

Projeto de Caracterização Regional da Bacia de Campos (PCR-BC/Habitats)

Plataforma continental adjacente ao Rio Paraíba do Sul

Relatório Final



Volume 6

E&P

Dez/2013



PETROBRAS

Projeto de Caracterização Regional da Bacia de Campos (PCR-BC/Habitats)

Volume 6

Plataforma continental adjacente ao Rio Paraíba do Sul

**Revisão 4
dezembro / 2013**



E&P

ÍNDICE GERAL

I - METODOLOGIAS EMPREGADAS NA AVALIAÇÃO QUÍMICA E BIOLÓGICA DO COMPARTIMENTO BÊNICO DA ÁREA DE INFLUÊNCIA DO RIO PARAÍBA DO SUL	1/259
1 - Introdução	1/259
2 - Objetivos específicos	2/259
3 - Desenho amostral	2/259
4 - Metodologia de Campo	5/259
5 - Métodos de Análise – Laboratório – Físico-química do sedimento	8/259
Referências Bibliográficas	38/259
II - MAPEAMENTO E ESTUDO DA VARIABILIDADE DA PLUMA DO RIO PARAÍBA DO SUL E GEOMORFOLOGIA DA LINHA DE COSTA POR TÉCNICAS DE SENSORIAMENTO REMOTO	43/269
Resumo	43/269
1 - Introdução	44/269
2 - Material e Métodos	49/269
3 - Resultados e Discussão	61/269
4 - Considerações finais	78/269
5 - Agradecimentos	81/269
6 - Referências	82/269
III - CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA UTILIZANDO INDICADORES GEOQUÍMICOS NA ÁREA DE INFLUÊNCIA DA FOZ DO PARAÍBA DO SUL ..	89/269
1 - Resumo	89/269
2 - Introdução	90/269
3 - Material e Métodos	91/269
4 - Resultados	94/269
4 - Discussão	102/269
5 - Considerações finais	112/269
Referências Bibliográficas	113/269

IV - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS SEDIMENTOS MARINHOS NA REGIÃO ADJACENTE A FOZ DO RIO PARAÍBA DO SUL, ESTADO DO RIO DE JANEIRO	123/269
1 - Introdução	123/269
2 - Metodologia	125/269
3 - Resultados	126/269
4 - Conclusões	146/269
Referências Bibliográficas	147/269
V - DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS EM SEDIMENTOS NA REGIÃO DE INFLUÊNCIA DA FOZ DO PARAÍBA DO SUL	149/269
1 - Resumo	149/269
2 - Introdução	150/269
3 - Metodologia	152/269
4 - Resultados e Discussão	153/269
5 - Conclusões	166/269
Referências	167/269
VI. MEIOFAUNA COM ESPECIAL REFERÊNCIA À NEMATOFAUNA DA PLA- TAFORMA CONTINENTAL DA BACIA DE CAMPOS SOB INFLUÊNCIA DO RIO PARAÍBA DO SUL	171/269
Resumo	171/269
1 - Introdução	171/269
2 - Material e Métodos	175/269
3 - Resultados	176/269
4 - Discussão	196/269
5 - Conclusões	203/269
6 - Referências	205/269

VII - MACROFAUNA BENTÔNICA DA PLATAFORMA INTERNA ADJACENTE A DESEMBOCADURA DO RIO PARAÍBA DO SUL, RIO DE JANEIRO, BRASIL	215/269
.....	215/269
Resumo	215/269
1 - Introdução	217/269
Objetivo Geral	221/269
2 - Material e Métodos	222/269
3 - Resultados	229/269
4 - Discussão	244/269
Referências Bibliográficas	250/269
VIII - DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO NA BACIA DE CAMPOS - ÁREA SOB INFLUÊNCIA DA PLUMA DO RIO PARAÍBA DO SUL	257/269
1 - Introdução	257/269
2 - Metodologia	257/269
3 - Resultados e Discussão	261/269
4 - Conclusões	265/269
Referências Bibliográficas	266/269
AUTORES – VOLUME VI	267/269

I. METODOLOGIAS EMPREGADAS NA AVALIAÇÃO QUÍMICA E BIOLÓGICA DO COMPARTIMENTO BÊNTICO DA ÁREA DE INFLUÊNCIA DO RIO PARAÍBA DO SUL

Introdução

O Projeto de Caracterização Regional da Bacia de Campos (PCR-BC/Habitats) visou caracterizar a Bacia de Campos, em escala regional, de forma a auxiliar o entendimento da dinâmica deste sistema. O compartimento bêntico foi um dos temas abordados com a finalidade de viabilizar melhorias no planejamento e na gestão ambiental da área.

Este projeto foi elaborado por demanda do órgão ambiental federal responsável pelo licenciamento das atividades de petróleo e gás (CGPEG/IBAMA), após entendimentos sobre as informações necessárias para auxiliar na tomada de decisão na Bacia de Campos.

A partir destes entendimentos, foi elaborado pelo órgão ambiental um termo de referência que balizou os alvos a serem avaliados e os parâmetros mínimos a serem considerados. A oportunidade estabelecida por esta demanda permitiu que o escopo fosse delineado pelo CENPES/PETROBRAS e complementado pelas universidades envolvidas.

Desta forma, surge o desenho amostral do projeto regional, pautado em experiências internacionais de reconhecimento das margens continentais e entendimento de seus ecossistemas, como o COMARGE - Continental Margin Ecosystems - e o GoMA - Gulf of Maine Area Program. Ambos os projetos reconhecem as margens continentais como um mosaico de diferentes ecossistemas ou habitats que fornecem complexidade para os padrões de distribuição da biota ao longo dos gradientes ambientais, sejam estes longitudinais, latitudinais ou batimétricos.

Neste contexto, o objetivo principal da avaliação da área de influência da foz do rio Paraíba do Sul foi o de caracterizar o sistema bêntico não consolidado quanto às características físico-químicas e biológicas, em dois períodos contrastantes do ano (chuvoso e seco).

Objetivos específicos

- Analisar físico-quimicamente o sedimento da área sob influência da foz do rio Paraíba do Sul e identificar possíveis padrões espaciais e tendências de variações temporais considerando o distanciamento do ponto principal de descarga do rio e o gradiente de profundidade.
- Avaliar os dados quali-quantitativos das comunidades bentônicas encontradas na área sob influência da foz do rio Paraíba do Sul e identificar possíveis padrões espaciais e tendências de variações temporais, considerando o distanciamento do ponto principal de descarga do rio e o gradiente de profundidade.
- Inferir sobre a influência do rio Paraíba do Sul na plataforma continental da Bacia de Campos.

Desenho amostral

Malhas amostral – foz do rio Paraíba do Sul

Para a avaliação da área sob influência da foz do rio Paraíba do Sul, foram realizadas 33 estações de coleta ao longo de uma faixa potencial de penetração da pluma de sedimento fluvial na plataforma continental (Figura 1). A variação desta influência pode ser avaliada nas séries temporais obtidas por imagens de satélite, como o CBERS (Satélite Sino-Brasileiro de Recursos Terrestres) (Figura 2).

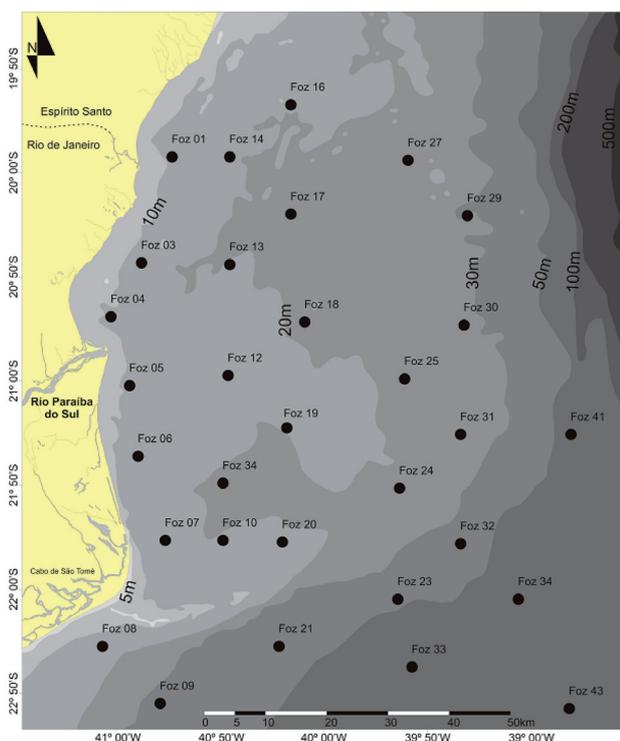


Figura 1 - Malha amostral para avaliação da área sob influência da foz do rio Paraíba do Sul, mostrando as estações amostradas planejadas

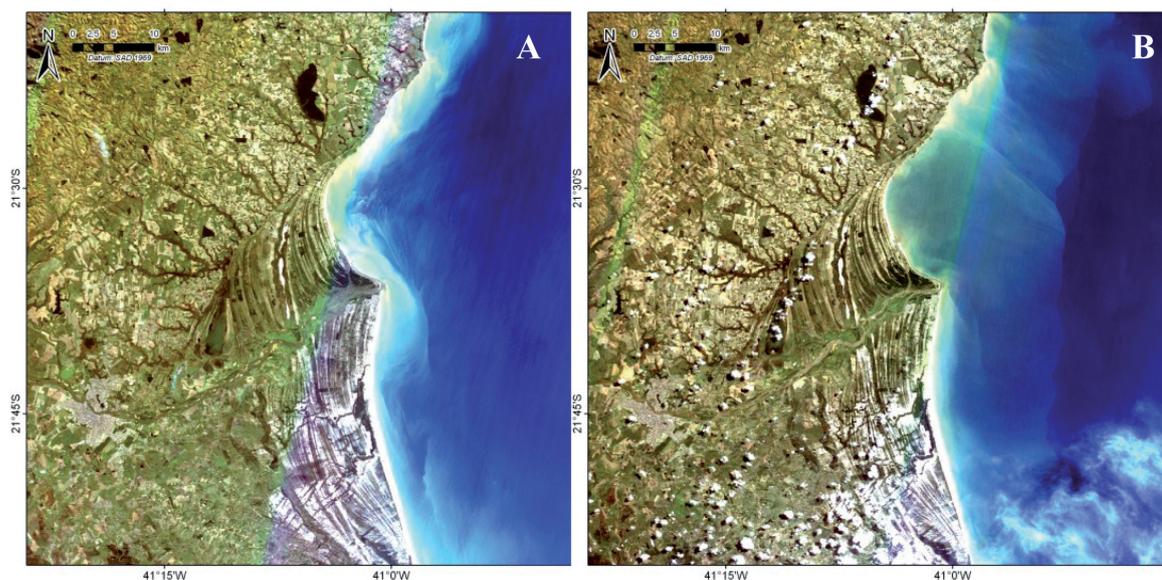


Figura 2 - Imagens da pluma de sedimento do rio Paraíba do Sul obtidas com o satélite CBERS em agosto (A) e outubro (B) de 2005.

Equipamentos de coleta e operação

As amostras de sedimento foram coletadas com um van Veen de dimensões 92 x 80 x 40 cm (Figura 3). Ao contrário dos equipamentos similares, de menor porte, este van Veen: mantém a integridade da superfície do sedimento, possibilita a retirada de amostras por janelas superiores e apresenta fechamento inferior de mandíbulas como os pegadores tipo Eckeman. A utilização da janela superior ampla possibilitou a inserção de gabaritos e a retirada das amostras sem perturbação da camada superficial da coluna de sedimento (Figura 3).



Figura 3 - Amostrador de fundo do tipo van Veen utilizado nas coletas de sedimento da área sob influência da foz do Rio Paraíba do Sul (A) e gabaritos metálicos e plásticos inseridos no sedimento coletado (B), para amostragem e posterior análise de diferentes parâmetros nos estratos de 0-2 cm e 0-10 cm da coluna sedimentar.

De forma complementar foi utilizado um perfilador oceanográfico do tipo CTD (*Conductivity, Temperature and Depth*), para obtenção *in situ* de informações de temperatura, salinidade, condutividade e pressão na coluna e massa d'água próxima ao fundo. Este equipamento foi sempre imediatamente lançado após o término das amostragens em cada estação.

Embarcação

Durante o Projeto Habitats, foram realizadas amostragens em cinco campanhas (grandes períodos que possuem similaridade sazonal) distribuídos em 23 pernadas, denominadas HABs e numeradas sequencialmente (HAB01 a HAB23). As campanhas para as amostragens de sedimento na Foz totalizaram três pernadas (Tabela I).

Tabela I - Campanhas, pernadas, períodos de coleta e embarcações utilizadas nas amostragens de sedimento do Projeto HABITATS:

Campanha	Pernada	Embarcação	Data de coleta
Plataforma Período Chuvoso (PPC) e Foz do rio Paraíba do Sul (PC)	HAB 13	R/V Emma McCall	05/01/2009 a 17/03/2009
Plataforma Período Seco II (PPSII) e Foz do rio Paraíba do Sul (PS)	HAB 16 e 17	R/V Emma McCall	16/06/2009 a 27/07/2009

Na figura 4, é apresentado o R/V Emma McCall utilizado nas pernasadas de amostragens na área sob influência da foz do rio Paraíba do Sul. As características desta embarcação são apresentadas na Tabela III.



Figura 4 - Navio R/V Emma McCall utilizado para amostragem de sedimento na área sob influência da foz do rio Paraíba do Sul.

Tabela III - Características das embarcações utilizadas nas campanhas de sedimento.

Característica	R/V Emma MacCall
Pernadas de sedimento	HAB 05, 06, 09, 11, 13, 16 e 17
Ano de fabricação	2003
Local de fabricação	Cameron, EUA
Comprimento	46,60 metros
Calado	3,66 metros
Limitações operacionais	Beaufort 6
Acomodações	12 tripulantes + 14 cientistas
Regime de trabalho	turno 12h/12h

Metodologia de Campo

Procedimento de coleta

As atividades de amostragem de sedimento são de difícil obtenção, uma vez que os requisitos de aceite da mesma são rigorosos (conforme abaixo descritos). Este tipo de amostragem foi feito, majoritariamente, pelas equipes especializadas vinculadas à embarcação. Entretanto, todos os procedimentos realizados foram supervisionados por um profissional, designado pelo laboratório que recebeu as

amostras. O objetivo dele é realizar a verificação de procedimentos de bordo e o controle de qualidade das etapas de amostragem, retirada e acondicionamento das amostras.

Ao chegar na estação de coleta primeiramente foi delimitado um raio de 150 m de atuação. Dentro deste perímetro os amostradores foram lançados visando a obtenção de 3 (três) réplicas. As amostragens seguiram os critérios de repetição e aceite descritos a seguir:

- Três lançamentos sem nenhuma obtenção de amostra válida – necessidade de deslocamento da estação, respeitando a batimetria previamente definida;
- Nove tentativas de amostragem devem ser feitas, no máximo, para a execução das estações sobre a plataforma continental e foz do rio Paraíba do Sul;
- Foram consideradas adequadas as amostragens que apresentem as seguintes características: total fechamento do equipamento; distribuição homogênea do sedimento em toda a área interna do amostrador e altura mínima da coluna sedimentar (10 cm no van Veen)

Todas as superfícies dos amostradores foram registradas através de fotografia, sendo avaliadas as características gerais do sedimento, tais como: coloração, bio-turbação e presença de megabentos.

A retirada das amostras foi feita de forma padronizada com auxílio de gabaritos ou mini-testemunhos. As amostras destinadas à avaliação de parâmetros físico-químicos corresponderam à camada superficial do sedimento (0-2 cm) e foram as primeiras a serem retiradas do equipamento, seguidas pelas amostras biológicas (0-10cm). Os animais e algas eventualmente encontrados na superfície (epibentos) do sedimento foram coletados, fixados e identificados com o código da estação, réplica. Quando contidos no gabarito destinado à avaliação da biota, foram considerados parte da amostra, quando encontrados fora destes gabaritos foram coletados somente para incremento de inventário biológico.

Parâmetros avaliados

Abaixo serão apresentados os parâmetros estudados e as variações de procedimentos para amostragem, processamento e acondicionamento de amostras a bordo.

Parâmetros avaliados in situ

- Temperatura do sedimento
- Características visuais do sedimento (tipo de fundo, cor do sedimento, textura do sedimento, presença de organismos na superfície e sinais de bioturbação)
- Temperatura e salinidade obtidas com CTD próximas ao fundo oceânico

Parâmetros físico-químicos avaliados no sedimento

- Granulometria
- Carbonatos
- CNPS (carbono orgânico, nitrogênio, fósforo e enxofre)*
- Lipídeos (ácidos graxos, esteróis e n-alcóois)*
- Aminoácidos*
- Carbono Negro*
- Total de hidrocarbonetos (THP)*
- N-alcanos e mistura complexa não resolvida (MCNR)*
- Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)*
- Hopanos e esteranos*
- Isótopos estáveis*
- Lignina
- Sulfetos Voláteis em ácido / Metais simultaneamente extraídos (AVS/SEM)
- Metais
- Pesticidas

Todos os parâmetros químicos foram indicados numa categoria definida como “Orgânicos” (marcados com asterisco acima) foram avaliados a partir de uma mesma amostra. Todos os parâmetros foram coletados em triplicata em cada estação.

Os procedimentos para obtenção, acondicionamento e conservação das amostras seguem descritos na tabela IV.

Tabela IV - Parâmetros amostrados, estrato, recipiente e metodologia de conservação das amostras nas campanhas de sedimento

Parâmetro	Nº testemunhos (10x10cm)	Estrato (cm)	Volume amostrado (cm ³)	Gabarito	Recipiente	Con- servação
Orgânicos	2	0-2	400	plástico	pote metálico	congelado
Sedimentologia	1	0-2	200	plástico	saco plástico	congelado
AVS/SEM	1	0-2	100	plástico	pote plástico	refrigerado
Metais	1	0-2	200	plástico	saco plástico	congelado

Grupos biológicos avaliados no sedimento

- Pigmentos no sedimento
- Bactérias
- Meiofauna
- Macrofauna

Os procedimentos de amostragem e processamento das amostras a bordo estão sumarizados na tabela V. Todas as amostras avaliadas foram coletadas em triplicata para cada estação.

Tabela V - Parâmetros amostrados, estrato, recipiente e metodologia de conservação das amostras nas campanhas de sedimento

Parâmetro	Nº testemunhos (10x10cm)	Estrato (cm)	Volume amostrado (cm ³)	Gabarito	Recipiente	Con- servação
Bactéria / Pigmentos	1 (6 eppendorfs)	0-2	200 200	madeira	eppendorf	nitrogênio líquido
Meiofauna	1	0-10	1000 4000	metal	pote plástico	formol 10% tamponado com bórax
Macrofauna	4	0-10	9000	metal	pote plástico	formol 10% tamponado com bórax

Métodos de Análise – Laboratório – Físico-química do sedimento

Distribuição granulométrica

As amostras de sedimento foram inicialmente descongeladas e preparadas para análise granulométrica seguindo os procedimentos que são descritos abaixo.

A granulometria foi realizada na amostra bruta sem a remoção de carbonatos e matéria orgânica. Cabe ressaltar que este procedimento foi adotado de forma que a distribuição dos grãos representasse a realidade de campo para os organismos que estão em contato com os sedimentos.

As frações acima de 2 mm foram separadas por peneiração em intervalos sucessivos, enquanto as frações menores do que 2 mm foram determinadas através do analisador de partícula por difração a laser (Shimadzu modelo SALD-3101) em várias frações conforme escala Wentworth (Tabela VI) (Suguio, 1973). O amostrador do SALD-3101 possui uma bomba radial de tipo vertical alcançando aproximadamente

5.000cm³ min⁻¹ de taxa de fluxo, sendo capaz de circular as partículas de alta densidade e desiguais desde várias centenas de micro metro até vários milímetros, cobrindo uma faixa de 0,05 a 3000 µm. No equipamento, uma alíquota de amostra úmida é colocada sob agitação em banho com ultrassom por 10 minutos para desagregação das partículas. Após essa etapa, é realizada a determinação da distribuição granulométrica por difração a laser, causada por interação do feixe de laser com as partículas (Blott et al., 2004; McCave et al., 1986).

Tabela VI - Distribuição das frações granulométricas adotada (Wentworth):

Peneiramento - Escala Wentworth	mm	(phi)
Matacão	>265	<-8
Bloco	256 - 64	-8 a -6
Seixo	64 - 4	-6 a -2
Grânulo	4 - 2	-2 a -1
Cascalho	>265 - 2	<-8 a -1
Difração a Laser - Escala Wentworth	mm	(phi)
Areia muito grossa	2 - 1	-1 a 0
Areia grossa	1 - 0,500	0 a 1
Areia média	0,500 - 0,250	1 a 2
Areia fina	0,250 - 0,125	2 a 3
Areia muito fina	0,125 - 0,062	3 a 4
Areia	0,062 - 2,000	-1 a 4
Silte/Argila	0,062 - <0,00049	4 a >11
Silte Grosso	0,062 - 0,031	4 a 5
Silte médio	0,031 - 0,016	5 a 6
Silte fino	0,016 - 0,008	6 a 7
Silte muito fino	0,008 - 0,004	7 a 8
Silte	0,062 - 0,004	4 - 8
Argila	0,004 <0,00049	8 a >11

Para controle analítico da precisão foi medido a variação analítica entre triplicatas a cada 20 amostras com resultados de coeficiente de variação aceitáveis inferior a 10%. A exatidão foi determinada através de três amostras certificadas fornecidas pelo fabricante do equipamento com faixa de tamanho de partículas diferenciadas (JISS 11, Lycopodium e glass beads – Tabela VII). O limite de detecção do método foi de 0,1%.

Tabela VII - Materiais de referência para granulômetro SALD 3101

Nome	75% diâmetro (μm)	50% diâmetro (μm)	25% diâmetro (μm)
JISS 11	4,179 \pm 0,99	2,168 \pm 0,41	0,9490 \pm 0,27
Licopodium	34,09 \pm 1,74	31,579 \pm 1,56	28,824 \pm 1,41
Glassbeads	1490 \pm 94	1355 \pm 90	1221 \pm 84

A distribuição granulométrica foi compilada no programa SYSGRAN – versão 3.0 gerando os seguintes parâmetros: média, mediana, desvio padrão, assimetria, curtose, curtose normalizada, classificação Wentworth, grau de seleção e classificação de curtose.

Os parâmetros estatísticos das distribuições granulométricas foram calculados a partir dos diâmetros granulométricos expressos em phi, média, mediana, desvio-padrão, assimetria, curtose, através das Equações 5 a 10 propostas por Folk & Ward (1957):

$$\text{Mediana: } Md = \Phi_{50} \quad (5)$$

$$\text{Média: } Mz = (\Phi_{16} + \Phi_{50} + \Phi_{84})/3 \quad (6)$$

$$\text{Desvio - Padrão Gráfico: } \delta_1 = (\Phi_{84} - \Phi_{16})/4 + (\Phi_{95} - \Phi_5)/6,6 \quad (7)$$

$$\text{Assimetria Gráfica: } Sk_i = ((\Phi_{16} + \Phi_{84} - 2\Phi_{50})/2(\Phi_{84} - \Phi_{16})) + ((\Phi_5 + \Phi_{95} - 2\Phi_{50})/2(\Phi_{95} - \Phi_5)) \quad (8)$$

$$\text{Curtose Gráfica: } K_G = \Phi_{95} - \Phi_5 / 2,44(\Phi_{75} - \Phi_{25}) \quad (9)$$

$$\text{Curtose Gráfica normalizada: } K'_G = K_G / (1 + K_G) \quad (10)$$

Os intervalos utilizados para a classificação por uma medida de tendência central, média ou mediana foram definidos por Wentworth (1922) conforme Suguio, 1973. Com relação ao desvio-padrão, os valores são: muito bem selecionado < 0,35; bem selecionado de 0,35 a 0,50; moderadamente selecionado de 0,50 a 1,00; pobremente selecionado de 1,00 a 2,00; muito pobremente selecionado de 2,00 a 4,00; extremamente mal selecionado > 4,00. A assimetria gráfica é distribuída da seguinte forma: assimetria muito negativa de -1,0 a -0,3; assimetria negativa de -0,3 a -0,1; simétrica de -0,1 a 0,1; assimetria positiva 0,1 a 0,3; assimetria muito positiva de 0,3 a 1,0. Em relação curtose gráfica, a tabela VIII apresenta os intervalos para a classificação.

Tabela VIII - Classificação da curtose gráfica.

Curtose gráfica	Curtose	Curtose Normalizada
Muito platicúrtico	<0,67	<0,40
Platicúrtico	0,67 a 0,90	0,40 a 0,47
Mesocúrtico	0,90 a 1,11	0,47 a 0,53
Leptocúrtico	1,11 a 1,50	0,53 a 0,60
Muito Leptocúrtico	1,50 a 3,00	0,60 a 0,75
Extremamente Leptocúrtico	>3,00	> 0,75

Carbonato Total

O carbonato total foi determinado por diferença de peso, após tratamento das amostras de sedimento com HCl 1,0 M (1 g : 20 mL) à temperatura ambiente. Em geral este procedimento é repetido, principalmente nas amostras ricas em carbonato como no caso das amostras da Bacia de Campos. O conteúdo de carbonato foi calculado pela diferença entre o peso inicial e final da amostra após o tratamento descrito acima (Leventhal & Taylor, 1990). A balança analítica utilizada tem precisão de $\pm 0,0001$ g. Os valores finais foram expressos em percentual (%) e a precisão obtida com três repetições, realizadas a cada 20 amostras. A variação entre as réplicas foi inferior a 10% e o limite de detecção igual a 0,1 %.

Determinação de metais totais em sedimentos

A determinação de Al (396,152 nm), Fe (259,940 nm), Ba (233,527 nm), Cd (214,438 nm), Cr (267,716 nm), Cu (327,395 nm), Mn (257,610 nm), Ni (231,604 nm), Pb (220,352 nm), V (311,071 nm), Zn (213,856 nm), S (181,972nm) e P (214,914nm) foi realizada no sedimento homogeneizado (<2,0mm). Cerca de 0,5 g de sedimento seco foram colocados em uma bomba de teflon em forno micro-ondas com tubo fechado (CEM modelo X-PRESS) e adicionados 9 mL de HNO₃, 4 mL de HF e 2 mL de HCl as quais foram aquecidos a 180°C com tempo de rampa de 10 minutos e depois mantidos por 20 minutos nessa temperatura. Após o que, foram adicionados 25 mL de solução de ácido bórico 4% (m/v) com o objetivo de complexação do possível resíduo de HF. Em seguida, o extrato final também foi reaquecido a 180°C com tempo de rampa de 10 minutos e depois mantido por 20 minutos nessa temperatura. Após resfriamento, os extratos foram filtrados e analisados por ICP-OES Varian modelo 720 ES, baseado no método EPA 3052 (1996). Os testes sobre a exatidão utilizando-se o padrão certificado marinho NIST 2702 apresentaram os seguintes resultados: Al (93%); Fe (91%) Ba (97%); Cd (91%); Cr (92%); Cu (100%); Mn (90%); Ni (96%); Pb (93%); V (103%) e Zn (94%), S (95%) e P (90%).

Os elementos Hg (253,652 nm) e As (188,979 nm) foram determinados a partir de uma subalíquota de 0,5 g de sedimento seco (<2,0 mm e triturado em moinho de bolas), através da adição de 8 mL de água régia (3 HCL: 1 HNO₃). Os extratos foram levados ao micro-ondas, modelo Mars Xpress (CEM), por 25 minutos (10 min -Ramp e 15 min -Hold) a temperatura de 95 °C e potência de 1600 w, adaptado de Santos et al., 2005 (Tabela VIII). Após o resfriamento (30 min) o extrato final foi filtrado em papel de filtro Whatman 40 e aferido até 50 ml com água ultrapura em balão volumétrico. A determinação do Hg-Total foi realizada pelo Analisador de Hg, Quick Trace M-7500 da CETAC-VARIAN, enquanto que o As, foi determinado utilizando-se o ICP-AES (Varian-Liberty Series II) com acessório gerador de hidretos VGA 77. Testes de exatidão com padrão certificado marinho NIST 2702 foram realizados e revelaram recuperação de 91% para o Hg e 95% para o As (Tabela IX). As precisões para todos os elementos foram obtidas com três repetições, realizadas a cada 20 amostras. A variação entre as réplicas foi inferior a 10%. Todos os reagentes utilizados tem grau analítico P.A., sendo os utilizados para Hg específicos para esse fim com baixo teor desse elemento. Não foram observadas contaminações nos brancos analíticos.

Tabela IX - Dados de calibração e limite de detecção dos equipamentos ICP-OES 720 ES, do Quick Trace M-7500 e do ICP-OES Liberty series II com VGA 77.

Elemento	Padrão 1 (µg.mL ⁻¹)	Padrão 2 (µg.mL ⁻¹)	Padrão 3 (µg.mL ⁻¹)	Padrão 4 (µg.mL ⁻¹)	Padrão 5 (µg.mL ⁻¹)	R	Coef. angular	Coef. linear	LD (µg.g ⁻¹)
Al (396,152nm)	5	10	20	30	40	0,9999	28483	-1861	0,8
Ba (233,527nm)	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	0,9998	369,3	-15	0,1
Cd (214,438nm)	0,02	0,05	0,1	0,25	0,50	0,9999	84035	-549	0,2
Cr (267,716nm)	0,02	0,05	0,1	0,25	0,50	0,9998	640,9	-6	0,6
Cu (327,395nm)	0,02	0,05	0,1	0,25	0,50	0,9999	1213	12	0,8
Fe (259,940nm)	5	10	20	30	40	0,9999	933,7	-27	0,8
Mn (257,610nm)	1,0	2,5	5,0	10	15	0,9999	4270	318	0,3
Ni (231,604nm)	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	0,9998	98,6	2	0,5
Pb (220,353nm)	0,02	0,05	0,1	0,25	0,50	0,9999	4491	46	0,8
V (311,071nm)	0,10	0,25	0,5	1,0	2,0	0,9999	1068	17	0,5
Zn (213,856nm)	0,10	0,25	0,5	1,0	2,0	0,9998	70506	597	0,3
S (181,972nm)	1	2,5	5	10	15	0,9997	237,6	64,7	7,6
P (214,914nm)	1	2,5	5	10	15	0,9997	193,7	17,3	2,0
Hg (253,650nm)	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	0,9998	16430	36	1,0
As (188,979nm)	5	10	20	30	40	0,9997	43,2	18,8	40

Sulfetos voláteis (AVS) e metais simultaneamente extraídos (SEM)

O método empregado foi baseado no procedimento EPA-821-R-91-100, adaptado por Mozeto e outros (2006). Fotografias do sistema montado para permitir a extração de até seis amostras, simultaneamente, são mostradas na figura 5. O sistema possuía uma sétima saída de gás nitrogênio, que era empregada para a retirada de ar do HCl 6 mol L⁻¹, empregado na fase de extração dos sulfetos voláteis.



Figura 5 - Detalhe do sistema montado para extração ácida dos sulfetos voláteis em amostras de sedimento.

Antes da adição das amostras, adicionava-se 100 mL de água ultrapura, nos balões onde eram realizadas as extrações, e 80 mL de NaOH 0,5 mol L⁻¹ nos frascos lavadores de gás (Figura 5), onde o H₂S gerado era absorvido. Empregavam-se dois frascos lavadores de gás em série. Para cálculo do rendimento químico (RQ) obtido na fase de extração, utilizou-se a Equação a seguir:

$$RQ = \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right) \cdot 100\%$$

Onde:

C₁ = concentração de sulfeto no primeiro frasco lavador, mg L⁻¹

C₂ = concentração de sulfeto no segundo frasco lavador, mg L⁻¹

Antes da análise das primeiras amostras, o sistema foi testado com uma solução padrão de Na₂S, 0,10 mol L⁻¹, e o rendimento químico obtido foi >99%.

Após o borbulhamento com N₂ por 30 minutos, cerca de 10 gramas das amostras eram adicionadas aos balões, sendo a massa exata de cada amostra determinada

por diferença. Era então ligada a agitação magnética, o borbulhamento era reiniciado e mantido por mais 10 minutos. Terminada esta fase, interrompia-se o borbulhamento e 20 mL de HCl 6 mol L⁻¹ (previamente degaseificados) eram adicionados aos balões, os quais eram, rapidamente, fechados novamente.

Passada a fase inicial de reação do HCl com o sedimento, era reiniciada o borbulhamento com N₂, que prosseguia por mais uma hora com agitação magnética. Finda a fase de extração dos sulfetos voláteis, parte da solução dos frascos lavadores era transferida para tubos Falcon de 50 mL e levados para imediata determinação de sulfeto. Os extratos ácidos eram centrifugados e parte transferida para, também, tubos Falcon de 50 mL para posterior determinação dos metais extraíveis (Ni, Cu, Cd, Zn e Pb).

A determinação da concentração de sulfeto foi realizada em ambas as soluções absorvedoras, de modo a possibilitar a determinação do rendimento químico para cada amostra. Utilizaram-se kits *Spectroquant Merck* 11479 para a determinação espectrofotométrica de sulfeto com espectrofotômetro NOVA 60^a *Merck*. Optou-se pelo emprego destes kits por se tratarem de métodos previamente validados. Segundo os dados do fabricante, para cubetas de 5 cm de caminho ótico, como as empregadas, o limite de detecção (0,01 unidades de absorbância) equivale a 0,002 mg L⁻¹, o limite de quantificação corresponde a 0,02 mg L⁻¹, e o coeficiente de variação, obtido com uma solução padrão de sulfeto de 0,75 mg L⁻¹, é de 1,7%. Para uma massa de amostra de 10 gramas de sedimento e um volume de 80 ml de solução absorvedora, o limite de quantificação corresponde a 0,005 μmol g⁻¹ em termos de AVS.

A determinação de metais no extrato ácido foi realizada por espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP MS), modelo ELAN 6000, da Perkin-Elmer segundo o método descrito por Godoy et al. (2004) e Gomes et al. (2009), onde a fração SEM é composta segundo a Equação a seguir. Antes de serem medidas, as amostras foram diluídas 1:100 e adicionadas In e Tl como padrões internos. As incertezas associadas à determinação de Ni, Cu, Cd, Zn e Pb nos extratos ácidos foram inferiores a 1% e o limite de quantificação no extrato diluído, em mg kg⁻¹, corresponderam a 0,087, 0,52, 0,021, 0,52 e 0,045 para cada elemento, respectivamente.

$$SEM = \left(\frac{Ni}{59,7} + \frac{Cu}{63,5} + \frac{Zn}{65,4} + \frac{Cd}{112,4} + \frac{Pb}{207,2} \right)$$

Onde,

SEM, μmol g⁻¹

Ni, Cu, Zn, Cd e Pb = concentração elementar calculada para a amostra original, μg g⁻¹

Compostos Orgânicos no Sedimento

As amostras de sedimento foram coletadas e mantidas em freezer até o início do processamento.

Na campanha do período seco foram coletadas 3 réplicas em cada estação para determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, alifáticos, TPH e AVS/SEM.

No laboratório, as amostras foram liofilizadas, maceradas (redução do tamanho do grão a $<0,63\mu\text{m}$), homogeneizadas e distribuídas para a análise de COT pela equipe da UENF. Das 3 réplicas foi gerada 1 amostra composta para as análises de hopanos, esteranos, isótopos, carbono negro e aminoácidos, que também foi utilizada para a análise de lipídeos, carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) pela equipe da UERJ.

Para a campanha do período chuvoso todas as análises foram realizadas em amostras compostas, preparadas como as do período seco.

Análise Elementar em sedimento

A determinação dos teores de carbono e nitrogênio nos sedimentos foi realizada no Analisador Elementar CHNS/O Perkin Elmer (2.400 Series II). A composição elementar da matéria orgânica foi determinada na amostra bruta (C total, N total) utilizando-se cápsulas de estanho, enquanto que na amostra descarbonatada (C orgânico) o recipiente utilizado foi de prata. A massa de material utilizada para as determinações analíticas foi de aproximadamente 10 mg. Para C orgânico, efetuou-se a descarbonatação, através da adição de HCl $1,0\text{ mol L}^{-1}$ diretamente nas amostras dentro dos recipientes de análises. Este procedimento foi repetido por duas vezes sendo as amostras secas em estufa a 60°C por 12 h. Os valores foram expressos em percentual (%), sendo a precisão obtida com três repetições, realizadas a cada 20 amostras. A variação entre as réplicas foi inferior a 10%. Os testes de exatidão para C total e C orgânico realizados com padrão certificado marinho (NIST 2702) apresentaram recuperações acima de 95%. Os limites de detecção para C e N foram 0,05%, 0,04%, respectivamente.

Determinação da Composição Elementar da Matéria Orgânica – Carbono Orgânico (Corg) e Nitrogênio Total (NT)

A metodologia utilizada para determinação de carbono orgânico e nitrogênio nas amostras de sedimento compostas (total de 279) foi adaptada de Verardo et al. (1990). Utilizou-se o método de combustão a seco em Analisador Elementar CHNS (CE Ins-

truments® modelo EA 1110). O princípio de funcionamento é baseado na queima catalisada da amostra a alta temperatura (1000°C) ao longo de um tubo reator de quartzo preenchido com fios de cobre e óxido de cromo granular.

As amostras de sedimento liofilizadas foram maceradas em grau e pistilo de ágata para redução da granulometria (até pó) e homogeneização. As amostras foram descarboxatadas para eliminação do carbono inorgânico (carbonato de cálcio) – metodologia adaptada de Hedges e Stern (1984): aproximadamente 0,5 g de amostra foram pesadas em tubo Sarstedt de peso conhecido; um volume mínimo de 7,5 mL da solução aquosa de HCl 0,1 mol L⁻¹ (até obtenção de pH 2) foi adicionado ao tubo e este foi levado à mesa agitadora (150 rpm por 20 h) para completar a reação; a amostra foi centrifugada (2 000 rpm por 5 min) para garantir a retirada do ácido e a lavagem do sedimento com água purificada sem que houvesse perda de massa (processo repetido por três vezes). Após a descarboxatação as amostras foram secas em estufa a 60 °C até atingirem peso constante para o cálculo do teor de carbonato de cada amostra.

As amostras foram maceradas novamente e mantidas a 105 °C por um período mínimo de 12 horas para retirar toda umidade residual. Alíquotas de aproximadamente 5 mg foram pesadas dentro de cápsulas de estanho, fechadas e inseridas no analisador elementar.

As concentrações de Corg e NT foram obtidas a partir de uma curva de calibração do padrão de acetanilida (C₆H₅NH(COCH₃)).

Os resultados das análises foram corrigidos para o teor de carbonato de cada amostra e expressos em mg g⁻¹ de sedimento seco.

A acurácia do procedimento analítico instrumental foi calculada com base nas determinações do padrão acetanilida e do material de referência certificado para carbono total (CT) e nitrogênio total (NT) – PACS2, analisados como amostras desconhecidas, ao longo das análises das amostras (um material alternado ao outro a cada dez determinações). No caso dos resultados encontrados para cada elemento do padrão acetanilida estarem fora da faixa satisfatória de 10% dos valores certificados (71,09% de C e 10,36% de N), ou de estarem fora dos desvios determinados para o PACS-2 (3,120 ± 0,232% de CT, e 0,288 ± 0,011% de NT), a análise era interrompida e uma nova coluna era montada. A cada cinco determinações, amostras em duplicata foram analisadas. As análises das duplicatas foram repetidas no caso do coeficiente de variação ser maior que 20% entre os resultados.

Para cálculo do limite de detecção (LD) do equipamento foram pesadas e analisadas massas decrescentes até o mínimo valor detectável, aproximadamente 0,02 mg do padrão Cistina ($C_6H_{12}N_2O_4S_2$) – nesta massa $n = 7$. O valor do LD foi calculado como três vezes o valor do desvio padrão de n dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração, cujo resultado (em mg) foi multiplicado pelo valor certificado da cistina (em %), para C e N. Os valores do LD encontrados em percentual de massa foram de 0,06% para C e de 0,01% para N.

As cápsulas vazias de estanho foram previamente testadas e não foram encontrados traços de C ou N.

Contaminantes orgânicos no sedimento

hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Alifáticos

A extração dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos (HPAs) nos sedimentos baseia-se no método EPA 3540C. Aproximadamente 10 g de sedimento seco, foram adicionados os padrões subrogados ($d-C_{16}$, e $d-C_{30}$ para os hidrocarbonetos alifáticos e p -terfenil- d_{14} para os HPAs), os quais serviram para verificar a eficiência de todo o processo analítico. Em seguida, foi feita a extração em Soxhlet por 24 horas, com 200 mL de diclorometano. O volume do extrato foi reduzido em evaporador rotatório e sob fluxo suave de N_2 , trocando-se o solvente para n -hexano antes da fase de fracionamento.

Todo o fracionamento, identificação e quantificação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos seguem o mesmo procedimento já descrito para amostra de água.

Marcadores Moleculares (Hopanos e Esteranos)

Para a análise dos marcadores hopanos e esteranos, a extração nos sedimentos foi baseada no método EPA 3540C, onde foram extraídos cerca de 10g de sedimento seco. Para o controle da recuperação de todo o procedimento analítico para a determinação de hidrocarbonetos alifáticos, utiliza-se padrões deuterados $d-C_{16}$, e $d-C_{30}$ como subrogados, que foram adicionados às amostras, no início do processamento.

A extração dos marcadores das amostras de sedimento foi realizada em Soxhlet por 24 horas com 200 mL de diclorometano. O volume do extrato foi reduzido em evaporador rotatório, efetuando-se a troca de solvente para n -hexano, antes do fracionamento por cromatografia líquida.

O extrato já concentrado (próximo a 1 mL) foi fracionado em uma coluna de vidro com 1,3 cm de diâmetro contendo 7 g de alumina desativada 2% e 10 g de sílica desativada 5%. A fração de hidrocarbonetos saturados (F1) que contém os hopanos e esteranos, foi eluída com hexano, concentrada em evaporador rotatório e avolumada e analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM). Para a determinação dos hopanos e esteranos utilizando-se o pregnano d4 como padrão interno.

As análises foram realizadas em um equipamento tipo “quadropolar”, marca Thermo Finnigan, modelo DSQ, acoplado com um cromatógrafo Trace 2000, com coluna J&W DB5ms, de 30 m, 0,25 mm e filme de 0,25 μm . As análises foram realizadas em monitoramento seletivo de íons, e as condições analíticas estão discriminadas na tabela X.

Tabela X - Condições cromatográficas para determinação de hopanos e esteranos.

Equipamento	EM - Finnigan modelo DSQ GC – Finnigan modelo TraceGC
Coluna	J&W DB5ms (30 m, 0,25 mm de di e 0,25 μm de filme)
Programa de temperatura	50 °C durante 5 min 50 °C min^{-1} até 80 °C 6 °C min^{-1} de 80 °C a 280 °C 280 °C durante 25 min
Gás de arraste	hélio 1,2 mL min^{-1}
Volume de Injeção	2 μL

O equipamento foi calibrado com soluções de diferentes concentrações dos padrões 17 α (H) β 21R(H)C30 hopano, $\alpha\alpha\alpha$ 20S colestano (Chiron) em hexano e, utilizando-se a fração de hidrocarbonetos saturados de um óleo iraniano leve, como padrão, para determinar o tempo de retenção e o espectro de massas dos principais homólogos da série matura dos hopanos, dos diterpanos tricíclicos e tetracíclicos e dos esteranos. Os diterpanos e os hopanos, total de 32 compostos, foram todos determinados utilizando-se o mesmo fator de resposta do 17 α (H) β 21R(H)C30 hopano, enquanto os esteranos, 14 compostos, foram determinados pelo fator de resposta do $\alpha\alpha\alpha$ 20S colestano.

Carbono Negro

Os teores de carbono negro (BC) foram determinados pela metodologia CTO-375, adaptado de Gustafsson et al. (1997), que consiste no tratamento de cerca de 10 mg de sedimento (pré-tratado com HCl 6 mol L^{-1} para eliminação do carbono orgânico) a 375 °C \pm 1 °C em forno cromatográfico com constante fluxo de ar. As condições utilizadas durante o processo de oxidação envolveram a seguinte programação de temperatura:

aquecimento de 50 °C a 300 °C, com taxa de 10 °C min⁻¹; aquecimento de 300 °C a 375 °C com taxa de 1 °C min⁻¹; isoterma a 375 °C por 24 horas. Após o tratamento térmico, os teores de BC foram determinados em um analisador elementar Thermo Scientific, modelo Flash 2000, seguindo a metodologia de Hedges e Stern (1984). O controle analítico foi realizado pela determinação de BC em sedimento de referência NIST 1941b em cada batelada de análises realizadas, tendo sido observada uma recuperação média de 90% (n = 12; dp = 6,8%).

Isótopos

Para a determinação dos isótopos estáveis de C e N (razão isotópica ¹³C/¹²C e ¹⁵N/¹⁴N) foram pesados cerca de 5 mg de sedimento seco em cápsulas de prata pré-descontaminadas por combustão a 450 °C por 4 horas. Para remoção do carbono inorgânico, o sedimento é acidificado com HCl 1 mol L⁻¹, reagindo por uma noite (Kennedy et al, 2005). Quando a concentração de nitrogênio da amostra é muito baixa, a etapa de acidificação não é aconselhada devido ao risco de interferência provocando elevação dos resultados dos isótopos de nitrogênio. Desta forma, a razão isotópica do nitrogênio é realizada em uma corrida separada. As razões isotópicas foram determinadas em espectrômetro de massa isotópica Thermo Scientific Delta Plus acoplado a analisador elementar onde é feita a combustão. Os compostos orgânicos, queimados na presença de oxigênio ultrapuro e de catalisador, são transformados em CO₂ e N₂ e H₂O. A água é retirada por uma coluna contendo perclorato de magnésio anidro, e o CO₂ e N₂ são separados por cromatografia gasosa em uma coluna de peneira molecular. Os gases separados são então introduzidos em um espectrômetro de massas dedicado que determina a razão isotópica ¹³C/¹²C e ¹⁵N/¹⁴N. Os resultados são obtidos inicialmente relativos a padrões secundários de trabalho para depois serem expressos em relação ao carbonato da formação Pee Dee (Belemnite) para δ ¹³C e em relação ao N₂ atmosférico para δ ¹⁵N. A precisão da análise é de 0,1‰.

Aminoácidos

Os aminoácidos (AA) determinados neste trabalho foram: ácido aspártico (ASP); serina (SER); ácido glutâmico (GLU); glicina (GLY); histidina (HIS); arginina (ARG); treonina (THR); alanina (ALA); prolina (PRO); cistina (CYS); tirosina (TYR); valina (VAL); metionina (MET); lisina (LYS); isoleucina (ILE); leucina (LEU) e fenilalanina (PHE). A determinação dos AA foi realizada por cromatografia líquida de

alta eficiência com detecção por fluorescência (HPLC UV/F) seguindo metodologia AccQ Tag, da Waters (1993).

Toda a vidraria utilizada no processo foi previamente lavada com detergente (Detertec), rinsada com água desmineralizada, seca em estufa e descontaminada em mufla a 450 °C ou com solvente acetona e/ou diclorometano grau HPLC, ambos da marca Mallinckrodt.

Foram adicionados 1 mL de ácido clorídrico concentrado e alguns cristais de fenol à aproximadamente 5 mg de sedimento seco em frascos de 5 mL. Os frascos foram fechados em atmosfera de nitrogênio para o processo de hidrólise ácida. O processo de hidrólise foi realizado por 24 h, em banho de areia, a uma temperatura de 112-116 °C. Após a hidrólise, as amostras foram resfriadas, e em seguida uma alíquota de 100 µL foi transferida para frasco de 500 µL e seca sob fluxo de N₂. O concentrado de aminoácidos assim obtidos foi então solubilizado com 20 µL de HCl 20 mmol L⁻¹ (agitado em Vortex por alguns segundos), em seguida, diluído com 60 µL da solução tampão de borato (AccQ-Fluor Borato Buffer), seguido de agitação em Vortex por mais alguns segundos e derivatizado com 20 µL da solução de 6-aminoquinolil-N-hidroxisuccinimidil carbamato (AccQ-Fluor Reagent) sob agitação em Vortex por aproximadamente 1 min. Aguardaram-se aproximadamente 2 min até que a reação de derivatização fosse finalizada. Em seguida, aqueceu-se o frasco a uma temperatura de 55 °C por 10 min.

Os aminoácidos derivatizados foram então determinados por HPLC/UVF com padronização externa, em fase reversa (C18). A detecção dos AA foi realizada utilizando-se excitação a 250 nm e emissão a 395 nm. A coluna utilizada foi Waters, modelo “AccQ-Tag Amino Acid Analysis Column”, e os eluentes utilizados foram acetonitrila grau HPLC e solução tampão “Waters AccQ-Tag Eluent A”. As análises foram realizadas em gradiente conforme as informações da tabela X. Os limites de detecção variaram de 0,3 a 1,2 ng mg⁻¹ e os de quantificação de 0,6 a 2,4 ng mg⁻¹, para a glicina e fenilalanina, respectivamente (Tabela XI).

Tabela XI - Condições instrumentais (HPLC/UVF) para determinação de aminoácidos.

Tempo (min)	Vazão (ml min ⁻¹)	% Solvente A	% Solvente B
0	1,0	100	0,0
0,5	1,0	98	2
15	1,0	93	7
19	1,0	90	10
32	1,0	67	33
33	1,0	67	33
34	1,0	0	100
37	1,0	0	100
38	1,0	100	0
64	1,0	100	0
65	1,0	0,0	100
100	0,0	0,0	100

Solvente A-tampão Waters AccQ Tag

Solvente B – 60% acetonitrila em água.

Lipídios

Neste estudo foram avaliadas três classes de lipídios: n-alcoois (17 compostos quantificados) esteróis (17 compostos quantificados) e ácidos graxos (38 compostos quantificados).

Para a determinação dos lipídios, foram analisadas um total de 279 amostras de sedimento superficial (0-2 cm), sendo 201 amostras nos transectos, 14 nos cânions e 64 na foz do Rio Paraíba do Sul, compostas em uma única amostra a partir da triplicata de lançamentos na mesma estação.

O processo analítico foi desenvolvido no Laboratório de Geoquímica Orgânica Marinha (LaGOM) / Faculdade de Oceanografia da UERJ e seguiu metodologia adaptada de trabalhos da literatura (p.ex., Readman et al., 1986; Readman et al., 1989; Canuel; Martens, 1993; Yunker et al., 1995; Carreira et al., 2002; Wakeham et al., 2002; Wakeham e Canuel, 2006).

Toda a vidraria utilizada foi descontaminada por lavagem com solução de detergente (Extran neutro 5%), água da torneira, água purificada do tipo 1 e aquecida a 450°C por 5h. A vidraria volumétrica, ao invés do aquecimento, foi tratada com solvente (diclorometano e n-hexano). Outros materiais em contato com a amostra (pinças, espátulas, lâ de vidro, papel alumínio), assim como outros compostos ou soluções utilizados (sílica-gel, sulfato de sódio, KOH em metanol) foram, também, descontaminados com solventes ou aquecidos a 450°C por 5h.

Os lipídios foram extraídos de aproximadamente 5 g de sedimento seco (precisão $\pm 0,1$ mg) por refluxo em aparelho Soxhlet, usando mistura de solventes (diclorometano:metanol, 9:1) (Readman et al., 1986). Antes da extração, foram adicionadas quantidades conhecidas (2500 ng ou 5000 ng) dos seguintes padrões, como controle de qualidade analítico: eicosanol (19OH) para os n-alcoois; androstanol (androstan-3 β -ol) para os esteróis; e 19:0 (ácido eicosanóico) e 21:0 (ácido heneicosanóico) para os ácidos graxos. O extrato bruto passou por uma etapa de saponificação, realizada pela adição de solução de KOH 3 mol L⁻¹ em metanol aquoso (20%) e aquecimento a 85 °C por 2 h, em atmosfera saturada de N₂. No final da reação, realizou-se três novas extrações com n-hexano e água purificada e a fase superior (fração neutra) foi recuperada a cada extração, sendo chamada de fração sap-N. O extrato residual foi acidificado com HCl 3 mol L⁻¹ (até pH < 2) e extraído três vezes com n-hexano para recuperação da fase inferior (fração ácida), sendo chamada de sap-A. As duas frações (sap-N e sap-A) foram tratadas com sulfato de sódio anidro descontaminado, por aproximadamente 12h, para remoção de traços de água.

A fração sap-N foi ainda submetida à separação das classes de compostos por cromatografia em coluna. Foi usada uma coluna de vidro, preenchida com 5 g de sílica-gel descontaminada e 1 g de sulfato de sódio. Os esteróis e n-alcoois foram isolados pela eluição de 30 mL de diclorometano:metanol (4:1, v:v). A fração sap-A foi analisada sem purificação adicional.

Antes da análise instrumental, os esteróis e n-alcoois da fração sap-N foram derivados para éteres utilizando BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) e aquecimento (60 °C por 1 h). O excesso de reagente foi evaporado, o volume acertado para 1 mL e adicionados 2500 ou 5000 ng de colestano, como padrão interno de quantificação. Os ácidos graxos da fração sap-A foram trimetilados com solução 3% de trifluoreto de boro em metanol (BF₃-metanol) e aquecidos (85°C por 1 h) em atmosfera inerte (N₂). Os ácidos metilados foram recuperados com n-hexano, avolumados a 1 mL e adicionados 2500 ou 5000 ng de tetracosanodeuterado, como padrão interno de quantificação.

As determinações quali-quantitativas foram feitas por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) para os esteróis e n-alcoois (fração sap-N); e por cromatografia em fase gasosa acoplada a detector de ionização por chama (CG/DIC) para os ácidos graxos (fração sap-A). As condições analíticas para os dois equipamentos são apresentadas nas tabelas XII e XIII.

Tabela XII - Condições instrumentais (CG/EM) para determinação de n-alcoois e esteróis.

Equipamento	ThermoFinnigan, modelo Focus/DSQ, com injetor AS3000
Condições do cromatógrafo	
Coluna	VF-5MS (30 m, 0,25 mm de di e 0,25 µm de filme)
Programa de temperatura	60°C/1,0 min; 20 °C/min até 220 °C; 2,0 °C/min até 280 °C e 10 °C/min até 300 °C Isoterma de 10 min. Tempo total = 51 min.
Injeção	<i>splitless</i> ; 250 °C.
Gás de arraste	He _(UP) (1,4 mL.min ⁻¹)
Volume de Injeção	1 µL
Condições do detector	
- linha de transferência	280 °C
- fonte de íons	200 °C
- modo de operação	<i>fullscan</i> (50-650 amu); impacto eletrônico (70 eV)
- multiplicadora	1286 V
- taxa de aquisição	0,8170 scan/seg; 500,0 amu/seg; tempo scan: 1,22 seg

Tabela XIII - Condições instrumentais (CG-DIC) para determinação de ácidos graxos.

Equipamento	HP modelo 6890, com injetor automático
Condições do cromatógrafo	
Coluna	VF-5MS (30 m, 0,25 mm de di e 0,25 µm de filme)
Programa de temperatura	60 °C/1,0min; 30 °C/min até 110 °C; 3,0 °C/min até 250 °C e 10 °C/min até 300 °C Isoterma de 5 min. Tempo total = 64,33 min
Injeção	<i>splitless</i> ; 250 °C; pressão 20 psi/2min
Gás de arraste	He _(UP) (1,4 mL min ⁻¹)
Volume de Injeção	1 µL
Condições do detector	
Gases (Make-up / Detector):	N _{2(zero)} : 33 mL min ⁻¹ / Ar sintético _(zero) : 360 mL min ⁻¹ e H _{2(zero)} : 33 mL min ⁻¹
Temperatura detector:	300 °C

A identificação dos n-alcoois e esteróis foi feita por comparação dos tempos de retenção e espectros de massa característicos de padrões autênticos. Para os compostos cujo padrão inexistente, foi considerada a resposta instrumental do composto com estrutura química semelhante, chamada de composto base (Tabelas XIV e XV).

A quantificação dos compostos no CG/EM foi baseada na razão da área de íons específicos (*m/z* 129 para esteróis insaturados, *m/z* 215 para esteróis saturados e *m/z* 103 para n-alcoois) para o padrão interno colestano (*m/z* 217), e utilizando uma curva

de calibração, entre 100 ng.mL⁻¹ e 5000 ng.mL⁻¹, contendo 9 esteróis – colest-5-en-3β-ol (colesterol), 5α-colestan-3β-ol (colestanol), 24-metilcolest-5-en-3β-ol (campesterol), 24-etilcolest-5,22-dien-3β-ol (estigmasterol) e 24-etilcolest-5-en-3β-ol (sitosterol) – e 2 n-alcoois – C₁₈OH (octadecanol) e C₁₉OH (eicosanol).

A identificação dos ácidos graxos individuais (saturados, insaturados e ramificados) foi feita por comparação dos tempos de retenção de mistura de padrões (C37FAME Supelco®). A confirmação da identificação e a verificação de co-eluições foi feita pela injeção da mistura C37FAME e de algumas amostras no CG/EM. Na quantificação dos ácidos graxos, foram construídas curvas de calibração com os padrões da mistura C37FAME, na faixa de concentrações de 40 ng mL⁻¹ a 8000 ng mL⁻¹.

Tabela XIV - Nomenclatura, abreviações, compostos base, tempos de retenção no CG-EM e principais íons dos 17 n-alcoois estudados.

Legenda: TR – Tempo de retenção; (M+) – Íon molecular. Obs: 19:OH – surrogate; Colestano – Padrão Interno de quantificação (PI).

Nomenclatura IUPAC	Abreviação	Nome usado do Álcool	Composto base	TR	Íons de quantificação (m/z)	Íons de identificação (m/z)
3,7R,11R,15-tetrametil-2E-hexadecen-1-ol	Fitol		18:OH	12,39	103	271 (M+), 75, 55 ou 57
1-Tetradecanol	14:OH	Miristílico	18:OH	9,06	103	285 (M+), 75, 55 ou 57
1-Hexadecanol	16:OH	Cetílico	18:OH	10,36	103	313 (M+), 75, 55 ou 57
1-Octadecanol	18:OH	Estearílico	próprio	12,2	103	368 (M+), 75, 55 ou 57
1-Nonadecanol	19:OH	Nonadecílico	próprio	13,45	103	341 (M+), 75, 55 ou 57
1-Eicosanol	20:OH	Araquidílico	19:OH	14,97	103	355 (M+), 75, 55 ou 57
1-Eneicosanol	21:OH		19:OH	16,75	103	369 (M+), 75, 55 ou 57
1-Docosanol	22:OH	Behênico	19:OH	18,75	103	383 (M+), 75, 55 ou 57
1-Tricosanol	23:OH	Tricosílico	19:OH	21,01	103	397 (M+), 75, 55 ou 57
1-Tetracosanol	24:OH	Lignocérico	19:OH	23,42	103	411 (M+), 75, 55 ou 57
1-Pentacosanol	25:OH		19:OH	26,86	103	425 (M+), 75, 55 ou 57
1-Hexacosanol	26:OH		19:OH	28,65	103	439 (M+), 75, 55 ou 57
1-Heptacosanol	27:OH	Montanílico	19:OH	31,37	103	453 (M+), 75, 55 ou 57
1-Octacosanol	28:OH	Nonadecílico	19:OH	34,14	103	467 (M+), 75, 55 ou 57
1-Nonacosanol	29:OH		19:OH	36,88	103	481 (M+), 75, 55 ou 57
1-Triacontanol	30:OH	Melissico	19:OH	39,53	103	495 (M+), 75, 55 ou 57
1-Untriacontanol	31:OH		19:OH	42,76	103	509 (M+), 75, 55 ou 57
1-Dotriacontanol	32:OH		19:OH	42,99	103	523 (M+), 75, 55 ou 57

Tabela XV - Nomenclatura, abreviações, compostos base, tempos de retenção no CG-EM e principais íons dos 17 esteróis estudados.

Legenda: TR – Tempo de retenção; (M+) – Ion molecular. Obs: Androstanol – surrogate; Colestano – Padrão Interno de quantificação (PI).

Nomenclatura IUPAC	Abreviação	Nome usual	Composto base	TR	Íons de quantificação (m/z)	Íons de identificação (m/z)
5 α -androstan-3 β -ol	-	Androstanol	próprio	15,11	333	-
5 α -Colestano	-	Colestano	próprio	25,89	217	-
24-nor-colesta-5,22-dien-3 β -ol	26 $\Delta^{5,22}$	-	27 Δ^5	28,73	129	442(M+), 352, 337, 313, 255, 215
5 β -colestan-3 β -ol	-	Coprostanol	próprio	31,03	370	355, 257, 215, 75
27-nor-24-metilcolesta-5,22E-dien-3 β -ol	nor27 $\Delta^{5,22}$	-	27 Δ^5	31,96	129	456(M+), 441, 366, 327, 255, 213
Colest-5,22-dien-3 β -ol	27 $\Delta^{5,22}$	Diidrocolesterol	27 Δ^5	32,44	129	456(M+), 441, 372, 366, 351, 327, 281, 255
5 α -colestan-22-en-3 β -ol	27 Δ^{22}	Diidrocolestanol	27 Δ^5	32,81	374, 368	458(M+), 444, 374, 257, 255, 95, 215
Colest-5-en-3 β -ol	27 Δ^5	Colesterol	próprio	33,51	129	458(M+), 368, 353, 329
5 α -colestan-3 β -ol	27 Δ^0	Colestanol	próprio	33,80	215	460(M+), 445, 370, 355, 75
24-metilcolesta-5,22-dien-3 β -ol	28 $\Delta^{5,22}$	Diatomesterol	27 Δ^5	34,56	129	470(M+), 455, 380, 365, 341
24-metil-5 α -colest-22-en-3 β -ol	28 Δ^{22}	Diatomestanol	27 Δ^5	34,88	374, 368	472(M+), 457, 374, 345, 257, 75
24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	28 $\Delta^{5,24(28)}$	Metilencolesterol	27 Δ^5	36,14	129	475(M+), 446, 386, 344, 296
24-metilcolest-5-en-3 β -ol	28 Δ^5	Campesterol	27 Δ^5	36,33	129	472(M+), 382, 367, 343, 255
24-metil-5 α -colestan-3 β -ol	28 Δ^0	Campestanol	27 Δ^5	36,64	215	474(M+), 459
24-etilcolesta-5,22-dien-3 β -ol	29 $\Delta^{5,22}$	Estigmasterol	próprio	37,03	129	484(M+), 469, 394, 374, 345, 255
24-etil-5 α -colest-22-en-3 β -ol	29 Δ^{22}	Estigmastanol	29 $\Delta^{5,22}$	37,38	374, 394	486(M+), 471, 374, 359, 345, 257, 215, 55
24-etilcolest-5-en-3 β -ol	29 Δ^5	Sitosterol	próprio	38,68	129	486(M+), 471, 396, 381, 357
24-etil-5 α -colestan-3 β -ol	29 Δ^0	Sitostanol	próprio	38,99	215	488(M+), 473, 431, 398, 383
4 α -23,24-trimetil-5 α -colest-22(E)-en-3 β -ol	30 Δ^{22}	Dinosterol	29 Δ^5	39,37	388, 396	388, 369, 359, 298, 271, 500

A tabela XVI apresenta a nomenclatura IUPAC, os nomes usuais, as abreviações e os tempos de retenção para cada composto de ácido graxo estudado.

Tabela XVI - Nomenclatura, abreviações, tempos de retenção no CG-DIC dos 38 ácidos graxos estudados.

Legenda: TR – Tempo de retenção; 10Me17Br é um isômero ramificado do 17:0; 17:1* é um isômero desconhecido do 17:1. Obs: 19:0 e 21:0 – surrogates; nC24d – Padrão Interno de quantificação (PI). Nos resultados são apresentados e discutidos 17:1 como a soma dele próprio e 17:1*; 18:3 como a soma de 18:3 ω 3 e 18:3 ω 6; 18:2 como a soma de 18:2 ω 6t e 18:2 ω 6c; 18:1 como a soma de 18:1 ω 9c e 18:1 ω 9t; 20:3 como a soma de 20:3 ω 3 e 20:3 ω 6.

Nomenclatura IUPAC	Abreviação	Nome usual	TR
Ácido dodecanóico	12:0	Ácido láurico	19,57
Ácido tridecanóico	13:0	Ácido tridecandico	23,06
Ácido cis-9-tetradecenóico	14:1	Ácido miristoleico	26,09
Ácido tetradecanóico	14:0	Ácido mirístico	26,52
Ácido iso-pentadecanóico	i15:0		28,65
Ácido ante-iso-pentadecanóico	a15:0		28,91
Ácido cis-10-pentadecenóico	15:1		29,48
Ácido pentadecanóico	15:0	Ácido pentadecandico	29,89
Ácido cis-9-hexadecenóico	16:1	Ácido palmitoleico	32,46
Ácido hexadecanóico	16:0	Ácido palmítico	33,14
	10Me17Br		34,77
Ácido iso-heptadecanóico	i17:0		35,12
Ácido ante-iso-heptadecanóico	a17:0		35,38
Ácido cis-10-heptadecaenóico	17:1		35,62
	17:1*		35,76
Ácido heptadecanóico	17:0	Ácido margárico	36,27
Ácido all-cis-6,9,12-octadecatrienóico /		Ácido γ -linolênico (GLA) /	
Ácido all-cis-9,12,15-octadecatrienóico	18:3 ω 6/3 ω 3	Ácido α -linolênico (ALA)	37,79
Ácido cis-9,trans-11-octadecaenóico /		Ácido linoleláidico /	
Ácido cis-9,cis-12-octadecadienóico	18:2 ω 6t/2 ω 6c	Ácido linoléico	38,29
Ácido cis-9-octadecenóico	18:1 ω 9c	Ácido oléico	38,49
Ácido trans-9-octadecenóico	18:1 ω 9t	Ácido eláidico	38,69
Ácido octadecanóico	18:0	Ácido esteárico	39,28
Ácido nonadecanóico	19:0	Ácido nonadecandico	42,17
Ácido all-cis-5,8,11,14-eicosatetraenóico	20:4 ω 6	Ácido araquidônico (AA)	42,98
Ácido all-cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenóico	20:5 ω 3	Ácido eicosapentaenóico (EPA)	43,15
Ácido all-cis-8,11,14-eicosatrienóico /		Ácido γ -linolênico dihomo (DGLA)/	
Ácido all-cis-11,14,17-eicosatrienóico	20:3 ω 6/3 ω 3	Ácido eicosatrienóico (ETE)	43,51
Ácido all-cis-11,14-eicosadienóico	20:2 ω 6	Ácido eicosadienóico	44,06
Ácido cis-11-eicosenóico	20:1 ω 9	Ácido gondóico ou gadolínico	44,23
Ácido eicosanóico	20:0	Ácido araquídico	44,93
Tetracosanodeuterado	nC24d		45,73
Ácido eneicosanóico	21:0	Ácido henecosandico	47,60
Ácido all-cis-4,7,10,13,16,19- docosahexaenóico	22:6 ω 3	Ácido docosa-hexaenóico (DHA)	48,12
Ácido all-cis-13,16-docosadienóico	22:2 ω 6	Ácido docosadienóico	49,39
Ácido cis-13-docosenóico	22:1 ω 9	Ácido erúico	49,51
Ácido docosanóico	22:0	Ácido behênico	50,14
Ácidotricosanóico	23:0	Ácidotricosandico	52,06
Ácido cis-15-tetracosenóico	24:1 ω 9	Ácido nervonico	53,18
Ácido tetracosanóico	24:0	Ácido lignocérico	53,50
Ácido pentacosanóico	25:0	Ácido pentacosandico	54,65
Ácido hexacosanóico	26:0	Ácido cerdtico	55,74
Ácido heptacosanóico	27:0		56,91
Ácido octacosanóico	28:0	Ácido montânico	58,24
Ácido nonacosanóico	29:0		59,76
		Ácido melíssico	61,55

Todo o protocolo analítico foi checado pelo estudo da eficiência de extração através do cálculo da recuperação de padrões autênticos inexistentes em amostras naturais (*surrogates*) adicionados a elas em concentrações conhecidas. Para validação das amostras os valores aceitáveis destas recuperações foram entre 60% e 120% para n-alcoois e esteróis e entre 40% e 120% para ácidos graxos. As recuperações médias encontradas para todas as amostras analisadas foram: $81 \pm 21\%$ para 19:OH (n-alcoois); $78 \pm 19\%$ para androstanol (esteróis); e $80 \pm 24\%$ para 19:0 e $76 \pm 21\%$ para 21:0 (ácidos graxos).

Foram feitos brancos de análise para verificar a introdução de contaminação, um branco a cada doze amostras. As concentrações médias de cada composto encontrado nos brancos foram descontadas das concentrações das amostras do mesmo lote (período de extração). Os compostos comumente encontrados nos brancos foram: 16:OH, 18:OH e 30:OH; $27\Delta^5$; 14:0, 16:0 e 18:0.

Foram realizados experimentos de repetibilidade metodológica com amostras reais da bacia de Campos (Tabela XVII). O método mostrou-se repetitivo e de boa eficiência de recuperação analítica, portanto, adequado às amostras da BC.

Tabela XVII - Resultados dos Ensaios de Repetibilidade conduzidos para os lipídios.

Legenda: ¹aplicada a metodologia descrita em quadruplicatas de uma amostra do cânion Almirante Câmara, CANAC07_PS; ²aplicada mesma metodologia em quadruplicatas de "OPMix" (composição de amostras do Projeto OceanProf, N e S da Bacia de Campos). ³aplicada mesma metodologia em quadruplicatas de "OPMix". ⁴CV_{máx} – Coeficiente de Variação Máximo (%). ⁵Recup. (%) – Recuperação analítica dos padrões (*surrogates*) de cada classe de lipídios, representada pela média \pm desvio padrão das réplicas do respectivo ensaio.

	Jun/2009 ¹	Dez/2009 ²	Jul/2010 ³
<i>n-Alcoois</i>			
⁴ CV _{máx} (%)	19,3	20,4	26,92
⁵ Recup. 19 OH (%)	59 ± 5	89 ± 9	90 ± 5
<i>Esteróis</i>			
CV _{máx} (%)	20,6	21,3	16,91
Recup. Androstanol (%)	51 ± 9	79 ± 6	91 ± 5
<i>Ácidos graxos</i>			
CV _{máx} (%)	56,9	39,9	26,9
Recup. 19:0 (%)	57 ± 11	81 ± 13	77 ± 12
Recup. 21:0 (%)	53 ± 10	30 ± 7	83 ± 12

Ao longo das determinações foram injetados pontos das curvas de calibração dos compostos analisados para verificar a manutenção das condições de calibração do aparelho.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados a cada nova calibração dos equipamentos (Tabela XVIII - valores médios das curvas de calibração utilizadas).

Tabela XVIII - Valores médios (média \pm desvio padrão) dos limites de detecção (LD) e dos limites de quantificação (LQ) referentes às amostras da Bacia de Campos.

Classe de lipídios	LD (ng.g ⁻¹)	LQ (ng.g ⁻¹)
n-Alcoois	8,8 \pm 0,9	38,6 \pm 0,6
Esterois	10,7 \pm 1,9	29,2 \pm 3,3
Ácidos graxos	4,5 \pm 2,1	11,4 \pm 3,9

Métodos de Análise – Laboratório – avaliação biológica do sedimento

Padronização Metodológica

Visando uma uniformização metodológica que possibilitasse a comparação das informações geradas pelas diferentes equipes, os laboratórios elaboraram e adotaram protocolos de processamento das amostras. Estes protocolos são específicos para cada parâmetro e possuem em comum o detalhamento de todas as etapas do processamento das amostras, desde a chegada e aceite destas no laboratório, passando pela preservação, estocagem, validade, controle de qualidade e registro das informações, até a apresentação dos resultados e guarda do material.

Controle de qualidade das análises biológicas

Todas as equipes estabeleceram procedimentos de controle de qualidade das análises biológicas, onde pelo menos 10% das amostras de cada triador tiveram o sedimento remanescente verificado para detecção e identificação de organismos possivelmente esquecidos. Durante a reavaliação da amostra, sendo encontrados organismos, estes foram armazenados nos frascos correspondentes. Foram aceitos pelo controle de qualidade os casos em que o número de organismos esquecidos na amostra foi igual ou inferior a 10% do total de organismos separados na triagem e reprovados os casos em que os esquecidos ultrapassaram os 10% do total de organismos separados durante a triagem. Nos casos de reprovação 100% das amostras do triador em questão foram re-examinadas. Este procedimento foi baseado nos padrões da International Organization for Standardisation (ISO) voltados para monitoramento de padrões biológicos (ISO 16665/2005)

Processamento das amostras

Amostras de Bacteriana

A quantificação de Bactérias no sedimento foi realizada no Laboratório de Hidrobiologia do Departamento de Biologia Marinha da UFRJ.

