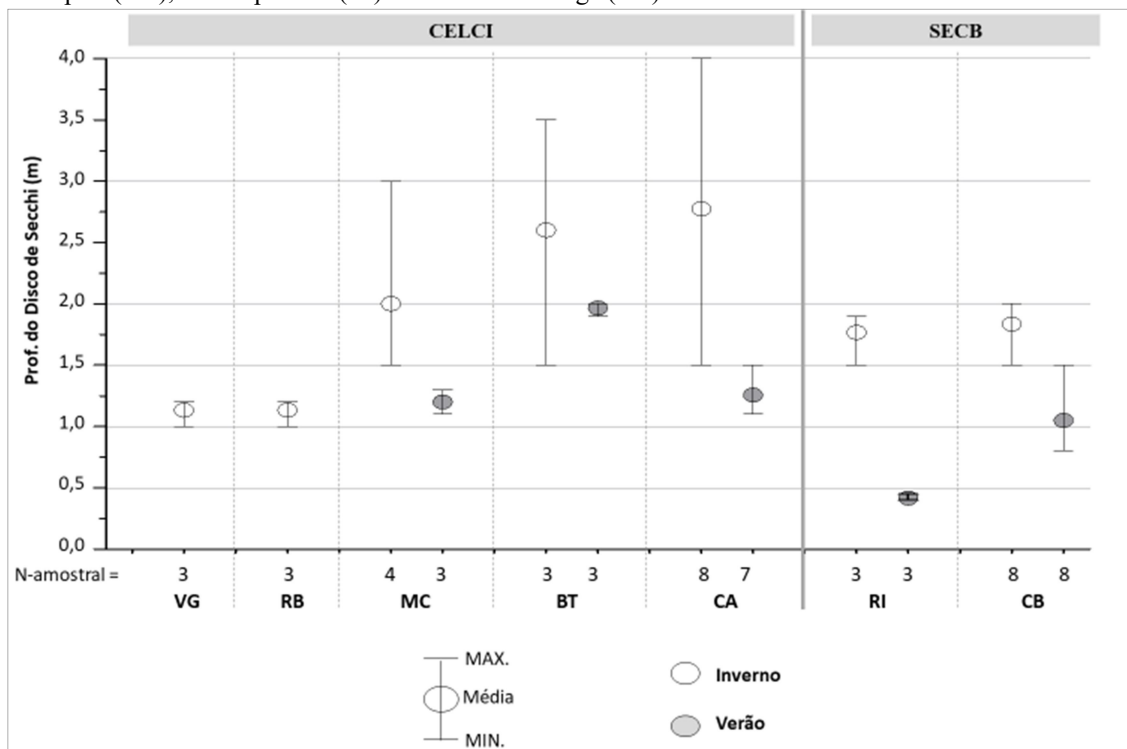
A turbidez, por sua vez, pareceu ter sido influenciada tanto pela matéria dissolvida quanto pela particulada. No CELCI, principalmente nos setores MC e BT, o MPS demonstrou influenciar positivamente na turbidez no inverno de 2018, como sugere os mais elevados valores de MPS (Figura 80) que acompanharam os mais elevados valores de turbidez (Figura 81). Por outro lado, a influência da matéria dissolvida nos valores de turbidez foi evidenciada no SECB durante o verão, principalmente no RI, onde as concentrações de MPS apresentaram-se relativamente baixas (Figura 80), demonstrando que tal variável não repercutiu nos expressivos valores de turbidez (Figura 81).

Figura 81. Variação da turbidez (NTU - Unidade de Turbidez Nefelométrica) em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).



A profundidade de disco de Secchi (pDS) apresentou-se consideravelmente mais reduzida nas campanhas de verão em relação as de inverno (Figura 82). Interessantemente, como sugerido pelos valores de MPS e turbidez, tal redução na pDS parece ter recebido maior influência da matéria dissolvida do que da particulada. Substâncias dissolvidas também são aumentadas em estuários, via rios, após períodos chuvosos. Os mais baixos valores de MPS encontrados nos setores de maior influência fluvial (exemplo, VG e RI) em relação aos de maior influência marinha se deve também ao tamanho das partículas carregadas pelos rios que são mais finas. Essas evidências são discutidas em função da variação da salinidade no item 6.7, o qual tem seu foco nas taxas de sedimentação de partículas.

Figura 82. Variação da profundidade do Disco de Secchi (pDS) em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).

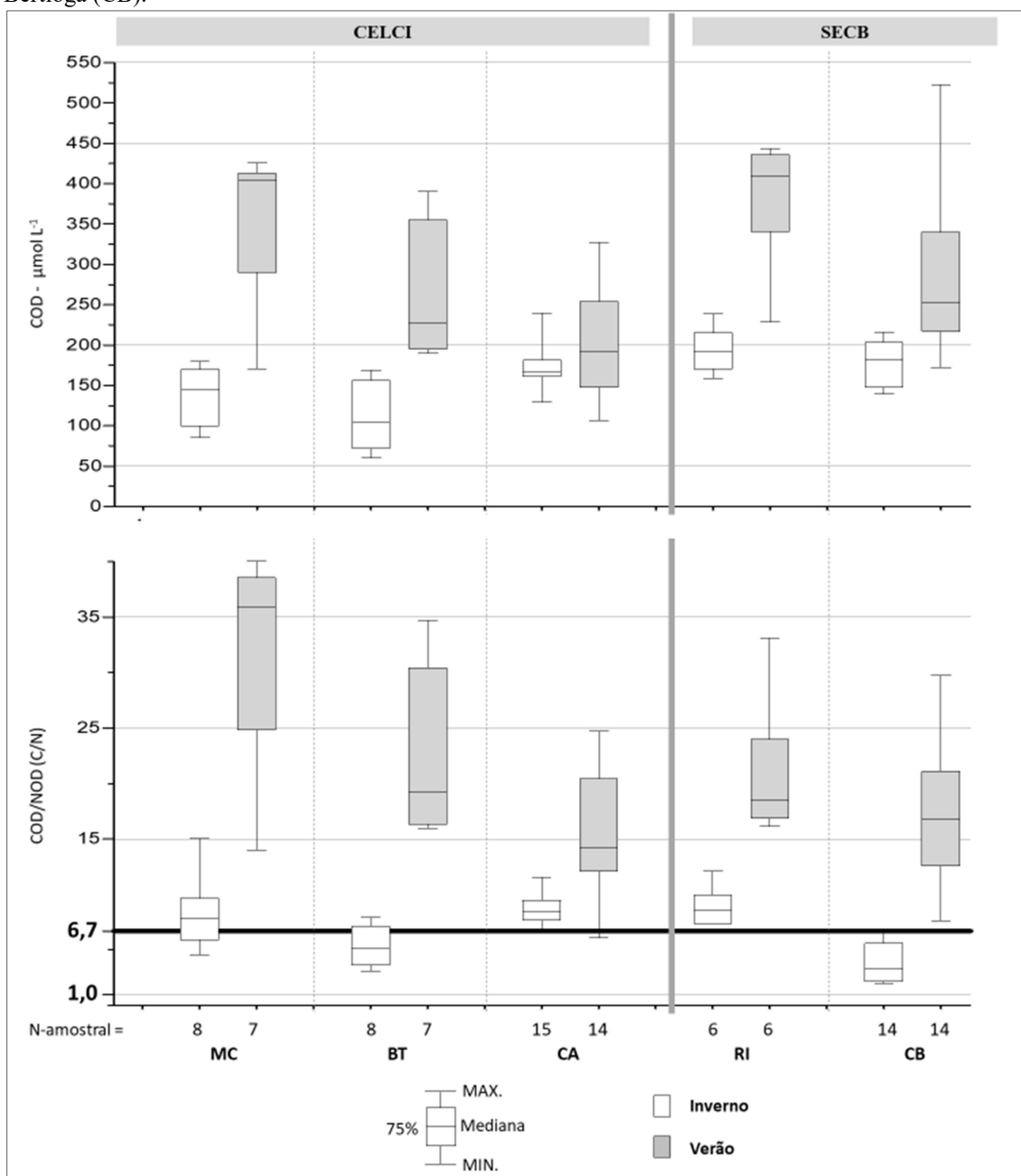


6.3.3 Nutrientes Dissolvidos (C, N, P e Si)

Primeiramente, deve ser destacado que os setores Valo Grande (VG) e Rio Batatais (RB) não apresentaram dados de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) devido a problemas no equipamento de análise. No CELCI, o COD variou de 60,32 (BT no inverno/2018) a 425,94 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (MC no verão/209), enquanto que no SECB a variação foi de 139,56 (CB no inverno/2018) a 490,28 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (CB no verão/2019) (Figura 83). Como já exposto do item 2.1, o COD atua como nutriente para os microorganismos (principalmente para bactérias) sob moléculas pequenas de baixo peso molecular (exemplo, carboidratos), enquanto que as substâncias orgânicas que constituem grandes polímeros (exemplo, substâncias húmicas) são normalmente refratárias. De forma geral, o COD apresentou-se consideravelmente mais concentrado na coluna d'água de ambos os sistemas estuarinos no verão/2019 (Figura 83), aumentando assim as evidências de que os maiores índices pluviométricos contribuíram à entrada de substâncias dissolvidas. Em ambientes estuarinos, substâncias húmicas pode desempenhar representação

expressiva tanto para o reservatório (*pool*) de MOP (Matéria Orgânica Particulada) quanto para o de MOD (Matéria Orgânica Dissolvida).

Figura 83. Acima, concentração de Carbono Orgânico Dissolvido (COD). Abaixo, razões C:N, destacando em linha preta a razão média (5,7:1, Redfield) encontrada no fitoplâncton marinho. Nota: Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Arapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioiga (CB).



Em um estuário temperado (Inglaterra), Riso et al. (2021) observaram elevada representação de substâncias húmicas no *pool* de COD em baixa faixa de salinidade (0-10), enquanto que em faixa mais elevada (10-20), dentro da Zona de Máxima Turbidez

(ZMT), os autores observaram uma significativa transferência (MOD→MOP) de substâncias húmicas dissolvidas para particuladas em consequência de processos de floculação. Os resultados levantados nesse estudo podem explicar as mais baixas concentrações de MPS encontradas no Valo Grande (domínio de água doce) em relação às encontradas nos setores de maior influência marinha (salinidade 10-32) no CELCI, bem como as mais baixas concentrações de MPS encontradas no Rio Itapanhaú (salinidade 0-15) em relação as encontradas no Canal de Bertioga no SECB (salinidade 10-27). Além disso, tal teoria reflete as mais elevadas concentrações de COD observadas no período amostral do verão/2019 (Figura 83), quando as salinidades estiveram mais baixas.

De forma geral, devido às maiores concentrações de COD encontradas no verão/2019, as razões C:N apresentaram-se consideravelmente mais elevadas durante esse período de amostragem, tanto no CELCI quanto no SECB (Figura 83). No CELCI, a razão C:N variou de 3,1 (BT no inverno) a 40,1 (MC no verão), enquanto que no SECB este parâmetro variou de 2,1 (CB no inverno) a 33,1 (RI no verão). A matéria orgânica (MO) transportada por rios é tradicionalmente considerada uma fonte de carbono para estuários e águas costeiras porque normalmente ela apresenta elevada razão C:N (30-60:1 (BAUER et al., 2013), enquanto a MO produzida pelo fitoplâncton em sistemas costeiros tem em média uma razão C:N de 6,7:1 (REDFIELD, 1958). Desta forma, é possível dizer com base nas razões C:N apresentadas na figura 83, que a MO observada na coluna d'água dos setores estuarinos aqui estudados obteve menor contribuição de fontes autóctone (via fitoplâncton) no inverno/2018 e maior de fontes alóctone (via rios tributários) no verão/2019.

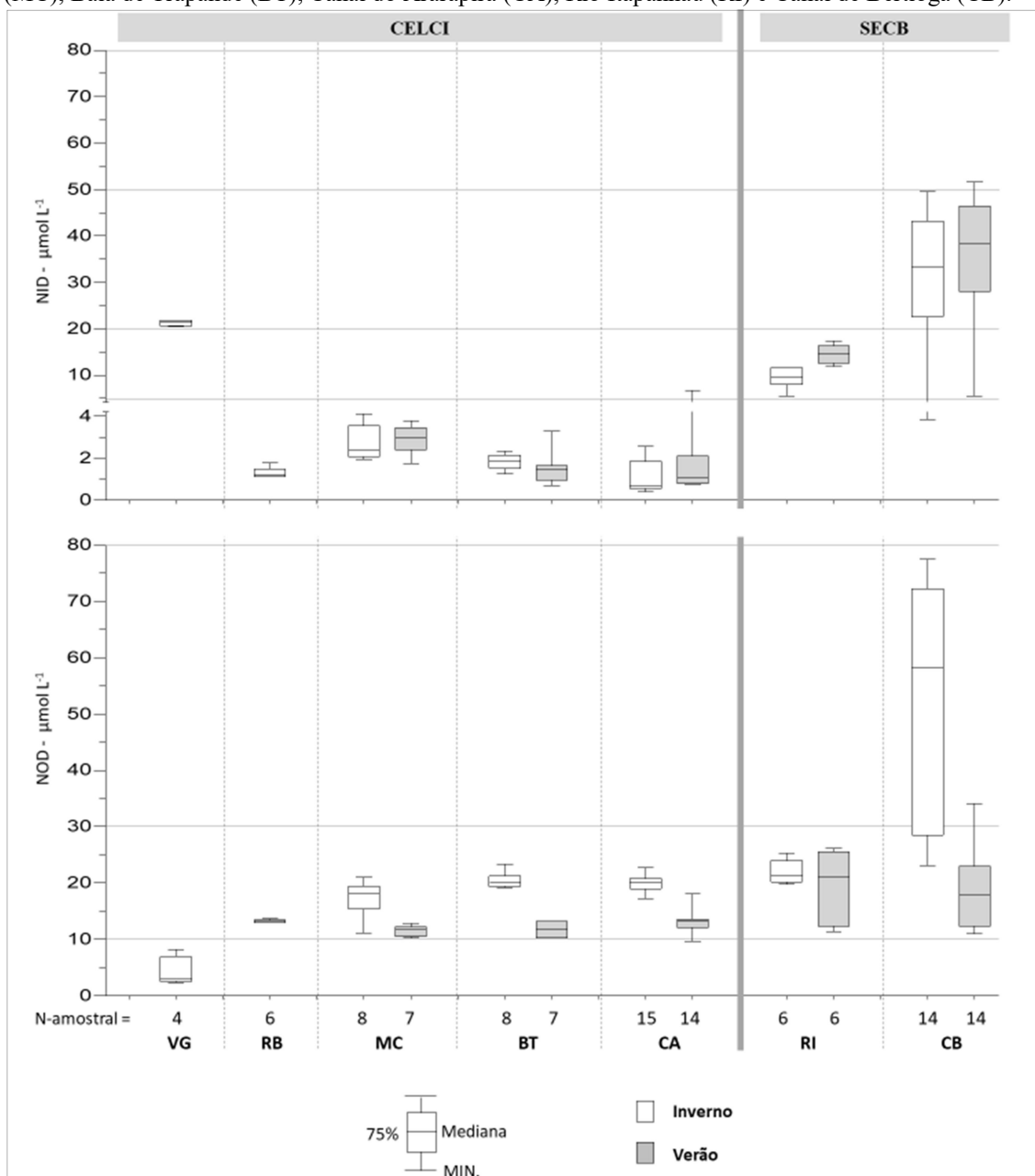
Por sua vez, conteúdos antropogênico (principalmente esgotos) podem diminuir a razão C:N a índices inferiores a razão média de Redfield (6,7:1), como pode ter sido o caso de valores (C:N) encontrados no Canal de Bertioga (CB) no inverno/2018, mesmo diante de concentrações de Cl-a relativamente elevadas. Ao longo do estuário do Rio das Pérolas (costa chinesa subtropical), Liu et al. (2020) observaram razões C:N em torno de 12:1 em trecho montante (sob condições pristinas), enquanto que em trecho altamente urbanizado (com reduzidas áreas de manguezais) as razões apresentaram-se consideravelmente inferiores, em torno de 5:1. Segundo os autores, essa redução respondeu a cargas aumentadas de NID (Nitrogênio Inorgânico Dissolvido), NOD (Nitrogênio Orgânico Dissolvido) e COT (Carbônico Orgânico

Total). Entretanto, deve ser destacado que a população humana nos arredores do estuário do Rio das Pérolas é consideravelmente mais elevada que a população que circunda o Canal de Bertiooga, onde consideradas áreas de manguezais encontram-se em bom estado de preservação, apesar dos baixos índices de qualidade de água observados nos últimos anos.

No CELCI, o NID variou de 0,40 (CA no inverno/2018) a 21,83 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (VG no inverno/2018), enquanto que o NOD variou de 2,38 (VG no inverno/2018) a 23,36 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (BT no inverno/2018) (Figura 84). Já no SECB, o NID variou de 3,84 (CB no inverno/2018) a 51,63 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (CB no verão/2019), enquanto que o NOD variou de 11,05 (CB no verão/2019) a 74,49 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (CB no inverno/2018). Com relação ao NID, não foi observado diferenças significativas entre o inverno/2018 e verão/2019. Por outro lado, o NOD apresentou-se consideravelmente mais concentrado no inverno/2018 (Figura 84).

De forma geral, o NID esteve mais concentrado no SECB do que na maioria dos setores estudados no CELCI (secção sul), com exceção da área de influência do Valo Grande (secção norte). Essas marcantes diferenças de concentrações de NID refletem os diferentes níveis de pressões antrópicas que são exercidos sobre tais setores estuarinos. Despejos de esgotos e aterros sanitários são potenciais fontes de NID para o SECB (SUTTI et al. 2016), enquanto que áreas agropecuárias na bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape podem representar elevado aporte de NID a tributários do Rio Ribeira de Iguape (BENASSI et al. 2012). Por outro lado, os baixos níveis de nutrientes (N e P) observados nos setores da secção sul do CELCI refletem mais as condições naturais dos ecossistemas adjacentes, não apresentando evidencia de consideradas entradas antropogênicas (AZEVEDO & BRAGA, 2011).

Figura 84. Variação das concentrações de Nitrogênio Inorgânico (NID) e Orgânico (NOD) Dissolvidos em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).



No CELCI, as concentrações do Fósforo Inorgânico Dissolvido (PID) e do Fósforo Orgânico Dissolvido (POD) não apresentaram diferenças significativas entre o inverno/2018 e o verão/2019. O PID variou de 0,04 (CA no verão/2019) a 0,90 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (VG no inverno/2018), enquanto que o POD variou de 0,02 (VG no inverno/2018) a 0,48 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (CA no verão/2019) (Figura 85). Por outro lado, o SECB apresentou concentrações de PID muito superiores as de POD (Figura 85). Neste sistema estuarino, o POD variou de 0,02 (CB no inverno/2018) a 0,89 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (CB no verão/2019),

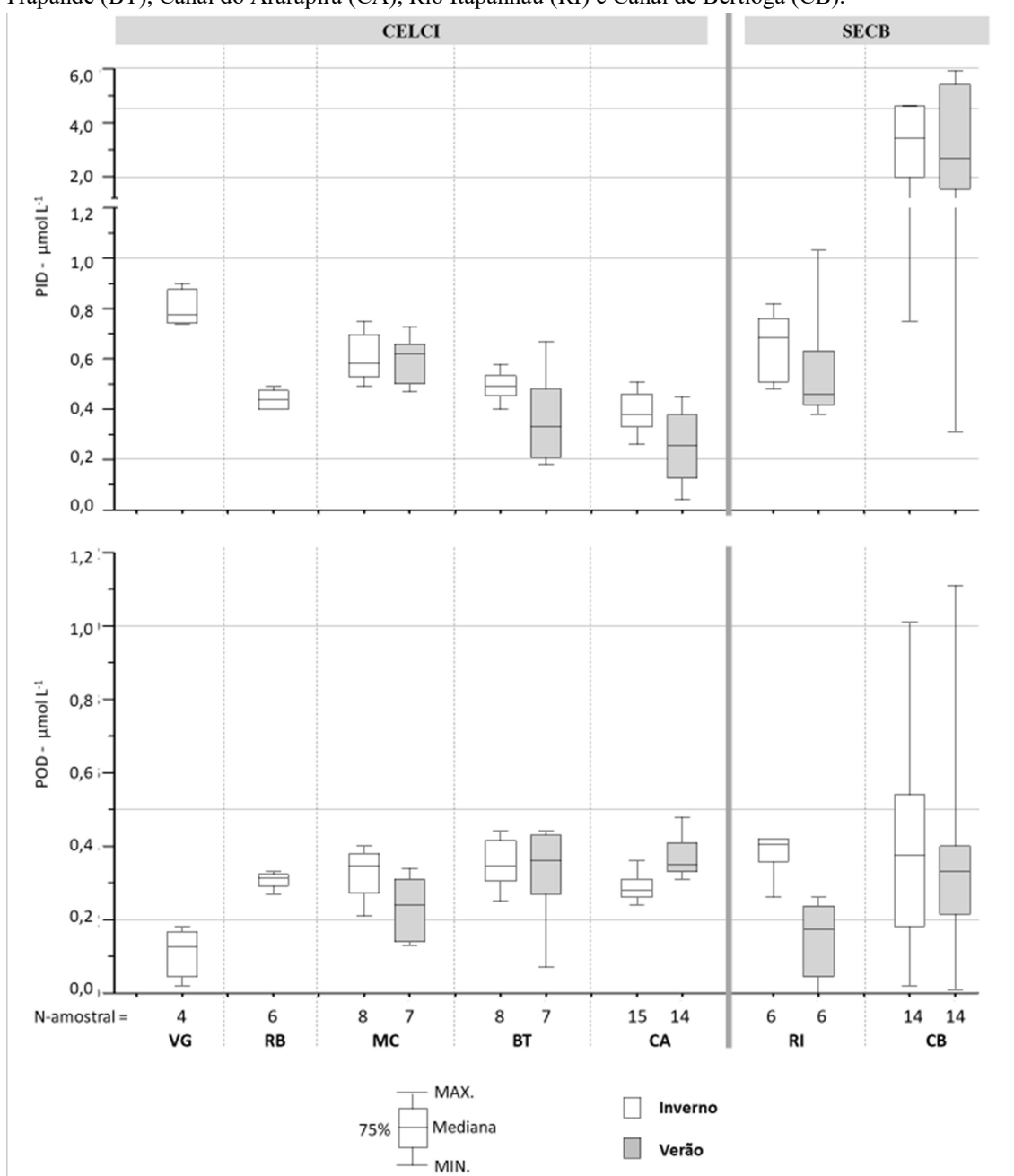
apresentando faixa de concentração similar a observada no CELCI; enquanto que o PID variou de 0,43 (RI no verão/2019) a 5,94 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (CB no verão/2019), atingindo concentrações consideravelmente superiores as observadas no CELCI.

Como já exposto, as formas inorgânicas (NID e PID) do nitrogênio e fósforo são as que podem desencadear os processos de eutrofização em sistemas aquáticos continentais e costeiros, sendo, portanto, as que têm sido adotadas para calcular índices de estado trófico e de qualidade desses ambientes. Se por um lado as formas inorgânicas refletiram aos diferentes níveis de pressão antrópica existentes entre os sistemas estuarinos (CELCI e SECB), por outro, a influência antrópica na variabilidade das formas orgânicas não foi fortemente evidenciada nos setores estuarinos aqui estudados. Entretanto, chama-se a atenção para as mais baixas concentrações das formas orgânicas encontradas em setores que não são margeados por áreas de manguezal, como é o caso do Valo Grande (VG) e de algumas localidades do SECB, como já discutidas nos itens 6.2.1.3 (CELCI) e 6.2.2.3 (SECB).

Em estudo na Baía da Guanabara (RJ), Borges (2006) demonstrou que o sedimento e a vegetação de manguezal pode influenciar a qualidade ambiental de áreas afastadas de efluentes urbanos devido à retenção ou incorporação de contaminantes como fósforo (P), demonstrando que em ambientes com vegetação viva, o sedimento apresenta maior conteúdo de fósforo orgânico em relação ao inorgânico, devido à incorporação do P-inorgânico (PID) pela vegetação e produção do P-orgânico (POD) pela mesma, estabelecendo que em áreas degradadas o sedimento passe a incorporar maiores teores de PID com significativa parcela antropogênica.

Enquanto isso, o NOD pode também obter uma considerada entrada à coluna d'água de ecossistemas manguezais a partir das substâncias húmicas produzidas por tais vegetais. A atividade microbiana induzida por fotoquímica sobre a matéria orgânica dissolvida (MOD) pode resultar na liberação de NOD a partir do ácido húmico (DELL'ANNO et al., 1999). Por sua vez, analisando isótopos estáveis de amostras obtidas na secção sul do CELCI, Millo et al. (2021) fortemente evidenciaram que os ácidos fúlvicos (fração da substância húmica que é solúvel em soluções ácidas e básicas) foram originados da decomposição de matéria derivada de manguezais locais.

Figura 85. Variação das concentrações de Fósforo Inorgânico (PID) e Orgânico (POD) Dissolvidos em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).

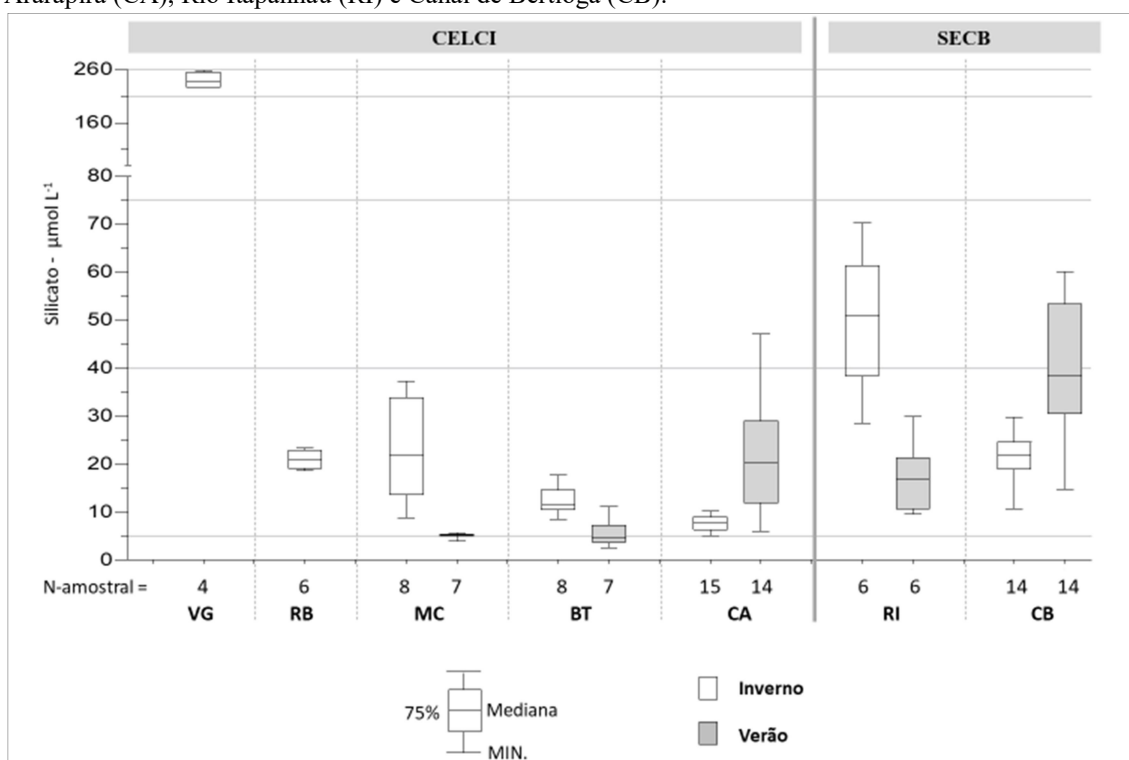


Com base nesse contexto teórico, sugere-se que as maiores concentrações de NOD e POD (em relação às de NID e PID, respectivamente) estiveram relacionadas a trocas de águas com áreas de manguezais (durante ciclos de marés) em bom estado de preservação. A variabilidade das razões PID:POD e NID:NOD observada na água estuarina pode estar respondendo ao tamanho e aos diferentes níveis de preservação das

áreas de manguezais adjacentes de cada setor estuarino. É importante mencionar que a saúde de manguezais é impactada negativamente por uma série de fatores, que incluem desde a supressão das estruturas vegetadas até despejos de esgotos, sendo que a microbiologia (água e sedimento) associada a tal ecossistema tende a ser modificada diante de cargas antropogênicas (com repercussões nas razões C:N:P).

O Silicato Dissolvido (SiD) esteve mais concentrado nos setores de maior influência fluvial, ou seja, o Valo Grande (até 257,46 $\mu\text{mol L}^{-1}$) no CELCI e o Rio Itapanhaú (até 70,25 $\mu\text{mol L}^{-1}$) no SECB (Figura 86).

Figura 86. Variação das concentrações de Silicato Dissolvido (SiD) em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal de Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).



O Rio Ribeira de Iguape, que tem parte de sua vazão direcionada para o Valo Grande, é um rio que apresenta elevada extensão no planalto onde grandes áreas de mata ciliar deram lugar a atividades agropecuárias, enquanto que o rio Itapanhaú tem sua maior extensão na planície costeira onde o bioma Mata Atlântica (incluindo manguezais) encontra-se em bom estado de preservação. Isso pode estar explicando as grandes diferenças de silicato observadas entre esses dois setores estuarinos, uma vez que o SiD tem sido observado como um traçador de aportes terrígenos em estuários

(CONLEY & MALONE, 1992; BELL, 1994; BRAGA et al., 2000), além de ser evidenciado em rios costeiros como sinalizador de processos erosivos na bacia de drenagem (SUTTI et al., 2015).

Com base nisso, esperava-se que as concentrações de SiD aumentariam nos setores estuarinos no verão/2019 (em relação ao inverno/2018) devido aos consideráveis volumes de chuva que acumularam antes dos dias de amostragem. No CELCI, essa dinâmica foi observada somente no Canal do Ararapira (CA), enquanto que nos setores lagunares, Mar de Cananéia (MC) e Baía de Trapandé (BT), as concentrações de SiD no verão/2019 estiveram inferiores às observadas no inverno/2018. É importante considerar que esses setores lagunares do CELCI são de elevada influência marinha devido à proximidade da Barra de Cananéia, enquanto que o CA é mais confinado e é influenciado por uma rede de pequenos tributários que atuam nos complexos montanhosos da Ilha do Cardoso e do continente (Serra do Mar). Além disso, deve ser lembrado que a amostragem nos setores lagunares no verão/2019 ocorreu durante a enchente da maré, o que pode ter aumentado o efeito da diluição deste íon nutriente pela água marinha.

No Canal de Bertioga (CB), o efeito da maior drenagem fluvial (induzida pelo elevado volume de chuva que acumulou antes do dia de amostragem) repercutiu nas maiores concentrações de SiD observadas no verão/2019 ($14,70-60,05 \mu\text{mol L}^{-1}$) em relação às observadas no inverno/2018 ($10,70-25,20 \mu\text{mol L}^{-1}$). Por outro lado, a zona estuarina do Rio Itapanhaú (RI) apresentou concentrações de SiD inferiores no verão/2019 ($9,55-29,90 \mu\text{mol L}^{-1}$) em relação às observadas no inverno/2018 ($28,55-70,25 \mu\text{mol L}^{-1}$). Neste caso, é importante considerar que as vazões do RI estão entre as mais elevadas do litoral de São Paulo, as quais são impulsionadas por índices pluviométricos relativamente elevados ao longo do ano. Além disso, deve-se ter em mente que a volumosa Bacia do Itapanhaú não é a mesma que alimenta os pequenos tributários da região interna do Canal de Bertioga. Desta forma, o expressivo volume de chuva (70 mm) que precipitou no dia de amostragem no RI pode ter potencializado a diluição do SiD, visto que este íon não se encontra presente na composição da água da chuva, conforme observado em [Keresztesi et al. \(2020\)](#).

6.3.4 Formas Nitrogenadas (Nitrato, Nitrito, N-amoniacal, Ureia)

Nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) e N-amoniacal ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$) são as três espécies nitrogenadas que representam o reservatório do NID (Nitrogênio Inorgânico Dissolvido). Já o NOD (Nitrogênio Orgânico Dissolvido) é normalmente representado em ambientes aquáticos por uma maior variedade de espécies nitrogenada; sendo que neste estudo foi analisada uma delas, a ureia (NH_2CONH_2).

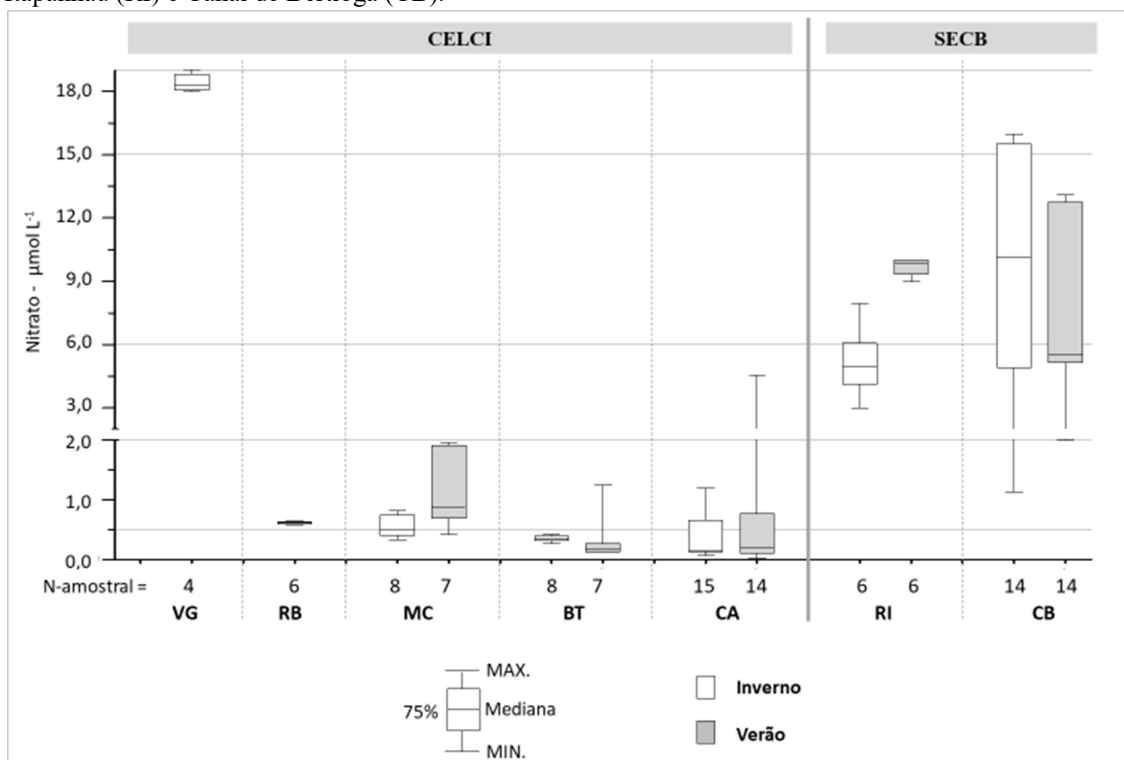
O nitrato, que é a forma mais estável na presença de oxigênio, esteve consideravelmente mais concentrado nos setores do SECB do que nos setores do CELCI (Figura 87), com exceção do VG que revelou as maiores concentrações ($17,98\text{-}19,13 \mu\text{mol L}^{-1}$) desse estudo. Como já mencionado no item anterior, o Rio Ribeira de Iguape (que tem vazão dividida para o VG) corre por entre áreas agropecuárias, das quais culturas de bananas são bastante representativas (Figura 16). Esse tipo de agricultura pode explicar as elevadas concentrações de nitrato encontradas no VG. Os cachos das bananeiras cultivadas no Estado de São Paulo exportam percentuais consideravelmente elevados de nitrogênio em relação ao magnésio, fósforo e cálcio (TEIXEIRA et al., 2008), enquanto que Muñoz-Carpena et al. (2002) observaram que 53% do nitrogênio presente no solo de cultivo de bananas é transferido na forma de nitrato às águas subterrâneas durante intensa irrigação e/ou pluviosidade.