O procedimento de análise da abundância bacteriana consistiu na extração das bactérias do sedimento (Duhamel e Jacquet 2006) e quantificação destas com o auxílio de um citômetro de fluxo (Andrade et al., 2003).

Em laboratório as amostras de sedimento foram descongeladas e fixadas com paraformaldeído (concentração final 2 %). Alíquotas de 0,5 g de sedimento foram pesadas com o auxílio de uma balança analítica de quatro casas decimais, em tubos de ensaio de polipropileno estéreis. Aos sedimentos pesados foram adicionados 3 mL de formol (concentração final 2 %) e os tubos foram homogeneizados manualmente, refrigerados por 30 minutos e posteriormente congelados em freezer -20 °C. As amostras fixadas permaneceram congeladas até o momento da análise. A análise de abundância bacteriana nas amostras de sedimento coletadas foi precedida pela extração com pirofosfato de sódio. Esta metodologia de extração proposta por Danovaro et al. (2001) e Duhamel e Jacquet (2006) teve alguns procedimentos testados e modificados.

As amostras congeladas na etapa de fixação foram descongeladas sobre a bancada até atingirem temperatura ambiente. Aos tubos contendo amostra de sedimento foi adicionado 5 µL de Tween 80 10 % (diluído com água ultra pura), 1 mL de pirofosfato de sódio 10 mM e 4 mL de água do mar estéril (filtrada em membrana 0,22 µm e autoclavada). Os tubos foram agitados manualmente e em seguida sonicados durante 30 minutos (potência de 75 %; \cong 58 W), com interrupção de 30 segundos a cada minuto.

Após a sonicação as amostras foram incubadas em recipiente contendo água durante 5 minutos. Finalizada a incubação as amostras foram homogeneizadas manualmente por 1 minuto e centrifugadas (800 g / 1 minuto), imediatamente diluídas 25 x em tampão fosfato livre de partículas (filtrado com membrana 0,22 µm) e coradas com Syto13. As células procarióticas em suspensão presentes nas amostras tratadas foram enumeradas por citometria em fluxo. Em todos os procedimentos foram utilizadas pipetas automáticas calibradas, membranas filtrantes estéreis e tubos e ponteiros previamente esterilizados em autoclave.

A abundância bacteriana total nos sedimentos tratados foi determinada após a coloração dos ácidos nucleicos (DNA e RNA) com o fluorocromo Syto13 (Molecular Probes, ref. S-7575) a 2.5 μ M. Este procedimento é baseado nos trabalhos de Del Giorgio et al. (1996) e Gasol & Del Giorgio (2000) e tem sido utilizado rotineiramente no laboratório de Hidrobiologia do Instituto de Biologia - UFRJ para análise de abundância bacteriana em amostras de água (Andrade et al., 2003). Com o desenvolvimento do presente trabalho, a metodologia de determinação da abundância bacteriana por citometria em fluxo foi validada também para amostras de sedimento.

Para cada 250 μ L de amostra de sedimento tratada e diluída, foram utilizados 10 μ L da solução de trabalho de Syto13. As amostras foram homogeneizadas em vórtex por 15 segundos e incubadas no escuro por 15 minutos. Após este período, esferas fluorescentes de látex foram adicionadas em abundância conhecida a cada amostra para calibração do espalhamento lateral e dos sinais de fluorescência verde, e como padrão interno para as contagens e medidas citométricas. A concentração da solução padrão de esferas foi determinada por microscopia de epifluorescência, de acordo com Lebaron et al. (1994) e as amostras foram mantidas em recipiente protegido de luz até o momento da leitura no citômetro (entre 20 e 40 minutos).

Para detecção foi empregado um citômetro CyAn ADP (DakoCytomation), equipado com um laser de estado sólido (488 nm, 25 mW) e com modificações no filtros (verde FL1 em 510 ± 15 nm, e vermelho FL4 em 650 ± 10 nm). Para aquisição e processamento dos dados foi empregado o programa Summit versão 4.3 (DakoCytomation). Vale ressaltar que todos os dados de abundância obtidos neste trabalho foram dimensionados como número de células ou bactérias (bact) por massa úmida de sedimento (padronizada como 1 g).

A abundância total de células procarióticas baseada na contagem de células coradas e esferas fluorescentes foi determinada pela fórmula: [(bactéria/ esferas {ambas contadas por citometria}) x esferas/ml {contadas por microscopia}] (Gasol et al., 1999).

Amostras de Fitopigmentos (Clorofila a + Feofitina a)

A quantificação de Bactérias no sedimento foi realizada no Laboratório de Hidrobiologia do Departamento de Biologia Marinha da UFRJ.

Para a análise dos fitopigmentos (clorofila a e feofitina a), as amostras foram descongeladas e utilizadas alíquotas de 1 a 2 g de sedimento. Às alíquotas foram adicionados 10 mL de acetona 100% pelo período de 24 horas a 4 °C. As medições

foram realizadas no espectrofotômetro UV-Vis Perkin-Elmer® Lambda 20 e no fluorímetro Turner Designs® TD-700, sendo os cálculos baseados nos procedimentos e equações descritas por Parsons et al., (1984). A detecção dos métodos foi realizada com enfoque em metrologia (Matos, 2001; Paiva, 2001).

A calibração dos aparelhos foi realizada com clorofila a pura (Sigma® C-6144) e o limite de detecção do ensaio foi de 0,02 µg.L⁻¹ (Matos, 2001).

Amostras de Meiofauna

O processamento das amostras de sedimento marinho destinadas a análise de meiofauna foi coordenado pelo Laboratório de Meiofauna da Universidade Federal de Pernambuco.

Inicialmente o fixador (formol 10%) existente nas amostras de sedimento, foi vertido em um recipiente destinado a descarte adequado. Em seguida as amostras foram lavadas em duas peneiras de malhas de 300 µm e 45 µm e preservadas em álcool 70%. O material retido na menor malha passou pela técnica de flotação com auxílio de sílica coloidal, de densidade 1,18 g.cm⁻³, (Somerfield, Warwick & Moens, 2005).

O material oriundo de áreas rasas (plataforma continental e foz do rio Paraíba do Sul), foram fracionadas em 4 (quatro) sub-amostras, empregando um fracionador de Folsom. Uma fração, ou seja, 25% do total da amostra seguiu no processamento. A triagem foi realizada com auxílio de microscópio estereoscópico, onde todos os grupos taxonômicos da meiofauna foram contabilizados sob magnificação. Em cada amostra processada 150 exemplares de Nematoda foram transferidos para *ependorffs* para o procedimento de diafanização.

A diafanização possibilita uma melhor preservação e conseqüente visualização das estruturas internas, para posterior identificação e biometria. Para tal, foi aplicado o método de descrito por De Grisse (1969), onde os indivíduos, previamente colocados em uma placa de vidro, passam de maneira consecutiva, em três soluções: na 1ª solução (99% de formol a 10% + 1% de glicerina P.A.), o material fica em um dessecador, por 12 horas, para que o formol seja, gradativamente, substituído por etanol. Após esse período, a placa de vidro com os animais é transferida para uma estufa, onde permanece a uma temperatura de 38 °C (± 5°C) e, adiciona-se a 2ª solução (95% de etanol P.A. + 5% de glicerina P.A.), por pelo menos três vezes, a cada 2 horas. Por último, a 3ª solução (50% de etanol P.A. + 50% de glicerina P.A) é inserida até a total evaporação do etanol e absorção da glicerina no corpo do animal.

Os procedimentos adotados para confecção de lâminas foram os descritos por Cobb (1917). As lâminas foram colocadas em um pote com álcool P.A., por no mínimo, 24 horas. Posteriormente, estas lâminas foram enxugadas com papel absorvente e, um círculo de parafina foi inserido na mesma. Ainda que tenham sido retirados 150 indivíduos de cada amostra, foram montados apenas 100 lâminas por amostra, sendo um indivíduo em cada. Os indivíduos adicionais foram acondicionados em tubos “ependorff” contendo glicerina P.A., devidamente etiquetados com as informações da estação e réplica.

As identificações da nematofauna, principal grupo avaliado, foram ao nível de gênero e centralizadas na equipe da UFPE que utilizou como base a chave pictorial de Warwick et al. (1998), além de outras bibliografias pertinentes. A classificação taxonômica foi baseada em De Ley et al., (2006) e Lorenzen (1994). Para o estabelecimento da estrutura trófica, foi utilizada a classificação de Wieser (1953).

Para o estabelecimento da estrutura trófica, foi utilizada a classificação de Wieser (1953), onde os organismos são classificados segundo as suas estratégias alimentares (tabela XIX)

Tabela XIX -Classificação trófica da Nematofauna segundo Wieser (1953)

Tipos Tróficos	Cavidade bucal	Estratégia alimentar
1A	reduzida ou ausente	Detritívoros seletivos
1B	ampla e sem dentes	Detritívoros não-seletivos
2A	presença de pequenos dentes	Comedores de epístratos (Herbívoros)
2B	ampla com dentes fortes ou mandíbulas	Predadores ou predadores/onívoros

Amostras de Macrofauna

As amostras da área sob influência da foz do rio Paraíba do Sul foram processadas pelas equipes da UENF, em colaboração com equipes da UNIVALI e UVV.

Em laboratório, a análise das amostras de compreendeu a triagem dos organismos do sedimento, a identificação taxonômica das espécies, a quantificação e estimativa de biomassa.

Devido à miniaturização da macrofauna bêntica de profundidade (Gage, 2001), no âmbito do Projeto Habitats foram utilizadas duas malhas durante o processo de lavagem e separação dos organismos das amostras. A lavagem das amostras da plataforma continental e foz do rio Paraíba do Sul foi realizada com auxílio da malha de 500 µm, enquanto a lavagem das amostras do talude e cânions utilizou a malha de 300 µm.

Após a lavagem o material foi conservado em etanol 70% e triado sob microscópio esterioscópico, em grandes grupos taxonômicos, sendo especificamente Mollusca em Classes, Crustacea em Ordens, Annelida em Família e os demais grupos classificados em Filos ou Classes (figura 6). Foram contabilizados apenas os exemplares da macrofauna *stricto sensu*, excluindo-se os grupos tradicionalmente pertencentes à meiofauna, como por exemplo, Nematoda, Foraminífera, Tardigrada, Copepoda e Ostracoda. Exclusivamente no caso de Mollusca, somente os exemplares considerados vivos foram triados, estando com conchas íntegras e apresentando parte mole.

Os animais triados foram mantidos em frascos etiquetados e conservados em etanol a 70%, sendo encaminhados para aproximadamente 40 especialistas responsáveis pelo refinamento taxonômico de cada grupo identificado.



Figura 6 - Exemplo de resultado da triagem da macrofauna. Espécimes de Annelida em Família (A – Spionidae), de Crustacea em Ordem (B – Cumacea) e de Mollusca em Classes ou Família (C – Pyramidellidae)

Estimativa de Biomassa

Biomassa de Nematofauna

A biomassa dos Nematoda foi calculada por um método volumétrico (Figura 9), utilizando uma versão modificada da fórmula por Andrassy (1956):

$$\text{BIOMASSA (em } \mu\text{g de peso úmido)} = (L \cdot W^2 / 1,7) \text{ NRd} \cdot 10^{-6}$$

L = Comprimento total (μm).

W = Largura (μm), diâmetro máximo do corpo (mbd).

NRd = Densidade relativa de Nematoda, estimada em 1,13 para nematódeos marinhos (Sommerfield et al., 2005).

Para a medição da largura máxima e comprimento do corpo dos Nematoda, foi utilizado o microscópio óptico com tubo de desenho, auxílio de curvímetro analógico e régua (em cm). Posteriormente, estes valores foram convertidos em micrômetros a partir do fator de conversão obtido com uma lâmina de calibração de cada objetiva (4x, 10x, 40x, 100x) (Figura 7).

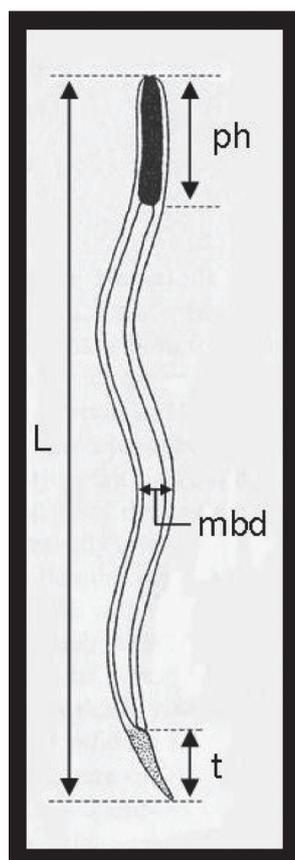


Figura 7 - Esquema de um Nematoda e as medições padrões para a estimativa de biomassa.

Biomassa de Macrofauna

A estimativa de biomassa da macrofauna foi obtida através da aferição do peso úmido dos exemplares em balança analítica de 0,0001 g de precisão, nos dois períodos amostrais (seco e chuvoso) da Plataforma Continental e foz do rio Paraíba do Sul e no período chuvoso para as amostras do Talude e Cânions.

O peso úmido foi aferido para os principais grupos encontrados (Polychaeta, Crustacea e Mollusca). Para cada réplica, os Crustacea foram separados em ordem, Polychaeta ao nível de família e Mollusca foi considerada apenas a parte mole dos organismos.

Análise de Dados

No caso de comparações estatísticas uni ou multivariadas de descritores da comunidade biológica, optou-se por trabalhar apenas com dados balanceados, ou seja, com isóbatas e transectos que permitissem um mesmo número de dados para cada combinação de fatores.

Alguns autores consideram os descritores univariados pouco sensíveis às variações ambientais (Olsgard & Gray, 1995), para determinação de padrões de distribuição espacial das comunidades encontradas, sendo assim, também foram realizadas análises multivariadas de classificação e ordenação.

Nas análises dos dados de bactéria, foraminífero, meiofauna e macrofauna foram aplicados alguns dos descritores biológicos listados abaixo:

- Riqueza específica (S) ou riqueza numérica ou riqueza específica que corresponde ao número de espécies na amostra.
 - Equitabilidade de Pielou (J) ou índice de uniformidade da amostra expressa a diversidade observada como uma proporção da diversidade máxima possível observada (Pielou, 1975).
 - Diversidade de específica através do índice de diversidade de Shannon-Wiener (H') utilizando-se o logaritmo na base 2. Este índice é uma medida de heterogeneidade que considera a riqueza e a equitabilidade da amostra (Shannon & Weaver, 1963).
 - Densidade (N) ou número de indivíduos em uma área definida. Sendo a macrofauna da plataforma continental e da área de influência da foz do rio Paraíba do Sul expressa em nº ind/ 0,04 m², do talude e cânions em nº ind/ 0,09 m², a meiofauna e foraminífero em nº ind/10 cm².
 - Diversidade alfa de Fisher (α) é um índice de diversidade baseado em distribuições de abundâncias amplamente utilizado em estudos de foraminífero.
 - Riqueza de Margalef (d), é um índice que relaciona o número total de espécies com o número total de indivíduos na amostra, foi calculado para áreas mais profundas.
 - Rarefação de Hurlbert (ES25), é um índice de estimativa do número de espécies em função do tamanho da amostra (25). Este índice calcula o número esperado de espécies numa amostra de n indivíduos, selecionados ao acaso, de uma coleção contendo um total de N indivíduos, S espécies, com N_i indivíduos
-

da espécie *i*, e é amplamente utilizado em estudos de ecologia de bentos de oceano profundo (Rex et al., 2000), pois demonstra ser mais adequado para amostras de tamanhos diferentes (Soetaert & Heip, 1990)

- Dominância de Simpson (λ) é um índice que mostra a “concentração” da dominância, ou seja, exprime a abundância das espécies mais comuns.
- Riqueza Aparente de Hill (N1), é um índice que em seu cálculo atribui um peso diferenciado as espécies raras.

Densidade bacteriana e fitopigmentos

Na análise dos dados foi empregada estatística descritiva básica e foram calculados valores médios, desvios padrão, coeficientes de variação e valores mínimos e máximos para as variáveis analisadas. Os dados de abundância obtidos nos testes foram analisados primeiramente em relação à parametricidade, através dos testes de Kolmogorov-Smirnov (normalidade), como proposto por Zar (1999).

As análises de variância foram utilizadas a fim de comparar a significância dos valores de abundância bacteriana entre: (1) as diferentes profundidades de coleta, (2) as áreas de amostragem – norte e sul e (3) as duas campanhas realizadas – verão e inverno. De acordo com a característica do conjunto de dados avaliado foram realizadas análises não paramétricas. Para as comparações dos valores médios entre as áreas e campanhas foi utilizado o teste de Mann–Whitney. Nas comparações entre as profundidades foi aplicada a análise de Kruskal-Wallis e para discriminar as diferenças significativas apontadas pela análise de variância foi utilizada uma Comparação Múltipla de Médias (Kruskal-Wallis).

Meiofauna e nematofauna

Os dados foram expressos em indivíduos por 10 cm². A abundância relativa (%), de cada grupo meiofaunístico ou gênero de Nematoda, foi calculada com base no seu percentual em relação ao número total de indivíduos na amostra.

O teste de significância utilizado foi à análise de variância fatorial, adotando como variáveis dependentes os índices ecológicos (riqueza, densidade, diversidade, equitabilidade e dominância), sendo o fator (independente) as estações de coleta. As comparações múltiplas entre as médias foram feitas utilizando o teste de contrastes de Tukey, assim como o teste de Cochran foi aplicado para verificar a homogeneidade das variâncias (Zar, 1996).

Para uma abordagem multivariada, foi aplicado o índice de similaridade de Bray-Curtis, aos dados do número médio de indivíduos por estação de coleta, em cada período estudado (chuvoso e seco). A partir da matriz de similaridade obtida, foi realizada uma análise de ordenação não métrica multidimensional (nMDS), em cada período de coleta (chuvoso e seco). As diferenças entre os grupos de amostras foram avaliadas, quanto à significância, pelo uso do teste ANOSIM (Clarke e Warwick, 1994).

A análise SIMPER foi aplicada para indicar quais gêneros foram representativos dos grupos formados pela análise multidimensional (nMDS). Para uma avaliação da relação, entre a estrutura da comunidade bentônica e as variáveis ambientais, foi utilizada a análise BIOENV, que realiza uma correlação (teste de Spearman) entre a matriz de similaridade da fauna e a matriz das variáveis ambientais (Clarke e Warwick, 1994). Todos os procedimentos foram realizados no programa PRIMER 6.0 (*Plymouth Routine in Multivariate Ecological Research*) for Windows.

Macrofauna

A similaridade na composição da macrofauna entre as estações foi calculada por meio do coeficiente de Bray-Curtis aplicado sobre as abundâncias específicas. No cálculo da similaridade foram eliminados os táxons com abundância total inferior a 0,5 %. As similaridades foram representadas em duas dimensões resultante do escalonamento não paramétrico multidimensional (n-MDS). A análise das similaridades (ANOSIM) foi aplicada para verificar diferenças em relação à profundidade, sendo considerados três faixas batimétricas: a) inferior a 25 metros; b) entre 25 e 50 metros; c) superior a 50 metros. As percentagens de contribuição para as similaridades entre as faixas batimétricas (SIMPER) foram utilizadas na identificação das associações faunística (PRIMER V.6.0; Clarke & Warwick, 1994).

A análise de correspondência canônica foi utilizada na correlação entre a macrofauna e as seguintes variáveis ambientais: conteúdo de cascalho, areia, silte-argila, carbonato total, carbono orgânico total, temperatura, salinidade, profundidade. As significâncias dos eixos canônicos e das variáveis foram determinadas pelos testes de Monte Carlo e permutação, respectivamente. (Ter Braak, 1986).

Análise de variância (ANOVA) foi realizada para as três faixas batimétricas supra-citadas com relação aos descritores numéricos da comunidade macrobentônica em cada campanha (período chuvoso e período seco) separadamente (Zar, 1984).

Destinação do material biológico

Todos os animais triados foram devidamente etiquetados, conservados em potes com etanol 70% e encaminhados para especialistas para fins de refinamento taxonômico, e posterior tombamento em coleções públicas.

Referências bibliográficas

- Anderson, M.J. 2001. A new method for non-parametric multivariate analysis of variance. *Austral Ecology* 26, 32-46.
- Andrade, L.; Gonzalez, A.M.; Araujo, F.V. & Paranhos, R., 2003, "Flow cytometry assessment of bacterioplankton in tropical marine environments", *Journal of Microbiological Methods*, v. 55, pp. 841-850.
- Andrassy, I., 1956. The determination of volume and weight of nematodes. *Acta Zool. Acad. Sci.H.* 2, 1-15.
- Altenbach, A.V., 1987. The measurement of organic carbon in foraminifera. *Journal of Foraminiferal Research* 17(2), 106-109.
- Blott, S. J.; Croft, D. J.; Pye, K.; Saye, S. E. & Wilson, H. E., 2004. Particle size analysis by laser diffraction. Geological Society, London, Special Publications 2004, v. 232, p. 63-73
- Clarke, K.R., Green, R.H., 1988. Statistical Design and analysis for a "biological effects" study. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 46, 213-226.
- Clarke, K.R., Warwick., R.M., 1994. *Chance in marine communities: an approach to statistical analysis and interpretation*. Bourne Press, Bournemouth.
- Clarke, K.R., Warwick, R.M., 2001. *Change in Marine communities: an approach to statistical analysis and interpretation*. London: PRIMER-E, Plymouth Marine Laboratory, Plymouth, 144p.
- Cobb, N. A. 1917. Notes on nemas. *Contributions to Science of Nematology*. 5: 117-128.
- Coleman, B.D., Mares, M.A., Willig, M.R., Hsieh, Y.-H., 1982. Randomness, Area, and Species Richness. *Ecology* 63, 1121-1133.
- Danovaro, R.; Dell'anno, A.; Trucco, A.; Serresi, M. & Vanucci, S., 2001, Determination of virus abundance in marine sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 67:1384-1387.
-

-
- De Grisse, A.T. 1969. Redescription ou modification de quelques techniques utilisés dans l'étude des nématodes phytoparasitaires. *Medelingen Rijksfakuyiteit Landbouwetenschappens Gent*. 34: 251-369
- De Ley, P., Decraemer, W., Eyuaem-Abebe., 2006. Introduction: Summary of Present Knowledge and Research Addressing the Ecology and Taxonomy of Freshwater Nematodes, in: Eyuaem-Abebe, Traunspurger, W., Andrassy, I. (Eds.), *Freshwater Nematodes: Ecology and Taxonomy*. CABI Publishing, Oxfordshire, pp. 3-30.
- Del Giorgio, P.A.; Bird, D.F.; Prairie, Y.T. e Planas, D. 1996. Flow cytometric determination of bacterial abundance in lake plankton with the green nucleic acid stain syto 13. *Limnol. Oceanogr.* 41:1169-1179
- Dufrêne, M., Legendre, P., 1997. Species Assemblages and Indicator Species, The Need for a Flexible Asymmetrical Approach. *Ecol. Monogr.* 67, 345-366.
- Duhamel, S. & Jacquet, S., 2006, "Flow cytometric analysis of bacteria- and virus-like particles in lake sediments", *Journal of Microbiological Methods* 64:316-332.
- Folk, R. L. and Ward, W. C., 1957. Brasos River bar: A study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sed. Petrol.*, 27: 3-27.
- Gage, J.D. 2001. Deep-sea benthic community and environmental impact assessment at the Atlantic frontier. *Continental Shelf Research* 21,957-986.
- Gasol, J.M.; Zweifel, U-L.; Peters, F.; Fuhman, J.A. & Hagström, Å., 1999, Significance of size and nucleic acid content heterogeneity as assessed by flow cytometry in natural planktonic bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 65:4475-4483.
- Gasol, J.M. & Del Giorgio, P.A., 2000, "Using flow cytometry for counting natural planktonic bacteria and understanding the structure of planktonic bacterial communities", *Scientia Marina*, v. 64, pp. 197-224.
- Gerlach, S.A., Hahn A.E., Schrage, M., 1985. Size spectra of benthic biomass and metabolism. *Marine Ecology Progress Series*, 26, 161-173.
- Godoy, M.L.D.P.; Godoy, J.M.; Roldão, L.A.; Conti, L.F., 2004. Application of Multivariate Statistical Analysis to Superficial Soils Around a Coal Burning Power Plant, *Journal of Braz. Chem. Soc.* 15, 122-130.
-

-
- Gomes, F.C.; Godoy, J.M.; Godoy, M.L.D.P.; Carvalho, Z.L.; Lopes, R.T.; Sanchez-Cabeza, J-A.; Lacerda, L.D.; Wasserman, J.C., 2009. Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study, *Marine Pollution Bulletin*, 59, 123-133.
- Guille, A., 1970. Benthic bionomy of continental shelf of the French Catalane coast. II. Benthic communities of the macrofauna. *Vei Millieu*. 21 (8), 149-280.
- Hedges, J.I. & Ertel, J.R., 1982. Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products. *Analytical Chemistry*, 54, 174-178.
- Hedges, J.I.; Stern, J.H., 1984. Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids. *Limnology and Oceanography*, v.29, n.3, p.657-663.
- ISO 16665:2005 (Working Document). Water quality - Guidelines for quantitative sampling and sample processing of marine soft-bottom macrofauna.
- Lebaron, P.; Troussellier, M. & Got, P., 1994, Accuracy and precision of epifluorescence microscopy counts for direct estimates of bacterial numbers, *Journal of Microbiological Methods*, v. 19, pp. 89-94.
- Legendre, P., Legendre, L., 1998. *Numerical Ecology. Developments in Environmental Modelling*, 20, segunda ed. Elsevier, Amsterdam.
- Leventhal, J. e Taylor, C., 1990. Comparison of methods to determine degree of pyritization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 : 2621–2625.
- Lorenzen, S. 1994. *The phylogenetic systematics of freeliving Nematodes*. The Ray Society, London.
- McArdle, B.H., Anderson, M.J. 2001. Fitting multivariate models to community data: a comment on distance based redundancy analysis. *Ecology* 82, 290-297.
- McCave, I. N; Bryant, R. J.; Cook, H. F.; and Coughanowr, C. A.**, 1986. Evaluation of a laser-diffraction-size analyzer for use with natural sediments. *Journal of Sedimentary Research*; v. 56; no. 4; p. 561-564.
- Matos, A.G.B., 2001. *Análise da confiabilidade metrológica na determinação de pigmentos em ambientes marinhos por fluorimetria*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Metrologia Para Qualidade Industrial – Instituto Tecnológico, PUC-RJ.
-

-
- Mozeto, A.A., Umbuzeiro, G.A., Jardim, W.F., 2006. Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. São Carlos - SP: Cubo Multimídia & Propaganda, 222 p.
- Murray, J.W., 1991. *Ecology and Palaeoecology of Benthic Foraminifera*. Longman Scientific & Technical.
- Olsgard, F., Gray, J.S., 1995. A comprehensive analysis of the effects of offshore oil and gas exploration and production on the benthic communities of the Norwegian continental shelf. *Marine Ecology Progress Series* 122, 277 -306.
- Paiva, S.P., 2001. *Análise da confiabilidade metrológica na determinação de pigmentos em ambientes marinhos por espectrofotometria*, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Metrologia Para Qualidade Industrial – Instituto Tecnológico, PUC-RJ.
- Pielou, E.C., 1975. Ecological diversity. New York: J.W. Ley Ed, 165 p.
- Shannon, C.E., Weaver, W., 1963. *The mathematical theory of communication*. The University of Illinois Press, Urbana, 117 p.
- Rex, M.A., Stuart, C.T. & Coyne, G. 2000. Latitudinal gradients of species richness in the deep-sea benthos of the North Atlantic. *Proceedings of National Academy of Science, USA*, 97,,: 4082-4085.
- Santos, E.J. Herrmann, A.B. Frescura V.L.A., Curtius A.J., 2005. Simultaneous determination of As, Hg, Sb, Se and Sn in sediments by slurry sampling axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry using on-line chemical vapor generation with internal standardization, *J. Anal. At. Spectrom.* **20**, 538.
- Soetaert, K., Heip, C. 1990. Sample-size dependence of diversity indices and the determination of sufficient sample size in a high-diversity deep-sea environment. *Marine Ecology Progress Series* 59, 305-307.
- Somerfield, P.J., Warwick, R.M., Moens, T., 2005. Chapter 6: meiofauna techniques, in: Eleftheriou, A., McIntyre, A. (Eds.), *Methods for the Study of Marine Benthos*. Blackwell Science Ltd., Oxford, pp. 229–272.
-

-
- Ter Braak, C.J.F., 1988. *CANOCO — a FORTRAN program for canonical community ordination by (partial) (detrended) (canonical) correspondence analysis, principal components analysis and redundancy analysis (version 2.1)*, Technical report LWA-88-02. Agricultural Mathematics Group, Wageningen, 95 pp.
- Warwick, R.M., 1986. A new method for detecting pollution effects on marine macrobenthic communities. *Marine Biology*, 92, 557-562.
- Warwick, R.M., Platt, H.M., Somerfield, P.J., 1998. *Free-living marine nematodes*. Part III. British Monhysterids. Synopses of the British Fauna (New Series) N°. 53. The Linnean Society of London and The Estuarine and Coastal Science Association, Shrewsbury.
- Waters Corporation. 1993. Waters AccQTag, Chemistry Package. Manual Number WAT052874, Rev 0, Abril.
- Wieser, W., 1953. Die Beziehung zwischen Mundhoehलगstalt, Ernährungsweise und Vorkommen bei frelebenden marinen Nematoden. *Eine oekologisch – morphologische studie. Arkive Zoologische*, ser. II, 4. p.439-484.
- Verardo, D.J.; Froelich, P.N.; McIntyre,, 1990. A. Determination of organic carbon and nitrogen in marine sediments using the Carlo Erba NA1500 analyser. *Deep-Sea Res.I*, v.37, p.157-165
- Zar, J.H., 1996. *Biostatistical Analysis*. New Jersey, Pearson Prentice-Hall.
- Zar, J. H., 1999, *Biostatistical Analysis*. 2 ed. New Jersey, Pearson Prentice-Hall.
- Zar, J. H. 2010. *Biostatistical Analysis*. 5th Edition. Pearson Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ. 944 pp.
-

II. MAPEAMENTO E ESTUDO DA VARIABILIDADE DA PLUMA DO RIO PARAÍBA DO SUL E GEOMORFOLOGIA DA LINHA DE COSTA POR TÉCNICAS DE SENSORIAMENTO REMOTO

Resumo

As zonas costeiras são influenciadas por forçantes oceânicas, atmosféricas e continentais, sendo altamente vulneráveis às mudanças climáticas e antropogênicas. O estuário do Rio Paraíba do Sul (RPS) é especialmente afetado por intensas atividades humanas realizadas ao longo da bacia hidrográfica e zona costeira. Poucos trabalhos, no entanto, têm abordado os impactos destas mudanças na planície costeira do RPS. O sensoriamento remoto, por sua vez, é uma importante ferramenta que permite a reconstrução de séries espaço-temporais para o estudo de tais mudanças. Neste contexto, o presente capítulo teve como objetivo analisar as variações espaço-temporais da pluma do RPS e geomorfologia da linha de costa, no período de 1985-2009, por meio de imagens Landsat 5 TM e apresentar o uso de imagens LISS III para a continuação dos estudos no futuro. A pluma de sedimento do rio e águas costeiras dominadas por fitoplâncton foram mapeadas espectralmente com o modelo linear de mistura espectral. A linha de costa foi mapeada com uma técnica de separação terra-água. As imagens foram pré-processadas com correções geográficas, radiométricas e atmosféricas. As tendências negativas da pluma do rio e águas costeiras, apresentadas em um trabalho prévio, foram relacionadas à diminuição da vazão do RPS, que iniciou a partir da década de 1950 coincidindo com a implantação das primeiras represas hidrelétricas na bacia do RPS. A linha de costa da região deltaica do RPS apresentou uma alta variabilidade sazonal e interanual, que deve ser decorrente de processos ambientais intensos, assim como, impactos gerados por atividades humanas na bacia hidrográfica e planície costeira. Trabalhos futuros compreendem a validação *in situ* dos mapeamentos, modelagem bio-óptica, geração de séries temporais com imagens TM, LISS III e outros sensores para análise da evolução da pluma e linha de costa, e maiores investigações dos efeitos das mudanças climáticas e antropogênicas na região costeira do RPS.

Abstract

Coastal zones are influenced by oceanic, atmospheric, and continental forces, which make them highly vulnerable to environmental and anthropogenic changes. The Paraíba do Sul River (PSR) estuary, is especially affected by intensive human activities along its catchment area and coastal zone. Few works, though, have been done concerning the impacts of these changes on the PSR coastal plain. Remote sensing is, thus, an important tool that enables the reconstruction of spatio-temporal series to study such changes. In this context, the present work aimed to analyze spatial-temporal variations of the PSR plume and coastline geomorphology from 1985 to 2009, using Landsat 5 TM images and present the LISS-III images as a continuation of the studies in the future. The water types of the river plume and coastal adjacent waters were mapped using spectral linear mixture analysis. The coastline was mapped using a technique of land-water separation. Geographical, radiometric, and atmospheric corrections were applied to all the images. The negative trend of the sediment river plume and inner shelf phytoplankton dominated waters shown in a previous work, were associated with a decrease in the PSR discharge, which started in the 1950s coincident with the implantation of the first hydroelectric reservoirs in the catchment area of the PSR. The coastline of the PSR deltaic region, showed a high seasonal and inter-annual variability that may be associated to intensive environmental processes, but also impacts of human activities along the catchment area and coastal zone. Further works concern in situ validation mappings, bio-optical modeling, use of images from other sensors, and more investigations of climate and anthropogenic changes on the coastal zone of the PSR.

1. Introdução

A zona costeira é um ambiente complexo moldado por inter-relações de forçantes oceânicas, atmosféricas e continentais. Há uma diversidade de sistemas que a compõe que vão desde ambientes transicionais de estuários, lagoas, e praias, até as áreas mais oceânicas na margem da plataforma continental. Esses ambientes, por sua vez, estão constantemente sofrendo processos de remodelação por fatores naturais e antrópicos, que atuam em diversas escalas espaciais e temporais (French, 2001). O monitoramento da zona costeira é, portanto, importante para compreender os processos de causa e efeito envolvidos em sua modulação, bem como apontar

mudanças e tendências futuras. No cenário atual, de possíveis mudanças climáticas, e com um papel cada vez maior das pressões antropogênicas nas zonas costeiras e sistemas continentais, os processos de mudanças estão cada vez mais acelerados e é extremamente importante a adoção de programas de monitoramento que abordem as diferentes escalas espaço-temporais. Estes programas devem auxiliar tomadores de decisão a formular planos estratégicos de mitigação dos impactos antrópicos, e readaptação às mudanças ambientais.

A planície costeira do Rio Paraíba do Sul situa-se no litoral sudeste do Brasil, numa área de elevada importância socio-econômica. Esta planície compõe a parte emersa da bacia sedimentar de Campos, que hoje é considerada a maior província petrolífera do Brasil, responsável por 80% da produção nacional (Petrobrás, 2011). A extração de petróleo, também estimula o desenvolvimento local, e em 2012 se deu o início do funcionamento de um condomínio industrial portuário denominado Super Porto do Açú, que é um dos empreendimentos mais ousados do país nesta categoria. O empreendimento foi construído próximo ao delta do RPS, em São João da Barra-RJ, e deve gerar grandes movimentações de exportação e importação de produtos para a região sudeste. A elevada importância econômica da região traz grandes vantagens à população, mas o desenvolvimento também vem acompanhado de diversas atividades que têm potencial de gerar impactos no ambiente, como as construções portuárias, o tráfego de navios de grande porte, o aumento da população em área urbana, dentre outros. Estas atividades precisam ser monitoradas para a mitigação dos impactos gerados e gerenciamento adequado dos usos. Por outro lado, a dinâmica dos processos naturais, como a geomorfologia costeira modulada pelas correntes de deriva litorânea, transporte fluvial, e atuação de ondas, ventos e marés, também deve ser monitorada para a própria sustentação das obras e atividades realizadas na orla marinha. No pontal arenoso de Atafona, região deltaica do RPS, por exemplo, o processo de erosão costeira é tão intenso que desde a década de 50 até 2004, têm-se o registro da perda de 183 construções (Ribeiro et al., 2004a).

Além dos processos ocorrentes na região litorânea, a planície costeira do RPS também é afetada pelos processos na porção continental da bacia hidrográfica do RPS. O rio possui um papel importantíssimo no transporte de sedimentos inorgânicos e aporte de nutrientes para a zona costeira (Carter, 1998). Os processos naturais e as atividades realizadas ao longo da bacia hidrográfica, por sua vez, vão determinar na qualidade e quantidade das águas que serão transportadas pelo rio até a foz. O

regime de chuvas, o escoamento dos recursos hídricos, a cobertura e ocupação do solo, bem como, as diferentes atividades industriais e agrícolas, são fatores importantes que determinam na qualidade das águas do rio. A bacia do RPS localiza-se numa das regiões mais desenvolvidas do Brasil, no sudeste, e abastece aproximadamente 17 milhões de pessoas, das quais mais de 90 % situam-se em áreas metropolitanas (AGEVAP, 2011; ANA, 2010). Principalmente, a partir da década de 50, a área compreendida pela bacia têm sofrido grandes mudanças com o desenvolvimento das atividades industriais e agrícolas, crescimento das áreas urbanas, construção de reservatórios hidrelétricos e de abastecimento de água, dentre outros. Uma das principais mudanças em termos de cobertura de solo, que traz sérios problemas para os recursos hidrológicos, é o desflorestamento intenso da Mata Atlântica na região, que corresponde à apenas 7 % da cobertura original em toda sua extensão (SOS Mata Atlântica e INPE, 2010). O desmatamento, principalmente em torno das nascentes, margens do rio e topos de morro, assim como, a construção de reservatórios e desvios do rio para o abastecimento de cultivos agrícolas, são apontados como grandes causadores de processos erosivos severos ocorrentes em diversos pontos nas margens do RPS (CEIVAP, 2007; AGEVAP 2011). Outro impacto bastante importante gerado pelas mudanças no uso e ocupação do solo da bacia é a poluição do RPS, principalmente próximo às grandes cidades, onde há pontos de descarte de efluentes sem pré-tratamento adequado (Teixeira et al., 2010; CEIVAP, 2007; AGEVAP 2011).

Além das grandes pressões antropogênicas, o RPS também sofre com a variabilidade climática regional. A diminuição nos níveis de água das represas ao longo do RPS têm alarmado órgãos de gestão pública, que apontam como uma das possíveis causas, a queda nos índices pluviométricos devido a mudanças no regime de chuvas da região. Em um estudo realizado por Marengo e Alves (2005), os autores detectaram que há de fato uma queda sistemática na vazão do RPS ao longo de todo rio, principalmente a partir da década de 50. No entanto, os autores não encontraram uma associação dessa queda com mudanças nos padrões chuvas da região. Os autores argumentam que há sim uma influência forte de variações climáticas regionais de período interdecadal, com períodos de seca severa, como em 1955-57 e 2001-2003, assim como períodos de maior chuva, em 1966-68. Porém, a queda sistemática na vazão do RPS, de 1920-2000, tem uma alta correlação serial de anos consecutivos, o que indica efeitos provocados pela regularização do uso dos recursos hídricos, e não por fenômenos naturais de possíveis mudanças climáticas. O que agrava a situação,

é que depois dos períodos de seca severa, a fim de recuperar os níveis de água nas represas, os gestores exercem maior controle nos pontos de captação, o que diminui ainda mais a vazão do RPS, após os períodos de seca. A diminuição na vazão do RPS pode acarretar em diversos impactos na zona costeira, com menor transporte de sedimentos e aporte orgânico, o que pode trazer consequências na geomorfologia da linha de costa (Ribeiro et al., 2004a) e produtividade das águas costeiras (Rudorff et al., 2011). Um trabalho recente, apresentou uma tendência de diminuição da área da pluma do RPS e águas costeiras adjacentes de 1985 a 2009, com uso de imagens Landsat 5 TM e o mapeamento espectral da pluma. Esta diminuição pode estar relacionada a mudanças climáticas de padrões de chuva e/ou pressões antropogênicas ao longo da bacia do RPS (Rudorff et al., 2011).

A planície costeira do rio Paraíba do Sul (RPS) é, portanto, um sistema altamente dinâmico e vulnerável, com atuação de diversos processos naturais e antropogênicos. Principalmente nas últimas décadas, tanto a região litorânea como a bacia hidrográfica, têm sofrido a pressão do desenvolvimento econômico que vem acompanhado de grandes mudanças na cobertura e uso de solo, e empregos de diversas atividades com potenciais de impactos. Estudos prévios já apontam alguns destes impactos na disponibilidade e qualidade dos recursos aquáticos continentais (Marengo e Alves, 2005; CEIVAP, 2007; AGEVAP 2011) e costeiros (Rudorff et al., 2011), bem como, na geomorfologia das margens do rio (CEIVAP, 2007), delta e linha de costa adjacente (Ribeiro et al., 2004a; Bernini et al., 2010). No entanto, por ser um sistema complexo, com diferentes processos atuando simultaneamente, é difícil identificar os processos de causa e efeito e até mesmo diferenciar as mudanças de origem natural e antropogênica. Por isso, o uso de diferentes técnicas, integradas num ambiente que possibilite análises espaço-temporais, é essencial para os estudos e monitoramento dessas mudanças.

Neste contexto, o sensoriamento remoto é uma ferramenta importante que permite a obtenção de dados coletados quasi-simultaneamente em largas escalas geográficas e com uma alta repetitividade temporal, o que é importante para programas de monitoramento. Além disso, conta com a facilidade de acesso a bancos de imagens em programas de distribuição gratuita. O sensoriamento remoto permite obter múltiplas informações das propriedades biogeofísicas do ambiente, que vão desde o mapeamento da cobertura e uso do solo, de feições geomorfológicas, até a qualidade de água em sistemas aquáticos, a determinação de padrões de ondulação e ven-

to, dentre outros (Jensen, 2007). Há certamente desafios na aplicação do sensoriamento remoto, principalmente em ambientes complexos como nas zonas costeiras, porém a ciência têm apresentado grandes avanços, tanto em relação aos sensores, como no processamento das imagens e técnicas de análise. O uso das técnicas de sensoriamento remoto em conjunto com coletas e análises de dados in situ, pode prover uma excelente abordagem para os estudos e monitoramento da dinâmica e processos de mudanças na zona costeira.

O sensor TM a bordo da plataforma Landsat 5 foi lançado em 1984, e ofereceu imagens de cobertura global, com revisitas quinzenais, até o final de 2011. Foi o sensor com maior tempo de atividade e serviu de fonte de dados para diversos estudos de ambientes terrestres e aquáticos. As seis bandas na faixa do visível e infravermelho próximo e médio (443 – 1060 nm) podem ser aplicadas tanto para o mapeamento do uso e cobertura de solo (Seto et al., 2010) e geomorfologia da linha de costa (Oliveira et al., 2008), como para sistemas aquáticos, na determinação dos constituintes opticamente ativos (COA) presentes na água (Lavery et al., 1993; Wang et al., 2004; Phinn et al., 2005; Oyama et al., 2010). A resolução espacial nominal de 30 m também oferece detalhamentos de padrões de variabilidade espacial em médias a pequenas escalas (regionais e locais), ideal para o estudo de ambientes costeiros com rios de médio porte. No entanto, com o fim da operação do sensor TM 5, novos sensores precisam ser testados para a continuidade destes estudos.

O sensor multiespectral LISS-III da plataforma Resourcesat-1 (IRS-P6), faz parte do Programa Espacial Indiano e aparece como uma opção para sucessão de obtenção de dados remotos. Este sensor foi projetado para dar continuidade ao uso de dados de sensoriamento remoto no gerenciamento do uso da água, terra, agricultura e aplicações correlacionadas (NRSA, 2004). O LISS-III opera em quatro bandas espectrais cujos intervalos das faixas são próximos aos do TM 5. Três bandas operam na faixa espectral do visível e infravermelho próximo (IVP) e uma na região do infravermelho médio. Uma vantagem do LISS-III é a resolução espacial refinada, de 23,5 m em relação ao TM 5, de 30 m. As comparações entre as bandas do visível e IVP e a resolução espacial do LISS-III e TM 5 encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Comparação entre as bandas e resolução espacial dos sensores IRS-P6/LISS-III e Landsat 5/TM.

Sensor	B2 (μm)	B3 (μm)	B4 (μm)	Resolução espacial (m)
TM 5	0,52-0,60	0,63-0,69	0,76-0,90	30
LISS-III	0,52-0,59	0,62-0,68	0,77-0,86	23,5

Neste capítulo serão apresentados dois estudos aplicados na planície costeira do RPS com uso de técnicas de sensoriamento remoto para o monitoramento e detecção de mudanças. O primeiro está relacionado ao monitoramento da pluma do RPS, com análises de séries temporais de vazão do rio numa série longa (desde 1935), a fim de verificar a relação entre uma tendência de diminuição da pluma do rio observada em imagens Landsat 5 TM (desde 1985) num estudo anterior (Rudorff et al., 2011), com possíveis pressões antropogênicas na bacia. Será apresentada também uma análise do potencial de aplicação do sensor LISS-III para a continuidade do programa de monitoramento da pluma do RPS e águas costeiras adjacentes. O segundo estudo compõe uma análise preliminar da variabilidade e evolução da geomorfologia do delta do RPS e linha de costa adjacente, com uso das imagens Landsat 5 TM. Ao final do capítulo são discutidos os trabalhos já realizados na área de estudo, e apontadas direções futuras, com o enfoque em aplicações de técnicas de sensoriamento remoto para o monitoramento e estudo da variabilidade da zona costeira e sistemas interligados do RPS.

2. Materiais e Métodos

2.1. Caracterização do RPS – da bacia hidrográfica à planície costeira

O RPS nasce na serra da Bocaina, região sudeste do Brasil, pela união dos rios Paraitinga e Paraibuna, a 1800 m de altitude. O clima da região sudeste é sub-tropical quente, com temperaturas variando de 18 a 24 °C. O rio percorre 1.150 km, passando pelos estados de São Paulo, na região do Vale do Paraíba, Minas Gerais, na zona da Mata, e Rio de Janeiro, onde finalmente deságua no Oceano Atlântico, na cidade de São João da Barra (21°36'S e 41°05'W) (Figura 1). O regime hidrológico da bacia do RPS possui uma dinâmica de variação sazonal, que segue o padrão de chuvas da região. A vazão mais baixa ocorre durante a estação de seca, no inverno austral (junho-setembro), e atinge um mínimo de 180 m³/s próximo à foz do rio. A vazão mais alta ocorre durante o período chuvoso no verão (novembro a março), e pode atingir um máximo de 4400 m³/s, também na sua foz (Souza et al., 2010).

A foz do RPS é definida pela formação de um complexo deltaico, na planície costeira do Quaternário, com depósitos sedimentares do Cenozoico (Figura 1). Esta planície compõe a parte emersa da bacia sedimentar de Campos, onde é realizada a maior exploração petrolífera do país (Petrobras, 2011). As barreiras de ilhas no delta do RPS são formadas pela evolução de barreiras submersas da plataforma continental. As principais forçantes do transporte sedimentar na região, e que modulam a formação dos cordões arenosos e larguras de praia no delta e costa adjacente do RPS, são a atuação de ondas de tempestade de baixa frequência, mas alta energia, a deriva litorânea, ação das marés e o aporte fluvial. Os ventos dominantes na região são de direção nordeste e o regime de marés é caracterizado por micro-marés (0,3-0,7 m) de período semi-diurno (Dias e Kjerfve, 2009).

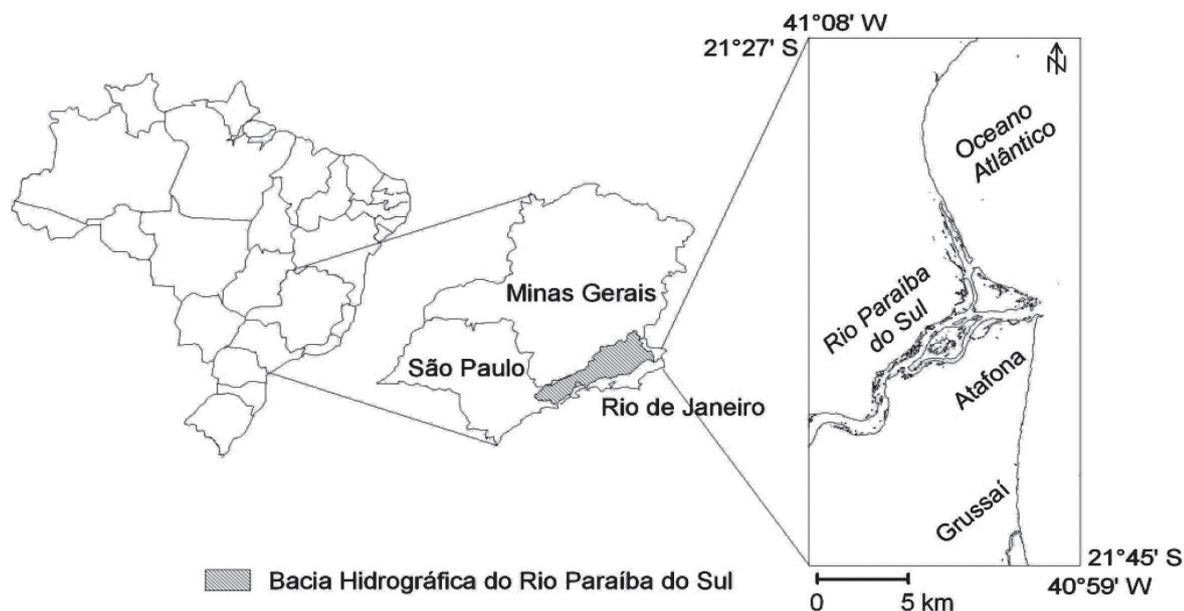


Figura 1 - Mapa de localização da bacia hidrográfica e delta do Rio Paraíba do Sul, indicando as praias de Atafona e Grussaí ao sul do delta.

A bacia hidrográfica do RPS possui aproximadamente 57.000 km², que abrange 184 municípios. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010), em 2010 a população urbana da bacia do RPS foi estimada em cerca de 6,4 milhões. Esta estatística ultrapassa em cerca de 1 milhão a mais do que previsto pelo Plano de Recursos Hídricos da Bacia do RPS (AGEVAP, 2011). Além dessa população, o RPS também abastece cerca de 11 milhões de pessoas da cidade do Rio de Janeiro e baixada Fluminense, com a transposição de suas águas ao Sistema Guandu. Esta obra foi realizada em 1952 e desde então uma vazão de 150 m/s, correspondente à 2/3 da vazão média do RPS, é desviada a este sistema. Segundo

a Agência Nacional de Águas (ANA, 2010), a região hidrográfica do Atlântico Sudoeste enfrenta sérios problemas por escassez de água. Por ser um pólo econômico, apresenta uma das maiores demandas hídricas do país, e em contra partida, situa-se numa região em que a disponibilidade hídrica relativa é uma das menores.

Dentre os diversos usos empregados na bacia, além das densas áreas urbanas, estão as atividades de agropecuária, diversos empreendimentos industriais, a exploração de areia nas margens e leito do rio, e grandes construções de reservatórios de geração de energia elétrica e abastecimento de água. Destes últimos, destacam-se as principais barragens construídas no período de 1930-1960, que são: Paraibuna/Paraitinga, Santa Branca, Funil, Santa Cecília e Ilha dos Pombos (CEIVAP, 2007). O desenvolvimento industrial da região aconteceu a partir da década de 40, quando a maioria da população passou de rural para urbana e hoje a população urbana corresponde a 95,5 % (AGEVAP, 2011). O desmatamento da Mata Atlântica também é um processo bastante crítico na região. Segundo o último mapeamento realizado pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e a SOS Mata Atlântica (2010), em 2010 os estados compreendidos pela bacia do RPS, Minas Gerais, São Paulo e Rio de Janeiro, apresentaram 10,04 %; 15,78% e 19,61 % de remanescentes florestais, respectivamente. A floresta ombrófila densa da Mata Atlântica foi substituída predominantemente pela vegetação herbácea característica de pastagens, além dos diferentes usos de atividades agrícolas, industriais e expansão das áreas urbanas (CEIVAP, 2007; AGEVAP, 2011). Todos estes usos e modificações da cobertura de solo contribuem com diferentes graus de impactos no regime hidrológico e qualidade de água do RPS desde a nascente à zona costeira-estuarina da foz. Dentre os impactos já relatados estão à erosão das margens do rio em diversos pontos do seu curso, a poluição por efluentes domésticos (CEIVAP, 2007; AGEVAP, 2011) e queda nas vazões em diversos pontos (Marengo e Alves, 2005).

A geomorfologia da foz do RPS também é marcada por uma intensa dinâmica de processos de evolução com a formação de cordões arenosos que estão constantemente sofrendo processos de remodelação por forçantes de ondas, marés, ventos, correntes de deriva e o transporte fluvial do RPS. Em alguns pontos da linha de costa, próximo ao delta do RPS, o processo de erosão e progradação costeira é bastante intenso. Na praia de Atafona (ao sul do delta do RPS) a taxa de erosão pode chegar a 7,4 m/ano, enquanto que a taxa de progradação pode ser de 2,6 m/ano, mais ao sul na praia de Grussaí (Ribeiro et al., 2004a) (Figura 1). Essa dinâmica elevada da linha

de costa na região deltaica do RPS tem alarmado bastante a população local com riscos de destruição de áreas residenciais, como já aconteceu em cerca 183 construções de 1950 a 2004, na praia de Anafona (Ribeiro et al., 2004b). Outro impacto das elevadas taxas de progradação e erosão no delta do RPS é no desflorestamento das áreas de mangue que pode chegar a uma taxa de 7,5 ha/ano (Bernini et al., 2010). Possíveis mudanças na atuação de forçantes, como na intensidade e frequência de ondulações e de padrões de vento, variações na elevação do nível médio do mar, e alterações no balanço de sedimentos transportados pelo rio, podem acelerar ainda mais os processos de progradação e erosão na foz do rio (Neves e Muehe, 2008; Dias e Kjerfve, 2009). Alguns estudos de monitoramentos já são realizados na região da foz do RPS, mas ainda são necessários maiores esforços dada a complexidade e elevada dinâmica do ambiente.

2.2. Mapeamento espectral da Pluma do Rio Paraíba do Sul

Os rios são importantes fontes de sedimentos inorgânicos, partículas orgânicas e nutrientes inorgânicos dissolvidos que são transportados para as zonas costeiras pela drenagem continental e descarga dos rios (Carter, 1998). O balanço desses elementos é importante para o equilíbrio dos processos costeiros e ecossistemas marinhos (French, 2001). Mas apesar da importância crucial da saúde dos rios no equilíbrio dos ecossistemas terrestre e marinhos, os recursos fluviais têm sofrido grandes pressões de atividades antropogênicas e mudanças de uso e cobertura de solo (Ma et al., 2010). Alterações no regime e qualidade de água dos rios podem ter consequências sérias como processos de eutrofização, devido ao aporte orgânico excessivo, rupturas ecológicas devido à diminuição da vazão dos rios (Graf, 1999); e a erosão e/ou acumulação de sedimentos devido ao transporte de sedimentos desbalanceado (Syvitski et al., 2005).

O Rio Paraíba do Sul (RPS) é um dos principais rios da região mais populosa do Brasil, e tem sofrido com fortes pressões de atividades antropogênicas ao longo de sua bacia. Algumas destas, já destacadas anteriormente, são: a construção de represas, atividades industriais, crescimento desordenado de cidades ribeirinhas, com descarte de efluentes domésticos, atividades agrícolas, desmatamento de florestas em áreas de preservação e extração de areia. Os efeitos das mudanças no regime hidrológico e na qualidade de água do RPS têm sido menos estudados na região costeira e estuarina da foz do rio. Entender estes processos e mudanças ao longo do

tempo é importante para apontar os principais fatores de estresse e seus impactos, a fim de oferecer subsídios para o manejo e gerenciamento responsável (Duda e El-Ashry, 2002; Apitz e White, 2003).

Ambientes costeiros, principalmente com a presença do aporte de rios, são caracterizados por águas opticamente complexas, devido à mistura dos constituintes opticamente ativos (COA). Os principais COA presentes na água são os sedimentos inorgânicos em suspensão (SIS), a matéria orgânica dissolvida colorida (também denominada de substância amarela) e os pigmentos da comunidade fitoplanctônica (fotossintetizantes e fotoprotetores) (D'sa e Miller, 2005). Desses últimos, a clorofila a (Cl_a) é o principal pigmento que está presente em todos os grupos, e sua concentração é utilizada como um índice de biomassa fitoplanctônica presente no ambiente. Identificar e separar os tipos de água, cuja concentração de um ou outro constituinte é dominante, não é tarefa trivial. Contudo, alguns métodos de classificação espectral têm sido propostos para mapear águas em ambientes continentais e costeiros com uso de imagens de satélite, obtendo bons resultados. Um método que tem apresentado bons resultados para mapear plumas de rio e os COA em ambientes opticamente complexos, é o Modelo Linear de Mistura Espectral (MLME) (Novo e Shimabukuro, 1994; Warrick et al., 2004; Rudorff et al., 2006; Rudorff et al., 2011). O fundamento dessa técnica é que o valor de cada pixel é resultante da mistura dos constituintes presentes na mesma área. A resultante vai depender da característica espectral intrínseca de cada constituinte e a proporção em que cada um estiver presente. A assinatura espectral dos COA é definida por um espectro de referência de uma substância “pura” (sem mistura), denominado “end-member”. Com os end-members conhecidos, o modelo pode mapear a presença e abundância fracional de COA na cena. Os end-members podem ser obtidos por técnicas de seleção que auxiliam a obtenção de pixels mais puros na imagem, e que permitem a construção de uma biblioteca espectral com espectros de referência para séries multi-temporais (Rudorff et al., 2006; Rudorff et al., 2009). Não obstante, o MLME também possui algumas limitações, como os desafios de selecionar end-members puros em imagens, onde há mistura espectral sub-pixel, variações temporais nas propriedades intrínsecas dos COA, e comportamentos espectrais não-lineares na mistura dos COA, que introduzem erros nas estimativas.

No presente trabalho análises da tendência de diminuição da pluma do RPS mapeada com o MLME aplicadas a imagens Landsat 5 TM (de 1985-2009), e apresen-

tadas em Rudorff et al. (2011), foram relacionadas com análises de séries temporais de vazão do rio na estação de Campos dos Goytacazes (RJ), próximo à foz do rio. O mesmo MLME definido em Rudorff et al. (2011) foi aplicado a imagens Landsat 5 TM e LISS-III de datas próximas e comparadas para a avaliação do potencial de uso do sensor LISS-III para a continuidade do monitoramento da pluma, com o término do funcionamento do TM-5 (em 2012). O MLME foi aplicado a duas imagens do LISS-III, uma da estação cheia (10/03/2010) e outra da seca (25/08/2010) para uma análise comparativa do mapeamento espectral das classes de água em cada estação.

2.2.1. *Processamento das imagens*

As imagens Landsat 5 TM e LISS III pré-processadas, nível 2 (número digital, ND) foram adquiridas na base de dados mantida pelo INPE, disponível no site: <http://www.dgi.inpe.br/CDSR>. Foram usadas as bandas do visível ao infravermelho médio (485-1676 nm) dos dois sensores (Tabela 1). Em Rudorff et al. (2011), foram utilizadas as imagens TM-5 dos meses de maior vazão (janeiro, fevereiro ou março), e livres de nuvem, para cada ano no período correspondente de 1985 a 2009: 03/02/1985, 22/02/1986, 20/02/1991, 27/01/1994, 19/01/1997, 09/01/1999, 27/03/2004, 10/02/2005, 01/03/2006, 16/02/2007 e 05/02/2009. Para o teste de aplicação do mapeamento espectral das águas costeiras nas imagens LISS-III, foram utilizadas uma imagem TM-5 do dia 04/09/2010 e uma imagem LISS-III do dia 25/08/2010 (com 9 dias de diferença). Para a aplicação do MLME nas imagens LISS-III de menor e maior vazão do rio, foram usadas imagens dos dias 25/08/2010 e 10/03/2010, respectivamente.

Registro

As imagens TM-5 e LISS-III foram registradas com uso de uma imagem Landsat 5 TM georeferenciada do banco de dados GeoCover (<http://zulu.ssc.nasa.gov/mrsid/>), com uma composição 543 (RGB) que destaca melhor as feições terrestres (solo, vegetação e água). Foram usados 11-30 pontos de controle para cada imagem, com o interpolador vizinho mais próximo, a fim de conservar os valores radiométricos originais da imagem. O maior erro médio quadrático foi de 0,37 pixel para as imagens TM-5 e 0,33 para as imagens LISS-III, com a aplicação do polinômio de segunda ordem.

Recorte da área

As imagens dos dois sensores (TM-5 e LISS-III) foram recortadas a fim de abranger somente a área de estudo do delta do RPS e zona costeira adjacente no retângulo envolvente de: 21°9'–21°50'S e 40°43'–41°10'W.

Calibração radiométrica

Cada banda do TM-5 e LISS-III foi calibrada com fatores de reescalonamento, a fim de converter os números digitais brutos em valores de radiância e reflectância no topo da atmosfera. Dentre os parâmetros utilizados para a calibração radiométrica, estão: valores mínimos e máximos de radiância para cada banda, ângulo de elevação solar e a distância solar em unidades astronômicas (Chander et al., 2009). Estas calibrações são importantes para padronizar as bandas e pixels das imagens, o que é essencial principalmente para estudos de séries temporais, minimizando os efeitos devido a variações do sensor e de luminosidade referente ao ângulo solar.

A calibração radiométrica com a conversão dos NDs em valores de radiância é realizada segundo a Equação 1 e a posterior conversão em valores de reflectância segundo a Equação 2. Os valores mínimos e máximos (L_{max}) de radiância para cada banda do LISS-III estão apresentados na Tabela 2 (Sheela et al., 2011) e os valores para o TM-5 podem ser encontrados em Chander et al. (2009). Como a utilização do sensor LISS-III é ainda incipiente, esta etapa é crítica para obter dados acurados.

$$L_{\lambda} = \left(\frac{LMAX_{\lambda} - LMIN_{\lambda}}{Q_{calmax} - Q_{calmin}} \right) (Q_{cal} - Q_{min}) + LMIN_{\lambda} \quad (1)$$

Onde:

L_{λ} = Radiância espectral que chega a abertura do sensor [$W/(m^2 \text{ sr } \mu m)$]

Q_{cal} = Valor quantizado do pixel calibrado (número digital – ND)

Q_{calmin} = Mínimo valor quantizado do pixel calibrado correspondente a $LMIN_{\lambda}$ (ND)

Q_{calmax} = Máximo valor quantizado do pixel calibrado correspondente a $LMAX_{\lambda}$ (ND)

$LMIN_{\lambda}$ = Radiância espectral que chega ao sensor escalada de acordo com o Q_{calmin} [$W/(m^2 \text{ sr } \mu m)$]

$LMAX_{\lambda}$ = Radiância espectral que chega ao sensor escalada de acordo com o Q_{calmax} [$W/(m^2 \text{ sr } \mu m)$]

$$\rho_{\lambda} = \frac{\pi \cdot L_{\lambda} \cdot d^2}{ESUN_{\lambda} \cdot \cos \theta_s} \quad (2)$$

Onde:

ρ_{λ} = Reflectância planetária TOA (adimensional)

Π = Constante matemática de valor ~ 3.14159

d = Distância Terra-Sol (unidades astronômicas)

$ESUN_{\lambda}$ = Média da irradiância solar exoatmosférica

θ_s = ângulo solar zenital (em graus).

Tabela 2 - Características radiométricas das bandas do LISS-III do IRS-P6 (Sheela et al., 2011).

Banda	L_{min}	L_{max}	D_{max}	L_{max}/D_{max}
2	0	12,06400	255	0,0473098
3	0	15,13100	255	0,0593370
4	0	15,75700	255	0,0617922
5	0	3,39700	255	0,0133216

Correção Atmosférica

Para comparar imagens de diferentes datas e diferentes sensores é preciso realizar a correção atmosférica, e converter os dados de reflectância no topo da atmosfera em reflectância logo acima da superfície terrestre. A correção atmosférica é uma das etapas mais críticas para análises de qualidade da água por sensoriamento remoto (IOCCG, 2010). O sinal de reflectância da água é extremamente baixo e a interferência atmosférica é maior nos comprimentos de onda que são mais os importantes para estudos de qualidade de água, na faixa do visível. Do sinal que chega ao sensor, 90 % é de contribuição do espalhamento atmosférico e apenas 10 % é proveniente da água (IOCCG, 2010). Por ser um sinal tão baixo, pequenos erros na obtenção dos valores de reflectância da água, podem levar a grandes erros e incertezas nas estimativas dos constituintes da água. O desafio é ainda maior em ambientes costeiros, onde a presença de aerossóis continentais complexos e maiores concentrações de SIS e Cla dificultam a correção atmosférica (IOCCG, 2000; Siegel et al., 2000; Wang et al., 2009). O SIS e a Cla, em concentrações elevadas, podem apresentar sinais de reflectância na região do infravermelho, que por sua vez, é usado na maioria dos modelos de correção atmosférica para a estimativa de aerossóis. Estes modelos consideram que a água possui uma absorção total no infravermelho, e qualquer sinal de reflectância seria proveniente dos aerossóis atmosféricos, o que não é verdade na presença de SIS e Cla em altas concentrações, principalmente para o infravermelho próximo (IVP).

No presente trabalho, foi usado o modelo de transferência radiativa 6S (Vermote et al., 1997) para fazer a correção atmosférica das imagens TM-5 e LISS-III e calcular a reflectância de superfície. Os dados de entrada do modelo compreenderam a reflectância no topo da atmosfera, com a calibração radiométrica, e informações da plataforma, sensor, bandas e dos dados geográficos da área amostrada na cena, como local, dia, hora e altitude. O modelo de aerossol utilizado foi o marítimo e o atmosférico foi o tropical para adequar às condições ambientais da área de estudo. Para a estimativa de aerossóis foi utilizado um método alternativo, melhor ajustado para regiões costeiras, adaptado de Hadjimitsis et al. (2010), onde se usa a visibilidade como um parâmetro de estimativa da profundidade óptica de aerossol. A visibilidade é estimada com o método do pixel mais escuro usando as bandas do azul (B1), infravermelho próximo (B4) e médio (B5), por meio de um processo iterativo. Primeiro é adotado um valor de 40 km de visibilidade (para céu claro e limpo), e este é reajustado até obter um limiar de 1 – 10 % de reflectância para B1 e 0 % para B4 e B5, nas áreas mais escuras do oceano aberto. A banda 5 do infravermelho médio foi usada para selecionar os pixels mais escuros da cena sem a presença de SIS e concentrações mais elevadas de Cla.

Máscara terra-água

A fim de se aplicar as classificações espectrais apenas no corpo de água, foi aplicada uma máscara de separação terra-água e também para as nuvens e áreas de sombra. A máscara de terra foi primeiramente aplicada por meio de um limiar adotado para as bandas do infravermelho médio (IVM) do TM-5 e LISS-III (Tabela 1). A água possui uma reflectância muito baixa no IVM, mesmo com a presença de SIS, em contraste com a terra, que possui, de modo geral, reflectância alta no IVM. Dessa maneira, os valores de reflectância menores que 10 % foram pré-classificados como água. Depois foi realizada uma correção fina com a edição raster usando a composição falsa cor 543 (RGB), considerada boa para a separação terra-água para o TM-5 (Oliveira et al., 2008) e LISS-III. As nuvens foram classificadas como máscara por meio de um limiar de alta reflectância em todas as bandas e uma edição raster foi realizada a fim de incorporar as áreas sombreadas ao redor das nuvens.

- Modelo Linear de Mistura Espectral (MLME)

O MLME (Adams et al., 1986) é uma técnica de mapeamento espectral cujo objetivo é determinar a abundância fracional dos elementos presentes na cena. O princípio da técnica é que o pixel da imagem não é composto por somente um elemento, mas pela mistura de diferentes constituintes que ocorrem simultaneamente. A resposta espectral do pixel é, portanto, resultante da combinação dos constituintes, representados pela assinatura espectral e abundância relativa de cada um. A assinatura espectral dos constituintes, determinada pelas características bio-físico-químicas do mesmo é definida por um “end-member”, que é o espectro de referência. A Equação 3 define a relação do MLME:

$$R_{pi} = \sum f_j r_{ij} + \varepsilon_i \quad (3)$$

Onde R_{pi} é a reflectância de sensoriamento remoto no pixel p e banda i ; f_j é a abundância fracional do end-member j ; r_{ij} é a reflectância do end-member j na banda i ; e ε é o erro estimado. A soma das frações em cada pixel deve ser 1. Os resultados são imagens das frações de cada elemento presente na cena.

A parte mais crítica do MLME é coletar os end-members que representem elementos puros na imagem. Isto é especialmente difícil em ambientes de águas opticamente complexas que possuem diferentes COA misturados na coluna de água (Warrick et al., 2004). Neste trabalho foi usada uma técnica de Fração Mínima de Ruído (FMR) (*Minimum Noise Fraction*), onde as bandas originais são transformadas em novas bandas com base nos valores de variância, para auxílio na seleção dos pixels usados para compor os *end-members*. Como as bandas originais são altamente correlacionadas, é difícil separar uma informação com base na análise de cada banda. O FMR, por sua vez, pode otimizar a informação da variabilidade espectral e facilitar a seleção de pixels que possuem a mesma variância espectral. A primeira banda FMR separou bem a pluma de sedimento do rio; a segunda banda separou as águas costeiras da plataforma interna; e a terceira, as águas do oceano aberto. A quarta e quinta separaram variações de alta frequência associadas a ruídos na imagem. As bandas FRM foram visualizadas num espaço de atributos n-Dimensional onde foram selecionados os pixels mais puros, representativos de cada end-member (Kruse et al., 1993). Os espectros referentes às bandas originais também foram analisados a fim de confirmar a identificação dos tipos de água representados por cada *end-member*.

A fim de abranger a variabilidade espectral não somente de cada cena separadamente, mas também a variabilidade temporal dos constituintes da água, os *end-members* de cada classe foram selecionados usando as imagens de diferentes datas para cada sensor (TM-5 e LISS-III). Dessa forma foi possível construir uma biblioteca espectral com um espectro médio de referência para cada *end-member*, que pôde ser aplicado a imagens multi-temporais. Os *end-members* selecionados foram representativos dos seguintes tipos de água: 1) Pluma de sedimento do rio; 2) Águas costeiras da plataforma interna; 3) Águas oceânicas da plataforma externa. Os resultados do mapeamento espectral do MLME foram avaliados de acordo com o erro médio quadrático (EMQ) e o intervalo das frações mapeadas.

Análise da variabilidade temporal

As análises temporais da evolução da pluma do RPS com as imagens TM-5 apresentadas em Rudorff et al. (2011) foram comparadas com análises de séries históricas da vazão do rio próximo à foz do RPS. A vazão do RPS foi obtida do programa de monitoramento da ANA, com dados da estação fluviométrica de Campos dos Goytacazes, RJ (21°45'S; 41°18'W). A fim de oferecer um maior suporte às análises de tendências no período compreendido pelas imagens adquiridas (1985 – 2009), primeiramente foi analisada uma série temporal maior com dados históricos de vazão desde 1935 a 2008. Para esta série maior foram analisadas as médias mensais, anomalias climatológicas e médias do período chuvoso (novembro a março), com análises de regressão linear para detecção de tendências. A significância estatística das tendências foi testada com o teste não-paramétrico de Mann-Kendall (Press et al., 1989) e análises de autocorrelação. Depois foram aplicadas as mesmas análises para os dados de vazão da média mensal e diária nas datas de aquisição das imagens, e para as áreas das classes mapeadas. A relação entre as classes mapeadas e a vazão do RPS foi analisada por meio da correlação não paramétrica de Spearman. As análises de regressão linear foram aplicadas para avaliar a evolução temporal das classes e vazão do rio, e associar possíveis mudanças no regime hidrológico e na qualidade das águas do RPS.

2.2.3. Mapeamento da geomorfologia da linha de costa na região deltaica do RPS

Os sedimentos são depósitos de material sólido e inconsolidado, constituídos principalmente por partículas minerais e restos orgânicos (Suguio, 1973). As principais fontes dos sedimentos marinhos são: a drenagem continental à montante, por meio

da descarga fluvial; a plataforma continental, pelas correntes de deriva litorânea, de ondas e marés; as margens do leito do próprio ambiente, pela ação erosiva das ondas e transporte eólico; e a atividade biológica, pelos processos de decomposição e ciclagem biogeoquímica (Carter, 1998). A distribuição dos sedimentos no ambiente vai depender de uma série de fatores relacionados às fontes de origem, tipos dos grãos (tamanho, forma, densidade) e ao padrão de dispersão e transporte imposto pelas condições hidrodinâmicas (Flemming, 2000). As areias siliciclásticas, transportadas pelos rios, decantam rapidamente e se depositam mais próximas ao leito dos rios, formando bancos de areia na desembocadura. As areias de origem bioclástica provêm do aporte marinho e se distribuem nas áreas marginais da linha de costa e mar à dentro (Suguio, 1973; Flemming, 2000).

A foz do RPS possui uma formação deltaica com a ramificação de dois braços principais do RPS, ao norte e ao sul. A geomorfologia deste complexo é modelada pelo aporte fluvial do RPS, pelas correntes de deriva litorânea que transportam sedimentos na direção norte a sul, pelo intercâmbio de sedimentos entre os campos de dunas, cordões arenosos e bancos de areia submersos ao longo da linha de costa, que se dá pela ação das ondas, marés e ventos (Neves e Muehe, 2008). Estudos prévios relatam uma elevada dinâmica da geomorfologia da linha de costa na região deltaica do RPS, devido à intensa atuação dos processos naturais e mais recentemente de atividades antropogênicas. No presente trabalho buscou-se analisar a variabilidade sazonal e inter-anual da geomorfologia da linha de costa na região deltaica do RPS, por meio das imagens Landsat 5 TM do mesmo período do estudo anterior de evolução da pluma do rio. Foram usadas as mesmas imagens de verão de 1985 - 2009, e mais as imagens de inverno dos anos correspondentes. Este estudo é mais recente e possui caráter preliminar, mas já permite a investigação de possíveis mudanças na geomorfologia costeira do RPS que podem ser decorrente de possíveis mudanças no transporte sedimentar da pluma do RPS, investigada no trabalho anterior.

Imagens e pré-processamento

Além das imagens TM-5 de verão utilizadas neste trabalho, as imagens de inverno, livres de nuvens, dos anos correspondentes foram: 07/1985, 07/1986, 08/1991, 07/1994, 07/1997, 05/1999, 08/2004, 07/2005, 07/2006, 07/2007 e 05/2009. Estas imagens foram registradas seguindo o mesmo método descrito anteriormente para as imagens de verão. A fim de abranger uma área menor para uma análise mais

detalhada da região do delta, as imagens também foram recortadas num retângulo envolvente com os limites nas coordenadas: 21°32'S-21°39'S e 40°58'W-41°5'W.

Mapeamento da linha de costa

Para o mapeamento da linha de costa foi aplicado um método semelhante à separação terra-água para a definição da máscara de terra no estudo da pluma do RPS. Primeiramente foi aplicado um limiar de reflectância maior que 10 % na banda 5 para classificar a área de terra emersa. Depois foi realizada uma edição matricial para retirar áreas com interferências de nuvens e espumas na zona de arrebentação, com uso de uma composição 543 (RGB). Foram mapeados também os bancos de areia submersos por meio da edição matricial com uso da banda 4 do IVP, que permite a visualização destes bancos nas áreas mais rasas da plataforma interna.

Análise temporal

A análise da variação sazonal e inter-anual da geomorfologia da linha de costa na foz do RPS foi realizada por análises de interpretação visual. Nesta etapa não foram realizadas análises quantitativas de áreas e taxas de erosão e progradação, visto que cada imagem possuía diferentes condições de níveis de vazão do rio e altura de maré, o que dificulta estas análises nas imagens. Futuramente serão realizadas análises mais detalhadas com uso de dados de campo e maiores processamentos das imagens.

3. Resultados e Discussão

3.1. Mapeamento Espectral da pluma do RPS

As classificações resultantes do MLME aplicadas às imagens Landsat TM-5 tiveram uma boa concordância com o padrão de distribuição visual das massas de água. As frações mapeadas apresentaram alguns valores abaixo de zero e superior a 1, mas de modo geral os três tipos de água tiveram um bom ajuste do modelo. O mapa de abundância fracional da “pluma de sedimento” apresentou os valores mais próximos do intervalo de 0 - 1, enquanto que a abundância fracional de “águas costeiras” teve o pior ajuste. Os valores mínimos e máximos das frações foram de: -0,12 a 1,40 para a pluma de sedimento; -1,61 a 2,20 para “águas costeiras” e -1,22 a 2,49 para “águas oceânicas”. As frações fora do intervalo de 0 - 1 significam que o modelo super ou sub-estimou alguns elementos. Estes erros podem ocorrer quando os end-members selecionados não são representativos de elementos “puros” e de fato o pior ajuste foi para a fração

“águas costeiras” que por natureza possui a maior mistura espectral dos COA presentes na água.

A dificuldade de se obter pixels “puros” em uma imagem de satélite em ambientes opticamente complexos, é discutida por Novo e Shimabukuro (1994). Os constituintes da água não ocorrem de forma isolada no ambiente, mas há sempre uma mistura dos mesmos na coluna de água. A resolução espacial do sensor orbital contribui para a maior mistura espectral dos diferentes COA presentes na mesma área amostrada, correspondente ao pixel na imagem. Além das dificuldades de separar elementos “puros” na imagem, outro ponto de dificuldade na aplicação do MLME em ambientes aquáticos é a baixa reflectância da água, principalmente quando os COA estão presentes em baixas concentrações. Isto também dificulta a modelagem, pois pequenas variações espectrais decorrentes de interferências externas como influências atmosféricas, rugosidade da superfície do mar, reflexão especular do sol na superfície, presença de bolhas com a quebra de ondas, podem introduzir grandes erros nas estimativas dos COA da água (Toole et al., 2000). É provavelmente por isso que a fração de “águas oceânicas” apresentou as maiores incertezas, apesar de ser o tipo de água de deveria ter a menor mistura dos COA.

Mesmo com estes desafios, a abundância fracional de cada *end-member* apresentou uma distribuição coerente com os tipos de água em cada imagem. A fração “pluma de sedimento do rio” (f_{pluma}) (Figura 2a) apresentou os maiores valores na foz do rio e delineou bem a área de pluma mais densa no seu núcleo, e a zona de dispersão da pluma. A fração de “águas costeiras” (f_{costa}) (Figura 2b), dominada por fitoplâncton, apresentou os maiores valores mais próximos da costa, e decrescendo com o distanciamento em direção ao oceano aberto. Valores mais elevados dessa fração também foram encontrados na zona de dispersão da pluma do rio, o que demonstra uma forte contribuição do fitoplâncton nesta área influenciada pela pluma do rio. A fração de “águas oceânicas” (f_{oceano}) (Figura 2c) apresentou os maiores valores na área mais afastada da costa de oceano aberto, como esperado.

O erro médio quadrático (EMQ) oferece uma informação de acurácia do modelo pela diferença média quadrática entre a reflectância estimada pelo modelo e a reflectância real de cada pixel. O maior EMQ nas imagens foi de 0,04, com as maiores incertezas associadas à zona de mistura da pluma do rio com as águas costeiras da plataforma interna (Figura 2d). A zona de mistura é de fato a área mais difícil de modelar devido à maior mistura espectral dos COA. Além da complexidade da mistura, as águas com

maiores concentrações de SIS tendem a apresentar mais incertezas na modelagem dos diferentes constituintes. O SIS possui uma dominância espectral sobre os outros COA, devido à sua maior reflectância. Isso facilita a sua própria identificação, mas dificulta a identificação dos outros COA com menor reflectância (Rudorff et al., 2009).

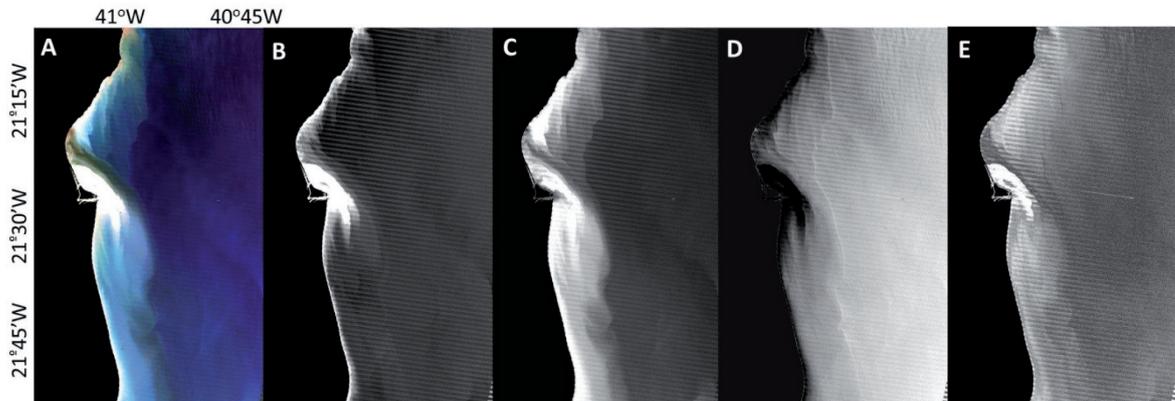


Figura 2 - Composição cor verdadeira (321) da imagem TM-5 de 2009 (A) e abundância fracional dos end-members do MLME: f_{pluma} (B) f_{costa} (C); f_{oceano} (D); EMQ (E). O brilho das imagens corresponde aos maiores valores (cada banda com intervalos próximos de 0-1).

A vantagem do MLME é que, por mapear os diferentes COA separadamente, é possível extrair mais informações referentes à distribuição de cada constituinte, assim como obter mais informações referentes à variabilidade espectral das imagens. No entanto, há também algumas limitações na aplicação do MLME que precisam ser consideradas. Valores elevados da fração “águas costeiras” foram encontradas em algumas áreas ao redor do núcleo da pluma de sedimento. Isso é decorrente de estimativas desbalanceadas entre estas frações, provocada por relações não-lineares entre os COA e dominância espectral do SIS. Maiores investigações devem ser realizadas com a comparação dos resultados das classificações com dados in situ, a fim de confirmar o desempenho dos modelos para a área de estudo. Para uma abordagem multitemporal, no entanto, MLME, é adequado, pois oferece uma melhor ferramenta de análise da variabilidade espectral entre as imagens de diferentes datas. Rudorff et al. (2011) aplicou o MLME às imagens TM-5 de 1985 a 2009 e observou uma tendência de diminuição da pluma do RPS e águas costeiras adjacentes possivelmente relacionadas a uma diminuição da vazão do RPS. A fim de analisar a consistência das análises de tendências da pluma, com uma série histórica longa da vazão e do rio próximo à foz, análises temporais serão apresentadas na seção seguinte.

Análises Temporais

Os gráficos da Figura 3 apresentam as médias mensais, anomalias mensais e médias do período chuvoso (novembro a março) da vazão do RPS na estação de Campos dos Goytacazes, no período de 1935 a 2008. Todas as métricas apresentaram uma tendência negativa significativa ($p < 0,05$), confirmando a queda sistemática da vazão do RPS na sua foz. Esta queda é mais notória principalmente a partir da década de 50, como também apontado por Marengo e Alves (2005), que analisaram uma série de 1920-2000 das médias de período chuvoso em várias estações ao longo do RPS. Todavia, aqui também encontramos uma autocorrelação significativa ($p < 0,05$) para anos consecutivos (Figura 4), o que sugere a influência da regularização do uso dos recursos hídricos na bacia do RPS, como discutido por Marengo e Alves (2005).

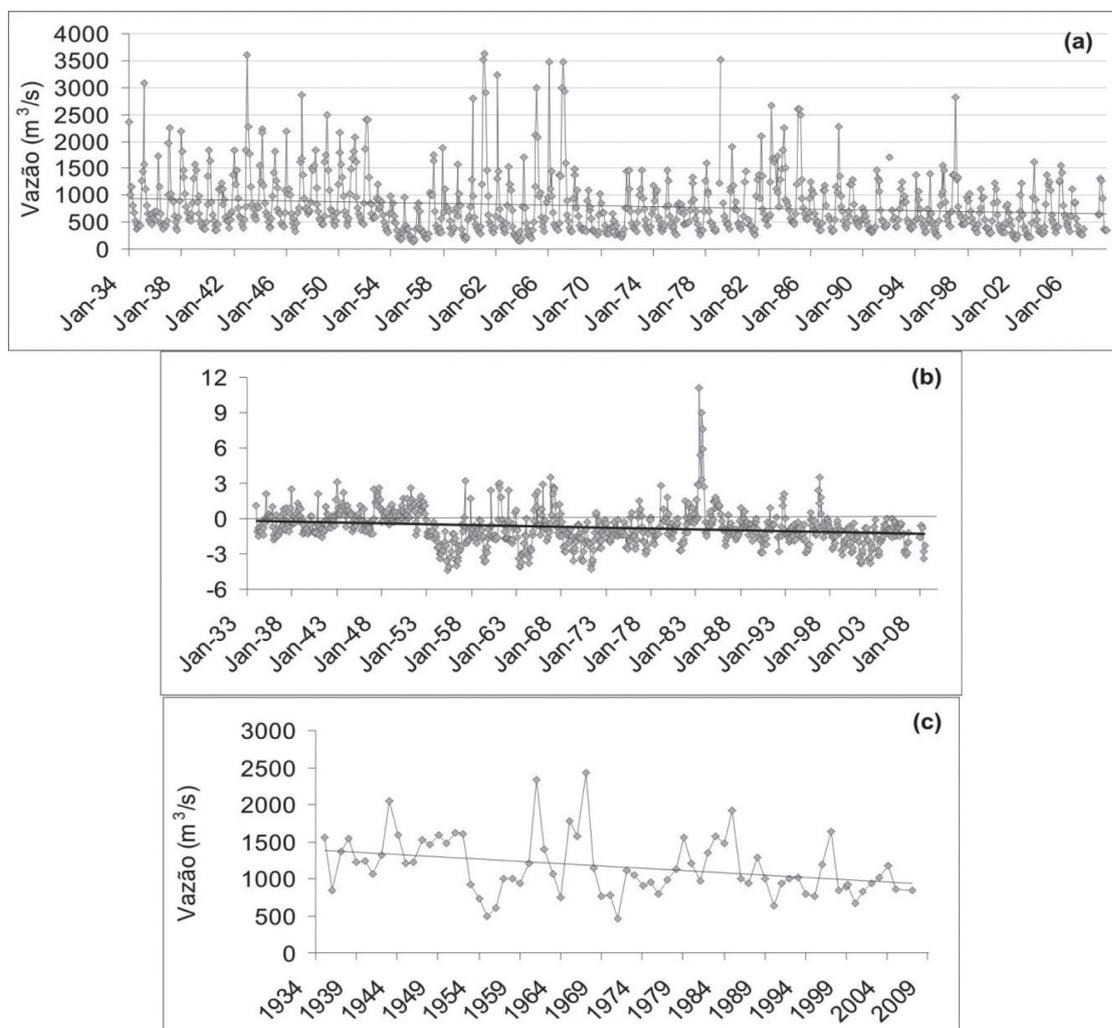


Figura 3 - Médias mensais da estação pluviométrica de Campos (RJ) de 1934-2008 (a); anomalias mensais, com base na média climatológica de 1934-1954 (b); e médias do período chuvoso (novembro-março) de cada ano (c). Todos com a linha de tendência da análise de regressão linear.

A queda da vazão do RPS a partir de 1950 coincide com o período de término das construções dos grandes reservatórios de água e da transposição do rio para o Sistema Guandu, com perda de 2/3 da sua vazão média (CBH-PS, 2012). Simultaneamente, também ocorreu um período de grande seca que perdurou de 1955 a 57. Outros períodos de maior seca também ocorreram em 1970 a 71, 1990 a 91 e 2001 a 2003. Após estes anos de seca, a fim de recuperar os níveis de água dos reservatórios, os gestores exercem maior controle nos pontos de captação de água (Marengo e Alves, 2005), o que deve ter contribuído ainda mais para a queda na vazão do RPS durante e após estes períodos.

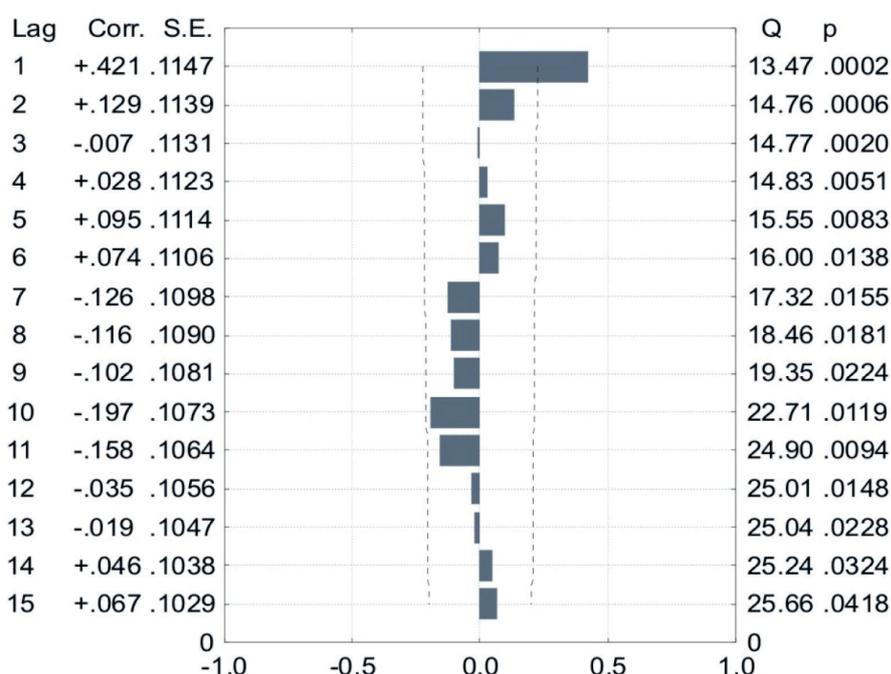


Figura 4 - Autocorrelograma dos dados de vazão da estação fluviométrica de Campos (RJ) de 1930-2008 com as médias do período chuvoso (novembro-março) de cada ano. A linha tracejada indica o intervalo de confiança de 95 %. Lag é o período; Corr. o coeficiente de autocorrelação; S.E. o erro quadráticos; Q o valor X^2 e p o valor-p.

As médias mensais dos dados de vazão do RPS na estação de Campos, no período de aquisição das imagens Landsat 5 TM de 1985-2008, usadas para a análise de tendência da pluma do RPS, estão apresentadas na Figura 5. Neste gráfico é possível observar o ciclo sazonal bem definido marcado pelo regime de chuvas da região: com o período de maior vazão durante a estação chuvosa nos meses de verão (novembro-março) e menor vazão durante o inverno (junho-setembro). Mesmo neste período de menor intervalo de anos há uma tendência negativa significativa ($p < 0,05$) das médias mensais de vazão do RPS, próximo à foz. Marengo e Alves (2005), também anali-

saram as séries de dados pluviométricos em toda bacia e não encontram relação da diminuição da vazão do RPS com possíveis mudanças climáticas no regime de chuvas da região. Os autores discutem que as mudanças observadas no regime hidrológico do RPS estão fortemente relacionadas à regularização do uso dos recursos hídricos, principalmente com a construção dos reservatórios hidrelétricos e de abastecimento de água, e a intensa demanda das atividades industriais, agrícolas, e urbanas. Além disso, há também os impactos das mudanças na cobertura e uso do solo, com a diminuição das áreas florestadas, aumento de áreas de pastagens, com solos altamente erosivos, áreas urbanas impermeáveis e cavas de areia no leito do rio.

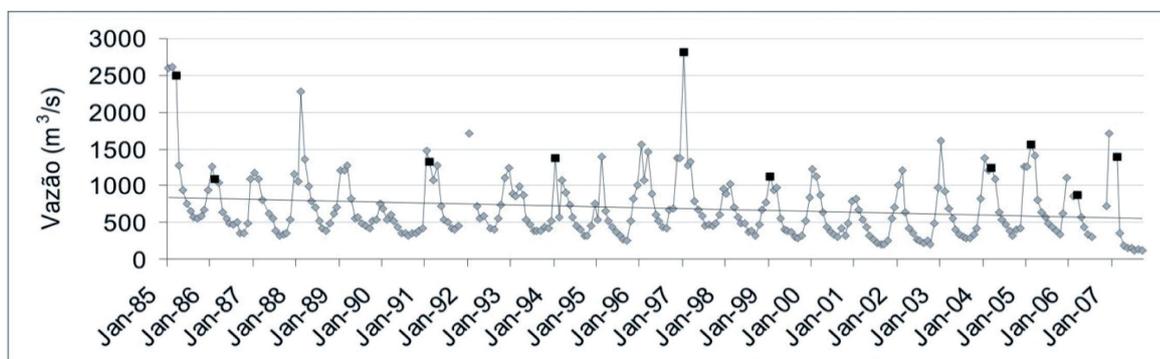


Figura 5 - Médias mensais da vazão do RPS de 1985-2008 na estação de Campos dos Goytacazes (RJ). Os pontos destacados são correspondentes aos meses com imagens disponíveis do TM 5.

A diminuição persistente nos níveis de água dos reservatórios têm alarmado os órgãos de gestão pública e pesquisadores da região. No entanto, a redução do regime de chuvas causada por mudanças climáticas, apontada como uma das possíveis causas da diminuição da vazão do RPS, não ocorre na região. O que acontece são variações climáticas de período interdecadal, com períodos de 2-3 anos de maior ou menor pluviosidade, que afetam a vazão do RPS durante estes períodos. A tendência contínua de diminuição da vazão do RPS, desde a década de 50, é causada por usos excessivos dos recursos hídricos e impactos de mudanças na cobertura de solo.

A área da pluma de sedimento mapeada pelo MLME apresentou uma forte correlação com a vazão diária do rio próximo à foz, com: 0,94 ($p < 0,05$), com uma tendência também negativa (Figura 6). A maior área de pluma mapeada foi na imagem de 1985 com 183 km² quando a vazão média diária do RPS foi de 4719,5 m³/s e a média mensal foi de 2610 m³/s. A menor área da pluma de sedimento foi medida na imagem de 2006 com 15,7 km², quando, a vazão diária foi de 1396 m³/s e a média mensal foi de 864 m³/s.

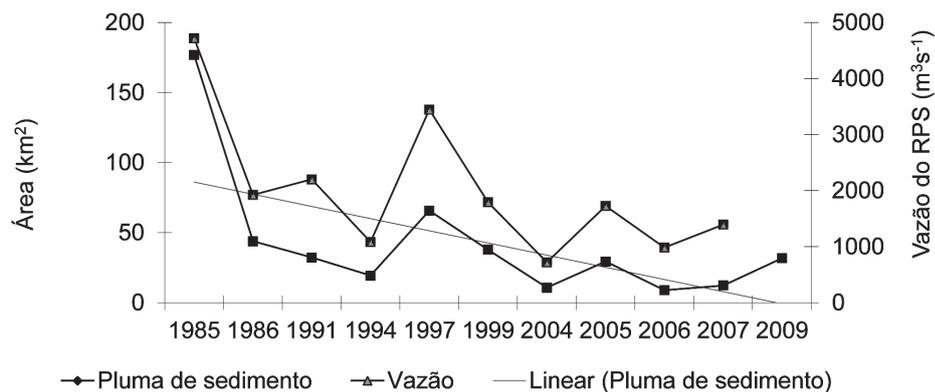


Figura 6 - Valores da média diária da vazão do RPS na estação de Campos, nas datas de aquisição das imagens; área da pluma de sedimento do rio mapeada pelo MLME; e linha de tendência linear da área da pluma..

Dentre outros trabalhos que investigaram possíveis mudanças nas plumas de rios e seus efeitos da região costeira do Brasil, Lorenzetti et al. (2007) também analisaram possíveis mudanças no aporte de sedimentos transportados pela pluma do rio São Francisco (nordeste), com uso de imagens Landsat 5 TM. Os autores encontraram uma tendência de decréscimo no aporte de sedimentos transportados pela pluma do rio, e discutem como uma das possíveis causas a construção dos reservatórios hidroelétricos ao longo da bacia hidrográfica. Os reservatórios de água são conhecidos por reter sedimentos e diminuir o transporte dos mesmos ao longo do rio. A bacia do RPS possui diversos reservatórios hidrelétricos e de abastecimento de água, que podem ter um papel importante nos impactos observados de diminuição na vazão e na pluma de sedimento do RPS, na sua foz. Diversas pesquisas ao redor do mundo todo têm demonstrado estes e outros impactos causados pela construção de reservatórios em grandes rios (Graf, 1999; Marengo et al., 1998; Apitz e White, 2003; Syvitski et al., 2005). A diminuição da vazão do rio e do aporte de sedimentos na zona costeira podem causar uma série de impactos negativos como a perda da produtividade e biodiversidade biológica, erosão costeira e intrusão de águas salina nos estuários (Carter, 1998).

O manguezal localizado na porção estuarina do RPS têm sofrido grandes mudanças com perda de 20 % da área florestada de 1976 a 2001, correspondente a uma taxa de desflorestamento de 7,5 ha/ano (Bernini et al., 2010). Uma das causas do desflorestamento apontado por Bernini et al. (2010) é o desbalanço no aporte de sedimentos do RPS, causado pelo impacto das atividades antropogênicas na bacia do RPS, como a construção dos reservatórios de água, a extração de areia no leito do rio, dentre outros. As mudanças no aporte de sedimentos têm causado maior variabilidade

na geomorfologia da linha de costa do estuário do RPS, com processos acelerados de progradação e erosão, que interrompem o assentamento das árvores de mangue. A tendência de decréscimo da pluma de sedimento do RPS corrobora com estudos prévios que demonstram efeitos do desbalanço do aporte de sedimentos do rio nos ecossistemas de manguezais do estuário do RPS e na geomorfologia do delta e áreas costeiras adjacentes (Ribeiro et al., 2004a; Bernini et al., 2010).

Outro aspecto importante, é que a pluma do rio não transporta somente sedimentos inorgânicos em suspensão para a zona costeira, como também nutrientes inorgânicos dissolvidos e aporte orgânico. Estes aportes têm um papel importante na produtividade e biodiversidade dos ecossistemas costeiros, sendo fonte de alimento para a base da cadeia trófica nestes sistemas. Os aportes orgânicos e substâncias dissolvidas na água, por sua vez, possuem baixa taxa de sedimentação e podem ser transportado à áreas bem mais distantes que a frente da pluma de sedimentos do rio (Carter, 1998). Souza et al. (2010) estudaram a extensão que a pluma do RPS pode atingir por meio de traçadores radiativos, e encontraram uma distância de até 32 km da costa na direção leste, durante a estação chuvosa de 2008 (março) com fluxo instantâneo de 780 m³/s. O coeficiente de difusão foi estimado em 67 km²/d e a pluma do rio pode atingir uma distância de 16 km em 6 dias a uma velocidade de 2,6 km/d. Na estação de seca 2007 (agosto) a distância máxima atingida pela pluma foi de 16 km, com fluxo instantâneo de 330 m³/s. Esta distância foi atingida em 10 dias a uma velocidade de 1,6 km/d e um coeficiente de difusão de aproximadamente 30 km²/d. A distância máxima que a pluma de sedimento do rio atingiu, medida nas imagens de satélite no presente estudo, foi de 14 km da linha de costa, no mês de maior vazão (com média mensal de 2610 m³/s, no verão de 1985). Isso corresponde a menos que a metade da distância detectada por Souza et al. (2010) com os traçadores radiativos, numa data de vazão bem inferior (780 m³/s). A influência do RPS na região costeira é, portanto, muito além dos limites da frente da pluma de sedimento detectada pela imagem de satélite, no que diz respeito ao aporte orgânico e de nutrientes dissolvidos, que favorecem a produtividade primária. De acordo com Rudorff et al. (2011), a classe águas costeiras dominadas por fitoplâncton também apresentou uma tendência de diminuição, correlacionada com a vazão do RPS ($r_s, 0,80 (p < 0,05)$), o que denota uma influência forte do RPS na produtividade da região costeira mesmo sendo um rio de médio porte, e a possível diminuição da influência do rio na distribuição do fitoplâncton marinho decorrente da diminuição da vazão.

As observações apresentadas neste trabalho certamente precisam de maiores investigações com um conjunto maior de dados de satélite e dados *in situ*, a fim de validar as classificações, e fazer estudos mais detalhados da variabilidade espaço-temporal da pluma e vazão do RPS, bem como as mudanças do regime de chuvas e uso de solo em toda a bacia. Estes estudos poderão apontar com maior confiabilidade as possíveis mudanças e os fatores responsáveis por tais impactos no rio e na região costeira da foz do RPS. No entanto, os resultados aqui apresentados já são válidos para reforçar observações de estudos anteriores que denotam uma tendência de decréscimo da vazão do RPS, decorrente de mudanças na cobertura e uso do solo ao longo da bacia hidrográfica, principalmente devido à implantação de reservatório hidrelétricos. A queda na vazão do RPS ocorre em associação com a diminuição da pluma de sedimento do RPS e águas costeiras adjacentes, dominadas por fitoplâncton. Estas tendências apontam os impactos que a queda na vazão do rio gera na zona costeira do RPS, com diminuição no transporte de sedimentos e aporte de nutrientes para a produtividade costeira.

Imagens LISS-III

O sensor TM-5 parou funcionar em Novembro de 2011 e a necessidade de usar outros sensores para a continuidade de programas de monitoramento se fez necessária e urgente. Por isso, o presente trabalho buscou avaliar o potencial do sensor LISS-III para o mapeamento espectral das águas costeiras da foz do RPS para a continuidade das análises da evolução temporal da pluma do RPS. O uso das imagens LISS-III para aplicações em análises de águas interiores e costeiras é ainda incipiente no Brasil, visto que o sensor é mais recente e ainda apresenta desafios em sua calibração radiométrica. A Figura 7 ilustra uma imagem LISS-III da foz do RPS após a calibração radiométrica e correção atmosférica, com reflectância de superfície. A imagem foi obtida durante a estação de baixa vazão do RPS, no dia 25 de agosto de 2010.

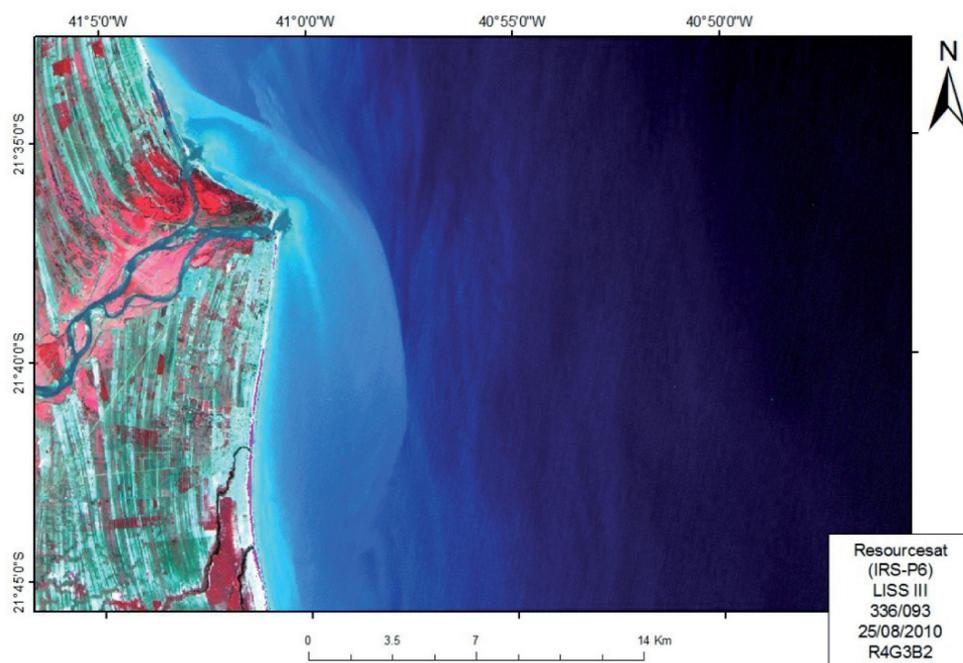


Figura 7 - Reflectância de superfície da área de pluma do Rio Paraíba do Sul. Imagem IRS-P6/LISS-III, composição R4G3B2, dia 25 de agosto de 2010.

Como há poucos trabalhos utilizando reflectâncias de superfície obtidas a partir do sensor LISS-III, um modo de verificar a qualidade dessa informação é selecionando pontos que caracterizem diferentes classes para comparar com um sensor cujo uso seja bem conhecido, como o sensor TM/Landsat 5..

Sendo assim, foram escolhidas uma imagem LISS-III e uma TM 5 da área estuarina do RPS cujas datas fossem próximas. A diferença de datas entre as imagens é de nove dias, sendo a imagem LISS-III do dia 25/08/2010 e a imagem TM do dia 04/09/2010. Nessas imagens, foram selecionados quarenta pontos seguindo exatamente as mesmas coordenadas tanto na imagem LISS-III quanto na TM 5. Dentro deste conjunto de quarenta pontos amostrais foram selecionados dez pontos associados à classe pluma e outros dez pontos à classe oceano.

As curvas de reflectância obtidas são semelhantes entre as imagens LISS-III e TM 5 e demonstram coerência com cada classe analisada. Os pontos associados à classe pluma apresentaram maior reflectância que a classe oceano em ambas as imagens. Além disso, a classe pluma apresenta um pico em B3 devido à presença de SIS e a classe oceano baixa reflectância em todas as bandas. No geral, os espectros coletados na imagem TM apresentam maior reflectância em relação à LISS-III (Figura 8).

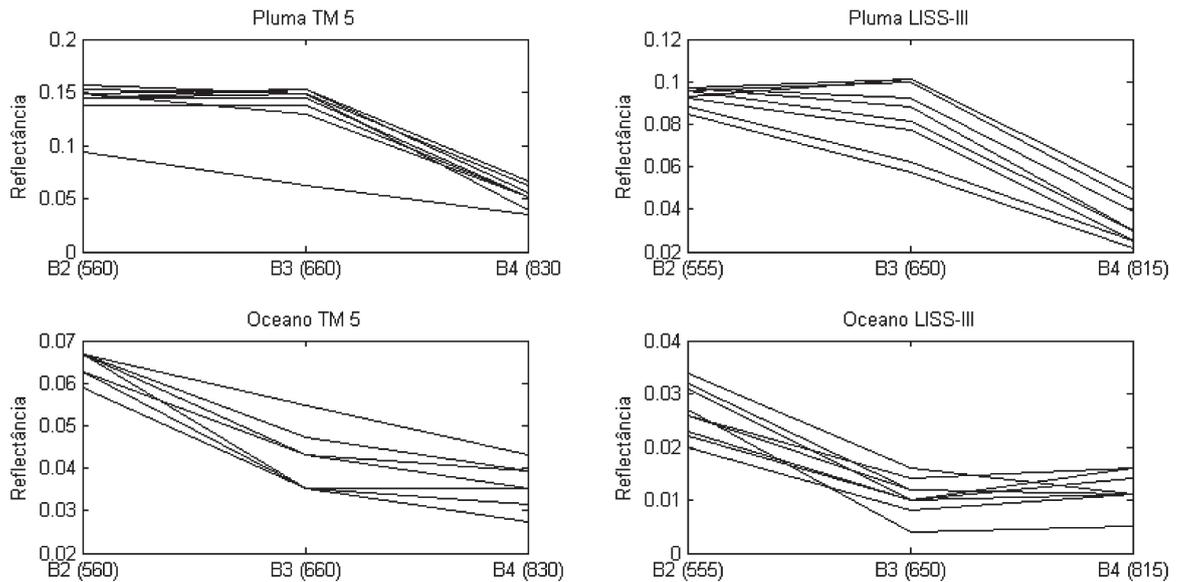


Figura 8 - Curvas de reflectância para classe Pluma e Oceano, obtidas em uma imagem LISS-III de 25/08/2010 e uma imagem TM 5 de 04/09/2010.

Com os quarenta pontos nas mesmas coordenadas selecionados nas imagens TM 5 e LISS-III foi realizada uma regressão linear que demonstrou uma forte relação entre as bandas das imagens (Figura 9).

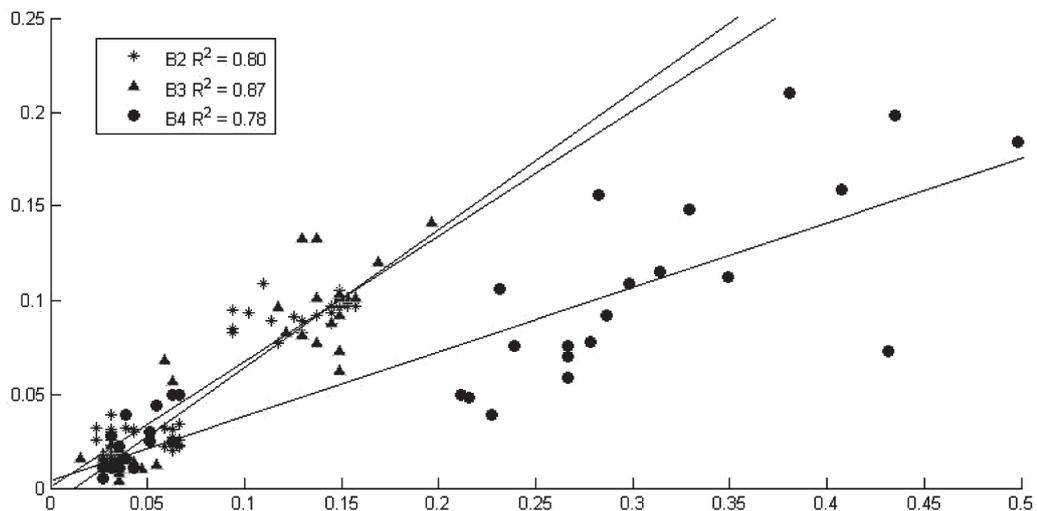


Figura 9 - Quarenta pontos obtidos nas mesmas coordenadas em imagens LISS-III (25/08/2010) e TM 5 (04/09/2010). Regressão linear entre as bandas do visível do LISS-III e TM 5.

A média dos *end-members* escolhidos para o MLME do LISS-III (Figura 10) apresenta curva semelhante às curvas dos *end-members* escolhidos para o MLME do TM 5, como visto na Figura 3d. Essas curvas evidenciam que na pluma há maior concen-

tração de SIS demonstrada pela alta reflectância na banda 3 (B3). Na água costeira há presença de fitoplâncton, onde a curva apresenta maiores valores na banda 2 (B2). As águas oceânicas possuem baixa reflectância em todas as bandas (IOCCG, 2000).

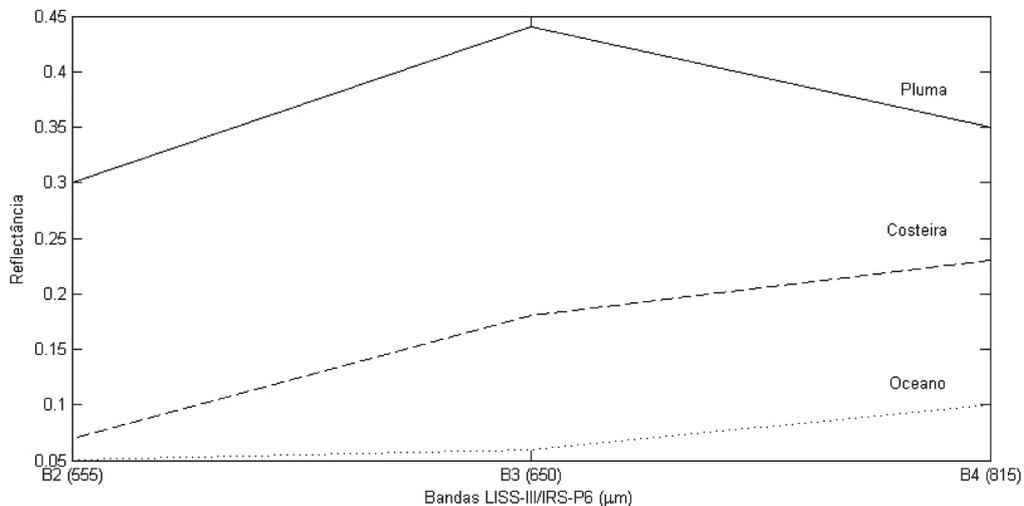


Figura 10 - Média dos end-members escolhidos dos dias 10/03/2010 e 25/08/2010 para o modelo linear de mistura espectral.

As imagens de maior e menor vazão do RPS, assim como as frações geradas pelo MLME e respectivos erros quadráticos médios (EMQ) são mostrados na Figura 11.

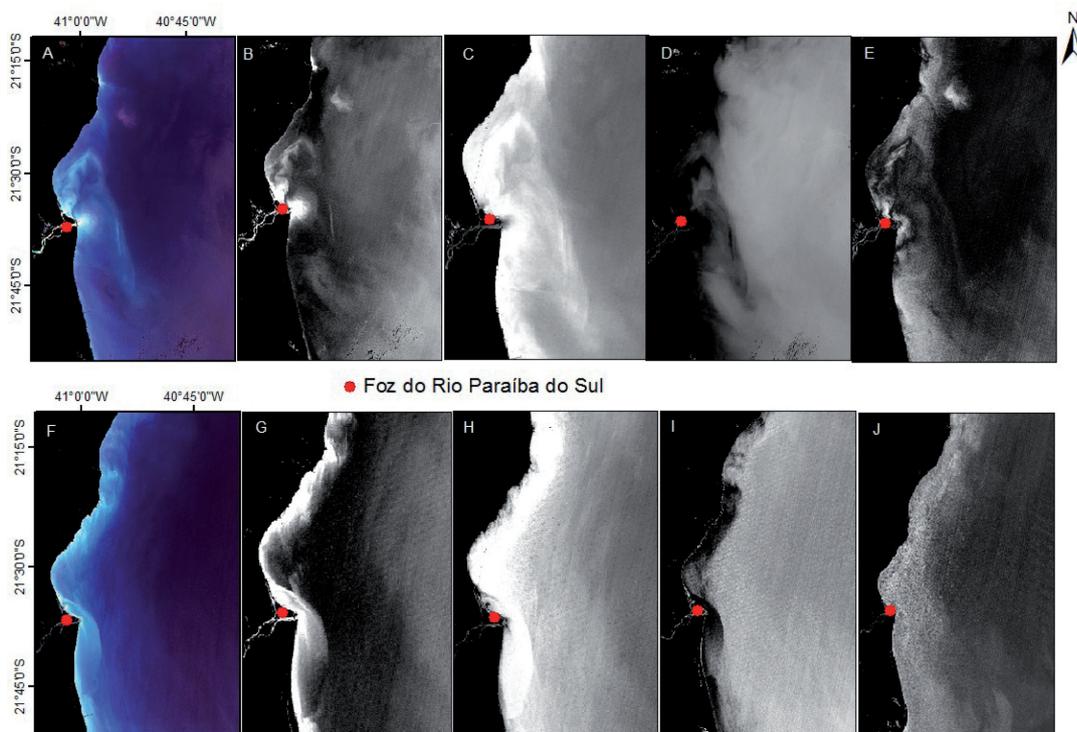


Figura 11 - à) Imagem LISS-III (10/03/2010) época de maior vazão do RPS; b) fração pluma; c) fração água de mistura; d) fração oceano; e) erro médio quadrático; f) imagem (25/08/2010) época de menor vazão do RPS; g) fração pluma; h) fração água de mistura; i) fração oceano; j) erro médio quadrático (EMQ).

As áreas mais claras das frações (Figura 11) representam a abundância do end-member avaliado. Como pode ser observado, as frações apresentaram um delineamento nítido da classe analisada. Apesar das frações mapeadas possuírem valores abaixo de zero e superior a 1, no geral, os três tipos de água apresentaram bom ajuste do modelo. Assim como para o TM 5, a abundância fracional de águas costeiras obteve o pior resultado. A presente análise mostrou dados coerentes das imagens LISS-III com o TM-5 e um mapeamento eficiente das classes do MLME aplicados no estudo anterior da evolução da pluma (desde 1985) com o TM-5. Portanto, pode-se afirmar que o LISS-III apresenta um bom potencial de aplicação neste tipo de estudo e poderá ser utilizado em trabalhos futuros dando continuidade ao monitoramento da pluma do RPS.

3.2. Mapeamento geomorfológico

A geomorfologia da linha de costa da região deltaica do RPS delineada por meio das imagens Landsat 5 TM no período de 1985-2009, com imagens de inverno e verão estão representadas na Figura 12. Foi possível notar algumas variações sazonais, mas principalmente interanuais.

Na imagem de verão de 1985 (Figura 12a) uma boa parte das áreas continentais estava alagada e os bancos de areia submersos não puderam ser mapeados, devido à densa pluma de sedimentos na imagem. Mesmo assim foi possível notar diferenças significativas na geomorfologia da linha de costa da região deltaica do RPS nas diferentes estações. Em relação ao verão, na imagem de inverno, as principais diferenças notadas foram: um acréscimo significativo do Pontal de Atafona, na desembocadura sul, e no cordão arenoso da desembocadura norte; e a presença da formação dos bancos de areia submersos. A existência desses bancos na zona frontal do delta do RPS já foi observada por outros autores com estudos de campo na região. Estes bancos podem atuar como sumidouros, retendo os sedimentos que são erodidos da costa e depositados na plataforma interna (Neves e Muehe, 2009). De modo geral, houve uma tendência de acúmulo de sedimento nos cordões arenosos durante a estação de inverno, em relação ao verão, com progradações da linha de costa em diferentes pontos tanto ao norte como ao sul. Este ano de 1985 foi o ano com maior vazão do rio no período chuvoso (média de 1915 m³/s). Possivelmente a força de vazão pode ter erodido as margens rio durante a estação chuvosa. Em contrapartida, o aporte de sedimentos fluvial pode ter favorecido o acúmulo e formação dos cordões arenoso nas estações seguintes. Na

imagem de 1986 (Figura 12b) não houveram grandes variações sazonais, mas foi possível notar uma progradação do cordão arenoso norte e do pontal de Atafona, em relação ao ano anterior. Na imagem de 1991 (Figura 12c) também não houve grandes variações sazonais, mas é possível notar diferenças em relação aos anos anteriores, com uma redução significativa do pontal de Atafona, e que evoluiu para os bancos submersos em forma de arco na zona frontal do delta. Ao norte houve também uma migração da desembocadura do rio com a progradação do cordão arenoso da ilha central do delta, e a erosão na zona praial adjacente. Na imagem de 1994 (Figura 12d) foi possível notar uma variação sazonal, com acúmulo de sedimentos em alguns pontos da linha de costa e áreas submersas na imagem de inverno. Houve uma recuperação do pontal de Atafona ao sul e também uma progradação do cordão arenoso insular na desembocadura norte. Os bancos arenosos submersos também aumentaram em relação à imagem de verão. Em 1997 (Figura 12e) o cordão arenoso norte se uniu ao sistema praial continental adjacente, e a desembocadura do rio migrou novamente mais ao sul, próximo à ilha central do delta. Em 1999 (Figura 12f) houve uma variação sazonal nas duas desembocaduras, norte e sul, com maior acúmulo de sedimento nas duas regiões na estação de inverno. No entanto, em ambas as imagens os bancos submersos não foram mapeados na imagem. Em 2004 (Figura 12g) há um rompimento novamente do cordão arenoso ao norte e fechamento mais ao sul com a migração da desembocadura do rio para ao norte. Neste ano também houve um acúmulo de sedimentos maior na imagem de inverno, com áreas de progradação dos cordões arenosos norte e sul, e a formação dos bancos de areia submersos na zona frontal do delta.

Em 2005 (Figura 12h) há um acúmulo de sedimentos em relação ao ano anterior, e maior no inverno com a progradação da linha de costa, principalmente no pontal arenoso norte e aumento dos bancos submersos. Em 2006 (Figura 12i) o cordão arenoso ao norte prograda bastante em relação ao ano anterior e quase fecha totalmente deixando apenas uma faixa estreita para a saída do rio. Em 2007 (Figura 12j) há uma diferença em toda a linha de costa entre as imagens de verão e inverno, mas que pode ser decorrente de diferenças no nível do mar das diferentes datas de aquisição, provocadas provavelmente pela variação de maré. Mas, ainda assim foi possível notar algumas diferenças na geomorfologia, com a progradação do cordão arenoso norte na imagem de inverno, e o reabertura da desembocadura deste braço do rio mais ao sul. Há uma erosão notória do pontal de Atafona em

relação ao ano anterior e um aumento do banco submerso na direção nordeste. Em 2009 (Figura 12k) o pontal norte fecha por completo se conectando novamente com o sistema praial adjacente, e a desembocadura se fixa mais sul na margem da ilha central do delta. O pontal de Atafona apresenta um pequeno acréscimo em relação ao ano anterior, principalmente na imagem de inverno, e há uma diminuição dos bancos de areia submersos.

De modo geral, foi possível notar algumas variações sazonais, mas as variações interanuais foram mais expressivas. O ano com maior variação sazonal da geomorfologia da linha de costa da região deltaica do RPS, foi em 1985, que foi o ano de maior vazão fluviométrica durante a estação chuvosa (média de 1915 m³/s). A descarga fluvial pode ter sido um forte fator na modelação da geomorfologia do delta do RPS deste ano, por ter sido de grande aporte. A forçante do rio parece ter atuado como um processo mais erosivo durante a estação de verão e acúmulo no inverno. A tendência de erosão no período de verão e acúmulo no inverno foi observada em outras imagens também. O transporte fluvial não é o fator dominante na modulação da linha de costa na região (Dias a Kjerfve, 2009), mas pode ser que nas áreas marginais, mais próximas à desembocadura do rio, este exerça uma força maior nos processos de erosão e progradação. Na zona mais frontal do delta e linha de costa adjacente o fator dominante seria mais o clima de ondas, como já apontado por diferentes autores (Dias a Kjerfve, 2009). A erosão da linha de costa pela ação do clima de ondas na zona frontal do delta do RPS, pode ser um fator importante na formação dos bancos de areia submersos. Estes foram de fato mais pronunciados nas imagens de inverno, quando as ondas tendem a ter maior energia e força erosiva da linha de costa.

A migração da desembocadura do braço norte do RPS apresentou uma variação sazonal com uma migração constante, que deve ser modulada principalmente pela força de vazão do rio, e aporte de sedimentos fluviais. No entanto, na análise do processo evolutivo da geomorfologia da linha de costa interanual, foi possível notar uma tendência de maior erosão na porção sul, no pontal de Atafona, e maior acúmulo na porção norte do delta do RPS e linha de costa adjacente. Nas duas últimas imagens analisadas de 2007 (Figura 12j) e 2009 (Figura 12k), o limite norte foi estendido a fim de compreender toda a área formada pelo cordão arenoso norte. Este transporte dominante de sedimentos na direção norte, provindo do sul, na região do delta do RPS, já foi apontado por outros autores (Dias e Kjerfve, 2009).

Os mesmos argumentam que nesta região, as ondas de tempestade, de baixa frequência e alta energia, atuam como a principal forçante no transporte dominante de sedimentos, na escala interanual. Estas ondas são geradas por sistemas de baixa pressão no sul do Oceano Atlântico, e percorrem a costa do Brasil na direção noroeste, erodindo as áreas expostas à ondulação e carreando sedimentos para as áreas mais abrigadas. Como a face sudeste do delta do RPS é mais exposta a esta ondulação, o processo erosivo é mais intenso nesta área e os sedimentos erodidos se acumulam na face mais abrigada a noroeste. Este transporte pôde ser bem observado nas imagens analisadas de 1985 – 2009.

Um processo também bastante importante neste sistema é de transporte de sedimentos por deriva litorânea, que possui um transporte residual na direção norte-sul, nas praias de Atafona e Grussaí (Dias e Kjerfve, 2009). Este processo atua de forma erosiva no Pontal de Atafona e com acúmulo dos sedimentos carregados na praia de Grussaí. Ribeiro et al. (2004a) encontraram uma taxa de erosão de 7,4 m/ano na praia de Atafona, enquanto que a taxa de progradação pode ser de 2,6 m/ano na praia de Grussaí. Essa dinâmica elevada da linha de costa na região deltaica do RPS já custou a destruição de 183 construções de 1950 a 2004 na praia de Anafona (Ribeiro et al., 2004b). Outro impacto dos processos intensos de erosão e progradação no delta do RPS é com relação ao desflorestamento das áreas de mangue que pode chegar a uma taxa de 7,5 ha/ano (Bernini et al., 2010). Este é um ecossistema importante para a manutenção da saúde do ambiente costeiro, e perdas na sua extensão podem causar diversos impactos ao equilíbrio ecológico da região.

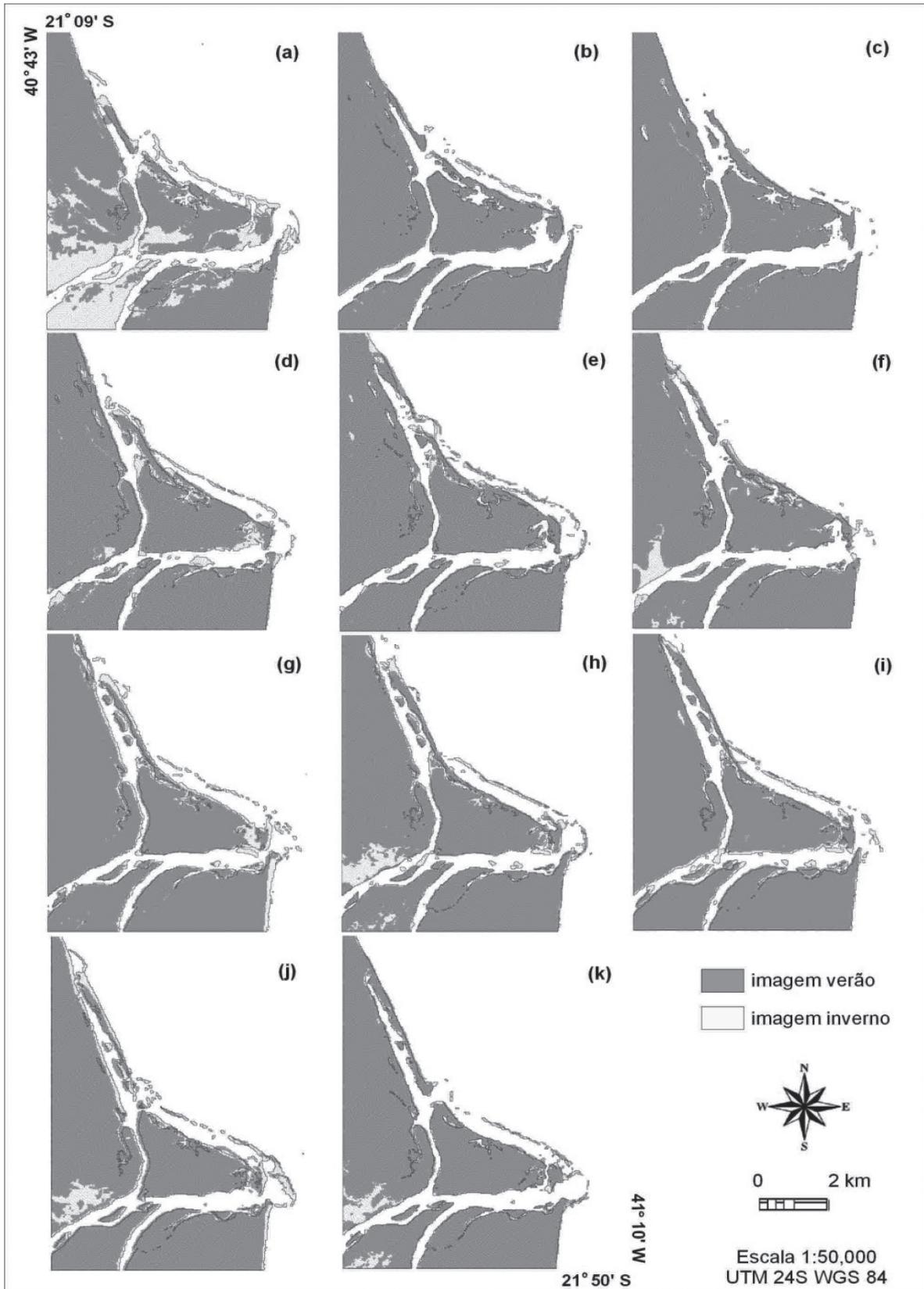


Figura 12 - Geomorfologia da linha de costa do delta do RPS para as imagens TM de inverno e verão dos respectivos anos: (a) 1985; (b) 1986; (c) 1991; (d) 1994; (e) 1997; (f) 1999; (g) 2004; (h) 2005; (i) 2006; (j) 2007; (k) 2009.

Há, portanto, diferentes processos que atuam em diversas escalas espaciais e temporais, responsáveis pela modulação da linha de costa na região do delta do RPS. Os processos dominantes que atuam em escalas sazonais, parecem ser de maior erosão nas margens do rio devido à descarga fluvial, e acúmulo no inverno da linha costa e dos bancos de areia submersos, provavelmente pela ação do clima de ondas. Os processos dominantes em escalas interanuais parecem ser o transporte de sedimentos na direção norte, possivelmente pela atuação de ondas de tempestades e a deriva litorânea na praia de Atafona, que aumentam o processo erosivo do pontal. Assim como a tendência de diminuição do aporte de sedimentos do RPS apontada por Rudorff et al. (2011), a diminuição da vazão do rio apresentada no presente trabalho, principalmente a partir de 1950, também pode ser um fator importante acelerando os processos erosivos da linha de costa na foz do RPS.

4. Considerações Finais

As técnicas de classificação espectral de imagens têm sido amplamente utilizadas para o mapeamento do uso da terra, e relativamente menos para aplicações em sistemas aquáticos. No caso das análises de séries temporais de imagens e avaliações da variabilidade espaço-temporal da pluma do RPS e águas costeiras adjacentes, o MLME apresentou-se como uma técnica prática e eficiente. Os mapas resultantes do MLME permitem obter informações a respeito da distribuição de cada constituinte óptico presente na água, o que possibilita a realização de outros estudos mais aprofundados, como por exemplo, análises sobre a dispersão e mistura da pluma, e sobre as frentes de transição entre diferentes tipos de água. Outra vantagem da aplicação do MLME é que, uma vez que a biblioteca espectral dos *end-members* esteja construída, a análise é facilmente aplicada para toda uma série de imagens, com uso de um único espectro de referência. Outros classificadores como o de agrupamento de classes por Máxima Verossemelhança (MVS), também aplicados em outros estudos de pluma de rios (Thomas e Weatherbee, 2006), possuem desvantagens como a necessidade de realocação dos polígonos de treinamento para cada imagem analisada e uma maior subjetividade na escolha dos pixels de treinamento. A construção de uma biblioteca espectral para o método do MLME pode dar margem a questão de que os constituintes da água não variam somente em quantidade, mas também em qualidade, devido a alterações nas composições bio-geo-químicas e, portanto, diferentes espectros de referência também deveriam ser usados para análises de variações espaço-temporais (Lihan et al., 2008).

Apesar deste fato ser válido para análises mais detalhadas sobre variações da qualidade de água, para fins de análises de mudanças na distribuição relativa entre os principais COA e tipos de água associadas, considera-se mais adequado utilizar espectros de referência médios quando as variações espectrais não são significativas.

Para trabalhos futuros, as frações aqui mapeadas pelo método MLME podem ser associadas a medidas das concentrações dos constituintes da água obtidas *in situ*, a fim de validar a classificação digital. Assim será possível desenvolver modelos empíricos de estimativa da concentração dos constituintes a partir das técnicas de sensoriamento remoto. No entanto, a aplicação do método MLME deve ser criteriosa em relação às suas limitações e incertezas associadas às suposições que procuram simplificar as complexidades inerentes do ambiente natural. As relações não lineares do comportamento espectral dos diferentes COA, assim como as dificuldades em se extrair pixels puros de uma imagem para representar os *end-members*, são ainda consideradas desafios a serem vencidos, principalmente no caso de águas opticamente complexas (Rudorff et al., 2009). O uso da técnica de FRM pode ajudar a selecionar adequadamente os *end-members* mais puros nas imagens, melhorando o desempenho do modelo. No entanto, algumas incertezas podem ainda permanecer como observado por Rudorff et al. (2011). Novos esforços de pesquisa são necessários para adequar os procedimentos de extração dos espectros de referência das imagens de satélite, e para diminuir os efeitos da não-linearidade nas respostas espectrais na aplicação destas técnicas em estudos sobre sistemas aquáticos complexos.

Tanto a pluma de sedimentos do rio, quanto as águas costeiras da plataforma continental interna adjacente dominadas por fitoplâncton, apresentaram uma variabilidade correlacionada com a vazão do RPS medida na estação de Campos dos Goytacazes (RJ), próxima à foz. As séries de dados mostraram uma tendência negativa no período analisado entre 1985 e 2009. Estes resultados representam importantes indicativos de mudanças no regime hidrológico e na qualidade da água na região costeira e estuarina do RPS, ao longo das últimas décadas, com o decréscimo no aporte de sedimentos e águas dominadas por fitoplâncton, como consequência da diminuição da vazão do RPS. Tais efeitos podem estar relacionados a mudanças na cobertura e uso de solo ao longo da bacia do RPS, principalmente com a presença de reservatórios hidroelétricos, extração de areia, intensa demanda de atividades industriais e rurais, densa ocupação urbana e o desflorestamento em áreas próximas às nascentes, topo de morros e margens do rio.

O uso das imagens do LISS-III como alternativa ao TM 5 apresenta-se como uma opção viável para a continuação de estudos que utilizam imagens de satélite de média resolução espacial para análise e monitoramento da pluma do RPS. Os resultados deste estudo pioneiro foram satisfatórios e coerentes com os resultados da mesma análise MLME realizado anteriormente com imagens TM 5. Sendo assim, tornam-se um preâmbulo para novos estudos a serem desenvolvidos. Ainda que o LISS-III não possua a faixa espectral do azul (B1) como no TM 5, esta mesma banda frequentemente é a mais afetada pela interferência atmosférica. Portanto, seu uso deve ser visto com ressalvas. Como vantagem, o LISS-III possui melhor resolução espacial proporcionando uma melhor acurácia na aquisição de informações espectrais da imagem, assim como, para realizar mapeamentos.

O presente trabalho contribui com análises de técnicas de mapeamento espectral aplicadas às águas superficiais do estuário do RPS e águas costeiras adjacentes. O método MLME é de fácil aplicação e efetivo no mapeamento dos tipos de água. Foi possível identificar tendências espaço-temporais do sistema estudado, apontando importantes indicativos de possíveis mudanças ao longo do tempo. Os trabalhos futuros compreenderão a validação das classificações com dados in situ, a modelagem bio-óptica dos constituintes da água, o uso de imagens de outros sensores como o *Operational land Imager (OLI)*, a bordo do novo satélite Landsat 8. Estes dados serão aplicados ao monitoramento da pluma, mapeamentos mais detalhados da linha de costa, e investigações sobre possíveis mudanças ambientais e antropogênicas no estuário e região costeira adjacente do RPS. Estes estudos podem também, contribuir para aperfeiçoar as estratégias de gerenciamento da bacia do RPS, para o uso sustentável dos recursos hídricos e para a manutenção da saúde dos sistemas que são afetados por seu uso. O presente trabalho já aponta indícios de superação da capacidade de suporte do sistema do RPS com impactos negativos na zona costeira, decorrente do uso excessivo dos recursos hidrológicos e mudanças no uso e ocupação do solo. Espera-se que estes resultados sejam considerados nos planos de manejo do RPS a fim de promover um uso mais adequado e garantir o futuro do sistema.

Com relação à geomorfologia do delta e linha de costa adjacente ao RPS, foi possível identificar alguns processos de variações sazonais e interanuais. Os processos dominantes de escalas sazonais foram discutidos como sendo de maior erosão nas margens do rio devido à descarga fluvial, e acúmulo no inverno da linha costa. A presença dos bancos de areia submersos, mais pronunciados no inverno, também deno-

ta a atuação do clima de ondas na erosão costeira da zona frontal do delta do RPS, com acúmulo de sedimentos na plataforma. A variação interanual apresentou uma tendência de transporte de sedimentos na direção norte, com a progradação do cordão arenoso do braço norte do RPS e erosão do pontal de Atafona ao sul, possivelmente pela atuação de ondas de tempestades de alta energia. A erosão do pontal de Atafona também pode ser decorrente da deriva litorânea que tem um transporte residual da praia de Atafona para a praia de Grussaí. Mas há certamente outros fatores que são também importantes nos processos de modulação da geomorfologia da linha de costa e delta do RPS, como a diminuição do aporte de sedimentos do RPS. Trabalhos futuros compreenderão análises mais quantitativas e uma investigação mais detalhada da influência da diminuição do aporte de sedimentos do RPS na possível intensificação dos processos erosivos, principalmente no pontal de Atafona, como já discutido por outros autores (Ribeiro et al. 2004a; Bernini et al., 2010). Há também outros processos como a deriva litorânea de maior escala que transporta sedimentos do sul para o norte em toda a costa do Brasil, e a atuação das marés, mudanças no nível médio do mar, ventos, dentre outros, que precisam ser investigados com maior detalhamento. Futuras investigações serão realizadas com o uso de outras imagens de satélite, coletas de campo e monitoramento das forçantes climáticas e oceanográficas. Se faz importante também, entender melhor como as mudanças no regime hidrológico e qualidade da água do RPS podem afetar a dinâmica do balanço sedimentar no delta do RPS e costa adjacente. No entanto, já foi possível observar alguns padrões dominantes, e apontar possíveis processos relacionados. Estes estudos são importantes para compreender a dinâmica do ambiente e tentar prever cenários futuros como o ordenamento adequado das atividades realizadas na orla marinha do RPS.

Agradecimentos

Agradecemos à Petrobras pelo fomento a pesquisa e ao projeto Habitats pela oportunidade de trabalhar com a caracterização espectral da pluma do Rio Paraíba do Sul onde buscamos acrescentar conhecimento sobre esta região. À Dr. Leila Fonseca e Dr. Carlos Eduardo Resende pelas colaborações no desenvolvimento e discussão do trabalho. E à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal (CAPES), pela bolsa da Natália de Moraes Rudorff.