Nos setores (RB, MC, BT e CA) da secção sul do CELCI, as concentrações de nitrato apresentaram-se consideravelmente mais baixas que as observadas no VG (Figura 87). Dentre os setores da secção sul, as mais baixas concentrações de nitrato foram encontradas na BT ($0,11\text{-}1,24 \mu\text{mol L}^{-1}$) e as mais elevadas foram observadas no MC ($0,33\text{-}1,96 \mu\text{mol L}^{-1}$). De forma geral, os setores da secção sul do CELCI apresentaram concentrações de nitrato pouco mais elevadas no verão/2019 em relação às observadas no inverno/2018.

Com relação aos setores do SECB, as mais elevadas concentrações de nitrato foram observadas no CB ($1,13\text{-}15,97 \mu\text{mol L}^{-1}$), enquanto que no RI o nitrato variou de $2,98$ a $10,01 \mu\text{mol L}^{-1}$. Diferentemente do CB, o RI apresentou as mais elevadas concentrações de nitrato no verão/2019 (em relação ao inverno/2018) (Figura 87). Neste caso, o expressivo volume de chuva que precipitou durante a amostragem no RI pode ter contribuído para essas mais elevadas concentrações observadas no verão/2019. Ao

contrário do SiD, que dificilmente é encontrado em águas de chuva, o NID (amônio + nitrato) normalmente expressa elevada representação (6-20%) na composição dessas águas (SOUZA et al.; 2006; KERESZTESI et al., 2020).

Figura 87. Variação das concentrações de nitrato em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Arapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).



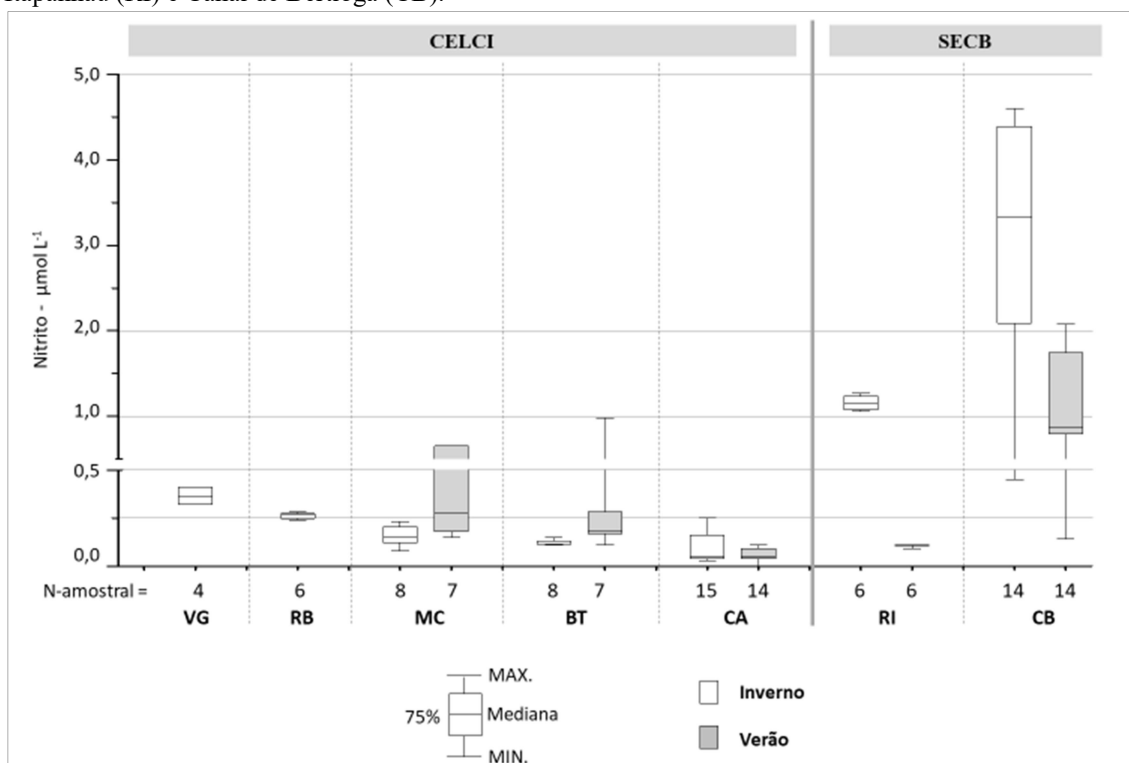
A respeito do setor CB, o inverno/2018 apresentou concentrações de nitrato pouco superiores às observadas no verão/2019 (Figura 87). Como já discutido nos itens, 6.2.1.4 (CELCI) e 6.2.2.4 (SECB), fontes de esgotos foram evidenciadas como as principais contribuições antropogênicas de nitrogênio para o Canal de Bertioga (FERREIRA, 2002; GIANESELLA et al., 2005; SUTTI et al. 2016). Em típicos esgotos domésticos, o N-amoniaco ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$) representa cerca de 55-60%, nitrogênio orgânico cerca de 40-45% e nitratos/nitritos cerca de 0-5% do nitrogênio total (HUANG & SHANG, 2006). Desta forma, locais de sistemas aquáticos que recebem elevadas cargas de esgotos apresentam baixos teores de oxigênio dissolvido e elevadas concentrações de N-amoniaco. Como já observado anteriormente (6.2.1.4 e 6.2.2.4), trechos que se distanciam na direção jusante de uma fonte pontual de esgoto tendem a

apresentar um aumento de nitrato e uma diminuição de amônio (NH_4^+) devido aos processos de oxidação do nitrogênio (PIVELI & KATO, 2006).

Esses aspectos teóricos explicam as maiores concentrações de nitrato no inverno/2018 em relação às observadas no verão/2019. Como evidenciado no item anterior, um conteúdo de matéria orgânica alóctone de elevada labilidade reduziu consideravelmente os teores de oxigênio (condições de hipoxia) nas águas do Canal de Bertioga no verão/2019. Enquanto isso, os maiores teores de oxigênio dissolvido contribuíram para uma maior concentração de nitrato no inverno/2018.

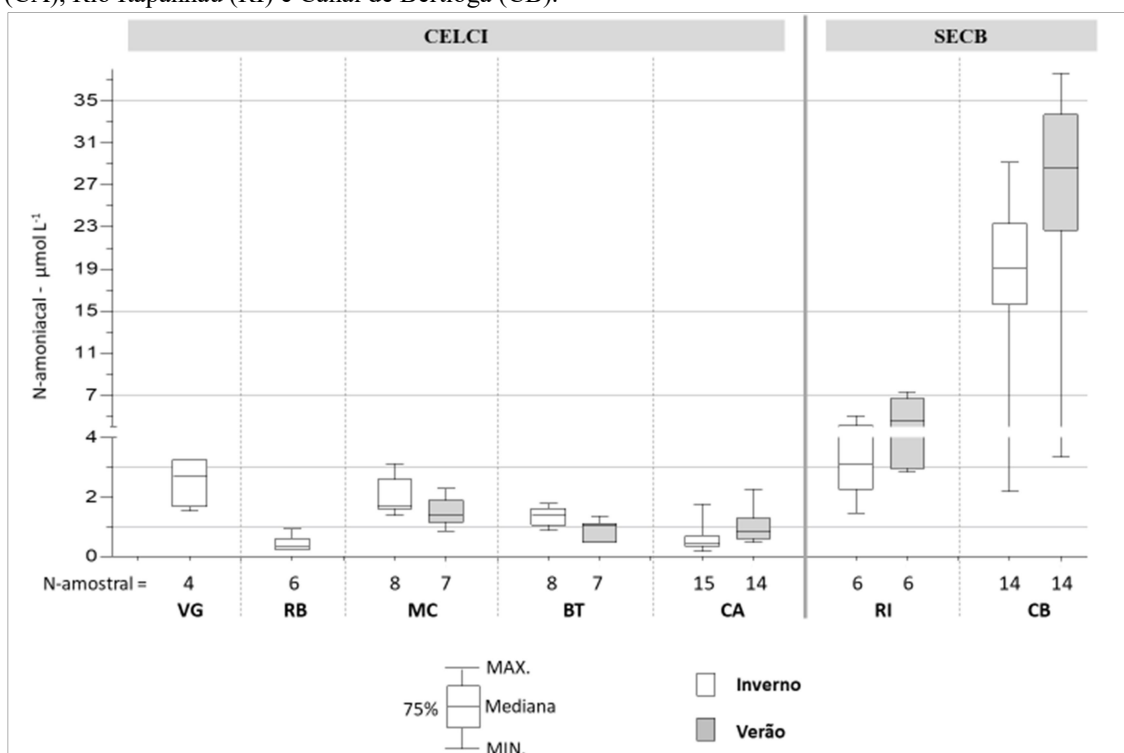
O nitrito, que é a forma intermediária do amônio (reduzida) e nitrato (oxidada), é mais instável na presença de oxigênio e, desta forma, é normalmente encontrado em ambientes aquáticos em concentrações mais baixas. Como apresentado na figura 88, o nitrito apresentou uma dinâmica de variação similar à do nitrato nos setores estuarinos, porém com concentrações mais baixas. No CELCI, o nitrito variou de 0,01 (CA no verão/2019) a 0,98 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (BT no verão/2019). Já no SECB, o nitrito variou de 0,09 (RI no verão/2019) a 4,60 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (CB no inverno/2018).

Figura 88. Variação das concentrações de nitrito em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Arapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).



O N-amoniaco, por sua vez, apresentou-se consideravelmente mais concentrado no SECB do que no CELCI (Figura 89). No CELCI, o N-amoniaco variou de 0,18 (CA no inverno/2018) a 3,25 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (VG no inverno/2018), não apresentando diferenças significativas entre inverno e verão. No SECB, esta forma nitrogenada variou de 1,45 (RI no inverno/2018) a 37,57 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (CB no verão/2019). De forma geral, o CB apresentou as mais expressivas concentrações de N-amoniaco, fortemente evidenciando fontes de esgotos. Ao contrário do nitrato, o N-amoniaco neste canal estuarino apresentou-se mais concentrado no verão/2019 quando os teores de oxigênio estiveram consideravelmente mais baixos, sugerindo assim que as maiores descargas fluviais (induzidas pelos maiores índices pluviométricos) favoreceram um maior alcance de conteúdos de esgoto bruto (*in natura*) em direção ao estuário inferior.

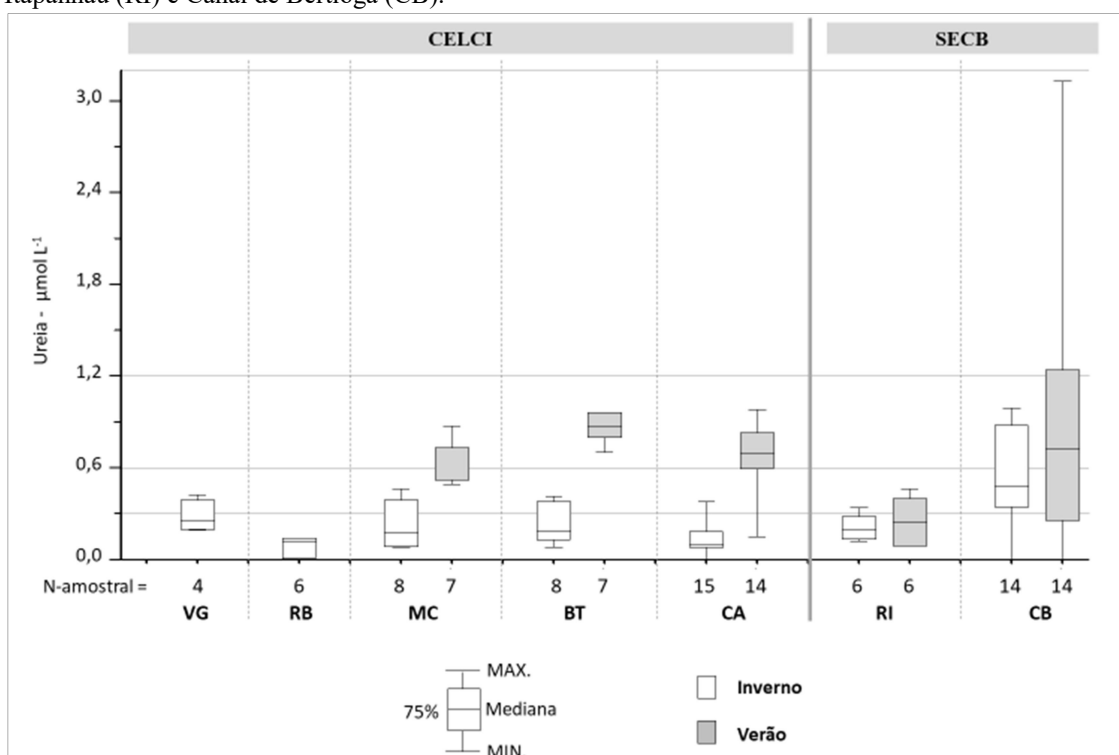
Figura 89. Variação das concentrações de N-amoniaco em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).



Por fim, as concentrações de ureia (componente do NOD) são apresentadas na figura 90. O uso mundial de ureia como fertilizantes agrícolas aumentou mais de 100 vezes nas últimas décadas, acarretando assim em um significativo aumento de sua exportação para águas costeiras (GLIBERT et al., 2006). Nessas águas, a ureia

normalmente é observada em concentrações abaixo de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ sob condições oligotrófica, e até $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ sob condições eutróficas, podendo assim atingir elevada representação dentro do reservatório do NOD (BRAGA, 1995; BRAGA et al., 2017; ZHANG et al., 2020). No CELCI, a ureia variou de 0,01 (CA no inverno/2018) a $0,98 \mu\text{mol L}^{-1}$ (CA no verão/2019), apresentando um significativo aumento do inverno/2018 para o verão/2019 nos setores estuarinos (MC, BT e CA) da secção sul deste complexo estuarino. Considerando somente o inverno/2018, constatou-se que as concentrações de ureia observadas no VG (secção norte do CELCI) estiveram relativamente baixas (Figura 90), não variando significativamente em relação as concentrações observadas na secção sul do complexo estuarino.

Figura 90. Variação das concentrações de ureia em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).



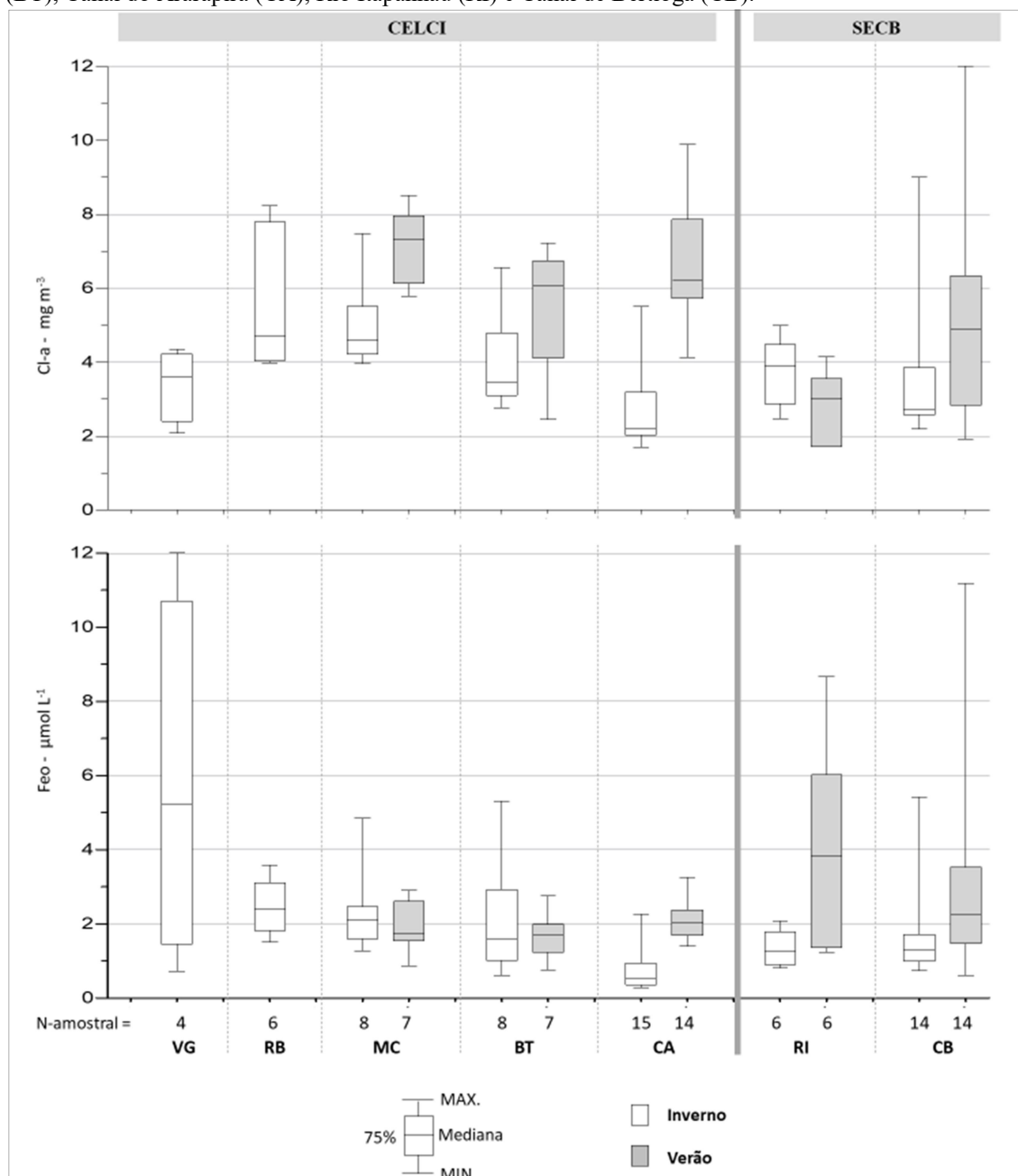
Por ser o principal produto da quebra nitrogenada do metabolismo das proteínas em mamíferos, a ureia pode também indicar a presença de esgotos em estuários urbanizados (ZHANG et al., 2020). Contudo, é importante considerar que existem muitos microrganismos aquáticos que rapidamente hidrolisam a ureia e liberam amônio (NH_4^+) para o meio (MOBLEY et al., 1995; BURTON & PROSSER, 2001;

SOLOMON et al., 2010), o que pode prejudicar a indicação de esgoto por essa forma nitrogenada. A ureia é também usada como substrato de nitrogênio por muitas espécies costeiras de fitoplâncton, incluindo nocivas (HAB) (GLIBERT et al., 2006). Enquanto isso, as bactérias presentes em águas costeiras podem ser importantes tanto para o aumento (produção) quanto para remoção (decomposição) da ureia, dependendo da físico-química e concentração observada na coluna d'água (CHO et al., 1996). No SECB, a variação de ureia no RI foi de 0,12 (inverno/2018) a 0,46 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (verão/2019); enquanto que no CB, onde a presença de esgoto foi evidenciada pela elevada concentração de N-amoniacoal ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$), a variação de ureia foi de 0,01 (inverno/2018) a 3,13 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (verão/2019) (Figura 90).

6.3.5 Pigmentos Fotossintéticos

O complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI), de um modo geral, apresentou concentrações de clorofila-a (Cl-a) superiores as de feopigmentos (Feo), exceto na região de influência do Valo Grande (VG) (Figura 91). Sazonalmente, observou-se um considerável aumento de Cl-a no verão/2019, enquanto que as concentrações de Feo não variaram significativamente entre os períodos amostrados (inverno/2018 e verão/2019). No setor VG, a Cl-a variou de 2,08 a 4,36 mg m^{-3} , enquanto que o Feo variou de 0,72 a 14,73 mg m^{-3} . Na região jusante do Rio Batatais (RB), a Cl-a variou de 3,98 a 8,24 mg m^{-3} , enquanto o Feo variou de 1,92 a 3,59 mg m^{-3} . No setor do Mar de Cananéia (MC), a faixa de concentração de Cl-a foi de 3,96-8,51 mg m^{-3} , enquanto a de Feo foi de 0,86-4,85 mg m^{-3} . Na Baía de Trapandé (BT), a faixa de concentração de Cl-a foi de 2,76-7,23 mg m^{-3} e a de Feo de 0,61-5,30 mg m^{-3} . Por sua vez, o Canal do Ararapira (CA) apresentou faixa de concentração de Cl-a de 1,70-9,83 mg m^{-3} , enquanto que a faixa de Feo foi de 0,32-3,26 mg m^{-3} .

Figura 91. Variação das concentrações de clorofila-a (Cl-a) e de feopigmentos (Feo) em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).

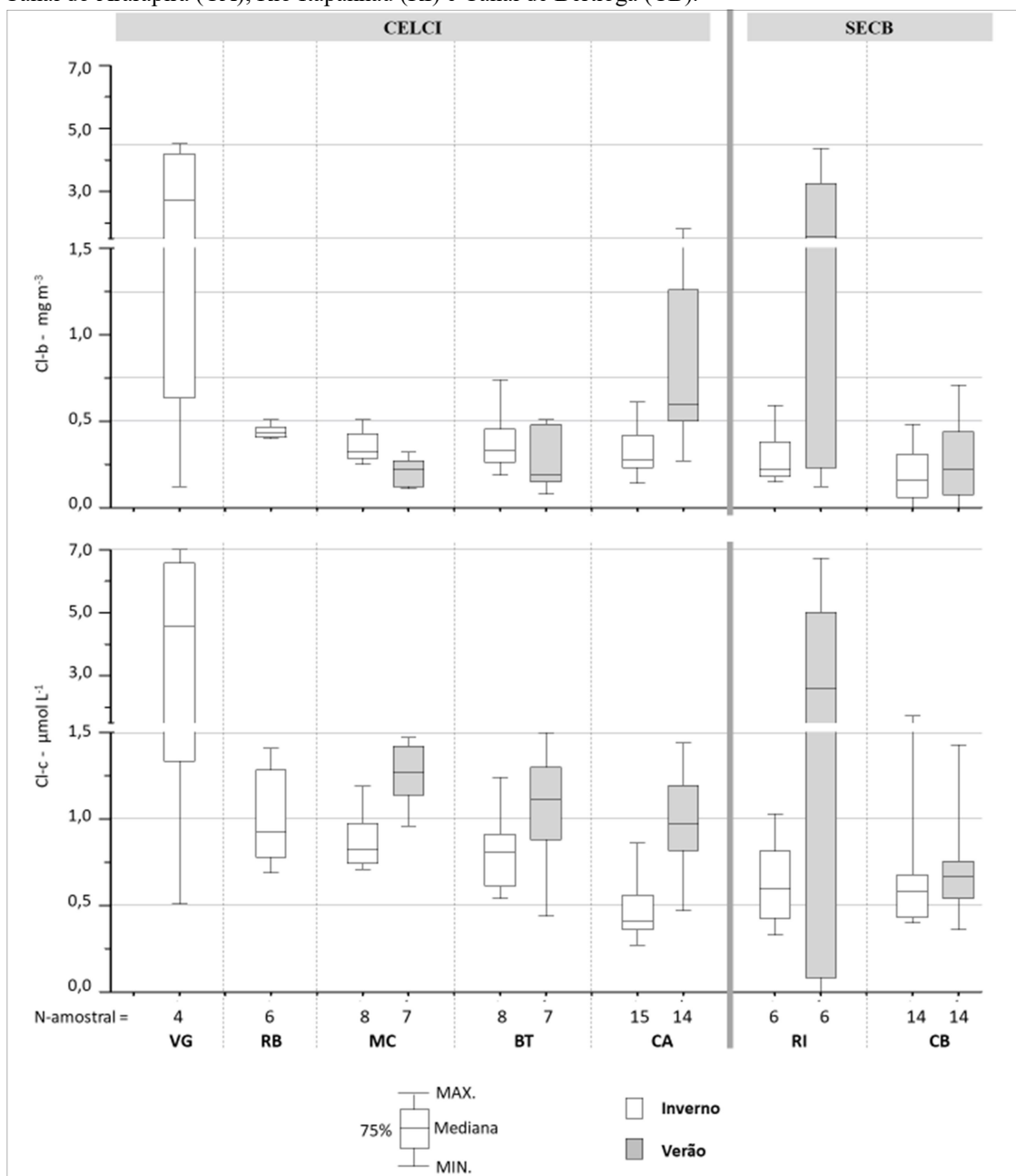


No Sistema Estuarino – Canal de Bertioga (SECB), o Rio Itapanhaú (RI) apresentou maiores concentrações de Cl-a no inverno/2018, enquanto que no verão/2019 as concentrações de Feo apresentaram-se consideravelmente superiores as de Cl-a. Enquanto isso, o Canal de Bertioga apresentou concentrações de Cl-a superiores as de Feo, sendo que ambos os pigmentos estiveram mais concentrados no verão/2019 (em relação ao inverno/2018) (Figura 91). No setor RI, a faixa de

concentração de Cl-a foi de 1,71-4,99 mg m⁻³, e a de Feo foi de 0,82-8,67 mg m⁻³. Já no setor CB, a Cl-a variou de 2,20 a 12,20 mg m⁻³, enquanto o Feo variou de 0,61 a 11,18 mg m⁻³.

Os dois sistemas estuarinos (CELCI e SECB) apresentaram concentrações de clorofila-b (Cl-b) inferiores as de clorofila-c (Cl-c), sendo que ambos pigmentos estiveram mais concentrados no verão/2019 em relação ao inverno/2018 (Figura 92). Deve ser destacado que os setores que atuaram com baixos valores de salinidade apresentaram as mais elevadas concentrações de Cl-b e Cl-c. O aumento de Cl-b no verão/2019 esteve relacionado a uma maior presença de clorofíceas, sobretudo no Canal do Ararapira (CELCI) e no Rio Itapanhaú (SECB). Além disso, as mais baixas profundidades do disco de Secchi (pDS) ocorreram em colunas d'água que obtiveram as mais elevadas concentrações de Feo, Cl-b e Cl-c, sugerindo que certa parcela da comunidade fitoplanctônica sofreu algum nível de estresse induzido por uma deficiência na absorção de luz. Esta dinâmica foi mais evidente no Valo Grande (inverno/2018) e Rio Itapanhaú (verão/2019), visto que tais setores atuaram com as mais baixas pDS, as mais elevadas concentrações de Cl-b/Cl-c e com concentrações de Feo que superaram as de Cl-a. Como já exposto no item 2.1.2, feopigmentos são produtos da degradação de vegetais, enquanto que as clorofilas (c e b) são pigmentos acessórios que auxiliam as moléculas de clorofila-a na absorção de um espectro mais amplo de ondas de luz.

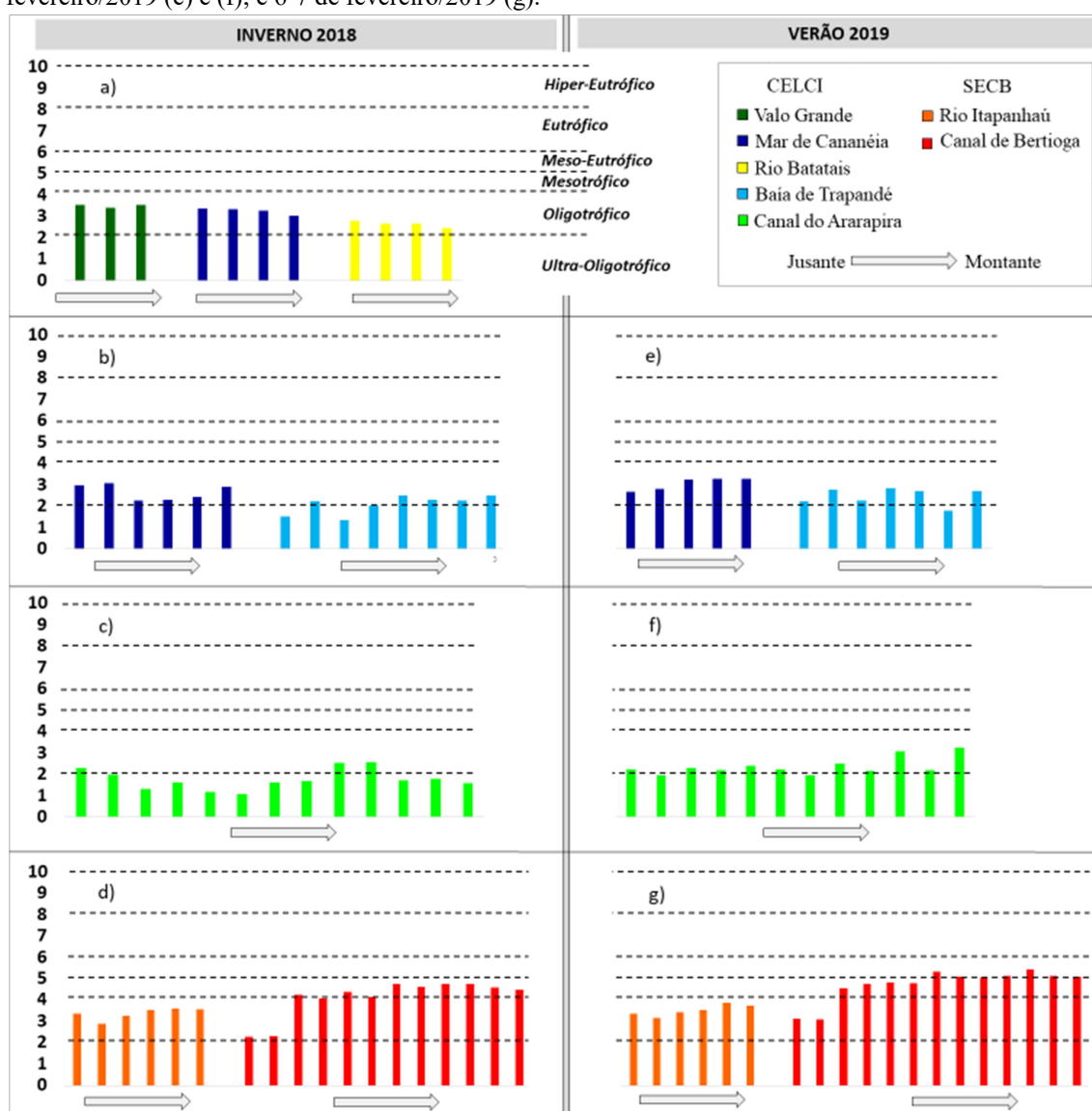
Figura 92. Variação das concentrações de clorofila-b (Cl-b) e de clorofila-c (Cl-c) em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB). Nota: Valo Grande (VG), Rio Batatais (RB), Mar de Cananéia (MC), Baía de Trapandé (BT), Canal do Ararapira (CA), Rio Itapanhaú (RI) e Canal de Bertioga (CB).



6.4 Índices de Estado Trófico (TRIX)

De forma geral, os setores estudados no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) apresentaram valores de TRIX inferiores aos setores estudados no Sistema Estuarino - Canal de Bertioga (SECB), conforme apresenta a Figura 93.

Figura 93. Índices de Estado Trófico (TRIX) ao longo de setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino Canal de Bertioga (SECB) referente às seguintes campanhas: 3-5 de julho/2018 (a); 21-22 de agosto/2018 (b) e (c); 3-4 de setembro/2018 (d); 13-14 de fevereiro/2019 (e) e (f); e 6-7 de fevereiro/2019 (g).



Os valores de TRIX revelaram baixos níveis de eutrofização no CELCI, sendo os mais baixos observados no Canal do Arapapira (CA) durante inverno de 2018 (Figura

93c), e os mais elevados observados na região do canal do Valo Grande (VG) (Figura 93a). Neste setor, o TRIX variou de 3,53 a 3,63, sugerindo condições oligotróficas (próximo ao limite de mesotrófico). No Rio Batatais (RB), o TRIX variou de 2,53 a 2,85, sugerindo também condições oligotróficas (próximo ao limite de ultra-oligotrófico) (Figura 93a). Os setores MC, BT e CA apresentaram valores de TRIX levemente superiores no verão/2019 em relação aos observados no inverno/2018, uma vez que a maioria das estações revelou uma mudança de ultra-oligotrófico para oligotrófico.

No SECB, os valores de TRIX também estiveram levemente superiores no verão/2019, tanto na zona estuarina do Rio Itapanhaú (RI) quanto no Canal de Bertiooga (CB). Entre esses setores, os maiores índices foram observados no CB. No inverno/2018, o TRIX variou de 2,29 (desembocadura) a 4,76 (área interna), sugerindo condições de ultra-oligotróficas a mesotróficas (Figura 93d); enquanto que no verão/2019 o TRIX variou de 3,10 (desembocadura) a 5,43 (área interna), sugerindo condições de oligotróficas a meso-eutróficas (Figura 93g). Por sua vez, condições oligotróficas foram evidenciadas na zona estuarina do Rio Itapanhaú, tanto no inverno/2018 (Figura 93d) quanto no verão/2019 (Figura 93g).

6.5 Estatística Multivariada e Integração dos parâmetros de Coluna d'água

As estatísticas multivariadas aqui apresentadas não incluem os setores RB (Rio Batatais) e VG (Valo Grande), visto que os mesmos não puderam contar com a variável COD (Carbono Orgânico Dissolvido), como já mencionado no item 5.8.

No inverno/2018, é importante observar que a salinidade correlacionou positivamente com as partículas em suspensão, orgânicas (MOP/+0,44) e inorgânicas (MIP/+0,45), refletindo as maiores concentrações de MPS em águas mais salinas e, desta forma, evidenciando os processos de floculação/aglutinação na geração de partículas. O silicato (SiD) foi o único nutriente que se correlacionou (-0,97) com a salinidade (Figura 94), caracterizando seu papel traçador de aportes terrígenos em estuários.

Por não estarem correlacionados negativamente com a salinidade, evidencia-se que os outros nutrientes, inorgânicos (PID e NID) e orgânicos (NOD e POD), tiveram maior contribuição da regeneração da MO autóctone do que de fontes alóctones. As evidências de regeneração a partir da MO autóctone envolvendo o nitrogênio são

fortalecidas pelas fortes correlações positivas estabelecidas entre o NOD e as formas nitrogenadas NO_3^- (+0,94), NO_2^- (+0,96), NH_4^+ (+0,94) e ureia (+0,78); bem como pelas fortes correlações negativas estabelecidas entre a saturação do oxigênio (%OD) e as mesmas formas nitrogenadas, NO_3^- (-0,82), NO_2^- (-0,82), NH_4^+ (-0,78) e ureia (-0,68).

Figura 94. Correlação de Pearson ($p < 0,05$ em sombreamento) referente aos dados de coluna d'água obtidos nas campanhas de agosto/2018 (N=49). Sumário da estatística (Apêndice A).

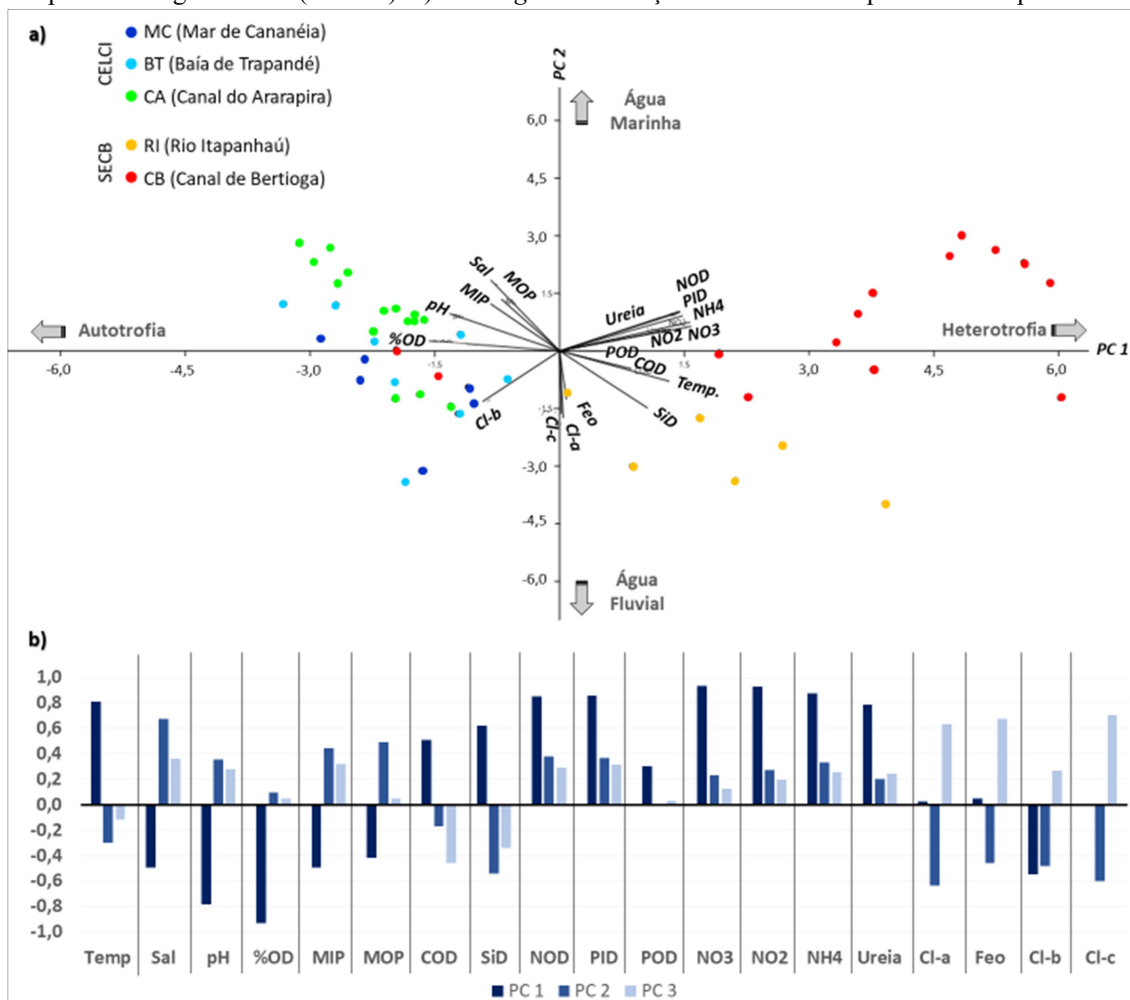
	Temp	Sal	pH	%OD	MIP	MOP	COD	SiD	NOD	PID	POD	NO3	NO2	NH4	Ureia	Cl-a	Feo	Cl-b	Cl-c
Temp																			
Sal	-0,661																		
pH	-0,700	0,754																	
%OD	-0,771	0,535	0,881																
MIP	-0,497	0,450	0,515	0,455															
MOP	-0,408	0,439	0,409	0,346	0,610														
COD	0,458	-0,337	-0,586	-0,519	-0,645	-0,240													
SiD	0,752	-0,953	-0,753	-0,622	-0,467	-0,428	0,374												
NOD	0,515	-0,022	-0,441	-0,728	-0,203	-0,190	0,272	0,214											
PID	0,563	-0,050	-0,441	-0,742	-0,167	-0,193	0,228	0,228	0,964										
POD	0,202	-0,152	-0,172	-0,245	-0,136	-0,074	0,107	0,182	0,314	0,163									
NO3	0,670	-0,294	-0,602	-0,823	-0,279	-0,238	0,339	0,478	0,943	0,943	0,268								
NO2	0,683	-0,204	-0,553	-0,820	-0,261	-0,226	0,329	0,387	0,962	0,977	0,247	0,981							
NH4	0,610	-0,108	-0,495	-0,783	-0,196	-0,205	0,283	0,263	0,942	0,975	0,218	0,922	0,971						
Ureia	0,470	-0,151	-0,473	-0,679	-0,296	-0,279	0,257	0,274	0,787	0,803	0,215	0,787	0,797	0,774					
Cl-a	0,107	-0,185	-0,099	-0,052	-0,081	-0,185	-0,074	0,127	-0,013	-0,043	0,161	-0,056	-0,038	-0,055	-0,002				
Feo	0,110	-0,117	0,001	-0,033	-0,042	-0,231	-0,204	0,058	0,016	0,121	-0,152	0,026	0,062	0,084	0,139	0,563			
Cl-b	-0,289	0,088	0,331	0,420	0,093	-0,006	-0,266	-0,213	-0,545	-0,519	-0,273	-0,555	-0,547	-0,518	-0,482	0,304	0,410		
Cl-c	0,092	-0,118	-0,041	-0,052	-0,039	-0,176	-0,141	0,073	0,003	-0,015	0,117	-0,056	-0,025	-0,035	0,052	0,931	0,582	0,389	

A Análise de Componentes Principais (PCA) realizada com os dados do inverno/2018 é apresentada na figura 95, dentro da qual a PC1 representa 45% da variância e a PC2 representa 18%. A PC1 (eixo x) está relacionada aos níveis de eutrofização que atingiu cada estação de amostragem dentro de seus setores estuarinos. Desta forma, observa-se que a maioria das estações do Canal de Bertioga (CB), que estão mais próximas do eixo x e direcionadas pelos nutrientes (à direita) (Figura 95), são as que apresentaram os maiores níveis de eutrofização, ou seja, com tendências de metabolismo heterotrófico; enquanto que do lado oposto (à esquerda) estão presentes as estações do CELCI dirigidas pelo vetor %OD, ou seja, indicando tendências de metabolismo autotrófico (apesar do vetor Cl-a não estar projetado na direção do vetor %OD).

Por sua vez, a PC2 (eixo y) demonstra estar mais associada com as diretrizes das massas d'água (marinha e fluvial), ou seja, as estações que se encontram direcionadas pelo SiD são aquelas de maior influência de água doce, tais como as do Rio Itapanhá (RI); enquanto que as de maior influência marinha são aquelas direcionadas pelo vetor salinidade (Sal), tais como parte das estações do Canal do Ararapira (CA), Baía de Trapandé (BT) e Mar de Cananéia (MC). Entretanto, deve-se

tomar nota que grande parte das estações sob elevados níveis de eutrofização é de água menos salina.

Figura 95. Análise de Componentes Principais (PCA) referente aos dados de coluna d'água obtidos nas campanhas de agosto/2018 (inverno). b) *Loadings* de correlação das três mais importantes componentes.



A matriz de correlação de Person realizada com os dados do verão/2019 é apresentada na figura 96. É importante observar que a salinidade se correlacionou de forma significativa apenas com partículas inorgânicas (MIP/+0,47), evidenciando assim uma menor importância dos processos de floculação/aglutinação na geração de partículas. Como já discutido nos itens anteriores, o SiD esteve menos concentrado no verão/2019, o que explica a correlação negativa com a salinidade mais enfraquecida (em relação ao inverno/2018), porém ainda significativa (-0,47). Ao contrário do observado na matriz do inverno/2018, formas nitrogenadas correlacionaram-se negativamente com a salinidade sob esse conjunto de dados do verão/2019, tais como NOD (-0,58), NO_3^- (-0,72) e NH_4^+ (-0,41), o que reflete fontes alóctones. Além disso, a maior importância de

MO alóctone no verão/2019 pode também ser vista pela correlação negativa (-045) estabelecida entre COD e salinidade.

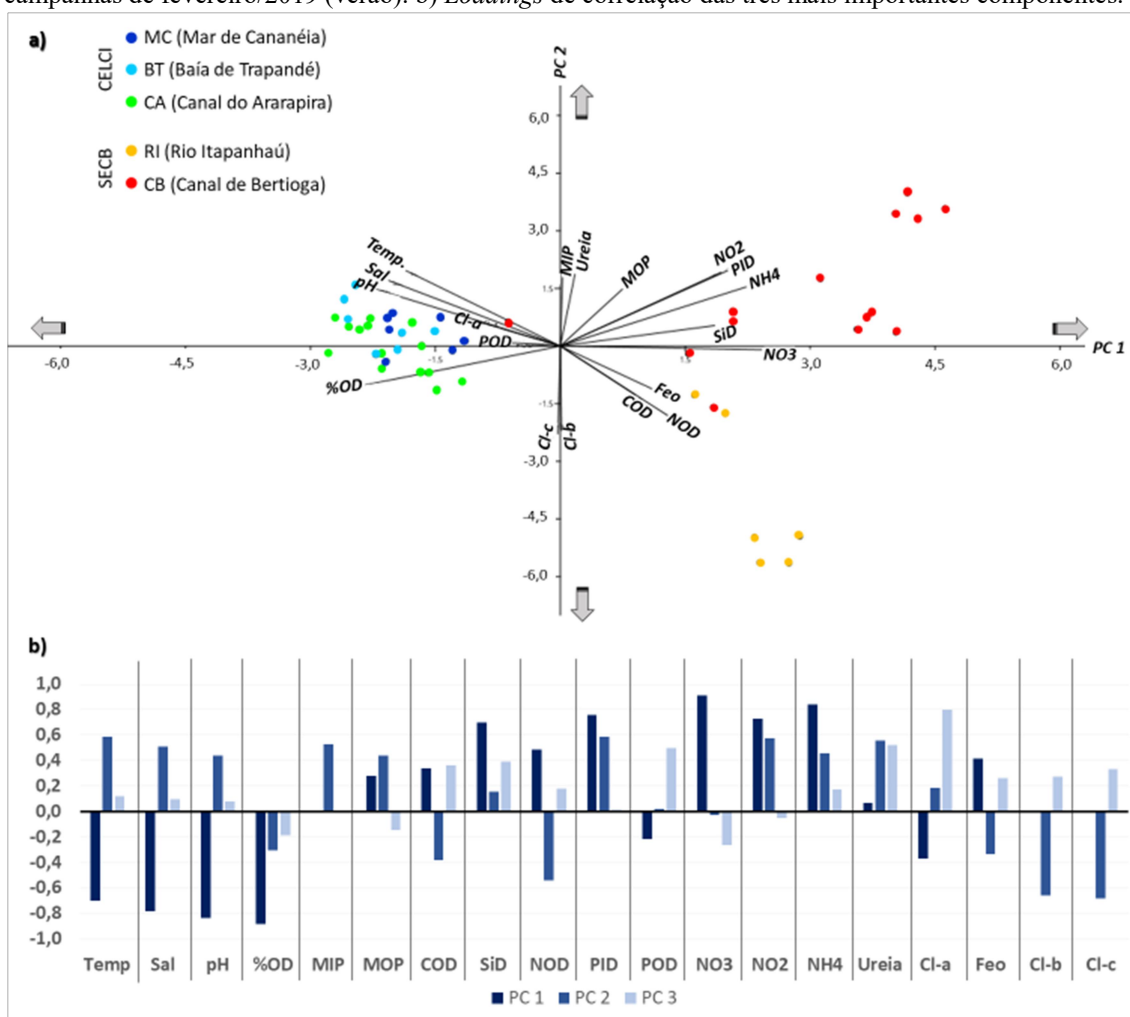
Figura 96. Correlação de Pearson ($p < 0,05$ em sombreamento) referente aos dados de coluna d'água obtidos nas campanhas de fevereiro/2019. Sumário da estatística (Apêndice B).

	Temp	Sal	pH	%OD	MIP	MOP	COD	SiD	NOD	PID	POD	NO3	NO2	NH4	Ureia	Cl-a	Feo	Cl-b	Cl-c
Temp																			
Sal	0,837																		
pH	0,867	0,947																	
%OD	0,403	0,537	0,620																
MIP	0,152	0,473	0,316	-0,122															
MOP	-0,057	0,125	0,041	-0,322	0,604														
COD	-0,413	-0,452	-0,427	-0,180	-0,283	0,087													
SiD	-0,324	-0,476	-0,474	-0,758	-0,070	-0,016	0,078												
NOD	-0,674	-0,586	-0,570	-0,312	-0,151	0,057	0,331	0,386											
PID	-0,157	-0,257	-0,338	-0,810	0,365	0,465	0,054	0,589	-0,041										
POD	0,213	0,190	0,187	-0,007	-0,025	-0,214	-0,162	0,111	0,232	-0,251									
NO3	-0,673	-0,724	-0,783	-0,715	0,049	0,269	0,199	0,493	0,295	0,738	-0,406								
NO2	-0,123	-0,250	-0,302	-0,769	0,277	0,426	0,067	0,539	0,029	0,936	-0,219	0,676							
NH4	-0,296	-0,412	-0,510	-0,942	0,225	0,362	0,144	0,737	0,184	0,899	0,018	0,702	0,855						
Ureia	0,327	0,214	0,171	-0,265	0,065	0,039	0,162	0,291	-0,343	0,415	0,035	-0,052	0,354	0,356					
Cl-a	0,418	0,436	0,423	0,128	0,171	-0,023	0,139	0,054	-0,185	-0,161	0,312	-0,533	-0,242	-0,110	0,429				
Feo	-0,389	-0,322	-0,371	-0,295	0,169	0,080	0,213	0,223	0,466	0,158	-0,016	0,358	0,137	0,220	-0,231	0,014			
Cl-b	-0,385	-0,173	-0,196	0,212	-0,057	-0,252	0,218	0,001	0,275	-0,245	-0,044	0,088	-0,354	-0,272	-0,222	0,091	0,367		
Cl-c	-0,316	-0,193	-0,174	0,178	-0,220	-0,181	0,444	-0,148	0,282	-0,281	-0,089	0,020	-0,318	-0,297	-0,165	0,142	0,397	0,685	

A Análise de Componentes Principais (PCA) realizada com os dados do verão/2019 é apresentada na figura 97, dentro da qual a PC1 representa 38% da variância e a PC2 representa 22%. Assim como observado com os dados do inverno/2018, a PC1 (eixo x) está relacionada aos níveis de eutrofização que atingiu cada estação de amostragem dentro de seus setores estuarinos. Também se observa que a maioria das estações do Canal de Bertioiga (CB), que se aproximam do eixo x e estão direcionadas pelos nutrientes (à direita), são as que apresentaram os maiores níveis de eutrofização, ou seja, com tendências de metabolismo heterotrófico; enquanto que do lado oposto (à esquerda) estão presentes as estações do CELCI dirigidas pelo vetor %OD e Cl-a, ou seja, indicando tendências de metabolismo autotrófico.

Por sua vez, a PC2 (eixo y) estabelecida com os dados do verão/2019 é regida principalmente pelos vetores ureia/MIP contrapondo os pigmentos acessórios (Figura 97) e, desta forma, pode estar relacionada a uma maior gama de processos biogeoquímicos que vão além da influência das vertentes das massas d'água (marinha e fluvial).

Figura 97. a) Análise de Componentes Principais (PCA) referente aos dados de coluna d'água obtidos nas campanhas de fevereiro/2019 (verão). b) *Loadings* de correlação das três mais importantes componentes.



6.6 Sedimento superficial: variação espaço-temporal e sazonal de parâmetros geoquímicos

6.6.1 Granulometria e teores de matéria orgânica (% MO_{Sed}) e de carbonato biodetrítico (% $CaCO_3B_{Sed}$)

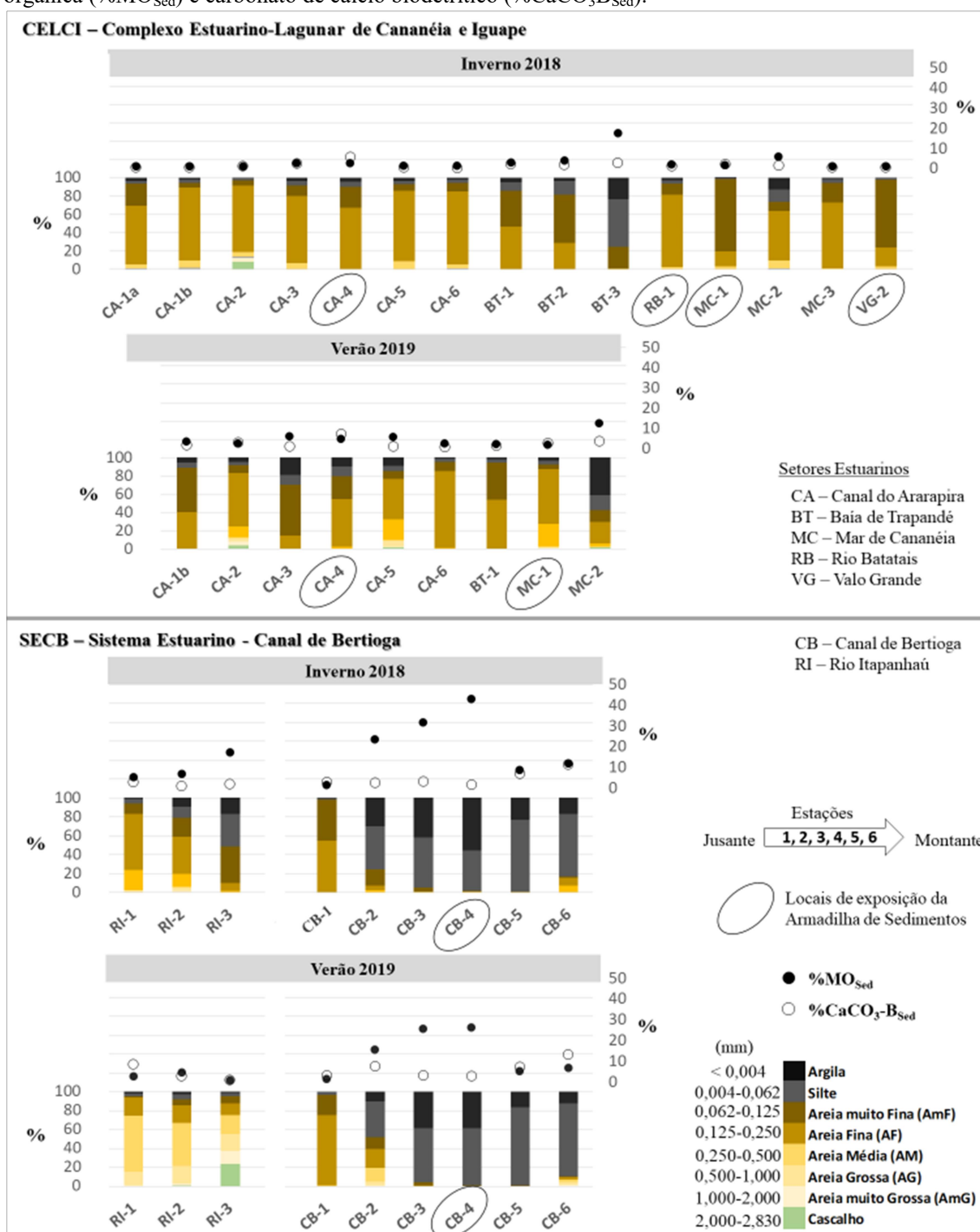
A granulometria de sedimentos superficiais de ambientes aquáticos revela informações importantes sobre a intensidade das correntes atuantes na coluna d'água sobrejacente, das feições geomorfológicas presentes, das taxas locais de sedimentação de partículas, bem como dos teores de carbono (orgânico e inorgânico) que estão associados a tais partículas transportadas e sedimentadas. Esses teores observados como percentuais de matéria orgânica (% MO_{Sed}) e de Carbonato Biodetrítico (% $CaCO_3B_{Sed}$)

são essenciais à compreensão biogeoquímica do carbono e dos nutrientes, tanto no sedimento quanto na coluna d'água sobrejacente, contribuindo assim para o entendimento da influência que produtores primários locais exercem no carbono sedimentado. Os gráficos da figura 98 mostram as frações granulométricas e os percentuais de $\%MO_{Sed}$ e de $\%CaCO_3B_{Sed}$ em diferentes setores do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI) e do Sistema Estuarino - Canal de Bertioiga (SECB).

No CELCI, as estações do Canal do Ararapira apresentaram predominância de areias finas (AmF+AF) nos dois períodos amostrais, agosto/2018 (78,1-89,7%) e fevereiro/2019 (52,8-94,5%) (Figura 98). Essa predominância de fração granulométrica no Canal do Ararapira também foi observada por Chiozzini (2017) e Medeiros (2021). Com exceção da estação CA-6, as demais estações no Canal do Ararapira revelaram frações de silte+argila em agosto/2018 (inverno) consideravelmente inferiores as observadas em fevereiro/2019 (verão), com destaque para as estações CA-3-4-5 (mais internas), onde os teores (inverno-verão) atingiram, respectivamente, 8,2-29,8%, 9,7-20,2% e 6,9-14,5%. Enquanto isso, a estação CA-2 (região de confluência do canal Varadouro) foi a única do Canal do Ararapira a apresentar uma considerada fração de cascalho (3,9-8,2%).

Como já descrito no item 4.1.1, um rompimento de ilha-barreira (ao sul da Ilha do Cardoso) ocorreu no dia 28/08/2018, estabelecendo a abertura de um canal de maré e, conseqüentemente, a existência de mais uma desembocadura do Canal do Ararapira com o mar adjacente, a qual se encontra próxima da estação CA-1b. As amostras de inverno obtidas na campanha de 22 de agosto/2018 (uma semana anterior a ocorrência do fenômeno morfodinâmico) mostraram que as estações jusantes, CA-1a (barra do Ararapira) e CA-1b, apresentaram similaridades na distribuição das frações granulométricas. Após a existência da nova desembocadura, a estação CA-1b esboçou um aumento gradual da fração AmF (areia muito fina) em relação as demais frações de areia. Este incremento da fração AmF na estação CA-1b após o fenômeno costeiro pode ser observado comparando as amostras coletadas em agosto/2018 (23,9%) com as coletadas em fevereiro/2019 (48,7%) (Figura 98). Com base no trabalho de Medeiros (2021), é possível constatar que essa tendência de aumento da fração AmF na estação CA-1b persistiu até agosto/2019, quando a autora observou 52,8% no mesmo local.

Figura 98. Sedimento superficial. Eixo y₁: frações granulométricas em coluna empilhada. Eixo y₂: matéria orgânica (%MO_{Sed}) e carbonato de cálcio biodetrítico (%CaCO₃B_{Sed}).



Embora constatado uma maior importância das frações mais finas (silte+argila) nas estações mais internas, a variação espacial da distribuição das frações granulométricas no Canal do Ararapira não foi significativa. Por outro lado, a Baía de Trapandé revelou um expressivo aumento das frações silte+argila da região jusante (BT-1) para as estações mais internas (BT-2 e BT-3), com destaque para o percentual da

estação BT-3 (75,6%) que foi o mais elevado dentre as estações definidas no CELCI (Figura 98). Assim como na Baía de Trapandé, a zona inferior do Mar de Cananéia é outra área que compõe o setor lagunar do CELCI, onde também se tem elevada influência marinha a partir da barra de Cananéia (desembocadura com o mar adjacente). Similarmente ao observado na estação BT-1, a estação MC-1 (jusante do Mar de Cananéia) apresentou predominância de areias finas (AmF+AF), tanto no inverno (95,2%) quanto no verão (65,3%). Ainda nesta estação, destaca-se uma considerada fração de AM (areia média) no verão (24,8%).

O sedimento superficial da estação RB-1, que se encontra a jusante de um pequeno tributário (sistema de gamboa) da zona inferior do Mar de Cananéia, também apresentou predominância de areias finas (91,2%) (Figura 98). Mais a montante no Mar de Cananéia, a estação MC-2 obteve os maiores percentuais de silte+argila dentre as estações deste setor, onde o percentual no verão (57,2%) apresentou-se consideravelmente superior ao de inverno (23,3%). Enquanto isso, a estação (MC-3) mais a montante do Mar de Cananéia (próximo do início do canal estuarino Mar Pequeno e, desta forma, sujeita a uma maior influência de descargas do Valo Grande) obtiveram um baixo percentual de silte+argila (5,3%) e uma predominância de AF (71,8%) no período de inverno. Neste mesmo período, o sedimento superficial da estação VG-2 (região de confluência entre Valo Grande e Mar Pequeno) revelou predominância de AmF (74,2%).

Por sua vez, os dois grandes setores do SECB, zona estuarina do Rio Itapanhaú (RI-1-2-3) e Canal de Bertioga (CB-1-2-3-4-5-6), revelaram distintas distribuições das frações granulométricas, corroborando com o trabalho de Salaroli (2013). De forma geral, a maioria das amostras de sedimentos do Rio Itapanhaú obteve predomínio de areais, enquanto que a maioria das amostras do Canal de Bertioga obteve predomínio de silte+argila (Figura 98). No Rio Itapanhaú a exceção ocorreu na estação RI-3 (mais a montante) no período de inverno, a qual revelou predomínio de silte+argila (51,2%). No Canal de Bertioga a exceção ocorreu na estação CB-1 (próxima da barra de Bertioga), onde o sedimento superficial obteve predomínio de areias finas (AmF+AF), tanto no inverno (97,5%) quanto no verão (96,1%).

A distribuição das frações granulométrica da zona estuarina do Rio Itapanhaú (RI-1-2-3) apresentou diferenças sazonais consideráveis, uma vez que as amostras de inverno ($\pm 60\%$) obtiveram predomínio de areais finas (AmF+AF), enquanto que as

amostras de verão ($\pm 72\%$) obtiveram predomínio das frações mais grossas ($\geq AM$) (Figura 98). É importante destacar a considerada fração de cascalho (23,7%) que ocorreu na estação RI-3 no período de verão. Por outro lado, a distribuição das frações granulométricas na maioria das estações do Canal de Bertioga não apresentou diferenças marcantes entre inverno e verão, uma vez que ambos os períodos revelaram predomínio de areias finas na desembocadura (CB-1) e de silte+argila nas estações mais internas (CB-2-3-4-5-6). Neste trecho interno, a exceção foi observada na estação CB-2 que obteve um considerado aumento de areias finas no verão (32,6%) em relação ao inverno (22,2%).

Como já esperado, os sedimentos da maioria das estações que apresentaram os mais elevados percentuais das frações mais finas (silte+argila) também revelaram os mais elevados teores de matéria orgânica ($\%MO_{Sed}$) (Figura 98), caracterizando assim o elevado potencial de adsorção de MO em partículas minerais finas. Essas partículas (principalmente as de argila) são de natureza coesa, distinguindo-as das partículas sólidas não coesivas, como as de areia. Desta forma, as partículas de argila em sistemas aquáticos tendem a aderir (coagular) como resultado das forças de van der Waals em agregados ou flocos. Este processo, por sua vez, é potencializado por limos e muco produzidos por micro-bentos e bactérias (como já apresentado no capítulo 2).

Com base na abrangência espacial que representam as estações definidas em ambos os sistemas estuarinos (CELCI e SECB), pode-se dizer que o SECB atua proporcionalmente com maiores áreas de deposição de matéria orgânica em relação ao CELCI. Isso pode ser observado pelos elevados percentuais de argila+silte e de MO_{Sed} nas estações internas do Canal de Bertioga (CB-2-3-4-5-6) que cobrem um trecho de aproximadamente 11 km, sendo que a área central desse trecho tem hidrodinâmica reduzida devido a convergência de ondas de marés. Este aspecto hidrodinâmico tende a favorecer a sedimentação de partículas orgânicas (agregadas a argilas), refletindo assim nos mais elevados teores de $\%MO_{Sed}$ encontrados nas estações CB-3 (31,7 e 25,6%) e CB-4 (43,0 e 26,2%), tanto no inverno quanto no verão (Figura 98). Já no CELCI, teores máximos de $\%MO_{Sed}$ foram encontrados na estação BT-3 (área interna da Baía de Trapandé) no período de inverno (17,5%) e na estação MC-2 (área interna do Mar de Cananéia) no período de verão (12,2%).

Com relação aos percentuais de carbonato de cálcio biodetrítico ($\%CaCO_3B_{Sed}$) em sedimentos superficiais, observou-se nos dois sistemas estuarinos (CELCI e SECB)

uma elevada variação espacial. De forma geral, os valores de $\%CaCO_3B_{Sed}$ no CELCI estiveram consideravelmente inferiores aos observados no SECB (Figura 98). No SECB, quatro estações revelaram percentuais superiores a 5%, ocorrendo nas estações CB-5 e CB-6 tanto no inverno quanto no verão, e nas estações RI-1 e CB-2 no período de verão. No CELCI, apenas a região central do Canal do Ararapira (CA-4) apresentou percentuais superiores a 5%, que ocorreram nos três períodos amostrais (inverno, primavera e verão) (Figura 98). Ambos os sistemas estuarinos revelaram uma maior importância deste parâmetro no verão em relação ao inverno. No CELCI, a variação de $\%CaCO_3B_{Sed}$ no inverno foi de 0,40% (MC-3) a 5,60% (CA-4), enquanto que no verão foi de 0,50% (CA-1b) a 7,06% (CA-4). Já no SECB, a variação de inverno foi 1,07% (RI-2) a 11,44% (CB-6), enquanto que a de verão foi de 1,00% (RI-3) a 13,40% (CB-6).

6.6.2 Concentrações de Zn, Ba, Na, K e Fe

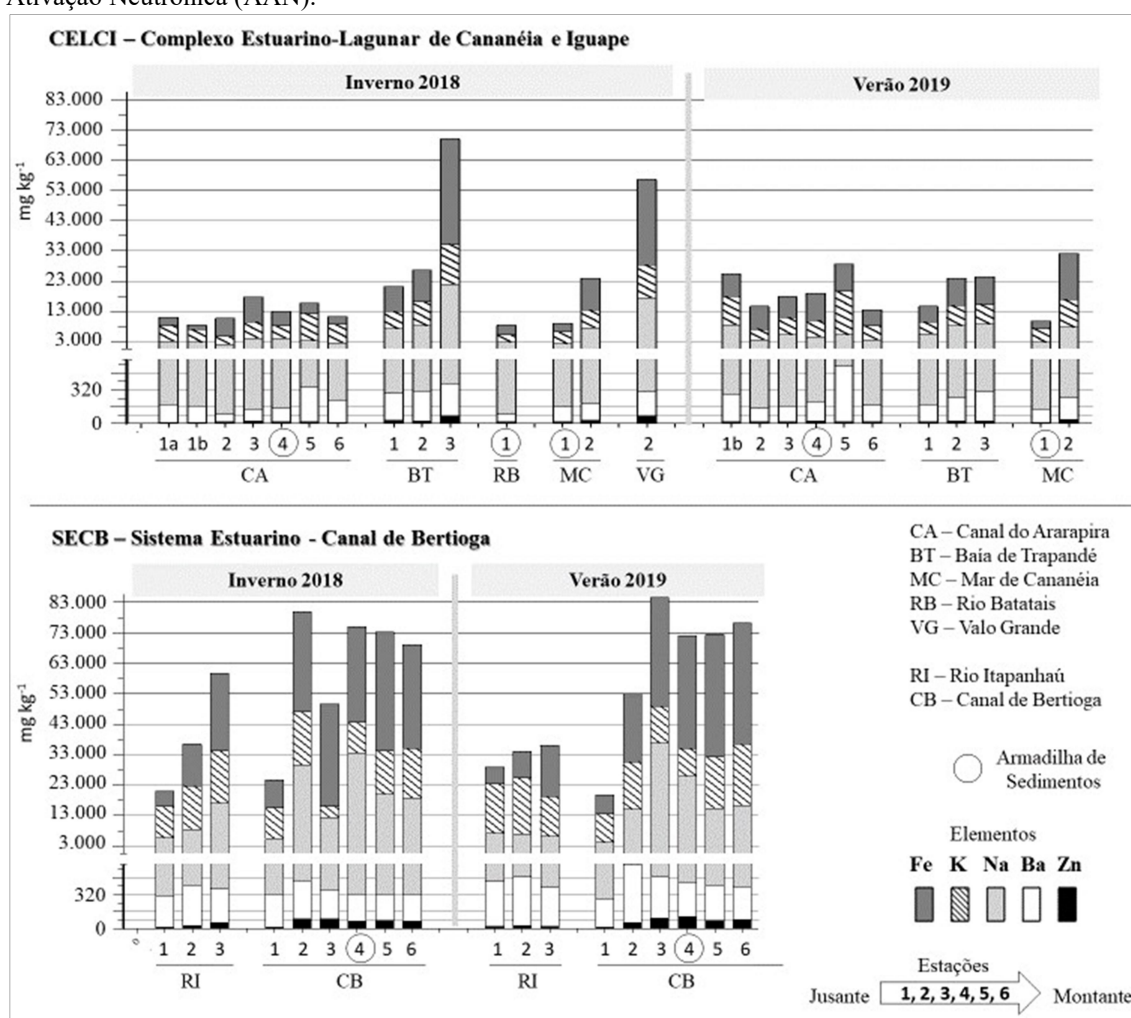
Este item descreve a variação espacial de concentrações totais de elementos químicos em sedimentos superficiais que foram determinadas por Análise de Ativação Neutrônica – AAN. Ao contrário do Zinco (Zn), os elementos, Bário (Ba), Sódio (Na), Potássio (K) e Ferro (Fe) são encontrados normalmente em elevadas concentrações (macro elementos) devido a relativa elevada presença na crosta terrestre.

Em ambientes costeiros e marinhos, Zn e Fe são metais considerados micronutrientes para produtores primários e secundários ao participarem de complexos enzimáticos que são vitais a uma variedade de espécies planctônicas e bentônicas, seja atuando na captação de luz, na reprodução, entre outros (BRAGA, 2002; BEGON et al., 2007). Além do fator micronutriente, o Fe reativo (Fe^{2+}/Fe^{3+}), tanto na coluna d'água quanto no sedimento, pode influenciar consideravelmente a biodisponibilidade do PID ao longo do gradiente salino e, conseqüentemente, a produção primária de estuários (BAUMGARTEN et al., 2003; BIANCHI, 2007). Desta forma, esses dois elementos (Fe e Zn) observados em sedimentos superficiais de estuários são importantes para estudar a biogeoquímica da matéria orgânica, tanto no sedimento quanto na coluna d'água subjacente.

No geral, comparando-se os dois sistemas estuarinos, CELCI (VG, RB, MC e CA) e SECB (RI e CB), é possível observar que as maiores concentrações desses

elementos foram encontradas em sedimentos do SECB. Em sedimentos do Rio Itapanhaú, a faixa de concentração de Fe observada no inverno/2018 foi 5024,96-25411,28 mg kg⁻¹ e a observada no verão/2019 foi 5454,21-16813,51 mg kg⁻¹, enquanto que a faixa de concentração de Zn observada no inverno/2018 foi 18,49-60,80 mg kg⁻¹ e a observada no verão/2019 foi 21,49-26,95 mg kg⁻¹. No Canal de Bertioga, a faixa de concentração de Fe observada no inverno/2018 foi de 9125,40-38794,10 mg kg⁻¹ e a observada no verão/2019 foi 6227,07- 40199,32 mg kg⁻¹, enquanto que a faixa de concentração de Zn observada no inverno/2018 foi 17,74- 93,27 mg kg⁻¹ e a observada no verão/2019 foi 14,57-115,30 mg kg⁻¹.

Figura 99. Concentrações de Zn, Ba, Na, K e Fe em sedimento superficial determinadas por Análise de Ativação Neutrônica (AAN).



Em ambos os sistemas estuarinos, as maiores concentrações de Fe e Zn foram encontradas nas estações mais internas dos setores estuarinos onde também foram

encontradas as maiores frações de silte e argila, bem como os maiores teores de matéria orgânica. Devem ser destacados os mais elevados níveis de metais nas estações mais a montante da Baía de Trapandé (BT-3) e do Mar de Cananéia (MC-3), enquanto que o elevado nível de Fe em sedimentos superficiais da desembocadura do Valo Grande responde a entrada de materiais lixiviados da bacia do Rio Ribeira de Iguape. Enquanto isso, nas estações internas do Canal de Bertioga (CB-3-4-5-6), os mais elevados níveis de Fe e Zn, associados aos elevados teores de MO, sugerem sedimentos superficiais altamente reativos.