Referências

- Adams, J. B., Smith, M. O., Johnson, P. E., 1986. Spectral mixture modeling: a new analysis of rock and soil types at the Viking Lander 1 site. *J. Geophys. Res.* 91, 8098-8112.
- AGEVAP. 2011. Relatório técnico da situação do cadastro pelo uso da água na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul. Resende: 2011. Disponível em www.ceivap.org.br. Acesso em 1 de março de 2012.
- ANA – Agência Nacional de Águas. 2010. Região Hidrográfica Atlântico Sudeste. Acessado em fevereiro de 2011: <http://www2.ana.gov.br/Paginas/portais/bacias/AtlanticoSudeste>.
- Apitz, S., White S., 2003. A Conceptual Framework for River-Basin-Scale Sediment Management. *J. Soils Sediments.* 3 (3), 132 – 138.
- Bernini, E., Ferrreira, R., Carvalho e Silva, L.F., Mazurec, A.P., Nascimento, M. T., Resende, C. E., 2010. Alterações na cobertura vegetal do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul no período de 1976 a 2001. *Revista da Gestão Costeira Integrada* (www.aprh.pt/rgci).
- Carter, R. W. G., 1998. Coastal Environments: An Introduction to physical, ecological and cultural systems of coastlines, 5th edition. London, Academic Press. Harcourt Brace and Company Publishers, 617p.
- CEIVAP. 2007. Plano de Recursos Hídricos Consolidado – Resumo – Relatório Contratual R10 – PSR-020-R0, COPPETEC, Rio de Janeiro, dezembro de 2007. Disponível em www.ceivap.org.br. Acesso em 20 de janeiro de 2011.
- CBH-OS. 2012. Comitê das bacias hidrográficas do Rio Paraíba do Sul. Disponível em: <http://www.comiteps.sp.gov.br/quem-somos>. Acesso em 2 de abril de 2012
- Chander, G., Markham, B. L., Helder, D. L., 2009. Summary of current radiometric calibration coefficients for Landsat MSS, TM, ETM+, and EO-1 ALI sensors. *Remote Sens. Environ.* 113, 893-903.
- Congalton R., Green, K., 1999, Assessing Accuracy of Remotely Sensed Data: Principles and Practices, CRC/Lewis Press, Boca Raton, FL. 137p.
-

-
- D'sa, E.J., Miller, R. L., 2005. Bio-optical properties of coastal waters, In: *Remote sensing and digital image processing, series: Remote sensing of coastal aquatic environments*. Ed: R. L. Miller, C. E. D. Castillo, and B. A. Mcchee. 7, 129-155.
- Dias, G. T. M. e Kjerfve, B. 2009. Barrier and Beach Ridge Systems. In: *Geology and Geomorphology of Holocene Coastal Barriers of Brazil*, Ed. Dillenburg, S. R. e Hesp, P., Springer, 107, Lecture Notes in Earth Sciences, p. 225-249.
- Duda, A. M., El-Ashry, M. T., 2002. Addressing the Global Water and Environment Crises through Integrated Approaches to the Management of Land, Water and Ecological Resources. *Water Int.* 25 (1), 115 – 126.
- Flemming, B. W. A revised textural classification of gravel-free muddy sediments on the basis of ternary diagrams. *Continental Shelf Res.*, v. 20, p.1125-1137, 2000.
- French, P. W., 2001. Coastal defenses: processes, problems and solutions, London: Taylor & Francis, 384p.
- Froidefond, J. M., Gardel, L. Guiral, D., Parra, M., Ternon, J. F., 2002. Spectral remote sensing reflectance of coastal waters in French Guiana under the Amazon influence. *Remote Sens. Environ.*, 80, 225-232.
- Graf, W. L., 1999. Dam nation: A geographic census of American dams and their large-scale hydrologic impacts. *Water Resour. Res.* 35, 4, 1305-1311.
- Hadjimitsis, D. G., Clayton, C. R. I., Toullos, L., 2010. Retrieving visibility values using satellite remote sensing data. *Phys. Chem. Earth*, 35, 121–124.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010 Censo Populacional 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/resultados>. Acesso em 11 de abril de 2011
- IOCCG, 2010. Atmospheric Correction for Remotely-Sensed Ocean-Colour Products. Wang, M. (ed.), *Reports of the International Ocean-Colour Coordinating Group, no. 10*, IOCCG, Dartmouth, Canada.
- IOCCG, 2000. Remote Sensing of Ocean Colour in Coastal, and Other Optically-Complex, Waters. Sathyendranath, S. (ed.), *Reports of the International Ocean-Colour Coordinating Group, no. 3*, IOCCG, Dartmouth, Canada.
-

-
- Jensen, J. R. 2007. *Remote Sensing of the Environment: An Earth Resource Perspective*, 2/E, Ed. Prentice Hall, 608 pp.
- Kruse, F. A., Lefkoff, A. B., Boardman, J. W., Heidebrecht, K. B., Shapiro, A. T., Barloon, P. J., Goetz, A. F. H., 1993. The spectral Image- Processing System (Sips) - interactive visualization and analysis of imaging spectrometer data. *Remote Sens. Environ.* 44(2-3), 145-163.
- Lavery, P., Wyllie, A, Hick, P., 1993. Water quality monitoring in estuarine waters using the Landsat Thematic Mapper, *Remote Sens. Environ.* 46:3, 268-280.
- Lihan, T., Saitoh, S., Iida, T., Hirawake, T., Iiad, K., 2008. Satellite-measured temporal and spatial variability of the Tokachi River plume. *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, 78, 237-249.
- Lodhi, M. A., Rundquist, D. C., Han, L., Kuzila, M. S., 1998. Estimation of Suspended Sediment Concentration in Water Using Integrated Surface Reflectance. *Geocarto Int.* 13(2), 11-15.
- Lorenzetti, J. A., Negri, E., Knopers, B., Medeiros, P. R. P., 2007. Uso de imagens LANDSAT como subsídio ao estudo da dispersão de sedimentos na região da foz do rio São Francisco, Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Brasil, 3429-3436.
- Lyon, J.G., Bedford, K. W., Yen, C. C. J., Lee D. H., Mark, D. J., 1988. Determination of suspended sediment concentrations from multiple day Landsat and AVHRR data, *Remote Sens. Environ.* 25, 107–115.
- Ma, X., Xu, J. and Van Noordwijk, M., 2010. Sensitivity of streamflow from a Himalayan catchment to plausible changes in land cover and climate. *Hydrol. Processes.* 24, 1379–1390.
- Marengo J. A. e Alves, L. M., 2005. Tendências Hidrológicas da Bacia do Rio Paraíba do Sul. *Revista Brasileira de Meteorologia.* 20, 2, 215-226.
- Marengo, J. A., Tomasella, J., Uvo, C. R., 1998. Trends in streamflow and rainfall in tropical South America: Amazonia, eastern Brazil, and northwestern Peru. *J. Geophys. Res.* 103(D2), 1775–1783.
-

-
- Molleri, G., Kampel, M., Novo, E. M. L. M. 2010a. Spectral classification of water masses under the influence of the Amazon River plume. *Acta Oceanologia Sinica*, 29, 3, 1-8
- Molleri, G., Novo, E. M. L. M., Kampel, M. 2010b. Space-time variability of the Amazon River plume based on satellite ocean color. *Continental Shelf Res.* 30, 342–352.
- Neves, C. F., e Muehe, D. 2008. Vulnerabilidade, impactos e adaptação a mudanças do clima: a zona costeira. *Parcerias Estratégicas*. Brasília, DF, n. 27, dezembro 2008, p. 218-295.
- NRSA – National Remote Sensing Agency, India. 2004. Resourcesat-1 Data User's Handbook. 137p.
- Novo, E. M., Shimabukuro, Y. E., 1994. Spectral mixture analysis of inland tropical waters. *Int. J. Remote Sens.* 15 (6), 1351-1356.
- Oliveira, F. S. C., Kampel, M. Amaral, S., 2008. Multitemporal assessment of the geomorphologic evolution of the Restinga of Marambaia, Rio de Janeiro, Brazil. *Intern. J. Remote Sens.*, 29:19, 5585-5594.
- Otero, M.P., Siegel, D. A., 2004. Spatial and temporal characteristics of sediment plumes and phytoplankton blooms in the Santa Barbara Channel, *Deep-Sea Res. II.* 51, 1129-1149.
- Oyama, Y., Matsushita, B., Fukushima, T., Chen, J., Nagai, T. Imai, A., 2010. Testing the spectral decomposition algorithm (SDA) for different phytoplankton species by a simulation based on tank experiments. *Int. J. Remote Sens.* 31:6, 1605-1623.
- PETROBRAS, 2011. Bacia Sedimentar de Campos. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/> Acesso em 1 março de 2012.
- Phinn, S. R., Dekker, A. G., Brando, V. E., Roelfsema, C. M., 2005. Mapping water quality and substrate cover in optically complex coastal and reef waters: an integrated approach. *Mar. Pollut. Bull.* 51, 459-469.
- Press, W., B. Flannery, S. Teukolsky, and W. Vetterling, W., 1989: Numerical Recipes. The arts of Scientific Computing. Cambridge University Press. New York. 702 pp.
-

-
- Ribeiro, G. P., Rocha, C. H. O, Figueiredo, A. G., Silva, C. G., Silva, S. H. F.,
Moreira, P. S. C., Guimarães, M. S. D., Pereira, A. P., Almeida, A. G., Pinna, B.
G., Souza, C. F., Silva, C., Santos, R. A., Vasconcelos, S. C. 2004a. Análise
espaço-temporal no suporte à avaliação do processo de erosão costeira em
Atafona, São João da Barra (RJ). *Revista Brasileira de Cartografia*, 56/02,
129-138.
- Ribeiro, G. P., Figueiredo, JR, A. G., Vasconcelos, S.C., Santos, R.A., Pereira,
A. P. Pinna, B. G., Souza, C. F., Almeida, A. G. 2004b. Cadastro de
possíveis novas perdas imobiliárias na frente erosiva ativa costeira em
Atafona, São João da Barra (RJ), através de medições da posição espacial
das construções e do seu registro fotográfico. COBRAC 2004. *Congresso
Brasileiro de Cadastro Técnico Multifinalitário*, UFSC Florianópolis 10-14 de
Outubro. 16p.
- Richard, A. J., 1993. Remote sensing digital image analysis, New York: Springer-
Verlag, p. 340.
- Rudorff, N., Kampel, M. e Resende, C. E. 2011. Spectral mapping of the Paraíba
do Sul River plume (Brazil) using multitemporal Landsat images. *J. Applied
Remote Sens.*, 5, 053550-1 to 053550-19.
- Rudorff, C. M., Galvão, L. S., Novo, E. M., 2009. Reflectance of floodplain
waterbodies using EO-1 Hyperion data from high and receding flood periods
of the Amazon River. *Int. J. Remote Sens. – Remote Sens. Letters*, 2713-
2720.
- Rudorff, C. M., Novo, E. M., Galvão, L. S., 2006. Spectral mixture analysis of
inland tropical Amazon floodplain waters using EO-1 Hyperion. *IEEE Trans.
Geosci. Remote Sens.* 128-133.
- Seto, K. C., Woodcock, C. E., Song, C., Huang, X., Lu, J., Kaufmann, R. K.,
2010. Monitoring land-use change in the Pearl River Delta using Landsat
TM, *Int. J. Remote Sens.*, 23, 10.
- Sheela, A.M., Letha, J., Joseph, S., Ramachandran, K.K., Sanalkumar, S.P.,
2011. Trophic state index of a lake system using IRS (P6-LISS-III) satellite
imagery. *Environ. Monit. Assess.* 177, 575-592.
-

-
- Siegel, D. A., Wang, M., Maritorena, S., Robinson, W., 2000. Atmospheric Correction of Satellite Ocean Color Imagery: The Black Pixel Assumption, *Appl. Opt.* 39, 3582-3591. (2000).
- SOS Mata Atlântica e INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. 2010. Atlas dos remanescentes florestais da Mata Atlântica período de 2008-2010. Disponível em <http://mapas.sosma.org.br/>. Acesso em 10 de Abril de 2012.
- Souza, T. A. M. Godoy, J., Godoy, M. L. D., Moreira, P. I., Carvalho, Z. L., Salomão, M. S., Rezende, C. E., 2010. Use of multitracers for the study of water mixing in the Paraíba do Sul River estuary. *J. Environ. Radioact.* 101, 564-570.
- Suguio, K. *Introdução à sedimentologia*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1973.
- Syvitski, J. P. M., Vörösmarty, J. C., Kettner, A. J., Green, P., 2005. Impact of Humans on the Flux of Terrestrial Sediment to the Global Coastal Ocean. *Sci.* 308, 376-380.
- Teixeira, J., Secco, H., Maciel, C. P., Suzuki, M. S. 2010. Sazonalidade hidroquímica e transporte de materiais dissolvidos no delta da Bacia do Rio Paraíba do Sul, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil (2008 – 2009). *Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego, Campos dos Goytacazes/RJ*, v. 4, n. 2, 205-218.
- Thomas, A. C., Weatherbee, R. A., 2006. Satellite-measured temporal variability of the Columbia River plume. *Remote Sens. Environ.* 100, 167-178.
- Toole, D. A., Siegel, D. A., Menzies, D. W., Neumann, M. J., Smith, R. C., 2000. Remote-sensing reflectance determinations in the coastal ocean environment: impact of instrumental characteristics and environmental variability. *Appl. Opt.* 39(3), 456-469.
- Vermote, E. F., Tanre, D., Deuzé, J. L., Herman, M., Morcrette, J. J., 1997. Second simulation of the satellite signal in the solar spectrum, 6S: An overview. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* 35(3), 675-686.
- Wang, M., Son, S., Shi, W., 2009. Evaluation of MODIS SWIR and NIR-SWIR atmospheric correction algorithms using SeaBASS data. *Remote Sens. Environ.* 113, 635-644.
-

Wang, Y., Xia, H., Fu, J., Sheng, G., 2004. Water quality change in reservoirs of Shenzhen, China: detection using LANDSAT TM data. *Sci. Total Environ.* 328, 195-206.

Warrick, A. J., Mertes, L. A. K., Washburn, L., Siegel, D. A., 2004. Dispersal forcing of southern California river plumes, based on field and remote sensing observations. *Geosci. Mar. Letters*, 24, 46–52.

III. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA UTILIZANDO INDICADORES GEOQUÍMICOS NA ÁREA DE INFLUÊNCIA DA FOZ DO PARAÍBA DO SUL

RESUMO

Foi considerado um conjunto de indicadores geoquímicos para caracterizar a composição da matéria orgânica (MO) sedimentar na plataforma continental interna adjacente ao estuário do Rio Paraíba do Sul, cuja bacia de drenagem é afetada de forma significativa pela ação antrópica. O objetivo foi avaliar a intensidade e a extensão da influência – direta e indireta – da descarga deste rio sobre a produção e o acúmulo de MO nos sedimentos da plataforma continental. Para tal, foram avaliados lipídios (17 alcoóis, 17 esteróis e 38 ácidos graxos) por cromatografia gasosa com espectrometria de massas acoplada (CG-EM) e cromatografia gasosa com detecção de ionização por chama acoplada (CG-DIC) e aminoácidos (17 aminoácidos totais hidrolisáveis - THAA) por cromatografia líquida de alto desempenho com detecção ultravioleta acoplada (CLAE/UV) em 64 amostras de sedimento superficial (0-2 cm). Os dados brutos e a análise por componentes principais (PCA) sugeriram o acúmulo de MO autóctone (mais lábil) na plataforma interna (isóbatas < 30 m), com maiores concentrações no período chuvoso. Isto sugere que a maior descarga fluvial nesse período seja responsável pela exportação de nutrientes para a plataforma continental, sustentando níveis elevados de produção primária na plataforma. Por outro lado, foi observada queda significativa nas concentrações de lipídios e aminoácidos na campanha de período seco (inverno), o que sugere que há processos efetivos de ressuspensão da matéria orgânica sedimentar, possivelmente em decorrência da ação de correntes de fundo e/ou em períodos de tempestade. Além disto, a pequena contribuição de lipídios de origem fluvial/terrestre nos sedimentos da plataforma sugere que a MO de origem alóctona, transportada pelo rio, sofre rápida sedimentação em áreas rasas e/ou fica retida no estuário. No geral, os resultados mostraram a influência sazonal da descarga fluvial na produção e distribuição de MO na plataforma continental, mas também revelaram que esses processos são influenciados pelas condições oceanográficas locais.

Abstract

It was considered a range of geochemical indicators to characterize the composition of organic matter (OM) deposited in surficial sediments from the continental shelf adjacent to the Paraíba do Sul River (PSR) estuary, whose drainage basin is altered by multiple human activities. The objective of the present work was to evaluate the intensity and extension of direct and indirect influence of river's outflow on the production and accumulation of organic matter on local sediments. Lipid biomarkers (17 *n*-alcohols, 17 steroids and 38 fatty acids, determined by GC/MS) and amino acids (17 total hydrolyzable amino acids – THAA, determined by HPLC/UV) in 64 surficial (0-2 cm) sediment samples collected in two periods (wet and dry seasons) were considered. The raw data and Principal Component Analysis (PCA) suggested accumulation of labile OM in the inner stations (<30 m depth), with higher concentrations during the wet (summer) season. This could be ascribed to an enhanced primary production supported by nutrients delivered during periods of higher river's flow. On the other hand, a significant decrease in the concentration of lipids and amino acids in the dry season (winter sampling) indicates that effective resuspension of the sedimentary organic matter occurs in the studied region, probably associated with bottom currents and/or storms. Moreover, the small contribution of lipids from terrestrial/riverine sources suggests that allochthonous OM transported by the river undergoes rapid sedimentation in the inner shelf, or is retained in the estuary. Overall, the results showed the seasonal influence of the river outflow on the production and distribution of OM on the continental shelf, but also revealed that these processes are influenced by local oceanographic conditions.

INTRODUÇÃO

A caracterização das fontes, distribuição e destino da matéria orgânica (MO) em ambientes costeiros, incluindo as áreas na plataforma continental interna que estão sob influência direta desses sistemas, é relevante, entre outros aspectos, para a compreensão do ciclo do carbono e suas implicações sobre o metabolismo ecossistêmico. No entanto, esta tarefa é complexa, devido, em parte, à presença de uma ampla gama de materiais de origem autóctone (produtores primários e secundários) e alóctone (terrestre/fluvial e antrópico) que são misturados ao longo dos gradientes físicos e químicos existentes nas zonas de transição continente-oceano e que são sujeitos a variações espaciais e temporais nas contribuições relativas dessas fontes para o total de MO nos

sistemas aquáticos. Além disto, muitos compostos reagem e são transportados por processos químicos, físicos e biológicos ao longo do gradiente estuarino, enquanto outros são transferidos para as áreas oceânicas praticamente inalterados (Bianchi e Canuel, 2011; Canuel e Zimmerman, 1999; McCallister et al., 2006; Volkman e Tanoue, 2002).

Diversos indicadores geoquímicos, que podem ser categorizados como razões elementares, composição isotópica e marcadores moleculares, podem ser considerados no estudo da geoquímica da MO em ambientes aquáticos (Bianchi e Canuel, 2011). Os marcadores moleculares podem ser definidos como compostos (ou classe de compostos) cuja estrutura, ou o seu nível de transformação diagenética, pode ser relacionada a uma origem específica (Eglinton e Murphy, 1969; Killips e Killips, 1993). Diversas classes de compostos têm sido usadas como marcadores moleculares, incluindo aminoácidos, lipídios (ácidos graxos, esteróis, álcoois, hidrocarbonetos), ligninas, entre outros. A escolha por determinado tipo de marcador molecular depende da especificidade de cada composto em relação a uma origem específica e, também, da resistência do composto à degradação bacteriana. Em função da grande diversidade de fontes e da complexidade dos processos biogeoquímicos envolvidos, o estudo da biogeoquímica da MO usualmente requer informações derivadas de um conjunto amplo de indicadores geoquímicos. Assim, pela escolha apropriada destes indicadores, é possível caracterizar as contribuições relativas de fontes autóctones e alóctones, identificar os principais processos responsáveis pelo transporte, transformação e acúmulo de MO em ambientes aquáticos, assim como avaliar a sua biodisponibilidade como fonte de energia para os organismos heterotróficos (revisões em Bianchi e Canuel, 2011; Volkman, 2006).

No presente trabalho, foi considerado um conjunto amplo de indicadores geoquímicos para caracterizar a composição da MO sedimentar na plataforma continental interna adjacente ao estuário do Rio Paraíba do Sul. O objetivo foi avaliar a intensidade e a extensão da influência – direta e indireta – da descarga desse rio sobre a produção e o acúmulo de MO nos sedimentos da plataforma continental.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste estudo foram avaliadas três classes de lipídios: n-álcoois (17 compostos quantificados) esteróis (17 compostos quantificados) e ácidos graxos (38 compostos quantificados) e 17 aminoácidos protéicos na fração denominada total de aminoácidos hidrolisáveis (THAA).

Para a determinação dos lipídios e aminoácidos na área de influência da Foz do

Rio Paraíba do Sul foram analisadas 64 amostras de sedimento superficial (0-2 cm) compostas em uma única amostra a partir da triplicata de lançamentos na mesma estação. A liofilização de cada tréplica, a maceração (redução do tamanho do grão a $< 0,63 \mu\text{m}$) e a composição das amostras foi realizada no laboratório de uma das instituições de pesquisa conveniadas ao Projeto Habitats (Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais – LABMAM – Departamento de Química da PUC-Rio), perfazendo 20 g de sedimento seco.

Procedimentos analíticos

O processo analítico para determinação dos lipídios foi desenvolvido no Laboratório de Geoquímica Orgânica Marinha (LaGOM) / Faculdade de Oceanografia da UERJ e seguiu metodologia adaptada de trabalhos da literatura (p.ex., READMAN et al., 1986; READMAN et al., 1989; CANUEL; MARTENS, 1993; YUNKER et al., 1995; CARREIRA et al., 2002; WAKEHAM et al., 2002; WAKEHAM; CANUEL, 2006). A determinação dos aminoácidos foi realizada no LABMAM/ Departamento de Química da PUC-Rio.

Toda a vidraria utilizada foi descontaminada por lavagem com solução de detergente (extran neutro 5%), água da torneira, água purificada do tipo 1 e aquecida a 450°C por 5h. A vidraria volumétrica, ao invés do aquecimento, foi tratada com solvente (diclorometano e n-hexano). Outros materiais em contato com a amostra (pinças, espátulas, lã de vidro, papel alumínio), assim como outros compostos ou soluções utilizados (sílica-gel, sulfato de sódio, KOH em metanol) foram, também, descontaminados com solvente ou aquecidas a 450°C por 5h.

Determinação de lipídios

Para determinação dos lipídios (detalhamento em Carreira et al, 2010) aproximadamente 10 g ($\pm 0,1$ mg) de sedimento liofilizado foram extraídos (Soxhlet) com mistura de diclorometano:metanol (9:1, v:v por 24 h) (READMAN et al., 1986), seguido de reação de saponificação do extrato bruto (KOH 3 M em metanol aquoso 20 % a 85 °C por 2 h em atmosfera inerte). Os compostos neutros foram recuperados por extração com n-hexano e água ultra pura e a fração residual foi acidificada (HCl 3 M até pH < 2) para recuperação dos compostos ácidos também por extração com n-hexano e água ultra pura. A água foi removida das duas frações com adição de sulfato de sódio. A fração neutra (contendo esteróis e álcoois) foi purificada em coluna de vidro contendo sílica (eluída com 30 mL de diclorometano:metanol, 4:1, v:v) e derivada (BSTFA a 85 °C / 30 min), para determinação por CG/EM (ThermoFinnigan Focus/DSQ: coluna VF-5MS 30

m x 0,25 mm x 0,25 µm, *splitless*, *fullscan*). A fração ácida (contendo os ácidos graxos) foi metilada (BF₃ em metanol a 85 °C / 1 h, atmosfera inerte) e determinada por CG/DIC (HP modelo 6890: mesmo modelo de coluna, *splitless*), sem purificação adicional. O valor médio do limite de quantificação (LQ) para lipídios foi 0,03 µg g⁻¹.

Todo o protocolo analítico foi checado pelo estudo da eficiência de extração através do cálculo da recuperação de padrões autênticos inexistentes em amostras naturais (*surrogates*) adicionados a elas em concentrações conhecidas: eicosanol (19OH) para os n-alcoois; androstanol (androstan-3β-ol) para os esteróis; e 19:0 (ácido eicosanóico) e 21:0 (ácido heneicosanóico) para os ácidos graxos. Para validação das amostras os valores aceitáveis destas recuperações foram entre 60 % e 120 % para álcoois e esteróis e entre 40 % e 120 % para ácidos graxos. As recuperações médias encontradas para todas as amostras analisadas foram: 79 ± 19 % para 19:OH; 82 ± 20 % para androstanol; e 78 ± 17 % para 19:0 e 75 ± 17 % para 21:0.

Foram feitos brancos de análise para verificar a introdução de contaminação, um branco a cada doze amostras. As concentrações médias de cada composto encontrado nos brancos foram descontadas das concentrações das amostras do mesmo lote. Os compostos comumente encontrados nos brancos foram: 16:OH, 18:OH e 30:OH; 27Δ⁵; 14:0, 16:0 e 18:0.

Determinação de aminoácidos

As amostras de sedimento foram desengorduradas com éter etílico (lavagem com 1 mL de éter etílico, 3 vezes) para liberação dos aminoácidos. Aproximadamente 500 mg das amostras assim preparadas foram submetidas a um processo de hidrólise ácida, em tubo fechado com 1 mL de HCl 6 M (com PI), a 150 °C (estufa ou banho de areia) por 90 minutos. Após a hidrólise, as amostras foram resfriadas, e o sobrenadante foi filtrado em membranas de teflon de 0,45 µm de porosidade. A seguir, o sobrenadante foi secado em fluxo de nitrogênio, diluído em 200 µL de HCl 0,01 N e submetido à derivação com fenilisotiocianato (PITC) segundo o procedimento descrito pela Waters. Os aminoácidos derivados foram então determinados por HPLC/UV com padronização interna, em fase reversa (C₁₈), a 254 nm.

Os padrões internos (metionona sulfona e nitrotirosina) foram adicionados antes da etapa de hidrólise.

RESULTADOS

Lipídios

Os lipídios totais nas amostras de sedimentos da área de influência da foz do rio Paraíba do Sul foram caracterizados em relação à composição detalhada das classes de ácidos graxos, esteróis e álcoois (lineares e ramificados). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1 e nos Anexos 1 (período seco ou OS - 2009) e 2 (período chuvoso ou PC - 2009).

Lipídios totais

A concentração de lipídios totais [soma de 38 ácidos graxos (FA), 16 *n*-álcoois, fitol e 17 esteróis], considerando todas as 64 amostras coletadas em duas amostragens, variaram de 1,39 a 74,76 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabela 1), com uma mediana geral de 7,02 $\mu\text{g g}^{-1}$. Há diferença estatisticamente significativa nas concentrações de lipídios totais entre as duas campanhas (teste de Mann-Whitney – M-W, $p = 0,002$), com valores mais elevados para a amostragem do período chuvoso (mediana = 14,82 $\mu\text{g g}^{-1}$; faixa de 2,25 a 74,76 $\mu\text{g g}^{-1}$) em comparação com a amostragem do período seco (mediana = 5,98 $\mu\text{g g}^{-1}$; faixa de 1,39 a 42,17 $\mu\text{g g}^{-1}$). Apenas a amostra FOZ04 apresentou concentração de lipídios totais mais alta no período seco (42,17 $\mu\text{g g}^{-1}$ contra 23,30 $\mu\text{g g}^{-1}$ no período chuvoso).

Há, também, diferença nas concentrações de lipídios totais considerando-se as faixas batimétricas na área de estudo (< 25 m, 25-50 m e > 50-100 m). No período seco, a maior mediana de concentração de lipídios totais (7,02 $\mu\text{g g}^{-1}$) foi medida na faixa < 25 m, seguida pelas estações na faixa intermediária (25-50 m; 5,98 $\mu\text{g g}^{-1}$) e pelas estações mais profundas (> 50 m; 3,81 $\mu\text{g g}^{-1}$). No período chuvoso, apesar da concentração máxima ter ocorrido na amostra FOZ18 (< 25 m), a região mais enriquecida em lipídios totais foi a intermediária (25-50 m; mediana de 23,80 $\mu\text{g g}^{-1}$), seguida pela mais rasa (< 25 m; 15,91 $\mu\text{g g}^{-1}$) e, por último, pela mais profunda (> 50 m; 4,16 $\mu\text{g g}^{-1}$).

As estações FOZ04, FOZ13, FOZ17, FOZ18, FOZ27 e FOZ29, que formam uma espécie de cone de deposição a partir da foz do rio, apresentaram as concentrações mais elevadas para cada campanha em particular. Também merece destaque, com concentrações altas de lipídios totais, a estação FOZ16, localizada a NE da foz do rio. Apenas para o período chuvoso, concentrações relativamente mais altas de lipídios totais também foram medidas nas estações FOZ25 e FOZ31, localizadas na porção SE do cone formado pelas estações listadas acima.

Tabela 1 - Concentrações medianas (valores mínimos e máximos) das classes de lipídios avaliadas (ácidos graxos, álcoois e esteróis) em sedimentos superficiais (0-2 cm) distribuídos em 33 estações de amostragem na área de influência da Foz do rio Paraíba do Sul. Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Estação	Seco					Chuvoso				
	< 25 m (n = 18)	25-50 m (n = 11)	> 50 m (n = 4)	< 25 m (n = 16)	25-50 m (n = 11)	> 50 m (n = 4)				
Profundidade (m)	20 (16-23)	28 (27-49)	68 (60-97)	18 (12-24)	29 (26-49)	67 (59-97)				
^a COT (mg g ⁻¹)	0,71 (<LD-7,90)	0,75 (<LD-1,15)	0,79 (n=1)	0,03 (<LD-8,07)	0,03 (<LD-1,41)	0,68 (<LD-1,54)				
^b Lipídios totais ($\mu\text{g g}^{-1}$)	7,02 (2,90-42,17)	5,98 (1,39-10,48)	3,81 (2,30-4,81)	15,91 (3,31-74,76)	23,80 (2,60-50,66)	4,16 (2,25-5,32)				
^c Ácidos graxos ($\mu\text{g g}^{-1}$)										
Total	6,13 (2,48-28,31)	5,21 (1,35-10,10)	2,81 (1,92-3,98)	14,58 (2,59-74,15)	23,61 (2,06-50,33)	2,58 (1,71-3,46)				
SCFA	2,65 (1,19-13,38)	2,20 (0,63-4,22)	1,23 (0,78-1,89)	6,39 (1,29-31,37)	10,81 (1,04-23,18)	1,13 (0,73-1,65)				
LCFA	0,17 (0,05-1,64)	0,08 (0,05-0,32)	0,15 (0,13-0,21)	0,25 (0,08-1,46)	0,22 (0,05-0,35)	0,10 (0,07-0,14)				
MUFA	2,02 (0,62-8,67)	1,95 (0,36-4,15)	0,94 (0,71-1,12)	4,19 (0,78-33,88)	9,34 (0,65-20,00)	0,88 (0,66-1,03)				
PUFA	0,44 (0,08-1,37)	0,47 (0,04-1,05)	0,21 (0,12-0,48)	0,56 (0,13-4,91)	1,42 (0,11-2,59)	0,20 (0,18-0,47)				
Branch	0,37 (0,10-1,81)	0,22 (0,06-0,48)	0,17 (0,13-0,21)	0,95 (0,13-6,70)	0,86 (0,13-3,26)	0,14 (0,06-0,18)				
^d Álcoois ($\mu\text{g g}^{-1}$)										
Total	0,10 (<LQ-2,75)	0,08 (<LQ-0,22)	0,07 (<LQ-0,13)	0,13 (<LQ-1,25)	0,16 (<LQ-0,46)	0,19 (<LQ-0,20)				
SCOH	1x10 ⁻⁵ (<LQ-0,79)	0,04 (n = 1)	0,04 (n = 1)	0,05 (<LQ-0,43)	0,06 (<LQ-0,20)	0,09 (<LQ-0,14)				
LCOH	2x10 ⁻⁵ (<LQ-0,66)	0,05 (n = 1)	<LQ	3x10 ⁻⁵ (<LQ-0,47)	0,110-0,111 (n = 2)	0,04 (n = 1)				
Fitol	0,10 (<LQ-0,37)	0,06 (<LQ-0,18)	0,06 (<LQ-0,08)	0,10 (<LQ-0,34)	0,09 (0,04-0,27)	0,05 (0,04-0,10)				
^e Esteróis ($\mu\text{g g}^{-1}$)										
Total	0,29 (<LQ-11,11)	0,13 (<LQ-1,28)	0,32 (0,26-2,04)	0,52 (<LQ-9,08)	0,45 (0,12-3,78)	0,85 (0,36-2,88)				
26 Δ ^{5,22}	0,07 (n = 1)	<LQ	<LQ	0,002 (<LQ-0,11)	0,03-0,06 (n = 2)	0,025-0,026 (n = 2)				
27nor Δ ^{5,22}	0,06 (n = 1)	<LQ	<LQ	0,04 (<LQ-0,04)	0,04-0,05 (n = 2)	0,03 (n = 1)				
Coprostanol	0,02-0,08 (n = 2)	<LQ	<LQ	0,001 (<LQ-0,13)		<LQ				
27 Δ ²²	0,03-0,18 (n = 2)	<LQ	<LQ	0,002 (<LQ-0,06)	0,04-0,08 (n = 2)	<LQ				
27 Δ ⁵	0,07 (<LQ-1,52)	0,08 (<LQ-0,51)	0,17 (0,07-0,97)	0,16 (0,03-4,07)	0,21 (0,04-1,26)	0,34 (0,14-1,33)				
27 Δ ^{5,22}	0,004 (<LQ-0,57)	0,03-0,07 (n = 2)	0,03-0,07 (n = 2)	0,02 (<LQ-0,47)	0,03 (<LQ-0,20)	0,06 (<LQ-0,14)				
28 Δ ^{5,22}	0,06 (<LQ-0,99)	0,05 (<LQ-0,17)	0,05 (0,04-0,21)	0,11 (<LQ-0,91)	0,09 (0,04-0,56)	0,13 (0,06-0,29)				
28 Δ ²²	0,04-0,23 (n = 2)	0,03 (n = 1)	0,03 (n = 1)	0,003 (<LQ-0,06)	0,05-0,08 (n = 2)	0,02 (n = 1)				
28 Δ ^{5,24(28)}	0,06-0,66 (n = 2)	0,04 (n = 1)	0,05 (n = 1)	0,002 (<LQ-0,15)	0,06-0,11 (n = 2)	0,03-0,05 (n = 2)				
28 Δ ⁵	0,03 (<LQ-1,07)	0,004 (<LQ-0,05)	0,06 (n = 1)	0,04 (<LQ-0,53)	0,04 (<LQ-0,16)	0,06-0,09 (n = 2)				
29 Δ ^{5,22}	0,04 (<LQ-0,86)	0,03 (<LQ-0,08)	0,03-0,14 (n = 2)	0,05 (<LQ-0,71)	0,04 (<LQ-0,25)	0,07 (<LQ-0,17)				
29 Δ ²²	<LQ	<LQ	<LQ	0,03-0,11 (n = 2)	<LQ	<LQ				
29 Δ ⁵	0,05 (<LQ-1,77)	0,03 (<LQ-0,16)	0,07 (0,05-0,34)	0,07 (0,02-1,25)	0,09 (0,02-0,42)	0,16 (0,07-0,47)				
27 Δ ⁰	0,001 (<LQ-0,64)	0,02-0,09 (n = 2)	0,03 (0,02-0,07)	0,02 (<LQ-0,38)	0,02 (<LQ-0,27)	0,05 (<LQ-0,10)				
28 Δ ⁰	0,03-0,33 (n = 2)	<LQ	<LQ	0,002 (<LQ-0,13)	0,03-0,04 (n = 2)	0,03 (n = 1)				
29 Δ ⁰	0,06-0,66 (n = 2)	0,04 (n = 1)	0,03 (n = 1)	0,001 (<LQ-0,33)	0,05-0,10 (n = 2)	0,05-0,06 (n = 2)				
30 Δ ²²	0,001 (<LQ-0,71)	0,05 (n = 1)	0,03-0,07 (n = 2)	0,04-0,19 (n = 2)	0,11-0,19 (n = 2)	0,03-0,05 (n = 1)				

Legenda: ^aCOT: Carbono Orgânico Total; ^bLipídios totais: somatório dos compostos quantificados para ácidos graxos, álcoois e esteróis; ^cÁcidos graxos: SCFA (saturados pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₈); LCFA (saturados pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₀); Branch (ramificados: iso e anteiso C₁₉, C₁₇ e 10-metil-C₁₆ mais 15:0 e 17:0); MUFA (monoinsaturados de C₁₈, C₁₈ e C₂₀); PUFA (polinsaturados de C₁₈, C₂₀ e C₂₂); ^dÁlcoois: SCOH (saturados pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₈); LCOH (saturados pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₂); ^eEsteróis a**b**.c: a = número de átomos de C; b, c = posição da insaturação; fn: número de determinações (quando n = 1, o valor apresentado refere-se ao valor absoluto da amostra). <LD: valores menores que o limite de detecção metodológico (valor médio de COT 0,6 mg g⁻¹); <LQ: valores menores que o limite de quantificação metodológico (valor médio de lipídios 0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Distribuição e composição das classes de lipídios nos sedimentos coletados na área de influência da foz do rio Paraíba do Sul

Observou-se diferença estatística significativa entre as duas campanhas para as três classes de lipídios (K-W, $p = 0,02$ para FA e $p = 0,01$ para esteróis e álcoois). A distribuição espaço-temporal das três classes de lipídios foi similar a dos lipídios totais, principalmente a da classe majoritária, os ácidos graxos, salvo algumas exceções a serem detalhadas a frente. Houve também diferença estatística entre os três grupos de isóbatas (< 25 m, 25-50 m e > 50-100 m) para ácidos graxos (K-W, $p = 0,02$), mas o mesmo não foi observado para esteróis (K-W, $p = 0,31$) e álcoois (K-W, $p = 0,74$).

Os ácidos graxos (FA) ocorreram na faixa entre 14 e 30 átomos de carbono ($C_{14} - C_{30}$) e foram a classe de lipídios mais abundante. A mediana global de concentração para ácidos totais (soma dos 38 ácidos graxos quantificados nas amostras das duas campanhas) foi $5,93 \mu\text{g g}^{-1}$, com variação entre 1,35 e $74,15 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tabela 1). Estas concentrações corresponderam a 94 % (faixa de 32 a 99 %) dos lipídios totais. No período chuvoso, as amostras estiveram mais enriquecidas de ácidos graxos totais (mediana = $12,88 \mu\text{g g}^{-1}$) do que no período seco (mediana = $5,21 \mu\text{g g}^{-1}$).

Houve forte predomínio de compostos com número par de carbonos entre os FA. Os compostos saturado e monoinsaturado de C_{16} contribuíram majoritariamente para o total de FA (medianas de 36 e 17 %, respectivamente), seguidos, em menor teor, por $C_{18:1}$ e $C_{18:0}$ (medianas de 8 e 3 %, respectivamente). Os FA saturados de cadeia curta (SCFA, < C_{20}) contribuíram com 45 % (faixa de 34 a 60 %) do total de FA no período seco e com 46 % (faixa de 37 a 53 %) no período chuvoso. Os ácidos monoinsaturados (MUFA) representaram conjuntamente 35 % (faixa de 23 a 41 %) do total de FA no período seco e 37 % (faixa de 19 a 46 %) no período chuvoso. Os ácidos saturados de cadeia longa (LCFA; $\geq C_{22} - C_{30}$) representaram entre 3 % (faixa de 1 a 9 %) do total de FA no período seco e 2 % (faixa de 0,4 a 10 %) no período chuvoso, com destaque para o $C_{24:0}$, o mais abundante deste grupo. A razão LCFA/SCFA esteve sempre abaixo de 1, com valor mediano de 0,06 no período seco e 0,05 no chuvoso. Esta razão sofre sensível acréscimo nas estações FOZ04 a FOZ08 (faixa < 25 m), FOZ23 (faixa 25-50 m) e FOZ33 a FOZ43 (faixa > 50 m), mesmo ainda sendo valores relativamente baixos (< 0,24), mostrando o predomínio do SCFA em todas as amostras analisadas.

Os ácidos graxos poliinsaturados (PUFA; 2 a 6 insaturações nos compostos com C_{18} , C_{20} e C_{22}) representaram 9 % do total de FA (faixa de 3 a 12 %) no período seco e 6 % (faixa de 2 a 14 %), no período chuvoso. Embora a mediana da contribuição relativa de PUFA tenha ocorrido no período seco, a mediana de concentração foi ligeiramente mais elevada no período chuvoso ($0,47 \mu\text{g g}^{-1}$ contra $0,45 \mu\text{g g}^{-1}$ do período seco). As maiores concentrações de PUFA foram observadas nas estações FOZ13 a FOZ20, nas duas campanhas, e na FOZ04, no período seco.

Por fim, os FA ramificados (BRANCH; saturados, *iso*- e *anteiso*- de C_{15} e C_{17} e 10-metil- C_{16}) contribuíram com 6 % para o total dos FA nas duas campanhas. As concentrações medianas foram de $0,25 \mu\text{g g}^{-1}$ (faixa de $0,05$ a $1,8 \mu\text{g g}^{-1}$) no período seco e $0,80 \mu\text{g g}^{-1}$ ($0,05$ a $6,7 \mu\text{g g}^{-1}$) no período chuvoso.

Os esteróis ocorreram como compostos entre C_{26} a C_{30} , abrangendo saturados e insaturados. A mediana de concentração global de esteróis foi de $0,37 \mu\text{g g}^{-1}$ (faixa de <LQ a $11,1 \mu\text{g g}^{-1}$), o que corresponde a 5 % (faixa de <LQ a 61 %) do total de lipídios (Tabela 1). Assim como os álcoois, esta classe apresentou medianas de concentração de esteróis totais (somatório dos esteróis individuais quantificados) maiores no período chuvoso ($0,49 \mu\text{g g}^{-1}$ contra $0,26 \mu\text{g g}^{-1}$ no período seco), mas contribuições relativas para lipídios totais sensivelmente maiores no período seco (4,8 % contra 4,3 % no período chuvoso). A distribuição espacial dos esteróis totais assemelha-se a dos lipídios totais, à exceção da amostra FOZ05 (período seco) que apresentou o valor máximo de concentração nesta campanha ($9,1 \mu\text{g g}^{-1}$), pico não observado para as demais classes. As maiores concentrações foram observadas em FOZ04, FOZ05, seguidas por FOZ23 nas duas campanhas, por FOZ33 no período seco e por FOZ08, FOZ32 e FOZ43 no período chuvoso. A amostra FOZ10 (período seco) não apresentou concentrações quantificáveis de esteróis.

A distribuição dos esteróis individuais foi, em geral, similar a dos esteróis totais. Muitos deles estiveram abaixo do LQ em muitas amostras. A mediana de ocorrência de esteróis individuais na área de estudo foi de apenas 19 % (faixa de 3 a 95 %).

O colest-5-en-3 β -ol (colesterol; $27\Delta^5$) e o 24-etilcolest-5-en-3 β -ol (sitosterol; $29\Delta^5$) foram os esteróis mais abundantes nas duas campanhas, representando 35 % (faixa de 4 a 100 %) e 17 % (faixa de 3 a 42 %), respectivamente, do total

de esteróis. O esteroide $29\Delta^5$ foi mais abundante que o $27\Delta^5$ em poucas estações, espalhadas pela área de estudo no período seco e concentradas nas estações próximas à boca do rio (FOZ04 e FOZ06) no período chuvoso, onde a razão $29\Delta^5/27\Delta^5$ apresentou os maiores valores (1,9 e 1,4, respectivamente). O valor mediano desta razão foi de 0,5 nas duas campanhas.

Outros esteróis relativamente abundantes, com as respectivas medianas de contribuição para o total de esteróis, foram: 24-metilcolesta-5,22E-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,22}$; 17 %); 24-etilcolesta-5,22E-dien-3 β -ol ($29\Delta^{5,22}$, estigmasterol; 8 %); 24-metilcolest-5-en-3 β -ol ($28\Delta^5$, campesterol; 4%) e colest-5,22-dien-3 β -ol ($27\Delta^{5,22}$; 3%). O esteroide $4\alpha,23,24$ -trimetilcolest-22-en-3 β -ol ($30\Delta^{22}$, dinosterol) contribuiu apenas com 0,6 % (faixa de <LQ a 13 %) dos esteróis totais. Os demais esteróis insaturados – 24-nor-colesta-5,22E-dien-3 β -ol ($26\Delta^{5,22}$), 27-nor-24-metilcolesta-5,22E-dien-3 β -ol ($27nor\Delta^{5,22}$), 5α -colest-22E-en-3 β -ol ($27\Delta^{22}$), 24-metil- 5α -colest-22E-en-3 β -ol ($28\Delta^{22}$), 24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 β -ol ($28\Delta^{5,24(28)}$) e 24-etil- 5α -colest-22-en-3 β -ol ($29\Delta^{22}$, estigmastanol) – contribuíram conjuntamente com 5 % (mediana) para o total de esteróis. Os esteróis saturados – 5α -colestan-3 β -ol ($27\Delta^0$, colestanol), 24-metil- 5α -colestan-3 β -ol ($28\Delta^0$, campestanol) e 24-etil- 5α -colestan-3 β -ol ($29\Delta^0$, sitostanol) – representaram 3 %, 0,92 % e 0,94 % do total desta classe, respectivamente. O 5β -colestan-3 β -ol (coprostanol) foi um dos esteróis de menor ocorrência nos sedimentos estudados e respondeu por somente 0,8 % (mediana) para o total de esteróis. Apresentou concentração máxima de $0,80 \mu\text{g g}^{-1}$ em FOZ04 (período seco).

Os álcoois ocorreram na faixa entre C_{14} e C_{30} , com mediana de concentração de $0,11 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tabela 1), contribuindo com 1 % para o total de lipídios. Da mesma forma que as demais classes de lipídios, as concentrações foram sensivelmente mais elevadas no período chuvoso (mediana = $0,16 \mu\text{g g}^{-1}$; faixa de 0,03 a $1,25 \mu\text{g g}^{-1}$) que no período seco (mediana = $0,10 \mu\text{g g}^{-1}$; faixa de <LQ a $2,75 \mu\text{g g}^{-1}$).

O fitol (3,7,11,15-tetrametil-2-hexadeceno-1-ol), que representou a soma de compostos livres e ligados (uma vez que o protocolo analítico inclui uma etapa de saponificação), foi o composto mais abundante dentre os álcoois. Apresentou mediana de concentração de $0,10 \mu\text{g g}^{-1}$, (<LQ a $0,37 \mu\text{g g}^{-1}$), o que corresponde a 73 % (<LQ a 100 %) do total desta classe, considerando-se as duas campanhas. O fitol esteve abaixo do limite de quantificação em 7 amostras do período seco e somente na amostra FOZ06 do período chuvoso. Além da maior ocorrência, o fitol

também apresentou concentrações mais elevadas no período chuvoso.

Os *n*-álcoois saturados e de cadeia curta (SCOH; < C₂₀) ocorreram acima do LQ somente em 5 das 33 amostras do período seco e em 21 das 31 amostras do período chuvoso. Considerando-se apenas as amostras quantificadas, as medianas de concentração de SCOH foram de 0,05 µg g⁻¹ (faixa de <LQ a 0,8 µg g⁻¹) no período seco e de 0,09 µg g⁻¹ (faixa de <LQ a 0,4 µg g⁻¹), no período chuvoso. Em ambos os casos, o C₁₆ e o C₁₈ foram os SCOH mais abundantes. Os compostos saturados de cadeia longa com número par de carbonos (LCOH; ≥ C₂₂) foram quantificados apenas em 4 amostras do período seco e 7 no período chuvoso, com medianas de concentração de, respectivamente, 0,2 µg g⁻¹ (faixa de <LQ a 0,7 µg g⁻¹) e 0,1 µg g⁻¹ (faixa de <LQ a 0,5 µg g⁻¹). O C₂₂ (mediana = 22 % do total de *n*-álcoois) foi o LCOH individual mais abundante.

Aminoácidos

Os aminoácidos (AA) foram caracterizados em relação à composição detalhada de 17 compostos protéicos na fração denominada total de aminoácidos hidrolisáveis (THAA) (Tabela 2 e Anexos 3 e 4).

Tabela 2 - Concentrações medianas (valores mínimos e máximos dos aminoácidos avaliados em sedimentos superficiais (0-2 cm) distribuídos em 33 estações de amostragem na área de influência da Foz do rio Paraíba do Sul durante o Período Seco (2009). Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Legenda: ^aCOT: Carbono Orgânico Total; ^bTotal: somatório dos compostos de aminoácidos identificados; ⁿ: número de determinações (quando $n = 1$, o valor apresentado refere-se ao valor absoluto da amostra); <LD: valores menores que o limite de detecção (valor médio de aminoácidos $0,25 \mu\text{g g}^{-1}$; valor médio para COT $0,6 \text{ mg g}^{-1}$).

Estação	Seco						Chuvoso		
	< 25 m (n = 18)	25-50 m (n = 11)	> 50 m (n = 4)	< 25 m (n = 16)	25-50 m (n = 11)	> 50 m (n = 4)			
Profundidade (m)	20 (16-23)	28 (27-49)	68 (60-97)	18 (12-24)	29 (26-49)	67 (59-97)			
^a COT (mg g^{-1})	0,71 (<LD-7,90)	0,75 (<LD-1,15)	0,79 (n=1)	0,03 (<LD-8,07)	0,03 (<LD-1,41)	0,68 (<LD-1,54)			
^b Total ($\mu\text{g g}^{-1}$)	35,32 (<LD-74,74)	24,57 (<LD-60,22)	57,56 (43,61-74,65)	112,17 (<LD-235,43)	104,08 (14,49-183,77)	103,31 (73,69-128,89)			
ASP	7,18 (<LD-17,90)	5,98 (<LD-14,27)	12,28 (7,71-15,61)	18,24 (<LD-44,51)	19,85 (<LD-35,27)	21,67 (14,47-24,78)			
SER	1,74 (0<LD-4,64)	1,49 (<LD-3,88)	3,41 (3,20-3,99)	8,13 (<LD-20,47)	10,21 (<LD-23,41)	8,63 (5,63-13,21)			
GLU	6,60 (<LD-12,19)	4,31 (<LD-9,44)	9,04 (7,04-9,94)	22,91 (<LD-38,79)	24,02 (<LD-38,94)	24,76 (17,48-31,25)			
GLY	4,28 (<LD-16,61)	3,11 (<LD-10,63)	8,10 (7,05-12,10)	7,66 (<LD-20,42)	10,03 (<LD-27,42)	11,95 (6,86-19,45)			
HIS	1,54 (n = 1)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD			
ARG	<LD	<LD	<LD	0,25 (<LD-25,22)	<LD	<LD			
THR	<LD	<LD	<LD	0,25 (<LD-9,58)	<LD	<LD			
ALA	2,88 (<LD-5,99)	1,87 (<LD-5,92)	3,98 (2,98-4,41)	9,19 (<LD-19,14)	10,02 (5,17-16,51)	10,81 (7,19-13,91)			
PRO	3,04 (<LD-14,94)	2,38 (<LD-4,58)	4,06 (3,67-4,61)	9,53 (<LD-27,15)	12,43 (<LD-36,81)	13,70 (8,03-14,43)			
CYS	<LD	<LD	<LD	19,52 (n = 1)	<LD	<LD			
TYR	2,05 (<LD-4,92)	1,77 (<LD-2,98)	2,61 (2,33-3,65)	2,41 (<LD-7,97)	3,00 (<LD-10,61)	2,98 (1,98-3,60)			
VAL	2,48 (<LD-5,56)	1,94 (<LD-4,41)	4,15 (3,18-5,19)	6,08 (<LD-14,64)	7,26 (2,07-12,31)	7,56 (4,58-10,73)			
MET	<LD	<LD	<LD	2,40-2,85 (n = 2)	2,89 (n = 1)	<LD			
LYS	0,20 (<LD-2,49)	0,20 (<LD-2,67)	4,59 (n = 1)	7,30 (<LD-19,84)	0,20 (<LD-11,36)	<LD			
ILE	2,42 (<LD-4,78)	1,77 (<LD-3,32)	3,92 (3,45-4,55)	5,56 (<LD-13,18)	2,37 (<LD-6,50)	2,30 (n = 1)			
LEU	2,77 (<LD-5,07)	2,03 (<LD-4,24)	3,61 (2,81-4,56)	8,84 (<LD-18,27)	3,81 (<LD-9,93)	5,17 (n = 1)			
PHE	0,56 (<LD-2,43)	0,56 (<LD-2,57)	2,63-3,80 (n = 2)	0,56 (<LD-9,57)	<LD	<LD			

Aminoácidos totais

A concentração de AA totais (soma de 17 compostos quantificados), considerando todas as amostras, variou de <LQ a 235,43 $\mu\text{g g}^{-1}$, com valor mediano global de 73,69 $\mu\text{g g}^{-1}$. Houve diferença estatística de concentração para o conjunto de amostras coletadas em cada campanha (M-W $p = 0,000$). As medianas gerais são mais elevadas no período chuvoso (112,17 $\mu\text{g g}^{-1}$ contra 37,19 $\mu\text{g g}^{-1}$ no período seco). No período chuvoso, as estações FOZ01, FOZ14 e FOZ16 foram as que apresentaram maiores concentrações de AA totais ($> 200 \mu\text{g g}^{-1}$). A estação FOZ24 apresentou a menor concentração quantificável de AA totais (14 $\mu\text{g g}^{-1}$); e as estações FOZ04, FOZ08 e FOZ11 apresentaram todos os valores de AA abaixo do LQ. No período seco, as estações mais enriquecidas foram FOZ02, FOZ05, FOZ16 e FOZ33 ($> 70 \mu\text{g g}^{-1}$) e as mais empobrecidas FOZ25 e FOZ24 (17 e 21 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). Neste período as amostras FOZ04 e FOZ31 estiveram abaixo do LQ.

Relação entre aminoácidos nos sedimentos coletados na área de influência da foz do rio Paraíba do Sul

A glicina foi o composto mais representativo dos AA em %mol (mediana 13,61 %mol no período chuvoso e 20,18 %mol no período seco). Em seguida, o ácido aspártico (mediana 15,72 %mol no período chuvoso e 17,20 %mol no período seco) e o ácido glutâmico (mediana 16,95 %mol no período chuvoso e 13,12 %mol no período seco). Alanina e prolina também foram representativos, com percentuais entre 8 e 11 % do total de AA, considerando as duas campanhas. O grupo dos AA neutros foi o mais enriquecido, seguido pelos AA ácidos, pelos AA aromáticos e, por fim, pelos AA básicos. De modo geral, os grupos de AA distribuíram-se homogeneamente entre as faixas batimétricas (< 25 , 26-50 e > 50 -100 m), tendo sido sensivelmente mais elevados nas profundidades intermediárias (26-50 m).

DISCUSSÃO

Caracterização da matéria orgânica a partir de marcadores moleculares (lipídios e aminoácidos)

As concentrações de lipídios totais foram estatisticamente diferentes (teste de Mann-Whitney, $p < 0,05$) entre as campanhas de amostragem, com mediana de $14,82 \mu\text{g g}^{-1}$ ($2,25$ a $74,76 \mu\text{g g}^{-1}$) para o período chuvoso e de $5,98 \mu\text{g g}^{-1}$ (faixa $1,39$ a $42,17 \mu\text{g g}^{-1}$), para o período seco. Esta diferença pode estar associada ao regime hidrológico na bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul. No período chuvoso, o rio apresenta uma descarga média de $4400 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e a sua pluma de água doce atinge mais rapidamente a zona costeira adjacente, enquanto no verão esse valor cai para $180 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e, conseqüentemente, a pluma tem uma dispersão menos efetiva (Souza et al., 2010). Portanto, pode-se considerar que a maior descarga fluvial causaria um aumento significativo na sedimentação de lipídios. A distribuição espacial das concentrações de lipídios totais (Figura 1) reforça esta observação, pois as estações com os maiores valores, no período chuvoso, formam um cone de deposição a partir da foz do rio. A avaliação sobre a origem destes lipídios – autóctone ou alóctone – será apresentada posteriormente. Outro ponto a se considerar é que as baixas concentrações de lipídios totais no período seco (Figura 1) sugerem que pode haver remobilização dos lipídios, possivelmente por ação de correntes sobre o fundo do mar.

Não houve correlação significativa entre o percentual de sedimentos finos e as concentrações de lipídios totais para o conjunto total de amostras. Isto pode dever-se à área de estudo ser majoritariamente de sedimentos arenosos (mediana de teor de areia = 98 %, dados de C. E. Rezende) com intrusões carbonáticas em algumas localidades (mediana de teor de carbonatos = 9 %, dados de C. E. Rezende). As estações onde foram observados maiores teores de sedimentos finos são a FOZ04 (97 % no período seco e 57 % no período chuvoso, dados de C. E. Rezende), a FOZ05 (32 % no período seco e 25 % no período chuvoso, dados de C. E. Rezende) e a FOZ08 (36 % no período seco e 76 % no período chuvoso, dados de C. E. Rezende). A partir desses dados o que pôde ser observado é que a maior concentração de lipídios totais encontrada em FOZ04 no período seco pode estar relacionada ao maior teor de sedimentos finos encontrado nesta estação neste período. E que houve um leve aumento nas concentrações de lipí-

dios totais onde o teor de finos foi maior, embora o contrário não seja verdade, na maioria das estações com concentrações de lipídios elevadas o teor de finos não foi expressivo, com exceção das amostras citadas acima.

Também não houve correlação significativa entre lipídios totais e o carbono orgânico total (COT) (Figura 2), nem separando as campanhas nem separando as isóbatas, por isso não foi realizada uma avaliação dos resultados normalizados para carbono. Os níveis de COT na área de estudo são muito baixos (mediana de $0,85 \text{ mg g}^{-1}$, faixa de $<LD$ a $8,07 \text{ mg g}^{-1}$) (Tabela 1), em muitas amostras (53 %) o COT esteve abaixo do limite de detecção do método, principalmente no período seco. Entretanto, é interessante observar que FOZ04 apresentou valores mais altos para os dois parâmetros nas duas campanhas, que FOZ16 (período chuvoso) apresentou concentração alta de lipídios totais, mas baixa de COT e que FOZ08 apresentou concentração relativamente alta de COT, mas não tão elevada de lipídios totais.

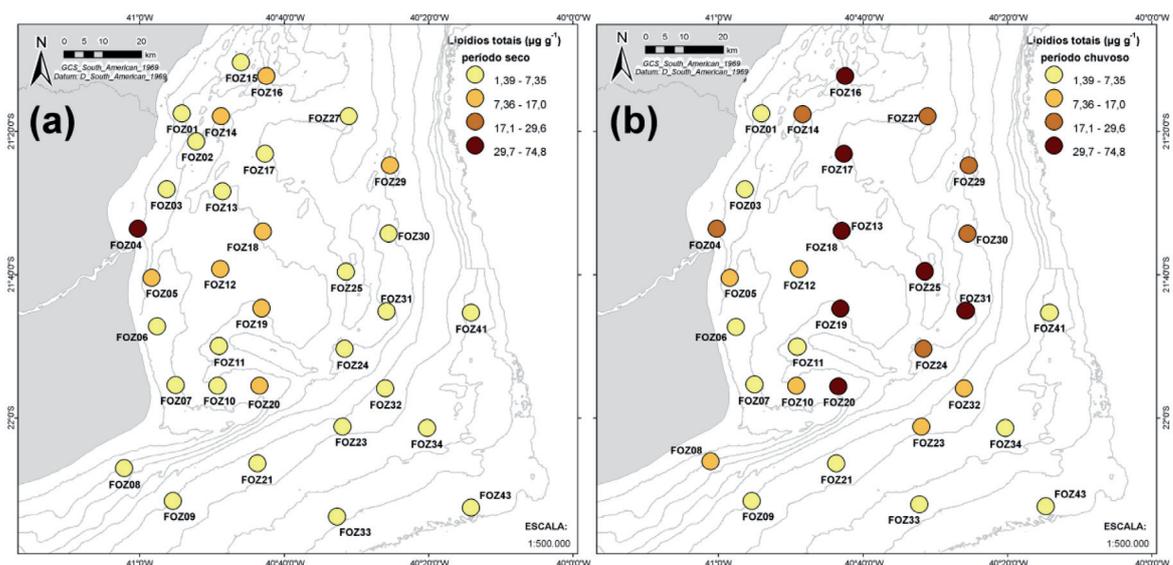


Figura 1 - Distribuição espacial das concentrações de lipídios totais (soma de ácidos graxos, esteróis e álcoois) na malha amostral na foz do Rio Paraíba do Sul, no (a) período seco e (b) período chuvoso.

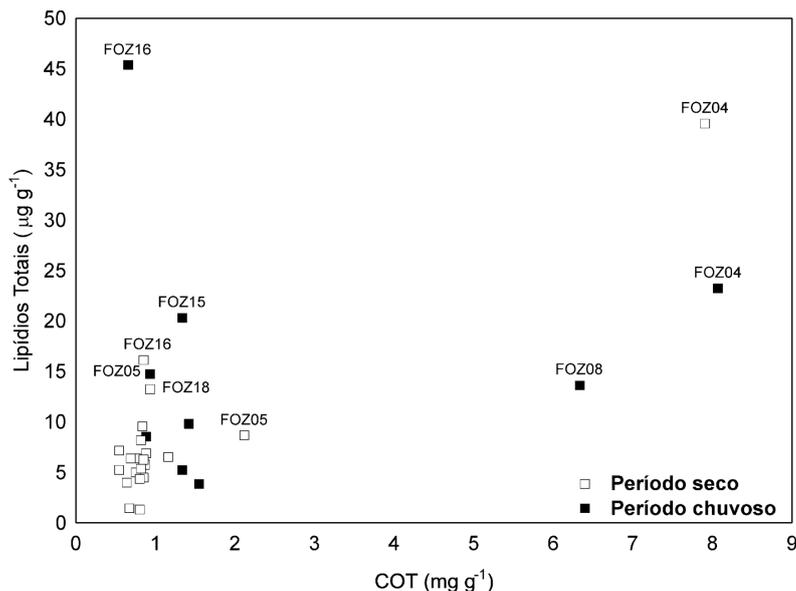


Figura 2 - Relação entre lipídios totais ($\mu\text{g g}^{-1}$) e carbono orgânico total (COT; mg g^{-1}) na malha na foz do Rio Paraíba do Sul, no (a) período seco e (b) período chuvoso.

Os valores observados no presente estudo apresentaram as mesmas ordens de grandeza das concentrações de lipídios encontrados em sedimentos superficiais de um trabalho anterior na região costeira de Cabo Frio (RJ) (YOSHINAGA et al., 2008) (Tabela 3), mas menores que os observados para os sedimentos superficiais da região estuarina do rio Mississippi (EUA) (WATERSON; CANUEL, 2008).

Tabela 3 - Faixas de concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos principais grupos de lipídios em estudos de sedimentos superficiais na Bacia de Campos.

	¹ Costa de Cabo Frio	² Estuário do rio Mississippi	³ Foz RPS
Lipídios totais	^a 2,16 - 32,16	^a 35,2 – 220,5	1,39 – 74,76
Ácidos graxos totais	1,26 - 9,84	30 - 142	1,35 – 74,15
Esteróis totais	0,73 - 16,8	5,2 – 78,5	^c <LQ – 11,11
Álcoois totais	0,17 - 5,52	^b n.a.	<LQ – 2,75

Legenda: ¹Amostragens de 40 m a 500 m profundidade na costa de Cabo Frio (sul da Bacia de Campos) (YOSHINAGA et al., 2008); ²Amostragens desde dentro do rio Mississippi e sua foz à sua plataforma adjacente nas isóbatas de 50, 100, 250 e 500 m (WATERSON; CANUEL, 2008); ³Amostragens de 25 m a 3.000 m de profundidade na área de influência da foz do rio Paraíba do Sul (RPS) (presente estudo). ^aValor calculado através do somatório dos valores apresentados para ác. graxos totais, esteróis totais e álcoois totais. ^bn.a. - não analisado. ^c<LQ – valor menor que o limite de quantificação do método.

Em função do grande número de compostos individuais analisados nas diferentes classes de lipídios (38 ácidos, 17 esteróis e 17 álcoois), a avaliação qualitativa da MO com base em lipídios marcadores foi realizada através da análise estatística de componentes principais (PCA). A PCA permite identificar os fatores dominantes que contribuem para a variância no conjunto de dados, no caso, para discernir sobre as diferentes fontes autóctones e alóctones da MO, assim como para avaliar os efeitos da

degradação sobre a sua composição inicial (Canuel, 2001; Yunker et al., 2005). Foram consideradas todas as 64 amostras (observações) disponíveis para as duas campanhas realizadas e as seguintes variáveis: (i) ácidos graxos: branch (soma de *iso* e *anteiso* C15 e C17, 10-metil-C₁₆, C_{15:0} e C_{17:0}), C_{14:0}, C_{16:1}, C_{17:1}, C_{18:1}, C_{20:1}, C_{22:1}, C₂₀ PUFA (C_{20:4}, C_{20:5}), C_{22:6} e LCFA (C₂₂-C₃₀, compostos de cadeia par); (ii) esteróis: 27Δ^{5,22}, 27Δ⁵, 28Δ^{5,22}, 28Δ⁵, 29Δ^{5,22}, 29Δ⁵, 30Δ²²; (iii) álcoois: fitol e LCOH (C₂₂-C₃₂). Apenas foram consideradas as variáveis quantificadas em frequência superior a 60 % das observações. Da mesma forma, foram excluídas as variáveis que não são específicas para indicar a fonte da MO. É o caso dos C_{16:0} e C_{18:0}, que foram o conjunto de compostos mais abundantes dentro dos ácidos, mas que são compostos ubíquos e produzidos por diferentes classes de organismos, não sendo marcadores específicos (Bianchi e Canuel, 2011). Inicialmente, as concentrações de lipídios em relação ao peso seco do sedimento (μg g⁻¹) foram normalizadas dividindo-se cada observação para uma determinada variável pelo somatório das observações daquela variável, seguida pela subtração do valor calculado pelo valor médio e dividindo-se pelo desvio-padrão, ambos calculados para uma determinada variável. A rotação Varimax foi selecionada para representar a projeção planar das variáveis (*loadings*) e das amostras (*scores*).

A PCA explicou um total de 48 % na variância dos dados e mostrou o agrupamento dos lipídios em setores distintos, de acordo com a origem de cada composto e/ou o seu nível de transformação diagenética (Figura 3). Os grupos identificados na PCA permitiram inferir tanto sobre os fatores que mais contribuíram para o acúmulo de um determinado tipo de matéria orgânica, como revelaram os setores da bacia onde o acúmulo de determinado tipo de MO foi predominante. Desta forma, com valores positivos para o fator 1 e ligeiramente negativos para o fator 2 encontra-se a maioria dos PUFAs (C_{18:2}, C_{18:3}, C_{20:4} e C_{20:5}) e o MUFA C_{16:1}. Os PUFA foram pouco abundantes nos sedimentos estudados – em geral, menos de 10 % dos ácidos totais –, o que reflete a alta labilidade desta classe de compostos (Wakeham e Canuel, 2006), mas o agrupamento dos PUFAs indica a presença de matéria orgânica recentemente produzida pelo fitoplâncton marinho e que ainda se encontra no sedimento em um estado pouco alterado. A presença do ácido monoinsaturado C_{16:1} neste grupo reforça a influência da produção fitoplanctônica sobre a MO sedimentar, uma vez que este ácido é geralmente associado à produção por diatomáceas (Volkman, 2006). Outros MUFAs (i.e., C_{17:1}, C_{18:1}, C_{20:1} e C_{22:1}) não se agruparam com o C_{16:1} na PCA, o que pode ser explicado pela origem diversa destes compostos, que inclui diferentes grupos de algas, zooplâncton,

outros invertebrados marinhos e bactérias (Bianchi e Canuel, 2011; Volkman, 2006; Yoshinaga et al., 2008).

Um segundo grupo de compostos identificado na PCA é formado por todos os esteróis, caracterizado por valor negativos para o fator 1, enquanto para o fator 2 há variação entre valores positivos e negativos (Figura 3). Os esteróis têm origem tanto em fontes autóctones quanto alóctones, ou de ambas. Por exemplo, o $29\Delta^5$, esterol mais abundante encontrado no presente trabalho, pode ser derivado de vegetais superiores ou do fitoplâncton marinho (Volkman, 2006). O $27\Delta^5$, segundo esterol mais abundante no presente trabalho, é comum em ambientes aquáticos por ser produzido por diversos grupos de espécies fito- e zooplânctônicas (Volkman, 2006). O agrupamento destes dois esteróis com o $28\Delta^{5,22}$ e o $30\Delta^{22}$, esteróis comumente associados à contribuição, respectivamente, de diatomáceas e dinoflagelados (Bianchi e Canuel, 2011; Volkman, 2006), confirma que o $29\Delta^5$ (assim como o $29\Delta^{5,22}$), têm ambos origem autóctone na região de estudo. Estes dados são condizentes com informações anteriores para sedimentos da margem continental sul-sudeste brasileira (Carreira et al., 2010; Yoshinaga et al., 2008). Portanto, embora os esteróis indiquem contribuição planctônica, eles diferem dos PUFA por serem mais resistentes à degradação bacteriana (Wakeham e Canuel, 2006). Assim, o agrupamento dos esteróis numa posição isolada na PCA sugere a presença de MO autóctone, mas com algum nível de degradação bacteriana. Este grupo foi chamado de MO alterada.

Um terceiro grupo da PCA, caracterizado por valores positivos para o fator 2 e variantes para o fator 1 (Figura 3), é formado pelo LCOH (álcoois de cadeia longa, $\geq C_{22}$), pelos LCFA de cadeia longa $C_{22:0}$, $C_{24:0}$ e $C_{30:0}$ e pelos FA ramificados (BRANCH). Esses compostos são tipicamente associados ao aporte de MO produzida por vegetais superiores, de origem continental, ou, no caso dos BRANCH, de bactérias (Bianchi e Canuel, 2011; Volkman, 2006). Portanto, esse grupo da PCA caracteriza o aporte de MO alóctone e com grande atividade bacteriana. Por fim, há um conjunto de marcadores que se situam na posição central da PCA, formado pelo fitol, por ácidos de cadeia longa (i.e., $C_{26:0}$ e $C_{28:0}$), quase a totalidade dos MUFA ($C_{17:1}$, $C_{18:1}$, $C_{20:1}$ e $C_{22:1}$) e os PUFA $C_{20:2}$ e $C_{22:6}$. Como nesse grupo foram reunidos marcadores de origem autóctone e alóctone, foi considerado que este grupo reflete uma mistura de fontes e processos, sem definição de qual fator é mais relevante para explicar a composição da MO sedimentar.

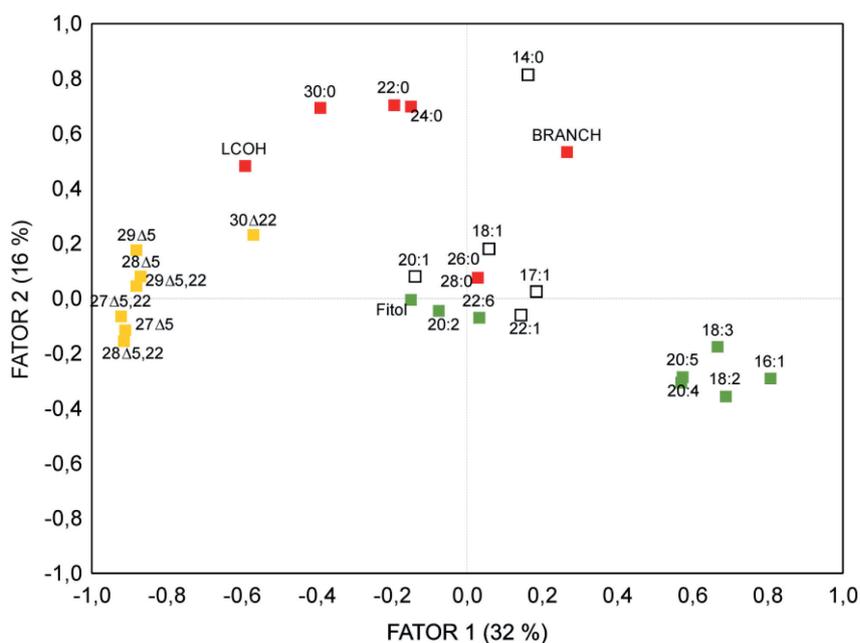


Figura 3 - Projeções (rotação Varimax) dos fatores 1 e 2 obtidos na análise por componentes principais (PCA) a partir das variáveis consideradas entre as classes de lipídios para 64 amostras de sedimento superficial (0-2 cm) analisadas nas duas campanhas na malha amostral da foz do Rio Paraíba do Sul. Os lipídios se distribuem em 4 grupos, sendo classificados de acordo com a origem de cada um em cores distintas: (i) verde: lipídios associados a MO lábil; (ii) laranja: lipídios associados a MO alterada pela atividade bacteriana; (iii) vermelho: lipídios associados a MO de origem alóctone e/ou refratária.

Os resultados da PCA para as todas as amostras dos dois períodos (scores) foram tratados estatisticamente visando associar a influência de determinado tipo de MO, conforme descrito acima, com as diversas estações nos transectos. Para isto, os resultados da PCA (scores) para os fatores 1 e 2 foram considerados numa análise de agrupamento (método de Ward, distância Euclidiana), mas neste caso considerando cada campanha em separado. Foram identificados quatro grupos de estações, que foram semelhantes nas duas campanhas de amostragem (dados não mostrados). Esses grupos de estações foram identificadas por cores distintas no plano bidimensional representado pelos resultados dos scores dos fatores 1 e 2 da PCA (Figura 4).

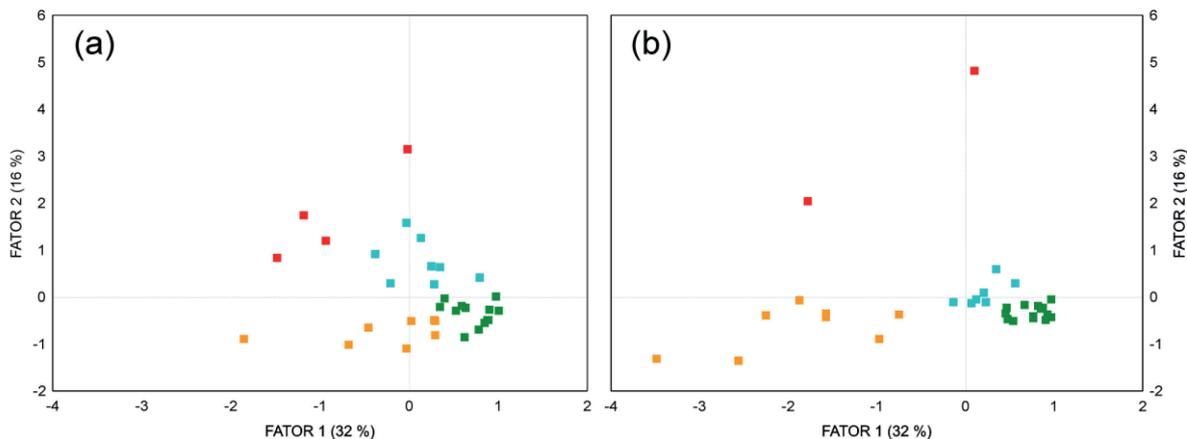


Figura 4 - Projeções (rotação Varimax) dos scores (amostras) para os fatores 1 e 2 obtidos na análise por componentes principais (PCA) a partir das variáveis consideradas entre as classes de lipídios (ver texto para detalhes) e para 64 amostras de sedimento superficial (0-2 cm) analisadas na malha amostral da Foz do Rio Paraíba do Sul na campanha do período seco (a) e na do período chuvoso (b). Os conjuntos de amostras identificados por análise de agrupamento foram classificadas por cores distintas, segundo o resultado da PCA, da seguinte forma: (i) verde: MO lábil; (ii) laranja: MO alterada pela atividade bacteriana; (iii) vermelho: MO de origem alóctone e/ou refratária; (iv) azul: MO com mistura de fontes autóctones e alóctones.

Para visualizar a distribuição espacial do resultado do modelo estatístico com base na PCA e na análise de agrupamento, os quatro grupos identificados, separados pelas cores específicas para cada tipo de MO, foram plotados em mapas regionais para cada campanha (Figura 5). Nestes mapas, além do resultado do modelo estatístico, foi também considerado o teor de lipídio total de cada estação, de forma a gerar uma visão integrada, sob o aspecto qualitativo e quantitativo das principais províncias deposicionais de MO na foz do Rio Paraíba do Sul. No período chuvoso, podemos observar (Figura 5-b) que as estações que apresentaram altos teores de lipídios são caracterizadas pela presença de MO lábil (grupo em verde). Isto sugere que houve um aumento nas taxas de produção primária na coluna d'água e rápida sedimentação da MO produzida para o sedimento, o que só poderia ser sustentado pela maior disponibilidade de nutrientes na coluna d'água. Resultados anteriores mostraram que há aumento nas concentrações de nutrientes na foz do rio durante o período chuvoso (Costa et al., 2009), e nossos resultados sugerem que esse efeito se estende além da zona estuarina e alcança a plataforma continental. Já no período seco, a queda nos teores de lipídios totais possivelmente decorre de questões hidrodinâmicas, como discutido anteriormente. Mas, mesmo em menores concentrações, no geral, a MO de origem lábil no período seco (Figura 5-a) foi encontrada nas mesmas estações que no período chuvoso, sugerindo

que, mesmo com um fluxo menor, o rio Paraíba do Sul contribui com nutrientes que irão sustentar a produção primária na plataforma continental.

Com a maior distância da foz do rio, e conseqüente aumento na profundidade para a porção sudeste da área de amostragem, há queda nos teores de lipídios totais nas duas campanhas. Além disto, passam a predominar os grupos de MO alterada e misturada (Figura 5). Portanto, nessas estações distantes da foz não se observa a influência do Rio Paraíba do Sul na produção de MO na coluna d'água.

É interessante observar, por fim, que apenas na estação FOZ04, localizada nas proximidades da foz do rio, há maior contribuição de MO de origem continental, o que sugere que esse tipo de MO, mesmo no período de maior fluxo fluvial, não é exportada para a plataforma adjacente. A exportação limitada de MO de origem continental sugere que o rio Paraíba do Sul transporta um material de maior tamanho e que possui alta taxa de sedimentação.