6.6.3 Isótopos Estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e teores totais de Carbono Orgânico (COT) e Nitrogênio (NT)

A composição isotópica de carbono e a razão C/N da matéria orgânica é uma ferramenta importante para distinção entre matéria orgânica terrestre e marinha em ambientes de transição entre o continente e o mar adjacente, como os estuários (LAMB ey al. 2006). As plantas C3 aquáticas de água doce têm valores típicos de $\delta^{13}\text{C}$ entre -50 e -11‰ (OSMOND et al., 1981), enquanto as plantas C4 exibem uma faixa de $\delta^{13}\text{C}$ de -17 a -9‰. A tabela 11 apresenta os valores de isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) que foram encontrados nos setores estuarinos estudados no CELCI e SECB.

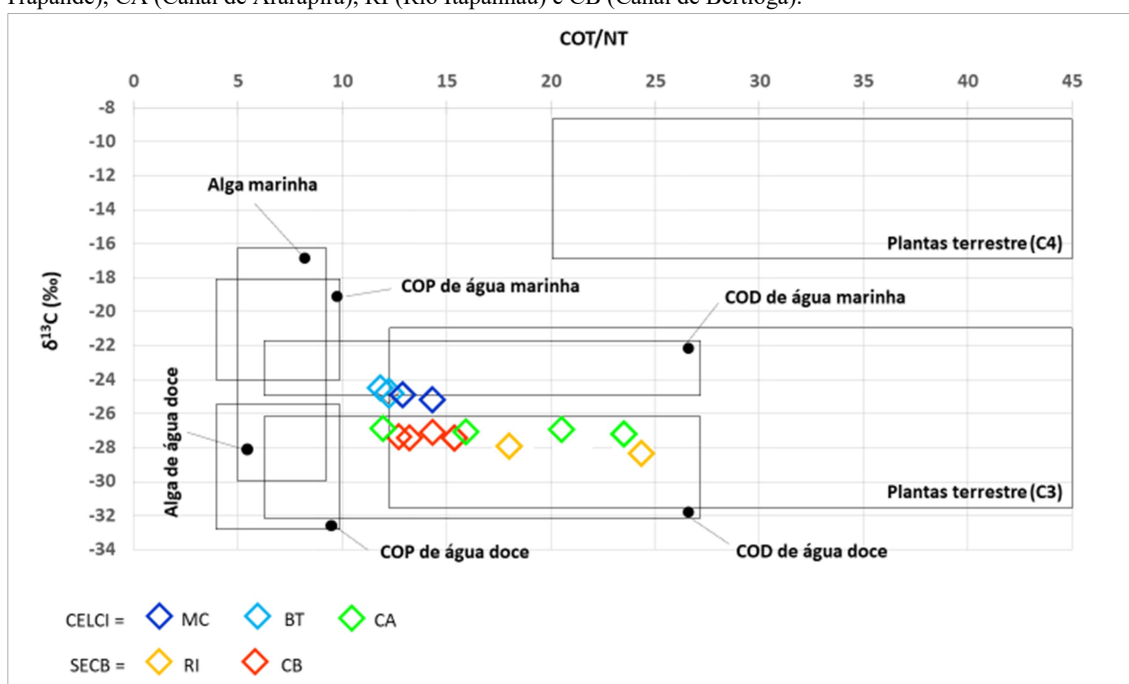
Tabela 11. Resultados das análises de isótopos estáveis do conteúdo orgânico de sedimentos superficial observados no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e no Sistema Estuarino – Canal de Bertioga (SECB). Nota: CA (Canal do Arapira), MC (Mar de Cananéia), RI (Rio Itapanhaú) e CB (Canal de Bertioga).

Estações	Inverno 2018			Verão 2019			
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	C/N	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	C/N	
CELCI	CA-3	-27,06	-2,12	15,91	-26,87	-1,19	11,97
	CA-4	-27,21	-8,83	23,48	-26,94	-5,08	20,53
	MC-1	-25,26	5,68	14,35	-24,89	6,27	12,82
	BT-1	-24,54	5,15	11,84	-24,67	4,81	12,21
SECB	RI-2	-28,32	3,25	24,35	-27,99	1,68	18,02
	CB-2	-27,48	3,68	15,37	-27,42	3,14	15,42
	CB-3	-27,38	3,42	13,22	-27,41	0,81	13,20
	CB-4	-27,29	0,34	12,70	-27,08	-0,18	14,28

Com relação às microalgas, é importante considerar que fitoplâncton marinho depende principalmente do íon HCO_3^- como fonte de carbono e, desta forma, os valores de ^{13}C do fitoplâncton marinho são geralmente mais elevados do que os encontrados em plantas de água doce e terrestres (MILLERO, 2006). Desta forma, as algas de água doce

e algas marinhas têm valores de $\delta^{13}\text{C}$ na faixa de -26 a -30‰ e -16 a -23‰, respectivamente (LAMB et al., 2006). Com base nos contribuintes da MO aquática estabelecidos em relação aos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e C:N (Figura 100), é possível notar que os sedimentos superficiais da maioria dos setores estuarinos aqui estudados apresentam certa influência do COD de origem terrestre, o que reflete os valores de C:N (± 25) encontrados na coluna d'água no verão/2019 (após períodos chuvosos). Por outro lado, os valores de mais elevados $\delta^{13}\text{C}$ observados nos setores lagunares do CELCI reflete a maior influência marinha devido a maior proximidade da Barra de Cananéia. Os resultados isotópicos nos sedimentos da Baía de Trapandé corroboram com os de Millo et al. (2022).

Figura 100. Gráfico de dispersão cruzando valores de $\delta^{13}\text{C}$ e COT/NT para o conteúdo de matéria orgânica encontrado em sedimentos superficiais do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape (CELCI) e Sistema Estuarino – Canal de Bertioga (SECB). Os retângulos demarcam assinaturas geoquímicas referentes aos diferentes contribuintes da matéria orgânica aquática (LAMB et al., 2006). Nota: MC (Mar de Cananéia), BT (Baía de Trapandé), CA (Canal de Ararapira), RI (Rio Itapanhaú) e CB (Canal de Bertioga).

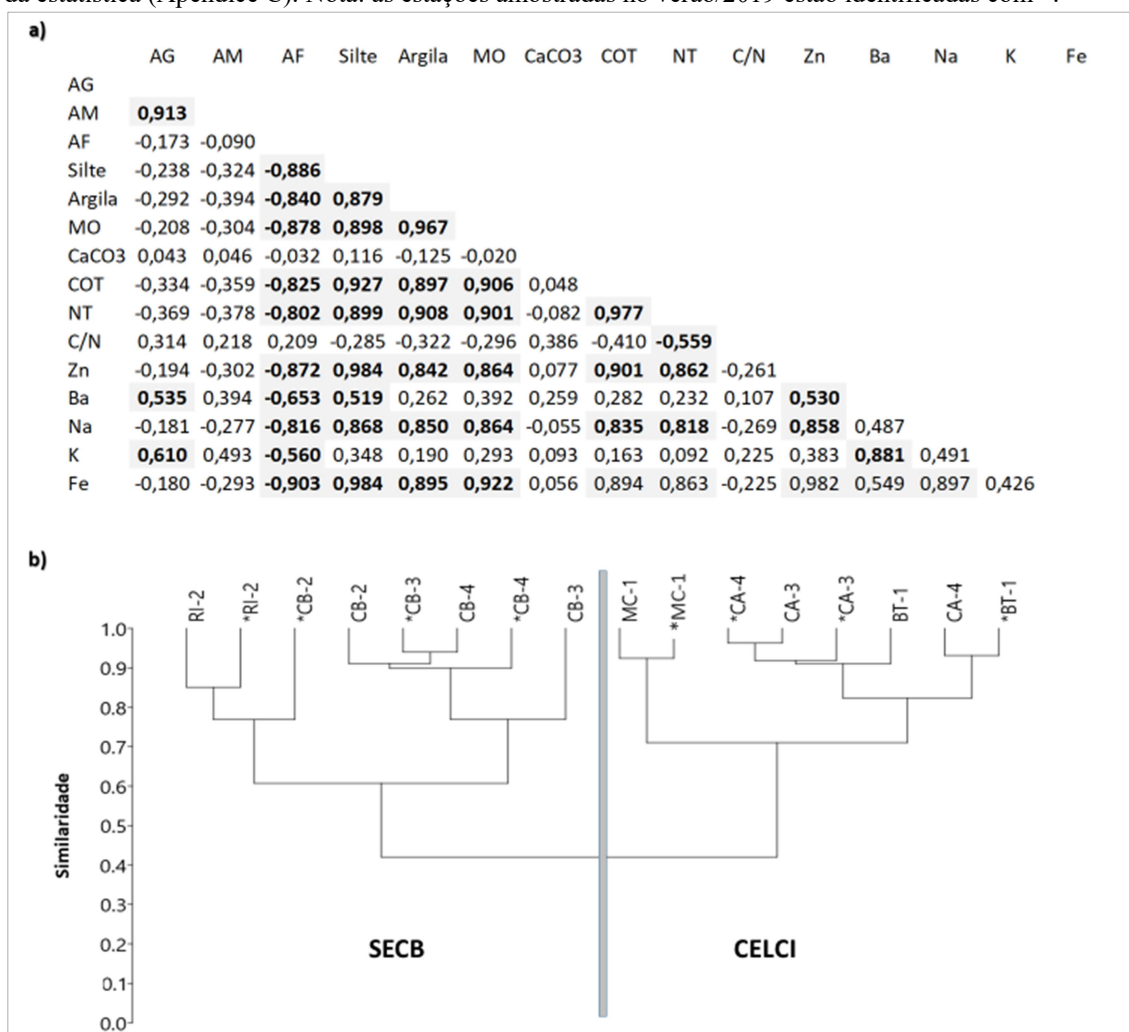


6.6.4 Estatística Multivariada e Integração dos parâmetros

Com base na matriz de correlação de Pearson apresentada na figura 101a, é possível notar que as frações de silte e argila, os teores de MO, COT e NT, bem como as concentrações de Fe e Zn estão fortemente correlacionadas de forma positiva. Por outro lado, as frações de areias mais grossas não mostraram correlações significativas

com a MO. Esses resultados revelam dois distintos ambientes aquáticos com relação às taxas deposicionais de partículas orgânicas. O endograma da figura 101b separou os setores do CELCI dos setores do SECB, confirmando assim a maior influência marinha (granulometria mais grosseira) nos setores estudados do CELCI, e a maior influência de água doce associada a grandes áreas deposicionais de partículas finas (silte + argila) no SECB.

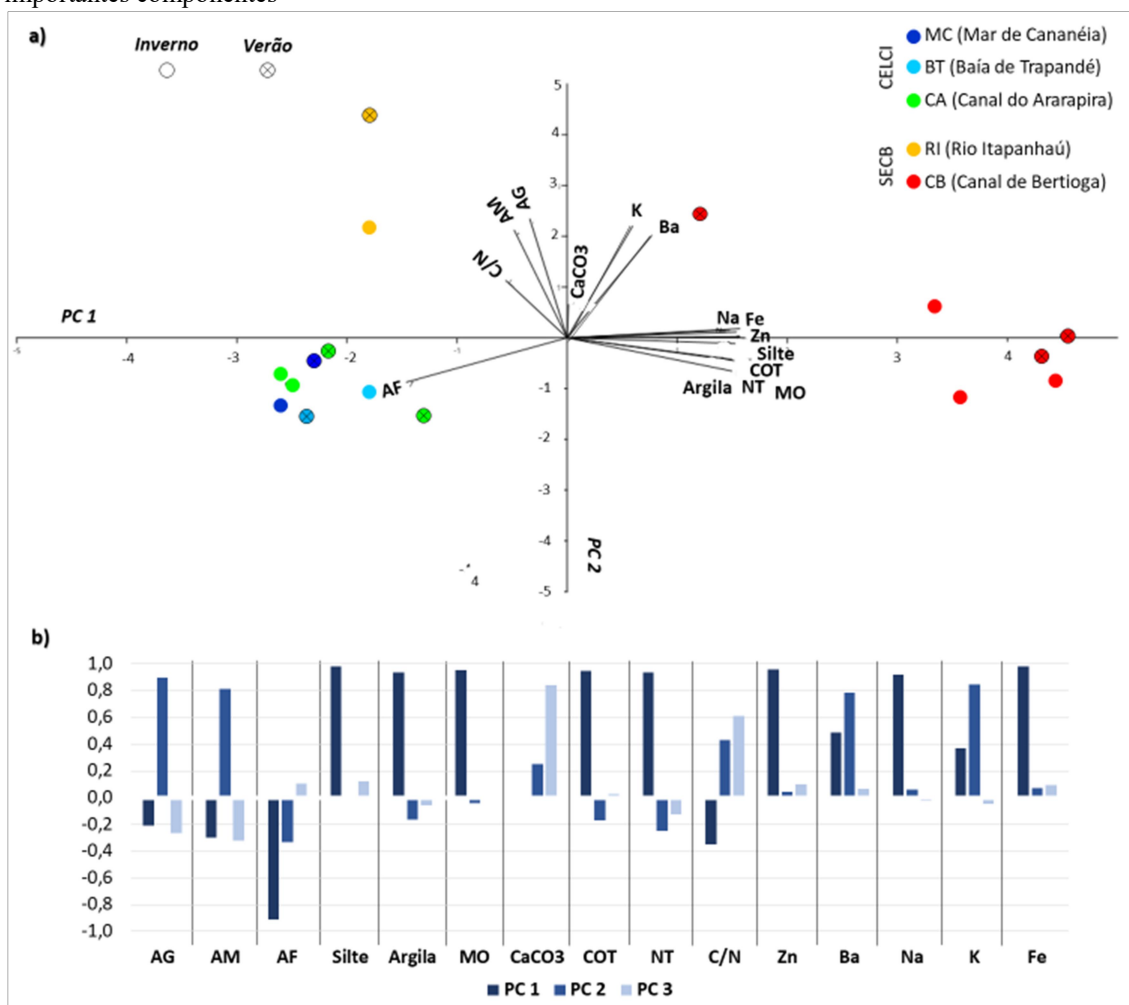
Figura 101. a) Correlação de Pearson ($p < 0,05$ em sombreamento). b) Análise de *Cluster* (*Bray Curtis*, coeficiente de correlação de 0,853) apresentando a similaridade dos setores estuarinos avaliados. Sumário da estatística (Apêndice C). Nota: as estações amostradas no verão/2019 estão identificadas com *.



O mesmo pode ser observado na Análise de Componentes Principais (PCA) (Figura 102), dentro da qual os vetores silte, argila, MO, NT, COT, Fe e Zn se projetam na direção das estações do Canal de Bertioga, onde uma grande área deposicional de sedimentos finos foi evidenciada em sua região interna (CB-3-4-5-6). Por outro lado, a

predominância de areias finas nos setores da secção sul (MC, BT e CA) do CELCI é indicada pelo vetor AF.

Figura 102. a) Análise de Componentes Principais (PCA). b) *Loadings* de correlação das três mais importantes componentes

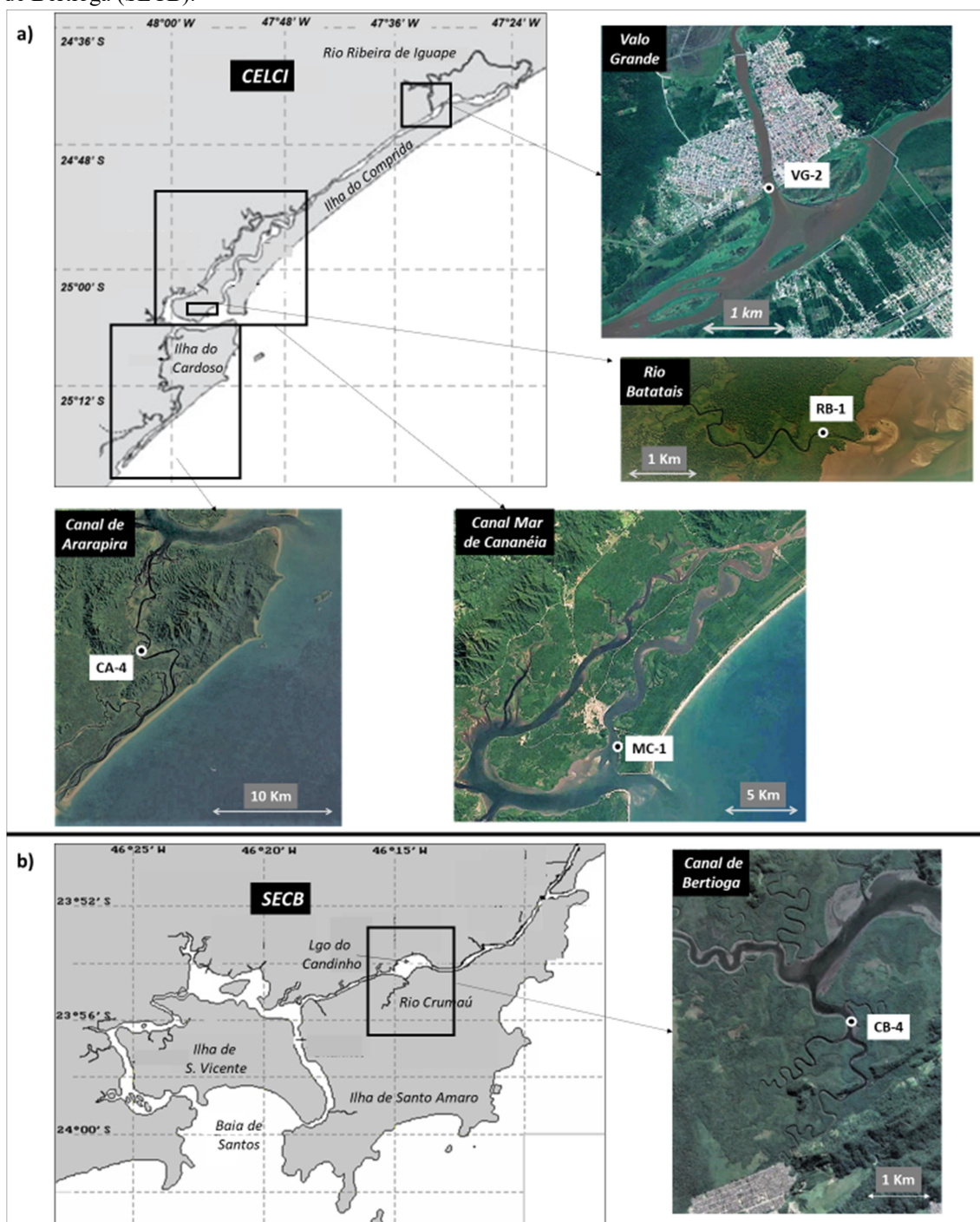


6.7 Relações entre Taxas de Sedimentação de Partículas e Propriedades Físicas e Biogeoquímicas da Coluna d'água e do Sedimento Superficial

Como já exposto anteriormente, a Armadilha de Sedimento operou em diferentes setores estuarinos, os quais são influenciados por diferentes condições hidrodinâmicas (sobretudo distinguindo-se em profundidade e variação de salinidade) e níveis de eutrofização. No Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI), a Armadilha operou na região central do Canal do Arapirira (CA-4) e na região jusante dos setores, Mar de Cananéia (MC-1), Rio Batatais (RB-1) e canal artificial do Valo Grande (VG-2); enquanto que no Sistema Estuarino - Canal de Bertioga (SECB), a

Armadilha operou na região central do Canal de Bertioga, adjacente à foz do Rio Crumaú (Figura 103).

Figura 103. Estações amostrais que obtiveram análise de sedimentação de partículas por Armadilha de Sedimento. a) Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI). b) Sistema Estuarino – Canal de Bertioga (SECB).



Em ambientes marinhos, o Carbono Orgânico Particulado (COP), que é parte integrante da Matéria Orgânica Particulado (MOP), por si só, não afundaria porque sua

densidade é próxima à da água do mar; portanto, ele deve ser lastreado ou modificado por organismos através de diversos processos, tais como transporte gravitacional ao participar de agregados biogênicos e transporte ativo induzido pelo ecossistema zooplânctônico (HONJO et al., 2008). Além disso, no caso de estuários, a intensidade da turbulência (que pode aumentar as taxas de colisão) e a variabilidade da salinidade (que pode aumentar as taxas de aglutinação de acordo com as propriedades da MO) têm uma influência proeminente nos processos de agregação e, conseqüentemente, no transporte gravitacional das partículas (MOP e MIP) (THHILL et al., 2001; MARI et al., 2012).

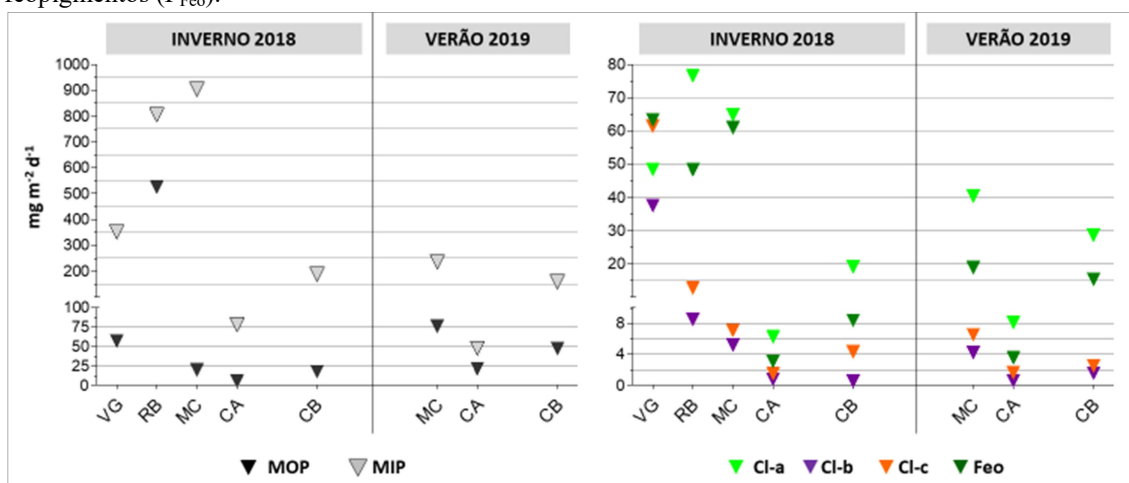
A precisão dos fluxos do material coletado pela Armadilha de Sedimento instalada em ecossistemas marinhos está relacionada principalmente a três fatores: efeito hidrodinâmico, “nadadores” do zooplâncton e solubilização. A influência dos nadadores é minimizada utilizando armadilhas que limitam o acesso do zooplâncton à câmara de coleta de amostras ou quando a armadilha é implantada em curto período de tempo, já o efeito de solubilização pode ser reduzido em situações em que as armadilhas são empregadas em águas rasas (BUESSELER et al., 2007). No caso do presente estudo (uma abordagem em estuário), trata-se de uma avaliação em águas rasas sob exposições em escala de horas. Com relação ao fator hidrodinâmico, é importante considerar que a precisão dos fluxos das partículas coletadas pela armadilha é reduzida quando a coluna d'água estiver regida por correntes superiores a 12 cm s^{-1} (BAKER et al., 1988).

De modo geral, os padrões de circulação da água no CELCI são pouco conhecidos, sendo detalhados apenas em alguns locais. Em lugar próximo de onde a Armadilha operou no Mar de Cananéia (MC-1), Miranda & Castro Filho (1996) registraram correntes máximas de aproximadamente 11 cm s^{-1} (camadas de fundo) ao longo de um ciclo completo de maré sizígia. A foz do canal Valo Grande (VG-2), onde também foi instalada a Armadilha de Sedimentos, é outro local sujeito a altas correntes devido às descargas da Ribeira de Iguape. No entanto, é importante considerar que a Armadilha operou durante a enchente da maré, sob período em que a vazão do rio Ribeira de Iguape foi atenuada. Enquanto isso, a região jusante do Rio Batatais (RB-1) não demonstrou atuar com correntes consideráveis durante a exposição da Armadilha (início da vazante). Por fim, a região central dos canais estuarinos, Ararapira (CA-4) e Bertioiga (CB-4), tende a apresentar baixas velocidades de corrente devido à convergência das ondas de maré, onde dificilmente as correntes ultrapassariam 12 cm s^{-1} .

¹. No caso do Canal de Bertioga, sob a modelagem de Harari et al. (1998), as correntes máximas atuam na desembocadura ($\pm 12 \text{ cm s}^{-1}$). Com base nesse contexto, a presente análise assume que os vieses potenciais nos fluxos de sedimentação foram baixos durante a exposição da Armadilha de Sedimento nos cinco setores estuarinos.

Não há dados de fluxo de partículas medidos por armadilhas de sedimentos em estuários brasileiros, mas uma importante zona de ressurgência costeira (Cabo Frio, Rio de Janeiro) tem sido estudada com esta ferramenta. Nesta costa, Albuquerque et al. (2013) relataram uma faixa de fluxo de massa total (F_{MPS}) de $0,41\text{-}52,70 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, enquanto que no presente estudo a faixa de F_{MPS} foi de $84,35\text{-}903,97 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Em uma ria espanhola influenciada por culturas de mexilhão, Forján et al. (2016) relataram uma faixa de fluxo de matéria orgânica particulada (F_{MOP}) de $\approx 633\text{-}924 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (sob uma expressiva contribuição das diatomáceas de 39 a 77%), enquanto que no presente estudo a faixa de F_{MOP} foi de $20,77\text{-}525,32 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Em um lago semiárido, Yacobi & Ostrovsky (2008) relataram uma faixa de fluxo de clorofila-a (F_{Cl-a}) de $0,32\text{-}7,53 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, a qual esteve consideravelmente inferior a faixa de F_{Cl-a} ($6,05\text{-}76,40 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) observada neste estudo. As taxas de sedimentação de partículas são apresentadas na figura 104.

Figura 104. Taxas de sedimentação de partículas. a) Fluxos de matéria orgânica (F_{MOP}) e inorgânica (F_{MIP}). b) Fluxos de pigmentos fotossintéticos: clorofila-a (F_{Cl-a}), clorofila-b (F_{Cl-b}), clorofila-c (F_{Cl-c}), feopigmentos (F_{Feo}).



Na região jusante do Valo Grande (VG-2), as taxas de sedimentação (fluxos de partículas) relativas à Matéria Inorgânica Particulada (F_{MIP}) e à Matéria Orgânica Particulada (F_{MOP}) foram de $351,02$ e $57,59 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectivamente (Figura 104). Com relação aos pigmentos fotossintéticos, os fluxos relativos aos Feopigmentos (F_{Feo}),

Clorofila-c (F_{Cl-c}), Clorofila-a (F_{Cl-a}) e Clorofila-b (F_{Cl-b}) atingiram 63,33, 61,93, 48,11 e 37,26 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente (Figura 104). Deve-se chamar a atenção para as elevadas taxas de F_{Feo} , F_{Cl-c} e F_{Cl-b} observadas na estação VG-2 que foram as maiores registradas nesse estudo. Por sua vez, a região jusante do Rio Batatais (RB-1) apresentou os maiores fluxos de MOP (F_{MOP} 525,32 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) e Chla (F_{Cl-a} 76,40 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) deste estudo, enquanto o F_{MIP} atingiu 804,63, F_{Feo} 48,12, F_{Cl-c} 12,38 e F_{Cl-b} 8,98 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$. No inverno/2018, o Mar de Cananéia (MC-1) apresentou a mais elevada sedimentação de partícula inorgânica (F_{MIP} 903,16 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$), enquanto que o F_{MOP} 20,04 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ foi um dos mais baixos. Neste setor também foi observada um dos mais elevados fluxos de Cl-a (F_{Cl-a} 64,77 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) no inverno/2018. O Canal Ararapira (CA-4) apresentou as mais baixas taxas de sedimentação de partículas (F_{MIP} 78,45 e F_{MOP} 5,65 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) e de clorofila-a (F_{Cl-a} 5,25 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) no inverno/2018.

No verão/2019, o Mar de Cananéia (MC-1) apresentou F_{MOP} de 76,60 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$, F_{MIP} de 235,48 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ e F_{Cl-a} de 40,44 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$, enquanto que o Canal do Ararapira (CA-4) apresentou F_{MOP} de 21,59 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$, F_{MIP} de 47,90 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ e F_{Cl-a} de 8,33 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$. No MC, é importante notar que a sedimentação de partículas inorgânicas e de Cl-a observadas no verão/2019 estiveram consideravelmente inferiores às observadas no inverno/2018, enquanto que a sedimentação de partículas orgânicas esteve consideravelmente superior (Figura 104).

Já no CA, observaram-se maiores taxas de sedimentação de partículas orgânicas no verão/2019. Enquanto isso, a área central do Canoa de Bertiooga (CB-4) não revelou consideráveis diferenças de sedimentação de partículas inorgânicas entre o inverno/2018 (187,37 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) e o verão/2019 (158,79 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$), porém chama-se a atenção para os mais elevados valores de F_{MOP} e F_{Cl-a} observados no verão/2019 (47,58 e 28,59 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente) em relação os observados no inverno/2018 (17,93 e 19,18 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$, respectivamente) (Figura 104).

A tabela 12 apresenta dados meteo-oceanográficos observados no início no fim da exposição da Armadilha de Sedimento em cada setor estuarino.

Tabela 12. Dados meteo-oceanográficos e valores de salinidade (águas superficiais) obtidos no Início e no Fim da exposição da Armadilha de Sedimento na zona eufótica dos seguintes setores estuarinos: VG (Valo Grande), RB (Rio Batatais), MC (Mar de Cananéia), CA (Canal do Ararapira) e CB (Canal de Bertioga). Nota: Enc (enchente da maré) e Vaz (vazante da maré)

Setores	INVERNO 2018					VERÃO 2019		
	VG	RB	MC	CA	CB	MC	CA	CB
C. maré	Sizígia	Sizígia	Sizígia	Sizígia	Quadr.	Sizígia	Sizígia	Sizígia
Fase maré	Enc	Vaz	Enc	Vaz	Enc	Enc	Vaz	Enc
ΔT (h)	01:30	01:30	05:15	05:45	02:30	03:57	06:16	02:40
Início	14:15	10:00	07:35	11:38	09:40	08:15	09:10	09:50
Fim	15:45	11:30	12:50	17:23	12:10	12:12	15:26	12:30
Radiação (KJ m ⁻²)	80	30	20	60	400	0	10	350
	90	700	800	800	1200	1600	1250	3000
Cobertura Nuvens	8/8	6/8	6/8	8/8	8/8	8/8	8/8	4/8
	8/8	2/8	2/8	7/8	7/8	7/8	8/8	6/8
<i>pL</i> (m)	4,3	3,5	6,0	5,3	6,0	6,2	5,8	2,6
	4,5	3,0	6,8	4,4	6,3	6,6	5,8	2,2
<i>pDS</i> (m)	1,2	1,0	1,5	4,1	1,6	1,2	1,5	0,9
	1,2	1,0	1,5	4,0	1,5	1,3	1,2	0,8
Salinidade	0,04	29,96	23,90	29,85	25,37	18,22	17,10	9,04
	0,04	29,37	28,54	29,78	26,08	21,65	23,99	8,79

A tabela 13 apresenta concentrações de partículas e de pigmentos fotossintéticos obtidas em águas superficiais no início e no fim da exposição da Armadilha de Sedimento em cada setor estuarino. Também são apresentadas razões Cl-a:MOP, as quais são importantes para avaliar o nível de microalgas associadas às partículas em suspensão, bem como o nível de contribuição de microalgas na sedimentação de partículas. Em um lago semiárido (Israel), onde a entrada de material alóctone é relativamente baixa, Yacobi & Ostrovsky (2008) encontraram uma grande contribuição de algas associadas ao F_{POM} sob uma razão média de Cl-a:MOP de 3,07. No presente estudo, as razões Cl-a:MOP dentro dos coletores da Armadilha variaram de 0,15 (RB) a 3,23 (MC).

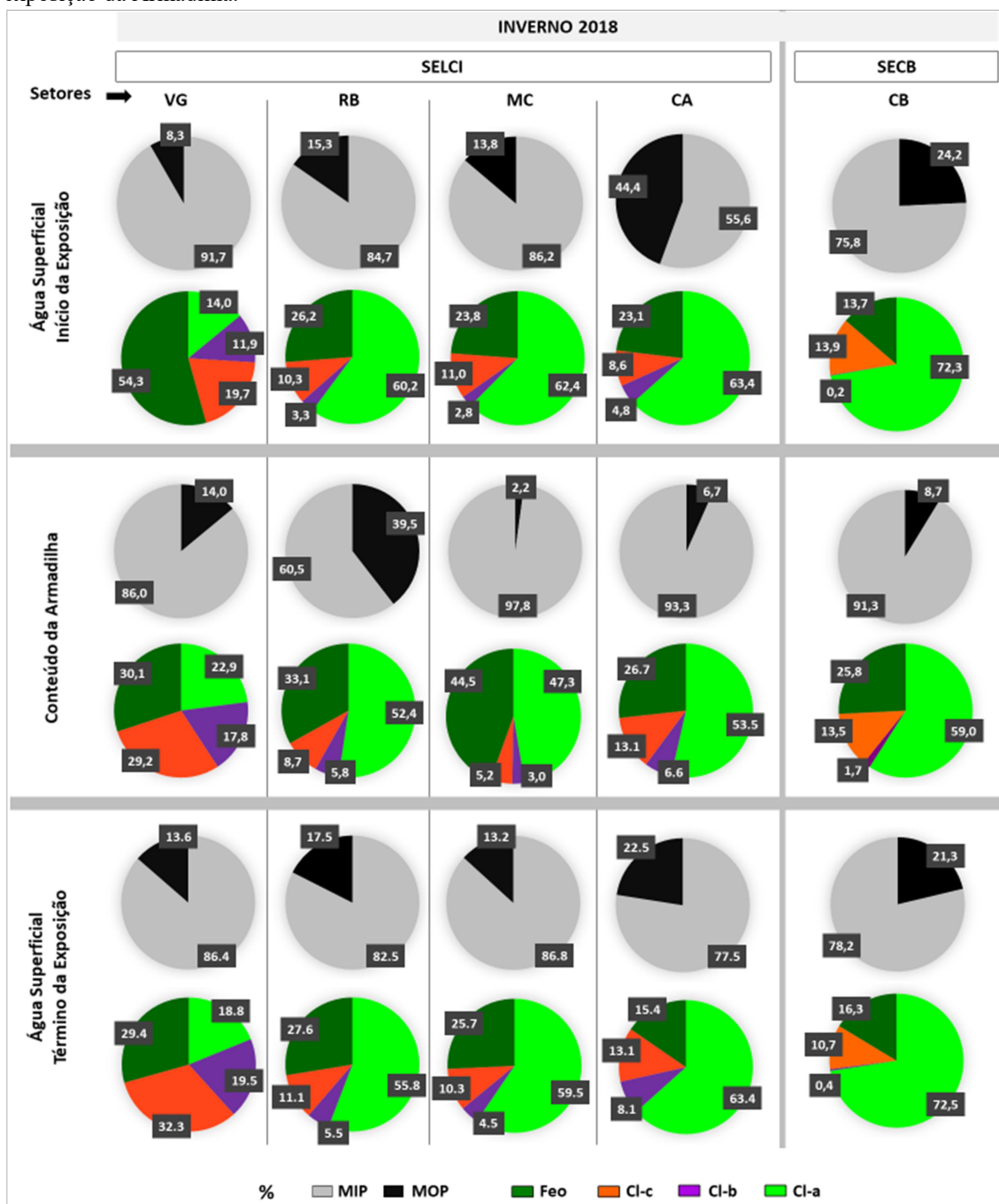
Tabela 13. Concentrações de matéria orgânica (MOP) e inorgânica (MIP) particulada e dos pigmentos fotossintéticos observadas em águas superficiais no Início e no Fim da Exposição da Armadilha na zona eufótica, bem como concentrações observadas das amostras obtidas da Armadilha. Nota: VG (Valo Grande), RB (Rio Batatais), MC (Mar de Cananéia), CA (Canal do Ararapira) e CB (Canal de Bertiooga).