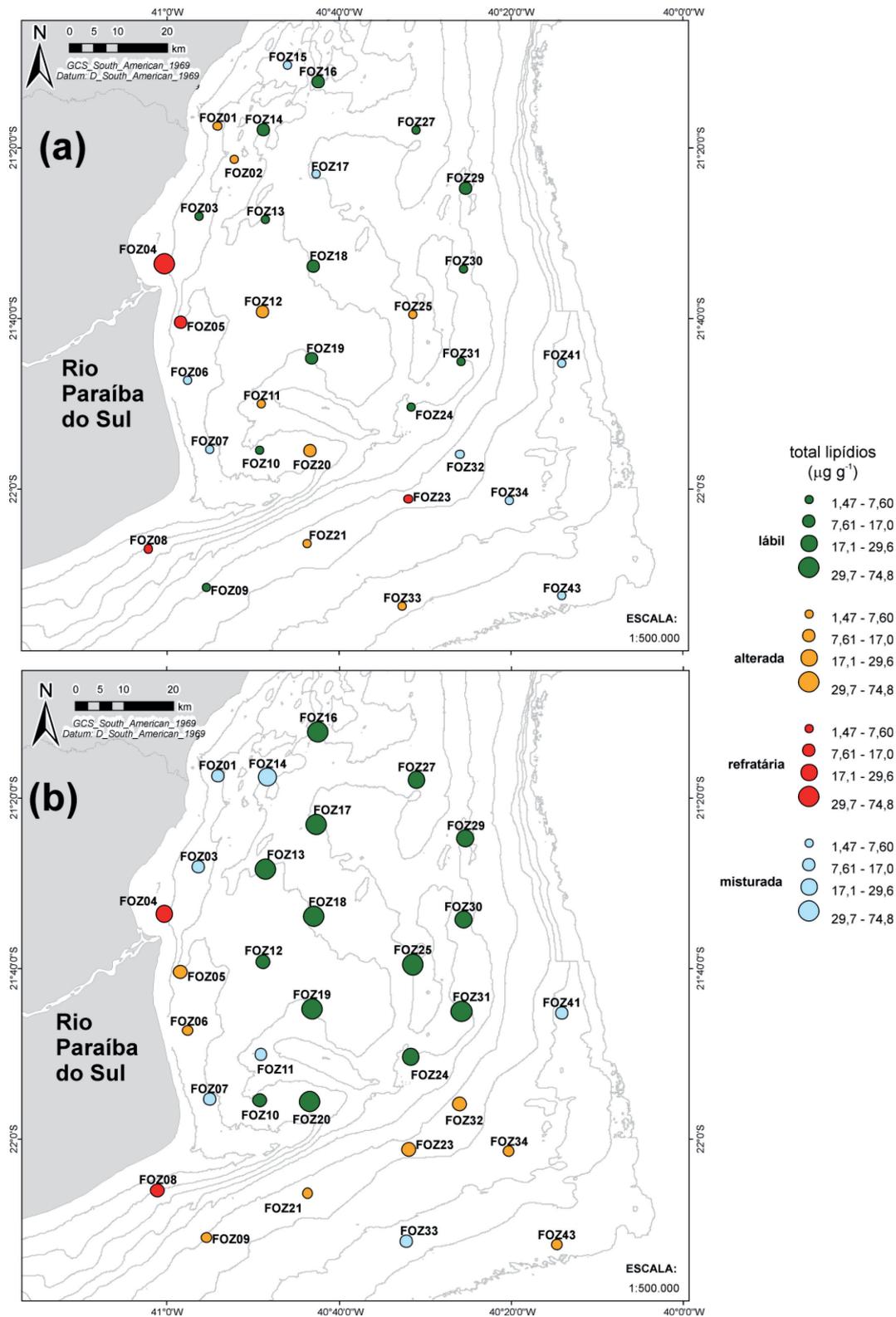


Figura 5 - Distribuição espacial das informações integradas do teor de lipídios totais (tamanho do símbolo) e os quatro grupos identificados pelo modelo estatístico de caracterização do tipo de MO nos sedimentos da Bacia de Campos na campanha do período seco (a) e do período chuvoso (b). Ver legenda da figura para identificação dos grupos associados com o tipo de MO predominante.

Aminoácidos

Os AA representam uma porção importante da fração lábil da matéria orgânica fluvial (Ittekkot e Zhang, 1989). A compreensão dos fatores que controlam a abundância e a composição dos aminoácidos constitui uma importante ferramenta no estudo das fontes e dos processos biogeoquímicos da matéria orgânica lábil em rios e estuários (Hedges et al., 1994).

Chen et al. (2004) reportou para os sedimentos superficiais do estuário do rio Pearl e área costeira adjacente concentrações de AA (%mol) bastante similares às encontradas neste estudo, entre aproximadamente 17 mol% de glicina e 9 %mol de ácido glutâmico e < 1 %mol de cisteína e metionina. A glicina é usualmente o AA mais abundante em sedimentos devido ao seu baixo valor nutricional (Keil et al., 2000). Esta tendência foi observada no presente trabalho, onde esse AA representou 18 %mol (mediana) do total de AA. Assim como a serina (7 %mol) e, em menor proporção, a treonina (3 %mol), são geralmente encontradas em sedimentos devido à sua preservação nas carapaças de diatomáceas (Dawue e Middelburg, 1998).

Tirosina (3 %mol), fenilalanina (3 %mol) e ácido glutâmico (15 %mol) se concentram no plasma celular (Hecky et al., 1973) e, por isso tendem a ser rapidamente degradados. As concentrações relativamente elevadas de ácido glutâmico, assim como de ácido aspártico (17 %mol) e de prolina (9 %mol), refletem na abundância de aminoácidos que seriam rapidamente degradados na região, ou pela alta oferta ou pela baixa ação diagenética.

O aumento da concentração percentual molar dos AA leucina, isoleucina, fenilalanina, tirosina e ácido glutâmico indicam o aumentam da labilidade da MO, enquanto que seu decréscimo indica o aumento do nível de degradação da MO. Quando há aumento na proporção de serina e glicina em relação aos demais AA, há indicação de maior degradação da MO (Dawue e Middelburg, 1998), uma vez que esses AA são os mais resistentes ao ataque bacteriano. Desta forma, para avaliar o nível de degradação da MO com base na distribuição dos AA, utilizamos um índice que representa a razão entre o somatório dos compostos indicadores de MO lábil (%mol) e o somatório dos indicadores de MO refratária (%mol). Foi calculado o valor mediano desse índice para todas as amostras, valores acima da mediana foram considerados como indicadores de MO mais lábil e abaixo dele, indicador de MO mais refratária. Os valores desta razão (Figura 6) revelaram grande variação entre as estações, mas foi

possível observar o maior enriquecimento em material de caráter lábil nas estações mais rasas (até FOZ20, com exceção de FOZ05, FOZ 16 e FOZ17 do período seco); e a diminuição da labilidade nas estações mais profundas (a partir de FOZ21).

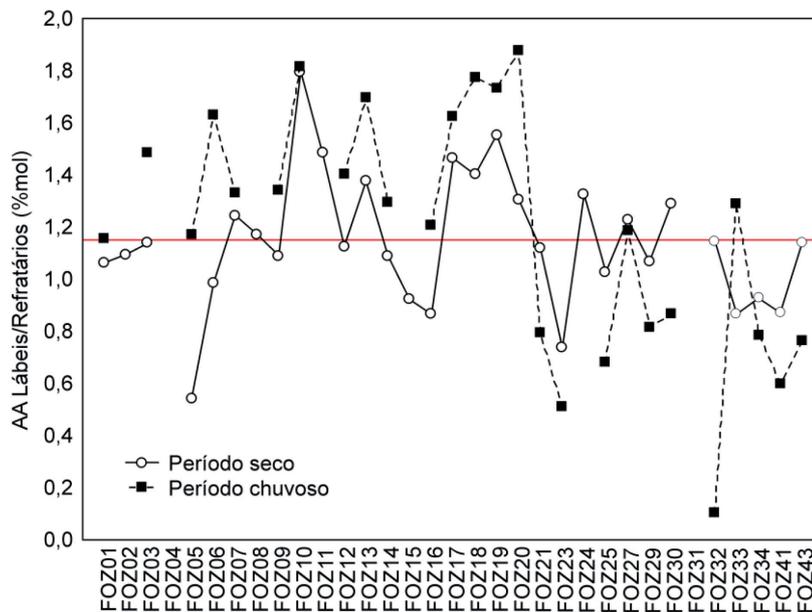


Figura 6 - Variação da razão entre o somatório dos AA indicadores de MO lábil (%mol: leucina, isoleucina, fenilalanina, tirosina e ácido glutâmico) e o somatório dos AA indicadores de MO refratária (%mol: glicina e serina), nas estações da área de influência do rio Paraíba do Sul no período seco e no período chuvoso. Linha vermelha = mediana desta razão.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O conjunto de indicadores geoquímicos analisados em um número elevado de amostras de sedimentos superficiais (64) permitiu avaliar a influência da descarga do Rio Paraíba do Sul sobre a geoquímica da MO sedimentar na plataforma continental interna adjacente ao rio. As altas concentrações de lipídios totais e a composição e distribuição de lipídios e aminoácidos na maioria das amostras do período chuvoso, indicam um elevado nível de produção primária na coluna d'água e um rápido transporte da MO autóctone para os sedimentos. Esse resultado, por sua vez, sugere que a maior descarga fluvial durante o período chuvoso é responsável pela exportação de nutrientes para a plataforma continental. Nas estações mais distantes da foz, no sentido SE da malha de amostragem, há menor deposição de lipídios em ambas as amostragens e a sua composição indica a presença de MO que já sofreu um processo mais acentuado de degradação bacteriana. Além disso, a pequena contribuição de lipídios de origem continental/fluvial sugere que a MO de origem alóctone

transportada pelo rio sofre rápida sedimentação na plataforma interna, ou fica retida no estuário. Por fim, a grande variação nas concentrações de lipídios e aminoácidos entre as campanhas sugere que há processos efetivos de ressuspensão da MO sedimentar, possivelmente em decorrência da ação de correntes de fundo e/ou em períodos de tempestade. Portanto, nossos resultados permitiram identificar uma área potencial de influência da pluma de descarga fluvial sobre a plataforma continental interna, ao menos em relação aos processos de produção e acúmulo de MO. Essa área forma uma espécie de cone que estende ao norte e ao sul a partir da foz e atinge as isóbatas até 50 m.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bianchi, T.S., Canuel, E.A., 2011. Chemical biomarkers in aquatic ecosystems. Princeton University Press.
- Canuel, E.A.; Martens, C.S. 1993. Seasonal variations in the sources and alteration of organic matter associated with recently-deposited sediments. *Organic Geochemistry*, v.20, n.5, p.563-577.
- Canuel, E.A., 2001. Relations between river flow, primary production and fatty acid composition of particulate organic matter in San Francisco and Chesapeake Bays: a multivariate approach. *Organic Geochemistry* 32, 563-583.
- Canuel, E.A., Zimmerman, A.R., 1999. Composition of particulate organic matter in the Southern Chesapeake Bay: sources and reactivity. *Estuaries* 22 (4), 980-994.
- Carreira, R.S.; Wagener, A.L.R.; Fileman, T.; Readman, J.; Macko, S.A.; Veiga, A. 2002. Changes in sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. *Marine Chemistry*, v.79, n.3-4, p.207-227,
- Carreira, R.S., Araújo, M.P., Costa, T.L.F., Ansari, N.R., Pires, L.C.M., 2010. Lipid biomarkers in deep sea sediments from the Campos Basin, SE Brazilian continental margin. *Organic Geochemistry* 41, 879-884.
- Chen, J., Li, Y., Yin, K., Jin, H., 2004. Amino acids in the Pearl River Estuary and adjacent waters: origins, transformation and degradation. *Continental Shelf Research* 24, 1877-1894.

-
- Costa, L., Huszar, V., Ovalle, A., 2009. Phytoplankton Functional Groups in a Tropical Estuary: Hydrological Control and Nutrient Limitation. *Estuaries and Coasts* 32 (3), 508-521.
- Dawue, B., Middelburg, J.J., 1998. Amino acids and hexoamines as indicators of organic matter degradation state in North Sea sediments. *Limnology and Oceanography* 43 (5), 782-798.
- Eglinton, G., Murphy, M.T.J., 1969. *Organic geochemistry - methods and results*. Springer-Verlag, Berlin.
- Hecky, R.E., Mopper, K., Kilham, P., Dixens, E.T., 1973. The amino acid and sugar composition of diatom cell walls. *Marine Biology* 19, 323-331.
- Hedges, J.I., Cowie, G.L., Richey, J.E., Quay, P.D., 1994. Origins and processing of organic matter in the Amazon river as indicated by carbohydrates and amino acids. *Limnology and Oceanography* 39 (04), 743-761.
- Ittekkot, V., Zhang, S., 1989. Patterns of particulate nitrogen transport in the world rivers. *Global Biogeochemical Cycles* 3, 383-391.
- Keil, R.G., Tsamakis, E., Hedges, J.I., 2000. Early diagenesis of particulate amino acids in marine systems. In: Goodfriend, G.A., Collins, M.J., Fogel, M.L., Macko, S.S., Wehmler, J.F. (Eds.), *Perspectives in amino acid and protein geochemistry*. Oxford University Press, New York., pp. 69-82.
- Killops, S.D., Killops, V.J., 1993. *An introduction to organic geochemistry*. Longman Scientific & Technical, Essex, UK.
- McCallister, S.L., Bauer, J.E., Ducklow, H.W., Canuel, E.A., 2006. Sources of estuarine dissolved and particulate organic matter: A multi-tracer approach. *Organic Geochemistry* 37 (4), 454-468.
- Readman, J.W.; Preston, M.R.; Mantoura, R.F.C. An integrated technique to quantify sewage, oil and PAH pollution in estuarine and coastal environments. 1986. *Marine Pollution Bulletin*, v.17, n.7, p.298-308.
- Readman, J.W.; Mantoura, R.F.C.; Gough, M.A.; Llewellyn, C.A.; Bicego, M.C. 1989. Distribution and inputs of terrestrial and faecal molecular markers and photosynthetic pigments in the Rhone Delta and Gulf of Lions. In: MARTIN, J.-M.E; BARTH, H. (Ed.). **EROS 2000 (European River Ocean System) Project Workshop**. Water Pollution Research Report n.13. Paris: Ministère de la Science et de la Technologie.
-

-
- Souza, T.A., Godoy, J.M., Godoy, M.L.D.P., Moreira, I., Carvalho, Z.L., Salomão, M.S.M.B., Rezende, C.E., 2010. Use of multitracers for the study of water mixing in the Paraíba do Sul River estuary. *Journal of Environmental Radioactivity* 101 (7), 564-570.
- Volkman, J.K., 2006. Lipid markers for marine organic matter. In: Volkman, J.K. (Ed.), *Handbook of Environmental Chemistry, Volume 2: Reactions and Processes 2* (N). Springer, Berlin, pp. 27-70.
- Volkman, J.K., Tanoue, E., 2002. Chemical and Biological Studies of Particulate Organic Matter in the Ocean. *Journal of Oceanography* 58 (2), 265-279.
- Wakeham, S.G.; Peterson, M.L.; Hedges, J.I.; Lee, C. 2002. Lipid biomarker fluxes in the Arabian Sea, with a comparison to the equatorial Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v.49, n.12, p.2265-2301.
- Wakeham, S.G., Canuel, E.A., 2006. Degradation and preservation of organic matter in sediments. In: Volkman, J.K. (Ed.), *Handbook of Environmental Chemistry, Volume 2: Reactions and Processes 2* (N). Springer, Berlin, pp. 295-321.
- Waterson, E.J.; Canuel, E.A. 2008. Sources of sedimentary organic matter in the Mississippi River and adjacent Gulf of Mexico as revealed by lipid biomarker and $d^{13}C_{TOC}$ analyses. *Organic Geochemistry* 39, 422-439.
- Yoshinaga, M.Y., Sumida, P.Y.G., Wakeham, S.G., 2008. Lipid biomarkers in surface sediments from an unusual coastal upwelling area from the SW Atlantic Ocean. *Organic Geochemistry* 39 (10), 1385-1399.
- Yunker, M.B., Belicka, L.L., Harvey, H.R., Macdonald, R.W., 2005. Tracing the inputs and fate of marine and terrigenous organic matter in Arctic Ocean sediments: A multivariate analysis of lipid biomarkers. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 52 (24-26), 3478-3508.
- Yunker, M.B.; Macdonald, R.W.; Veltkamp, D.J.; Cretney, W.J. 1995. Terrestrial and marine biomarkers in a seasonally ice-covered Arctic estuary - integration of multivariate analysis and biomarker approaches. *Marine Chemistry*, v.49, p.1-50.
-

ANEXOS

Anexo 1 - Concentrações das classes de lipídios avaliadas (ácidos graxos, álcoois e esteróis) em sedimentos superficiais (0-2 cm) distribuídos em 33 estações de amostragem na área de influência da Foz do rio Paraíba do Sul durante o Período Seco (2009). Valores em µg g⁻¹.

Estação	FOZ01	FOZ02	FOZ03	FOZ04	FOZ05	FOZ06	FOZ07	FOZ08	FOZ09	FOZ10	FOZ11	FOZ12	FOZ13	FOZ14	FOZ15	FOZ16	FOZ17
Profundidade (m)	16	20	15	13	18	20	20	18	44	21	23	22	21	23	20	16	28
^a COT (mg g ⁻¹)	<LD	0,80	0,53	7,90	2,11	<LD	<LD	<LD	0,66	0,84	0,63	<LD	0,88	<LD	<LD	0,85	0,69
^b Lipídios totais (µg g ⁻¹)	3,63	6,54	5,19	42,17	9,18	2,97	2,97	2,90	1,39	4,46	4,06	10,31	7,02	8,67	7,01	16,35	6,44
^c Ácidos graxos (µg g ⁻¹)																	
Total	2,82	5,91	5,04	28,31	5,94	2,48	2,75	2,68	1,35	4,42	3,68	9,68	6,81	8,38	6,31	15,25	6,25
SCFA	1,23	2,60	2,34	13,38	2,69	1,21	1,19	1,26	0,63	2,23	1,38	3,76	2,53	3,80	3,11	7,15	2,98
LCFA	0,05	0,10	0,08	1,63	0,47	0,15	0,15	0,25	0,06	0,09	0,11	0,18	0,17	0,14	0,16	0,24	0,18
MUFA	1,09	2,08	1,87	8,67	1,54	0,70	0,97	0,62	0,43	1,40	1,36	3,53	2,69	3,11	1,96	5,32	1,84
PUFA	0,26	0,66	0,42	1,14	0,36	0,11	0,20	0,08	0,05	0,35	0,31	0,96	0,80	0,45	0,24	1,37	0,65
Branch	0,09	0,27	0,18	1,81	0,46	0,18	0,12	0,25	0,09	0,24	0,30	0,74	0,36	0,53	0,55	0,51	0,47
^d Álcoois (µg g ⁻¹)																	
Total	0,10	0,09	0,00	2,75	0,64	0,17	0,07	0,09	<LQ	0,04	<LQ	0,17	0,10	0,11	0,06	0,30	0,05
SCOH	<LQ	<LQ	<LQ	0,79	0,05	0,06	<LQ										
LCOH	<LQ	<LQ	<LQ	0,66	0,31	<LQ	<LQ	0,09	<LQ								
Fitol	0,10	0,09	<LQ	0,37	0,14	0,06	0,07	<LQ	<LQ	0,04	<LQ	0,17	0,10	0,11	0,06	0,30	0,05
^e Esteróis (µg g ⁻¹)																	
Total	0,71	0,54	0,15	11,11	2,59	0,33	0,14	0,13	0,04	<LQ	0,38	0,46	0,11	0,19	0,65	0,80	0,13
26Δ ^{5,22}	<LQ	<LQ	<LQ	0,07	<LQ												
27norΔ ^{5,22}	<LQ	<LQ	<LQ	0,06	<LQ												
Coprostanol	<LQ	<LQ	<LQ	0,80	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
27Δ ²²	<LQ	<LQ	<LQ	0,19	0,03	<LQ											
27Δ ⁵	0,42	0,31	0,06	1,52	1,22	0,09	0,04	0,04	0,04	<LQ	0,07	0,18	0,04	0,08	0,33	0,35	0,03
27Δ ^{5,22}	0,03	<LQ	<LQ	0,57	0,12	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,04	0,04	<LQ	<LQ	0,03	0,03	<LQ
28Δ ^{5,22}	0,09	0,06	0,03	0,99	0,21	0,04	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	0,10	0,07	0,04	0,06	0,07	0,11	0,05
28Δ ²²	<LQ	<LQ	<LQ	0,23	0,04	<LQ											
28Δ ^{5,24(28)}	<LQ	<LQ	<LQ	0,66	0,06	<LQ											
28Δ ⁵	0,03	0,04	<LQ	1,07	0,16	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,04	0,04	<LQ	<LQ	0,05	0,04	<LQ
29Δ ^{5,22}	0,09	0,04	0,03	0,86	0,18	0,04	0,04	0,03	<LQ	<LQ	0,03	0,07	0,03	<LQ	0,03	0,09	0,03
29Δ ²²	<LQ																
29Δ ⁵	0,04	0,08	0,03	1,77	0,33	0,06	0,03	0,05	<LQ	<LQ	0,05	0,07	<LQ	0,04	0,11	0,15	0,03
27Δ ⁰	<LQ	0,02	<LQ	0,64	0,11	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	0,04	0,04	<LQ
28Δ ⁰	<LQ	<LQ	<LQ	0,33	0,03	<LQ											
29Δ ⁰	<LQ	<LQ	<LQ	0,66	0,06	<LQ											
30Δ ²²	<LQ	<LQ	<LQ	0,71	0,04	0,03	<LQ										

Legenda: ^aCOT: Carbono Orgânico Total; ^bLipídios totais: somatório dos compostos quantificados para ácidos graxos, álcoois e esteróis; ^cÁcidos graxos: SCFA (saturados pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₈); LCFA (saturados pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₀); Branch (ramificados: iso e anteiso C₁₅, C₁₇ e 10-metil-C₁₆ mais 15:0 e 17:0); MUFA (monoinsaturados de C₁₈ e C₂₀); PUFA (poliinsaturados de C₁₈, C₂₀ e C₂₂); ^dÁlcoois: SCOH (saturados pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₈); LCOH (saturados pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₀); ^eEsteróis aΔ^{5,c}: a = número de átomos de C; b,c = posição da insaturação (ver Tabela 1). <LD: valores menores que o limite de detecção metodológico (valor médio de COT 0,6 mg g⁻¹); <LQ: valores menores que o limite de quantificação metodológico (valor médio de lipídios 0,03 µg g⁻¹); nc: não calculado.

Anexo 1 - (Continuação). Concentrações das classes de lipídios avaliadas (ácidos graxos, álcoois e esteróis) em sedimentos superficiais (0-2 cm) distribuídos em 33 estações de amostragem na área de influência da Foz do rio Paraíba do Sul durante o Período Seco (2009). Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Estação	FOZ18	FOZ19	FOZ20	FOZ21	FOZ23	FOZ24	FOZ25	FOZ27	FOZ29	FOZ30	FOZ31	FOZ32	FOZ33	FOZ34	FOZ41	FOZ43
Profundidade (m)	23	21	20	47	49	28	28	30	32	28	27	28	70	60	66	97
^a COT (mg g^{-1})	0,93	0,83	0,82	0,80	1,15	0,75	0,86	0,54	<LD	0,85	0,82	<LD	<LD	<LD	0,79	<LD
^b Lipídios totais ($\mu\text{g g}^{-1}$)	13,35	9,81	8,33	1,46	6,55	5,04	5,98	7,35	10,48	6,42	5,36	2,44	4,81	2,30	4,39	3,23
^c Ácidos graxos ($\mu\text{g g}^{-1}$)																
Total	13,01	9,60	8,00	1,38	5,17	4,93	5,21	6,79	10,10	6,02	5,23	2,37	2,67	1,92	3,98	2,95
SCFA	5,58	4,11	2,69	0,83	2,38	2,12	2,12	2,89	4,22	3,13	2,20	1,15	1,15	0,78	1,89	1,31
LCFA	0,23	0,18	0,20	0,05	0,32	0,07	0,06	0,12	0,22	0,08	0,09	0,08	0,12	0,13	0,17	0,21
MUFA	4,98	3,66	2,90	0,36	1,57	1,94	2,07	2,76	4,15	2,11	1,97	0,84	0,95	0,70	1,12	0,93
PUFA	1,30	0,99	0,86	0,03	0,19	0,45	0,58	0,73	1,04	0,45	0,52	0,08	0,22	0,10	0,48	0,17
Branch	0,53	0,38	0,74	0,05	0,38	0,27	0,21	0,19	0,25	0,16	0,24	0,13	0,12	0,15	0,20	0,17
^d Álcoois ($\mu\text{g g}^{-1}$)																
Total	0,13	0,12	0,09	<LQ	0,11	0,05	0,22	0,18	0,14	0,10	0,08	<LQ	0,10	0,13	0,03	<LQ
SCOH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,04	<LQ	<LQ
LCOH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,05	<LQ										
Fitol	0,13	0,12	0,09	<LQ	0,06	0,05	0,18	0,18	0,14	0,10	0,08	<LQ	0,08	0,08	0,03	<LQ
^e Esteróis ($\mu\text{g g}^{-1}$)																
Total	0,20	0,08	0,24	0,09	1,28	0,06	0,54	0,37	0,24	0,31	0,05	0,07	2,04	0,26	0,37	0,27
26 $\Delta^{5,22}$	<LQ															
27nor $\Delta^{5,22}$	<LQ															
Coprostanol	<LQ															
27 Δ^{22}	<LQ															
27 Δ^5	0,05	0,05	0,03	0,09	0,51	<LQ	0,15	0,12	0,10	0,08	<LQ	0,04	0,97	0,07	0,17	0,17
27 $\Delta^{5,22}$	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,07	<LQ	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,07	<LQ	0,03	<LQ
28 $\Delta^{5,22}$	0,06	0,04	0,09	<LQ	0,15	0,03	0,17	0,09	0,06	0,08	0,03	<LQ	0,21	0,04	0,06	0,04
28 Δ^{22}	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,03	<LQ	0,03	<LQ	<LQ	<LQ						
28 $\Delta^{5,24(28)}$	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,04	<LQ	0,05	<LQ	<LQ	<LQ						
28 Δ^5	<LQ	<LQ	0,03	<LQ	0,05	<LQ	0,04	0,03	<LQ	0,03	<LQ	<LQ	0,06	<LQ	<LQ	<LQ
29 $\Delta^{5,22}$	0,05	<LQ	0,04	<LQ	0,08	<LQ	0,06	0,06	0,03	0,06	<LQ	<LQ	0,14	0,03	<LQ	<LQ
29 Δ^{22}	<LQ															
29 Δ^5	0,05	<LQ	0,05	<LQ	0,16	0,02	0,08	0,07	0,05	0,06	0,02	0,03	0,34	0,05	0,08	0,05
27 Δ^0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,09	<LQ	0,02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,07	0,03	0,03	0,02
28 Δ^0	<LQ															
29 Δ^0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,04	<LQ	0,03	<LQ	<LQ	<LQ						
30 Δ^{22}	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,05	<LQ	0,07	0,03	<LQ	<LQ						

Legenda: ^aCOT: Carbono Orgânico Total; ^bLipídios totais: somatório dos compostos quantificados para ácidos graxos, álcoois e esteróis; ^cÁcidos graxos: SCFA (saturados pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₈); LCFA (saturados pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₀); Branch (ramificados: iso e anteiso C₁₅, C₁₇ e 10-metil-C₁₆, mais 15:0 e 17:0); MUFA (monoinsaturados de C₁₆, C₁₈ e C₂₀); PUFA (poliinsaturados de C₁₈, C₂₀ e C₂₂); ^dÁlcoois: SCOH (saturados pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₈); LCOH (saturados pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₀); ^eEsteróis a^{b,c}: a = número de átomos de C; b, c = posição da insaturação (ver Tabela 1); <LD: valores menores que o limite de detecção metodológico (valor médio de COT 0,6 mg g⁻¹); <LQ: valores menores que o limite de quantificação metodológico (valor médio de lipídios 0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$); nc: não calculado.

Anexo 2 - Concentrações das classes de lipídios avaliadas (ácidos graxos, álcoois e esteróis) em sedimentos superficiais (0-2 cm) distribuídos em 31 estações de amostragem na área de influência da Foz do rio Paraíba do Sul durante o Período Chuvoso (2009). Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Estação	FOZ01	FOZ03	FOZ04	FOZ05	FOZ06	FOZ07	FOZ08	FOZ09	FOZ10	FOZ11	FOZ12	FOZ13	FOZ14	FOZ16	FOZ17
Profundidade (m)	15	16	12	17	17	17	16	44	20	22	21	22	24	15	28
^a COT (mg g^{-1})	<LD	<LD	8,07	0,92	<LD	<LD	6,32	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,33	0,65	<LD
^b Lipídios totais ($\mu\text{g g}^{-1}$)	7,09	3,33	23,30	14,82	4,43	3,31	13,73	2,60	13,07	4,03	17,00	68,85	20,40	45,41	40,79
^c Ácidos graxos ($\mu\text{g g}^{-1}$)															
Total	6,63	3,20	19,13	4,81	2,59	3,09	8,44	2,06	12,88	3,74	16,27	68,48	19,22	44,27	39,21
SCFA	3,45	1,52	10,17	2,46	1,34	1,29	3,71	1,04	5,85	1,40	6,92	31,37	8,89	21,08	16,96
LCFA	0,13	0,09	1,46	0,44	0,08	0,08	0,87	0,07	0,19	0,11	0,17	0,33	0,45	0,29	0,28
MUFA	2,40	1,00	3,55	1,01	0,78	1,21	1,84	0,65	4,82	1,37	6,02	27,88	6,61	18,09	15,27
PUFA	0,25	0,21	0,34	0,26	0,11	0,20	0,36	0,10	0,75	0,32	1,03	3,97	1,52	2,56	2,33
Branch	0,24	0,20	2,61	0,27	0,12	0,16	0,89	0,14	0,79	0,31	1,43	3,70	1,11	0,98	3,04
^d Álcoois ($\mu\text{g g}^{-1}$)															
Total	0,06	0,03	0,65	0,93	0,13	0,07	1,25	0,09	0,06	0,14	0,17	0,22	0,11	0,35	0,46
SCOH	<LQ	<LQ	0,09	0,23	<LQ	<LQ	0,43	0,05	<LQ	0,04	0,05	0,10	<LQ	0,05	0,20
LCOH	<LQ	<LQ	0,34	0,45	0,13	<LQ	0,47	<LQ							
Fitol	0,06	0,03	0,18	0,18	<LQ	0,07	0,26	0,04	0,06	0,10	0,12	0,12	0,11	0,30	0,25
^e Esteróis ($\mu\text{g g}^{-1}$)															
Total	0,39	0,09	3,51	9,08	1,70	0,14	4,03	0,45	0,13	0,15	0,56	0,16	1,07	0,78	1,12
26 Δ^5 ,22	<LQ	<LQ	0,04	0,11	0,04	<LQ	0,07	<LQ							
27 $\text{nor}\Delta^5$,22	<LQ	<LQ	<LQ	0,04	0,04	<LQ	0,04	<LQ							
Coprostanol	<LQ	<LQ	0,13	0,05	<LQ	<LQ	0,03	0,03	<LQ						
27 Δ^2 ,22	<LQ	<LQ	0,06	0,03	0,05	<LQ	0,05	<LQ							
27 Δ^5	0,15	0,05	0,59	4,07	0,32	0,04	1,27	0,21	0,03	0,04	0,22	0,05	0,46	0,24	0,35
27 Δ^5 ,22	0,03	<LQ	0,08	0,47	0,04	<LQ	0,19	0,03	<LQ	<LQ	0,03	<LQ	0,05	<LQ	0,05
28 Δ^5 ,22	<LQ	<LQ	0,12	0,91	0,22	0,03	0,34	0,05	0,05	0,02	0,12	0,06	0,11	0,15	0,32
28 Δ^2	<LQ	<LQ	0,05	0,04	0,04	<LQ	0,06	<LQ	<LQ	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
28 Δ^5 ,24(28)	<LQ	<LQ	0,03	0,15	0,05	<LQ	0,08	<LQ							
28 Δ^5	0,03	<LQ	0,16	0,53	0,04	<LQ	0,26	0,04	<LQ	<LQ	0,04	<LQ	0,04	0,05	0,07
29 Δ^5 ,22	0,03	<LQ	0,26	0,71	0,17	0,04	0,24	<LQ	0,03	<LQ	0,05	<LQ	0,08	0,15	0,10
29 Δ^2	<LQ	<LQ	0,03	0,11	<LQ										
29 Δ^5	0,06	0,04	1,10	1,25	0,45	0,03	0,58	0,07	0,02	0,04	0,08	0,05	0,25	0,17	0,17
27 Δ^0	0,02	<LQ	0,38	0,33	0,11	<LQ	0,29	0,02	<LQ	0,02	0,02	<LQ	0,09	0,02	0,03
28 Δ^0	<LQ	<LQ	0,13	0,10	0,03	<LQ	0,13	<LQ	0,04						
29 Δ^0	<LQ	<LQ	0,33	0,19	0,08	<LQ	0,22	<LQ							
30 Δ^2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,04	<LQ	0,19	<LQ							

Legenda: ^aCOT: Carbono Orgânico Total; ^bLipídios totais: somatório dos compostos quantificados para ácidos graxos, álcoois e esteróis; ^cÁcidos graxos: SCFA (saturados pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₉); LCFA (saturados pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₀); Branch (ramificados: iso e anteiso C₁₅, C₁₇ e 10-metil-C₁₆ mais 15:0 e 17:0); MUFA (monoinsaturados de C₁₆ C₁₈ e C₂₀); PUFA (poliinsaturados de C₁₈, C₂₀ e C₂₂); ^dÁlcoois: SCOH (saturados pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₉); LCOH (saturados pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₀); ^eEsteróis a^{d,b,c}: a = número de átomos de C; b, c = posição da insaturação (ver Tabela 1); <LD: valores menores que o limite de detecção metodológico (valor médio de COT 0,6 mg g⁻¹); <LQ: valores menores que o limite de quantificação metodológico (valor médio de lipídios 0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$); nc: não calculado.

Anexo 2 - (Continuação). Concentrações das classes de lipídios avaliadas (ácidos graxos, álcoois e esteróis) em sedimentos superficiais (0-2 cm) distribuídos em 31 estações de amostragem na área de influência da Foz do rio Paraíba do Sul durante o Período Chuvoso (2009). Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Estação	FOZ18	FOZ19	FOZ20	FOZ21	FOZ23	FOZ24	FOZ25	FOZ27	FOZ29	FOZ33	FOZ30	FOZ31	FOZ32	FOZ33	FOZ34	FOZ41	FOZ43
Profundidade (m)	22	22	19	47	49	27	28	29	29	33	29	26	26	68	59	67	97
^a COT (mg g^{-1})	<LD	<LD	<LD	<LD	1,41	<LD	0,88	<LD	<LD	1,54	1,34						
^b Lipídios totais ($\mu\text{g g}^{-1}$)	74,76	47,11	59,12	3,13	9,88	23,80	45,67	29,57	22,82	25,98	50,66	50,66	8,61	2,25	4,39	3,92	5,32
^c Ácidos graxos ($\mu\text{g g}^{-1}$)																	
Total	74,15	46,74	57,92	2,45	5,72	23,61	45,21	29,36	21,30	25,27	50,33	50,33	5,77	1,71	2,91	3,46	2,24
SCFA	31,13	22,44	22,32	1,18	2,49	10,81	20,67	13,31	9,98	11,90	23,18	23,18	2,44	0,73	1,28	1,65	0,98
LCFA	0,31	0,21	0,37	0,05	0,35	0,22	0,28	0,20	0,25	0,20	0,24	0,24	0,13	0,07	0,14	0,09	0,10
MUFA	33,88	19,15	21,32	0,87	1,80	9,34	18,08	12,16	9,11	10,48	20,00	20,00	2,10	0,66	1,03	0,99	0,78
PUFA	4,91	2,32	4,02	0,15	0,41	1,42	2,35	2,10	1,17	1,48	2,59	2,59	0,33	0,17	0,20	0,47	0,18
Branch	2,79	2,31	6,69	0,12	0,41	1,21	2,71	1,12	0,47	0,85	3,25	3,25	0,47	0,05	0,17	0,14	0,11
^d Álcoois ($\mu\text{g g}^{-1}$)																	
Total	0,12	0,08	0,48	0,04	0,38	0,08	0,16	0,07	0,37	0,27	0,11	0,11	0,38	0,18	0,19	0,04	0,20
SCOH	0,05	0,04	0,14	<LQ	0,10	<LQ	0,06	<LQ	0,09	0,14	0,03	0,03	0,18	0,14	0,10	<LQ	0,09
LCOH	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,11	<LQ	0,11	<LQ	<LQ	<LQ	0,04						
Fitol	0,07	0,04	0,34	0,04	0,12	0,08	0,10	0,07	0,27	0,13	0,08	0,08	0,09	0,04	0,10	0,04	0,06
^e Esteróis ($\mu\text{g g}^{-1}$)																	
Total	0,49	0,29	0,71	0,64	3,78	0,12	0,31	0,14	1,15	0,44	0,22	0,22	2,46	0,36	1,29	0,42	2,88
26 Δ^5 :22	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,06	<LQ	0,03	<LQ	0,03	<LQ	0,03						
27nor Δ^5 :22	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,05	<LQ	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	0,03						
Coprostanol	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,04	<LQ	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ						
27 Δ^2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,08	<LQ	0,04	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ						
27 Δ^5	0,16	0,07	0,11	0,31	1,26	0,05	0,15	0,07	0,47	0,13	0,04	0,04	0,82	0,14	0,43	0,26	1,33
27 Δ^5 :22	<LQ	<LQ	0,05	0,04	0,20	<LQ	<LQ	<LQ	0,03	<LQ	<LQ	<LQ	0,14	<LQ	0,08	0,03	0,14
28 Δ^5 :22	0,15	0,07	0,32	0,09	0,56	0,05	0,07	0,04	0,21	0,10	0,09	0,09	0,30	0,06	0,20	0,06	0,29
28 Δ^2	<LQ	0,04	0,03	<LQ	0,08	<LQ	0,05	<LQ	<LQ	<LQ	0,02						
28 Δ^5 :24(28)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,11	<LQ	0,06	<LQ	0,03	<LQ	0,05						
28 Δ^5	0,03	<LQ	0,06	0,03	0,16	<LQ	<LQ	<LQ	0,07	0,04	<LQ	<LQ	0,10	<LQ	0,06	<LQ	0,09
29 Δ^5 :22	0,07	0,03	0,06	0,03	0,25	<LQ	0,04	<LQ	0,14	0,06	0,04	0,04	0,17	0,03	0,10	<LQ	0,17
29 Δ^2	<LQ																
29 Δ^5	0,08	0,04	0,06	0,10	0,42	0,02	0,05	0,02	0,19	0,09	0,04	0,04	0,30	0,08	0,24	0,07	0,47
27 Δ^0	<LQ	0,02	0,03	0,03	0,27	<LQ	<LQ	<LQ	0,04	0,02	<LQ	<LQ	0,13	0,03	0,07	<LQ	0,10
28 Δ^0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,03	<LQ	0,03										
29 Δ^0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,10	<LQ	0,05	<LQ	0,05	<LQ	0,06						
30 Δ^2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,11	<LQ	0,19	0,03	<LQ	<LQ	0,05						

Legenda: ^aCOT: Carbono Orgânico Total; ^bLipídios totais: somatório dos compostos quantificados para ácidos graxos, álcoois e esteróis; ^cÁcidos graxos: SCFA (saturados pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₈); LCFA (saturados pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₀); Branch (ramificados: iso e anteiso C₁₅, C₁₇ e 10-metil-C₁₆ mais 15:0 e 17:0); MUFA (monosaturados de C₁₆ e C₂₀); PUFA (polinsaturados de C₁₆, C₂₀ e C₂₂); ^dÁlcoois: SCOH (saturados pares de cadeia curta: C₁₄-C₁₈); LCOH (saturados pares de cadeia longa: C₂₂-C₃₀); ^eEsteróis a^{b,c}: a = número de átomos de C; b, c = posição da insaturação (ver Tabela 1); <LD: valores menores que o limite de detecção metodológico (valor médio de COT 0,6 mg g⁻¹); <LQ: valores menores que o limite de quantificação metodológico (valor médio de lipídios 0,03 μg g⁻¹); nc: não calculado.

Anexo 3 - Concentrações dos aminoácidos avaliados em sedimentos superficiais (0-2 cm) distribuídos em 33 estações de amostragem na área de influência da Foz do rio Paraíba do Sul durante o Período Seco (2009). Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Estação	FOZ01	FOZ02	FOZ03	FOZ04	FOZ05	FOZ06	FOZ07	FOZ08	FOZ09	FOZ10	FOZ11	FOZ12	FOZ13	FOZ14	FOZ15	FOZ16	FOZ17
	16	20	15	13	18	20	20	18	44	21	23	22	21	23	20	16	28
Profundidade (m)	<LD	0,80	0,53	7,90	2,11	<LD	<LD	<LD	0,66	0,84	0,63	<LD	0,88	<LD	<LD	0,85	0,69
^a COT (mg g^{-1})	28,82	74,74	60,92	<LD	74,54	47,55	29,05	55,01	24,57	24,06	24,97	33,26	24,11	39,37	53,35	73,98	53,33
^b Total	5,49	17,90	15,20	<LD	6,12	7,80	8,23	11,17	6,57	7,20	7,04	6,34	3,71	7,46	11,99	15,43	10,24
ASP	1,33	4,32	3,56	<LD	4,64	2,57	1,27	3,02	1,21	<LD	1,07	1,83	1,37	1,91	3,07	3,91	2,09
SER	4,70	12,19	11,15	<LD	8,27	8,12	4,30	10,51	4,31	3,01	3,82	6,07	4,76	6,80	8,67	10,19	9,35
GLU	3,75	9,87	7,08	<LD	16,61	6,99	3,13	7,15	2,83	2,27	2,26	4,70	2,58	5,40	7,63	11,60	6,12
GLY	<LD	<LD	<LD	<LD	1,54	<LD											
HIS	<LD																
ARG	<LD																
THR	1,69	5,09	5,99	<LD	5,46	3,78	1,92	4,15	1,83	2,89	1,95	2,39	1,67	2,86	4,15	4,80	4,03
ALA	3,50	4,55	3,75	<LD	14,94	3,53	2,51	4,86	2,75	2,27	2,24	2,66	2,67	2,90	3,11	6,40	3,33
PRO	<LD																
CYS	1,22	3,08	2,14	<LD	3,62	2,76	1,97	2,48	<LD	1,62	1,49	2,12	1,62	2,36	2,66	4,92	2,73
TYR	2,27	5,56	4,41	<LD	4,42	3,58	2,17	3,76	1,88	1,53	1,73	2,30	1,56	2,91	3,44	5,35	3,62
VAL	<LD																
MET	1,22	<LD	<LD	<LD	<LD	2,49	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,04	1,64	2,47	2,26	2,14
LYS	1,84	4,78	3,84	<LD	4,12	2,73	1,67	3,77	1,66	1,71	1,73	2,40	1,44	2,29	2,87	4,04	3,13
ILE	1,81	4,98	3,80	<LD	4,79	3,20	1,87	4,13	1,54	1,56	1,64	2,46	1,71	2,83	3,30	5,07	3,98
LEU	<LD	2,43	<LD	2,57													
PHE	<LD																
Estação	FOZ18	FOZ19	FOZ20	FOZ21	FOZ23	FOZ24	FOZ25	FOZ27	FOZ29	FOZ30	FOZ31	FOZ32	FOZ33	FOZ34	FOZ41	FOZ43	
Profundidade (m)	23	21	20	47	49	28	28	30	32	28	27	28	70	60	66	97	
^a COT (mg g^{-1})	0,93	0,83	0,82	0,80	1,15	0,75	0,86	0,54	<LD	0,85	0,82	<LD	<LD	<LD	0,79	<LD	
^b Total	33,45	37,19	24,55	24,24	58,29	20,69	17,47	25,14	60,22	23,01	<LD	33,42	74,65	51,47	43,61	63,64	
ASP	6,90	7,16	3,41	4,57	9,08	3,91	2,85	5,98	14,27	3,68	<LD	8,12	14,36	10,19	7,71	15,61	
SER	1,64	1,57	1,14	1,54	3,88	1,24	1,17	1,49	3,23	1,31	<LD	1,66	3,99	3,60	3,22	3,20	
GLU	6,41	6,98	4,32	4,04	8,87	4,14	4,14	4,67	9,44	3,40	<LD	5,44	9,18	8,89	7,04	9,94	
GLY	3,86	3,67	2,90	3,11	10,63	2,77	2,88	3,33	7,17	2,57	<LD	4,33	12,10	7,74	7,05	8,46	
HIS	<LD																
ARG	<LD																
THR	<LD																
ALA	2,44	3,01	1,96	2,73	4,28	1,61	1,37	1,87	5,92	1,53	<LD	2,10	4,41	3,85	2,98	4,12	
PRO	2,79	3,47	2,96	<LD	4,58	<LD	<LD	<LD	3,53	2,38	<LD	2,62	4,61	4,29	3,84	3,67	
CYS	<LD																
TYR	1,92	1,87	1,59	1,38	2,98	1,60	1,77	1,57	2,38	1,99	<LD	1,79	3,65	2,64	2,33	2,58	
VAL	2,26	2,67	1,74	1,94	4,17	1,82	1,61	2,09	4,41	1,66	<LD	2,45	5,19	3,41	3,18	4,88	
MET	<LD																
LYS	<LD	1,35	1,03	1,31	2,67	<LD	<LD	<LD	2,36	1,08	<LD	<LD	4,59	<LD	<LD	<LD	
ILE	2,51	2,43	1,56	1,59	3,32	1,77	<LD	2,06	3,27	1,55	<LD	2,52	4,20	3,63	3,45	4,55	
LEU	2,71	3,00	1,94	2,03	3,85	1,84	1,69	2,07	4,24	1,87	<LD	2,39	4,56	3,22	2,81	4,00	
PHE	<LD	3,80	<LD	<LD	2,63												

Legenda: ^aCOT: Carbono Orgânico Total; ^bTotal: somatório dos compostos de aminoácidos identificados; <LD: valores menores que o limite de detecção (valor médio de aminoácidos 0,25 $\mu\text{g g}^{-1}$; valor médio para COT 0,6 mg g^{-1}); nc: não calculado.

Anexo 4 - Concentrações dos aminoácidos avaliados em sedimentos superficiais (0-2 cm) distribuídos em 31 estações de amostragem na área de influência da Foz do rio Paraíba do Sul durante o Período Chuvoso (2009). Valores em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Estação	FOZ01	FOZ03	FOZ04	FOZ05	FOZ06	FOZ07	FOZ08	FOZ09	FOZ10	FOZ11	FOZ12	FOZ13	FOZ14	FOZ16	FOZ17	FOZ18
Profundidade (m)	15	16	12	17	17	17	16	44	20	22	21	22	24	15	28	22
^a COT (mg g^{-1})	<LD	<LD	8,07	0,92	<LD	<LD	6,32	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,33	0,65	<LD	<LD
^b Total	235,43	164,42	<LD	128,86	110,22	121,50	<LD	104,08	100,51	<LD	99,63	84,76	232,95	213,68	126,50	114,12
ASP	36,47	39,16	<LD	<LD	29,01	17,76	<LD	12,99	18,71	<LD	19,64	16,41	39,02	44,51	19,85	16,40
SER	17,61	11,00	<LD	10,14	6,89	8,92	<LD	10,31	7,44	<LD	5,41	6,74	20,47	11,18	9,24	8,28
GLU	35,43	33,81	<LD	19,32	19,45	25,46	<LD	24,02	23,21	<LD	16,86	21,92	38,79	27,18	29,09	25,72
GLY	18,43	12,63	<LD	10,53	5,95	11,22	<LD	8,11	5,47	<LD	8,41	5,06	20,42	18,26	8,80	6,91
HIS	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
ARG	25,22	<LD	<LD	20,39	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	13,70	<LD	<LD
THR	9,58	2,63	<LD	5,97	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,28	<LD	<LD
ALA	19,14	9,55	<LD	6,74	13,30	9,30	<LD	10,76	11,59	<LD	7,60	7,17	9,08	15,71	8,79	9,43
PRO	14,32	10,21	<LD	8,93	7,80	12,35	<LD	8,35	7,59	<LD	10,14	7,58	22,03	17,98	12,43	12,14
CYS	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	19,52	<LD	<LD	<LD
TYR	4,66	2,00	<LD	4,22	2,08	2,67	<LD	2,19	1,51	<LD	2,46	1,68	7,97	3,99	3,00	2,81
VAL	11,66	9,87	<LD	5,69	6,12	6,90	<LD	6,36	5,83	<LD	6,05	5,23	14,64	13,21	7,45	7,80
MET	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,40	<LD	<LD	<LD	2,89	2,85
LYS	14,94	11,40	<LD	19,84	7,48	10,73	<LD	7,68	6,73	<LD	7,35	4,46	<LD	15,76	9,43	6,98
ILE	9,29	7,63	<LD	6,95	4,86	5,79	<LD	5,40	5,07	<LD	4,90	3,48	13,18	10,39	5,60	5,53
LEU	16,62	11,65	<LD	5,18	7,27	10,40	<LD	7,92	7,35	<LD	8,41	5,04	18,27	15,55	9,93	9,27
PHE	2,04	2,88	<LD	4,96	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9,57	2,99	<LD	<LD
Estação	FOZ19	FOZ20	FOZ21	FOZ23	FOZ24	FOZ25	FOZ27	FOZ29	FOZ30	FOZ31	FOZ32	FOZ33	FOZ34	FOZ41	FOZ43	
Profundidade (m)	22	19	47	49	27	28	29	33	29	26	26	68	59	67	97	
^a COT (mg g^{-1})	<LD	<LD	<LD	1,41	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,88	<LD	<LD	1,54	1,34	
^b Total	97,20	165,18	80,36	183,77	14,49	101,83	135,56	109,30	130,84	46,28	75,29	73,69	89,98	128,89	116,64	
ASP	14,70	24,90	13,42	35,27	<LD	14,40	23,59	28,23	20,63	<LD	20,45	14,47	22,56	24,78	20,78	
SER	7,98	10,49	10,21	23,41	<LD	8,00	10,33	10,38	10,49	<LD	<LD	5,63	5,80	13,21	11,47	
GLU	22,62	32,39	26,89	38,94	<LD	<LD	25,36	27,72	22,25	<LD	<LD	17,48	18,65	30,88	31,25	
GLY	6,53	9,73	10,03	27,42	<LD	8,40	12,52	11,32	10,71	<LD	15,88	6,86	9,56	19,45	14,34	
HIS	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
ARG	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
THR	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
ALA	7,90	10,87	5,17	16,51	5,42	8,92	8,38	10,02	10,11	12,43	12,51	7,19	9,50	12,12	13,91	
PRO	6,84	27,15	7,40	23,30	<LD	26,67	20,70	11,38	36,81	7,61	14,14	8,03	14,43	14,12	13,28	
CYS	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
TYR	2,35	6,07	<LD	6,61	0,82	4,29	4,43	2,74	10,61	1,92	3,88	1,98	2,99	3,60	2,98	
VAL	5,94	8,46	7,24	12,31	2,07	6,10	7,26	7,52	9,23	5,99	8,44	4,58	6,50	10,73	8,62	
MET	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
LYS	7,24	11,34	<LD	<LD	<LD	11,36	7,61	<LD	<LD	6,33	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
ILE	5,58	8,38	<LD	<LD	2,37	5,99	6,50	<LD	<LD	4,81	<LD	2,30	<LD	<LD	<LD	
LEU	9,53	12,49	<LD	<LD	3,81	7,71	8,88	<LD	<LD	7,18	<LD	5,17	<LD	<LD	<LD	
PHE	<LD	2,90	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	

Legenda: ^aCOT:
 Carbono Orgânico
 Total; ^bTotal: somatório
 dos compostos de
 aminoácidos identifi-
 cados; <LD: valores
 menores que o limite
 de detecção (valor
 médio de aminoácidos
 0,25 $\mu\text{g g}^{-1}$; valor médio
 para COT 0,6 mg g^{-1});
 nc: não calculado.

IV. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS SEDIMENTOS MARINHOS NA REGIÃO ADJACENTE A FOZ DO RIO PARAÍBA DO SUL, ESTADO DO RIO DE JANEIRO.

Introdução

O Brasil possui uma área territorial de aproximadamente 13.10^6 km² sendo que 34% desta totalidade é referente à Zona Econômica Exclusiva e à extensão da Plataforma Continental. Atualmente, nosso país possui uma população de 190.10^6 e 78% destes habitam a faixa costeira, ou seja, uma distância de até 50 km do oceano. Este panorama de ocupação territorial se repete em todos os continentes e temos um aprofundamento nos países em desenvolvimento. Hoje, existem 33 megacidades distribuídas em vários países sendo que 26 ocorrem nos países em desenvolvimento e 21 estão localizadas em regiões costeiras. Este tipo de cenário na ocupação humana torna as regiões costeiras verdadeiras áreas de tensão ambiental.

As áreas costeiras até a quebra da Plataforma Continental, ou seja, abaixo de 200 m, representam cerca de 8% dos oceanos e são responsáveis por 90% da captura de pescado. Considerando-se então esta faixa oceânica, podemos ainda afirmar que uma parcela significativa da matéria, orgânica e inorgânica, transportada dos continentes para os oceanos ficam retidas (~90%) nesta região. Este padrão de certa forma também é esperado para os diferentes tipos de poluentes transportados pelos sistemas continentais para as regiões costeiras. Portanto, a mudança na quantidade e qualidade do aporte continental, assim como entradas difusas no ambiente marinho propriamente dito, geram problemas de ordem sanitária e de desequilíbrio ecológico, alterando assim a estrutura e o funcionamento do ecossistema marinho. Esta desregulação ecossistêmica compromete toda uma cadeia ecológica e, portanto, a manutenção de séries temporais de longa duração que é fundamental para que possamos discriminar as respostas aos efeitos naturais e antropogênicos, anuais e plurianuais.

O rio Paraíba do Sul (RPS) é um sistema fluvial de médio porte e atravessa três estados (Minas Gerais, Rio de Janeiro e São Paulo) importantes do país que contribuem com 54% do Produto Interno Bruto e representam 40% da população brasileira. Contudo, ao longo de décadas este rio vem recebendo sistematicamente aportes crônicos de esgotos domésticos, industriais e agrícolas, além de eventos agudos listados abaixo:

- 1982- Vazamento de um tanque com rejeitos de Cd, Pb e Zn da Companhia Paraibuna Metais. Os núcleos urbanos suspenderam a captação d'água durante uma semana.
- 1988- Derrame de uma elevada carga de Óleo Ascarel 40 (10^3 L).
- 1989- Derrame de metanol no rio, em Barra do Piraí. O abastecimento d'água nos municípios banhados pelo Paraíba do Sul é suspenso, provocando uma corrida para abertura de poços artesianos domiciliares.
- 2002, 2004 e 2007- As algas proliferaram nas águas fluviais comprometendo o abastecimento de água no município de Campos por aproximadamente 6 dias.
- 2003- Rompimento de um reservatório da Indústria Cataguazes de Papel, em Cataguazes, na Zona da Mata de Minas Gerais, causou o vazamento de mais de 20 milhões de litros de soda cáustica, Pb, Hg e outros metais. Abastecimento comprometido por aproximadamente 8 dias.
- 2006 - Rompimento de uma barragem de rejeito de bauxita e a lama originária do minério atinge o RPS e o vazamento dura 3 dias. O rompimento da barragem arrastou, 400 mil m^3 de lama, provenientes do tratamento de bauxita. Volume do reservatório= 3.600.000 m^3 .
- 2007- Pelo menos 2.000.000 m^3 de lama misturada com bauxita e sulfato de alumínio vazaram novamente da mesma indústria.
- 2008- Derrame de Endosulfam, mas o volume é incerto, variando de 1.500 a 30.000 litros.

Os PCBs são uma subclasse de organoclorados de origem antropogênica, também conhecidas industrialmente como “Ascarel” (nome comercial dado pela Monsanto). São muito estáveis, possuem baixa constante dielétrica e alta capacidade de trocar calor, e por isso são consideradas ideais para o uso em transformadores e sistemas de refrigeração. Sua produção e comercialização foram proibidas em 1981 {Portaria Interministerial (MIC/MI/MME) N°19 de 29/01/81}, mas estas substâncias ainda estão em uso. As máquinas que necessitam desta substância e ainda estão em funcionamento podem manter-se ativas até o total esgotamento do fluido, sendo obrigatória a troca das máquinas após tal esgotamento (Penteado e Vaz, 2001).

Em síntese, um rio deste porte e com a importância estratégica para o país necessita de um maior conhecimento sobre suas condições ambientais. Neste sentido, este estudo visa contribuir com informações sobre os potenciais impactos na

região adjacente à foz visando responder às seguintes questões: 1) Existem faixas batimétricas que possuem características semelhantes quanto aos aspectos físico-químicos do sedimento? 2) As variações espaciais no ambiente costeiro superam ou não a variações temporais?

Metodologia

As amostras de sedimento da foz do rio Paraíba do Sul foram recebidas no Laboratório de Ciências Ambientais do Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, catalogadas, estocadas sob congelamento e retiradas para as análises de acordo com a prioridade estabelecida junto à coordenação geral do projeto. Após o descongelamento, as amostras eram separadas para análises granulométricas, composição elementar e metais (Figura 1). Os detalhes dos procedimentos analíticos, assim como limites de detecção estão devidamente descritos no Capítulo de Metodologia Analítica que faz parte desta publicação. A homogeneidade e a normalidade dos dados foram testadas utilizando-se o programa **Statistic 7.0**. Como as premissas do teste F não foram atendidas, fez-se a utilização de análise não paramétrica. A comparação entre os dois períodos (seco e chuvoso) foi realizada através da análise de **Mann-Whitney**, as diferenças entre as faixas inicial (<25m), intermediária (de 25m a 50m) e final (>50m) foram testadas através da análise de **Kruskal-Wallis** e o teste de **Dunn** foi utilizado para comparações múltiplas. Os testes foram realizados no programa **GraphPad Prism 4 Demo** e os valores foram considerados significativos para $p < 0,05$. O teste **Mann-Whitney U** do programa **Statistic 7.0** foi realizado com o objetivo de verificar se existem diferenças para as variáveis entre o período seco e chuvoso.

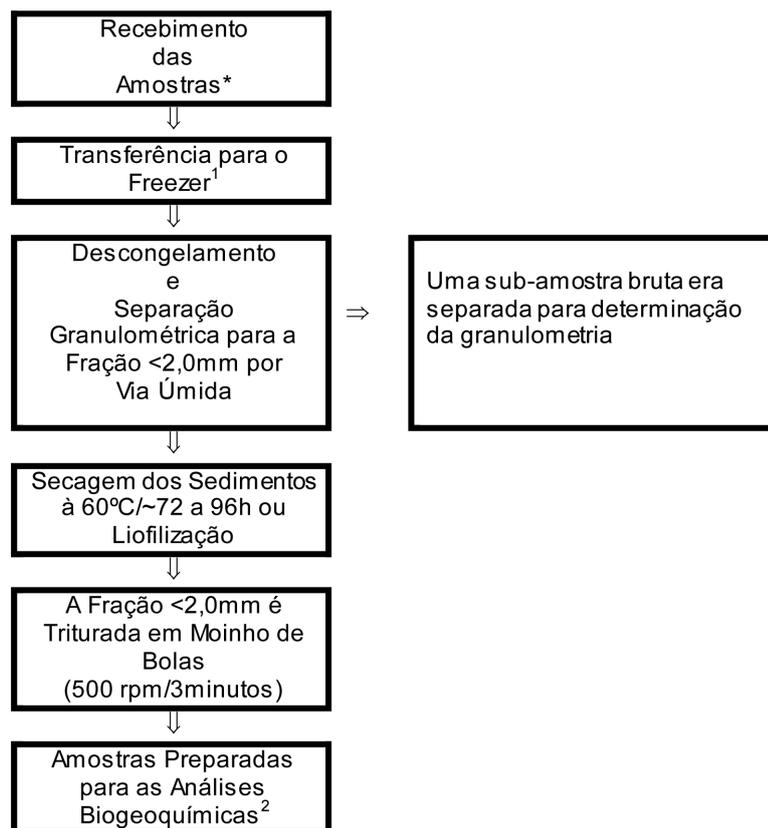


Figura 1 - Fluxograma de recebimento e preparação das amostras de sedimentos para as análises biogeoquímicas. ¹Amostras mantidas sob refrigeração até o início do processamento analítico e ²Após o tratamento descrito acima todas as análises serão realizadas neste material

Resultados

Os resultados da distribuição granulométrica nos sedimentos da foz mostram o predomínio de frações grosseiras com maior percentual classificado como areia (94% do total de amostras), e o somatório desta fração em todas as faixas batimétricas variou de 71% a 96% no período seco e de 66% a 93% no período chuvoso. Estes valores indicam uma elevada heterogeneidade de distribuição granulométrica nos sedimentos. A classificação de curtose observada entre as réplicas amostrais para o período seco foi distribuída entre Platicúrtica (25%), Mesocúrtica (27%), Leptocúrtica (35%) e Extremamente Leptocúrtica (12%), variando de 0,33 a 2,42. Enquanto para o período seco, Muito Platicúrtica (5,4%), Platicúrtica (25%), Mesocúrtica (33%), Leptocúrtica (23%) e Muito Leptocúrtica (14%) variando entre 0,32 a 2,39. Para os dois períodos a faixa batimétrica <math>< 25\text{ m}</math> apresentou, em média, as amostras com maior conteúdo de finos, indicando ser potencialmente uma área preferencial de deposição do estuário do RPS. (Tabelas 1 e 2).

Tabela 1 - Distribuição das frações granulométricas em porcentagem dos sedimentos da Foz do Rio Paraíba do Sul no período seco.

Faixa Batimétrica		<25m n=24	25-50m n=57	>50m n=12
Cascalho (d>2mm)	Média±Desvio Padrão	9,40 ±13,0	2,78 ±5,52	10,2 ± 11,5
	Mediana	3,68	0,10	4,39
	Intervalo	0,10 - 43,8	0,10 - 24,2	0,10 - 27,3
Areia Grossa (2 <d<0,5mm)	Média±Desvio Padrão	31,9 ± 24,2	36,4 ±22,3	22,1 ±12,4
	Mediana	29,0	33,3	20
	Intervalo	0,10 - 70,6	1,20 - 82,8	7,72 ±48,8
Areia Média (0,5 <d< 0,25mm)	Média±Desvio Padrão	30,1 ±19,8	45,3 ±15,2	37,4 ±11,0
	Mediana	31,5	43,1	33,3
	Intervalo	0,10 - 63,8	14,6 - 72,4	21,4 - 60,3
Areia Fina (0,25 <d< 0,062mm)	Média±Desvio Padrão	9,31 ±8,61	14,6 ±16,3	25,6 ±13,5
	Mediana	6,42	7,03	21,1
	Intervalo	1,19 - 34,9	1,49 - 59,9	1,96 - 47,2
Silte (0,062<d< 0,004mm)	Média±Desvio Padrão	12,6 ±23,3	0,77 ±2,17	3,80 ± 3,06
	Mediana	0,75	0,10	3,76
	Intervalo	0,10 - 68,6	0,10 - 12,50	0,10 - 10,2
Argila (d < 0,004mm)	Média±Desvio Padrão	6,62 ±12,1	0,10 ±0,40	0,10 ±1,24
	Mediana	0,10	0,10	0,22
	Intervalo	0,10 - 35,0	0,10 - 2,88	0,10 - 3,74

Tabela 2 - Distribuição das frações granulométricas em porcentagem dos sedimentos da Foz do Rio Paraíba do Sul no período chuvoso.

Faixa Batimétrica		<25m n=24	25-50m n=57	>50m n=12
Cascalho (d>2mm)	Média±Desvio Padrão	11,3 ±14,9	4,87 ±10,8	5,98 ±10,8
	Mediana	0,10	0,1	0,10
	Intervalo	0,10 - 47,9	0,10 - 48,1	0,10- 25,1
Areia Grossa (2 <d<0,5mm)	Média±Desvio Padrão	31,6 ±37,1	46,4 ±25,9	39,8 ± 27,5
	Mediana	12,7	55,7	43,8
	Intervalo	0,10 - 99,2	1,25 - 81,5	1,25 - 81,5
Areia Média (0,5 <d< 0,25mm)	Média±Desvio Padrão	21,8 ± 24,1	33,3 ±13,6	36,3 ±16,4
	Mediana	12,7	30,2	30,2
	Intervalo	0,10 - 73,8	10,1 - 64,3	10,1 - 68,4
Areia Fina (0,25 <d< 0,062mm)	Média±Desvio Padrão	12,9 ±12,1	13,3 ± 17,1	17,1 ± 19,2
	Mediana	9,78	5,88	7,28
	Intervalo	0,10 - 40,1	0,84 - 67,03	0,84 - 67,1
Silte (0,062<d< 0,004mm)	Média±Desvio Padrão	14,7 ± 22,2	1,26 ±3,04	2,11 ± 3,80
	Mediana	0,92	0,1	0,10
	Intervalo	0,10 - 63,7	0,10 - 14,8	0,10 - 14,8
Argila (d < 0,004mm)	Média±Desvio Padrão	7,44 ±10,1	0,45 ± 1,48	0,68 ± 1,63
	Mediana	0,10	0,05	0,10
	Intervalo	0,10 -37,43	0,05 - 6,53	0,10 - 7,38

As concentrações do carbonato entre as faixas batimétricas para os dois períodos considerando-se as medianas variaram de forma diferente, sendo que foram maiores na última faixa (> 50m) para o período seco e pela primeira (<25m) no período chuvoso. Entretanto, os menores valores para carbonato foram observados sempre na Faixa intermediária (de 25 a 50m).

O maior valor de carbonato em ambas as coletas foi obtido a partir da amostra Foz 16 que apresentou 97%, e em contrapartida a amostra Foz 24 apresentou menores valores com 1,05% no período seco. A composição elementar da matéria orgânica apresentou o mesmo padrão geral de distribuição com o Corg > Stotal > Ptotal. As concentrações de Corg no período seco nas faixas inicial e final foram próximas (0,34% e 0,36%, respectivamente) e superiores à faixa intermediária (0,16%), enquanto no chuvoso a faixa inicial (0,48%) foi superior à final (0,23%) e à intermediária (0,17%). O menor valor Corg em ambas as coletas foi obtido a partir da amostra Foz 10 no período seco que apresentou 0,05% e, em contrapartida, a amostra Foz 16 apresentou menores valores com 1,68% no período seco. O Stotal e Ptotal apresentaram o mesmo padrão de distribuição em ambos os períodos, sendo a faixa inicial (0,07% e ~0,03%, respectivamente) maior do que a final (~0,06% e ~0,02%, respectivamente), seguida pela intermediária (~0,02% e ~0,01%, respectivamente) (Tabelas 3 e 4).

Tabela 3 - Composição química dos sedimentos da Foz do Rio Paraíba do Sul no período seco

Faixa Batimétrica		<25m n=24	25-50m n=57	>50m n=12
Carbonato (%)	Média±Desvio Padrão	29,5 ±29,1	8,38 ± 10,9	42,4 ± 29,7
	Mediana	24,5	4,25	40,6
	Intervalo	1,65 - 97,7	1,05 - 54,5	4,47 - 75,9
Corg (%)	Média±Desvio Padrão	0,34 ±0,38	0,16 ±0,14	0,36 ± 0,17
	Mediana	0,21	0,11	0,31
	Intervalo	0,05 - 1,68	0,05 - 0,73	0,13 - 0,73
Stotal (%)	Média±Desvio Padrão	0,070 ±0,064	0,024 ± 0,017	0,056 ± 0,024
	Mediana	0,047	0,020	0,054
	Intervalo	0,013 - 0,218	0,006 - 0,075	0,029 - 0,084
Ptotal (%)	Média±Desvio Padrão	0,034 ±0,024	0,010 ± 0,009	0,022 ± 0,011
	Mediana	0,025	0,010	0,029
	Intervalo	0,008- 0,081	0,001 - 0,034	0,010 - 0,038

Tabela 4 - Composição química dos sedimentos da Foz do Rio Paraíba do Sul no período chuvoso

Faixa Batimétrica		<25m n=24	25-50m n=57	>50m n=12
Carbonato (%)	Média±Desvio Padrão	29,9 ±27,3	11,1 ± 15,2	30,3 ± 28,3
	Mediana	27,5	4,09	16,4
	Intervalo	4,36 - 97,1	1,42 - 61,7	9,17 - 83,8
Corg (%)	Média±Desvio Padrão	0,48 ± 0,47	0,17 ± 0,09	0,23 ± 0,08
	Mediana	0,29	0,14	0,24
	Intervalo	0,09 - 1,55	0,08 - 0,48	0,13 - 0,33
Stotal (%)	Média±Desvio Padrão	0,070 ±0,044	0,026 ± 0,030	0,060 ± 0,031
	Mediana	0,065	0,014	0,050
	Intervalo	0,012 - 0,155	0,003 - 0,142	0,027 - 0,114
Ptotal (%)	Média±Desvio Padrão	0,030 ±0,022	0,013 ± 0,012	0,022 ± 0,009
	Mediana	0,021	0,008	0,018
	Intervalo	0,001 - 0,076	0,001 - 0,038	0,013 - 0,038

Aproximadamente 80% das amostras de sedimento nas diferentes faixas analisadas estiveram abaixo do limite de detecção para determinação de sulfetos ácidos voláteis (AVS) - Inicial= 78%; Intermediária= 77% e Final= 88%. Na faixa batimétrica > 50 m, considerando as duas coletas, ressalta-se que apenas a amostra Foz 34 do período chuvoso apresentou resultado mensurável para AVS ($0,013 \mu\text{mol.g}^{-1}$), enquanto para a intermediária, constatou-se que apenas a amostra Foz 23 no período seco apresentou valor mensurável de $0,009 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Ainda para o AVS, verificou-se uma diminuição de concentração com aumento de profundidade das faixas batimétricas inicial, intermediária e final. As concentrações de AVS foram maiores no período chuvoso em relação ao seco. (Tabelas 5 e 6).

Os valores de metais extraídos simultaneamente (SEM) na Foz considerando as duas coletas tiveram sua maior faixa de variação entre 25-50m com concentrações de 0,02 a $0,37 \mu\text{mol.g}^{-1}$ no período chuvoso. Em relação a média e mediana observa-se maiores valores de SEM na faixa batimétrica acima 50m para ambas as coletas. Para a grande maioria das amostras (72%) os valores de SEM são maiores que os do AVS (Tabelas 5 e 6).

As razões AVS/SEM entre todas as amostras da Foz variaram de 0,066 a 5,83, sendo que a grande maioria (~70%) resulta em razões abaixo de 1 indicando uma potencial disponibilidade dos metais, pelo menos em relação à quantidade insuficiente do substrato geoquímico sulfeto para imobilização destes elementos. A faixa batimétrica inicial (<25m) apresentou os valores dessa razão acima de 1, e atribuímos estes resultados por serem pontos com maior influência de aporte do continente e com sedimentos mais finos e ricos de matéria orgânica (Tabelas 5 e 6)

Tabela 5 - Distribuição espacial de AVS, SEM e razão AVS/SEM nos sedimentos da Foz do Rio Paraíba do Sul no período seco.

Faixa Batimétrica		<25m n=8	25-50m n=19	>50m n=4
AVS - PS ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Média±Desvio Padrão	0,018±0,050	0,006 ± 0,001	<0,006
	Mediana	0,006	0,006	-
	Intervalo	<0,006 - 0,22	<0,006 - 0,009	-
SEM - PS ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Média±Desvio Padrão	0,078±0,069	0,058 ± 0,038	0,100 ± 0,033
	Mediana	0,05	0,045	0,085
	Intervalo	0,010 - 0,240	0,020 - 0,120	0,080 - 0,150
AVS/SEM - PS	Média±Desvio Padrão	2,058±2,817	0,65*	-
	Mediana	2,05	-	-
	Intervalo	0,066 -4,05	-	-

* Resultado de apenas uma réplica.

Tabela 6 - Distribuição espacial de AVS, SEM e razão AVS/SEM nos sedimentos da Foz do Rio Paraíba do Sul no período chuvoso.