Setor / Tempo	Amostra	MIP mg L ⁻¹	MOP	Cl-a:MOP	Cl-a	Cl-b	Cl-c	Feo
								mg m ⁻³
Inverno 2018								
VG 1,50 h	Início	9,82	0,89	4,28	3,81	3,24	5,34	14,73
	Armad.	220,76	30,91	0,84	26,08	20,27	33,15	34,16
	Final	6,67	1,05	4,15	4,36	4,51	7,49	6,80
RB 1,50 h	Início	28,43	5,14	1,60	8,24	0,45	1,41	3,59
	Armad.	434,55	283,64	0,15	41,33	4,61	6,88	26,12
	Final	29,57	6,29	0,65	4,07	0,40	0,81	2,01
MC 5,25 h	Início	39,44	6,30	0,89	5,63	0,25	0,99	2,15
	Armad.	1706,97	37,88	3,23	122,4	9,83	13,44	115,15
	Final	44,18	6,73	0,61	4,12	0,31	0,71	1,78
CA 5,75 h	Início	16,25	13,00	0,42	5,51	0,42	0,75	2,01
	Armad.	162,39	11,59	1,12	12,96	1,61	3,17	6,48
	Final	31,00	9,00	0,24	2,18	0,28	0,45-	0,53
CB 2,50 h	Início	31,60	8,53	0,83	9,00	0,20	1,73	1,70
	Armad.	187,37	17,93	1,13	19,18	0,56	4,37	8,38
	Final	28,76	7,98	0,98	7,72	0,10	1,14	1,74
Verão 2019								
MC 4,00 h	Início	29,33	4,83	1,20	5,79	0,27	0,96	1,54
	Armad.	339,09	110,30	0,53	58,23	6,12	9,41	27,29
	Final	24,17	9,33	0,82	7,65	0,24	1,47	1,75
CA 6,50 h	Início	21,81	3,19	1,29	4,13	0,65	0,47	1,41
	Armad.	141,02	21,59	0,88	19,03	1,43	3,92	8,30
	Final	37,41	5,93	1,57	9,31	1,50	1,44	2,29
CB 2,70 h	Início	25,58	8,91	1,89	12,01	0,20	1,73	1,70
	Armad.	158,79	47,58	1,22	28,59	1,59	2,54	15,39
	Final	23,10	7,23	1,27	8,75	0,34	1,72	1,83

Por sua vez, as diferenças na composição de pigmentos observadas entre a coluna de água e o conteúdo da armadilha podem informar as taxas de degradação ou produção de clorofilas dentro dos coletores da Armadilha de Sedimento. Em caso de degradação, é observado nos coletores da Armadilha porcentagens aumentadas de Feopigmentos e diminuídas de clorofilas em relação ao que foi observado na água superficial durante o início da exposição da Armadilha. Com base em partículas coletadas em Armadilhas de Sedimentos (*Sediment Traps*) que foram estruturadas em sistemas de água doce, Yacobi & Ostrovsky (2008) observaram mais baixa degradabilidade de clorofila-a em relação a clorofila-c. Por outro lado, culturas marinhas mostraram que clorofila-c pode ser menos degradável que clorofila-a

(LOUDA et al., 2002). As figuras 105 e 106 apresentam diferenças nas proporções de partículas inorgânicas e orgânicas e nas proporções de clorofilas.

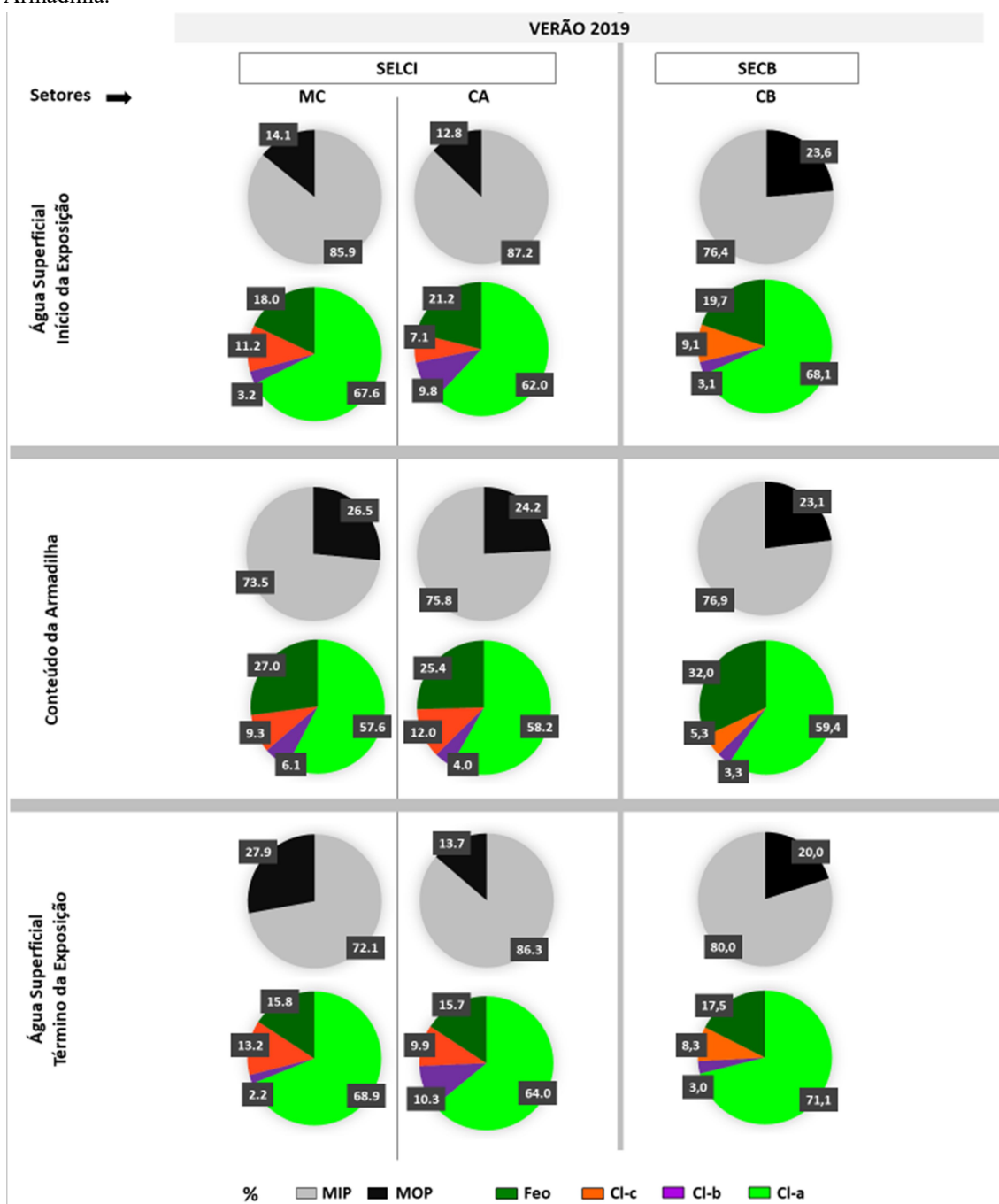
Figura 105. Proporções (%) entre MOP (Matéria Orgânica Particulada) e MIP (Matéria Inorgânica Particulada), bem como entre os pigmentos (clorofilas-a-b-c e feopigmentos) observadas no inverno/2018. a) Valores obtidos em água superficial durante o início da exposição da Armadilha. b) Valores observados em amostras da Armadilha. c) Valores obtidos em água superficial durante o término da exposição da Armadilha.



De acordo com a figura 105, é possível notar baixas taxas de degradação de pigmentos no inverno/2018, exceto na Armadilha exposta no Mar de Cananéia (MC),

que revelou um declínio acentuado nas porcentagens de clorofilas associado a um incremento marcante de Feopigmentos. Por outro lado, observou-se um aumento considerável de clorofilas na Armadilha instalada no canal do Valo Grande. No verão/2019, observa-se certo nível de degradação de Cl-c na Armadilha exposta no CB (Figura 106).

Figura 106. Proporções (%) entre MOP (Matéria Orgânica Particulada) e MIP (Matéria Inorgânica Particulada), bem como entre os pigmentos (clorofilas-a-b-c e feopigmentos) observadas no verão/2019. a) Valores obtidos em água superficial durante o início da exposição da Armadilha. b) Valores observados em amostras da Armadilha. c) Valores obtidos em água superficial durante o término da exposição da Armadilha.



6.7.1 Valo Grande (Domínio de água doce)

Na região de Valo Grande, as altas concentrações de Feo e Cl-b e suas altas proporções em relação a Cl-a observadas tanto na coluna d'água quanto nos coletores da Armadilha de Sedimento sugeriram uma presença considerável de detritos vegetais produzidos por clorofitas, refletindo assim o domínio de água doce (caracterizado pelas baixas salinidades 0,01-0,04) e os fluxos de partículas expressivos em F_{Feo} ($63,33 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) e F_{Cl-b} ($37,11 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). O conteúdo de Cl-b presente no complexo coletor de luz do fotossistema II em plantas superiores é altamente preservado (aproximadamente entre 45 e 50%) (ANDERSON, 1986), sugerindo que o conteúdo de Cl-b pode persistir em detritos de plantas superiores durante certo tempo em ambientes de água doce.

Deve ser destacado que, devido à alta representatividade dentro das clorofitas, as Clorofíceas foram provavelmente a maior contribuição às concentrações de Cl-b encontradas na coluna d'água. Porém, sua contribuição para o F_{Cl-b} (em relação às plantas superiores) pode não ter sido a mais importante, uma vez que as Clorofíceas (nano-fitoplâncton), por si só, não representam uma grande contribuição para o F_{MOP} em comparação com as diatomáceas (micro-fitoplâncton). Enquanto isso, os teores de Cl-b em Cianobactérias (pico-fitoplâncton) são variáveis e consideravelmente inferiores aos observados nas Clorofíceas (BIANCHI et al. 2002; SATOH et al. 2001). Além disso, o crescimento de cianobactérias (fitoplâncton diazotrófico) não é favorecido sob altas razões N:P (HAVENS et al., 2003; YADAV & PANDEY, 2018), como as () observadas neste setor estuarino.

A baixa relação Cl-a:MOP (0,84) observada dentro da Armadilha de Sedimento reforça que detritos vegetais contribuíram mais para F_{MOP} do que microalgas vivas. A alta proporção de Cl-c em relação a Cl-a pode ser explicada por adaptações bioquímicas de espécies de algas predominantes em resposta a estressores ambientais, possivelmente em relação aos baixos níveis de radiação () e transparência da água (profundidade de Secchi de 1,2m). Devido às baixas concentrações de MPS observadas neste setor estuarino (em relação aos demais setores), a baixa transparência da água pode ter sido altamente influenciada por substâncias dissolvidas. Enquanto isso, a alta taxa de sedimentação em Cl-c pode ter sido desencadeada por grandes células fitoplanctônicas e/ou por uma agregação eficiente ao MOP (incluindo alguma interação ecológica com detritos vegetais).

Comparado às diatomáceas, o ecossistema zooplanctônico provavelmente teve uma contribuição inferior para o F_{MOP} neste setor estuarino. Quando o canal do Valo Grande foi reaberto na década de 80, as espécies de copépodes (20-150 μm) diminuíram consideravelmente na área estuarina adjacente (canal estuarino do Mar Pequeno) (ALMEIDA PRADO et al., 1989). No complexo estuarino de Paranaguá (≈ 100 km ao sul do CELCI), espécies de copépodes foram observadas com abundâncias máximas (10.000-80.000 C m^{-3}) na faixa de salinidade de 20-30, e mínimas (≈ 2.000 C m^{-3}) em salinidades inferiores a 5 (LOPES et al., 1998). Além disso, comparado aos setores sul, o domínio de água doce (baixa densidade) e as menores concentrações de MPS (baixo potencial de colisão) são propriedades físicas que desfavorecem o transporte gravitacional das partículas. Esses achados reforçam ainda mais que detritos de plantas superiores e grandes células fitoplanctônicas foram lastreadas e, portanto, contribuíram substancialmente para o F_{MOP} no canal Valo Grande.

De forma geral, os índices de estado trófico ($\text{TRIX} \pm 3,57$) sugeriram condições próximas ao mesotrófico durante o período de amostragem neste setor estuarino, sendo o nitrato o parâmetro de maior contribuição para este estado trófico. No entanto, deve ser destacado que este local está sujeito a altas cargas de fosfato (PID) da atividade de mineração (extração de apatita) em áreas montante do rio Ribeira de Iguape (FÓRUM DE MINEIRAÇÃO, 2020), sugerindo assim que os processos de eutrofização na região de Valo Grande podem ser intensificados em períodos de alta liberação de fosfato. Neste estudo, a faixa de concentração de PID foi de 0,7-0,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto Barrera-Alba et al. (2007) encontraram concentrações superiores a 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. As relativas baixas concentrações de DIP impulsionaram as baixas razões tanto em Si:P quanto em N:P, o que provavelmente contribuiu para uma predominância de diatomáceas em relação aos flagelados. Ardiles et al (2012) observaram alta taxa de sedimentação de espécies de diatomáceas altamente silicificadas em um sistema de água doce.

Além disso, as concentrações marcantes de silicato (226,6-257,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e nitrato (17,9-19,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$), associadas à alta concentração em Cl-c (1,5-7,5 mg m^{-3}), podem estar relacionadas a predominância de espécies oportunistas de diatomáceas, como aquela (*S. cf. costatum*) historicamente encontrada sob altas densidades e abundância nesta região do CELCI (KUTNER, 1972; BRAGA, 1995; BARRERA-ALBA & MOSER, 2016). Avaliando fluxos de nutrientes para o interior de grandes

células de fitoplâncton, Olofsson et al. (2019) verificaram que as diatomáceas formadoras de cadeia são muito mais eficientes na assimilação de nitrato (54%) e amônio (32%) do que grandes dinoflagelados (9%-NO₃⁻ e 4%-NH₄⁺), enquanto Bi et al. (2021) observaram uma superioridade competitiva das diatomáceas (em relação aos dinoflagelados) em altas concentrações de nutrientes, independentemente da temperatura e das razões N:P. Por sua vez, a alta razão Cl-c:Cl-a em *S. costatum* pode estar relacionada à absorção de luz específica de Cl-a e absorção específica de Cl-a de quanta transportados para o fotossistema II (JOHNSEN et al., 1992). Avaliando o teor de *S. costatum* em 12/24 h de duração, Gilstad et al. (1993) observaram uma razão média de Cl-c:Cl-a de 0,37, enquanto que a razão média observada na região do canal Valo Grande foi de 1,22.

Como já mencionado, existe um crescimento da presença de aguapés (*Eichhornia crassipes*) na região do Valo Grande que pode ter alguma relação com a histórica abundância de *S. costatum*. Nitrato foi apontado como o principal nutriente responsável pelo crescimento de *Eichhornia Crassipes* na bacia do rio Guadiana (Espanha) com concentrações superiores a 30 µmol L⁻¹ (TÉLLEZ et al., 2008). A composição da comunidade de perifiton em *Eichhornia crassipes* foi investigada em um sistema tropical de água doce, onde as Bacillariophyta (Diatomáceas) atingiram 82,69% da diversidade fitoplanctônica, seguidas por Cianobactérias (10,43%), Clorofitas (5,63%) e Euglenófitas (1,15%) (INYANG et al., 2015), enquanto Mironga et al. (2011) observaram que *Eichhornia Crassipes* reduziu consideravelmente a diversidade fitoplanctônica em uma lagoa estuarina tropical. Considerando a natureza formadora de floração da *S. costatum* e sua capacidade de aproveitar o fluxo transitório de nutrientes, Imchen et al. 2018 indicaram uma alta probabilidade de ocorrência de floração de *S. costatum* após a decomposição do aguapé. Essa interação ecológica entre *S. costatum* e produtos de degradação do aguapé pode ter impulsionado as altas taxas de sedimentação em Feo, Cl-c e Cl-b.

Por fim, o sedimento superficial (subjacente à exposição da Armadilha de Sedimento) apresentou predominância de areia muito fina (VFS-74,21%), que esteve associada a um baixo teor de MO (1,17%) e CaCO₃B (0,56%), apesar das consideradas concentrações de Fe e Zn. Este local está sujeito a alta hidrodinâmica, o que desfavorece o acúmulo de argila associada a teores orgânicos. Enquanto isso, o baixo %CaCO₃B pode ser atribuído ao desgaste das partículas de CaCO₃ causado pela ação da corrente,

como sugerido por Chiozzini, (2017). Com base nisso, sugere-se que a dinâmica biogeoquímica observada na coluna d'água pode não estar refletindo nas características do sedimento superficial subjacente.

6.7.2 Rio Batatais (Sistema de “Gamboa”)

Como já introduzido no item 2.2.3, áreas de manguezais, “gamboas” e o estuário propriamente dito apresentam colunas de água com taxas de sedimentação distintas, principalmente em relação ao F_{POM} (KATHIRESAN, 2003). As estruturas de manguezais inibem os fluxos de maré devido à força de atrito (WOLANSKI et al., 1980; ALFREDINI & ARASAKI, 2009), fazendo com que essas áreas desempenhem um maior assentamento de partículas finas associadas a conteúdos orgânicos. Carugati et al. (2018) observaram que a retenção do conteúdo orgânico no sedimento de uma área de manguezal preservada foi 80% maior que a retenção de uma área degradada. Neste estudo, o Rio Batatais foi amostrado em sua região jusante, onde os dados de sedimentos superficiais (FS-78,9%, argila/silte-6,2%, OM-2,1% e $CaCO_3$ -1,1%) mostraram ser mais influenciados por processos costeiros do que pela produção gerada na área do manguezal adjacente. Os bancos de areia localizados na área estuarina adjacente ao Rio Batatais (zona inferior do Mar de Cananéia) são feições morfológicas impulsionadas pela dinâmica da desembocadura (Cananéia *tidal inlet*) da Barra de Cananéia (AMBROSIO et al., 2020).

A maior concentração de Cl-a foi observada no início da exposição da Armadilha. Por outro lado, as concentrações de Cl-a observadas no término da exposição da Armadilha estiveram consideravelmente menores. Isso sugere que a atividade dos produtores primários diminuiu durante a exposição da Armadilha, apesar da baixa variação de radiação e profundidade de Secchi. Os baixos teores de nutrientes e a composição das formas de nitrogênio e pigmentos sugeriram uma comunidade fitoplanctônica diversificada de menor tamanho celular (em relação àquela observada na região de Valo Grande). A predominância de nitrato (entre as formas nitrogenadas) associada a elevada razão Si:P marcou certa presença de diatomáceas, enquanto a moderada razão Si:N permite a existência de flagelados.

Por sua vez, a baixa razão N:P associada a um baixo percentual de Cl-b sugere uma certa abundância de cianobactérias. Este grupo fitoplanctônico poderia atuar com

predominância na zona inferior do estuário de Cananéia-Iguape em caso de elevada influência de águas costeiras sob condições oligotróficas, o que é favorecido quando as vazões dos rios são menores (normalmente no inverno). Águas costeiras brasileiras ao norte de 35°S, ou seja, que passam a ter temperaturas mais elevadas e menor biomassa fitoplanctônica, foram caracterizadas por um domínio de pequenas cianobactérias (OLIVEIRA CARVALHO et al., 2022). É importante lembrar que o período de amostragem no Rio Batatais ocorreu logo após a preamar, ou seja, ainda sob forte influência da água do mar (salinidade em torno de 30).

O período de maior biomassa fitoplanctônica pode ter respondido à maior demanda em NH_4^+ , como sugere a predominância desta forma de nitrogênio observada somente no início da exposição da Armadilha. Apesar da maior taxa de sedimentação em $F_{\text{Cl-a}}$ entre os setores estuarinos avaliados, a baixa razão Cl-a:MOP observada no conteúdo da Armadilha indicou uma baixa alga associada ao expressivo F_{POM} . Além disso, os detritos vegetais parecem não ter sido a maior contribuição para o F_{POM} , apesar do elevado F_{Feo} . Desta forma, evidencia-se que o incremento expressivo de MOP dentro dos coletores da Armadilha esteve relacionado a uma elevada contribuição do ecossistema zooplanctônico (com expressões em produção fecal, excreção e predação) associada a uma alta capacidade de aglutinação das partículas em suspensão.

A ecologia do zooplâncton e seu impacto na estrutura da comunidade microbiana em setores estuarinos ainda são pouco compreendidos. Por outro lado, em ecossistemas marinhos, vários estudos têm apontado o NOD como um importante material excretado pelo zooplâncton, com representação de até 90% do nitrogênio dissolvido total (NTD) (MILLER & GLIBERT, 1998; CONOVER & GUSTAVSON, 1999; PÉREZ- ARAGÃO et al., 2011). Enquanto isso, Valdés et al. (2017) observaram que os copépodes são importantes fornecedores de compostos biorreativos para bactérias marinhas, principalmente através da produção de pellets fecais e excreção de NH_4^+ ($2,60 \mu\text{mol L}^{-1}$) e POD ($0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$). No CELCI, espécies de copépodes representam a maior abundância do zooplâncton nas lagoas estuarinas da seção sul, principalmente em colunas d'água de "gamboas" onde as populações reprodutivas prosperam sob as condições de remansos (TUNDISI & MATSUMURA-TUNDISI, 2001).

Como já descrito, a coluna d'água deste setor estuarino atingiu percentuais de NOD e POD de 90,1% e 40,5% em relação aos valores totais de NTD e PTD,

respectivamente. Além da decomposição da matéria orgânica derivada dos manguezais locais, o ecossistema zooplantônico pode ter tido uma contribuição de destaque nos valores de %NOD e %POD encontrados nos setores sul. Com base nessas evidências, recomenda-se que futuros estudos nesta região estuarina adotem métodos que marquem processos relacionados ao ecossistema zooplantônico, tanto na coluna d'água quanto nos coletores de armadilhas.

6.7.3 Mar de Cananéia (Laguna estuarina)

A sedimentação de partículas inorgânicas ($F_{MIP} 906,33 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) mais elevada foi observada nesse setor estuarino no inverno/2018. Como apresentado na tabela 12, a Armadilha ficou exposta durante a enchente da maré sob um período com moderadas radiações e cobertura de nuvens, ou seja, com condições de luminosidade propícias ao desenvolvimento do fitoplâncton, o que pode ter contribuído para elevada razão Cl-a/MOP (3,23), bem como para a elevada sedimentação de Cl-a ($64,77 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) e de Feo ($60,93 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Além disso, esse período de subida de maré em que a Armadilha ficou exposta foi demarcado por uma considerada variação de salinidade (23,90-28,54), o que pode ter desencadeado processos de aglutinação e floculação.

Com relação à sedimentação de partículas, estudos têm demonstrado que a turbulência do sistema e os polissacarídeos (Partículas Exopoliméricas Transparentes - TEP) produzidos por componentes do plâncton são fatores que estimulam consideravelmente os processos de aglutinação/agregação de partículas e, conseqüentemente, as taxas de sedimentação ao longo do gradiente salino (THILL et al., 2001; MARI et al., 2012); sendo que tais taxas têm velocidades consideravelmente aumentadas sob florações de diatomáceas (VERNEY et al., 2009; ZANG et al., 2014). Como já discutido no 6.3.1, esse setor foi evidenciado, através das elevadas razões Si:P (≈ 31), com considerável presença de diatomáceas.

Através de amostras obtidas ao longo do gradiente salino de um estuário tropical, Mari et al. (2012) quantificaram concentrações de TEP, e assim constataram que o número de partículas agregadas por volume de TEP aumentou consideravelmente de salinidades <10 para salinidades >15 , enquanto que as maiores taxas de sedimentação foram observadas em salinidades > 20 , como as encontradas nesse setor estuarino.

Por outro lado, o aumento da drenagem fluvial (induzida pelos maiores índices pluviométricos) estratificou a coluna d'água do local no verão/2019. Como apresentado na figura 12, a Aramadilha ficou exposta durante a vazante da maré, o que pode ter contribuído com as salinidades mais baixas na superfície. Apesar do local ter apresentado relativas elevadas concentrações de Cl-a, esta condição hidrodinâmica com valores de salinidades mais baixos pode ter desfavorecido processos de aglutinação/floculação, explicando assim as inferiores taxas de sedimentação em relação as observadas no inverno/2018.

6.7.4 Canal do Ararapira (Canal estuarino)

A área central (CA-4) deste setor estuarino apresentou as mais baixas taxas de sedimentação de partículas deste estudo, principalmente no inverno/2018. Como exposto no item 6.4, o local deteve os mais baixos índices do estado trófico (< 2) que, por sua vez, evidenciaram condições ultra-oligotróficas. Desta forma, as concentrações relativamente baixas de nutrientes, sob baixas razões N:P (tendendo à limitação de N), indicaram baixa presença de grupos de fitoplâncton com células grandes. Ou seja, parte da baixa representação do micro-fitoplâncton foi aquela que desencadeou os baixos fluxos de pigmentos fotossintéticos. Além disso, a baixa variação de salinidade durante a exposição da Armadilha (Tabela 12) sugere um baixo potencial para o desencadeamento de processos de aglutinação/floculação.

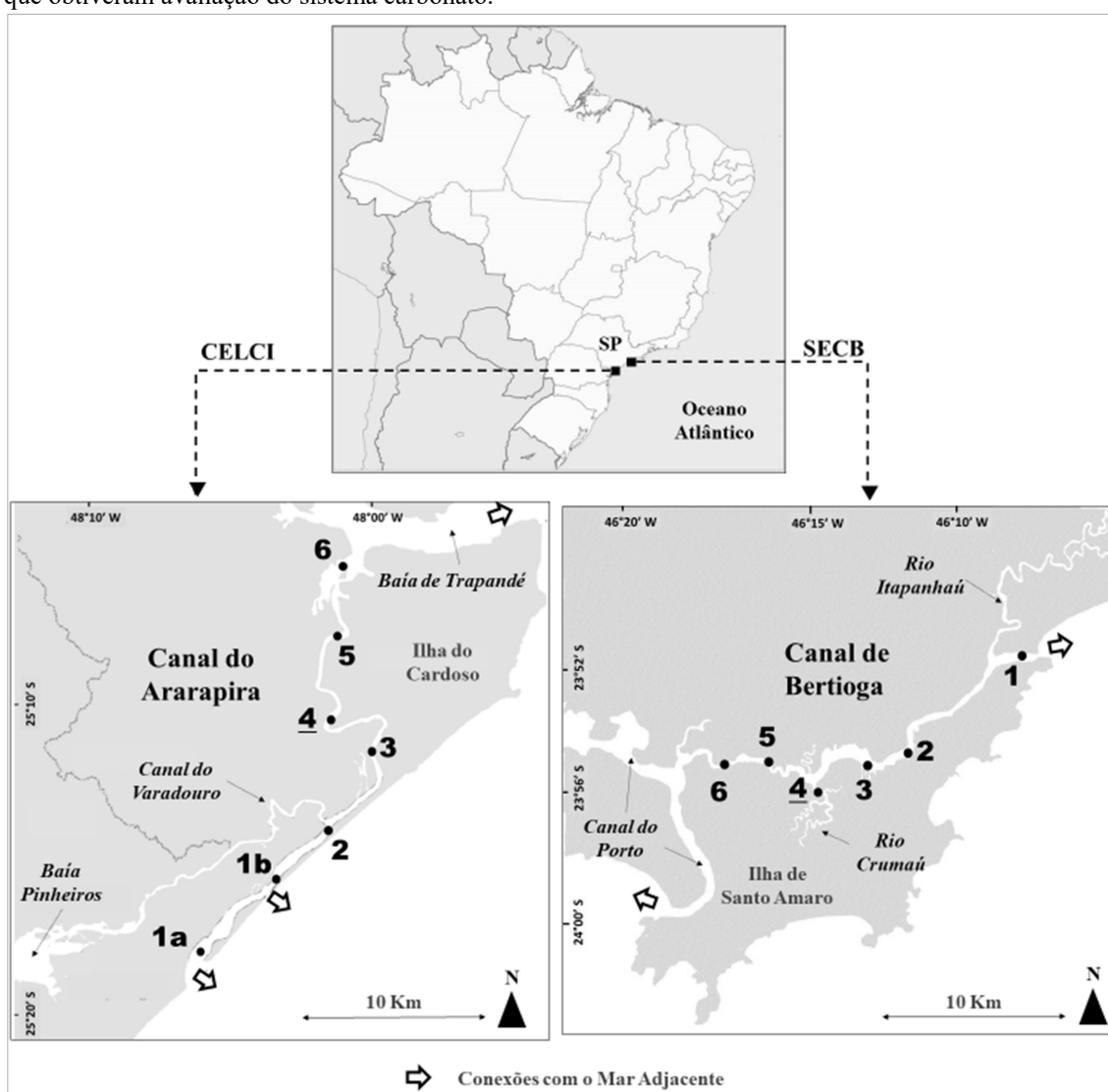
6.7.5 Canal de Bertioga (Canal estuarino)

De forma geral, as moderadas taxas de sedimentação de partículas orgânicas observadas na região central do Canal de Bertioga (CB-4) demonstraram ter tido certa influência de células flageladas, como sugerido pelas baixas razões Si:N ($\pm 1,1$) em associação com a razão Cl-a:MOP ($\pm 1,5$). Entretanto, fontes alóctones, que foram evidenciadas como predominante pelas elevadas razões C:N, pode ter tido importante contribuição ao F_{POM} ($47,58 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) observado no verão/2019.

6.8 Relações entre Estado Trófico e Sistema Carbonato nas águas superficiais dos canais estuarinos: Ararapira e Bertioga

A figura 107 apresenta as estações dos canais estuarinos, Ararapira (Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia e Iguape - CELCI) e Bertioga (Sistema Estuarino Canal de Bertioga - SECB), que obtiveram avaliação dos parâmetros do sistema carbonato em suas águas superficiais.

Figura 107. Estações amostrais nos setores estuarinos, Canal do Ararapira (CA) e Canal de Bertioga (CB), que obtiveram avaliação do sistema carbonato.



Como já apresentado no item 6.1, o Canal do Ararapira contou com sete estações amostrais no inverno/2018 e seis no verão/2019, uma vez que após a campanha de inverno uma nova desembocadura foi aberta (próximo à estação CA-1b), impedindo

a navegação da embarcação de pesquisa (Albacora) de atingir a estação CA-1a no verão/2019 devido à redução na profundidade local. Além disso, deve ser destacado que os locais (CA-4 e CB-4) de emprego da Armadilha de Sedimento no inverno/2018 obtiveram dados do sistema carbonato somente no final da exposição da estrutura, uma vez que no início da exposição, a alcalinidade não pôde ser determinada. Desta forma, como apresentado na tabela 14, somente o período de verão/2019 apresentou dois conjuntos de dados para as estações CA-4 e CB-4.

Tabela 14. Salinidade, Temperatura, concentrações dos nutrientes inorgânicos (SiD, PID e NID) e variáveis do Sistema Carbonato: Alcalinidade total (AT), $p\text{CO}_2$ (μatm), bem como Estado de Saturação da calcita (Ω_{Ca}) e aragonita (Ω_{Ar}). A numeração das estações cresce de jusante para montante (1-2-3-4-5-6), enquanto que as estações sublinhadas referem-se aos locais de emprego da Armadilha de Sedimento. (*) $\mu\text{mol L}^{-1}$

	Sal	T°C	AT/CID	AT*	SiD*	PID*	NID*	pH	$p\text{CO}_2$	Ω_{Ca}	Ω_{Ar}
Inverno 2018											
CA-1a	30,8	19,10	1,12	1701,6	6,07	0,46	2,32	8,03	303,1	2,9	1,8
CA-1b	30,8	18,90	1,13	1709,4	5,10	0,44	0,74	8,05	291,5	2,9	1,9
CA-2	30,8	19,30	1,12	1714,4	8,80	0,29	0,53	8,04	299,6	2,9	1,9
CA-3	29,5	19,30	1,07	1623,1	8,90	0,35	0,61	7,84	491,5	1,9	1,2
<u>CA-4</u>	29,8	19,40	1,08	1613,3	7,73	0,45	0,63	7,88	440,3	2,0	1,3
CA-5	28,8	19,45	1,07	1605,4	8,85	0,26	0,80	7,81	521,7	1,7	1,1
CA-6	27,6	19,50	1,04	1534,9	10,22	0,35	0,40	7,70	675,8	1,3	0,8
CB-1	28,5	21,10	1,16	1372,6	12,75	0,75	4,68	8,11	199,6	2,8	1,8
CB-2	25,6	22,10	1,05	1320,1	19,20	2,97	23,06	7,68	617,4	1,1	0,7
CB-3	25,2	22,20	1,03	1327,8	24,00	2,88	29,72	7,58	800,2	0,9	0,6
<u>CB-4</u>	26,1	21,60	1,03	1386,2	20,25	2,92	31,35	7,60	788,0	1,0	0,6
CB-5	27,4	21,20	1,05	1456,9	25,20	4,65	48,24	7,70	636,2	1,3	0,8
CB-6	27,9	20,90	1,08	1461,6	21,90	4,61	43,59	7,83	455,4	1,7	1,1
Verão 2019											
CA-1b	32,1	27,50	1,21	1515,5	6,23	0,45	1,71	8,11	206,9	3,8	2,5
CA-2	26,9	27,75	1,16	1403,6	23,35	0,24	1,02	8,05	244,3	3,1	2,0
CA-3	24,4	27,20	1,07	1061,3	28,11	0,17	0,88	7,74	439,9	1,2	0,8
<u>CA-4</u>	23,9	27,60	1,11	1122,9	23,68	0,09	0,80	7,89	311,0	1,8	1,1
<u>CA-4</u>	17,1	27,00	1,07	1006,1	37,83	0,04	0,81	7,84	355,0	1,3	0,8
CA-5	12,8	27,70	1,03	789,81	47,12	0,14	0,77	7,69	438,0	0,7	0,4
CA-6	19,1	27,90	1,06	731,36	31,42	0,07	1,39	7,68	369,1	0,7	0,4
CB-1	7,4	24,30	1,04	17,10	32,03	0,37	12,76	7,07	41,7	0,1	0,1
CB-2	12,4	26,30	0,95	443,82	24,16	1,19	28,15	7,10	1022,3	0,1	0,1
CB-3	11,7	26,10	0,94	417,04	44,95	2,63	38,15	7,03	1134,6	0,1	0,1
<u>CB-4</u>	9,0	24,90	0,88	460,10	56,04	2,79	43,79	6,85	1599,5	0,1	0,1
<u>CB-4</u>	8,8	25,30	0,89	397,01	60,05	2,69	30,82	6,89	2016,0	0,1	0,1
CB-5	11,7	26,00	0,97	488,60	52,52	3,50	41,08	7,23	829,7	0,1	0,1
CB-6	15,9	27,40	0,99	765,21	39,01	5,46	51,63	7,26	1132,1	0,3	0,2

De forma geral, o Canal do Ararapira atuou com salinidades e alcalinidades consideravelmente superiores as observadas no Canal de Bertioiga, principalmente no inverno/2018 (Tabela 14). Essas duas variáveis demonstraram dirigir o sistema carbonato das águas superficiais do Canal do Ararapira no inverno/2018, refletindo assim nos mais baixos níveis de pressão parcial do dióxido de carbono ($p\text{CO}_2$), nas mais

elevadas razões AT/CID, bem como nas mais elevadas saturações de Calcita (Ω_{Ca}) e Aragonita (Ω_{Ar}) que, por sua vez, indicaram condições de precipitação ($\Omega > 1$) de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) na maioria das estações, exceto na CA-6 onde uma tendência à dissolução de aragonita foi revelada.

Já no verão/2019, os mais elevados índices pluviométricos reduziram os valores de salinidade e alcalinidade no Canal do Ararapira. Ainda que os níveis de pCO_2 e as razões AT/CID não revelaram diferenças consideráveis em relação ao inverno/2018, a maioria dos locais no verão/2019 passaram a atuar com condições de dissolução de $CaCO_3$ ($\Omega_{Ca/Ar} < 1$), principalmente nas estações mais internas (CA-6-5-4-3) onde o silicato teve maior contribuição à AT (Tabela 14).

Comparado ao Canal do Ararapira, o Canal de Bertioga apresentou índices consideravelmente superiores de pCO_2 e das concentrações dos nutrientes inorgânicos (SiD, PID e NID) (Tabela 14). Focando somente no Canal de Bertioga, é importante ter em mente que os mais elevados índices pluviométricos no verão/2019 refletiram nas mais baixas salinidades e alcalinidades em relação as observadas no inverno/2018, o que também pode explicar as razões de AT/CID < 1 . Neste caso, indicando desequilíbrio na química do carbonato pelo aumento de CO_2 , o que provavelmente repercutiu no estado de saturação do $CaCO_3$ ($\Omega_{Ar/Ca}$). Com relação aos valores de Ω no Canal de Bertioga, observou-se uma maior tendência de dissolução de $CaCO_3$ ($\Omega_{Ca/Ar} < 1$) no verão/2019. Como já discutido anteriormente, uma maior carga alóctone de matéria orgânica (C, N e P) foi evidenciada nesses canais estuarinos, sobretudo nas estações internas do Canal de Bertioga (CB-2-3-4-5-6), onde tais cargas reduziram os níveis de saturação de oxigênio que, por sua vez, indicaram condições de metabolismo heterotrófico. Esta assinatura biogeoquímica pode ter contribuído consideravelmente para os elevados níveis de pCO_2 e, conseqüentemente, aos baixos valores de $\Omega_{Ca/Ar}$ (0,1-0,2).

No caso da desembocadura (CB-1), é importante lembrar que este local, durante o período amostral de verão/2019, esteve estratificado devido às descargas do Rio Itapanhaú, o que pode explicar, em partes, os baixos valores de salinidade e alcalinidade da água superficial em relação aos valores desses parâmetros observados nas estações mais internas do Canal de Bertioga, onde as descargas do Itapanhaú demonstraram não ter tido influência. De forma geral, as estações do Rio Itapanhaú revelaram concentrações de nutrientes inferiores às observadas nas estações da região

interna do Canal de Bertioiga. Enquanto isso, as mais baixas salinidades da região interna do Canal de Bertioiga foram observadas na estação CB-4, ou seja, na área jusante do eutrofizado Rio Crumaú (Figura 107), onde foram observados os mais elevados níveis de pCO₂.

As correlações de Pearson são apresentadas na figura 108. De forma geral, as correlações positivas (+0,56/+0,67) entre Cl-a e SiD/ureia evidenciaram uma elevada influência desses nutrientes na produção primária das águas superficiais desses canais estuarinos (principalmente no verão/2019). Conforme reportado no item 2.1.3, a fotossíntese não tem potencial de reduzir a AT ao capturar o CID (principalmente sob a forma CO₂), desta forma, a correlação (-0,42) negativa entre Cl-a e AT pode estar relacionada a outros processos ligados à produção fitoplanctônica, como a excreção e a produção de exsudatos. Neste caso, chama-se a atenção para as elevadas concentrações de Cl-a (9,6-12,2 mg m⁻³) em meio aos baixos níveis de saturação de oxigênio (33,1-41,3%) em água superficial da estação CB-4 durante o verão/2019. Como já descrito no capítulo 2, exsudatos de células planctônicas (fito e zoo) podem aumentar consideravelmente a matéria orgânica dissolvida (incluindo o COD) de elevada labilidade na coluna d'água, sugerindo assim que este material pode ter contribuído (junto com a matéria orgânica alóctone) à decomposição bacteriana e à subsequente redução da AT.

Figura 108. Correlação de Pearson ($p < 0,05$ em sombreamento) referente às variáveis físico-bioquímicas obtidas em águas superficiais dos canais estuarinos, Ararapira e Bertioiga. Sumário da estatística (Apêndice D).

	Temp	Sal	pH	%OD	MPS	%MOP	COD	SiD	PiD	POD	NO2	NO3	NH4	Ureia	NOD	Cl-a	TRIX	CO2	HCO3	CO3	PCO2	AT
Temp																						
Sal	-0,60																					
pH	-0,35	0,88																				
%OD	-0,38	0,76	0,87																			
MPS	0,04	0,33	0,24	0,14																		
%MOP	-0,27	-0,40	-0,63	-0,50	-0,13																	
COD	0,38	-0,76	-0,75	-0,62	-0,18	0,36																
SiD	0,64	-0,89	-0,78	-0,79	-0,27	0,21	0,74															
PiD	0,01	-0,23	-0,46	-0,61	-0,04	0,34	0,09	0,40														
POD	0,28	-0,21	-0,12	-0,14	0,05	-0,16	0,19	0,09	-0,18													
NO2	-0,17	0,01	-0,20	-0,27	-0,16	0,23	-0,12	0,14	0,85	-0,12												
NO3	0,03	-0,28	-0,47	-0,54	-0,07	0,38	0,04	0,39	0,94	-0,07	0,90											
NH4	0,18	-0,53	-0,74	-0,84	-0,05	0,48	0,39	0,61	0,90	0,03	0,66	0,85										
Ureia	0,41	-0,47	-0,50	-0,54	0,02	0,11	0,69	0,68	0,39	0,04	0,21	0,31	0,45									
NOD	-0,40	0,19	0,01	0,04	-0,25	0,18	-0,17	-0,11	0,49	0,01	0,86	0,62	0,30	0,07								
Cl-a	0,61	-0,42	-0,27	-0,30	0,12	-0,23	0,66	0,56	-0,10	0,38	-0,20	-0,16	0,09	0,67	-0,24							
TRIX	0,21	-0,53	-0,74	-0,81	-0,04	0,50	0,41	0,61	0,87	0,03	0,69	0,84	0,96	0,52	0,37	0,19						
CO2	0,11	-0,54	-0,78	-0,82	-0,09	0,42	0,68	0,62	0,55	0,07	0,24	0,40	0,78	0,56	0,01	0,33	0,71					
HCO3	-0,52	0,79	0,70	0,53	0,21	-0,32	-0,57	-0,64	-0,04	-0,22	0,16	-0,11	-0,31	-0,32	0,27	-0,30	-0,32	-0,33				
CO3	-0,40	0,86	0,89	0,75	0,46	-0,42	-0,63	-0,79	-0,43	-0,09	-0,26	-0,46	-0,63	-0,39	-0,06	-0,25	-0,63	-0,61	0,63			
PCO2	0,17	-0,57	-0,79	-0,84	-0,08	0,40	0,69	0,65	0,56	0,09	0,24	0,41	0,79	0,58	-0,02	0,36	0,73	1,00	-0,35	-0,63		
AT	-0,66	0,97	0,86	0,71	0,25	-0,39	-0,71	-0,84	-0,20	-0,25	0,01	-0,28	-0,50	-0,44	0,19	-0,42	-0,52	-0,45	0,82	0,83	-0,48	

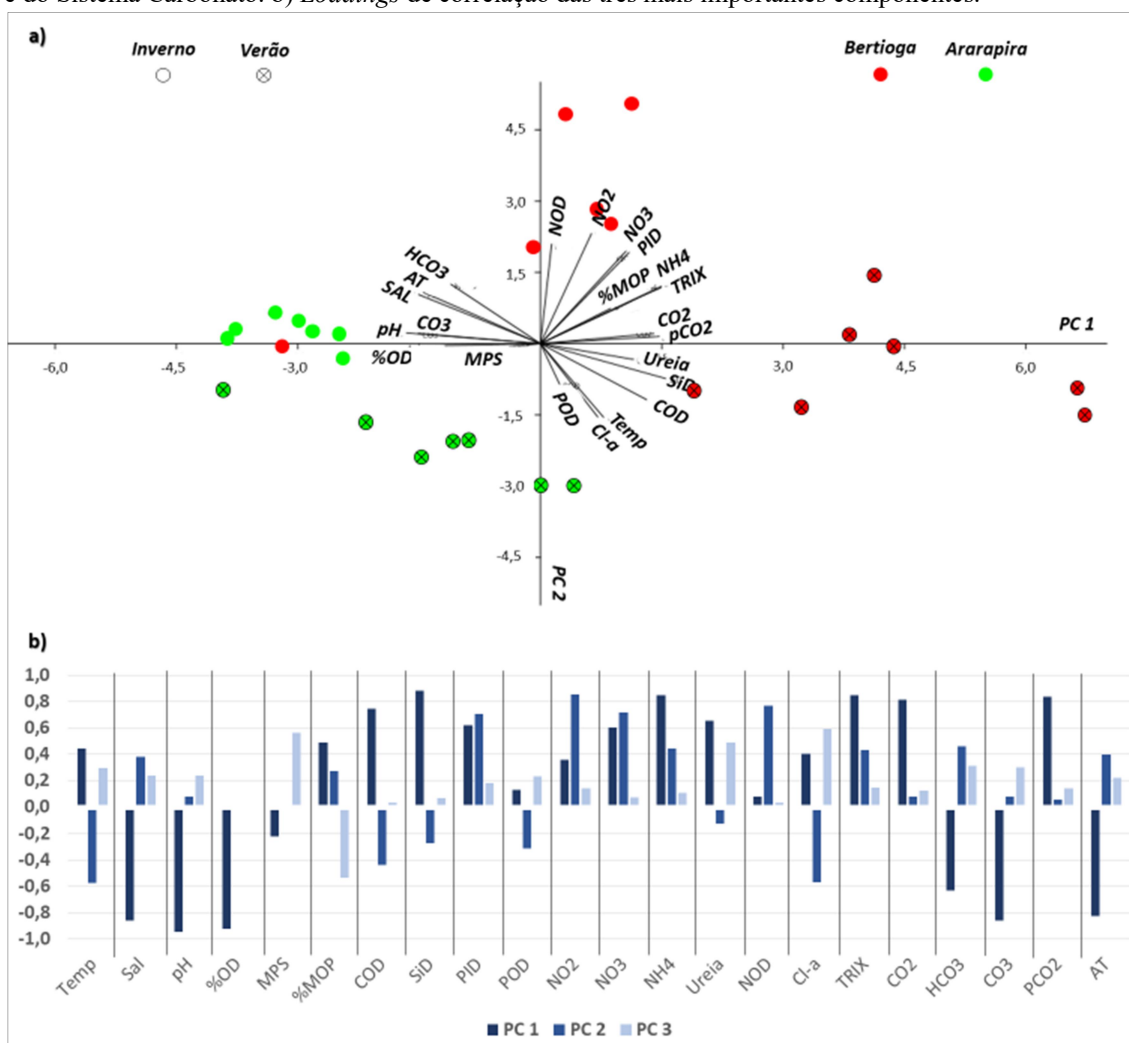
Por um lado, a decomposição da matéria orgânica foi evidenciada pelas correlações negativas (-0,50/-0,62) entre %OD (saturação de oxigênio) e %MOP/COD (matéria orgânica particulada e carbono orgânico dissolvido) (Figura 108). Este processo de decomposição/remineralização demonstrou reduzir a alcalinidade, uma vez que a AT correlacionou negativamente com a %MOP (-0,39), COD (-0,71), SiD (-0,84), amônio (-0,50) e ureia (-0,44). Como já descrito no item 2.1.3, essa capacidade de aumentar ou diminuir a AT depende do tipo de oxidante utilizado pelas bactérias para degradar a matéria orgânica. A mineralização aeróbica não tem potencial de reduzir a AT, mas pode aumentar as concentrações de CID; enquanto que a nitrificação é o único processo do ciclo do nitrogênio com potencial de reduzir a AT (RASSMANN et al., 2016). Além disso, tendências de metabolismo heterotrófico foram evidenciadas através da forte correlação negativa (-0,84) entre $p\text{CO}_2$ e %OD. De forma geral, níveis avançados de eutrofização (sob condições de hipoxia) demonstrou ter aumentado consideravelmente a $p\text{CO}_2$ da coluna d'água, como sugere a positiva correlação (+0,73) entre $p\text{CO}_2$ e o índice de estado trófico (TRIX).

Por outro lado, a alcalinidade total (AT) correlacionou positivamente com a salinidade (+0,97), pH (+0,86), HCO_3^- (+0,82) e CO_3^{2-} (+0,83), e negativamente com o CO_2 (-0,45) (Figura 108), refletindo a físico-química que normalmente ocorre em estuários sob elevada influência marinha, dentro da qual elevadas salinidades tendem a manter o pH próximo ao da água do mar ($\approx 8,1$) e, desta forma, assegurando elevadas proporções de bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}) em relação ao dióxido de carbono (CO_2).

As distintas dinâmicas físico-biogeoquímicas descritas nos parágrafos anteriores, com base nas correlações, foram apontadas na Análise de Componentes Principais (PCA) (Figura 109). A PC1, que contribuiu com 48% da variância total, indica ao longo do eixo x diferentes níveis de eutrofização. Do lado esquerdo, sob baixo nível de eutrofização (condições oligotróficas), está a maioria das estações do Canal do Ararapira sendo direcionadas principalmente pelos vetores %OD, pH e CO_3^{2-} . Já do lado direito, sob níveis avançados de eutrofização, encontra-se a maioria das estações do Canal de Bertioga sendo direcionadas principalmente pelos vetores $p\text{CO}_2$, TRIX, SiD e ureia. No caso da ureia, é importante mencionar que esta forma nitrogenada tem sido observada com significativa contribuição à nitrificação (via Arquea e Bactéria); sendo

que durante a hidrólise, ela pode aumentar a concentração de NH_3 e CO_2 na água marinha (CONNELLYA et al. 2014; TOLAR et al. 2017). Por sua vez, a PC2, que contribuiu com 20% da variância total, mostra a temperatura contrapondo três formas de nitrogênio (NOD , NO_3^- e NO_2^-), evidenciando assim processos ligados ao metabolismo do nitrogênio.

Figura 109. a) Análise de Componentes Principais (PCA) com base nos parâmetros físico-biogeoquímicos e do Sistema Carbonato. b) Loadings de correlação das três mais importantes componentes.



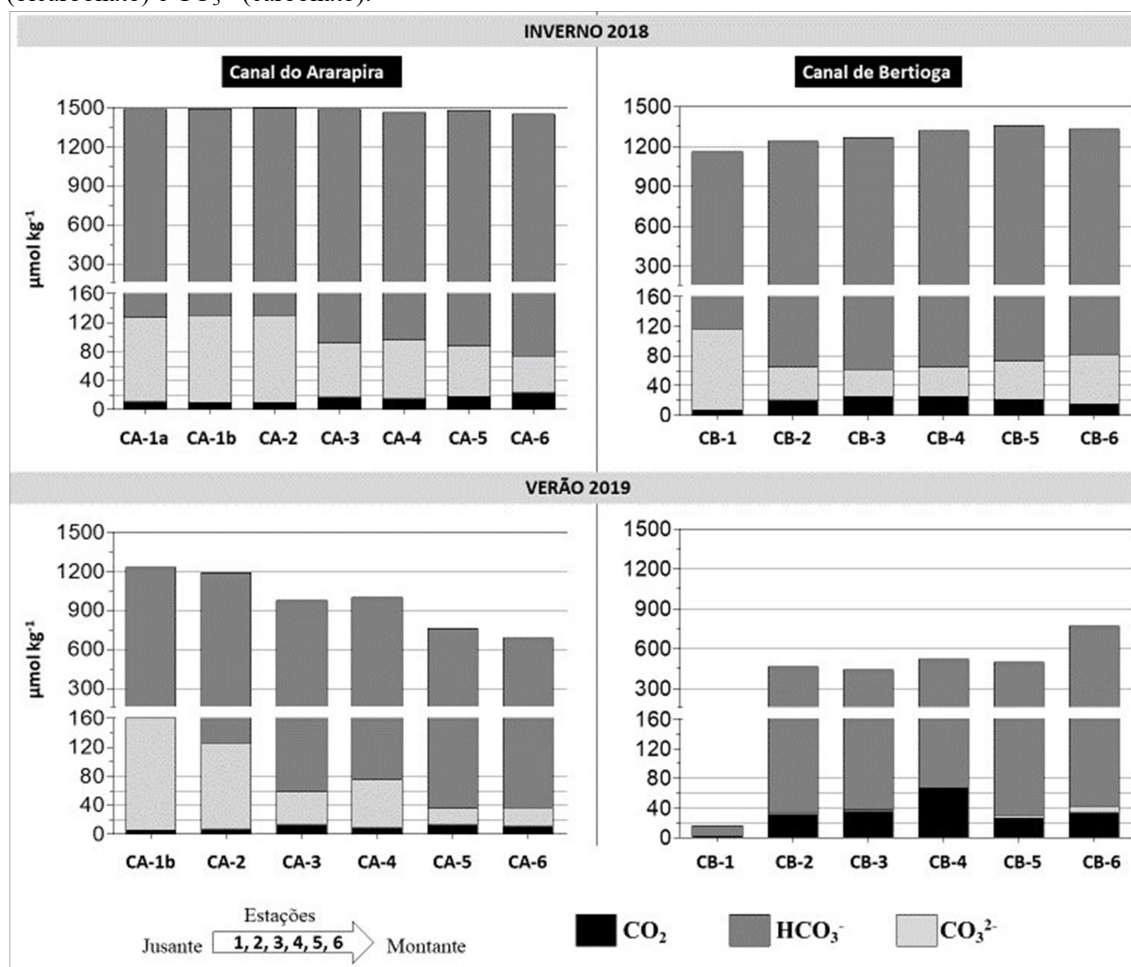
Contudo, tanto a PC1 quanto a PC2, foram também condicionadas por diferentes níveis de água marinha (ou de água doce). Por um lado, as estações amostradas no inverno/2018 (sob menores índices pluviométricos) estão mais próximas dos vetores SAL, AT, CO_3^- e HCO_3^- , ou seja, apresentando química do carbonato com característica mais próxima à da água do mar (sobretudo com relação as estações do Arapirã). Por outro lado, as estações amostradas no verão/2019 (sob maiores índices

pluviométricos) estão mais próximas do vetor temperatura (Temp.), visto que a temperatura da água estuarina se apresentou consideravelmente mais elevada nesta estação do ano (Tabela 14). Por sua vez, o vetor temperatura próximo aos vetores Cl-a e COD revela que as águas superficiais avaliadas no verão/2019 estiveram mais produtivas que as avaliadas no inverno/2018.

A Figura 110 apresenta as concentrações das três espécies do Carbono Inorgânico Dissolvido (CID). Em relação ao inverno/2018, deve ser destacado que a marcante redução de alcalinidade ($\approx 17 \mu\text{mol L}^{-1}$) na desembocadura do Canal de Bertioiga (CB-1), evidenciada pelas descargas do Rio Itapanhaú durante o verão/2019, refletiu nas baixíssimas concentrações de CID ($\text{CO}_2/1,39$, $\text{HCO}_3^-/14,86$ e $\text{CO}_3^{2-}/0,07 \mu\text{mol L}^{-1}$). Alcalinidade próxima a zero pode ser encontrada em sistemas de água doce sob condições ultra-oligotróficas, como em lagos de elevada altitude (SULLIVAN & REYNOLDS, 2006). Como já discutido no item 6.3.2.3, o expressivo volume de chuva do dia de amostragem (06/02/2019), que reduziu a salinidade da água superficial a zero, pode ter diluído íons nutrientes (principalmente o silicato).

De forma geral, o CID esteve mais concentrado nas águas superficiais dos canais estuarinos durante o inverno/2018 (em comparação com o verão/2019). A forma mais abundante foi o bicarbonato (HCO_3^-) ($404,4\text{-}1391,3 \mu\text{mol kg}^{-1}$), seguido de carbonato (CO_3^{2-}) ($1,5\text{-}120,6 \mu\text{mol kg}^{-1}$) e dióxido de carbono (CO_2) ($5,6\text{-}65,6 \mu\text{mol kg}^{-1}$), exceto no Canal de Bertioiga durante o verão/2019 quando as concentrações de CO_2 superaram as de CO_3^{2-} . Especialmente, as maiores concentrações de $\text{HCO}_2^-/\text{CO}_3^{2-}$ foram observadas nas estações mais a jusante dos canais estuarinos, enquanto que as maiores concentrações de CO_2 foram observadas nas estações mais a montante do Canal do Ararapira e principalmente nas estações da região central do Canal de Bertioiga (Figura 110).

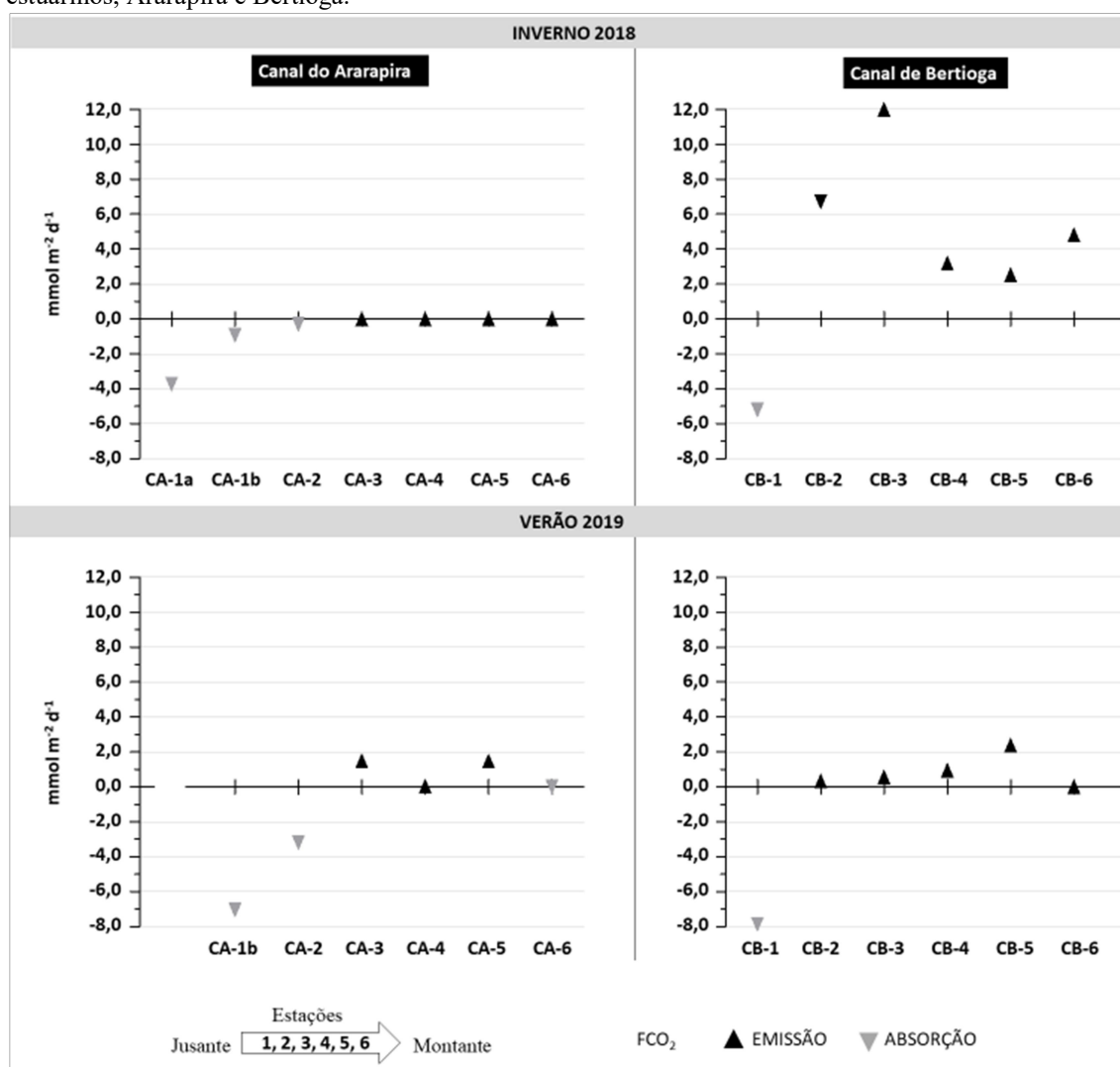
Figura 110. Variação espacial e sazonal dos componentes do Carbono Inorgânico Dissolvido (CID) nas águas superficiais dos canais estuarinos, Ararapira e Bertioga. Nota: CO_2 (dióxido de carbono), HCO_3^- (bicarbonato) e CO_3^{2-} (carbonato).



A maior influência marinha caracterizada durante o período de inverno/2018, sobretudo nas estações mais a jusante, revelaram proporções das espécies de CID próximas a média (0,5%:86,5%:13,0%) da água do mar estimada por Zeebe & Wolf-Gladow (2003). Por outro lado, os maiores índices pluviométricos do verão/2019 reduziram as concentrações de CO_3^{2-} . No caso do Canal de Bertioga, além das elevadas reduções de CO_3^{2-} (sob escassez nas estações CB-2-3-4), observou-se um considerado aumento de CO_2 no verão/2019, principalmente nas estações mais internas (Figura 110). Como já caracterizado anteriormente, tais estações são as que atuam sob fortes evidências de metabolismo heterotrófico com base na seguinte combinação de fatores: elevados níveis de eutrofização ($\text{TRIX} > 5$), condições de hipoxia ($\% \text{OD} < 50$), elevadas concentrações de amônio (25,1-37,6 $\mu\text{mol L}$), bem como elevados níveis de pCO_2 (1134,6-2016,0 μatm). Somado a isso, tais locais são os que apresentaram as mais baixas saturações de calcita ($\pm 0,1$) e aragonita ($\pm 0,1$).

Por fim, os fluxos de dióxido de carbono (FCO_2) na interface água-atmosfera são apresentados na figura 111. No inverno/2018, o Canal do Ararapira apresentou desprezíveis emissões (de $+0,001$ a $+0,006 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) nas estações mais a montante (CA-3-4-5-6), enquanto que nas estações mais a jusante (CA-1a-1b-2) o fluxo de entrada (absorção/difusão) à coluna d'água variou de $-0,315$ a $-3,737 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Já no verão/2019, duas das estações (CA-3 e CA-5) da região central manifestaram um certo aumento em emissões ($+1,491$ e $+1,482 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectivamente) em relação às observadas no inverno/2018, enquanto que nas estações mais a jusante (CA-1b-2) a absorção/difusão de CO_2 à coluna d'água aumentou em relação ao inverno/2018.

Figura 111. Variação espacial e sazonal de Fluxos de CO_2 (FCO_2) na interface água-atmosfera nos canais estuarinos, Ararapira e Bertioga.



É importante revisar que a estação CA-1b amostrada no inverno/2018 representava uma área estuarina abrigada e, desta forma, atuava sob processos de mistura regidos somente pela circulação estuarina; enquanto que durante a amostragem no verão/2019 o local já demonstrava ter elevada influência da nova desembocadura, a qual atuava sob intensos processos erosivos por embates de ondas (característicos de sistema de ilhas-barreiras). Desta forma, evidencia-se que ambas as estações mais a jusante, CA-1a (amostrada no inverno/2018) e CA-1b (amostrada no verão/2019), tiveram seus valores negativos de FCO_2 consideravelmente influenciados pela elevada hidrodinâmica das desembocaduras, ou seja, pela difusão de CO_2 (atmosfera→água) intensificada pela quebra de ondas. Por outro lado, as demais estações, que não são influenciadas diretamente pela hidrodinâmica das desembocaduras, tiveram suas dinâmicas de CO_2 na interface água-atmosfera mais influenciadas pela biogeoquímica da água superficial do que por forçantes físicas.

De forma geral, a forçante física que poderia desempenhar influência de destaque nas trocas gasosas na interface água-atmosfera das áreas internas dos canais estuarinos aqui estudados seria a incidência de fortes ventos superficiais. No entanto, as velocidades dos ventos superficiais não atuaram com intensidades elevadas durante os períodos de amostragem em ambos canais estuarinos, como já reportado no item 6.1. Além disso, as correntes de marés (que são regidas por níveis de micro maré) foram evidenciadas como relativamente fracas ($< 12 \text{ cm s}^{-1}$) nos locais de amostragem (item 6.7). Desta forma, o presente estudo assume que a dinâmica de CO_2 na grande maioria das estações (com exceção aos períodos de amostragem nas estações próximas das desembocaduras do Ararapira, CA-1a e CA-1b) esteve substancialmente influenciada pela biogeoquímica da água superficial. Também é importante revisar que a desembocadura do Canal de Bertioga não é dinâmica como as do Canal do Ararapira, uma vez que se encontra sob mais elevada estabilidade devido à presença de um promontório.

Com relação ao Canal de Bertioga, observou-se em ambos períodos amostrais (inverno/2018; verão/2019) a difusão/absorção ($-5,222$; $-7,868 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) de CO_2 na estação (CB-1) mais a jusante, e emissões à atmosfera nas estações (CB-6-5-4-3-2) internas do canal estuarino. De forma geral, as emissões nas estações internas do Canal de Bertioga estiveram consideravelmente mais elevadas no inverno/2018 (de $+2,527$ a $+12,524 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) que no verão/2019 (de $+0,016$ a $+2,383 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). É

importante notar que os mais elevados níveis de $p\text{CO}_2$ observados nas águas superficiais dessas estações internas do Canal de Bertioga no verão/2019 não refletiram em elevadas emissões à atmosfera. Desta forma, com base nos baixíssimos valores de $\Omega_{\text{Ca}/\text{Ar}}$ ($\pm 0,1$), fica sugerido que a relativa elevada concentração de CO_2 , que não foi “desgaseificada” da água superficial, desencadeou tendências de acidificação, principalmente na estação mais interna (CB-4).

Deve ser destacado que essa tendência de acidificação sob valores de pH pouco reduzidos (em relação ao observado no inverno/2018) refletiu um eficiente mecanismo de tamponamento nas águas superficiais da região central do Canal de Bertioga. Este mecanismo de tamponamento também foi observado na Baía de Chesapeake (EUA) em um período de verão (sob maior descarga fluvial), onde Shen et al. (2019) observaram que a dissolução de carbonato de cálcio foi um importante mecanismo de tamponamento para mudanças de pH, uma vez que a valores de pH mantiveram-se estáveis ou até mesmo ligeiramente mais elevados (em relação aos períodos de baixa vazão fluvial), apesar das condições de hipoxia. Gomez et al. (2021) destacam que a alcalinidade do rio é um fator-chave da variabilidade do sistema carbonato do mar adjacente, enfatizando sobre a necessidade de quantificar a química ribeirinha para avaliar adequadamente a acidificação em águas costeiras.

Essa tendência de acidificação da água estuarina observada com base na elevada sensibilidade do estado de saturação da aragonita (Ω_{Ar}) foi também reportada em Moore-Marley et al. (2018). Esses autores observaram na zona superior do estuário da Geórgia (costa canadense do pacífico) alcalinidades moderadas ($500\text{--}1000 \mu\text{mol kg}^{-1}$) mas enriquecida em CID, sendo que o aumento de descargas de água doce no verão proporcionou razões $\text{AT}/\text{CID} < 1$ e valores de Ω_{Ar} reduzidos a $0,1$, causando assim escassez do íon carbonato (CO_3^{2-}). Como apresentado na tabela 14, a dinâmica da química do carbonato revelada na zona superior do estuário da Geórgia foi similar a observada na região central do Canal de Bertioga, apesar de tratar-se de estuários com climas distintos.

Outra dinâmica similar, só que neste caso relacionando valores de $p\text{CO}_2$, foi observada em um estuário temperado (Loire-França) sob elevados níveis de eutrofização, onde Abril et al. (2003) observaram intensa mineralização de matéria orgânica associada a déficits de oxigênio (até 20% do nível de saturação) e supersaturações de CO_2 ($p\text{CO}_2$ de até $2900 \mu\text{atm}$). Segundo os autores, houve um

aumento da transferência de alcalinidade produzida no estuário superior para o estuário médio, onde a aragonita e calcita mostraram-se subsaturadas ($\Omega_{Ca/Ar} < 1$) e o Carbono Inorgânico Particulado (CIP) consideravelmente reduzido em função da dissolução do carbonato. Enquanto isso, Gaspar et al. (2018), avaliando o sistema carbonato de dois estuários (Pernambuco, Brasil) eutrofizados, observaram durante um período de precipitação extrema um considerado aumento de nitrogênio em meio a reduzidos valores de salinidade, alcalinidade e oxigênio dissolvido, condição esta que proporcionou uma significativa alteração no valor médio de FCO_2 , o qual passou de -4,01 (período seca) para +5,7 $mmol\ m^{-2}\ d^{-1}$ (período chuvoso).

Com base nesse contexto teórico, fica evidente que o sistema carbonato da água estuarina é altamente controlado por descargas de água doce. Entretanto, a intensidade dos fluxos de CO_2 que atuam na interface água-atmosfera depende de uma gama elevada de fatores (clima, geologia, padrões de circulação da água, quantidade/qualidade do material em suspensão, físico-química, microbiologia aquática, entre outros). Em um estuário temperado (Delaware-EUA) sob elevado nível de intervenção antrópica, Joesoef et al. (2015) observaram valores de pCO_2 e FCO_2 na zona de máxima turbidez (397-2981 μatm e -0,9/+129,1 $mmol\ m^{-2}\ d^{-1}$, respectivamente) consideravelmente superiores aos observados no estuário inferior (194-648 μatm e -19,4/+13,1). Essa elevada variabilidade de FCO_2 alerta para a importância de se reconhecer analiticamente zonas de máximas turbidez dentro de estudos que objetivam avaliar tanto o afundamento de partículas orgânicas quanto a dinâmica de CO_2 na interface água-atmosfera.

Noriega & Araújo (2014) calcularam e estimaram a pressão parcial do dióxido de carbono (pCO_2) e a dinâmica na interface água-atmosfera (FCO_2) com abrangência nas três típicas zonas estuarinas (superior, médio e inferior) de 28 estuários do Brasil localizados do sul da Bahia (Caravelas) ao norte do Pará (Marapamim), constatando, na grande maioria deles, valores de pCO_2 e FCO_2 expressivos, tanto no estuário superior (468-3426 μatm e +6,3/+175,2 $mmol\ m^{-2}\ d^{-1}$, respectivamente) quanto no estuário médio (560-3052 μatm e +4,80/+119,5 $mmol\ m^{-2}\ d^{-1}$, respectivamente). De acordo com os autores, esses estuários tropicais foram evidenciados como fontes de CO_2 (+ FCO_2) à atmosfera, e a elevada variabilidade de emissões entre eles se deve ao fato de que os mesmos têm representação tanto em costas de clima semiárido (< pCO_2/FCO_2) quanto

de clima úmido ($>p\text{CO}_2/\text{FCO}_2$), além do que os mesmos apresentam distintos níveis de pressão antrópica.

É importante revisar que ambos os canais estuarinos não foram evidenciados (com base nas razões Si:N:P e Cl-a:b:c:Feo) com predominância de diatomáceas. Dentre os grupos fitoplanctônicos marinhos, as diatomáceas desempenham a maior eficiência na captura de CO_2 e no subsequente afundamento do carbono a partir das camadas superficiais dos oceanos (bomba biológica) (KARLUSICH et al., 2021). Com base nesses achados, sugere-se que a não predominância de diatomáceas contribuiu para não constatação de elevados valores negativos de FCO_2 , principalmente nas estações internas dos canais estuarinos.