Faixa Batimétrica		<25m n=9	25-50m n=20	>50m n=4
AVS - PS ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Média±Desvio Padrão	0,065±0,171	0,0013 ±0,013	0,007 ± 0,003
	Mediana	0,006	0,006	0,006
	Intervalo	<0,006 - 0,69	< 0,006 - 0,038	<0,006 - 0,013
SEM - PS ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Média±Desvio Padrão	0,107±0,071	0,107 ± 0,097	0,125 ± 0,071
	Mediana	0,095	0,08	0,155
	Intervalo	0,030 - 0,240	0,020 - 0,370	0,020 - 0,170
AVS/SEM	Média±Desvio Padrão	1,757±2,20	0,335 ± 0,255	0,450
	Mediana	0,86	0,37	
	Intervalo	0,120 - 5,830	0,050 - 0,550	

As concentrações totais dos metais analisados para o período seco e chuvoso apresentaram o mesmo padrão de distribuição: Fe > Al > Mn > Ba > V > Cr > As > Zn > Pb > Ni > Cu > Hg. Com algumas exceções nas faixas intermediária e final, o Ba e Pb foram maiores que o Mn e Zn, respectivamente. O elemento Cd, embora tenha sido avaliado neste estudo, apresentou, para todas as amostras, concentrações inferiores à sensibilidade do método ($<0,2 \mu\text{g.g}^{-1}$). Os valores médios mais elevados de todos os metais foram observados na faixa batimétrica inicial, exceto para o Ba e Pb no período seco, e Ba, Cr e Pb no período chuvoso (Tabelas 7 e 8). No período seco, os elementos Fe, Mn, V, Cr, As e Zn apresentaram um comportamento similar com maiores concentrações medianas na faixa mais profunda, seguido de uma diminuição na faixa intermediária e um aumento nas isóbatas mais rasas (inferior a 25m). No período chuvoso esse padrão se repetiu exceto para o Cr e As com adição do Ni e Hg (Tabelas 7 e 8).

As concentrações de Fe e Al variaram de 0,75 a 44,2 mg.g^{-1} e 0,52 a 42,8 mg.g^{-1} no período seco e 1,09 a 39,9 mg.g^{-1} e 0,82 a 37,9 mg.g^{-1} no período chuvoso, res-

pectivamente. O Mn, o Cr e o Zn apresentaram intervalos variando de 4,38 a 541 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 2,19 a 56,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 0,60 a 37,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para o período seco, e de 2,10 a 440 $\mu\text{g.g}^{-1}$; 2,74 a 35,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 0,60 a 41,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para o período chuvoso, respectivamente. O Ba no período seco não demonstrou padrão de distribuição evidente. Por outro lado, no período chuvoso foi observado um aumento com a profundidade. Os valores para este elemento variaram de 0,90 a 163 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no período seco e 0,63 a 202 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no período chuvoso (Tabelas 7 e 8).

As concentrações de V, As e Pb apresentaram uma variação de 2,04 a 87,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 0,22 a 34,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 1,22 a 16,4 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no período seco, e de 1,64 a 65,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 0,11 a 34,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 2,04 a 16,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no período chuvoso. Para as duas amostragens foi observado um incremento das concentrações de Pb com o aumento das faixas batimétricas. O Ni e Hg no período seco variaram de 1,20 a 22,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 1,11 a 49,3 ng.g^{-1} , e no período chuvoso de 1,88 a 19,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 1,01 a 28,1 ng.g^{-1} . As concentrações de Cu apresentaram um intervalo de 0,80 a 14,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 0,80 a 10,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ nos períodos seco e chuvoso apenas para a faixa batimétrica inferior a 25m. As demais classes de profundidade apresentaram valores abaixo do limite de detecção (0,8 $\mu\text{g.g}^{-1}$) (Tabelas 7 e 8).

Tabela 7 - Distribuição de metais e semimetais nos sedimentos das regiões adjacentes à Foz do Rio Paraíba do Sul no período seco.

Faixa Batimétrica		<25m n=24	25-50m n=57	>50m n=12
Fe (mg. g ⁻¹)	Média±Desvio Padrão	9,32 ± 12,6	4,05 ± 3,25	6,04 ± 1,66
	Mediana	4,36	3,00	5,56
	Intervalo	0,78 - 44,2	0,75 - 12,1	3,85 - 9,26
Al (mg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	7,92 ± 11,4	3,10 ± 1,01	2,58 ± 2,06
	Mediana	3,01	3,01	1,85
	Intervalo	0,86 - 42,8	0,52 - 4,74	0,73 - 6,53
Mn (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	109 ± 128	53,1 ± 53,5	72,5 ± 39,1
	Mediana	53,41	29,3	54,9
	Intervalo	4,38 - 541	7,96 - 188	42,2 - 139
Ba (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	62,1 ± 32,4	109 ± 30,7	83,2 ± 58,2
	Mediana	64,72	103	83,4
	Intervalo	0,90 - 139	62,6 ± 163	20,5 - 145
V (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	20,1 ± 22,5	9,61 ± 6,33	13,1 ± 3,01
	Mediana	10,03	7,40	13,1
	Intervalo	2,83 - 87,1	2,04 - 25,4	8,16 - 17,9
Cr (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	12,1 ± 13,5	7,35 ± 3,94	7,47 ± 1,31
	Mediana	7,33	6,96	7,39
	Intervalo	3,13 - 56,6	2,19 ± 19,5	6,01 - 9,31
As (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	11,4 ± 10,6	6,64 ± 5,76	9,64 ± 4,64
	Mediana	8,24	3,94	9,59
	Intervalo	0,22 - 34,8	0,69 - 19,9	3,91 - 15,6
Zn (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	9,16 ± 9,51	5,41 ± 4,03	6,69 ± 1,67
	Mediana	6,02	4,94	6,67
	Intervalo	0,60 - 37,1	0,69 - 15,8	4,14 - 8,90
Pb (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	5,97 ± 3,77	6,84 ± 1,65	9,86 ± 0,91
	Mediana	4,98	6,55	9,91
	Intervalo	1,22 - 16,4	4,16 - 10,6	8,11 - 11,5
Ni (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	6,19 ± 4,49	3,59 ± 1,14	2,74 ± 0,81
	Mediana	4,75	3,68	3,16
	Intervalo	2,69 - 22,5	2,01 - 5,79	1,20 - 3,59
Cu (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	1,75 ± 3,01		
	Mediana	0,80	<0,80	<0,80
	Intervalo	0,80 - 14,1		
Hg (ng. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	6,75 ± 10,1	2,57 ± 1,55	3,52 ± 0,85
	Mediana	3,95	2,14	3,33
	Intervalo	1,45 - 49,3	1,11 - 6,44	2,47 - 5,40

Tabela 8 - Distribuição de metais e semimetais nos sedimentos das regiões adjacentes à Foz do Rio Paraíba do Sul no período chuvoso.

Faixa Batimétrica		<25m n=54	25-50m n=33	>50m n=12
Fe (mg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	10,6 ± 12,7	4,59 ± 4,18	5,21 ± 1,25
	Mediana	4,37	2,26	5,40
	Intervalo	1,48 - 39,9	1,09 - 15,8	3,07 - 6,68
Al (mg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	8,83 ± 11,4	4,67 ± 2,05	3,24 ± 1,17
	Mediana	3,00	4,28	3,22
	Intervalo	0,82 - 37,9	1,65 - 9,87	1,97 - 5,74
Mn (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	108 ± 118	72,1 ± 55,4	81,5 ± 34,2
	Mediana	59,76	49,2	88,3
	Intervalo	2,10 - 440	7,96 - 194	23,8 - 120
Ba (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	65,7 ± 43,2	132 ± 35,3	137 ± 61,9
	Mediana	60,50	132	166
	Intervalo	0,63 - 179	69,3 ± 202	35,8 - 192
V (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	15,6 ± 19,1	8,94 ± 8,10	12,4 ± 2,54
	Mediana	6,61	5,55	12,5
	Intervalo	2,04 - 65,8	1,64 - 28,6	9,13 - 15,4
Cr (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	9,45 ± 7,47	8,42 ± 4,47	10,6 ± 3,39
	Mediana	6,44	7,19	10,2
	Intervalo	2,80 - 35,1	2,74 ± 21,3	6,26 - 15,7
As (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	10,2 ± 11,5	5,16 ± 5,18	5,08 ± 3,22
	Mediana	5,59	2,57	3,68
	Intervalo	0,11 - 34,6	0,14 - 16,1	2,61 - 11,5
Zn (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	9,39 ± 11,4	4,75 ± 4,25	7,23 ± 2,08
	Mediana	3,85	3,48	7,25
	Intervalo	0,60 - 41,1	0,60 - 16,1	4,27 - 10,2
Pb (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	7,16 ± 3,19	7,79 ± 1,78	8,16 ± 0,62
	Mediana	6,85	7,31	8,49
	Intervalo	2,04 - 16,1	5,51 - 12,5	7,02 - 8,92
Ni (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	5,40 ± 4,02	3,74 ± 1,36	4,59 ± 1,18
	Mediana	4,02	3,46	4,83
	Intervalo	2,01 - 19,6	1,88 - 6,64	2,68 - 6,74
Cu (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	1,78 ± 2,40		
	Mediana	0,80	<0,80	<0,80
	Intervalo	0,80 - 10,8		
Hg (ng. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	6,64 ± 6,12	4,34 ± 1,83	5,21 ± 1,34
	Mediana	4,82	4,00	5,00
	Intervalo	1,01 - 28,1	1,66 - 8,66	3,30 - 6,66

A distribuição dos metais biodisponíveis, ou seja, reativos em HCl 1,0M, para o período seco apresentou a seguinte ordem decrescente de concentração: Fe > Al > Mn > Ba > V > Cr > Zn > Ni > Pb > Cu. No período chuvoso foi observado o mesmo padrão, com exceção do Al e V que foram superiores ao Fe e Ba, respectivamente. As duas amostragens apresentaram um comportamento similar para os elementos Mn, V, Cr e Pb na qual as medianas foram mais elevadas na isóbata inferior a 25m,

com uma diminuição na faixa intermediária e aumento na faixa mais profunda. Este padrão também foi observado para o Ni no período seco e para o Zn no período chuvoso. Para os outros elementos, não foi observado grupos com padrões definidos (Tabelas 9 e 10).

Tabela 9 - Distribuição de metais biodisponíveis nos sedimentos das regiões adjacentes à Foz do Rio Paraíba do Sul no período seco.

Faixa Batimétrica		<25m n=24	25-50m n=57	>50m n=12
Fe (mg. g ⁻¹)	Média±Desvio Padrão	0,72 ± 0,52	0,35 ± 0,27	0,32 ± 0,10
	Mediana	0,50	0,30	0,30
	Intervalo	0,20 - 1,90	0,05 - 1,30	0,14 - 0,48
Al (mg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	0,17 ± 0,15	0,16 ± 0,13	0,27 ± 0,41
	Mediana	0,10	0,15	0,05
	Intervalo	0,03- 0,65	0,01 - 0,50	0,01 - 1,12
Mn (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	148 ± 121	19,9 ± 35,7	32,7 ± 11,7
	Mediana	110	5,01	35,7
	Intervalo	21,9 - 438	0,12 - 130	4,84 - 52,0
Ba (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	5,38 ± 4,78	3,41 ± 1,42	8,86 ± 6,37
	Mediana	3,35	3,12	6,52
	Intervalo	0,04 - 17,9	0,99 - 8,55	3,90 - 18,3
V (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	14,9 ± 13,4	3,65 ± 2,61	5,35 ± 1,95
	Mediana	8,98	2,68	4,96
	Intervalo	3,18 - 49,2	1,26 - 10,4	2,08 - 8,64
Cr (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	5,30 ± 4,15	3,05 ± 1,80	4,13 ± 1,06
	Mediana	3,88	2,74	3,86
	Intervalo	1,84 - 15,7	1,19 - 10,1	3,00 - 5,62
Zn (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	4,38 ± 5,52	1,39 ± 1,52	3,02 ± 1,02
	Mediana	2,50	0,92	3,57
	Intervalo	0,70 - 20,2	0,12 - 7,55	1,17 - 4,43
Ni (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	2,95 ± 3,07	0,78 ± 0,76	1,60 ± 1,04
	Mediana	1,65	0,58	1,35
	Intervalo	0,70 - 10,1	0,20 - 4,19	0,22 - 3,27
Pb (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	1,44 ± 1,21	0,50 ± 0,38	0,72 ± 0,29
	Mediana	1,08	0,33	0,65
	Intervalo	0,32 - 4,92	0,32 - 1,94	0,32 - 1,25
Cu (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	0,96 ± 1,26	0,45 ± 0,04	0,46 ± 0,06
	Mediana	0,45	0,45	0,45
	Intervalo	0,40- 5,00	0,40 - 0,59	0,40 - 0,65

Tabela 10 - Distribuição de metais biodisponíveis nos sedimentos das regiões adjacentes à Foz do Rio Paraíba do Sul no período chuvoso

Faixa Batimétrica		<25m n=24	25-50m n=57	>50m n=12
Al (mg. g ⁻¹)	Média±Desvio Padrão	1,28 ± 1,04	0,33 ± 0,18	0,35 ± 0,11
	Mediana	1,05	0,30	0,36
	Intervalo	0,30 - 3,84	0,08 - 0,99	0,21 - 0,57
Fe (mg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	0,16 ± 0,12	0,14 ± 0,10	0,07 ± 0,03
	Mediana	0,09	0,12	0,07
	Intervalo	0,01 - 0,44	0,00 - 0,34	0,02 - 0,11
Mn (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	139 ± 110	27,6 ± 42,7	38,3 ± 15,9
	Mediana	111	6,01	40,3
	Intervalo	19,1- 420	0,12 - 155	9,32 - 63,0
V (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	13,8 ± 9,47	3,68 ± 3,82	5,64 ± 1,14
	Mediana	11,7	1,81	5,66
	Intervalo	1,49 -31,7	0,90 -15,2	4,14 - 7,15
Ba (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	5,26 ±4,02	6,08 ± 3,51	9,23 ± 7,06
	Mediana	4,79	5,38	5,32
	Intervalo	0,04 - 13,9	1,14- 13,4	3,85 - 21,4
Cr (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	4,97 ± 3,56	3,41 ± 2,78	5,54 ± 1,86
	Mediana	3,68	2,96	5,62
	Intervalo	0,95 - 12,7	0,62 - 13,7	3,00 - 8,02
Zn (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	6,93 ± 6,74	1,36 ± 1,92	3,00 ± 1,16
	Mediana	2,92	0,64	2,58
	Intervalo	0,20 - 20,3	0,20 - 8,70	1,39 - 4,94
Ni (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	3,22 ± 2,87	1,03 ± 1,05	1,75 ± 0,59
	Mediana	1,74	0,70	1,91
	Intervalo	0,53 - 9,74	0,13 - 5,91	0,65 - 2,43
Pb (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	1,48 ± 1,08	0,59 ± 0,58	1,11 ± 0,26
	Mediana	1,20	0,45	1,05
	Intervalo	0,32 - 3,36	0,32 - 2,85	0,70 - 1,63
Cu (µg. g ⁻¹)	Media±Desvio Padrão	0,69 ± 0,56	0,44 ± 0,07	0,55 ± 0,12
	Mediana	0,46	0,41	0,50
	Intervalo	0,32 - 2,37	0,40 - 0,78	0,43 - 0,74

Neste estudo foram analisados compostos organoclorados, como PCBs, DDT/ DDD/DDE e Drins, e agrotóxicos com utilização mais intensa em períodos recentes, como endossulfan. Entre os pesticidas, apenas os PCBs apresentaram valores de concentração detectáveis, sendo que mesmo para esse parâmetro, considerando todas as amostras da Foz, aproximadamente 80% das amostras tiveram como resultados valores abaixo do limite de detecção (LD = 0,0014 µg.kg⁻¹). Os compostos que não foram detectáveis e seus respectivos valores de limite de detecção são descritos a seguir: Aldrin 0,012µg.kg⁻¹; 2,4'-DDD 0,003µg.kg⁻¹; 4,4'-DDD 0,003µg.kg⁻¹; 2,4'-DDE 0,012µg.kg⁻¹; 4,4'-DDT 0,012µg.kg⁻¹; Alfa-Endossulfan 0,006µg.kg⁻¹; Dieldrin 0,018 µg.kg⁻¹; Endrin 0,009 µg.kg⁻¹; Beta-Endossulfan 0,006µg.kg⁻¹; Endossulfansulfato 0,006µg.kg⁻¹.

Os PCBs apresentaram uma forte variação entre os dois períodos de amostragem com maiores valores no período chuvoso, sendo observada tendência a maiores concentrações médias na faixa batimétrica intermediária. Os resultados de PCBs foram classificados em ordem decrescente de concentração para as faixas batimétricas como segue: 25-50 m (média período seco $3,97 \mu\text{g.kg}^{-1}$ e coeficiente de variação 223%, e período chuvoso, média de $26,0 \mu\text{g.kg}^{-1}$ e coeficiente de variação 182%); <25 m (média período seco $1,26 \mu\text{g.kg}^{-1}$ e coeficiente de variação de 291%; período chuvoso média de $14,9 \mu\text{g.kg}^{-1}$ e coeficiente de variação de 284%); e >50 m (abaixo do limite de detecção “<0,0014 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ” para ambos os períodos) (Tabelas 11 e 12). O valor máximo de somatório de PCBs no presente estudo foi de $151 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

Tabela 11 - Distribuição de pesticidas no sedimento da Foz do Rio Paraíba do Sul ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) no período seco

Faixa Batimétrica		<25m n=24	25-50m n=57	>50m n=12
Soma PCB – os	Média±Desvio Padrão	1,26 ± 3,67	3,97 ± 8,87	
	Mediana	0,0014	0,0014	< 0,0014
	Intervalo	<0,0014 -11,50	0,0014 - 23,70	

Compostos analisados com valores abaixo do limite de detecção: Aldrin ; 2,4'-DDD; 4,4'-DDD; 2,4'-DDE ; 4,4'-DDT; Alfa-Endossulfan; Dieldrin; Endrin; Beta-Endossulfan e Endossulfansulfato.

Tabela 12 - Distribuição de pesticidas no sedimento da Foz do Rio Paraíba do Sul ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) no período chuvoso

Faixa Batimétrica		<25m n=16	25-50m n=11	>50m n=4
Soma PCB – PC	Média±Desvio Padrão	14,90 ±42,35	26,05 ± 47,51	
	Mediana	0,0014	0,0014	< 0,0014
	Intervalo	0,0014 -151,12	<0,0014 -148,40	

Compostos analisados com valores abaixo do limite de detecção: Aldrin ; 2,4'-DDD; 4,4'-DDD; 2,4'-DDE ; 4,4'-DDT; Alfa-Endossulfan; Dieldrin; Endrin; Beta-Endossulfan e Endossulfansulfato.

Discussão

As amostras da região da foz do rio Paraíba do Sul apresentam quase que exclusivamente sedimentos de granulometria grosseira (areia) e baixa concentração de Corg. Desta forma os baixos resultados de AVS obtidos são coerentes com o esperado. Em adição, constatou-se que os maiores valores de AVS encontrados na faixa batimétrica inicial (<25 m) coincidem com as maiores concentrações de Corg e Stotal, indicando maior probabilidade de influência nessa área pela pluma do Rio Paraíba do Sul. Reforçando essa hipótese, a maioria das razões AVS/SEM obtidas (72%) resultam em razões abaixo de 1 (indicando uma potencial disponibilidade dos metais). No entanto, na faixa batimétrica inicial (< 25m) observamos um padrão diferenciado com

enriquecimento em razões acima de 1. Estes pontos, com maior influência de aporte do continente, possuem sedimentos mais finos e ricos de matéria orgânica. Os valores de AVS e SEM obtidos nas amostras da Foz são da mesma ordem de grandeza dos obtidos para a plataforma continental desse mesmo projeto para as áreas mais rasas. Esses resultados estão associados às profundidades próximas das estações de amostragem entre a campanha da Foz (12-97m) e plataforma continental (25 a 150m). O elevado número de amostras com valores não detectáveis para o AVS infere no baixo conteúdo de sulfeto disponível para associações com os metais na fração 0 a 2cm dos sedimentos da Foz, corroborando a importância de outros substratos geoquímicos como óxi-hidróxidos de Fe e Mn, matéria orgânica e carbonato na imobilização desses elementos nesse sistema.

As concentrações mais elevadas de PCBs observadas no período chuvoso coincidem com a época de maior transporte de material de origem continental pelo Rio Paraíba do Sul em direção à Foz, caracterizando-o como potencial fonte desse contaminante. O limite superior da faixa de concentração encontrada na neste estudo de 0,0014 a 151 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ foi mais elevada do que as obtidas por Santschi et al.(2001) em sedimentos coletados em três locais ao longo do Golfo do México (EUA), Rio Mississippi (0,1 - 20 $\mu\text{g.kg}^{-1}$), Galvestone Bay (3 - 14 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) e Tampa Bay (5 - 29 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) e também as observadas por Tam & Yao (2002) em sedimentos estuarinos de Hong-Kong (China) com faixa de 0,1 a 25,1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$.

Conforme os critérios internacionais de qualidade de sedimento adotados pela NOAA (2008), as concentrações de PCBs encontradas neste estudo representam valores nos quais raramente são esperados efeitos adversos sobre organismos. As concentrações máximas de PCBs ficaram acima do nível TEL (21,6 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) e abaixo do PEL (189 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) conforme os critérios internacionais de qualidade de sedimento adotados pela NOAA (2008). TEL representa o nível de concentração abaixo do qual efeitos adversos não são esperados ou raramente ocorrem à biota. PEL representa o nível de concentração acima do qual efeitos adversos são esperados à biota. Mesmo assim, ressalta-se a necessidade de maior investigação quanto a fontes poluidoras e potencial de contaminação da biota, pois já foi comprovada a possibilidade de entrada das PCBs na cadeia alimentar, a partir de processos de bioconcentração e biomagnificação, determinado por lipofilicidade e modificações na estrutura do composto após sua liberação para o ambiente (Bro-Rasmussen,1996; Buckman *et. al.*, 2006).

A análise de Kruskal-Wallis e teste de Dunn apontaram diferenças significativas

para as medianas entre as faixas batimétricas pra todos os metais. A faixa batimétrica intermediária (25-50m) foi significativamente diferente das outras faixas para os elementos Fe, Mn, Zn e Cr (Figura 1). Por outro lado, a faixa inferior a 25 m foi diferente para o Al, Ni e Cu (Figura 2), sendo que o Bário não apresentou padrão definido, com a faixa entre 25-50 m e superior a 50 m igual às demais, para o período seco e chuvoso, respectivamente (Figura 3). O Vanádio mostrou a mesma tendência para os dois períodos, apontando a isóbata entre 25-50 m como diferente das outras faixas (Figura 4). O Arsênio no período seco mostrou uma diferença na faixa inferior a 25m, e, no período chuvoso, para a faixa entre 25-50m (Figura 5). Por outro lado, o Chumbo apresentou um mesmo padrão de concentração entre as amostras do período seco, sendo a faixa acima de 50m, diferente das demais faixas para o período chuvoso (Figura 6). No caso do Hg foi observado o mesmo comportamento para os dois períodos, onde a faixa superior a 50m é igual estatisticamente às demais faixas (Figura 7).

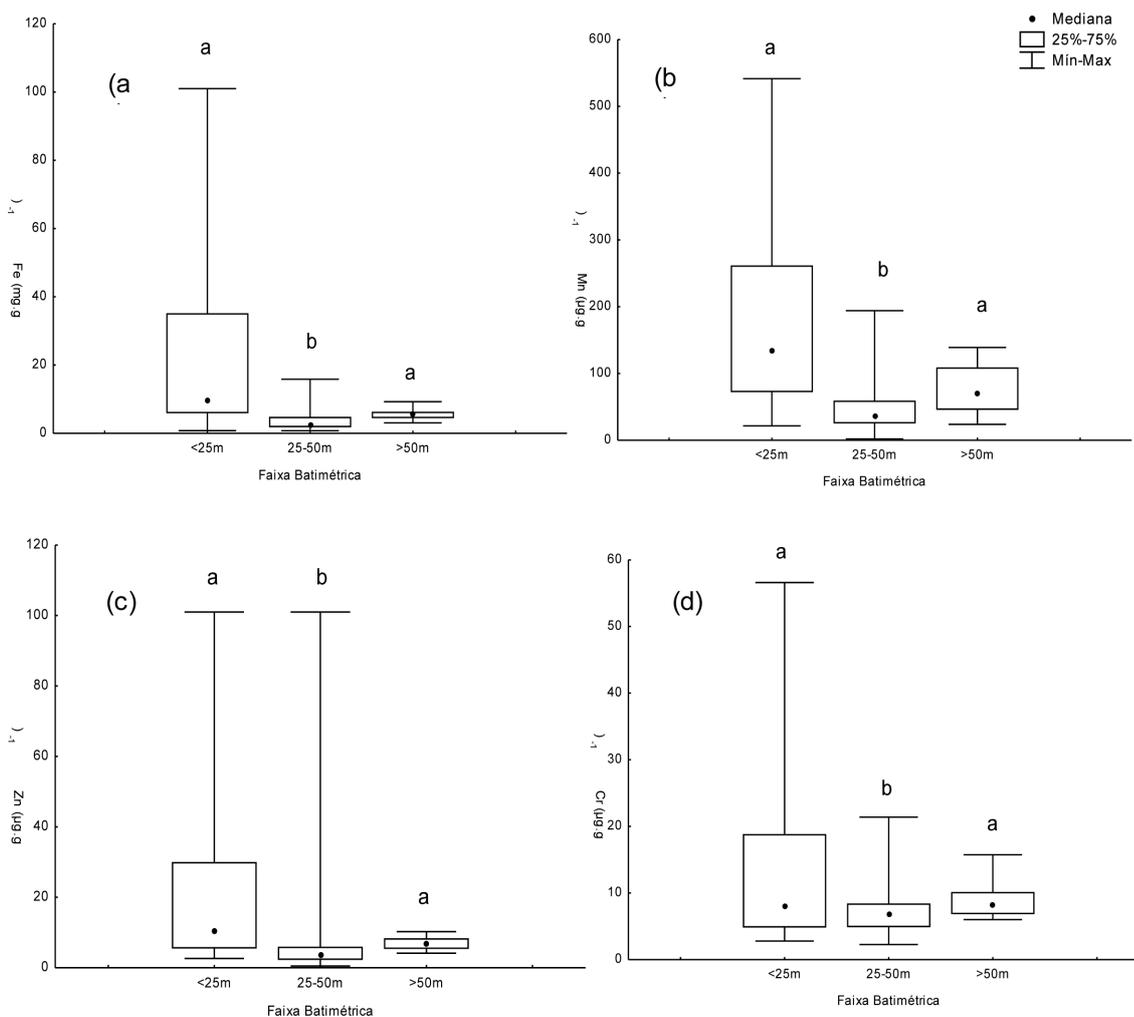


Figura 1- Concentrações medianas entre as faixas batimétricas para Fe (a), Mn (b), Zn (c) e Cr (d) na Foz.

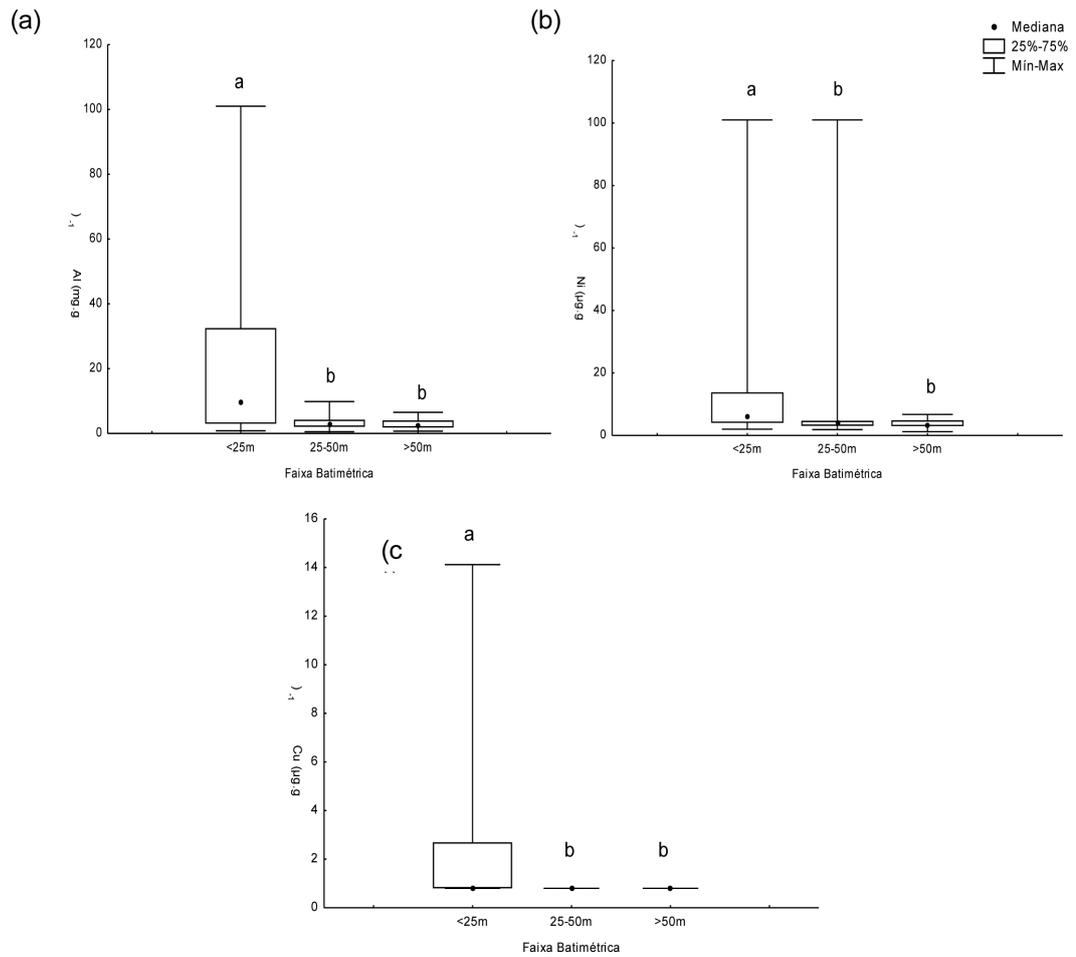


Figura 2 - Concentrações medianas entre as faixas batimétricas para Al (a), Ni (b) e Cu (c) na Foz .

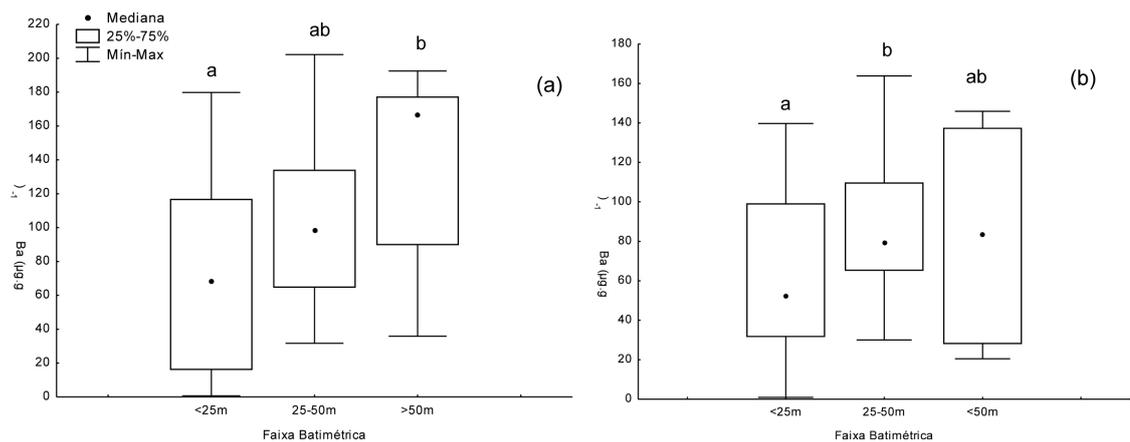


Figura 3 - Concentrações medianas entre as faixas batimétricas para Ba no período seco (a) e chuvoso(b) na Foz .

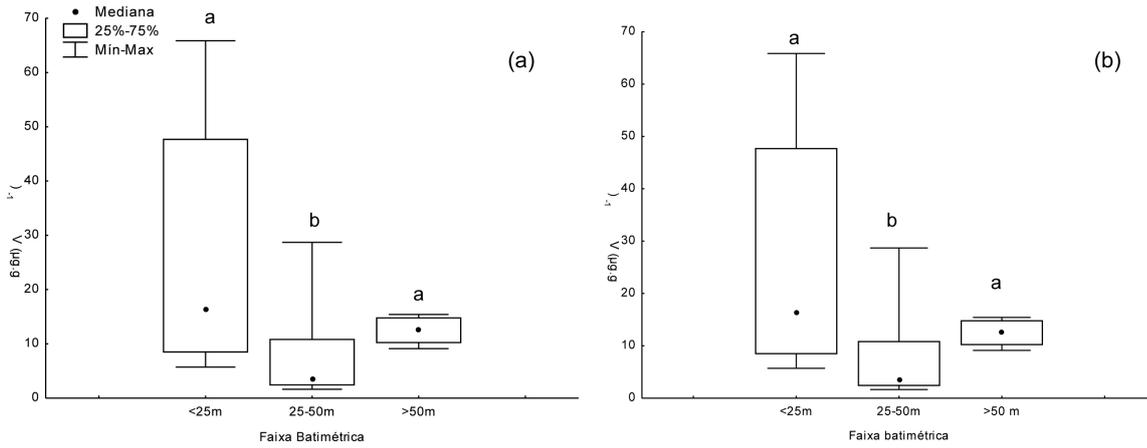


Figura 4 - Concentrações medianas entre as faixas batimétricas para V no período seco (a) e chuvoso(b) na Foz.

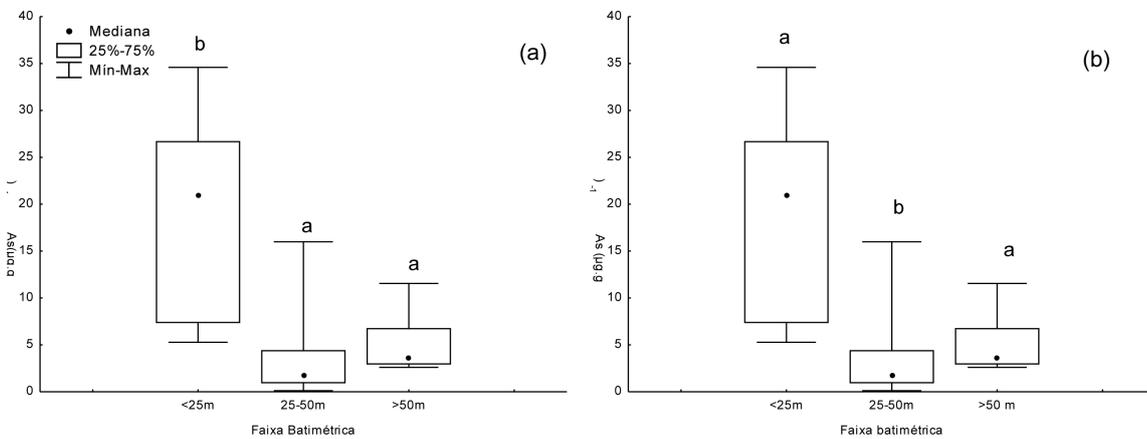


Figura 5 - Concentrações medianas entre as faixas batimétricas para As no período seco (a) e chuvoso(b) na Foz.

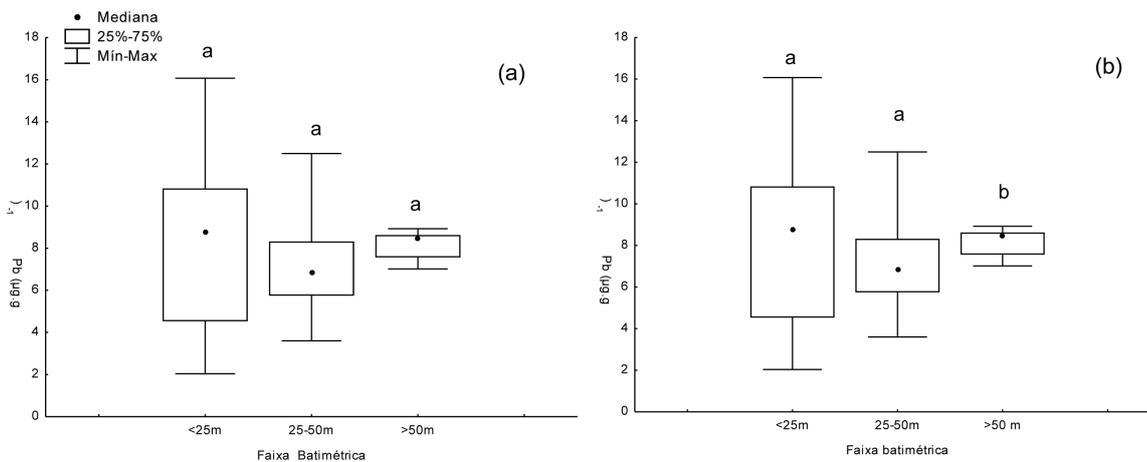


Figura 6 - Concentrações medianas entre as faixas batimétricas para Pb no período seco (a) e chuvoso(b) na Foz

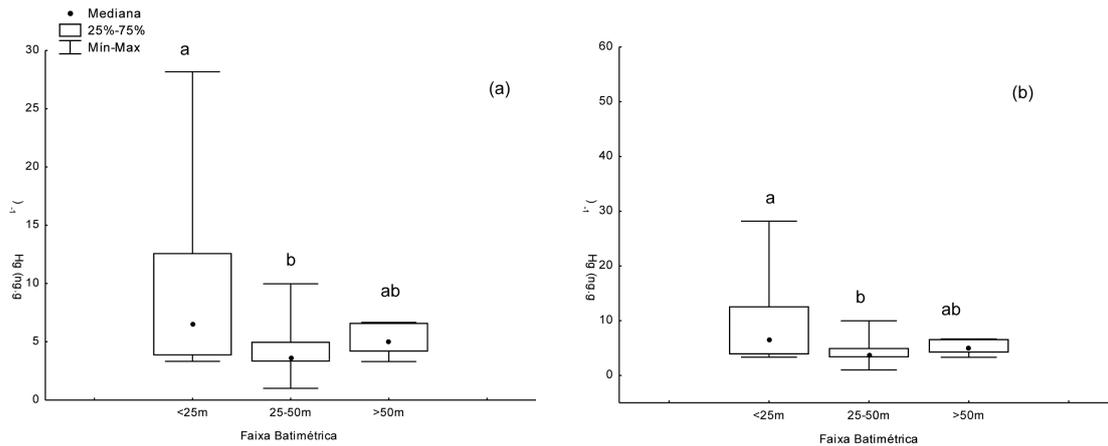


Figura 7 - Concentrações medianas entre as faixas batimétricas para Hg no período seco (a) e chuvoso(b) na Foz .

Devido a vários pontos de amostragem terem apresentado altos teores de frações grosseiras, os intervalos de variação dos metais para a região da foz foram grandes, demonstrando a influência da granulometria como um fator importante na acumulação de metais nesses sedimentos. Com exceção do Zn, as concentrações do Cu, Cr, Pb e Ni da Plataforma Continental portuguesa (Mil-Homens et al., 2002) apresentaram intervalos um pouco superiores aos observados na plataforma da Bacia de Campos. Deve-se levar em consideração fatores como granulometria e profundidade, já que o estudo citado considerou a faixa de 67 a 145 m diferente do presente estudo de 13 a 97m. Em ambos os estudos, a amostragem foi realizada em áreas sob influência de rios, no entanto, os rios portugueses são considerados neste estudo altamente poluídos. Os intervalos de metais apresentados na Plataforma Continental do Mar Cáspio estão mais elevados em comparação aos deste estudo, podendo ser justificado por essa região sofrer intensa atividade petrolífera, além da significativa contribuição do rio Volga, responsável por 80% do fluxo anual para essa bacia e considerado um rio poluído com grandes descargas de esgoto (Mora et al., 2004), (Tabela 13).

Os valores de cromo, níquel e arsênio ultrapassaram os estabelecidos pelo TEL ($52,3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; $15,9 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $7,2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectivamente) (NOAA, 2008) (Figuras 8, 9 e 10). No entanto, comparando-se esses valores com áreas contaminadas, pode-se inferir que tratam-se de valores de base regionais mais elevados. De acordo com os valores propostos por Föstner & Wittman (1983) para o folhelho médio apenas o As e Hg possuem concentrações acima. Em relação ao mercúrio deve-se considerar a importância do transporte atmosférico como fonte para esse elemento na Bacia de Campos, apesar das baixas concentrações.

Tabela 13 - Comparação entre as concentrações de metais nos sedimentos da Foz do Rio Paraíba do Sul com outros estudos.

Descrição	Al (mg.g ⁻¹)	Fe (mg.g ⁻¹)	Mn (µg.g ⁻¹)	Cu (µg.g ⁻¹)	Cr (µg.g ⁻¹)	Zn (µg.g ⁻¹)	Pb (µg.g ⁻¹)	Ni (µg.g ⁻¹)	V (µg.g ⁻¹)	Ba (µg.g ⁻¹)	As (µg.g ⁻¹)	Hg (ng.g ⁻¹)	Fração	Profundidade (m)	Comentários	Referências
Bacia de Campos - FOZ - Habitat	0,5-42,9	0,7-42,9	2,1-545	0,8-14,1	2,3-56,6	0,5-41,1	1,2-16,4	1,2-22,5	1,6-87,1	0,6-202	0,1-34,9	1,0-49,3	<2mm	13 - 97	Foz	Este estudo
Bacia de Campos	6,8-10,6	5,8-7,6	74-122	3,4-6,3	14,0-17,6	13,9-28,9	5,6-6,7	6,2-23,3	15,7-24,7	165-223	<0,1	---	<2mm	125	Plataforma continental	Rezende et al., 2002
Mar Cáspio	1,07-81,3	1,6-44,0	45,0-1110	1,2-57,6	1,9-128	1,0-146	0,69-28,6	1,8-68,0	5,6-145	70-1250	0,42-22,6	<10-450	< 1mm	09 - 102	Plataforma continental	Mora et al., 2004
Plataforma Continental Portuguesa	---	---	---	4 - 20	28-62	40-99	10 - 28	8- 29	---	---	---	---	<2mm	67 - 145	Plataforma continental	Mil-Homens et al., 2006
Folhelho médio	---	---	850	45	90	95	20	68	130	580	13	40	---	---	Folhelho médio	Försiner & Witmann, 1983
TEL ("Threshold Effect Level")	---	---	---	18,7	52,3	124	30,2	15,9	---	---	7,2	130	---	---	TEL ("Threshold Effect Level")	NOAA (2008)
PEL ("Probable Effect Level")	---	---	---	108	160	271	112	42,8	---	---	41,6	696	---	---	PEL ("Probable Effect Level")	

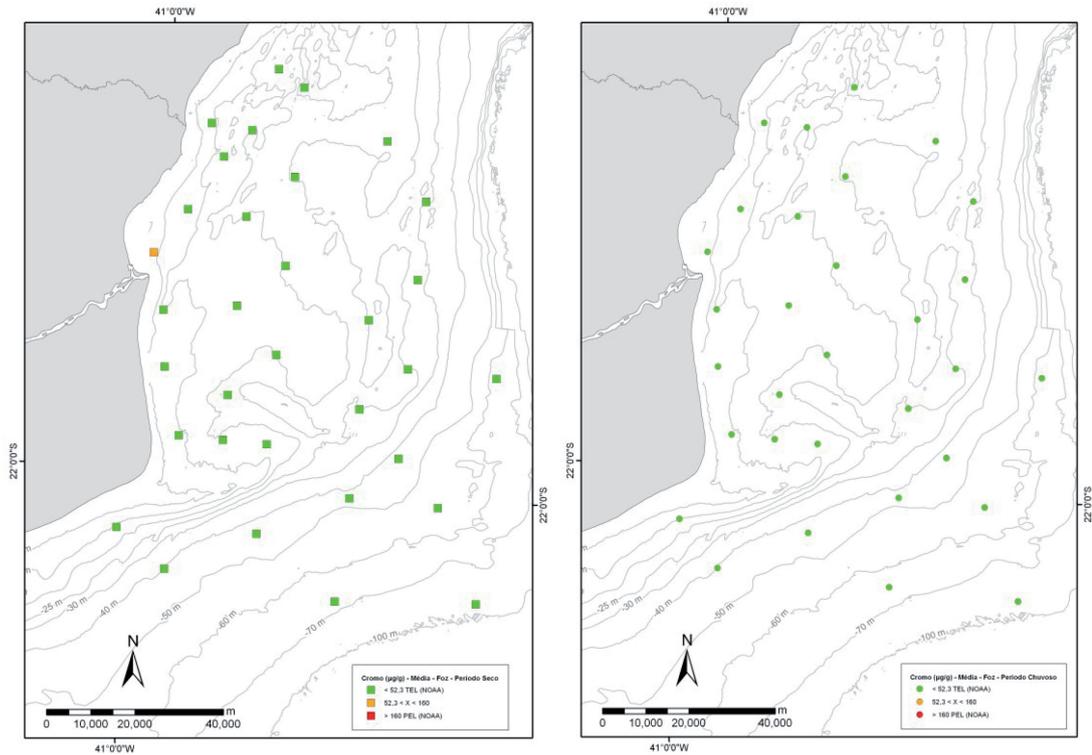


Figura 8 - Concentrações de Cr no período seco e chuvoso de acordo com os limites do NOAA (2008)

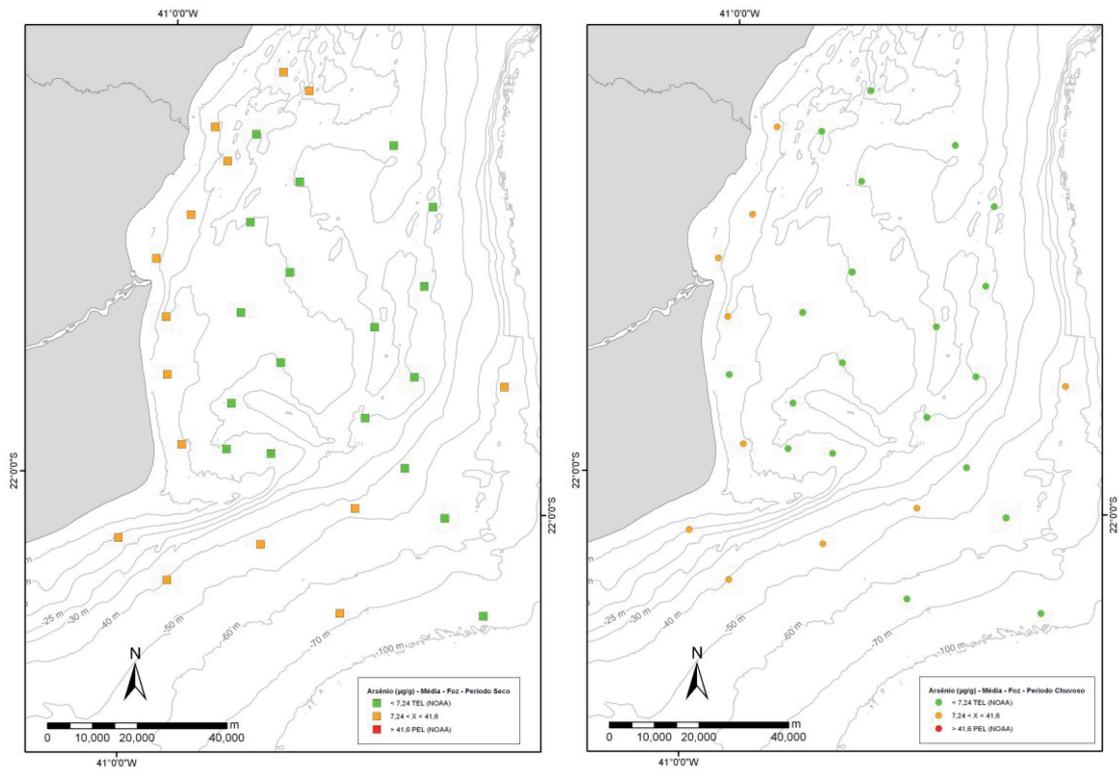


Figura 9 - Concentrações de Ni no período seco e chuvoso de acordo com os limites do NOAA (2008)

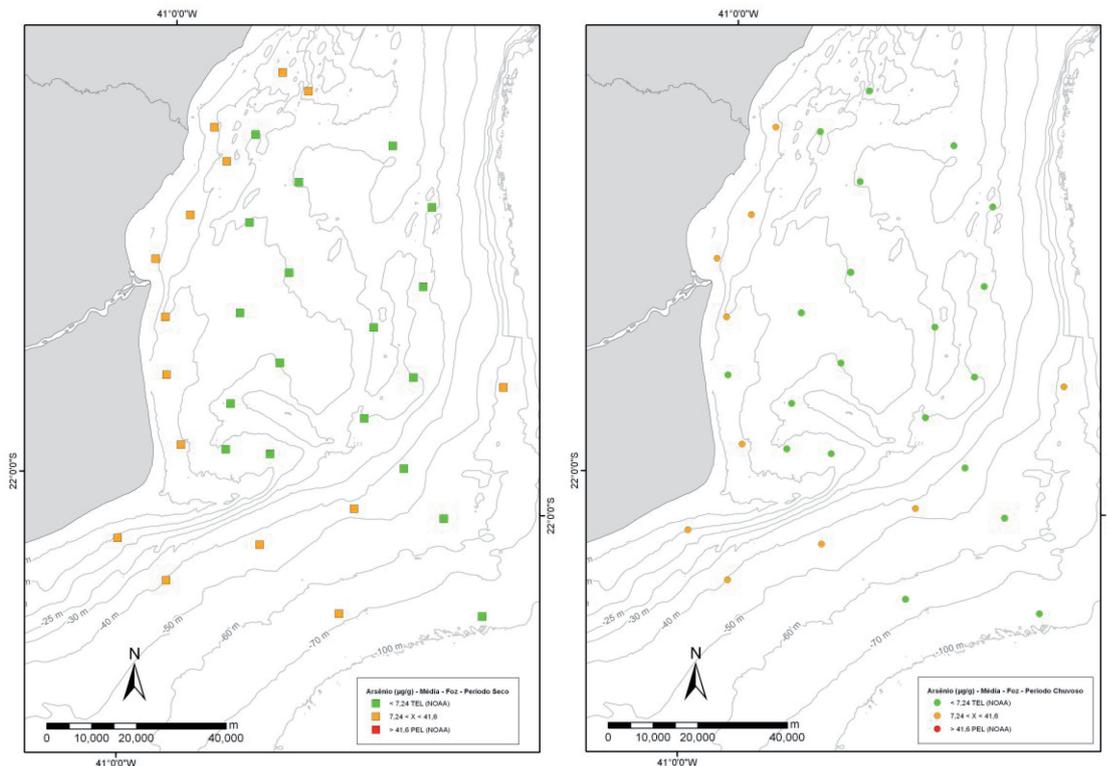


Figura 10 - Concentrações de As no período seco e chuvoso de acordo com os limites do NOAA (2008)

Em relação a biodisponibilidade dos metais, os resultados dos metais biodisponíveis e extraídos simultaneamente (Cu, Ni, Pb, Zn) foram transformados em percentual das concentrações totais. As duas extrações possuem os mesmos objetivos, porém usando diferentes técnicas (Leventhal & Taylor, 1990; Marinoni et al., 2000). Entretanto, as razões obtidas através da razão SEM/metal total e a razão metal biodisponível/metal total foram similares apesar das diferenças metodológicas (tempo de reação e estequiometria). A ordem de disponibilidade nos sedimentos das regiões adjacentes à Foz do Rio Paraíba do Sul, foram: Mn > V > Cr > Pb > Zn > Ni > Fe > Cu > Ba > Al. O Mn foi o metal que apresentou maiores percentuais na fração biodisponível alcançando 98 e 95 %, no período seco e chuvoso respectivamente, demonstrando sua elevada mobilidade. Por outro lado, o Al apresentou baixos percentuais na fração biodisponível no período seco (17%) e no período chuvoso (10%) corroborando com seu comportamento conservativo (Tabela 14). Veguería e colaboradores (2002) estudaram sedimentos da plataforma continental da Bacia de Campos, com uma profundidade de 125m e distância de 250 a 3000m de Plataformas de extração de petróleo (PAMPO e PARGO). Neste estudo foram observadas percentuais de 60% para o Ni, 25% para o V e 2% para o Pb na fração biodisponível. Com exceção do Pb, o Ni e o V apresentaram uma média

dentro da faixa de variação apresentada no presente estudo. No entanto, deve-se levar em consideração que o extrator utilizado por Veguería et al.,2002 (HNO_3) foi diferente dos adotados no nosso estudo, e a profundidade também mais elevada. Além disso, grande parte dos resultados do Pb neste estudo que usamos para comparação foram não detectáveis ($<0,04\mu\text{g.g}^{-1}$).

Tabela 14 - Faixa de variação entre a razão de metais biodisponíveis e metais totais e a razão entre SEM e metal total nos sedimentos das regiões adjacentes à Foz do Rio Paraíba do Sul nos períodos seco e chuvoso

		Mn (%)	V (%)	Cr (%)	Pb (%)	Zn (%)	Ni (%)	Fe (%)	Cu (%)	Ba (%)	Al (%)
METAL BIODISPONÍVEL/ METAL TOTAL	Mín - Máx	2 - 98	9- 79	7 - 70	1 - 67	2 - 60	1 - 52	2 - 54	6 - 35	2 - 30	0,2 - 17
SEM / METAL TOTAL	Mín - Máx				4 - 55	1 - 53	1 - 60		3 - 29		

Através do dendrograma pode-se observar a formação de dois subgrupos englobando os diferentes períodos (Figura 11), o primeiro na faixa intermediária de profundidade (25-50m) e o segundo na faixa mais profunda ($>50\text{m}$). A faixa batimétrica com menor profundidade ($<25\text{m}$) não se agrupou, podendo ser justificado pela heterogeneidade do grupo como no caso da estação 4 que possui um alto teor de silte-argila ($\sim 98\%$ e 66% no período seco e chuvoso) e da estação 16 que apresenta teores elevados de carbonato ($\sim 98\%$). Além disso, deve-se enfatizar que essas estações 4 e 16 estão localizadas sob a influência direta da pluma do rio Paraíba do Sul.



Figura 11 - Dendrograma dos metais e composição química das três faixas batimétricas no período seco (PS) e chuvoso (PC).

De acordo com a análise de ANOSIM não foi observado diferenças entre os grupos devido à pequena distância que os separa. No entanto, através da análise de SIMPER pode-se inferir quais elementos estão influenciando a formação desses sub-grupos. No caso do grupo de 25-50m podemos destacar que a fração silte-argila e carbonato da estação 24 e o As da estação 25 são responsáveis por aproximadamente 50% para formação desse grupo. Por outro lado, o grupo >50m é influenciado pela estação 33 através do As, Ba, carbonato e fração silte-argila que correspondem a 57% dessa influência. Em adição, o teste mostra que o carbonato e a fração silte-argila são responsáveis pela dissimilaridade dessas duas faixas batimétricas.

Conclusão

As concentrações na Foz do rio Paraíba do Sul estiveram abaixo do folhelho médio e acima de alguns valores de referência para a Bacia de Campos (Rezende et al., 2002; Pozebon et al., 2005), sendo estas concentrações controladas pelo teor da fração fina (Silte+Argila). Cromo, Ni e As apresentaram o limite superior do intervalo de concentração acima dos níveis que não causam qualquer efeito biológico (TEL), mas todos os elementos analisados, incluindo os 3 citados anteriormente, estão abaixo dos valores de referência onde os organismos não estão sujeitos a efeitos tóxicos (PEL). Contudo, esta região apresenta maiores valores da razão SEM/metais totais para Cu (3 a 29%), Ni (1 a 60%), Pb (4 a 55%) e Zn (1 a 53%), quando comparados com os valores de referência para a Bacia de Campos. Este dado, reforçado pela razão AVS/SEM, demonstra que o sulfeto desempenha um papel discreto como suporte geoquímico nos ciclos biogeoquímicos dos elementos estudados.

As razões de metais biodisponíveis/ metais totais inferem na relativa importância da matriz carbonática e outras associações de caráter fraco no sedimento da Foz do rio Paraíba do Sul na imobilização de alguns metais como Mn (98%), V (79%), Cr (70%), Zn (60%), Ni (52%) e Fe (54%). E indicam que esses metais podem vir a ser disponibilizados e incorporados ao longo do trato digestivo dos organismos que tendem a ter pH ácido.

O agrupamento entre as faixas estudadas mostram que a região abaixo da isóbata de 25m se diferencia das demais, mostrando ainda uma forte influência do aporte continental e também da água subterrânea oriunda do cordão de lagoas que ocorre entre o Farol de São Tomé e o rio Itabapoana. Estes resultados também estão de acordo com a literatura internacional que explana sobre a retenção de material de origem continental nas regiões de deltas e plataforma continental.

Referências

- Bro-Rasmussen, F. (1996) Contamination by persistent chemical in food chain and human health. *The Science of total environment*. V.188, p.S45-60.
- Buckman, A. H.; Wong, C. S., Chow, E. A., Brown, S. B., Solomon, K. R. & Fisk, A. T. (2006). Biotransformation of polychlorinated biphenyls (PCBs) and bioformation of hydroxylated PCBs in fish. *Aquatic Toxicology* 78 (2006) 176–185.
- Buchman, M.F., 2008. NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34 pages.
- Fairbrother, A.; Wenstel, R.; Sappington, K.; Wood, W. (2007) Framework for Metals Risk Assessment, *Ecotox. and Environ. Safety* 68, 145-227
- Förstner, U. E. E Wittman, G. T. W. 1983 Metal Pollution in the Aquatic Environmental. 2. ed. Berlin, *Spriger-Verlag*, 486p. JESUS, C.C.; STIGTER H.C. ;. RICHTER; T.O ; BÔER, W. ;
- Leventhal, J. e Taylor, C. 1990. Comparison of methods to determine degree of pyritization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 : 2621–2625.
- Marinoni, L., Setti, M., Gauthier-Lafaye, F. 2000. Surface carbonate and landderived clastic marine sediments from souther Chile: mineralogical and geochemical investigation. *Journal of South American Earth Sciences*, 13: 775-784.
- Mil-Homens, M. ; Oliveira, A. ; Rocha F.2010.Trace metal enrichments in Portuguese submarine canyons and open slope: Anthropogenic impact and links to sedimentary dynamics. *Marine Geology* 271: 72–83
- Mora, S.; Sheikholeslami, M.R.; Wyse, E.; Azemard S.; Cassi, R. 2004. An assessment of metal contamination in coastal sediments of the Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*. 48 (1-2), p. 61-77
- Penteado, J.C.P.; Vaz, J.M. (2001) O legado das bifenilas policloradas (PCB). *Química Nova*. São Paulo: v.24, n.3, mai/jun.
- Pozebon, D.; Lima, E. C.; Maia, S. M. & Fachel, J. M. G. .2005. Heavy metals contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling. *Fuel*. 84: 53-61.
-

-
- Rezende, C.E., Lacerda, L.D., Ovalle, A.R.C., Souza, C.M.M., Gobo, A.A.R., Santos, D.O. 2002. The Effect of an Oil Drilling Operation on the Metal Concentrations in Offshore Bottom Sediments of the Campos Basin Oil Field, SE Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. 44: 680-684.
- Santschi, P. H.; Presley, B. J.; Wade, T. L.; Garcia-Romero, B. and Baskaran, M. (2001). Historical contamination of PAH, PCBs, DDTs and Heavy metals in Mississippi River Delta, Galvestone Bay and Tampa Bay sediment cores. *Marine Environmental Research* (52): 51-79.
- Tam, N. F. Y. and Yao, M. W. Y. (2002). Concentration of PCBs in Coastal Mangrove sediments of Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin* 44: 642-651.
- Veguería, S. F.J.; Godoy, J. M.; Miekeley, N. (2002) Environmental Impact in Sediments and Seawater due to Discharges of Ba, ^{226}Ra , ^{228}Ra , V, Ni and Pb by Produced Water from the Bacia de Campos Oil Field Offshore Platforms. *Environmental Forensics*. 3, 115-123.
-

V. DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS EM SEDIMENTOS NA REGIÃO DE INFLUÊNCIA DA FOZ DO PARAÍBA DO SUL

Resumo

Avalia-se a origem e a distribuição espacial e sazonal dos hidrocarbonetos em sedimentos da região sob influência da foz do rio Paraíba do Sul. Para tal, foram determinados n-alcenos, MCNR, alifáticos totais, TPH (hidrocarbonetos totais de petróleo), por CG/DIC, hopanos e esteranos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (16HPAs e as 5 séries alquiladas), por CG/EM, e carbono negro (oxidação e combustão) em amostras de sedimentos superficiais coletadas em 33 estações, em período chuvoso e seco. Os sedimentos, em grande parte compostos de areia e carbonatos, apresentam baixa capacidade de retenção de compostos orgânicos. Nota-se que as concentrações medianas de HPAs e alifáticos referentes a cada faciologia crescem com o decréscimo do tamanho dos grãos. Concentração de alifáticos foi mais elevada em apenas duas estações. De acordo com o teste de Kruskal-Wallis, houve diferenças significativas entre o período chuvoso e seco. A aplicação das razões diagnósticas indicou origem pirogênica ou de mistura de fontes para os HPAs. Em apenas três estações há indicativo de fonte petrogênica no período seco. O carbono negro não pode ser quantificado na maioria das amostras da foz em função das baixas concentrações do COT. Apenas em duas amostras detectou-se hopanos maduros que indicam presença de óleo. De acordo com critérios de qualidade ambiental internacionais, a região é caracterizada como não contaminada por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Abstract

The origin and as well as the geographical and seasonal variation of hydrocarbons in sediments of the inner platform under influence of the Paraíba River were investigated. For this, in surface sediments samples from 33 stations the following determinations were carried out: n-alkanes, UCM, TPH, resolved peaks, hopanes and steranes, the 16 USEPA PAHs and the five series of alkylated PAHs, and black carbon. Sediments which are mainly composed of carbonates and sands show low concentration of all analytes. A trend between grain size and hydrocarbons is observed although there is not such correlation with the organic carbon content. Aliphatic concentrations were more elevated only in two stations and there are significant

differences between dry and wet season also for PAHs. This may be due to the influence of the river flow that peaks in the wet season. The use of diagnostic ratios indicates predominance of inputs from pyrolytic sources for PAHs while petrogenic material seems to occur in only three stations. Only in two samples mature hopanes were detected. The studied region according to the international quality criteria for sediments can be considered uncontaminated by PAHs.

Introdução

Hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos são componentes da matéria orgânica de origem natural, sendo ainda provenientes de fontes antropogênicas, tais como as relacionadas ao petróleo e seus derivados e à combustão de biomassa. Alguns hidrocarbonetos são utilizados como marcadores moleculares, uma vez que a sua estrutura e/ou estereoquímica provê evidências sobre a origem do grupo de substâncias e as modificações biológicas e diagenéticas ocorridas (Summons, 1993).

A fração alifática é composta pelos seguintes marcadores moleculares de origem: n-alcenos, a Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR), que constitui um complexo de substâncias que não podem ser separadas pelas técnicas cromatográficas e os hopanos e esteranos, derivados de biolipídeos. A soma de todas as áreas de picos que emergem no cromatograma da fração alifática é denominada picos resolvidos (PR).

Na fração aromática, encontram-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), dos quais fazem parte 16 compostos parentais formados por 2 a 6 anéis benzênicos condensados (16HPAs), classificados como “Poluentes Prioritários” pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 1985). Entre outras substâncias, encontram-se também HPAs com ramificações de grupamentos alquila, dentre os quais as cinco séries alquiladas (naftalenos, fluorenos, fenantrenos, dibenzotiofenos e crisenos) são marcadores utilizados na forense ambiental do petróleo (Wang et al, 1999). Os HPAs de 5-6 anéis são, principalmente, derivados da combustão incompleta da matéria orgânica e, portanto, são bons indicadores destas fontes, sejam os materiais orgânicos recentes ou fósseis (Dachs et al., 1999; Bouloubassi et al., 2006).

Com frequência, os hidrocarbonetos presentes no ambiente marinho constituem uma mistura complexa de substâncias originadas de diversos processos, tais como a biossíntese, a queima de biomassa, a diagênese precoce de precursores biogênicos, erosão de sedimentos terrestre, exsudação a partir do assoalho oceânico e atividades antropogênicas (NRC, 2003). Quando há exsudação natural de óleo, os hidrocarbône-

tos assim introduzidos continuamente ao longo do tempo não são considerados uma ameaça à saúde ambiental (GESAMP, 1993).

Os hopanos e esteranos são compostos derivados de hopanopolióis e esteróis, respectivamente. Os hopanopolióis estão presentes na membrana celular de bactérias, enquanto os esteróis derivam de eucariontes. Em sedimentos recentes estas séries de compostos se apresentam com a configuração estereoquímica $\beta\beta$ (refere-se à posição espacial de átomos de hidrogênio na molécula) e R (refere-se ao arranjo de átomos em centros quirais na cadeia hidrocarbônica). Durante o processo de diagênese e maturação da matéria orgânica, que leva à formação de petróleo, há reações envolvendo isomerizações e formação de isômeros α e S, resultando em hopanos e esteranos $\alpha\beta$ e S/R. Hopanos e esteranos maduros, com tais estereoquímicas só ocorrem no petróleo, portanto sua presença em sedimentos recentes caracteriza ocorrência de óleo, enquanto a composição relativa dos compostos caracteriza a procedência do óleo (de Leeuw e Largeau, 1993).

Vários processos físico-químicos e biológicos estão associados à mistura das águas do rio e do mar na região do estuário. As propriedades de um elemento ou composto presente na água estuarina são controladas pela força iônica, pH, composição química, floculação, remoção por organismos e adsorção/desorção dos constituintes. Todos esses fatores podem influenciar no fluxo dos compostos para o mar (Lee et al., 2005).

Em áreas costeiras as fontes mais comuns de hidrocarbonetos são o escoamento urbano, as atividades industriais, a navegação, os derrames, produção, transporte e uso de óleos e as emissões atmosféricas de produtos de combustão incompleta, a partir de fontes móveis e fixas (incluindo biomassa). Dentre as atividades antrópicas, a exploração *offshore* e o transporte do óleo constituem os principais mecanismos de introdução de hidrocarbonetos em áreas oceânicas. (GESAMP, 1993; Bouloubassi et al., 2001; Readman et al., 2002; NRC, 2003).

A baixa solubilidade de hidrocarbonetos em água favorece a sorção sobre o material em suspensão e a subsequente remoção aos sedimentos de fundo por meio de floculação e precipitação de sólidos (Lipiatou et al, 1997; Dachs et al., 1999). A sorção dos HPAs, por exemplo, em sólidos em suspensão e sedimentos é um processo determinante de seu destino, transporte e de risco ecotoxicológico no ambiente marinho (Schwarzenbach et al, 2003). Uma vez nos sedimentos, o destino dos compostos depende de mecanismos de ressuspensão, degradação e reciclagem bêntica. Embora

esses processos alterem o registro histórico, existem indicativos do acréscimo do fluxo de hidrocarbonetos aos sedimentos marinhos em decorrência da industrialização, desenvolvimento urbano e consumo de combustíveis fósseis (Wakeham, 1996).

Na última década, um novo conceito de sorção de compostos apolares evoluiu, o qual prevê que a concentração sedimentar destes compostos resulta não só da sorção em carbono orgânico amorfo, mas, com frequência, é determinada pela sorção extensiva em geosorbentes carbonáceos (Pignatello e Xing, 1996; Accardi-Dey e Gschwend, 2002, Cornelissen et al, 2005). As partículas de carbono negro (BC), resíduos altamente condensados produzidos na combustão incompleta são consideradas formas especialmente importantes de geosorbentes. Sanchez-Garcia et al. (2010) foram os primeiros a apresentar resultados da relação entre HPAs pirogênicos e BC para um grande número de amostras de plataforma continental (Suécia) e demonstram correlações muito significativas entre estas variáveis.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a distribuição espacial e sazonal assim como a origem dos hidrocarbonetos na região sob influência da foz do rio Paraíba do Sul.

No presente estudo foram determinados n-alcanos, picos resolvidos (PR), MCNR, alifáticos totais, TPH (hidrocarbonetos totais de petróleo), hopanos e esteranos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (16HPAs e as 5 séries alquiladas) e carbono negro em amostras de sedimentos superficiais coletadas em 33 estações, em período chuvoso e seco.

Metodologia

Foram coletadas 33 amostras de sedimentos em triplicata em dois períodos: chuvoso e seco. As amostras após a coleta foram congeladas e uma vez no laboratório, foram liofilizadas, maceradas e homogeneizadas.

Foram realizadas as seguintes determinações analíticas: alifáticos totais (n-alcanos, mistura complexa não resolvida e picos resolvidos) por CG/DIC, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (38 compostos) por CG/EM, hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) por CG/DIC, hopanos e esteranos (40 compostos) por CG/EM, e carbono negro (oxidação térmica e combustão).

As triplicatas do período seco foram analisadas individualmente, enquanto as coletadas no período chuvoso foram transformadas em amostras compostas antes das determinações.

A metodologia detalhada de amostragem, tratamento das amostras e análise está descrita no Capítulo I.

A avaliação dos resultados incluiu gráficos e mapas de representação da variabilidade espaço-temporal, testes estatísticos de Kruskal-Wallis e Análise Fatorial, esta aplicada após normalização dos dados.

Resultados e Discussão

Os sedimentos da foz, em grande parte compostos de areia e carbonatos, apresentam baixa capacidade de retenção de compostos orgânicos, cuja tendência é a associação preferencial à fração orgânica do sedimento. Embora não se tenha encontrado correlação significativa dos HPAs e hidrocarbonetos alifáticos com o teor de carbono orgânico total (COT), a Figura 1 mostra que a faciologia é um dos fatores determinantes da retenção destes compostos nos sedimentos. Nota-se que as concentrações medianas de HPAs referentes a cada faciologia crescem com o decréscimo do tamanho dos grãos. Feição semelhante é observada para os alifáticos. De acordo com o teste de Kruskal-Wallis há diferença para os resultados de HPA quando se classifica o sedimento de acordo com a granulometria. A ausência de correlação significativa com o COT pode ser explicada ao se levar em conta que há apenas uma fração do carbono orgânico total que é ativa para sorção dos HPAs e que tais compostos, quando originados de combustão incompleta, são emitidos inseridos em partículas micrométricas de carbono negro.

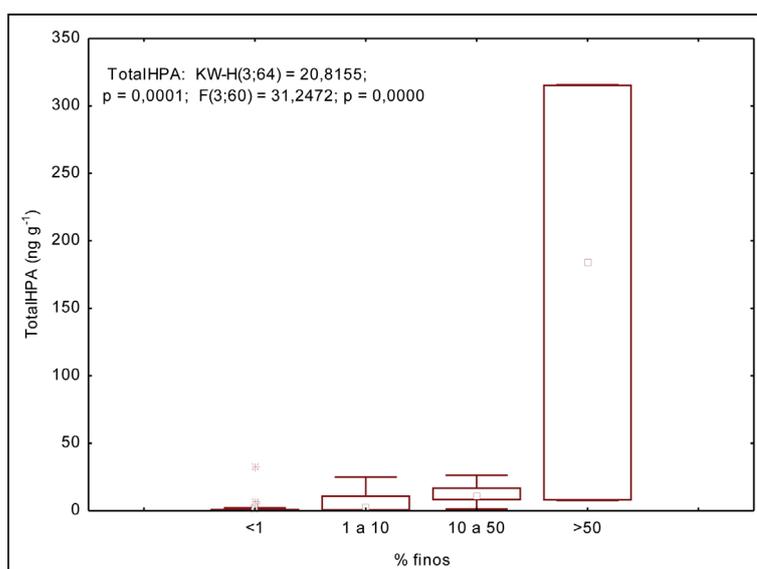


Figura 1- Influência da faciologia sedimentar sobre as medianas do Total de HPAs.

A Tabela 1 mostra um resumo dos dados em termos de mediana, máximos e mínimos para os dois períodos de coleta nas seguintes faixas batimétricas: menor que 25m, entre 26 e 50m e maior que 50m.