7. CONCLUSÃO

Comparado ao inverno/2018, o período de amostragem do verão/2019 apresentou maiores volumes de chuvas e salinidades consideravelmente mais baixas, indicando que os sistemas estuarinos foram dirigidos por maiores drenagens fluviais no verão. No Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (CELCI), os maiores índices pluviométricos observados no verão/2019 demonstraram intensificar a vazão do Valo Grande a, qual, por sua vez, causou a estratificação halina em grande parte do setor lagunar do Mar de Cananéia. No Sistema Estuarino – Canal de Bertioga (SECB), distintos aspectos hidrológicos e hidrodinâmicos foram observados entre a zona estuarina do Rio Itapanhaú e a área interna do Canal de Bertioga. A zona estuarina do Rio Itapanhaú esteve estratificada no inverno/2018, enquanto que no verão/2019 ela foi dominada por água doce devido a um expressivo volume de chuva. Já o Canal de Bertioga apresentou-se mais misturado no inverno/2018 durante um período de maré de sizígia, e estratificado no verão/2019 devido a maior entrada de água doce em função dos maiores índices pluviométricos.

As razões C:N evidenciaram maior importância de matéria orgânica autóctone no inverno/2018 e de alóctone no verão/2019. Esse aumento de material alóctone demonstrou aumentar os índices de estado trófico na maioria dos setores estudados. Nos setores da seção sul do CELCI, a maioria das estações foi evidenciada com condições ultra-oligotróficas no inverno/2018, enquanto que no verão/2019 os índices aumentados evidenciaram condições oligotróficas. No SECB, o Rio Itapanhaú não apresentou diferenças no estado trófico entre o inverno/2018 e o verão/2019, enquanto que a região interna do Canal Bertioga foi evidenciada como mesotrófica no inverno/2018 e meso-eutrófica no verão/2019.

Na região norte do CELCI, a desembocadura do Valo Grande apresentou expressivas concentrações de silicato e nitrato, onde elevados fluxos de Feopigmentos e Clorofila-c evidenciaram a contribuição de espécies oportunistas de diatomáceas no afundamento do carbono. Sob mais baixos níveis de eutrofização, as elevadas razões Si:N e Si:P sugeriram predominância de diatomáceas nos setores lagunares, Mar de Cananéia e Baía de Trapandé. Na estação jusante do Mar de Cananéia foi quantificado um expressivo fluxo de partícula inorgânica durante a enchente da maré, demonstrando assim ser induzido por processos de floculação/aglutinação com elevada contribuição de

sílica biogênica. O Rio Batatais, que atua como um sistema de “gamboa” por entre áreas de manguezais, apresentou o mais elevado fluxo de partículas orgânicas. Já no Canal do Ararapira, os baixos níveis de nutrientes associados às baixas razões N:P, indicaram condições de limitação de N, evidenciando assim que as mais baixas taxas de sedimentação de partículas estiveram relacionadas a uma baixa presença do microfitoplâncton.

Com relação ao sistema carbonato, observou-se no Canal do Ararapira que os mais baixos índices tróficos refletiram em baixos valores de $p\text{CO}_2$ ($\pm 350\mu\text{atm}$) e predominância de entrada ($-8,0 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) do CO_2 atmosférico. Enquanto isso, os setores do SECB apresentaram os mais elevados níveis de eutrofização, principalmente na área central do Canal de Bertioiga, onde expressivas concentrações de amônio evidenciaram a entrada de esgotos. Nesta área, as baixas razões Si:N e Si:P indicaram predominância de flagelados, onde os fluxos de partículas orgânicas apresentaram-se relativamente baixos.

Distintas dinâmicas relacionadas ao sistema carbonato foram observadas entre o inverno/2018 e verão/2019. Por um lado, a área central do Canal de Bertioiga observada no inverno/2018 atuou com níveis de eutrofização e valores de $p\text{CO}_2$ ($\pm 650\mu\text{atm}$) mais baixos, porém com emissões de CO_2 ($+12,0 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) mais elevadas. Por outro lado, a área central do CB observada no verão/2019 atuou com níveis de eutrofização e valores de $p\text{CO}_2$ ($\pm 1700\mu\text{atm}$) mais elevados, porém com emissões mais baixas ($+2,2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Esses achados indicaram que após o período chuvoso, os níveis aumentados de eutrofização e de $p\text{CO}_2$ não desencadearam emissões de CO_2 , mas sim a acidificação ($\Omega_{\text{Ar/Ca}}=0,1$) da coluna d'água.

Por fim, os resultados evidenciaram que níveis avançados de eutrofização, ao reduzirem a presença de diatomáceas, podem reduzir o afundamento do carbono e acidificar a coluna d'água pelo excesso de CO_2 . Entretanto, para melhor entender essa dinâmica evidenciada, é importante que futuros estudos nesses complexos estuarinos do Estado de São Paulo adotem métodos que caracterizem na coluna d'água a diversidade microbiológica (tais como de fitoplâncton, zooplâncton e bactérias) em paralelo às avaliações de afundamento de partículas, níveis de eutrofização e sistema carbonato.

Considerando que os volumes de chuva no litoral de São Paulo tendem a aumentar em função das mudanças climáticas, alerta-se para uma maior necessidade de

se adotar medidas de saneamento básico, aprimoramento na coleta de esgotos, bem como na estruturação e logística de aterros sanitários.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRIL, G. & BORGES, A.V. 2004. In Tremblay, A.; VARFALVY, L.; ROEHM, C. & M. GARNEAU, M. (Eds.) Greenhouse Gas Emissions: Fluxes and Processes, Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments, pp187-207. Environmental Science Series, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 730p.

ABRIL, G.; ETCHEBER, H.; DELILLE, B.; FRANKIGNOULLE, M. & BORGES, A.V. 2003. Carbonate dissolution in the turbid and eutrophic Loire estuary. *Marine Ecology Progress Series*, 259, 129–138.

ALBUQUERQUE, A.L.S.; BELÉM, A.L.; ZULUAGA, F.J.B.; CORDEIRO, L.G.M.; MENDONZA, U.; KNOPPERS, B.A.; GURGEL, M.H.C.; MEYERS, P.A. & CAPILLA, R. 2014. Particle Fluxes and Bulk Geochemical Characterization of the Cabo Frio Upwelling System in Southeastern Brazil: Sediment Trap Experiments between Spring 2010 and Summer 2012. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 86(2), 601-619.

ALFREDINI, P. & ARASAKI, E. 2009. Obras e Gestão de Portos e Costa. 2.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 776p.

ALMEIDA PRADO, M S.; POMPEU, M. & PORTO, F. D. 1989. The impact of VaIo Grande canal on the planktonic copepod populations of the Mar Pequeno Seaway (São Paulo). In: Spanier, Y.; Steinberg, S.; Luria, M. eds ISEEQS Pub. Jerusalem: Environmental quality and ecosystem stability. p. 205-217.

AMBROSIO, B.G.; SOUSA, P.H.G.O.; GAGLIARDI, M.H. & SIEGLE, E. 2020. Wave energy distribution at inlet channel margins as a function of ebb tidal delta morphology: Cananéia Inlet, São Paulo, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 92, 1, e20180677, DOI: 10.1590/0001-3765202020180677

AMINOT, A. & CHAUSSEPIED, M. 1983. Manuel des analyses chimiques en milieu marin. Centre National pour l'Exploitation des Océans, Brest.

AMINOT, A. & KEROUEL, R. 1982. Automated determination of urea in sea water: a method very sensitive to diacetylmonoxime. *Canadian journal of fisheries and aquatic sciences*. 39(1), 174-183.

ANDERSON, J.M. 1986. Photo-regulation of the composition, function, and structure of thylakoid membranes. *Annual Review of Plant Physiology*, 37, 93-136.

ANDERSON, R.F.; SACHS, J.P.; FLEISHER, M.Q.; ALLEN, K.A.; YU, J.; KOUTAVAS, A. & JACCARD, S.L. 2019. Deep-Sea Oxygen Depletion and Ocean Carbon Sequestration During the Last Ice Age. *Global Biogeochemical Cycles*, 33, 301-3017, DOI: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2018GB006049>

ANGULO, R.J.; SOUZA, M.C.; SIELSKI, L.H.; NOGUEIRA, R.A. & MÜLLER, M.E.J. 2019. Morphology, bedforms and bottom sediments of Mar do Ararapira, southern Brazil. *Quaternary and Environmental Geoscience*, 10(1), 01-09.

ARAR, E.J. Method 447.0 - Determination of Chlorophylls a and b and c. Identification of Other Pigments of Interest in Marine and Freshwater Algae Using High Performance Liquid Chromatography with Visible Wavelength Detection. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1997.

ARDILES V.; ALCOCER J.; VILA CLARA G.; OSEGUERA L.A. & VELASCO L. 2012. Diatom fluxes in a tropical, oligotrophic lake dominated by largesized phytoplankton. *Hydrobiologia*, 679, 77-90.

ATLAS, R.M. & BARTHA, R. 1997. *Microbial ecology: Fundamentals and applications*. Menlo Park, Calif: Benjamin/Cummings, 4ed, 694p.

AZEVEDO J.S. & BRAGA E.S. 2011. Caracterização hidroquímica para qualificação ambiental dos estuários de Santos-São Vicente e Cananéia. *Arquivos de Ciências do Mar*, 44(2), 52-61.

BAUER, J.E., CAI, W.J., RAYMOND, P.A., BIANCHI, T.S., HOPKINSON, C.S. & REGNIER, P.A. 2013. The changing carbon cycle of the coastal ocean. *Nature*, 504(7478), 61, DOI: [https://doi.org/ 10.1038/nature12857](https://doi.org/10.1038/nature12857).

BAKER, E.T.; MILBURN, H.B. & TENNANT, D.A. 1988. Field assessment of sediment trap efficiency under varying flow conditions. *Journal of Marine Research*, 46, 573-592.

BAIRD, C. 2002. **Química Ambiental**. Tradução: Receio, M.A.L. & Carrera, L.C.M. 2ª Edição, Porto Alegre, Bookman, 622p.

BARRERA-ALBA, J.J.; GIANESELLA S.M.F.; SALDANHA-CORREA F.M.P. & MOSER G.A.O. 2007. Influence of an Artificial Channel in a Well-Preserved Sub-Tropical Estuary. *Journal of Coastal Research*, 1137-1141.

BARRERA-ALBA, J.J.; GIANESELLA, S.M.F.; MOSER, G.A.O. & SALDANHA-CORREA F.M.P. 2008. Bacterial and phytoplankton dynamics in a sub-tropical estuary. *Hydrobiologia*, 598, 229-246.

BARRERA-ALBA, J.J. & MOSER, G.A.O. 2016. Short-term response of phytoplankton community to over-enrichment of nutrients in a well-preserved sub-tropical estuary. *Brazilian Journal of Oceanography*, 64(2), 191-196.

BAUMGARTEN, M.G Z.; NIENCHESKI, L.F.; VEECK, L. 2003. Nutrientes na coluna da água e na água intersticial de sedimentos de uma enseada rasa estuarina com aportes de origem antrópica. *Atlântica*, 23,101-116.

BECKER, C.C.; WEBER, L.; SUCA, J.J.; LLOPIZ, J.K.; MOONEY, T.A. & APPRILL, A.A. 2020. Microbial and nutrient dynamics in mangrove, reef, and seagrass waters over tidal and diurnal time scales. *Aquatic Microbial Ecology*, 85, 101–119.

BELTRAN, E.V.; SUTTI, B.O.; GONÇALVES, E.L.; REIS, F.C.; OLIVEIRA, W.R.L.; SCHAEFER, F.; CLARA, M.M.; GIORDANO, F. & BARRELLA, W. 2012. An

estimative of Carbon Sequestration by Mangrove Trees in Boturoca River São Vicente / SP. *Unisantia BioScience*, 1(1), 11-15.

BEGON, M.; TOWNSEND, C.R. & HARPER, J.L. 2007. *Ecologia: De Indivíduos a Ecossistemas*. 4 Ed, Porto Alegre, Artmed, 740p.

BENASSI, R.F.; FREIRE, R.H.F. & CALIJURI, M.D. 2012. Space-temporal dynamics of limnological variables in a floodplain wetland located at Ribeira do Iguape Valley (São Paulo, Brazil) at different hydrological periods. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 24(1), 83-96.

BERNARDES, M.E.C.; MIRANDA, L.B. 2001. Circulação estacionária e estratificação de sal em canais estuarinos: simulação com modelos analíticos. *Revista Brasileira de Oceanografia*, 49(1/2), 115-132.

BERTINI, L. & BRAGA, E.S. 2022. The Contribution of Nutrients and Water Properties to the Carbonate System in Three Particular Areas of the Tropical Atlantic (NE-BRAZIL). *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 10, 135-161.

BIANCHI, T.; ROLFF, C.; WIDBOM, B. & ELMGREN, R. 2002. Phytoplankton pigments in Baltic Sea seston and sediments: seasonal variability, fluxes, and transformations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55, 369-383.

BIANCHI, T.S. 2007. *Biogeochemistry of Estuaries*, Oxford University Press, 704p, 1ed

BI, R.; CAO, Z; ISMAR-REBITZ, S.M.H.; SOMMER, U.; ZHANG, H.; DING, Y. & ZHAO, M. 2021. Responses of Marine Diatom-Dinoflagellate Competition to Multiple Environmental Drivers: Abundance, Elemental, and Biochemical Aspects. *Frontiers in Microbiology*, 12, 731786, DOI: 10.3389/fmicb.2021.731786

BLAUW, A.N.; LOS, F.J.; HUISMAN, J. & PEPPERZAK, L. 2010. Nuisance foam events and *Phaeocystis globosa* blooms in Dutch coastal waters analyzed with fuzzy logic. *Journal of Marine Systems*, 83, 115-126.

BOESCH, D.F. 2019. Barriers and Bridges in Abating Coastal Eutrophication. *Frontiers in Marine Science, Review*, DOI: <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00123>

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

BRAGA, E.S.; BERBEL, G.B.B.; CHIOZZINI, V.G. & ANDRADE, N.C.G. 2017. Dissolved organic nutrients (C, N, P) in seawater on the continental shelf in the Southwestern South Atlantic with emphasis State Marine Park of Laje de Santos (SMPLS) - São Paulo – Brazil, *Brazilian Journal of Oceanography*, 65(4), 614-627.

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

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

BRAGA, E.S. 1995. Distribuição sazonal da ureia na região de Ubatuba 45° 04'W e 23° 32'S. *Boletim do Instituto Oceanográfico*, 11, 91-98.

BRAGA, E.S. 1995. *Nutrientes Dissolvidos e Produção Primária do Fitoplâncton em 2 Sistemas Costeiros do Estado de São Paulo. Tese (Doutorado) - Instituto Oceanográfico*. Universidade de São Paulo. São Paulo.

BRAGA, E.S. 2020. Total Dissolved Nitrogen and Phosphorus Determination in Coastal South Atlantic Water Based on UV Oxidation Method. *American Journal of Sciences and Engineering Research*, 3(5), 60-66.

BREEMEN, N.V. & BUURMAN, P. 2002. Soil formation. 2.ed. Dordrecht, Kluwer Academic, 2002. p. 404.

BREITBURG, D. L. 2002. Effects of hypoxia, and the balance between hypoxia and enrichment, on coastal fishes and fisheries. *Estuaries*, 25(4b), 767-781.

BREITBURG, D., LEVIN, L.A., OSCHLIES, A., GRÉGOIRE, M., CHAVEZ, F.P., CONLEY, D.J. & JACINTO, G.S. 2018. Declining oxygen in the global ocean and coastal waters. *Science*, 359(6371), eaam7240, DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aam7240>

BREITHAUPT, J.L., SMOAK, J.M., SMITH, T.J., SANDERS, C.J. & HOARE, A. 2012. Organic carbon burial rates in mangrove sediments: strengthening the global budget. *Global Biogeochemical Cycles*, 26, GB3011.

BREWIN, R.J.W.; SATHYENDRANATH, S.; PLATT, T. et al. 2021. Sensing the ocean biological carbon pump from space: A review of capabilities, concepts, research gaps and future developments. *Earth-Science Reviews*, 103604, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103604>

BUCHANAN, P.J., CHASE, Z., MATEAR, R.J. et al. 2019. Marine nitrogen fixers mediate a low latitude pathway for atmospheric CO₂ drawdown. *Nature Communications*, 10, 4611, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12549-z>

BUESSELER, K.O.; ANTIA, A.N.; CHEN, M.; FOWLER, S.W.; GARDNER, W.D.; GUSTAFSSON, O.; HARADA, K.; MICHAELS, A.F.; LOEFF, M.R.V.; SARIN, M.; STEINBERG, D.K. & TRULL, T. 2007. An assessment of the use of sediment traps for estimating upper ocean particle fluxes. *Journal of Marine Research*, 65, 345-416.

BURTON, S.A.Q. & PROSSER, J.I. 2001. Autotrophic ammonia oxidation at low pH through urea hydrolysis. *Applied Environmental Microbiology*, 67: 2952– 2957.

CALAPEZ, A.R.; ELISA, C.L.E.; ALMEIDA, S.F.P. BRITO, A.G.; FEIO, M.J. 2019. Sewage contamination under water scarcity effects on stream biota: biofilm, grazers, and their interaction. *Environmental Science and Pollution Research*, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05876-7>

CETESB. 2013. Relatório da qualidade das águas costeiras do Estado de São Paulo. Relatório Técnico, 434p. 2013.

CETESB. 2017. Relatório da qualidade das águas costeiras do Estado de São Paulo. Relatório Técnico, 182p. 2017.

CIIAGRO - Centro Integrado de informações Agrometeorológicas. 2020. Available in <http://www.ciiagro.sp.gov.br>.

CHAI, C.; JIANG, T.; CEN, J.; GE, W. & LU, S. 2016. Phytoplankton pigments and functional community structure in relation to environmental factors in the Pearl River Estuary. *Oceanologia*, 58, 201-211.

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

CHISLOCK, M. F., DOSTER, E., ZITOMER, R. A. & WILSON, A. E. 2013. Eutrophication: Causes, Consequences, and Controls in Aquatic Ecosystems. *Nature Education Knowledge*, 4(4), 10

CHO B.C., PARK M.G., SHIM J.H. & AZAM F. 1996. Significance of bacteria in urea dynamics in coastal surface waters. *Marine Ecology Progress Series*, 142, 19–26.

CHOU DHURY, A.K & BHADURY, P. 2015. Relationship between N:P:Si ratio and phytoplankton community composition in a tropical estuarine mangrove ecosystem. *Biogeosciences Discussions*, 12, 2307–2355.

COLE, J.J. et al. 2007. Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems* 10, 171–184.

COLE, J.J.; PRAIRIE, Y.T.; CARACO, N.F.; MCDOWELL, W.H. et al. 2007. Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. *Ecosystems*, 10, 171–184, DOI: 10.1007/s10021-006-9013-8

CONLEY, D.J.; SCHELSKE, C.L.; STOERMER, E.F. 1993. Modification of the biogeochemical cycle of silica with eutrophication, *Marine Ecology Progress Series*, 101, 179–192, doi:10.3354/meps101179.

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

CONNELLYA, T.L.; BAERC, S.E.; COOPERB, J.T.; BRONKC, D.A. & WAWRIKB, B. 2014. Urea Uptake and Carbon Fixation by Marine Pelagic Bacteria and Archaea during the Arctic Summer and Winter Seasons. *Applied and Environmental Microbiology*, 80(19), 6013-6022.

CONOVER, R.J. & GUSTAVSON, K.R. 1999. Sources of urea in arctic seas: zooplankton metabolism. *Marine Ecology Progress Series*, 179, 41-54, DOI: 10.3354/meps179041

CORNAGGIA, F.; JOVANE, L.; ALESSANDRETTI, L.; FERREIRA, P.A.L.; FIGUEIRA, R.C.L.; RODELLI, D.; BERBEL, G.B.B. & BRAGA, E.S. 2018. Diversions of the Ribeira River Flow and Their Influence on Sediment Supply in the Cananeia-Iguape Estuarine-Lagoonal System (SE Brazil). *Frontiers in Earth Science*, DOI: <https://doi.org/10.3389/feart.2018.00025>

CORDEIRO, P.F.; GOULART, F.F.; MACEDO, D.R.; CAMPOS, M.C.S. & CASTRO, S.R. 2020. Modeling of the potential distribution of *Eichhornia crassipes* on a global scale: risks and threats to water ecosystems. *Revista Ambiente & Água*, 15(2), 2421, DOI:10.4136/ambi-agua.2421

COTOVICZ JUNIOR, L.C.; BRANDINI, N.; KNOPPERS, B.A.; MIZERKOWSKI, B.D.; STERZA, J.M.; OVALLE, A.R.C. & MEDEIROS, P.R.P. 2012. Assessment of the trophic status of four coastal lagoons and one estuarine delta, eastern Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(4), 3297-3311, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2791-x>

CROOT, P.L.; MOFFETT, J.W. & BRAND, L.E. 2000. Production of extracellular Cu complexing ligands by eucaryotic phytoplankton in response to Cu stress. *Limnology & Oceanography*, 45, 619-27.

CRUMP, B.C.; BAROSS, J.A.; SIMENSTAD, C.A. 1998. Dominance of particle-attached bacteria in the Columbia River estuary, USA. *Aquatic Microbial Ecology*, 14, 7-18

CUGIER, P.; BILLEN, G.; GUILLAUD, J.F.; GARNIER, J.; MÉNESGUEN, A. 2005). Modelling the eutrophication of the Seine Bight (France) under historical, present and future riverine nutrient loading. *Journal Hydrology*, 304, 381–396, doi:10.1016/j.jhydrol.2004.07.049.

DAMAR, A.; COLIJN, F.; HESSE, K-J. & KURNIAWAN, F. 2020. Coastal Phytoplankton Pigments Composition in Three Tropical Estuaries of Indonesia. *Journal of Marine Science Engenieer*, 8, 311, DOI:10.3390/jmse8050311

DAY, J.W.; HALL, C.A.S.; KEMP, W.M.; YÁNEZ-ARANCIBIA, A. 1989. Estuarine Ecology. John Wiley & Sons, Inc. 558p.

DELL'ANNO, A., FABIANO, M., BOMPADRE, S., ARMENI, M., LEONE, L. & DANOVARO, R. 1999. Phytopigment and DNA determinations in long-time formalin-preserved trap samples, *Marine Ecology Progress Series*, 191, 71–77.

DICKSON, A. G. 1990. Standard potential of the reaction: $\text{AgCl (s)} + 12\text{H}_2 \text{(g)} = \text{Ag (s)} + \text{HCl (aq)}$, and the standard acidity constant of the ion HSO_4^- in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 22, 113-127

DILLENBURG, S.R., HESP, P.A. 2009. Coastal Barriers – An Introduction. In: *Geology and Geomorphology of Holocene Coastal Barriers of Brazil*. Lecture Notes in Earth Sciences, vol 107. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-44771-9_1

DITTMAR, T. & LARA, R. J. 2001. Driving forces behind nutrient and organic matter dynamics in a mangrove tidal creek in north Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 52(2), 249-259.

EMERSON, S., & HEDGES, J. 2008. Life processes in the ocean. In *Chemical Oceanography and the Marine Carbon Cycle* (pp. 173-218). Cambridge: Cambridge University Press. DOI:10.1017/CBO9780511793202.007

FAIRBRIDGE, R. W. 1980. The estuary: its definition and geodynamic cycle. In: OLAUSSEN, E.; CATO, I. (Eds.). *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*. Chichester: John Wiley & Sons, 1980. P 1-35.

FENCHEL, T.; KING, G.M.; BLACKBURN, T.H. 2012. Aquatic sediments. In: *Bacterial biogeochemistry: the ecophysiology of mineral cycling*. London: Academic Press, 121-143p.

FERREIRA, T.O. 2012. **Solos de mangue do rio Crumahú (Guarujá-SP): pedologia e contaminação por esgoto doméstico**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. Escola superior de agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba-SP. 113p

FERNANDES, S.O., MICHOTEY, V.D., GUASCO, S., BONIN, P.C. & BHARATHI, P.A.L. 2002. Denitrification prevails over anammox in tropical mangrove sediments (Goa, India). *Marine Environmental Research*, 74, 9-19.

FROELICH, P. N.; KLINKHAMMER, G. P.; BENDER, M. L.; LURDTKE, N. A.; HEATH, G. R.; CULLEN, D.; DAUPHIN, P.; HAMMOND, D.; HARTMAN, B.; MAYNARD, V. 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1075-1090.

FROJÁN, M.; FIGUEIRAS, F.G.; ZÚÑIGA, D.; ALONSO-PÉREZ, F.; ARBONES, B. & CASTRO, C.G. 2016. Influence of Mussel Culture on the Vertical Export of Phytoplankton Carbon in a Coastal Upwelling Embayment (Ría de Vigo, NW Iberia). *Estuaries and Coasts*, DOI: 10.1007/s12237-016-0093-1

FURLONG, E.T. & CARPENTER, R. 1988. Pigment preservation and remineralization in oxic coastal marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52,87-99.

GASPAR, F.L.; PINHEIRO, B.R.; NORIEGA, C.E.D.; ARAUJO, M.; LEFÈVRE, N.; MONTES, M.J.F. 2018. Alkalinity, inorganic carbon and CO₂ flux variability during extreme rainfall years (2010-2011) in two polluted tropical estuaries NE Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, 66(1), 115-130.

GIANESELLA, S.M.F.; SALDANHA-CORRÊA, F.M.P.; MIRANDA, L.B.; CORRÊA, M. A.; MOSER G.A.O. 2005. Short-term variability and transport of nutrients and chlorophyll-a in Bertioga Channel, São Paulo State, Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, 53(3-4), 94-114

GIANESELLA, S.M.F.; SALDANHA-CORRÊA, F.M.P. & TEIXEIRA, C. 2000. Tidal effects on nutrients and phytoplankton distribution in Bertioga Channel, São Paulo, Brazil. *Aquatic Ecosystem Health Management.*, 3:533-544.

GIANNINI, P.C.F.; GUEDES C.C.F.; NASCIMENTO, D.R. Jr *et al.* 2009. Sedimentology and morphological evolution of the Ilha Comprida barrier system, Southern São Paulo Coast. In: Dillenburg S, Hesp P (eds) Geology and geomorphology of Holocene coastal barriers of Brazil, vol 107, Lecture notes in earth sciences. Springer, Berlin, pp 177–224

GIESKES, W.W.C.; KRAAY, G.W.; NONTJI, A.; SETIAPERMANA, D. & SUTOMO. 1988. Monsoonal alternation of a mixed and a layered structure in the phytoplankton of the euphotic zone of the Banda Sea (Indonesia): A mathematical analysis of algal pigment fingerprints. *Netherlands Journal of Sea Research*, 22, 123-137.

GLIBERT, P.M.; HARRISON, J.; HEIL, C.; SEITZINGER, S. 2006. Escalating worldwide use of urea: A global change contributing to coastal eutrophication. *Biogeochemistry*, 77, 441-463.

GILSTAD, M.; JOHNSEN, G. & SAKSHAUG, E. 1993. Photosynthetic parameters, pigment composition and respiration rates of the marine diatom *Skeletonema costatum* grown in continuous light and a 12:12 light-dark cycle. *Journal of Plankton Research*, 15(8), 939-951.

GIOVANARDI, F. & VOLLENWEIDER R. A. 2004. Trophic conditions of marine coastal waters: experience in applying the Trophic Index TRIX to two areas of the Adriatic and Tyrrhenian seas. *Journal of Limnology*, 63(2), 199-218, DOI: <https://doi.org/10.4081/jlimnol.2004.199>

GOMEZ, F.A.; WANNINKHOF, R.; BARBERO, L.; LEE, S-K. 2021. Increasing River Alkalinity Slows Ocean Acidification in the Northern Gulf of Mexico. *Geophysical Research Letters (AGU)*, 48(24), e2021GL096521

GRASHOFF, K.; KREMLING, K. & EHRHARDT, M. 1983. Methods of seawater 287 analysis. 2ed. Florida: Verlagie Chemie. 419p.

GREEN, B. & DURNFORD, D. 1996. The chlorophyll-carotenoid proteins of oxygenic photosynthesis. *Annual Review of Plant Biology*, 47, 685-714.

GROTZINGER, J. & JORDAN, T.H. 2013. Para Entender a Terra. Tradução Rualdo Menegat, 6 ed, Porto Alegre: Bookman, 738p.

GUO, X.; DAI, M.; ZHAI, W.; CAI, W-J & CHEN, B. 2009. CO₂ flux and seasonal variability in a large subtropical estuarine system, the Pearl River Estuary, China. *Journal of Geophysical Research*, 114, G03013, DOI:10.1029/2008JG000905.

GYPENS, N.; LACROIX, G. & LANCELOT, C. 2007. Causes of variability in diatom and Phaeocystis blooms in Belgian coastal waters between 1989 and 2003: A model study. *Journal of Sea Research*, 57, 19-35.

HANSELL, D.A. & C.A. CARLSON. 2002. Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. Academic Press, San Diego, 774 p.

HAO, Y-Y; ZHU, Z-Y; FANG, F-T; NOVAK, T; CANKOVI, C.M; HRUSTI, C.E; LJUBEŠI, C.Z; LI M; DU, J-Z; ZHANG, R-F & GAŠPAROVIC, B. 2021. Tracing Nutrients and Organic Matter Changes in Eutrophic Wenchang (China) and Oligotrophic Krka (Croatia) Estuaries: A Comparative Study. *Frontier Marine Science*, 8, 663601, DOI: 10.3389/fmars.2021.663601

HAMILTON, S.K.; SIPPEL, S.J. & BUNN, S.E. 2005. Separation of algae from detritus for stable isotope or ecological stoichiometry studies using density fractionation in colloidal silica. *Limnology and Oceanography: Methods*, 3, 149-157.

HARARI, J.; CAMARGO, R; CACCIARI, P. L. 2000. Resultados da modelagem numérica hidrodinâmica em simulações tridimensionais das correntes de marés na Baixada Santista. *Revista brasileira de recursos hídricos*. 5(2), 71- 87.

HARARI, J.; CAMARGO, R. 1998. Modelagem numérica da região costeira de Santos (SP): Circulação de maré. *Revista brasileira de oceanografia*. 46(2), 135-156.

HARARI, J.; FRANÇA, C.A.S.; CAMARGO, R. 2008. Perspectives on Integrated Coastal Zone Management in South America Chapter: Climatology and hydrography of Santos Estuary Publisher: IST Press Editors: R. Neves, J.Baretta, M.Mateus

HARASHIM, A. 2007. Evaluating the effects of change in input ratio of N:P:Si to coastal marine ecosystem. *Journal of Environmental Science for Sustainable Society*, 1, 33-38.

HASHIHAMA, F.; UMEDA, H.; HAMADA, C.; KUDOH, S.; HIRAWAKE, T.; SATOH, K.; FUKUCHI, M. & KASHINO, Y. 2010. Light acclimation states of phytoplankton in the Southern Ocean, determined using photosynthetic pigment distribution. *Marine Biology Research*, 157, 2263-2278.

HAVENS, K.E.; JAMES, R.T.; EAST, T.L. & SMITH, V.H. 2003. N:P ratios, light limitation, and cyanobacterial dominance in a subtropical lake impacted by non-point source nutrient pollution. *Environmental Pollution*, 122, 379-390.

HERBERT, R.A., 1999. Nitrogen cycling in coastal marine ecosystems. *FEMS Microbiology Reviews*, 23, 563- 590

HONJO, S.; MANGANINI, S.J.; KRISHFIELD, R.A. & FRANCOIS, R. 2008. Particulate organic carbon fluxes to the ocean interior and factors controlling the biological pump: A synthesis of global sediment trap programs since 1983. *Progress In Oceanography*, 76(3), 217-285.

HOPKINS, J.; HENSON, S.A.; POULTON, A.J. & BALCH, W.M. 2019. Regional characteristics of the temporal variability in the global particulate inorganic carbon inventory. *Global Biogeochemical Cycles*, 33, 1328-1338, DOI: <https://doi.org/10.1029/2019GB006300>

HUMBORG, C.; MÖRTH, C-M.; SUNDBOM, M.; BORG, H.; BLECKNER, T.; GIESLER, R. & ITTEKKOT, V. 2010. CO₂ supersaturation along the aquatic conduit in

Swedish watersheds as constrained by terrestrial respiration, aquatic respiration and weathering. *Global Change Biology*, 16, 1966-1978.

HUMBORG, C., SMEDBERG, E.; RODRIGUEZ MEDINA, M.; MÖRTH, C.M. 2008. Changes in dissolved silicate loads to the Baltic Sea: The effects of lakes and reservoirs, *Journal of Marine Systems*, 73, 223–235, doi:10.1016/j. jmarsys.2007.10.014

HURLEY, J.P. & ARMSTRONG, D.E. 1990. Fluxes and transformations of aquatic pigments in Lake Mendota, Wisconsin. *Limnology & Oceanography*, 35, 384-398.

INMET (Instituto Nacional de Meteorologia). 2020. Portal INMET [online]. Brasília: INMET. Available at: <http://www.inmet.gov.br/portal/> [Accessed: 18 Jun. 2020].

INYANG, A.I.; SUNDAY, K.E. & NWANKWO, D.I. 2015. Composition of Periphyton Community on Water Hyacinth (*Eichhornia crassipes*): In Analysis of Environmental Characteristics at Ejirin Part of Epe Lagoon in Southwestern Nigeria. *Journal of Marine Biology*, 376986, 9, DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2015/376986>

IMCHEN, T.; SAWANT, S.S. & EZAZ, W. 2018. Post decomposition effect of water hyacinth on marine phytoplankton - A laboratory study. *Indian Journal of Geo Marine Sciences*, 47 (05), 1018-1022.

IPCC, 2014: Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

IPCC, 2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, United Kingdom and New York, NY, USA.

ITALIANI, D.; SIEGLE, E. & NOERNBERG, M.A. Tidal inlet migration and formation: the case of the Ararapira inlet – Brazil. *Ocean and Coastal Research*, 68, 20314, DOI: <https://doi.org/10.1590/S2675-28242020068314>

JEFFREY, J.; SARABIA, J. & MAIA, L.P. 1975. New Spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Plant Physiology and Biochemistry*, 167(2), 191-194.

JOESOEUF, A.; HUANG, W-J.; GAO, Y. & CAI, W-J. 2015. Air-water fluxes and sources of carbon dioxide in the Delaware Estuary: spatial and seasonal variability. *Biogeosciences*, 12, 6085-6101.

JOHNSEN, G. SAKSHAUG, E. & VERNET, M. 1992. Pigment composition, spectral characterization and photosynthetic parameters in *Chrysochromulina polylepis*. *Marine Ecology Progress Series*, 83(2/3), 241-249.

JONES, J.B. & MULHOLLAND, P.J. 1999. Streams and ground waters. Academic Press. xix + 425 p. \$79.95. ISBN 0-12-389845-5.

KARLUSICH, P.J.J., BOWLER, C & BISWAS, H. 2021. Carbon Dioxide Concentration Mechanisms in Natural Populations of Marine Diatoms: Insights From Tara Oceans. *Frontier Plant Science*, 12, 657821, DOI: 10.3389/fpls.2021.657821

KARLUSICH, J.J.P; IBARBALZ, F.M. & BOWLER, C. 2020. Phytoplankton in the Tara Ocean. *Annual Review of Marine Science*, 12,1, 233-265.

KATHIRESAN, K. 2003. How do mangrove forests induce sedimentation? *Revista de biologia tropical*, 51(2), 355-9.

KERESZTESI, A.; NITA, I.; BIRSAN, M.; BODOR, Z.; PERNYESZI, T.; MICHEU, M.M.; SZÉP, R. 2020. Assessing the variations in the chemical composition of rainwater and air masses using the zonal and meridional index, *Atmospheric Research*, 237, 104846, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.104846>

KHATIWALA, A. SCHMITTNER, & MUGLIA, J. 2019. Air-sea disequilibrium enhances ocean carbon storage during glacial periods. *Science Advances*, 5(6), [DOI: 10.1126/sciadv.aaw4981](https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw4981).

KOCA N.; KARADENIZ F. & BURDURLU, H.S. 2007. Effect of pH on chlorophyll degradation and colour loss in blanched green peas. *Food Chemistry*, 100, 609-615.

KOSTADINOV, T.S.; SIEGEL, D.A.; MARITORENA, S. & GUILLOCHEAU, N., 2012. Optical assessment of particle size and composition in the Santa Barbara Channel, California. *Applied Optics*, 51, 3171-3189.

KUTNER, M.B.B. 1972. Variação estacional e distribuição do fitoplâncton na região de Cananéia. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 104p.

LAMB, A.L.; WILSON, G.P.; LENG, M.J. 2006. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. *Earth-Science Review*, 75, 29–57

LARUELLE, G.G.; DÜRR, H.H.; LAUERWALD, R.; HARTMANN, J.; SLOMP, C.P.; GOOSSENS, N. & REGNIER, P.A.G. 2013. Global multi-scale segmentation of continental and coastal waters from the watersheds to the continental margins. *Hydrology and Earth System Sciences*, 17, 2029-2051.

LENZI, E.; FAVERO, L.O.B. & LUCHESE, E.D. 2012. **Introdução à química da água: ciência, vida e sobrevivência**. LTC, Rio de Janeiro. p. 604.

LIBES, S. M. 2009. Introduction to Marine Biogeochemistry. University of South Carolina – Coastal Carolina College. San Diego: Academic Press (imprint of Elsevier), p. 909

LIU, Q.; LIANG, Y.; CAI, W.-J.; WANG, K.; WANG, J. & YIN, K. 2020. Changing riverine organic C:N ratios along the Pearl River: Implications for estuarine and coastal carbon cycles. *Science of the Total Environment*, 709, 136052.

LOPES, R.M.; VALE, R. & BRANDINI, F.P. 1998. Zooplankton composition, abundance and spatial distribution in the estuarine complex of Paranaguá during winter 1993 and summer 1994. *Brazilian Journal of Oceanography*, 46, 2, 195-211.

LOUDA, W.J.; LIU, L. & BAKER, E.W. 2002. Senescence- and death- related alteration of chlorophylls and carotenoids in marine phytoplankton. *Organic Geochemistry*, 33, 1635-1653.

LUI, H.K. & CHEN C.T.A. 2012. The nonlinear relationship between nutrient ratios and salinity in estuarine ecosystems: implications for management. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 4, 227-232.

MANGOS T.J, BERGER R.G. 1997. Determination of major chlorophyll degradation products. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A*, 204, 345-350.

MANNO, C.; STOWASSER, G.; ENDERLEIN, P.; FIELDING, S. & TARLING, G.A. 2015. The contribution of zooplankton faecal pellets to deep-carbon transport in the Scotia Sea (Southern Ocean). *Biogeosciences*, 12, 1955-1965.

MARKEWITZ, D.; LAMON, E.C.; BUSTAMANTE, M.M.C.; CHAVES, J.; FIGUEIREDO, R.O.; JOHNSON, M.S.; KRUSCHE, A.V.; NEILL, C. & SILVA, J.S. O. 2011. Discharge–calcium concentration relationships in streams of the Amazon and Cerrado of Brazil: soil or land use controlled. *Biogeochemistry*, 105, 19-35, <https://doi.org/10.1007/s10533-011-9574-2>

MARI, X.; TORRÉTON, J.P.; TRINH, C.B.T.; BOUVIER, T.; THUOC, C.V.; LEFEBVRE, J.P. & OUILLON, S. 2012. Aggregation dynamics along a salinity gradient in the Bach Dang estuary, North Vietnam. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 96, 151-158.

MARTIN, J.M. & WHITFIELD, M. 1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: Trace metals in seawater. Wong, C.S., Boyle, E., Bruland, K.W., Burtan, J.D., Goldberg, E.D. (Ed. 1. Trace metals in seawater. NATO Conf. Series IV MarSci, Plenum Press, New York, p265.

MAPTOLAB – IO-USP. 2020. Universidade de São Paulo, São Paulo. Available at: <http://www.mares.io.usp.br/> [Accessed: 13 Ago. 2020]

MCLEOD, E., CHMURA, G. L., BOUILLON, S., SALM, R., BJÖRK, M., DUARTE, C.M., LOVELOCK, C. E., SCHLESINGER, W. H. AND SILLIMAN, B. R. 2011. A blueprint for blue carbon: toward an improved understanding of the role of vegetated coastal habitats in sequestering CO₂. *Frontiers Ecology Environment*, 9, 552-560 (2011).

MIGNIOT, C. 1968. "Etude des propriétés physiques de différents sédiments très fins et de leur comportement sous des actions hydrodynamiques." *La Houille Blanche*, 7, 591-619.

MILLER, C.A. & GLIBERT, P.M. 1998. Nitrogen excretion by the calanoid copepod *Acartia tonsa*: results of mesocosm experiments. *Journal of Plankton Research*, 20, 1767-1780, DOI: 10.1093/plankt/20.9.1767

MILLERO, F. J., GRAHAM, T. B., HUANG, F., BUSTOS-SERRANO, H. & PIERROT, D. 2006. Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Marine Chemistry*, 100, 80-94

MILLERO F.J. 2006. **The Marine Inorganic Carbon Cycle**. Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Science, University of Miami, 162p.

MILLO, C.; BRAVO, C.; COVELLI, S.; PAVONI, E.; PETRANICH, E.; COTIN, M.; NOBILI, M.; CROSER, M.; SUTTI, B.O.; SILVA, C.M; BRAGA, E.S. 2021. Metal Binding and Sources of Humic Substances in Recent Sediments from the Cananéia-

Iguape Estuarine-Lagoon Complex (South-Eastern Brazil). *Applied Science*, 11, 8466, DOI: <https://doi.org/10.3390/app11188466>

MIRANDA, L.B & CASTRO FILHO, B.M. 1996. On the salt transport in the Cananéia sea during a spring tide experiment. *Revista Brasileira de Oceanografia*, 44(2), 123-13.

MIRONGA, J.M.; MATHOOKO, J.M. & ONYWERE, S.M. 2011. The Effect of Water Hyacinth (*Eichhornia Crassipes*) Infestation on Phytoplankton Productivity in Lake Naivasha and the Status of Control. *Journal of Environmental Science and Engineering*, 5, 1252-1260

MOBLEY, H.L., ISLAND, M.D., AND HAUSINGER, R.P. 1995. Molecular biology of microbial ureases. *Microbiology Review*, 59: 451– 480.

MOORE-MALEY, B.L.; IANSON, D. & ALLEN, S.E. 2018. The sensitivity of estuarine aragonite saturation state and pH to the carbonate chemistry of a freshet-dominated river. *Biogeosciences*, 15, 3743-3760, 2018

MOSCHONAS, G.; GOWEN, R.J.; PATERSON, R.F.; MITCHELL, E.; STEWART, B.M.; MCNEILL, S.; GILBERT, P.M. & DAVIDSON, K. 2017. Nitrogen dynamics and phytoplankton community structure: the role of organic nutrients. *Biogeochemistry*, 134, 125-145, DOI: 10.1007/s10533-017-0351-8

MOSER, G.A.O., GIANESELLA, S.M.F., BARRERA ALBA, J.J., BÉRGAMO, A.L., SALDANHA CORRÊA, F.M.P., MIRANDA, L.B. & HARIRI, J. 2005. Instantaneous transport of salt, nutrients, suspend matter and chlorophyll-a in the tropical estuarine system of Santos. *Brazilian Journal of Oceanography*, 53(3-4), 115-127.

MULHOLLAND, P. J. & ELWOOD, J. W. 1982. The role of lake and reservoir sediments as sinks in the perturbed global carbon cycle. *Tellus*, 34, 490-499.

MUÑOZ-CARPENA, R.M.; RITTER, A.; SOCORRO, A.R.; PÉREZ, N. 2002. Nitrogen evolution and fate in a Canary Islands (Spain) sprinkler fertigated banana plot. *Agricultural Water Management*, 52(2),93-117.

NORIEGA, C. & ARAUJO, M. 2014. Carbon dioxide emissions from estuaries of northern and northeastern Brazil. *Scientific Reports*, 4, 6164, DOI: 10.1038/srep06164

OLIVEIRA, O.M.P.; MARQUES, A.C. 2007. Dinâmica sazonal das massas de água no canal de São Sebastião (SE, Brasil) de março de 2005 a maio de 2006. In: XII Congresso Latino-Americano de Ciências do Mar - XII COLACMAR.

OLOFSSON, M.; ROBERTSON, E.K.; ELDER, L.; ARNEBORG, L.; WHITEHOUSE, M.J. & PLOUG, H. 2019. Nitrate and ammonium fluxes to diatoms and dinoflagellates at a single cell level in mixed field communities in the sea. *Scientific Reports*, 9, 1424, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-38059-4>

OSMOND, C.B.; VALAANE, N.; HASLAM, S.M.; UOTILA, P.; ROKSANDIC, Z. 1981. Comparisons of $\delta^{13}\text{C}$ values in leaves of aquatic macrophytes from different habitats in Britain and Finland; some implications for photosynthetic processes in aquatic plants. *Oecologia*, 50, 117–124

OVALLE, A.R.C., REZENDE, C.E., LACERDA, L.D. & SILVA, C. A. R. 1990. Factors affecting the hydrochemistry of a Mangrove Tidal Creek, Sepetiba Bay, Brazil. *Estuaries, Coast and Shelf Science*, 31(5), 639-650.

PEREIRA, J.B. 2011. **Composição, distribuição, biomassa e produção secundária do zooplâncton do Sistema estuarino de Santos, São Paulo, Brasil.** Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 248p.

PEREIRA FILHO, J.; SPILLERE, L.C. & SCHETTINI, C.A.F. 2003. Dinâmica de nutrientes na região portuária do estuário do rio Itajaí-Açu, SC. *Atlântica, Rio Grande*, 25(1), 11- 20.

PÉREZ-ARAGÓN, M.; FERNANDEZ, C. & ESCRIBANO, R. 2011. Nitrogen excretion by mesozooplankton in a coastal upwelling area: seasonal trends and implications for biological production. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 406, 116–124, DOI: 10.1016/j.jembe.2011.05.029

PERINI, F.C; ABESSA, D.M.S. 2020. Contamination and toxicity in a subtropical Estuarine Protected Area influenced by former mining activities. *Ocean and Coastal Research*, 68, 29, DOI: 10.1590/S2675-28242020068313

PICAZO, A.; ROCHERA, C.; VICENTE, E.; MIRACLE, M.R. & CAMACHO, A. 2013. Spectrophotometric methods for the determination of photosynthetic pigments in stratified lakes: a critical analysis based on comparisons with HPLC determinations in a model lake. *Limnetica*, 32(1), 139-158, DOI: 10.23818/limn.32.13

PIERRE REGNIER *et al.* 2013. Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. *Nature Geoscience*, 6, 597-607.

PILSKALN, C.H., PADUAN, J.B., CHAVEZ, F.P., ANDERSON, R.Y. & BERELSON, W.M., 1996. Carbon export and regeneration in the coastal upwelling system of Monterey Bay, central California. *Journal of Marine Research*, 54, 1149-1178.

PRIMPAS, I & KARYDIS, M. 2011. Scaling the trophic index (TRIX) in oligotrophic marine environments. *Environment Monitoring and Assessment*, 178, 257-269, DOI: 10.1007/s10661-010-1687-x

PRITCHARD, D. W. 1967. **What is an estuary, physical view point.** In: LAUF, G. H., (Ed.). *Estuaries* American Association for the Advancement of Science publications, n. 83, p. 3-5, 1967

PIVELI, R.P.; KATO, M.T. **Qualidade da água e poluição: aspectos físico-químicos.** 1.ed. São Paulo: ABES, 2006. 285p.

RASSMANN, J.; LANSARD, B.; POZZATO, L. & RABOUILLE, C. 2016. Carbonate chemistry in sediment porewaters of the Rhône River delta driven by early diagenesis (northwestern Mediterranean). *Biogeosciences*, 13, 5379-5394.

RAYMOND, P.A.; Oh, N.H.; TURNER, R.E. & Broussard, W. 2008. Anthropogenically enhanced fluxes of water and carbon from the Mississippi River. *Nature*, 451, 449-452.

RAY, R.; MIYAJIMA, T.; WATANABE, A.; YOSHIKAI, M.; FERRERA, C.M.; ORIZAR, I.; NAKAMURA, T.; DIEGO-MCGLONE, M.L.S.; HERRERA, E.C.; NADAOKA, K. 2021. Dissolved and particulate carbon export from a tropical mangrove-dominated riverine system. *Limnology and Oceanography*, 9999, 1–19

REDFIELD, A.C.; KETCHUM, B.H.; RICHARDS, F.A. 1963. The influence of organism on the composition of the seawater. In: Hill, M.N. *The Sea.*, 2, p 26-27.

REGNIER, P., FRIEDLINGSTEIN, P., CIAIS, P. et al. 2013. Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. *Nature Geoscience*, 6, 597–607, <https://doi.org/10.1038/ngeo1830>.

REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D.; OVALLE, A.R.C.; SILVA, L.F.F. 2007. Dial organic carbon fluctuations in a mangrove tidal creek in Sepetiba bay, Southeast Brazil. *Brazilian Journal of Biology*, 67(4), 673-680.

RISO, R.; MASTIN, M.; ASCHEHOUG, A.; DAVY, R.; DEVESA, J.; LAËS-HUON, A.; WAELES, M. & DULAQUAIS, G. 2021. Distribution, speciation and composition of humic substances in a macro-tidal temperate estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 255, 107360, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2021.107360>.

ROBBINS, L. L., HANSEN, M. E., KLEYPAS, J. A. & MEYLAN, S. C. 2010. CO₂calc: A user-friendly seawater carbon calculator for Windows, Mac OS X, and iOS (iPhone), Washington, US Geological Survey

ROSSI, M. 2015. Poluição provoca o aparecimento de caranguejos 'mutantes' no litoral de SP. {online}. Disponível em: <http://g1.globo.com/sp/santos-regiao/noticia/2015/03/poluicao-provoca-o-aparecimento-de-caranguejos-mutantes-no-litoral-de-sp.html>.

SADERNE, V., GERALDI, N.R., MACREADIE, P.I. et al .2019. Role of carbonate burial in Blue Carbon budgets. *Nature Communication*, 10, 1106, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08842-6>

SALAROLI, 2013. **Distribuição de elementos metálicos e As em sedimentos superficiais ao longo do Canal de Bertioga (SP)**. Dissertação. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, 105p.

SANTOS SÁ, A.K.D; CUTRIM, M.V.J.; COSTA, D.S.; CAVALCANTI, L.F.; FERREIRA, F.S. OLIVEIRA, A.L.L. & SEREJO, J.H.F. 2021. Algal blooms and trophic state in a tropical estuary blocked by a dam (northeastern Brazil). *Ocean and Coastal Research*, 69, 21009, DOI: <http://doi.org/10.1590/2675-2824069.20-006akddss>

SARMA, V.V.S.S.; ARYA, J.; SUBBAIAH, CH.V.; NAIDU, S.A.; GAWADE L.; KUMAR, P.P. & REDDY, N.P.C. 2012. Stable isotopes of carbon and nitrogen in suspended matter and sediments from the Godavari estuary. *Journal of Oceanography*, 68, 307-319.

SCARLATO, F.C.; PONTIN, J.A. 2009. **Do nicho ao lixo**. 18.ed. São Paulo: Atual, 128p.

SHEN, C.; TESTA, J. M.; LI, M.; CAI, W.-J.; WALDBUSSER, G. G., NI, W. 2019. Controls on carbonate system dynamics in a coastal plain estuary: A modeling study. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 124, 61–78.

SIEBURTH, J. M.C.N.; SMETACEK, V. & LENZ, J. 1978. Pelagic ecosystem structure: heterotrophic compartments of the plankton and their relationship to plankton size fractions. *Limnology and Oceanography*, 23, 1256-1263.

SILVA, L.S.; MIRANDA, B.L. & CASTRO, B.M. 2001. Relatório do Projeto "Oceanografia da Plataforma Interna de São Sebastião" (OPISS) Subprograma Oceanografia Física. Relat. Técnico do Instituto Oceanográfico, 47, 1-3.

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

SILVA, M.A.C. 2014. Microbiologia Marinha. 2014. Itajaí: Universidade do Vale do Itajaí, 288p.

SMITH, S. V. & HOLLIBAUGH, J. T. 1993. Coastal metabolism and the oceanic organic carbon balance. *Reviews of Geophysics*, 31, 75-89.

SOLOMON, C.M., COLLIER, J.L., BERG, G.M., & GLIBERT, P.M. 2010. Role of urea in microbial metabolism in aquatic systems: a biochemical and molecular review. *Aquatic Microbial Ecology*, 59, 67– 88.

SOUZA, P.A.; MELLO, W.Z.; MADONADO, J. 2006. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. *Química Nova*, 29(3), 471-476.

STALLARD, R.F. 1998. Terrestrial sedimentation and the carbon cycle: coupling weathering and erosion to carbon burial. *Global Biogeochemical Cycles*, 12, 231-257.

STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T.R. 1968. A practical handbook of seawater analyses. *Bulletin - Fisheries Research Board of Canada*, 169, 1-311.

SUGUIO, K. 2003. Geologia Sedimentar. Edgard Blücher Ltda./EDUSP, São Paulo, SP, 400pp.

SUGUIO, K. 1973. Introdução à Sedimentologia. São Paulo: Edgar Blücher-EDUSP, 317p.

SUGUIO, K. & MARTIN, L. 1978. **Formações quartenárias marinhas do litoral paulista e sul fluminense**. In: International Symposium on Coastal Evolution in the Quaternary. São Paulo-SP. The Brazilian Nation Workin Group IGCP Project. 55p.

SULLIVAN, M.B.P.E. & REYNOLDS, C.S. 2006. The Lakes Handbook, Vol. 2, Lake Restoration and Rehabilitation. *Journal of Paleolimnology*, **36**, 219–222, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10933-005-5266-z>

SUTTI, B.O.; GUIMARÃES, L.L.; BORGES, R.P. & SCHMIEGELOW, J.M.M. 2015b. Avaliação do silicato dissolvido como sinalizador de processos erosivos em bacia de drenagem de sistema estuarino. *Unisanta BioScience*, 4(2), 105-110.

SUTTI, B.O.; BORGES, R.P.; GUIMARÃES, L.L. & SCHMIEGELOW, J.M.M. 2016. Nitrogênio e matéria orgânica em dois rios com diferentes graus de impactos no sistema estuarino de Santos (São Paulo, Brasil). *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology - BJAST*, 20, 1.

SUTTI, B.O.; GUIMARÃES, L.L.; SCHMIEGELOW, J.M.M & BORGES, R.P. 2015a. Avaliação de *Escherichia coli* como sinalizadora de esgoto sanitário em sistemas estuarinos: estudo de caso em dois rios tributários do canal de Bertioga. *Unisanta BioScience*, 4(1), 16-21.

SUTTI, B.O.; GUIMARÃES, L.L.; BORGES, R.P. ; BRAGA, E.S. 2022. River Flows Influence on Nutrients (Si, N and P) and Fecal Coliforms (*E. coli*) in Two Tributaries of the Estuarine Channel of Bertioga (Santos Estuary, São Paulo, Brazil). *Journal of geoscience and environment protection*, 10, 26-46.

TANG, Y.W.; XU, J. & SIYUE, L. 2021. Rapid urbanization effects on partial pressure and emission of CO₂ in three rivers with different urban intensities. *Ecological Indicators*, 125, 107515, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.107515>.

TEIXEIRA L.A.J.; RAIJ, B.V.; NETO, J.E.B. 2008. Estimativa das necessidades nutricionais de bananeiras do subgrupo Cavendish cultivadas no Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 30(2), 540-545

TÉLLEZ, T.R.; LÓPEZ, E.M.R.; GRANADO, G.L.; PÉREZ, E.A.; LÓPEZ, R.M. & GUZMÁN, J.M.S. 2008. The Water Hyacinth, *Eichhornia crassipes*: an invasive plant in the Guadiana River Basin (Spain), *Aquatic Invasions*, 3(1), 42-53, DOI: 10.3391/ai.2008.3.1.8

THILL, A., MOUSTIER, S.J.; GARNIER, M.C.; ESTOURNEL, J.; NAUDIN, J. & BOTTERO, J.Y. 2001. Evolution of particle size and concentration in the Rhone river mixing zone: influence of salt flocculation. *Continental Shelf Research*, 21, 2127-2140.

TOLAR, B.B.; WALLSGROVE, N.J.; POPP, B.N. & HOLLIBAUGH, J.T. 2017. Oxidation of urea-derived nitrogen by thaumarchaeota-dominated marine nitrifying communities. *Environmental Microbiology*, 19(12), 4838–4850

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

TROEH, F.R. & THOMPSON, L.M. 2007. Solos e fertilidade do solo. 6ª Edição. Tradução: NETO, D.D. & MANUELLA, D.N. São Paulo: Organização Andrei Editora Ltda, 718p.

TUNDISI, J. 1970. O plâncton estuarino. *Contrções Inst, oceanogr. Univ. S Paulo, sér. Ocean, biol.*, (19):1-22.

TUNDISI, J.G. & MATSUMURA-TUNDISI, T. 2001. The Lagoon Region and Estuary Ecosystem of Cananéia, Brazil. In: SEELIGER, U., KJERFVE, B. (eds) Coastal Marine Ecosystems of Latin America. Ecological Studies, 144. Springer, Berlin, Heidelberg, DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-662-04482-7_10

UNESCO ([United Nations](#) Educational, Scientific, and Cultural Organization). 1999. Decision of the world heritage committee: Report of the 23rd Session of the World Heritage Committee, 257p.

VALDÉS, V.P.; FERNANDEZ, C.; MOLINA, V.; ESCRIBANO, R. & JOUX, F. 2017. Dissolved Compounds Excreted by Copepods Reshape the Active Marine Bacterioplankton Community Composition. *Frontiers in Marine Science*, 4, 343, DOI: 10.3389/fmars.2017.00343

VERNEY, R.; LAFITE, R. & BRUN-COTTAN, J.C. 2009. Flocculation Potential of Estuarine Particles: The Importance of Environmental Factors and of the Spatial and Seasonal Variability of Suspended Particulate Matter. *Estuaries and Coasts*, 32(4), 678-693.

WOLANSKI, E.M.; JONES, M. & BUNT, J.S. 1980. Hydrodynamics of a tidal creek - mangrove swamp ecosystem. *Australian Journal of Marine and Freshwater Research*. 31: 431-450.

ZEEBE, R.E. & WOLF-GLADROW, D.A. 2003. **CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes**. Department of Oceanography, University of Hawaii at Manoa, SOEST, 1000 Pope Road, MSB 504, Honolulu, HI 96822, USA. 2ed. 346p.

VOLLENWEIDER, R. A., GIOVANARDI, F., MONTANARI, G., & RINALDI, A. 1998. Characterization of the trophic conditions of marine coastal waters with special reference to the NW Adriatic Sea. Proposal for a trophic scale, turbidity and a generalized water quality index. *Environmetrics*, 9, 329-357.

YACOBI, Y.Z. & OSTROVSKY, I. 2008. Downward flux of organic matter and pigments in Lake Kinneret (Israel): relationships between phytoplankton and the material collected in sediment traps. *Journal of Plankton Research*, 30(10), 1189-1202.

YADAV, A. & PANDEY, J. 2018. The pattern of N/P/Si stoichiometry and ecological nutrient limitation in Ganga River: up- and downstream urban influences. *Applied Water Science*, 8, 94.

ZAJĄCZKOWSKI, M. 2002. On the use of sediment traps in sedimentation measurements in glaciated fjords. *Polish Polar Research*, 23 (2), 161-174.

ZHANG, Y., GAO, Y., KIRCHMAN, D.L., COTTRELL, M.T., CHEN, R., WANG, K., OUYANG, Z., XU, Y.Y., CHEN, B., YIN, K. & CAI, W. J. 2019. Biological regulation of pH during intensive growth of phytoplankton in two eutrophic estuarine waters. *Marine Ecology Progress Series*, 609, 87-99.

ZHANG, J.; ZHANG, G.S. & LIU, S.M. 2005. Dissolved silicate in coastal marine rainwaters: Comparison between the Yellow Sea and the East China Sea on the impact and potential link with primary production. *Journal of Geophysical Research*, 110, D16304, DOI: 10.1029/2004JD005411

ZHANG, P.; PENG, C-H.; ZHANG, J-B.; ZOU, Z-B.; SHI, Y-Z.; ZHAO, L-R.; ZHAO, H. 2020. Spatiotemporal Urea Distribution, Sources, and Indication of DON Bioavailability in Zhanjiang Bay, China. *Water*, 12, 633, DOI: 10.3390/w12030633

ZHANG, S.; LIU, H.; KE, Y & LI, B. 2017. Effect of the Silica Content of Diatoms on Protozoan Grazing. *Frontiers in Marine Science*, 4,202. DOI: 10.3389/fmars.2017.00202

ZHANG, X.; STAVN, R.H.; FALSTER, A.U.; GRAY, D. & GOULD JR, R.W. 2014. New insight into particulate mineral and organic matter in coastal ocean waters through optical inversion. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 149, 1-12, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2014.06.003>

ZHU, W., WANG, C., HILL, J.M., HE, Y., TAO, B., MAO, Z. & WU, W-X. 2018. A missing link in the estuarine nitrogen cycle? Coupled nitrification-denitrification mediated by suspended particulate matter. *Scientific Reports*, 8, 2282.

APÊNDICE A - Sumário da estatística de variáveis físicas e biogeoquímicas obtidas na coluna d'água no inverno/2018

Tabela 15. Variáveis físicas e biogeoquímicas obtidas na coluna d'água no inverno/2018

	Min	Max	Média	Var.	DesvP	Mediana	25%	75%	Curtose	Coef. var
Temp	18,70	22,20	20,28	1,36	1,16	19,55	19,35	21,55	-1,47	5,74
Sal	10,10	30,92	26,80	17,09	4,13	27,81	25,31	29,52	5,61	15,43
pH	7,16	8,11	7,83	0,04	0,20	7,88	7,70	8,01	1,21	2,57
%OD	68,27	103,60	89,71	108,09	10,40	92,68	81,00	98,84	-0,88	11,59
MIP	10,13	80,36	34,27	235,06	15,33	31,83	25,34	34,38	2,52	44,74
MOP	4,40	14,52	7,94	4,56	2,14	7,20	6,56	8,73	2,57	26,89
COD	60,32	239,77	156,98	2151,08	46,38	163,08	136,35	187,91	-0,11	29,55
SiD	5,00	62,25	18,58	190,92	13,82	13,29	8,83	23,51	3,01	74,38
NOD	11,15	77,49	29,52	347,26	18,63	20,82	19,44	27,02	1,38	63,13
PID	0,26	4,65	1,27	2,04	1,43	0,53	0,45	1,41	0,79	112,72
POD	0,02	0,77	0,34	0,02	0,14	0,33	0,26	0,40	2,54	41,38
NO3	0,07	15,97	3,62	25,81	5,08	0,70	0,28	5,37	0,85	140,38
NO2	0,03	4,60	1,08	2,20	1,48	0,18	0,11	1,65	0,46	137,69
NH4	0,18	29,12	6,28	76,63	8,75	1,72	0,79	9,81	0,37	139,31
Ureia	0,00	0,99	0,28	0,07	0,26	0,21	0,10	0,40	1,31	91,12
Cl-a	1,70	8,50	3,67	2,53	1,59	3,16	2,43	4,57	1,31	43,32
Feo	0,28	5,06	1,54	1,32	1,15	1,19	0,88	1,92	2,90	74,57
Cl-b	0,00	0,74	0,29	0,02	0,15	0,28	0,19	0,39	0,66	52,81
Cl-c	0,27	1,48	0,65	0,07	0,27	0,60	0,43	0,80	0,84	41,54

Nota: partículas (mg L⁻¹), pigmentos (mg m⁻³), nutrientes (µmol L⁻¹) e Temp. (°C)

APÊNDICE B - Sumário da estatística de variáveis físicas e biogeoquímicas obtidas na coluna d'água no verão/2019

Tabela 16. Variáveis físicas e biogeoquímicas obtidas na coluna d'água no verão/2019

	Min	Max	Média	Var.	DesvP	Mediana	25%	75%	Curtose	Coef. var
Temp	21,80	29,12	26,71	3,70	1,92	27,45	26,03	28,18	0,61	7,20
Sal	0,06	32,30	18,79	95,33	9,76	20,39	11,90	27,29	-0,77	51,96
pH	6,27	8,18	7,55	0,31	0,56	7,82	7,08	8,02	-0,44	7,39
%OD	33,15	103,53	73,79	385,14	19,63	81,55	56,61	87,30	-0,61	26,60
MIP	12,22	74,55	34,41	166,71	12,91	31,86	25,33	39,53	1,93	37,53
MOP	3,09	15,67	8,44	6,63	2,57	8,45	6,79	9,62	0,49	30,49
COD	106,14	522,94	282,85	11655,44	107,96	252,87	197,94	389,92	-0,86	38,17
SiD	2,45	60,05	21,46	272,87	16,52	16,76	5,98	33,14	-0,40	76,96
NOD	9,67	30,14	14,97	25,64	5,06	12,93	11,71	17,99	0,94	33,83
PID	0,04	5,94	1,16	2,48	1,57	0,47	0,29	1,15	3,17	136,04
POD	0,00	0,80	0,31	0,02	0,16	0,33	0,23	0,39	2,31	50,89
NO3	0,01	13,10	3,93	19,78	4,45	1,59	0,20	8,02	-0,70	113,08
NO2	0,00	2,08	0,45	0,31	0,55	0,16	0,09	0,79	1,56	123,59
NH4	0,48	37,57	8,96	160,44	12,67	1,73	0,90	18,17	-0,11	141,43
Ureia	0,00	1,82	0,69	0,13	0,37	0,70	0,47	0,87	1,14	52,91
Cl-a	1,71	12,20	5,70	5,33	2,31	5,90	4,12	7,12	0,18	40,47
Feo	0,61	7,70	2,41	2,14	1,46	2,03	1,48	2,71	4,05	60,60
Cl-b	0,00	2,31	0,55	0,32	0,57	0,34	0,15	0,63	1,78	102,72
Cl-c	0,00	3,00	1,07	0,40	0,63	0,97	0,69	1,34	2,49	58,62

Nota: partículas (mg L⁻¹), pigmentos (mg m⁻³), nutrientes (µmol L⁻¹) e Temp. (°C)

APÊNDICE C - Sumário da estatística de variáveis geoquímicas obtidas em sedimentos superficiais

Tabela 17. Variáveis geoquímicas obtidas em sedimentos superficiais

	Min	Max	Média	Var.	DesvP	Mediana	25%	75%	Curtose	Coef. var
AG	0,03	20,82	2,25	27,71	5,26	0,17	0,09	1,71	11,79	234,30
AM	0,08	45,78	7,13	157,57	12,55	1,08	0,16	11,80	5,74	176,04
AF	0,39	95,25	50,67	1350,73	36,75	62,27	9,12	85,40	-1,72	72,54
Silte	1,10	60,72	22,77	496,06	22,27	10,63	4,76	44,72	-1,38	97,81
Argila	0,20	55,71	17,10	318,06	17,83	9,78	3,26	36,24	-0,41	104,32
MO	1,63	43,00	12,56	175,05	13,23	5,10	2,58	25,08	0,04	105,38
CaCO ₃	0,77	7,53	3,05	4,01	2,00	2,57	1,77	3,30	1,03	65,55
COT	0,70	4,96	2,70	2,39	1,55	2,24	1,36	4,70	-1,42	57,31
NT	0,03	0,38	0,19	0,01	0,12	0,16	0,09	0,33	-1,22	63,97
C/N	11,84	24,35	15,60	15,91	3,99	14,32	12,73	17,49	0,63	25,56
Zn	10,35	115,30	46,67	1275,04	35,71	27,80	19,34	87,16	-1,00	76,51
Ba	119,37	536,37	265,22	17064,31	130,63	254,93	143,15	373,38	-0,61	49,25
Na	2081,96	36244,67	12468,39	1370847,00	11708,32	6733,45	4102,99	22652,01	-0,22	93,90
K	3826,54	18364,79	8738,55	2751377,00	5245,36	5679,59	4215,69	13834,01	-0,98	60,03
Fe	2479,94	37004,67	16402,81	1731455,00	13158,48	8901,23	5572,87	32455,11	-1,53	80,22

Nota: % (granulometria, MO, CaCO₃, NT e COT); mg Kg⁻¹ (Zn, Ba, Na, K e Fe)

APÊNDICE D - Sumário da estatística de variáveis do sistema carbonato obtidas em águas superficiais dos canais estuarinos, ararapira e bertioğa

Tabela 18. Variáveis do sistema carbonato obtidas em águas superficiais

	Min	Max	Média	Var.	DesvP	Mediana	25%	75%	Curtose	Coef. var
Temp	18,90	27,90	23,59	11,75	3,43	24,30	19,50	27,20	-1,74	14,53
Sal	7,43	32,08	22,31	66,14	8,13	25,60	12,77	28,82	-1,21	36,46
pH	6,85	8,11	7,64	0,15	0,39	7,70	7,26	7,89	-0,54	5,05
%OD	33,15	103,60	77,61	420,24	20,50	81,69	69,93	93,22	-0,38	26,41
MPS	25,00	72,25	41,43	98,35	9,92	40,00	38,20	43,33	3,00	23,94
%MOP	11,26	30,91	18,57	19,52	4,42	18,34	14,86	21,47	0,98	23,79
COD	1,32	6,28	2,74	1,26	1,12	2,42	2,05	3,46	3,49	40,94
SiD	5,10	60,05	25,39	266,22	16,32	23,68	8,90	37,83	-0,55	64,27
PiD	0,04	5,46	1,53	2,81	1,68	0,45	0,26	2,88	-0,33	109,83
POD	0,02	0,89	0,35	0,03	0,16	0,35	0,28	0,41	4,72	45,62
NO ₂	0,00	4,60	0,95	1,78	1,33	0,18	0,05	1,29	2,08	139,83
NO ₃	0,01	15,97	4,11	26,05	5,10	0,71	0,14	7,68	0,16	124,06
NH ₄	0,18	37,57	11,24	173,12	13,16	1,44	0,61	23,70	-1,09	117,01
Ureia	0,03	3,13	0,58	0,39	0,62	0,50	0,15	0,80	10,58	106,23
NOD	1,05	77,03	25,22	323,70	17,99	20,39	14,11	25,78	3,21	71,34
Cl-a	1,93	12,20	5,01	8,98	3,00	4,13	2,65	7,50	-0,37	59,85
TRIX	1,18	5,33	3,17	2,08	1,44	2,41	1,98	4,74	-1,70	45,40
CO ₂	1,39	65,48	19,53	207,21	14,39	14,91	10,10	25,65	3,25	73,70
HCO ₃	14,86	1389,70	913,02	174862,80	418,17	1044,28	468,68	1287,46	-0,83	45,80
CO ₃	0,07	154,21	55,10	2025,85	45,01	46,11	9,60	81,14	-0,68	81,69
PCO ₂	41,78	2016,09	617,09	200723,50	448,02	455,47	303,15	800,23	2,84	72,60
AT	17,10	1714,43	1127,67	252069,00	502,06	1327,78	731,36	1534,94	-0,86	44,52

Nota: MPS (mg L⁻¹), pigmentos (mg m⁻³), nutrientes (µmol L⁻¹), Temp. (°C), Cl-a (mg m⁻³); parâmetros do sistema (µmol L⁻¹) e pCO₂ (µatm).