Tabela 1 - Valores de mediana, mínimo e máximo para cada isóbata das amostras coletadas no período Chuvoso e no período Seco. Legendada: 16HPA = somatório dos 16 HPAs prioritários expressos em $ng\ g^{-1}$; SHPA = somatório dos 38 HPA expressos em $ng\ g^{-1}$; Σ HOPs + TRICs + STERs = somatório dos hopanos e esteranos expressos em $ng\ g^{-1}$; C30_Hop = $17\alpha(H), 21\beta(H), 21\beta(H)C30$ hopano expressos em $ng\ g^{-1}$; C32_Hop = somatório do $17\alpha, 21\beta(H)-29$ bishomohopano $22R + 17\alpha, 21\beta(H)-29$ bishomohopano $22S$ expressos em $ng\ g^{-1}$; Total n-alcanos = somatório dos n-alcanos individuais ($n-C_{12}$ a $n-C_{40}$) expressos em $\mu g\ g^{-1}$; PR = Hidrocarbonetos resolvidos expressos em $\mu g\ g^{-1}$; MCNR = mistura complexa não resolvida expressos em $\mu g\ g^{-1}$; Total n-alcanos (incl. Pri e Fit) = somatório dos n-alcanos individuais ($n-C_{12}$ a $n-C_{40}$) incluindo pristano e fitano expressos em $\mu g\ g^{-1}$; Total Alifáticos = somatório dos hidrocarbonetos alifáticos expressos em $\mu g\ g^{-1}$; TPH = total de hidrocarbonetos de petróleo expressos em $\mu g\ g^{-1}$. LQ = limite de quantificação médio = $0,007\ \mu g\ g^{-1}$.

Parâmetro	Isóbata		Chuvoso		Seco	
	< 25 m	> 50 m	< 25 m	> 50 m	< 25 m	> 50 m
16 HPA	0,34 (< 0,26 - 123,5)	0,32 (< 0,26 - 11)	0,93 (< 0,26 - 222,9)	0,36 (< 0,26 - 8,4)	1,13 (0,6 - 29,7)	3,28 (2,42 - 5,69)
SHPA	0,64 (< 0,26 - 184,3)	0,34 (< 0,26 - 16,6)	1,96 (< 0,26 - 315,7)	0,96 (< 0,26 - 12,4)	1,14 (0,72 - 33,9)	4,27 (2,95 - 12,94)
Σ HOPs + TRICs + STERs	< 0,53 (< 0,53 - 21,5)	< 0,53 (< 0,53 - 16,4)	< 0,53 (< 0,53 - 176,9)	< 0,53 (< 0,53 - 32)	0,6 (< 0,53 - 11,2)	9,78 (5,5 - 24,1)
C30_Hop	< 0,53 (< 0,53 - 28,1)	< 0,53 (< 0,53 - 2,75)	< 0,53 (< 0,53 - 23,7)	< 0,53 (< 0,53 - 5,22)	< 0,53 (< 0,53 - 1,3)	1,3 (0,6 - 2,4)
C32_HOP	< 0,53 (< 0,53 - 14,2)	< 0,53 (< 0,53 - 0,66)	< 0,53 (< 0,53 - 11,0)	< 0,53 (< 0,53 - 1,37)	< 0,53 (< 0,53 - 0,72)	0,67 (0,55 - 1,62)
PR	0,11 (< 1q - 1,43)	< 0,007 (< 0,007 - 0,85)	0,97 (0,14 - 7,59)	0,06 (< LQ - 0,16)	0,84 (0,24 - 6,95)	0,53 (0,42 - 0,82)
(MCNR)	0,38 (0,02 - 1,23)	0,27 (< 0,007 - 1,45)	< 0,007 (< 0,007 - 11,05)	0,37 (0,21 - 0,48)	< 0,007 (< 0,007 - 0,52)	< 0,007
Total Alcanos (incl. Pri e Fit)	0,01 (< 0,007 - 1,04)	< 0,007 (< 0,007 - 0,12)	0,69 (0,02 - 6,63)	< 0,007 (< 0,007 - 0,02)	0,25 (< 0,007 - 10)	0,15 (0,02 - 0,63)
Total Alifáticos	0,54 (0,02 - 2,14)	0,34 (0,02 - 1,72)	1,10 (0,14 - 16,9)	0,42 (0,31 - 0,58)	0,87 (0,24 - 6,95)	0,53 (0,42 - 0,82)
TPH	2,03 (0,80 - 3,29)	1,45 (1,06 - 2,96)	3,32 (< 0,6 - 32,6)	1,22 (0,74 - 1,39)	2,93 (0,97 - 8,26)	3,15 (2,42 - 7,18)

Na Figura 2 são mostrados histogramas de distribuição de n-alcenos em duas amostras do período seco: a FOZ04, que mostrou as mais elevadas concentrações de HPAs, como se verá a seguir, e a FOZ09 que apresentou a maior concentração de n-alcenos dentre todas as amostras de foz. A FOZ04 apresentou a MCNR mais elevada, mas a razão MCNR/PR é inferior a 4, o que poderia indicar presença de óleo de origem recente, e na FOZ09 a MCNR não foi detectada. O histograma exemplifica a complexidade de avaliação de origem de hidrocarbonetos, pois a amostra FOZ09 apresenta uma série homóloga na faixa de alto peso molecular, que é característica da presença de óleo, provavelmente recente, visto a não detecção de MCNR. A presença de MCNR na amostra FOZ04 indica a presença de óleo em algum estado de degradação, porém o histograma de n-alcenos é característico da presença de hidrocarbonetos alifáticos provenientes de plantas superiores, com predominância de compostos ímpares de alto peso molecular (n-C27 a n-C31).

De acordo com o teste de Kruskal-Wallis houve diferenças significativas entre o período chuvoso e seco para os alifáticos totais.

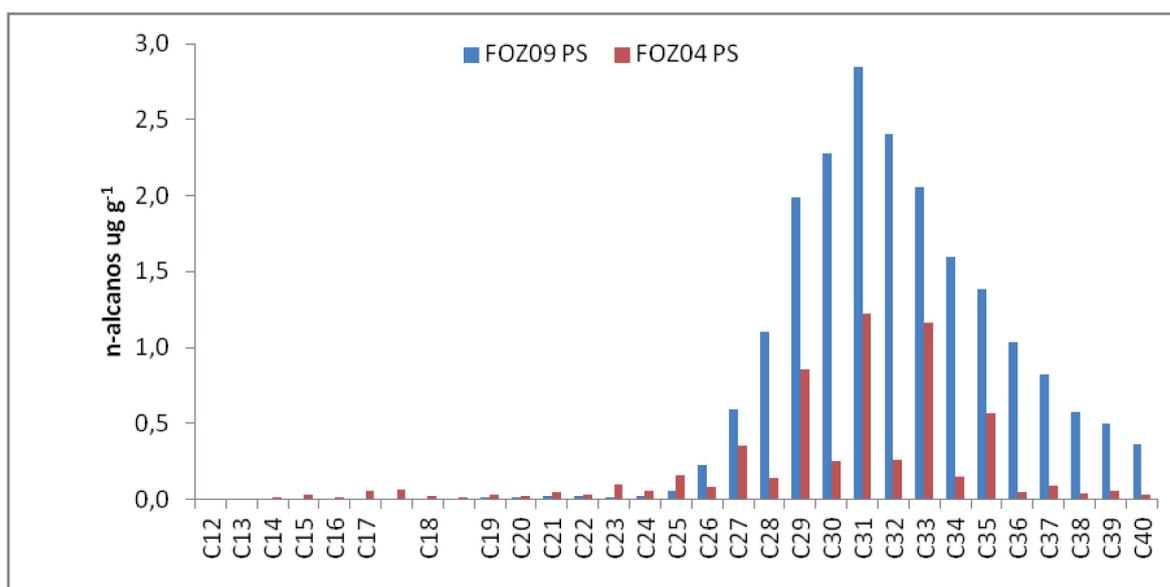


Figura 2 - Histograma de concentração de n-alcenos para as amostras FOZ04 e FOZ09

As Figuras 3 e 4 mostram mapas de distribuição espacial da concentração dos 16HPAs e dos Total de HPAs. Há diferenças significativas entre o período chuvoso e seco para o Total de HPAs e para os 16HPAs (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$). As respectivas medianas para o período chuvoso são inferiores àquelas do período seco. Nota-se que no período seco (mediana Total de HPAs = $1,96 \text{ ng g}^{-1}$) a concentração máxima ocorre na estação FOZ04 (Total de HPAs = $315,76 \text{ ng g}^{-1}$), possivelmente um indicativo de que se trata de um sítio deposicional. No entanto, há uma redução dessa concentração, em

mais de uma ordem de grandeza, do período seco para o período chuvoso e a concentração máxima passa a ocorrer em FOZ08, possivelmente em função de escoamento continental na área próxima a Cabo Frio. A diferença na concentração de HPAs na estação FOZ04 entre os períodos seco e chuvoso pode ter ocorrido em função da ação dispersora de uma vazão mais elevada do rio no período de chuvas. Ainda, durante o período seco ocorrem as queimadas nos campos de plantação da cana de açúcar, por exemplo, o que contribui para incremento do aporte de HPAs. As concentrações de HPAs parentais estão muito abaixo dos limites TEL (threshold effect level) propostos por Buchman (2008), como pode ser observado na Tabela 2.

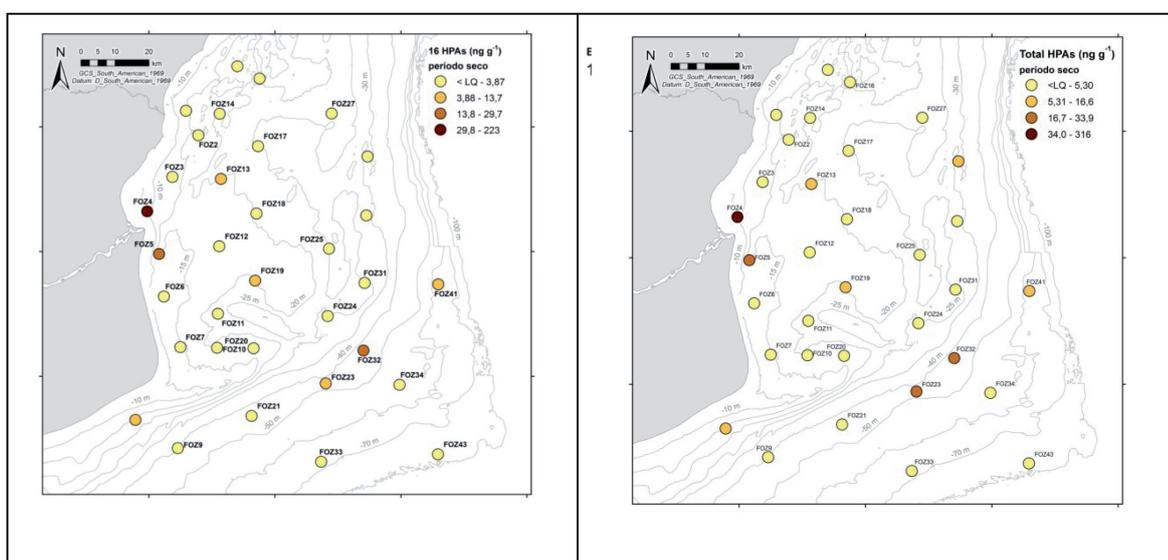


Figura 3 - Distribuição espacial dos 16HPAs e Total de HPAs em sedimentos da campanha de período seco.

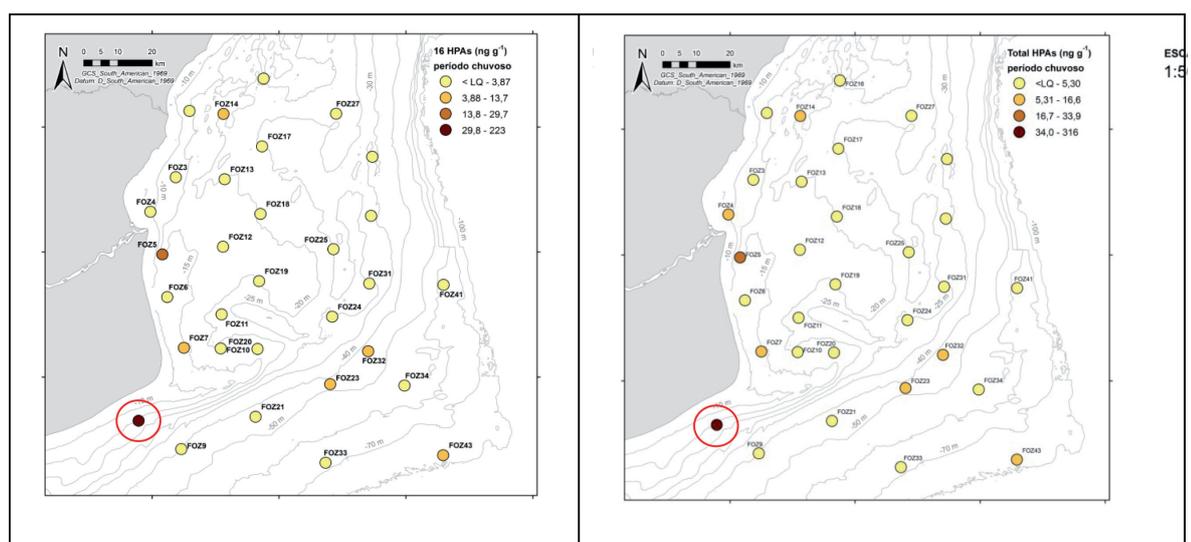


Figura 4 - Distribuição espacial dos 16HPAs e Total de HPAs em sedimentos da campanha do período chuvoso. ○ – FOZ08

A Figura 5 mostra gráficos cruzados de razões diagnósticas calculadas a partir de compostos individuais que se mostraram acima do LD.

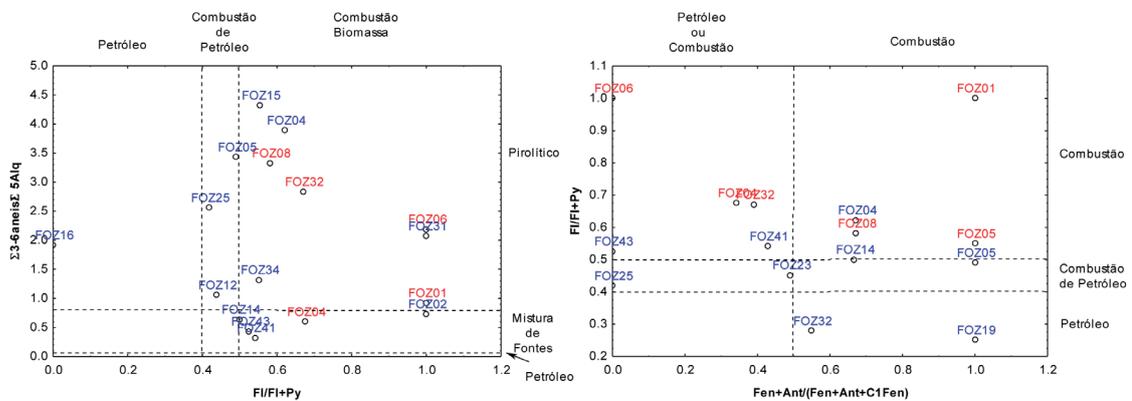


Figura 5 - Gráfico cruzado das razões diagnósticas de origem de HPAs; período seco (azul), período chuvoso (vermelho).

A designação de fonte através das razões diagnósticas, conforme já verificado em outros ambientes sujeitos a clima tropical (Wagener et al., 2010) pode ser incerta, em virtude da degradação diferencial dos compostos. Pelos gráficos acima se verifica que grande parte das amostras apresenta HPAs de origem de combustão seja de biomassa ou de fósseis. O exemplo da estação FOZ04 é interessante, já que no período seco a indicação dada por todas as razões é de origem pirogênica, enquanto no período chuvoso há indicativo de mistura de fonte (petrogênica e pirogênica). Esta indicação confirma o aporte de material originado de queima no período em que ocorre a colheita da cana na região do norte fluminense. Através destes gráficos, em apenas três estações há indicativo de fonte petrogênica (FOZ16, FOZ19 e FOZ32 no período seco). A Figura 6 mostra a tipologia dos HPAs nas amostras FOZ08, período chuvoso, FOZ04, período seco, que apresentaram as maiores concentrações de HPAs. Em ambos os casos há predomínio de HPAs de alta massa molecular que caracterizam fontes pirogênicas.

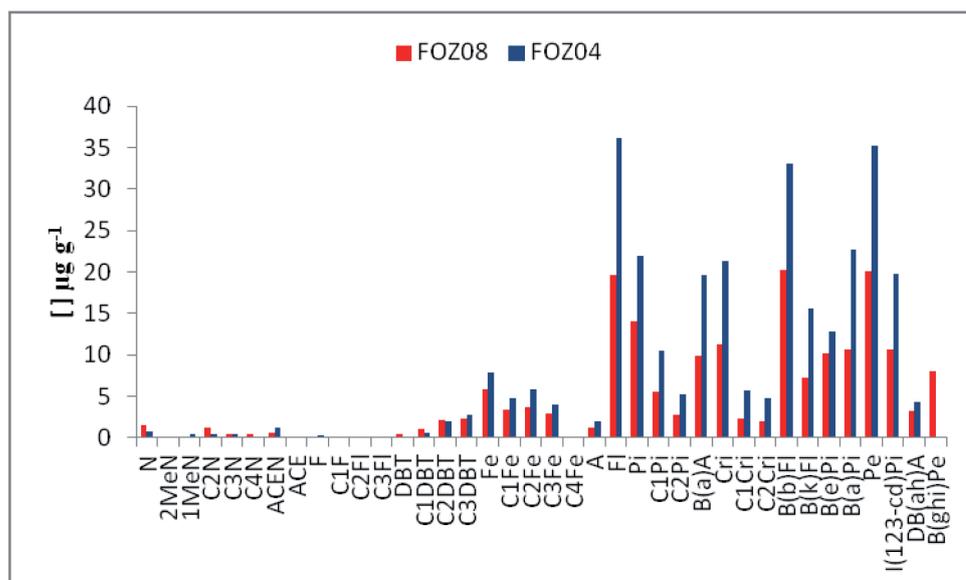


Figura 6 - Tipologia dos HPAs nas amostras FOZ08, período chuvoso e FOZ04 período seco.

Verifica-se na Figura 7 que a maioria das amostras apresenta a razão 16HPAs/ Total de HPAs superior a 50%, o que é um indicativo adicional de fonte pirogênica para estes compostos. Exceções são FOZ04, FOZ06 e FOZ41 no período chuvoso, FOZ03 e FOZ29 no período seco, que apresentam razões substancialmente inferiores a 50%, o que demonstra predominância das séries alquiladas e provável presença de resíduo de óleo.

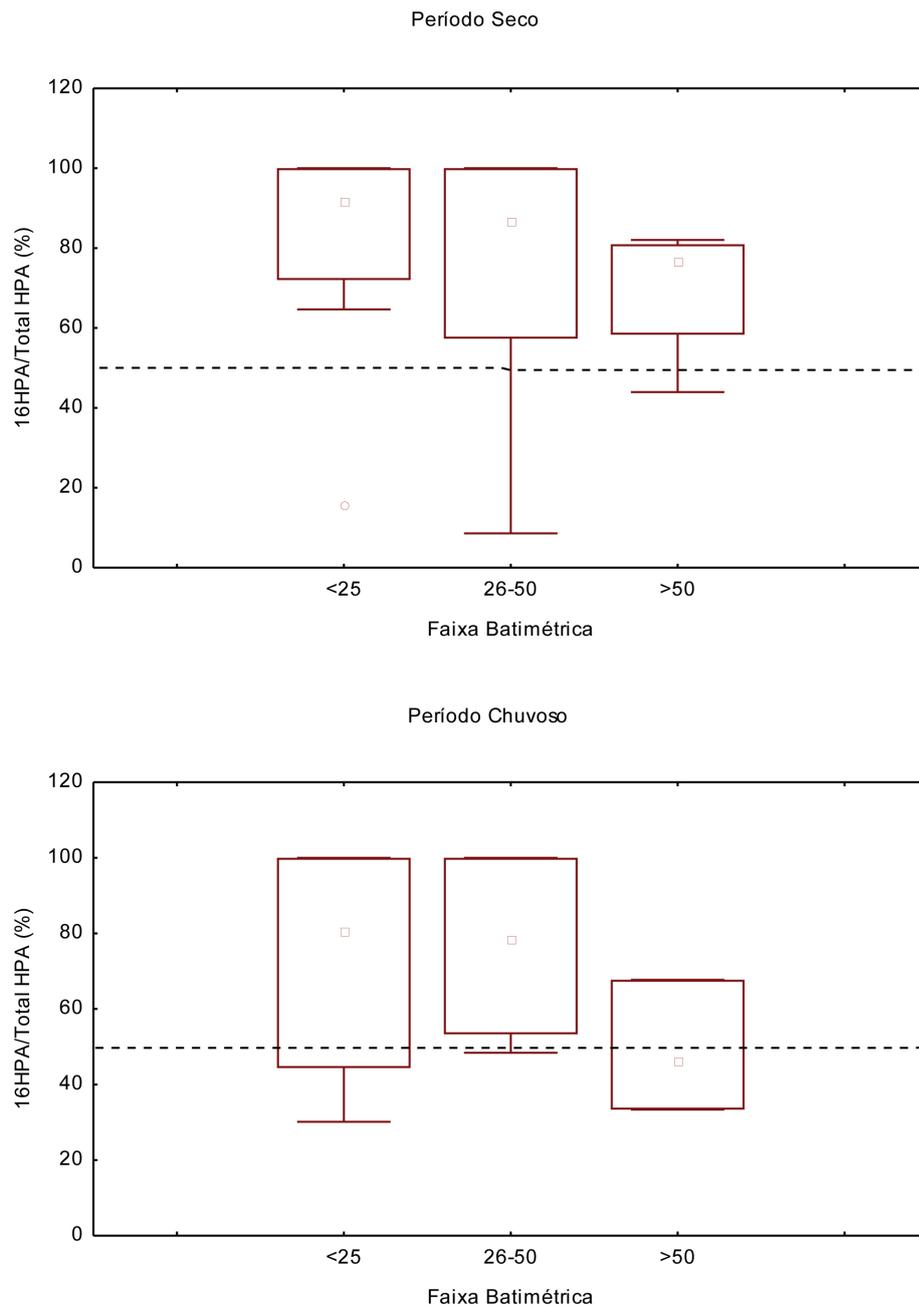


Figura 7 - Razão 16HPAs/Total de HPAs (%) em sedimentos da Foz do Paraíba do Sul.

A Figura 8 apresenta o gráfico de concentração de Total de HPAs e COT. As duas amostras que apresentaram as maiores concentrações de Total de HPAs mostraram os teores mais elevados de COT, porém amostras com concentrações de HPAs próximas ao limite de quantificação apresentaram as maiores concentrações de COT. Como não foi observada uma tendência comum de distribuição das duas variáveis, conforme mostra o gráfico da Figura 7, optou-se por não normalizar os dados de HPA em relação ao COT.

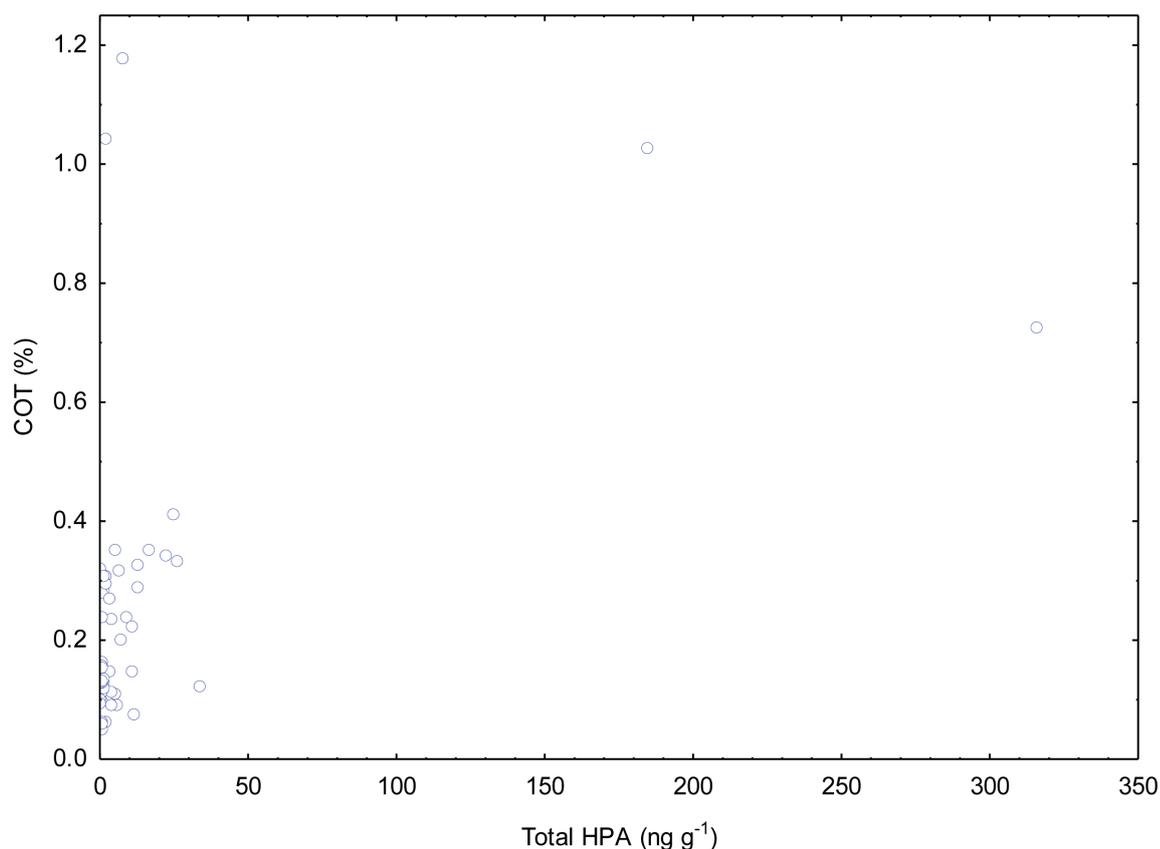


Figura 8 - Gráfico de correlação do Total de HPAs (em ng g^{-1}) versus COT (em %).

Foi realizada uma análise fatorial varimax rotacionada usando-se um grupo das variáveis observadas (Total de HPAs, TPH, COT e C_{30} Hopano(maturo), Alifáticos Totais) após normalização dos dados. Obtiveram-se três fatores caracterizados por *eigenvalues* superiores a 1,0. No fator 1 (39,9% da variância) estão o Total de HPAs, altamente correlacionados, e o TPH e o COT negativamente correlacionados; no fator 2 (19,1% da variância) apenas o C_{30} Hopano apresenta uma alta correlação negativa; e no fator 3 (17,8% da variância total) agrupam-se a porcentagem de finos, com correlação positiva, e os alifáticos totais, com correlação negativa. As Figuras 9 e 10 apresentam a distribuição das amostras, para as duas coletas, nos fatores obtidos. O resultado mostra que nas estações com maiores concentrações de HPAs, há menores teores de COT e TPH. É necessário salientar que a contribuição dos HPAs para o TPH é pequena frente à de outros grupos de compostos, como os alifáticos, que aparecem em concentrações que superam aquelas dos HPAs em quase três ordens de grandeza. Também, na ausência de um derrame, a contribuição de componentes orgânicos de origem natural para o TPH é acentuada. Na Figura 8

observam-se maiores concentrações de HPAs nas amostras coletadas no período seco. Em relação ao fator 2, a amostra FOZ34 do período chuvoso se destacou pelo mais alto conteúdo do C_{30} Hopano maturo; esta, assim como as demais amostras que aparecem no gráfico na faixa de escores negativos do fator 2, apresenta indicativo de contaminação por resíduos de óleo. A ausência da série completa dos marcadores neste grupo de amostras decorre do estágio de degradação dos resíduos oleosos presentes, uma vez que o C_{30} Hopano é o composto mais persistente da série estudada, sendo por isso utilizado em estudos de avaliação de degradação relativa e grau de intemperismo de óleos derramados. Na Figura 9 fica evidente que os alifáticos totais predominam principalmente nas amostras coletadas no período seco. Assim, a análise fatorial confirma as diferenças evidenciadas pelo teste de Kruskal-Wallis.

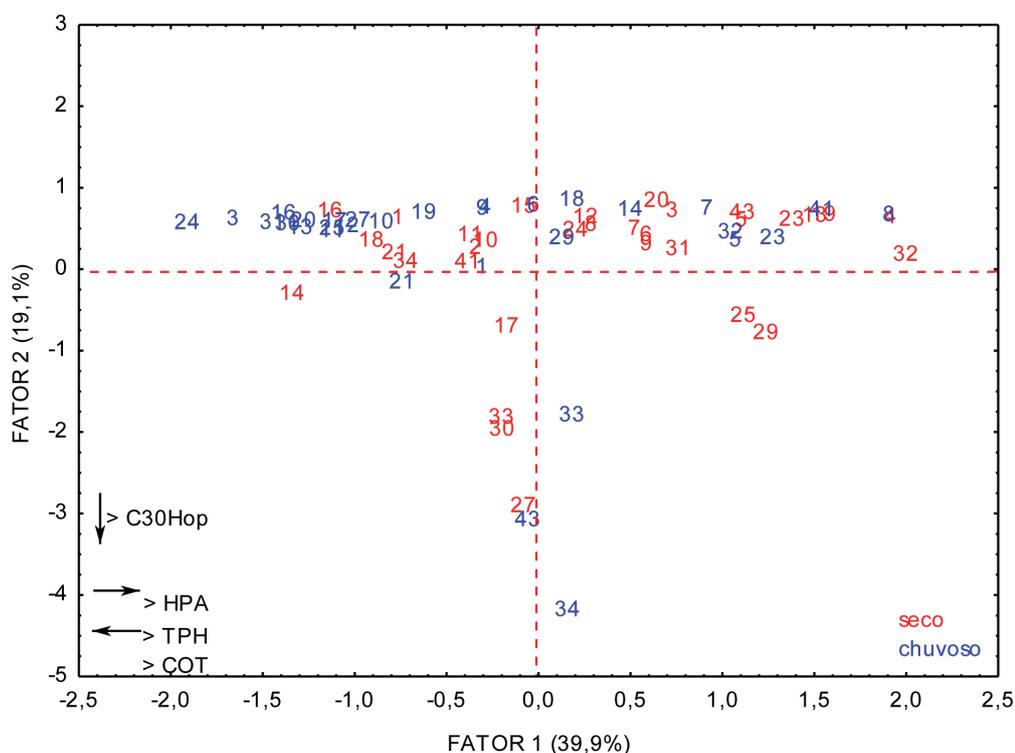


Figura 9 - Análise Fatorial do conjunto de dados para Total de HPAs, TPH, COT e C_{30} Hopano.

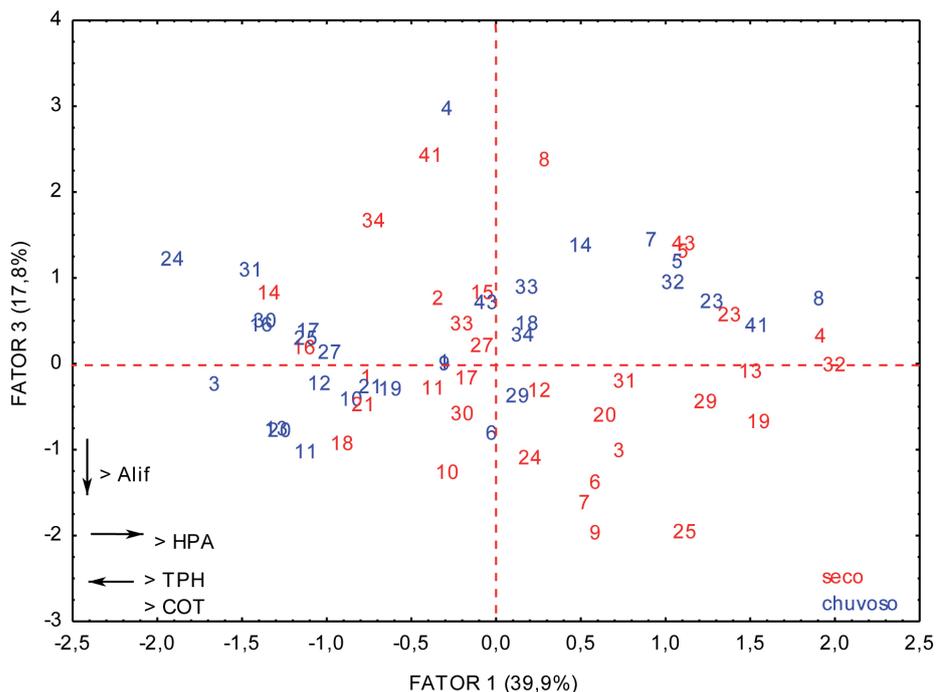


Figura 10 - Análise Fatorial do conjunto de dados para Total de HPAs, TPH, COT e Alifáticos Totais.

O BC não pode ser quantificado na maioria das amostras da foz em função das baixas concentrações de COT, o que eleva a incerteza da determinação pelo método da combustão. Também não foi observada a série completa dos marcadores hopanos e esteranos, merecendo destaque apenas as amostras FOZ04 PS (176,87 ng g⁻¹) e a FOZ08 PC (214, 74 ng g⁻¹), nas quais a presença da série de marcadores maturados indica a ocorrência de óleo nas amostras, como pode ser observado nas Figuras 11 e 12. Esta duas amostras foram as que apresentaram concentrações mais elevadas de HPAs.

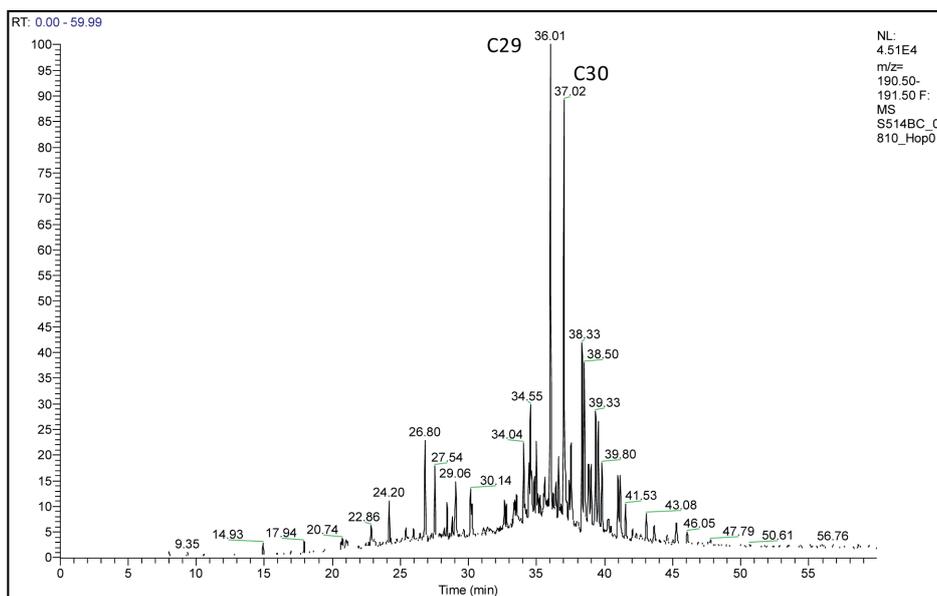


Figura 11 - Perfil dos marcadores moleculares (hopanos) na amostra FOZ04, coletada no período seco.

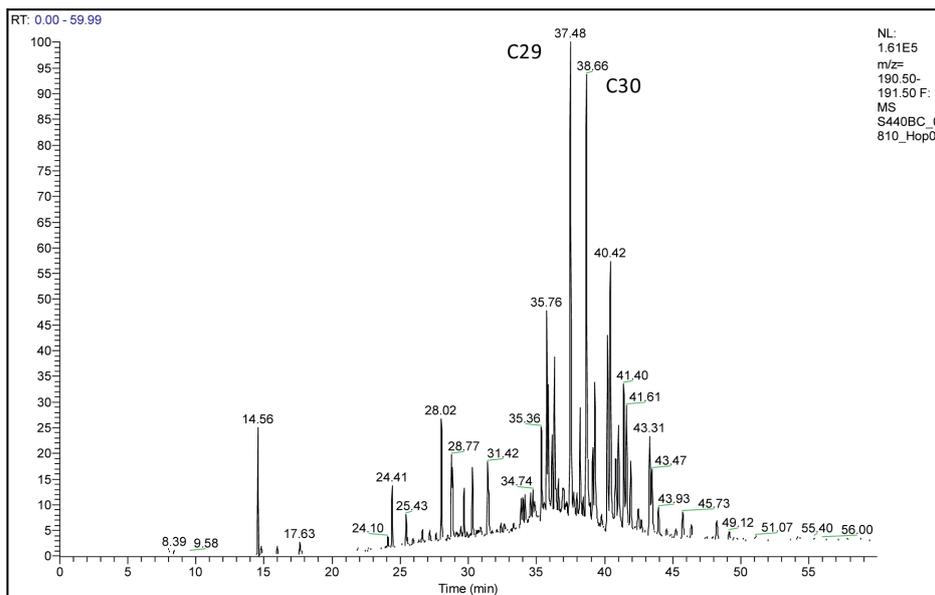


Figura 12 - Perfil dos marcadores moleculares (hopanos) na amostra FOZ08, coletada no período chuvoso.

De acordo com critérios internacionais de qualidade ambiental, a concentração dos 16 HPAs prioritários (USEPA) pode causar efeitos toxicológicos à biota quando ultrapassa 4.022 ng g^{-1} (Buchman, 2008) ou 7.071 ng g^{-1} (www.ccme.ca/assets/pdf/e1_06.pdf). As concentrações obtidas para os 16 HPAs nos sedimentos estudados foram bem inferiores aos limites acima reportados.

A toxicidade também pode ser acessada em relação aos HPAs individuais, sendo caracterizada em dois níveis de intensidade: o ER-L (Effects Range-Low), que implica em efeitos biológicos adversos raramente observados; e o ER-M (Effects Range-Median), que indica efeitos tóxicos passíveis de ocorrer com frequência. Os valores limítrofes podem ser encontrados na Tabela 2. Nenhum dos compostos individuais quantificados apresentou concentração próxima a estes limites, assim, pode-se caracterizar a região como não contaminada por estes compostos.

Tabela 2 - Limites de concentração, em ng g^{-1} , de HPAs relacionados à toxicidade. *Legenda: ER-L significa Effects Range-Low, efeitos biológicos adversos raramente observados e, ER-M significa Effects Range-Median, efeitos tóxicos verificados com frequência. As siglas significam: N = naftaleno, Aceft = acenaftileno, Ace = acenafteno, Flu = fluoreno, Fen = fenantreno, Ant = antraceno, Ft = fluoranteno, Pi = pireno, Cri = criseno, BaPi = benzo(a)pireno e DbahA = dibenzo(a,h)antraceno.*

Composto	ER-L	ER-M
N	160	2100
Aceft	44	640
Ace	16	500
Flu	19	540
Fen	240	1500
Ant	85	1100
Ft	600	5100
Pi	665	2600
Cri	384	2800
BaPi	430	1600
DbahA	63	260

Na Tabela 3 estão listados alguns trabalhos já realizados na Bacia de Campos, Bacia Potiguar, Ceará e outras regiões do mundo. Observa-se que os valores encontrados na região de influência da foz do Paraíba do Sul são inferiores ou da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos nas demais áreas listadas na tabela. Men et al (2009) encontraram concentrações de Total de HPAs próximas a 743 ng g^{-1} , na região costeira do estuário do rio Daliao na China. A concentração reportada por PETROBRAS (2001) na Bacia de Campos para o Total de HPAs está dentre as mais elevadas da tabela, atingindo 2095 ng g^{-1} .

O estudo de (Lu et al., 2005) no Mar da China reporta concentração de $31,7 \mu\text{g g}^{-1}$ para n-alcanos nos sedimentos da região, que é superior à máxima encontrada na Foz do Paraíba, cujo valor foi de $10 \mu\text{g g}^{-1}$.

Tabela 3 - Hidrocarbonetos em sedimentos de áreas oceânicas no Brasil. Valores medianos e faixas de concentração mínimas e máximas entre parênteses. Onde: ^a considerando-se apenas a camada 0-2 cm do sedimento e valores medianos para as áreas norte e sul da Bacia de Campos. ^b Total de HPAs com alquilados; nd= não detectado.

Áreas Oceânicas	N	Hid. Alif. Totais µg.g ⁻¹	MCNR µg.g ⁻¹	n-alcenos µg.g ⁻¹	16 HPAs ng.g ⁻¹	Total de HPAs ng.g ⁻¹	Referência
Bacia Potiguar (RN)	410	0,55 (<0,01 – 11,8)	0,17 (<0,01 – 10,5)	0,16 (<0,01 – 2,9)	0,1 (<0,5 – 474)	–	(Wagner et al., 2006)
Bacia do Ceará (RN)	171	0,41 (<0,01 – 1,64)	0,21 (<0,01 – 20,6)	1,06 (<0,01 – 22,7)	1,5 (<0,3 – 228)	1,5 (<0,3 – 231)	(Wagner et al., 2005a)
Bacia de Campos (RJ): Plataforma de Pargo	11	–	0,028 (0,011 – 0,061)	1,34 (0,91 – 2,24)	–	493b (60 – 2.095)	(PETROBRAS, 2001)
Bacia de Campos (RJ): Plataforma de Pampo	11	–	0,028 (0,009 – 0,072)	1,51 (0,85 – 2,37)	–	102b (61 – 207)	(PETROBRAS, 2001)
Bacia de Campos (RJ): Projeto de Caracterização Região costeira da Tailândia	118	–	–	(< 0,16 – 5,50)	–	–	(GEOMAP/FUNDESPA, 994)
Mar da China	–	–	–	–	–	6-228 ^b	(Boonyatumanond et al, 006)
Mar Negro	28	–	–	31,7	–	654 ^b	(Lu et al., 2005)
Estuário Rio Daliao, China	12	–	–	–	–	137 ^b	(Maldonado et al., 1999)
Bacia de Campos (RJ): Projeto Habitats – Período Chuvoso	31	0,02 – 2,14	< 0,007 – 1,45	<0,007 – 1,04	< 0,26 – 123	< 0,26 – 184 ^b	Presente Estudo
Bacia de Campos (RJ): Projeto Habitats – Período Seco	33	0,14 – 16,9	< 0,007 – 11,05	< 0,007 – 10	< 0,26 – 223	< 0,26 – 316 ^b	Presente Estudo

Conclusões

- Na foz do Paraíba do Sul sedimentos de granulometria grossa não favorecem a adsorção de compostos orgânicos e, possivelmente esta característica, aliada à dinâmica de dispersão na área, resulta em concentrações baixas de hidrocarbonetos, apesar de o rio, possivelmente, transportar sedimento contaminado, uma vez que margeia diversas cidades, rodovias, áreas industriais, e do aporte atmosférico para a região costeira. Para comprovar esta hipótese seria adequado realizar uma investigação ao longo do estuário do rio, pois caso se confirme, a região sob influência do Paraíba do Sul se caracterizaria como exportadora de contaminação para as áreas mais afastadas da plataforma continental,
 - Dentre as 33 estações amostradas, apenas nas estações FOZ04 PS e FOZ08 PC encontram-se concentrações um pouco mais elevadas, as quais, em parte, derivam de aportes de óleo, conforme indica a presença de hopanos e esterenos maturados.
 - Em relação aos HPAs a região, de modo geral, pode ser considerada não contaminada, apesar das amostras acima citadas, cujos patamares de concentração ainda estão bastante abaixo daqueles considerados de risco à biota bêntica.
-

Referências

- Accardi-Dey, A.; Gschwend, P.M. 2002. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbent in sediments. *Environmental Science and Technology* 36, 21-29.
- Boonyatumanond, R.; Wattayakorn, G.; Togo, A.; Takada, H. 2006. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. *Marine Pollution Bulletin*, 52, 942–956.
- Bouloubassi, I. ; Fillaux, J. and Saliot, A., 2001. Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) estuary, East China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 42(12): 1335-1346.
- Bouloubassi, I.; Méjanelle, L.; Pete, R.; Fillaux, J.; Lorre, A.; Point, V. 2006. PAH transport by sinking particles in the open Mediterranean Sea: A 1 year sediment trap study. *Marine Pollution Bulletin*, 52(5): 560-571.
- Buchman, M.F. 2008. NOAA Screening Quick Reference. Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, 12p.
- Cornelissen, G.; Gustafsson, Ö.; Bucheli, T.D.; Jonker, M.T.O.; Koelmans, A.A.; Van Noort, P.C.M. 2005. Critical review: extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation and biodegradation. *Environmental Science and Technology* 39, 6881-6895.
- Dachs, J.; Bayona, J.M.; Fillaux, J.; Saliot, A. and Albaiges, J. 1999. Evaluation of anthropogenic and biogenic inputs into the western Mediterranean using molecular markers. *Marine Chemistry*, 65: 195-210.
- de Leeuw, J.W. e Largeau, C. 1993. A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal and petroleum formation. Em: Engel, M.H. e Macko, S.A., eds., *Organic Geochemistry*, Plenum Press, NY.
- GESAMP, 1993. Impact of oil and related chemicals and wastes on the marine environment. Report and Studies n.50.
- GEOMAP/FUNDESPA 1994. Programa de Monitoramento Ambiental Oceânico da Bacia de Campos, RJ - Relatório Final. São Paulo.
-

-
- Lee, J.S., Kim, K.H., Moon, D.S., 2005. Radium isotopes in the Ulsan Bay. *Journal of Environmental Radioactivity* 82, 129–141.
- Lipiatou, E.; Tolosa, I.; Simó, R.; Bouloubassi, I.; Dachs, J.; Marti, S.; Sicre, M.A.; Bayona, J.M.; Grimalt, J.O.; Saliott, A.; J. Albaiges, J., 1997. Mass budget and dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 44(3-4): 881-905.
- Lu, X.; Zhai, S. 2005. Sources and transport of hydrocarbons in sediments from the Changjiang River Estuary, China. *Baseline / Marine Pollution Bulletin*, 50, 1713–1744.
- Maldonado, C., Bayona, J.M., Bodineau, L., 1999. Sources, distribution, and water column processes of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Northwestern Black Sea water. *Environmental Science and Technology* 33, 2693–2702.
- Men, B.; He, M.; Tan, L.; Lin, C.; Quan, X. 2009. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Daliao River Estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China). *Marine Pollution Bulletin*, 58, 818–826.
- NRC, 2003. *Oil in the Sea - inputs, fates and effects*. National Academy Press, Washington, 265 pp.
- PETROBRAS. 2001. *Monitoramento ambiental da atividade de produção de petróleo na Bacia de Campos. Etapa de pré-monitoramento - Relatório Final*. Ed. Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Miguez de Mello (CENPES), da PETROBRAS, Gerência de Biotecnologia e Ecossistemas, Rio de Janeiro, 222 p.
- Pignatello, J.J.; Xing, B. 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science and Technology* 30, 1-11.
- Readman, J.W.; Fillmann, G.; Tolosa, I.; Bartocci, J.; Villeneuve, J. P.; Catinni, C. & Mee, L. D 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44(1): 48-62.
- Schwartzenbach, R.P.; Gschwend, P.M.; Imboden, D.M. 2003. *Environmental Organic Chemistry*. Wiley, J & Sons Inc., Wiley-Interscience: Nova York.
- Sánchez-García, L.; Cato, I.; Gustafsson, O. 2010. Evaluation of the influence of black carbon on the distribution of PAHs in sediments from along the entire Swedish continental shelf *Original Research*.
-

Marine Chemistry, Volume 119, Issues 1-4, Pages 44-51.

Summons, R.E. 1993. Biogeochemical cycles: a review of fundamental aspects of organic matter formation, preservation and composition. In: M.H. Engel and S.A. Macko (Editors), Organic Geochemistry. Topics in Geobiology. Plenum Press, Nova York, pp. 3-21.

Wakeham, S.G. 1996. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. Marine Chemistry, 53: 187-205.

Wagener, A. L. R.; Carreira, R. S.; Hamacher, C.; Scofield, A. L.; Kalas, F. A.; Luz, L. G.; Costa, R. L.; Cordeiro, L. M. S.; Pires, L. C. M. & Severino, A. 2005b. Avaliação das condições físico-químicas do sedimento - hidrocarbonetos. Em: Relatório Integrado do Projeto de Caracterização Ambiental das Águas Profundas na Bacia de Campos. PUC-Rio e UERJ, Rio de Janeiro, 62p.

Wagener, A. L. R.; Carreira, R. S.; Hamacher, C.; Scofield, A. L.; Kalas, F. A.; Farias, C. O.; Pires, L. C. M.; Luz, L. G.; Cordeiro, L. M. S.; Costa, R. L.; Poletto, T. V.; Lopes, T. V.; Lopes, M. B.; Belligotti, F. M. & Jasmim, L. N. 2006. Hidrocarbonetos no sedimento. Em: Relatório Integrado do Programa de Monitoramento Ambiental da Bacia Potiguar. PUC-Rio e UERJ, Rio de Janeiro, 94p.

Wagener, A.; Hamacher, C.; Farias, C.; Godoy, J.M.; Scofield, A. 2010. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay Marine Chemistry, Volume 121, Issues 1-4, Pages 67-79.

Wang, Z.; Fingas, M. and Page, D.S. 1999. Oil Spill Identification. Journal of Chromatography A, 843: 369-411.

USEPA. 1985. Evaluation and estimation of potential carcinogenic risks of polynuclear aromatic hydrocarbons. Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

VI. MEIOFAUNA COM ESPECIAL REFERÊNCIA À NEMATOFUNA DA PLATAFORMA CONTINENTAL DA BACIA DE CAMPOS SOB INFLUÊNCIA DO RIO PARAÍBA DO SUL

Resumo

Na área em foco foram prospectadas 33 estações de coleta, considerando dois períodos, um chuvoso e outro seco, com o objetivo de verificar a influência do Rio Paraíba do Sul sobre a comunidade meiofaunística presente na plataforma adjacente. Foram observados os quatro grupos tróficos (1A, 1B, 2A e 2B), sendo os comedores de epistratos os mais abundantes. A comunidade de Nematoda caracterizou-se por altas riqueza e diversidade, baixas dominância e densidade e, por último, uma alta biomassa. *Microloaimus* apresentou a maior contribuição para as similaridades das faixas até 25 m, e 26-50 m, em ambos os períodos. Na faixa de profundidade acima de 50 m, *Sabatieria* e *Tricoma* e colaboraram com os maiores percentuais de similaridade no período chuvoso, e *Richtersia* foi o gênero de maior contribuição nesta mesma faixa, no período seco.

Introdução

O padrão de distribuição da nematofauna é bastante complexo, sendo correlacionado com diversos fatores geológicos, químicos, físicos e atmosféricos, a exemplo do hidrodinamismo sempre tido como um super-fator que define a composição sedimentar (Renaud-Mornant et al., 1984). Além deste, outros fatores controlam a distribuição da nematofauna em ambientes costeiros e sublitorâneos: o tamanho dos grãos dos sedimentos, a sua composição química, a temperatura, a salinidade, o potencial redox, a concentração de oxigênio, o microfitobentos e o teor da matéria orgânica (Ansari e Parulekar, 1998; Coull, 1999; Findlay, 1981; Decho e Fleeger, 1988; Fleeger e Decho, 1987; Schewe e Soltwedel, 1999). Segundo Dalto e Albuquerque (2000) tais fatores agem em conjunto, sendo difícil avaliar o papel de cada um sobre a totalidade dos grupos. A complexidade é de tal ordem que dificulta separá-los hierarquicamente no espaço e no tempo, muito embora todos concordem e atestem em bibliografia que os parâmetros granulométricos exercem a maior influência na repartição das associações nematofaunísticas (Heip et al., 1985; Vincx et al., 1994).

A relação dessa fauna com o sedimento é tão íntima que ela própria é considerada como um “sedimento vivo”, capaz de contar a história do planeta. Sterrer (1973) reconheceu a meiofauna, por ser essencialmente intersticial, como uma das faunas mais sedentárias, deslocando-se exatamente como uma partícula de solo sob influência de processos hidrodinâmicos. Em plataforma rasa influenciada pela vazão dos rios, ação de ondas e correntes de marés a meiofauna está, inclusive, sujeita ao deslocamento de pluma, podendo ser carregada a quilômetros de distância.

Gerlach (1977) propôs que a dispersão desses organismos, em larga escala, poderia se processar através de substratos flutuantes, incluindo gelo, folhas, algas ou por adesão às partículas sedimentares. Os resultados de Bell e Sherman (1980), Hagerman e Rieger (1981) e Sibert (1981) corroboraram as evidências da dispersão passiva na coluna d'água. Palmer e Gust (1985) apontam o transporte por migração ativa, para dentro ou fora dos sedimentos, como principal mecanismo de dispersão, e, em ambientes, onde o tamanho do grão sedimentar é menor, a meiofauna fica restrita aos primeiros centímetros do sedimento por causa da oclusão do espaço intersticial e redução na quantidade de oxigênio disponível em camadas mais profundas (Fleeger e Decho, 1987; Jensen, 1988; Thiel, 1979; Vanreusel et al., 1995; Woods e Tietjen, 1985). Desta forma, os organismos sofrem maior efeito da ressuspensão sedimentar, além da lixiviação por correntes costeiras, sobretudo as de retorno. Por outro lado, atribui-se, ainda, aos fatores hidrodinâmicos a recolonização da meiofauna que se dá muito rapidamente mesmo que em áreas perturbadas (Sherman e Coull, 1980; Tristle, 1980). Mais recentemente estudos mostraram o possível efeito da quimiotaxia exercido por alguns grupos na colonização, de ambientes naturais ou artificiais (Fonseca- Genevois et al., 2006).

Dos organismos que compõem a meiofauna, os Nematoda se destacam por serem os metazoários mais representativos e numericamente dominantes do bentos marinho e estuarino, atingindo densidades de vários milhões de indivíduos/m² (Warwick e Price, 1979). Estão distribuídos desde a região litoral até grandes profundidades oceânicas e em todas as latitudes, habitando todos os tipos de sedimentos e outros substratos, como macrófitas (Heip et al., 1985).

Além dos fatores abióticos, os biológicos também exercem influência na nematofauna, principalmente a disponibilidade alimentar que condiciona a distribuição desta fauna em mosaicos (Findlay, 1981). Segundo Bouwman (1983) a alta densidade dos Nematoda em sedimentos estuarinos e marinhos está relacionada a três fatores prin-

cipais: a capacidade de ocupar os espaços intersticiais devido ao seu tamanho reduzido e seu formato fino; a tolerância a vários tipos de estresses ambientais; e a diversidade da estrutura bucal, que permite explorar uma ampla faixa de itens alimentares presentes no bentos. Por estas razões ocupam diferentes posições nas teias tróficas bentônicas, alimentando-se de uma grande variedade de itens, tais como detritos, microalgas, bactérias, protozoários e alguns metazoários, incluindo outros nematódeos (Faust e Gullede, 1996; Hellwig-Armonies et al., 1991; Montagna, 1995). Algumas espécies incorporam matéria orgânica dissolvida, sobretudo os juvenis (Heip et al., 1985; Jensen, 1987; Lorenzen, 1986). Outras atuam como cultivadores de bactérias a partir da produção de muco. Por outro lado, uma gama considerável de espécies, muitas delas comerciais tais como peixes, crustáceos e moluscos utilizam os Nematoda como recurso alimentar (Giere, 2009).

A ecologia trófica deste grupo é tão ampla em recursos que garante o seu sucesso adaptativo. Os trabalhos de Wieser (1953, 1960) e Wieser e Kanwisher (1961) dividiram os nematódeos, segundo sua diversidade bucal, em quatro grupos: o primeiro grupo - com a cavidade bucal reduzida ou ausente, chamados de detritívoros seletivos (1A); o segundo grupo - com a cavidade bucal ampla e sem dentes, denominados detritívoros não-seletivos (1B); o terceiro grupo - com a cavidade bucal apresentando dentes de tamanhos reduzidos, conhecidos como raspadores (2A); e o quarto grupo com dentes fortes ou mandíbulas na cavidade bucal denominados, conseqüentemente, de predadores/onívoros (2B).

Outras informações tróficas surgiram a partir de trabalhos experimentais (Admiraal et al., 1983; Heip et al., 1978; Lee et al., 1977; Tietjen e Alongi, 1990; Tietjen e Lee, 1973; Vranken et al., 1984). Moens e Vincx (1997) fizeram uma nova classificação baseada em observações laboratoriais, dividindo os nematódeos em seis grupos: micrófagos, comedores de ciliados, detritívoros, raspadores, predadores facultativos e predadores. Todos os grupos tróficos estão distribuídos horizontal e verticalmente no mundo oceânico (Heip et al., 1985) e suas interações com bactérias afetam positivamente os processos dentro do ecossistema devido à decomposição da matéria orgânica e mineralização dos nutrientes (De Mesel et al., 2006).

As associações de Nematoda em gradiente salino são conhecidas em zonas tropicais e temperadas (Alongi, 1987; Austen, 1989; Austen e Warwick, 1989; Soertaert et al., 1995; Van Damme et al., 1980; Warwick, 1971; Warwick et al., 2002) muito embora Lorenzen (1986) afirme que não existe nematocenoses típicas de re-

giões hipersalinas, sendo todas de características eurialinas. Warwick et al. (2002) sugerem que uma grande gama de Nematoda mostra uma alta adaptabilidade sendo capazes de sobreviver em condições de hipersalinidade, anoxia e hipoxia.

Há de se considerar ainda que na interface estuário/plataforma forma-se um gradiente sedimentar, quanto ao tamanho dos grãos, passando de silte-argila às areias em resposta aos processos hidrodinâmicos. A distribuição das associações da nematofauna difere em função da granulometria. Os sedimentos finos, por reter maior quantidade de matéria orgânica, oferecem a possibilidade de haver a co-existência de uma fauna mais densa, porém, menos diversificada do que em sedimentos mais grosseiros. É nos ambientes transicionais que se encontram as maiores densidades de Nematoda. Nesses habitats, chegam a atingir números récorde da ordem de 20 milhões de indivíduos por metro quadrado (Warwick e Price, 1979) no estuário do Lynner na Inglaterra e de 40 milhões de indivíduos por metro quadrado para o estuário de Morlaix (Boucher *apud* Renaud- Mornant et al., 1984). Soyer (1971), Lorenzen (1974) e Juario (1975) já admitiam que areias finas, sedimentos lamosos e arenolamosos são os habitats mais ricos em densidade de Nematoda, enquanto areias grossas e cascalhos contêm baixas densidades, porém maior riqueza.

Fatores diversos controlam a distribuição da nematofauna em ambientes costeiros e sublitorâneos. Esses fatores agem em conjunto, sendo difícil avaliar o papel de cada um sobre a totalidade dos grupos (Dalto e Albuquerque, 2000). O tamanho dos grãos dos sedimentos, a sua composição química, a temperatura, a salinidade, o potencial redox, a concentração de oxigênio, o microfitobentos e o teor da matéria orgânica influenciam diretamente nas variações espaço-temporais (Coull, 1988, 1999; Findlay, 1981; Fleeger e Decho, 1987; Giere, 1993).

Desde 2003, a nematofauna do Atlântico Sudoeste vem sendo estudada no projeto de “Caracterização Ambiental da Bacia de Campos” desenvolvido pela PETROBRAS, através do qual o conhecimento da biodiversidade desta fauna vem sendo, gradativamente, ampliado. Estes resultados podem ser verificados nos trabalhos de Fonsêca-Genevois et al. (2004) com 196 gêneros e no de Netto et al. (2005), com 127 gêneros identificados para a área, muito embora a plataforma continental não esteve contemplada.

No presente estudo, buscou-se evidenciar a influência do Paraíba do Sul sobre a plataforma continental, utilizando-se a meiofauna e, particularmente a nematofauna, como instrumento ambiental. Buscou-se, assim, relacionar as associações

nematofaunísticas em areias e em lamas, admitindo que, se houvesse a influência da vazão do rio sobre a comunidade haveria a preponderância da segunda sobre a primeira; mais ainda, a estrutura da comunidade apresentaria características estruturais tais como: baixa riqueza, baixa dominância e alta densidade.

1. *Material e Métodos*

Para o processamento inicial das amostras foram utilizadas duas peneiras superpostas, sendo a superior com uma abertura de malha de 300 μm e a inferior com abertura de malha de 45 μm . O material retido na peneira de menor abertura passou pela técnica de flotação, com o uso de uma solução de sílica coloidal, de densidade 1,18 (Giere, 2009). Após esse procedimento, as amostras foram fracionadas em 4 sub-amostras, utilizando-se um fracionador de Folsom. Com isso, 25% do total da amostra foi utilizada para a triagem/contagem dos grupos dessas amostras. Na triagem da meiofauna, cada amostra foi colocada em placa de Dolffus para identificação e contagem dos animais (em grandes grupos zoológicos). Além da contagem por grupo, 150 Nematoda foram, cuidadosamente, retirados, de todas as amostras, para posterior identificação.

Para a preservação e a visualização das estruturas internas dos Nematoda aplicou-se o método de diafanização descrito por De Grisse (1969). Na montagem das lâminas adotou-se os procedimentos descritos por Cobb (1917). Na identificação dos Nematoda, ao nível de gênero, utilizou-se a chave pictorial de Warwick et al. (1998), além de outras bibliografias pertinentes. A classificação taxonômica foi baseada em De Ley et al. (2006) e Lorenzen (1994). A biomassa dos Nematoda foi calculada por um método volumétrico, utilizando uma versão modificada da fórmula por Andrassy (1956). No estabelecimento da estrutura trófica, foi utilizada a classificação de Wieser (1953).

A abundância relativa (%) de cada táxon foi calculada na base de seu percentual em relação à densidade total. Foram calculados os seguintes índices biológicos para a nematofauna: riqueza total (número de gêneros presentes na amostra/réplica); densidade (número total de indivíduos por 10 cm^2 em cada amostra/réplica); diversidade (índice de Shannon-Wiener, \log_2); equitabilidade (índice de Pielou) e dominância (índice de Simpson). Para uma abordagem multivariada, foi aplicado o índice de similaridade de Bray-Curtis (Clarke e Warwick, 1994), aos dados do nú-

mero de indivíduos por gênero em cada réplica por estação de coleta e campanha realizada. A partir da matriz de similaridade obtida com os dados de fauna, foi realizada uma análise de ordenação não métrica multidimensional (nMDS) considerando diferentes faixas de profundidade das estações de coleta, em cada período de coleta (chuvoso e seco). As diferenças entre os grupos de amostras foram avaliadas, quanto à significância, pelo uso do teste ANOSIM (Clarke e Warwick, 1994). A análise SIMPER foi aplicada para indicar quais gêneros foram representativos dos grupos formados pela análise multidimensional (nMDS). A estrutura da comunidade e suas relações com as variáveis ambientais foram estabelecidas a partir da análise de correspondência canônica.

3. Resultados

3.1. Composição da Meiofauna

No estudo da meiofauna realizado na porção da Plataforma Continental da Bacia de Campos, sob influência do Rio Paraíba do Sul, foram identificados 22 grupos para o período chuvoso e 18 para o período seco. Acari, Amphipoda, Bivalvia, Copepoda, Gastrotricha, Isopoda, Kinorhyncha, Mystacocarida, Nematoda, Oligochaeta, Ostracoda, Polychaeta, Priapulida, Rotifera, Sipuncula, Tanaidacea, Tardigrada e Turbellaria ocorreram para os dois períodos climáticos. Aplacophora, Cumacea, Gastropoda e Loricifera constituíram os táxons exclusivos para o período chuvoso.

No período chuvoso, as densidades da meiofauna mostraram-se superiores às ocorridas no período seco. Os dois períodos seguiram o mesmo padrão entre as faixas de profundidade, indicando que as estações mais rasas e as mais profundas obtiveram densidades inferiores do que nas estações compreendidas entre 25-50 m (Figura 1).

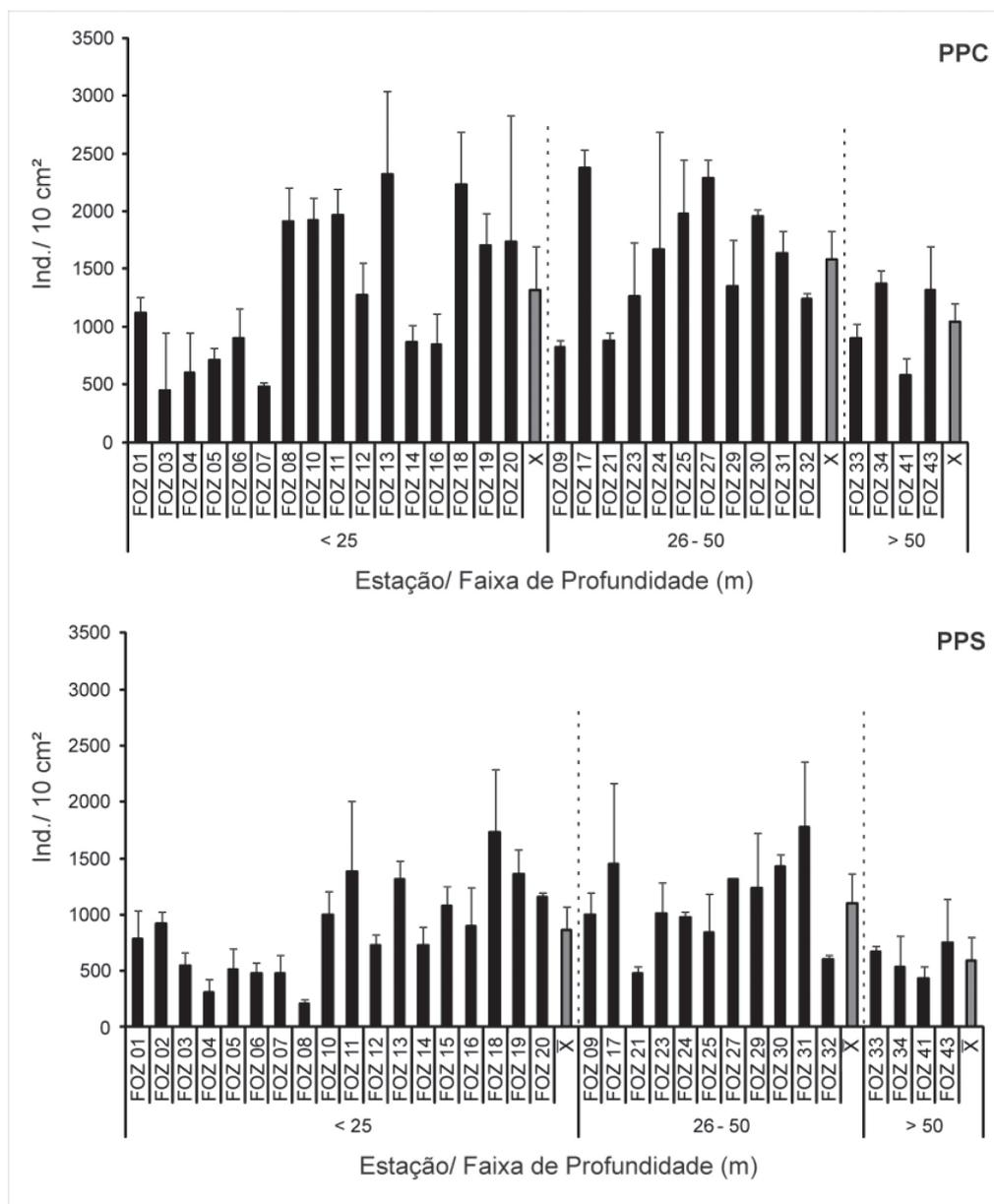


Figura 1 - Densidades da meiofauna nas profundidades estabelecidas, na porção da Plataforma Continental da Bacia de Campos (Rio de Janeiro) sob influência do Rio Paraíba do Sul, nos períodos chuvoso (PPC) e seco (PPS).

Nos dois períodos, Nematoda atingiu abundâncias superiores a 50% na maioria das estações amostradas. Os maiores percentuais ocorreram na primeira (até 25 m) e na última (acima de 50 m) faixas de profundidades, entre 50 % e 60%, no período chuvoso. Estes percentuais de Nematoda foram mais elevados no período seco (acima de 70%), porém nas mesmas faixas de profundidade. O comportamento da abundância foi diferente para os dois períodos, detendo o seco, os maiores percentuais de Nematoda (Figura 2).

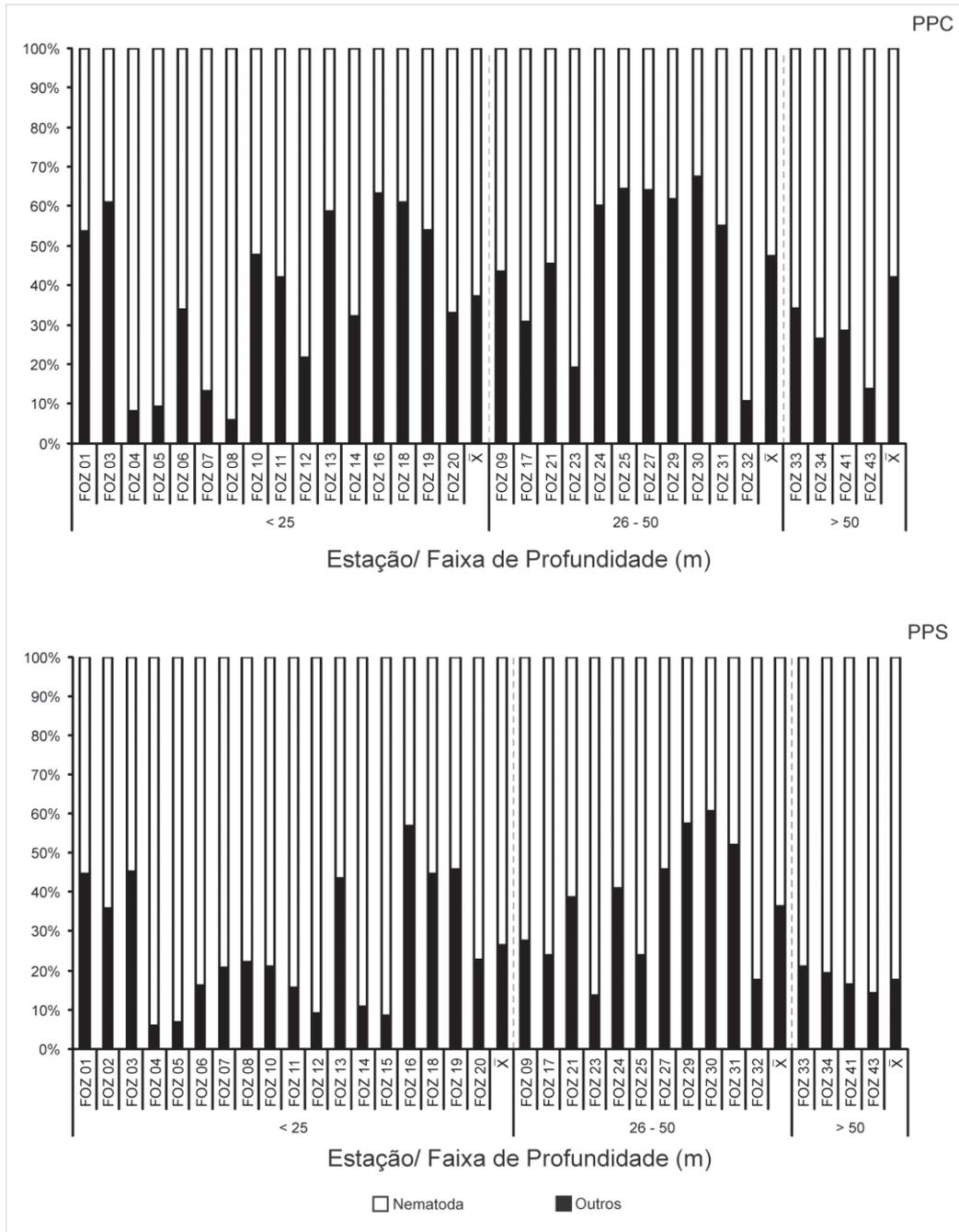


Figura 2 - Abundância relativa de Nematoda em relação aos demais grupos da meiofauna, nas estações de coleta, indicando a média (x) para cada faixa de profundidade, nos períodos chuvoso (PPC) e seco (PPS).

3.2. Nematofauna

3.2.1. Composição taxonômica

A nematofauna esteve representada por 221 gêneros distribuídos em 43 famílias, nos dois períodos, das quais Lauronematidae e Tubolaimoididae foram exclusivas para o período chuvoso enquanto que Triodontolaimidae ocorreu apenas no seco.

Chromadoridae, Desmodoridae e Xyalidae apresentaram mais de 15 gêneros existindo concomitantemente, nos dois períodos de coleta, porém, estas famílias alternam a ordem de dominância em função do período climático. Além disso, dentro de cada uma dessas três famílias a dominância dos principais gêneros foi diferente entre as campanhas (Figura 3).

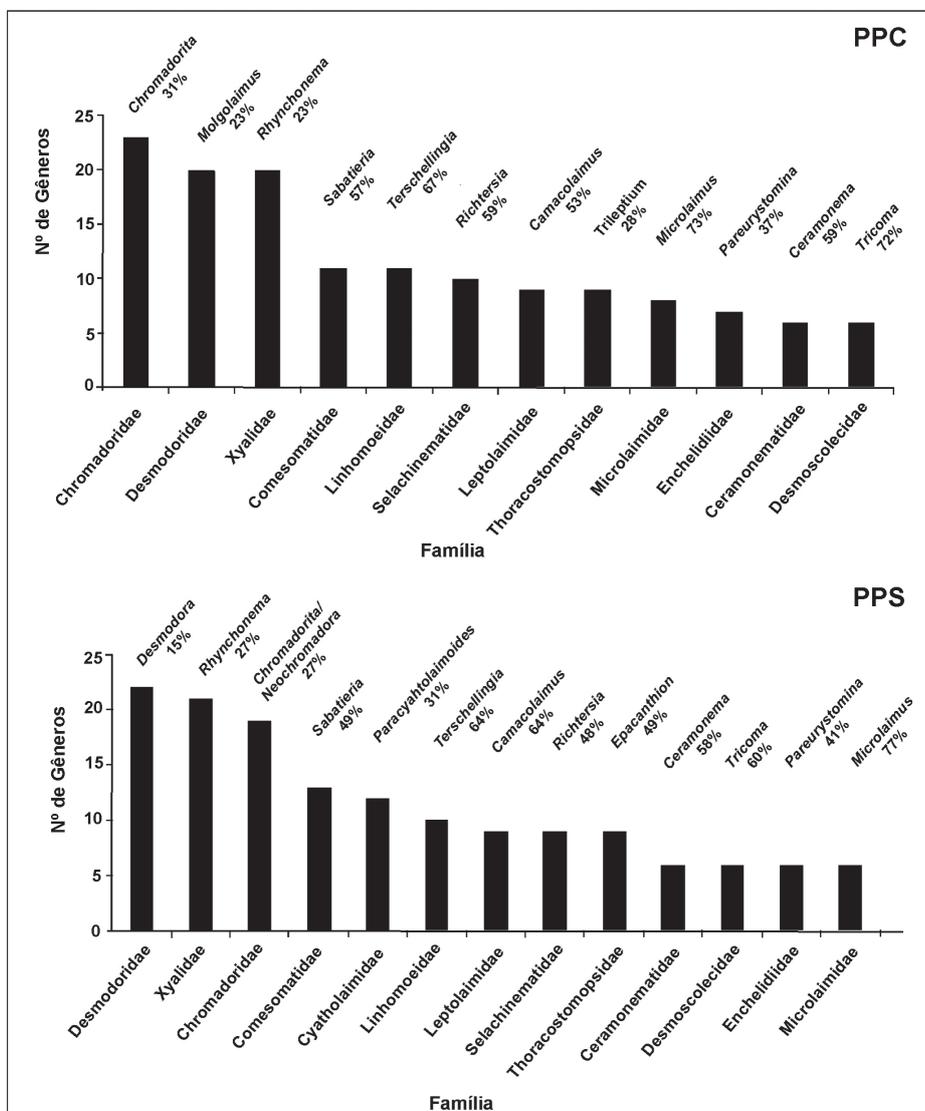


Figura 3 - Número de gêneros nas principais famílias e gêneros mais abundantes dessas famílias, que ocorreram nas estações de coleta, nos períodos chuvoso (PPC) e seco (PPS).

Rhynchonema e *Chromadorita* foram os gêneros mais abundantes em suas respectivas famílias, nos dois períodos estudados, porém em porcentagens diferentes. No período seco, *Neochromadora* registrou o mesmo valor de abundância que *Chromadorita* (ambos Chromadoridae). *Molgolaimus* e *Desmodora* foram os gêneros dominantes para a família Desmodoridae nos períodos chuvoso e seco, respectivamente (Figura 3).

Actarjania, *Barbonema*, *Boucherius*, *Halaphanolaimus*, *Leptepsilonema*, *Lyranema*, *Stephanolaimus* e *Symplocostomella* foram os gêneros exclusivos para este ambiente.

3.2.2. Abundâncias das principais famílias e gêneros

No período chuvoso, as três famílias que atingiram maiores densidades foram também as mais diversas. Porém, no período seco, Selachinematidae deteve um aumento na sua densidade enquanto que Chromadoridae teve a sua densidade reduzida. Verificou-se uma redução nas densidades das famílias no período seco (Figura 4).

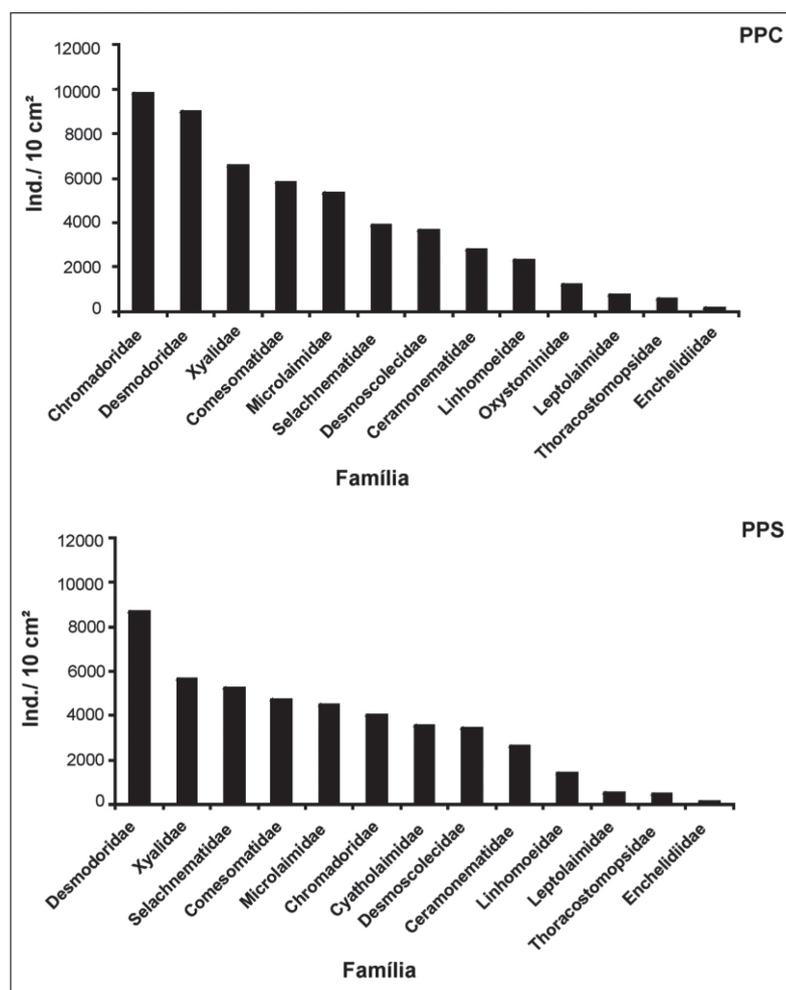


Figura 4 - Densidade das famílias de Nematoda que ocorreram nas estações de coleta, nos períodos chuvoso (PPC) e seco (PPS).

Chromadorita foi um dos gêneros mais abundantes nas faixas de profundidade mais rasa e intermediária apenas no período chuvoso. Nos dois períodos, *Micro-laimus* esteve entre os três gêneros mais abundantes nas faixas compreendidas até 25m e entre 26 e 50m de profundidade e *Sabatieria* esteve entre os três gêneros mais abundantes para as faixas de profundidade até 26m e acima de 50m. Este último gênero junto com *Richtersia* foram os mais abundantes para a faixa de profundidade acima de 50m, nos períodos chuvoso e seco. Nesta mesma faixa de profundidade, *Ptycholaimellus* e *Tricoma* estiveram entre os três gêneros mais abundantes nos períodos chuvoso e seco, respectivamente (Figura 5).

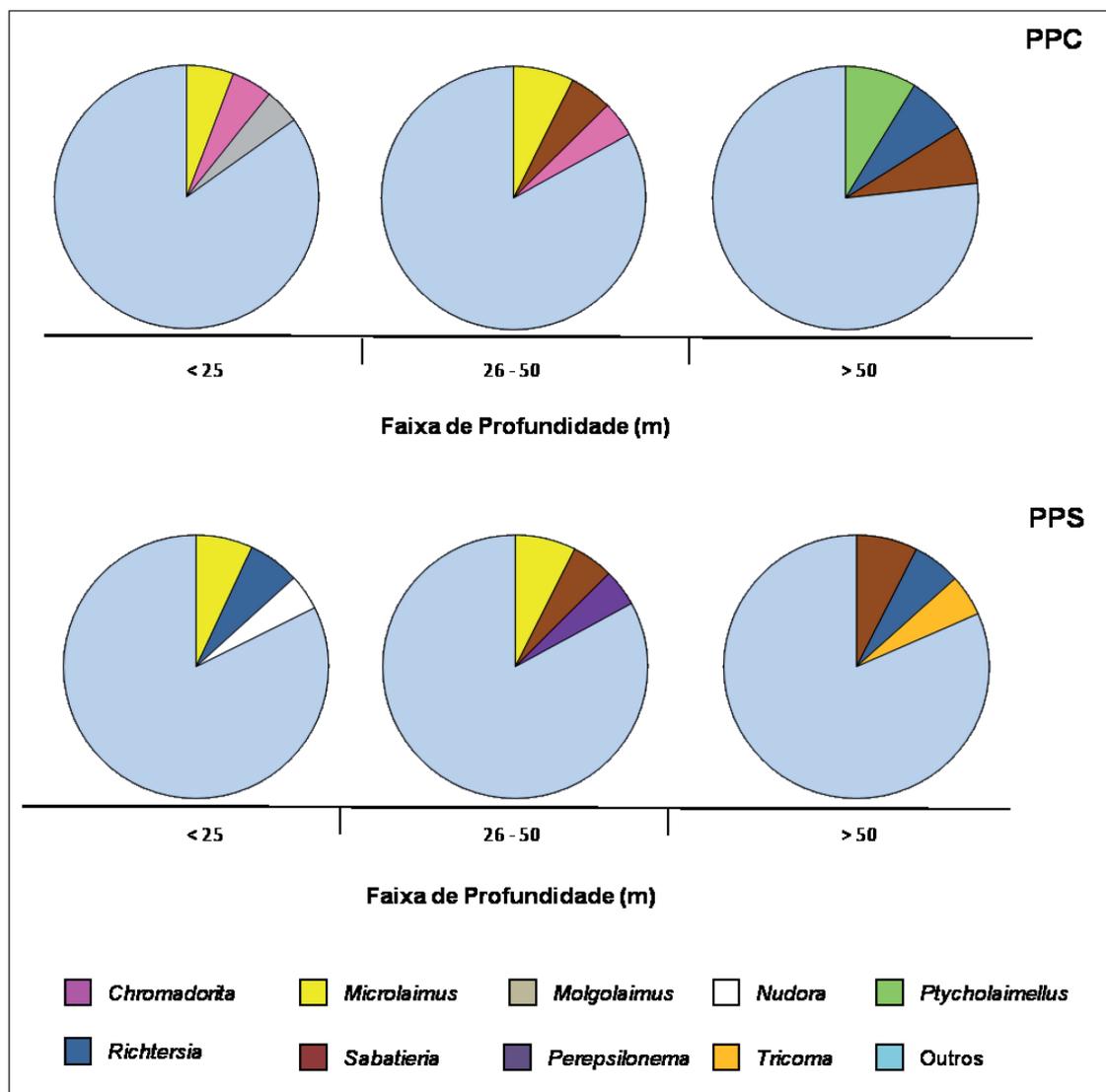


Figura 5 - Gêneros mais abundantes por faixas de profundidades, nas estações de coleta, nos períodos chuvoso (PPC) e seco (PPS).

3.2.3. Riqueza Total dos gêneros

A nematofauna nas estações dos períodos chuvoso e seco mostrou uma variação entre 14 e 45 gêneros. Duas das estações do período chuvoso e uma do período seco compreendidas na faixa batimétrica até 25 m, apresentaram o menor número de gêneros (entre 14 e 25 gêneros) registrado nas estações.

A riqueza total apresentou, em ambos os períodos, seus menores valores numa das estações que pertence à faixa de profundidade de até 25 m (Figura 6). Os valores dessa estação foram significativamente menores que os da maioria das estações ($F_{PPC} = 4,61, p = 0,000000001$; $F_{PPS} = 3,60, p = 0,000001$).

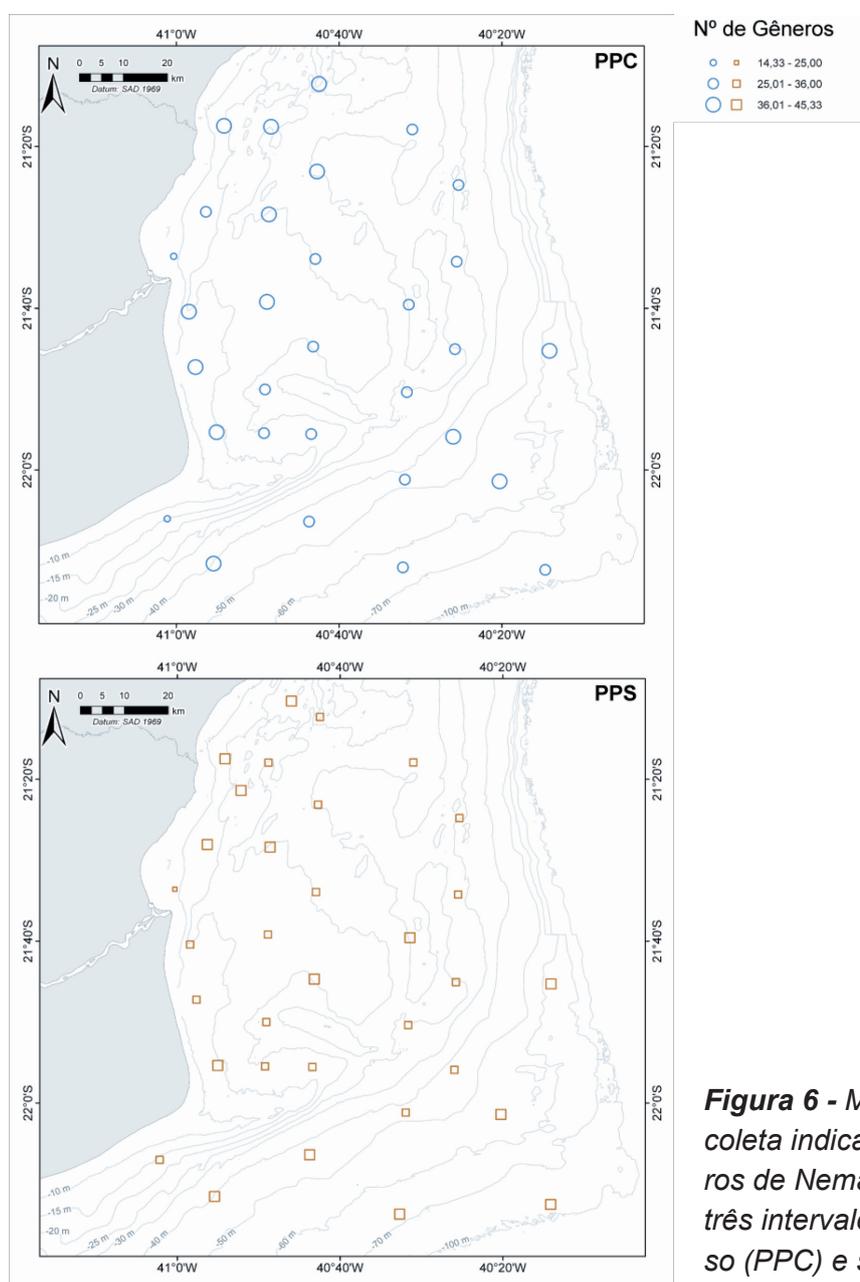


Figura 6 - Mapa das estações de coleta indicando o número de gêneros de Nematoda estabelecido em três intervalos, nos períodos chuvoso (PPC) e seco (PPS).

3.2.4. Diversidade de gêneros

A diversidade não apresentou diferenças entre as campanhas. A média do índice de Shannon manteve valores entre quatro e cinco para a grande maioria das estações (Figura 7). Assim como os índices de riqueza, a diversidade mostrou, nos dois períodos, seus menores valores numa estação compreendida num intervalo batimétrico até 20m de profundidade. À exceção de uma das estações localizada no intervalo entre 60-80m de profundidade, o valor dessa estação foi significativamente menor do que o de todas as estações do período chuvoso ($F_{PPC} = 8,20$ $P=0,0000000001$). Da mesma forma, no período seco, esta mesma estação foi significativamente menor do que a maioria das estações ($F_{PPS} = 3,69$ $P=0,000004$) (Figura 7).

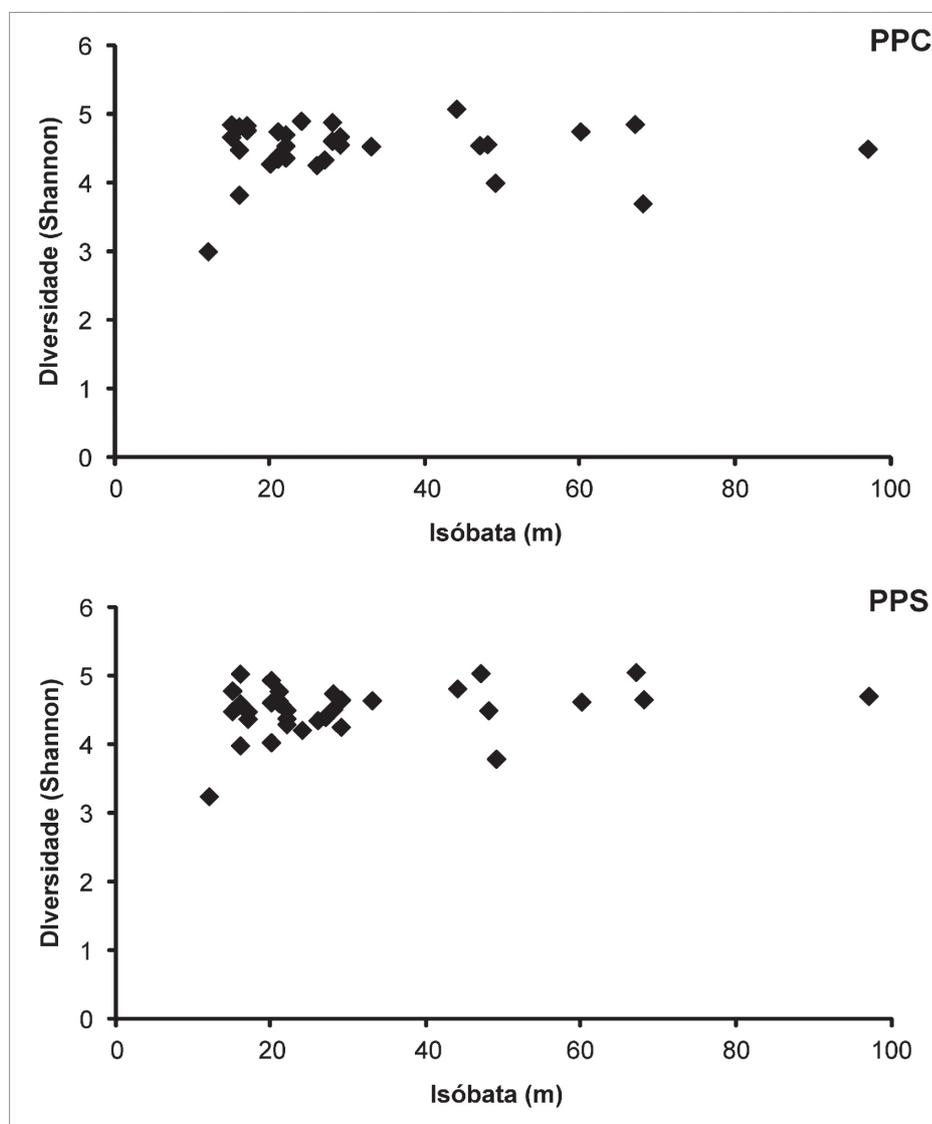


Figura 7 - Diversidade de Nematoda nas estações de coleta, ao longo de um gradiente batimétrico, nos períodos chuvoso (PPC) e seco (PPS).

3.2.5. Dominância de gêneros

De uma maneira geral, a plataforma continental apresentou uma baixa dominância dos gêneros da nematofauna. Nos dois períodos analisados, a maior parte das estações demonstrou valores inferiores a 0,1. No período chuvoso, uma das estações com profundidade abaixo de 20m destacou-se com valor significativamente maior ($F=6,67$, $p= 0,000000001$) do que todas as estações, exceto por duas estações de maiores profundidades (40-60m e 60-80m) (Figura 8). Essas últimas estações, também detiveram valores significativamente maiores do que os da maioria das estações ($F=6,67$, $p= 0,000000001$). Valores significativamente maiores ocorreram em duas estações compreendidas entre 20-40m e 40-60m de profundidade, no período seco ($F_{PPS} = 3,69$; $P=0, 000004$).

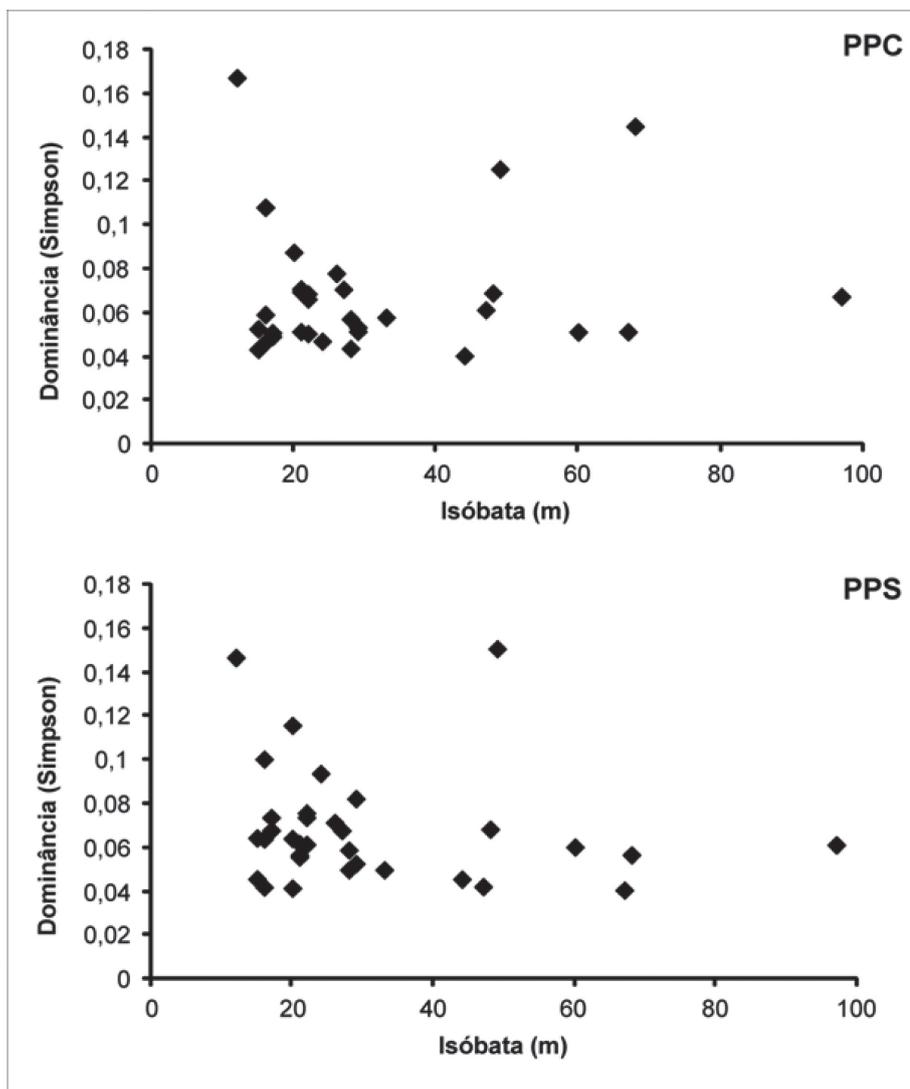


Figura 8 - Dominância de Nematoda nas estações de coleta, ao longo de um gradiente batimétrico, nos períodos chuvoso (PPC) e seco (PPS).

3.2.6. Densidade total

No período chuvoso, houve um maior número de estações incluídas no intervalo das densidades mais elevadas (863,62-1672,68 ind./10 cm²), observando-se redução nas densidades da maioria das estações quando comparadas ao período seco (Figura 9).

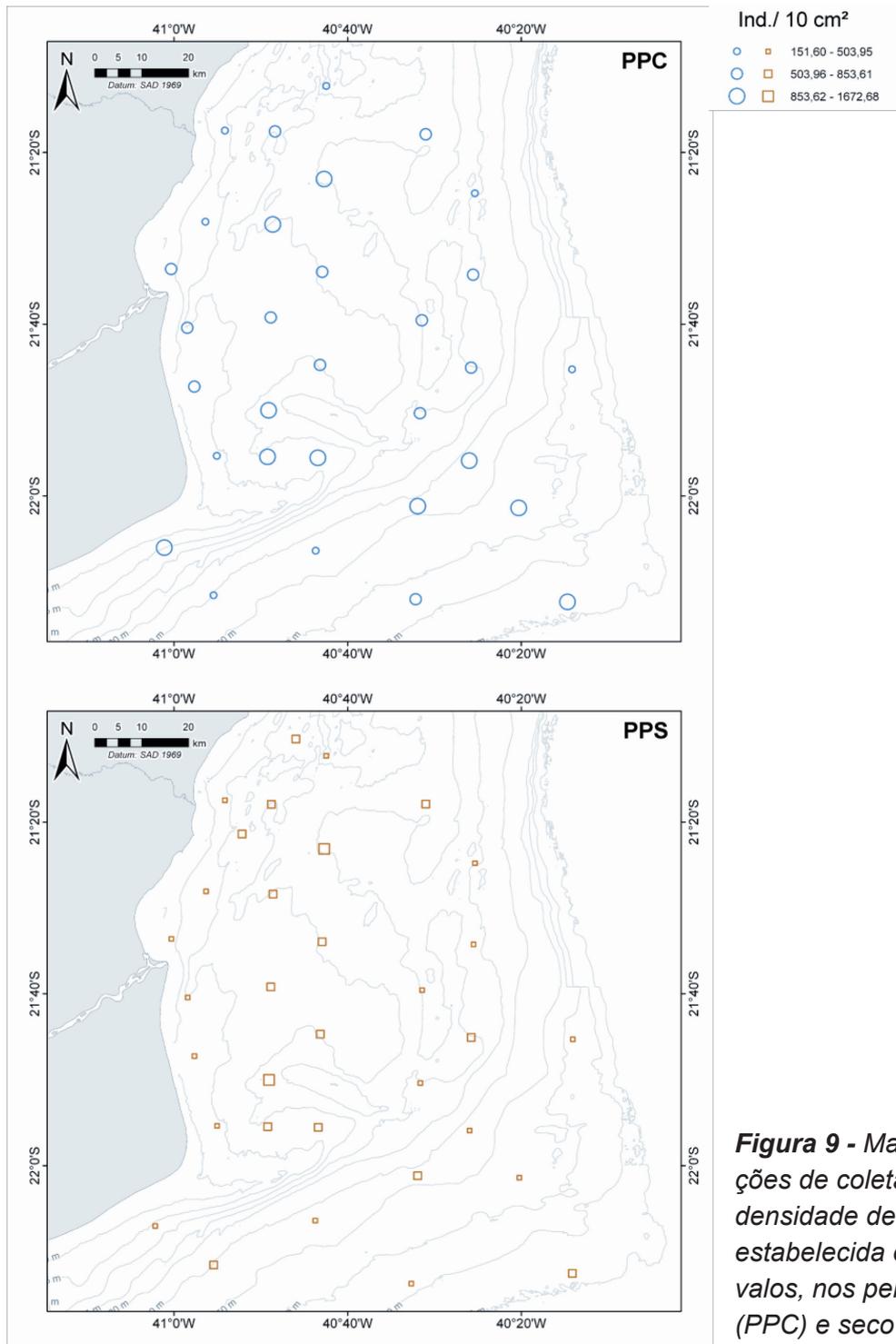


Figura 9 - Mapa das estações de coleta indicando a densidade de Nematoda, estabelecida em três intervalos, nos períodos chuvoso (PPC) e seco (PPS).

No período chuvoso, as maiores densidades foram observadas em duas estações localizadas em faixas batimétricas diferentes, até 25 m e entre 26-50 m. Estas estações não apresentaram diferenças entre si, mas foram significativamente diferentes da maioria das estações ($F=5,06$; $p= 0,000000001$). Porém, no período seco, apenas a citada estação com profundidade entre 26-50 m permanece diferente significativamente das estações com valores de densidade inferiores a 460 ($F= 2,83$; $p= 0,0001$). Enquanto que, a estação compreendida até 25 m, com elevada densidade no período chuvoso, sofreu uma redução, chegando a 250 ind./10 cm² no período seco (Figura 9).

3.2.7. Biomassa

A biomassa mostrou valores superiores no período chuvoso e neste período a biomassa entre as faixas batimétricas mostra valores semelhantes. No período seco ocorre uma redução da biomassa na faixa batimétrica de maior profundidade, mas essas observações são apenas descritivas, pois carecem de significância estatística (Figura 10).

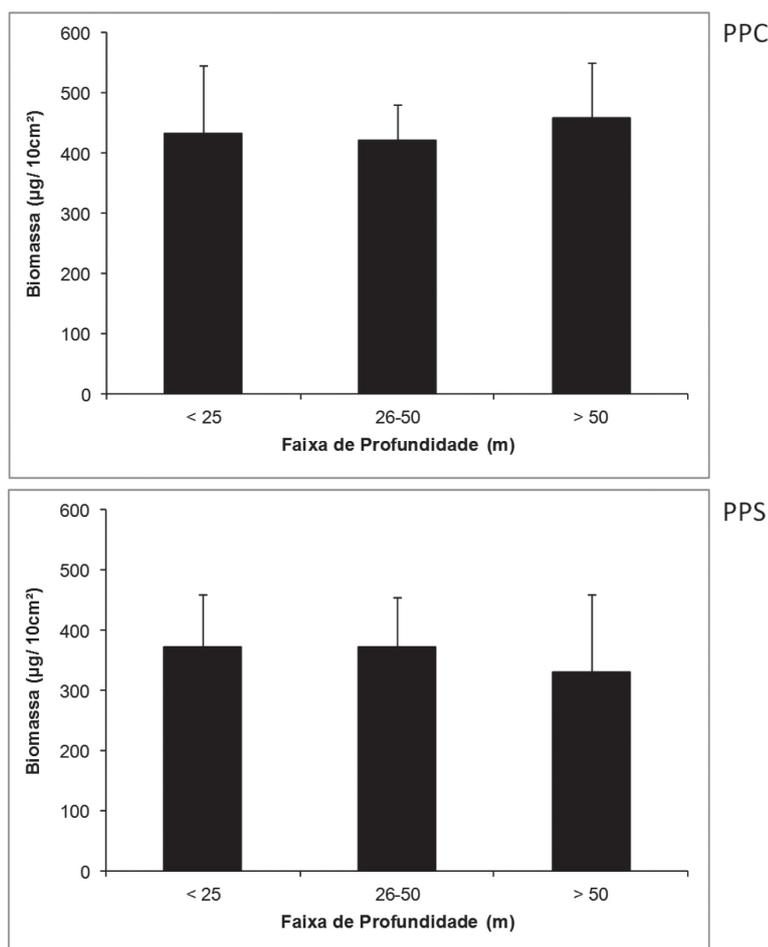


Figura 10 - Biomassa ($\mu\text{g}/10\text{cm}^2$) de Nematoda por faixas de profundidade, no períodos chuvoso (PPC) e seco (PPS).

3.2.8. Grupos tróficos

As faixas formadas pelas estações mais rasas e intermediárias mostraram semelhanças nas distribuições das abundâncias por grupo trófico com praticamente o mesmo padrão.

A nematofauna revelou o mesmo padrão de distribuição dos grupos tróficos nos dois períodos analisados. Neste, quatro comportamentos foram determinados em função dos quatro grupos tróficos: o primeiro relativo aos predadores/onívoros (2B) em geral, menos abundante em ambos os períodos, nas três faixas de profundidade, principalmente no período seco; o segundo, integrado pelos comedores de epistratos (2A) foram mais expressivos nas faixas de profundidade mais rasa e intermediária, nos dois períodos, observando-se uma tendência a diminuição do grupo com o aumento da profundidade; o terceiro, formado pelos detritívoros não-seletivos (1B) que, ao contrário, mostrou menores percentuais nas duas primeiras faixas, aumentando com a profundidade, e o quarto, diferente dos demais comportamentos no qual os detritívoros seletivos (1A) apresentaram valores semelhantes entre as três faixas no período chuvoso, constatando-se uma redução neste valor na faixa mais rasa, no período seco (Figura 11).

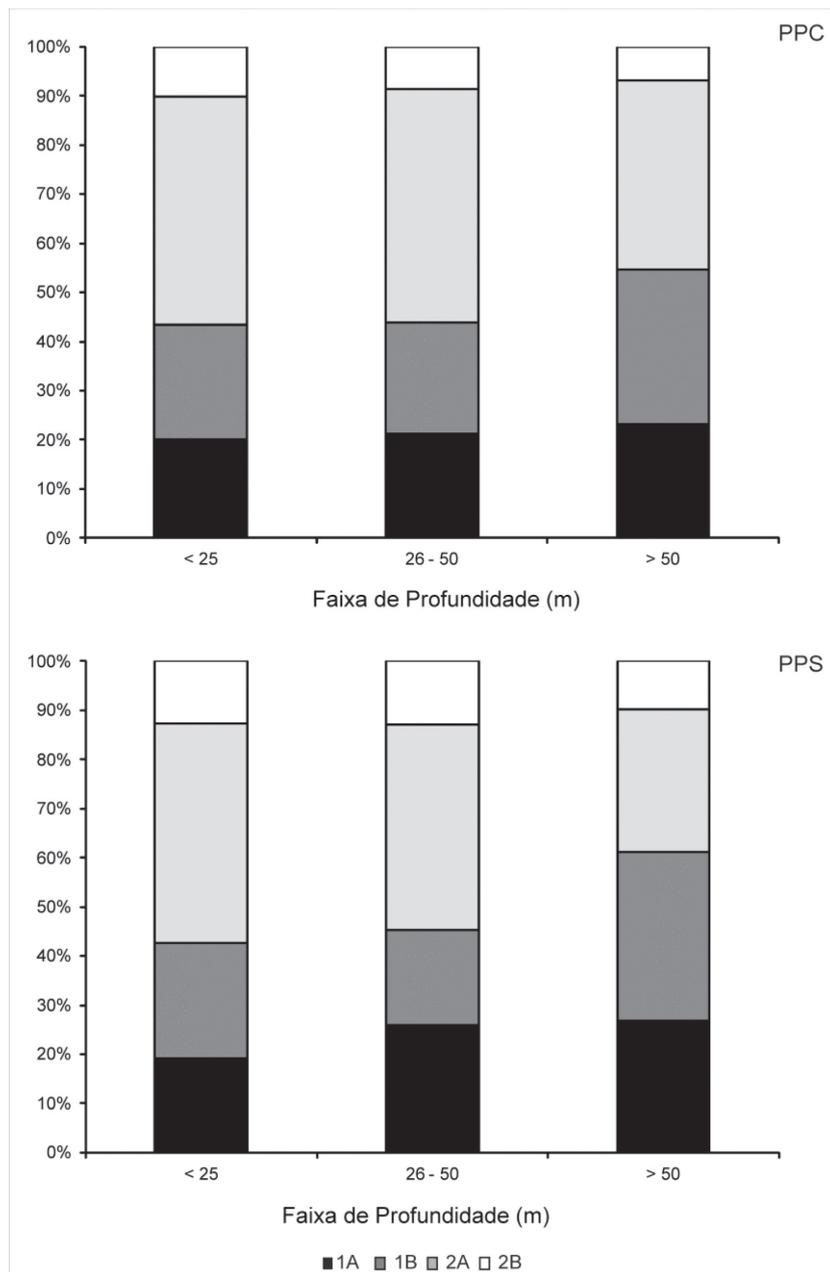


Figura 11 - Abundâncias relativas dos grupos tróficos de Nematoda nas faixas de profundidade das estações de coleta, nos períodos chuvoso (PPC) e seco (PPS). Grupos Tróficos = 1A: detritívoros seletivos; 1B: detritívoros não-seletivos; 2A: comedores de epistrato e 2B: predadores/onívoros.

3.2.9. Abordagens Multivariadas (nMDS, ANOSIM, SIMPER, CCA)

A análise de ordenação multidimensional (nMDS) mostrou uma tendência de formação de grupos de estações em função das profundidades, havendo uma separação do grupo de estações com profundidades acima de 50m das demais, nos dois períodos de coleta, porém melhor visualizado no período seco (Figura 12). No

entanto, o teste ANOSIM não indicou diferenças significativas para o conjunto de estações (considerando o R_{global}), sendo apenas a faixa de maior profundidade significativamente diferente da faixa intermediária (Tabela 1). Além disso, o teste ANOSIM indicou que não há uma separação significativa nas similaridades das estações em função da distância da costa (Tabela 2).

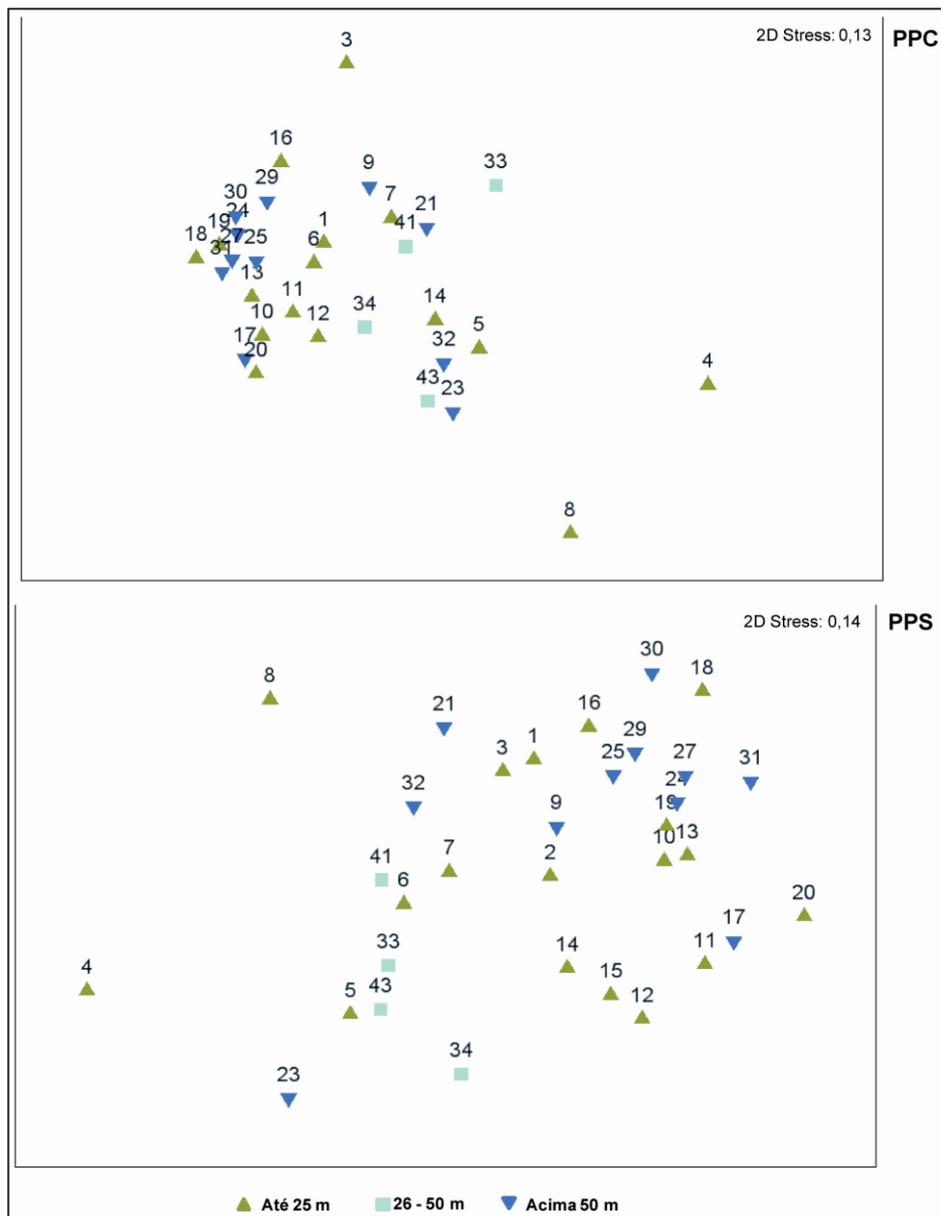


Figura 12 - Análise nMDS baseada na densidade da nematofauna nas estações da Plataforma Continental da Bacia de Campos (Rio de Janeiro) sob influência do Rio Paraíba do Sul, nos períodos chuvoso (PPC) e seco (PPS).

Tabela 1 - Teste ANOSIM (Valores de R , nível de significância adotado = $p < 0,05$) para os grupos observados no nMDS da nematofauna nas estações de coleta nos períodos chuvoso e seco.

Faixas de Profundidade	Período Chuvoso (Rglobal = 0,028; $p = 0,61$)		Período Seco (Rglobal = 0,117 $p = 0,059$)	
	R	Significância	R	Significância
Até 25m; 26-50m	0,095	0,98	0,005	0,405
Até 25m; acima 50m	0,021	0,49	0,189	0,104
26-50m; acima 50m	0,278	0,04	0,503	0,007

Tabela 2 - Teste ANOSIM (Valores de R , nível de significância adotado = $p < 0,05$) para os grupos de estações de coleta em função das distâncias da costa, tanto no período chuvoso, quanto no período seco.

	Distância da costa	
	Rglobal	p
Período Chuvoso	0,02	0,32
Período Seco	0,08	0,15

No período chuvoso (Tabela 3), o SIMPER indicou *Microlaimus* como o gênero que mais contribuiu para as similaridades dos grupos até 25m, e entre 25-50m, e *Sabatieria* e *Tricoma* contribuíram para caracterizar a faixa batimétrica acima de 50m. A única alteração referente ao gênero mais representativo, no período seco, foi constatada na faixa de maior profundidade, onde *Richtersia* apresentou a maior contribuição (Tabela 4).

Tabela 3 - Resultado da análise SIMPER com os principais gêneros, sua contribuições individuais e acumulativas, de acordo com as faixas de profundidade, nas estações de coleta no período chuvoso (PPC).

Gêneros	Faixas de Profundidade	Contribuição (%)	Acumulativa (%)
<i>Microlaimus</i>	Até 25 metros	9,96	9,96
<i>Tricoma</i>		8,51	18,48
<i>Chromadorita</i>		8,08	26,55
<i>Neochromadora</i>		4,3	30,86
<i>Richtersia</i>		4,22	35,07
<i>Ceramonema</i>		4,1	39,18
<i>Desmodora</i>		3,42	42,6
<i>Desmoscolex</i>		3,24	45,84
<i>Theristus</i>		2,91	48,75
<i>Rhynchonema</i>		2,72	51,47
<i>Microlaimus</i>		26-50 metros	12,37
<i>Chromadorita</i>	7,43		19,8
<i>Rhynchonema</i>	6,05		25,85
<i>Ceramonema</i>	5,59		31,44
<i>Tricoma</i>	5,57		37,01
<i>Desmodora</i>	4,97		41,99
<i>Paradesmodora</i>	4,42		46,41
<i>Perepsilonema</i>	4,35		50,75
<i>Sabatieria</i>	Acima 50 metros	12,78	12,78
<i>Tricoma</i>		12,59	25,37
<i>Richtersia</i>		7,02	32,39
<i>Ptycholaimellus</i>		5,66	38,05
<i>Chromadorita</i>		5,35	43,4
<i>Paramonohystera</i>		4,36	47,76
<i>Actinonema</i>		4,05	51,82

Tabela 4 - Resultado da análise SIMPER com os principais gêneros, suas contribuições individuais e acumulativas, de acordo com as faixas de profundidade, nas estações de coleta no período seco (PPS).

Gêneros	Faixas de Profundidade	Contribuição (%)	Acumulativa (%)
<i>Microlaimus</i>	Até 25 metros	9,97	9,97
<i>Richtersia</i>		6,56	16,53
<i>Tricoma</i>		5,6	22,12
<i>Iatronema</i>		5,26	27,38
<i>Sabatieria</i>		4,29	31,67
<i>Ceramonema</i>		4	35,68
<i>Rhynchonema</i>		3,77	39,45
<i>Daptonema</i>		3,6	43,05
<i>Neochromadora</i>		2,83	45,87
<i>Chromadorita</i>		2,72	48,59
<i>Oncholaimellus</i>			2,67
<i>Microlaimus</i>	26-50 metros	10,26	10,26
<i>Tricoma</i>		8,05	18,31
<i>Ceramonema</i>		7,65	25,96
<i>Perepsilonema</i>		7,19	33,15
<i>Rhynchonema</i>		4,98	38,13
<i>Iatronema</i>		4,48	42,61
<i>Epsilonema</i>		3,92	46,52
<i>Desmodora</i>	Acima 50 metros	3,65	50,18
<i>Richtersia</i>		14,38	14,38
<i>Sabatieria</i>		13	27,39
<i>Paradesmodora</i>		8,2	35,59
<i>Tricoma</i>		7,06	42,64
<i>Daptonema</i>		6,02	48,66
<i>Laimella</i>		3,88	52,54

A análise Canônica de Correspondência (CCA) mostrou que no período chuvoso, o eixo I foi associado aos maiores valores de Carbono Orgânico Total (COT) juntamente com os sedimentos mais finos das estações 4 e 8 e aos gêneros *Terschellingia* e *Comesa*. O eixo II esteve associado à profundidade e, conseqüentemente, às estações mais profundas (Figura 13)

No período seco, o eixo I também foi associado aos maiores valores de Carbono Orgânico Total (COT) e aos sedimentos mais finos da estação 4 e ao gênero *Comesa*. O eixo II esteve associado à profundidade (estações 33 e 43 > 50m), a distância das estações em relação a costa, aos valores de carbonato e aos gêneros *Cervonema* e *Metadesynemella* (Figura 14).

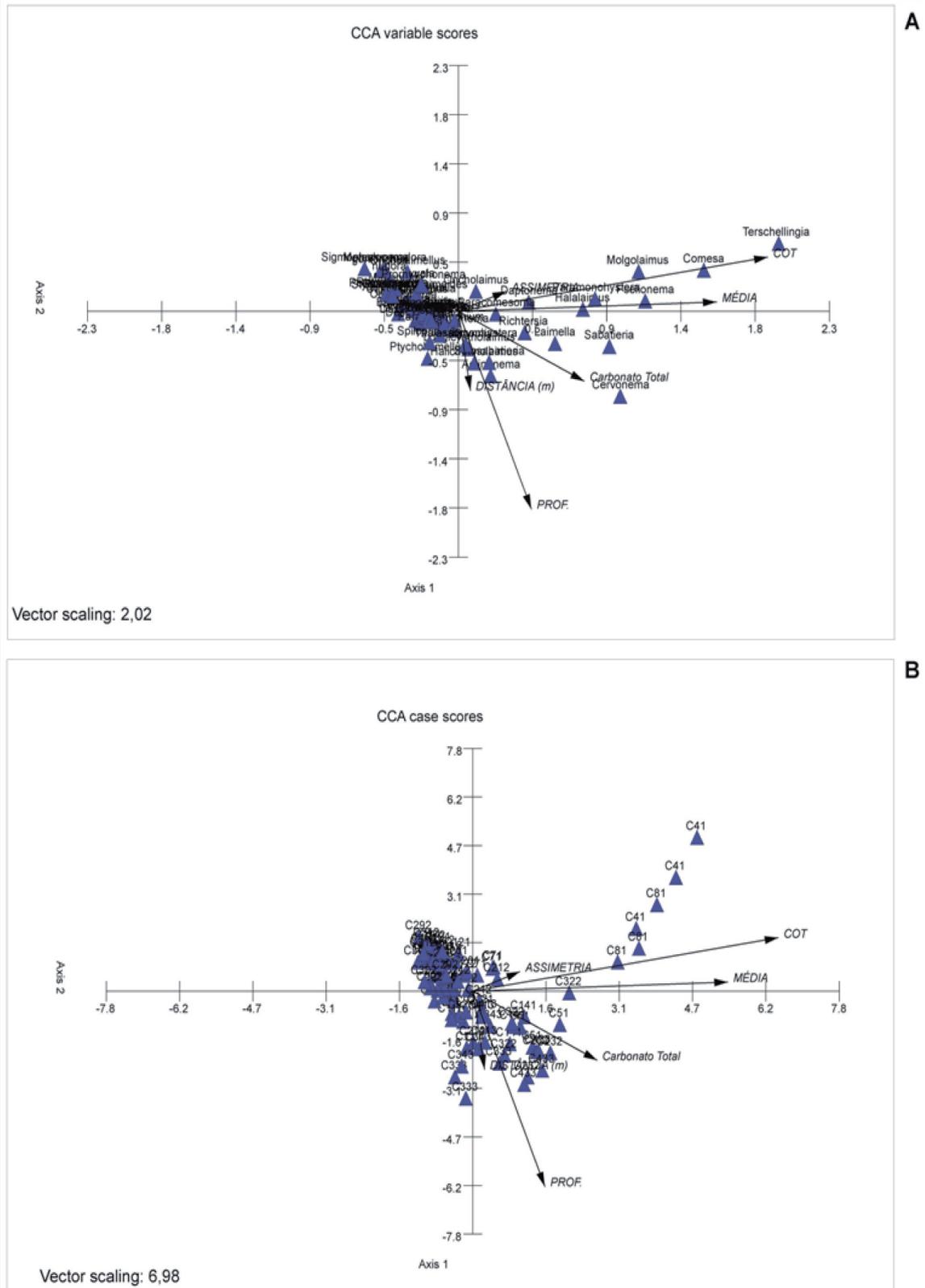


Figura 13 (A e B) - Análise Canônica de Correspondência (CCA) para a nematofauna das estações da Plataforma Continental da Bacia de Campos (Rio de Janeiro) sob influência do Rio Paraíba do Sul, no período chuvoso (PPC). O percentual de explicação do eixo I foi de 25,4% e do eixo II 5,6%

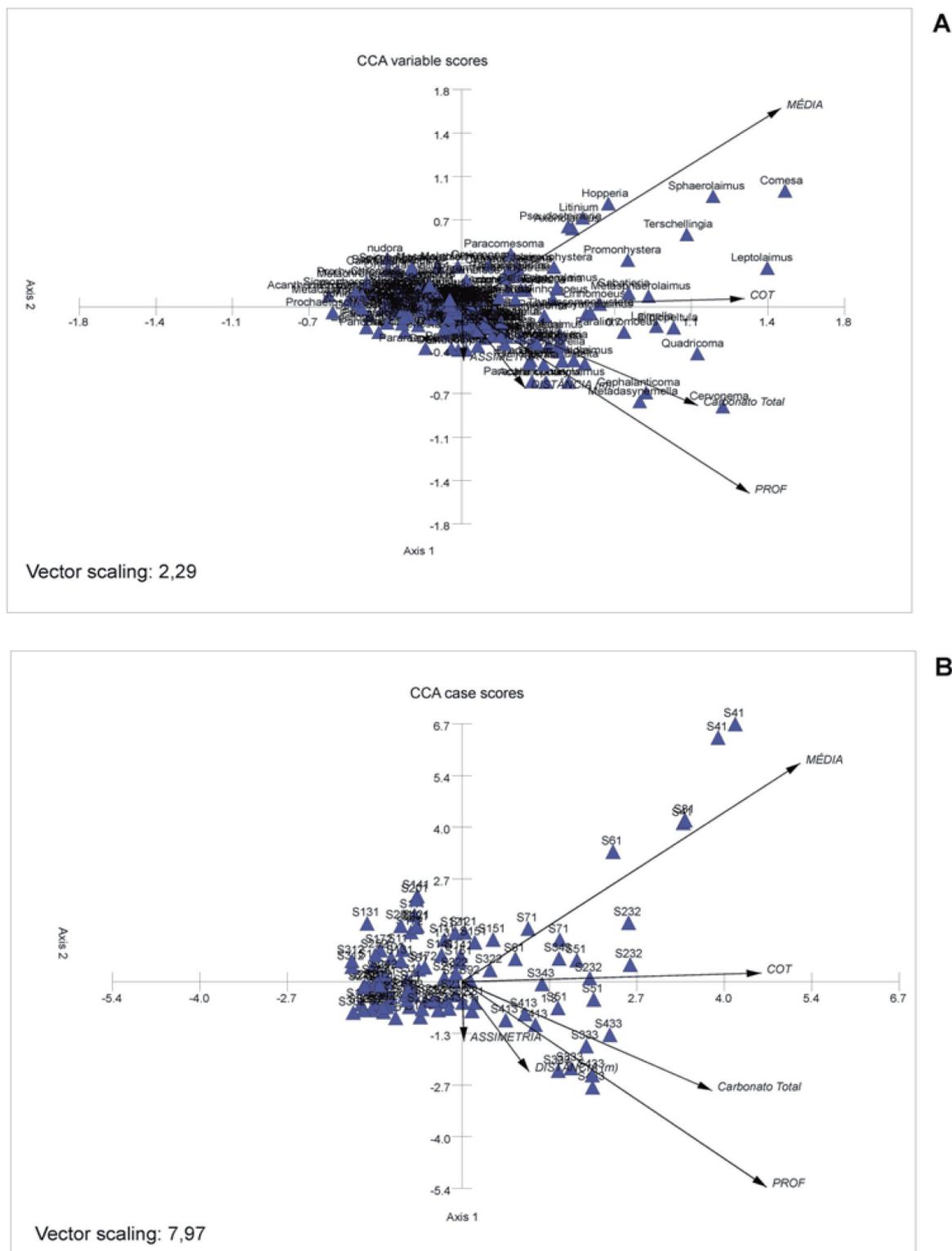


Figura 14 (A e B) - Análise Canônica de Correspondência (CCA) para a nematofauna das estações da Plataforma Continental da Bacia de Campos (Rio de Janeiro) sob influência do Rio Paraíba do Sul, no período seco (PPS). O percentual de explicação do eixo I foi de 24,6% e do eixo II 12,2%. %

Ainda que os percentuais de explicação dos eixos da análise canônica de correspondência tenham sido baixos, não se pode deixar de reconhecer a importância do tamanho médio do grão na estrutura da comunidade de Nematoda, haja vista a média de Phi na CCA, para os dois períodos. Para isso, podemos sobrepor os valores (em Phi) dessa variável ambiental sobre a ordenação das associações de Nematoda (Figura 15). Com essa sobreposição é possível ver uma estruturação da nematofauna em função dessa variável do sedimento.

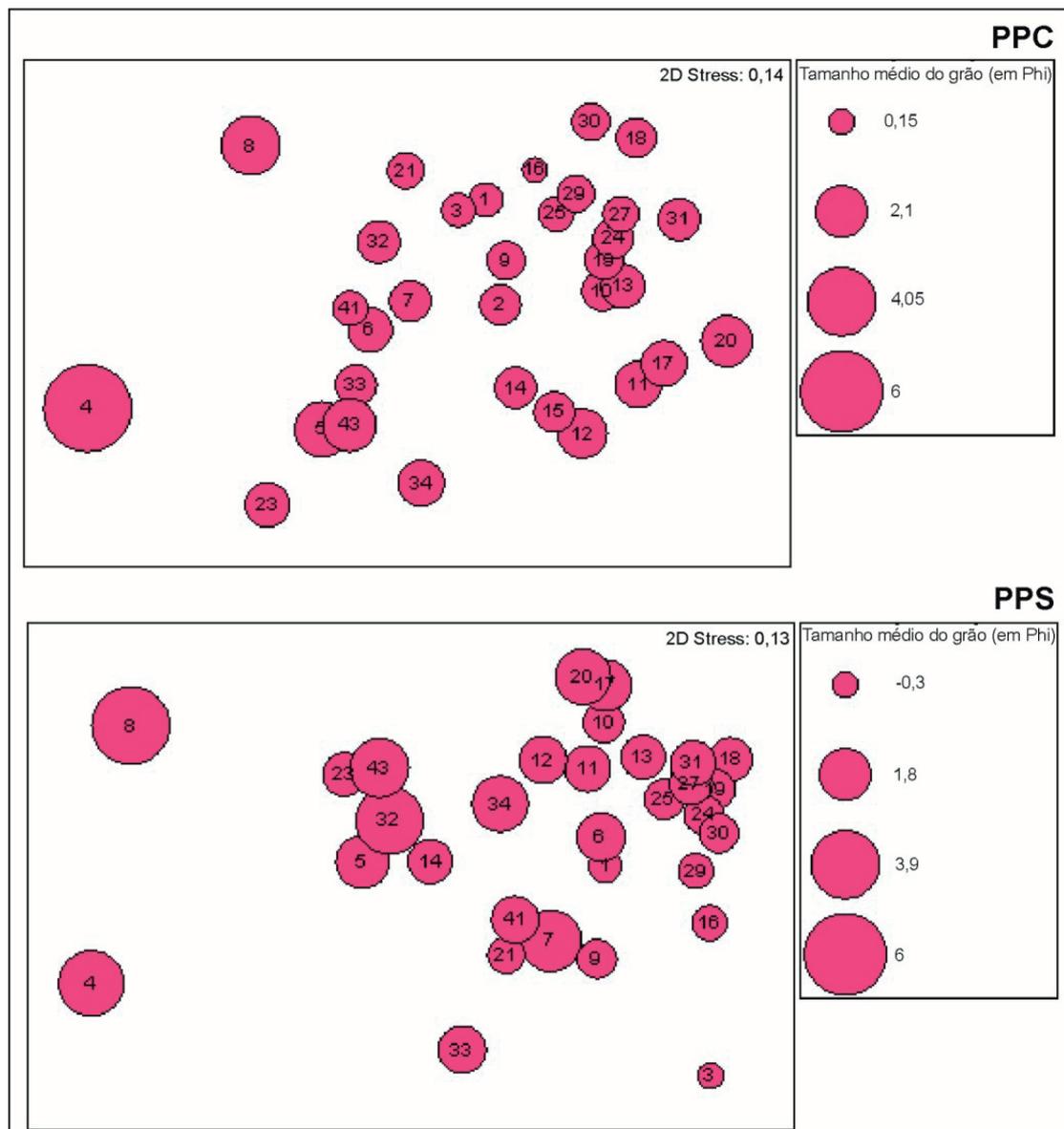


Figura 15 - Valores do tamanho médio do grão (em Phi) plotados sobre as ordenações nMDS para a nematofauna apresentada na Figura 12. O diâmetro das circunferências representa os valores de tamanho médio nos períodos chuvoso (PPC) e seco (PPS).

4. Discussão

A porção da plataforma continental da Bacia de Campos investigada neste trabalho é influenciada por diversos rios, principalmente pelo Rio Paraíba do Sul. Os sedimentos destas regiões, sob influência das descargas de suas águas apresentaram sedimentos que variaram desde lamoso (silte fino) até areia muito grossa. É citado na literatura que a influência dos rios sobre área de plataforma transporta lama e areia do continente, contribuindo para a composição sedimentar (Liu et al., 2007). A pluma do Paraíba do Sul pode interferir na dinâmica da plataforma em até 14 km a nordeste, dependendo da sua vazão (Rudorff et al., 2011). Os autores afirmam com a diminuição da vazão, a pluma desce em apenas 4 km.

Sedimentos de plataforma, em geral, são formados por areia média, com bolsões de areia e lama próximos à costa (Giere, 1993). É sabido que justo a composição sedimentar define fortemente os grupos zoológicos componentes da meiofauna e, conseqüentemente, a participação dos nematódeos nesta comunidade.

Os Nematoda são normalmente os metazoários dominantes da meiofauna (Grove et al., 2006; Heip et al., 1985; Moellmann et al., 2001; Sajan et al., 2010; Soltwedel, 2000) sobretudo em sedimentos finos. Elevadas abundâncias de Nematoda, superiores a 50%, aqui constatadas, são comumente verificadas no ambiente de plataforma em diversas áreas do globo, como no Brasil (Moellmann et al., 2001); na China (Liu et al., 2007); nos Estados Unidos (Radziejewska et al., 1996), na França Rzeznik-Orignac et al., 2003) na Índia (Sajan et al., 2010). Geralmente, as densidades são de tal sorte elevadas que ditam as tendências da meiofauna total (Heip et al., 1982).

O tamanho do grão e o grau de seleção são os principais fatores que regulam a distribuição, abundância e composição da meiofauna (Ansari e Parulekar, 1998; Heip e Decraemer, 1974; Heip et al., 1985; Wieser, 1960). Além destes, a disponibilidade de alimentos vindos da coluna líquida e aquela contida nos espaços intersticiais também representam parâmetros reguladores da comunidade (Coull, 1999; Vincx et al., 1990; Soltwedel, 2000). Nas estações amostradas, o sedimento esteve classificado entre extremamente mal selecionado e moderadamente selecionado. Sedimentos bem selecionados possuem espaços intersticiais mais reduzidos quando comparados aqueles pobremente selecionados, e nestes, a capacidade de suportar uma maior diversidade é superior (Gray, 2000). De fato, a riqueza da nematofauna verificada através de 221 gêneros e de suas 43 famílias eleva este hábitat a um dos

mais ricos dentre os oceanos rasos do mundo, atingindo valores de diversidade entre 5 e 6. Valores pontuais semelhantes foram determinados por Corbisier (1993) para a plataforma interna de Ubatuba.

A riqueza e a densidade da meiofauna, assemelharam-se aos de Moellmann et al. (2001) no sublitoral do Canal de São Sebastião, São Paulo, com os índices diminuindo no período seco. Ainda assim, os autores determinaram um número de táxons inferior ao da plataforma em foco.

As maiores densidades médias da nematofauna foram observadas no período chuvoso. As regiões da plataforma sob influência de rios recebem uma maior quantidade de sedimento oriundo do continente, o que afeta expressivamente a composição de seus substratos (Lui et al, 2007). Porém, no período com maior incidência de chuvas este aporte é intensificado, o que resulta em uma maior contribuição de nutrientes para estas regiões (Alongi, 1989, 1990). Seguindo o padrão verificado para a densidade, a biomassa também apresentou seus maiores valores no período chuvoso e possivelmente os mesmos fatores influenciaram na sua variação. A biomassa correlaciona-se geralmente negativamente com a profundidade e a distância da costa (Grémare et al., 2002), relação observada aqui apenas no período seco.

Apesar de Mokievsky e Azovsky (2002) terem relatado que o índice de diversidade em águas rasas não demonstra variação entre os oceanos, Vanreusel et al. (2010) destacou a plataforma continental entre os ambientes mais ricos em termos genéricos, inferior apenas ao de talude (325 gêneros no talude e 210 gêneros na plataforma).

Heip e Decraemer (1974) consideram a diversidade um dos mais importantes parâmetros usados na descrição de uma comunidade. No presente estudo, verificou-se que uma das estações compreendida no intervalo até 25m de profundidade (Foz 4), em ambos os períodos de coleta, destacou-se por apresentar índices de riqueza e diversidade significativamente menores, e nesta estação o sedimento sofreu grande influência dos percentuais de silte e argila. A correlação negativa entre diversidade e percentual de silte no sedimento está de acordo com os dados de Warwick e Buchanan (1970) no Mar do Norte. Eles registraram alta diversidade em estações arenosas e naquelas com maiores valores de silte, baixa diversidade. Heip e Decraemer (1974) explicam estas correlações com base nos nichos dos sedimentos, que são reduzidos naqueles com maior quantidade de silte do que nos arenosos, suportando uma menor diversidade de Nematoda. Completa Coull (1988), que os sedimentos formados

por grãos mais grossos, os espaços são maiores, com maiores possibilidades para abrigar outros grupos da meiofauna com mais sucesso.

Chromadoridae, Desmodoridae e Xyalidae foram as famílias mais representativas em relação ao número de gêneros para os dois períodos e as mais abundantes para o período chuvoso. No período seco, além das duas últimas famílias citadas, Selachinematidae, Microlaimidae e Comesomatidae registraram altos percentuais. Resultados muito semelhantes ocorreram dentro do estudo de Venekey et al. (2010) que apontou Chromadoridae e Xyalidae como as duas famílias mais abundantes quanto ao número de gêneros para todos os sete habitats abordados. Desmodoridae, Chromadoridae, Xyalidae e Microlaimidae também foram muito representativas em relação à abundância nos resultados obtidos por Yaginuma (2010) na plataforma continental no sudeste do Brasil (ao largo do sistema estuarino de Santos).

As comunidades de Nematoda de ambientes marinhos compostos por areia média e/ ou sedimentos menos selecionados são, frequentemente, caracterizadas pela dominância de Chromadoridae e a subdominância de Desmodoridae (Tietjen, 1977; 1980; Wieser, 1960). Nas estações amostradas, o sedimento esteve classificado entre extremamente mal selecionado e moderadamente selecionado, nas quais, as famílias aqui citadas também foram dominantes. Nos sedimentos bem selecionados, compostos por areia fina, Desmodoridae, Linhomoidae, Comesomatidae e Xyalidae estão entre as famílias dominantes das comunidades da nematofauna para esta classificação sedimentar (Tietjen, 1969; Wieser, 1960).

Existe, na literatura, o relato da relação entre a composição do sedimento e a estrutura trófica da comunidade, na qual, sedimentos lamosos são dominados por detritívoros não seletivos (1B) e os arenosos são dominados por comedores de epistrato (2A), enquanto que, detritívoros seletivos e predadores/onívoros são menos importantes numericamente (Hopper e Meyers, 1967; Warwick e Buchanan, 1970; Wieser 1953, 1959). No atual estudo, Chromadoridae e Desmodoridae foram muito importantes no período chuvoso. A primeira família é formada por gêneros do tipo comedores de epistrato (2A) e a segunda inclui dentre os seus três grupos tróficos, gêneros do tipo comedores de epistrato. A ecologia trófica, apesar de ter sido representada pelos quatro grupos inerentes aos Nematoda (no sentido de Wieser, 1953), foi incontestavelmente dominada pelos comedores de epistrato (2A) que, por sua vez refletiram a composição sedimentar com maior percentual de partículas grossas. Este grupo foi o que contribuiu com maiores percentuais nas três faixas de profun-

didade, chegando a 45% nas faixas até 25m e entre 26-50m onde foram verificados os maiores percentuais de areia grossa no período chuvoso e de média no período seco. Neste último período, Desmodoridae e Xyalidae foram mais abundantes na faixa de profundidade acima de 50m, contribuindo para o maior percentual dos detritívoros não seletivos (1B).

Ocorreu uma correlação entre a abundância de Nematoda e o tamanho dos grãos de sedimento, verificando-se que as estações onde os Nematoda foram menos abundantes, o sedimento foi influenciado principalmente por areia grossa e muito grossa. De acordo com McLachlan et al. (1981), em sedimentos arenosos a dominância de Nematoda é reduzida, e Copepoda pode vir a ser o grupo mais abundante do meiobentos. Nas estações da Foz, Nematoda foi o grupo da meiofauna mais abundante na maioria das estações.

Nas estações classificadas principalmente por grãos menores, os Nematoda assumiram abundâncias maiores. Resultados semelhantes vêm sendo registrados na literatura, relacionando a afinidade entre Nematoda e sedimento fino, que retém a matéria orgânica disponível para a sua alimentação (Ansari, 1978; Sajjan et al., 2010). Além disso, os Nematoda, por sua forma alongada, são favorecidos nos sedimentos formados por grãos de menor tamanho, com pequenos interstícios. Em sedimentos lamosos, eles apresentam tamanho reduzido e são munidos de setas curtas (Warwick, 1971), resultando em uma maior abundância deste táxon em relação aos demais da meiofauna. De acordo com Heip et al. (1985), em diversas localidades de plataforma pode-se constatar que os valores encontrados são próximos aqueles de areia lamosa e areias (Tabela 5).

Tabela 5 - Valores de densidade (ind./10 cm²) de Nematoda, obtidos a partir de Heip et al. (1985), para diferentes áreas de plataforma continental.

Referência	Local	Sedimento	Densidade
Wieser, 1960	Baía de Buzzards, EUA	Areia lamosa	1690-1860
Warwick e Buchanan, 1970	Costa da Inglaterra	Areia fina a muito fina	185
McIntyre e Murison, 1973	Baía de Firemore, RU	Areia fina	960-2765
Lorenzen, 1974	German Bight (Mar do Norte)	Areia lamosa	530
Ito, 1978	Baía de Ishikari, Japão	Areia	103-525
Boucher, 1980	Baía de Morlaix, França	Areia fina	1446-3432
Nichols, 1980	Costa do Pacífico (Peru)	Areia	150-220
Tietjen, 1980a	New York Bight, EUA	Areia	221-1381
Willems et al., 1982	Mar do Norte	Areia	58-1095

A análise SIMPER, nos dois períodos de coleta, chuvoso e seco, mostrou que *Microlaimus* foi um dos gêneros de maior contribuição para as similaridades nas estações mais rasas e intermediárias. Nestas faixas de profundidade, a composição sedimentar variou entre areia fina e areia muito grossa (Figura 16). A dominância de *Microlaimus* é verificada em trabalhos realizados a partir da profundidade de 14 m (Liu et al., 2007; Vanaverbeke et al., 1997) até regiões de mar profundo (Lamshead et al., 2003; Van Gaever et al., 2004). Esse gênero é conhecido por ser dominante ou, subdominante, em áreas com aumento da entrada orgânica, além de ser um colonizador bem sucedido nos sedimentos recentemente perturbados e, organicamente, enriquecido, podendo explorar diferentes tipos de substrato (Van Gaever, 2008).

No período chuvoso, *Chromadorita* junto com *Microlaimus* contribuiu para a estrutura da comunidade nas faixas compreendidas até 25 m e entre 26 – 50 m. O sedimento na maioria das estações destas faixas mostrou-se entre pobremente selecionado e moderadamente selecionado, variando entre areia média e areia muito grossa e a família Chromadoridae, a qual pertence o gênero *Chromadorita*, é característica de sedimentos formados por areia média e/ou menos selecionados (Tietjen, 1969; Wieser, 1960). Vanreusel (1990) verificaram a dominância desta família em estações não caracterizadas explicitamente pela mesma composição do sedimento.

Tricoma também contribuiu para a estrutura da comunidade nas três faixas, revelando uma maior contribuição na faixa acima de 50 m (12,59%), no período chuvoso onde a composição sedimentar variou entre areia fina e muito grossa. Na costa indiana, em profundidades entre 20 e 200m na coluna d'água, *Tricoma* foi dominante (Muthumbi et al., 2004). Mostrou-se abundante em sedimentos arenosos, silte argiloso, areias siltosas, indicando que mesmo um gênero sendo caracteristicamente associado a um determinado tipo de sedimento, a sua distribuição raramente fica restrita aquele ambiente (Sajan et al., 2010).

A dominância do gênero *Sabatieria* é uma característica comum, em ambientes, onde há um gradiente sedimentar variando entre silte e areia lamosa (Vanreusel, 1991). Este gênero associa-se bem com sedimentos em que há maiores percentuais de silte, (Heip e Decraemer, 1974) e nos arenosos finos, bem selecionados (Tietjen, 1969; Wieser, 1960). Trata-se de um táxon dominante ou muito importante em ambientes de plataforma (Mokievsky e Azovsky, 2002; Muthumbi et al., 2004; Sajan et al., 2010; Vanreusel et al., 2010). De fato, *Sabatieria* contribuiu com maiores percentuais na faixa mais profunda (acima de 50 m), na qual o sedimento apresentou maiores percentuais

de areia fina do que nas demais faixas estabelecidas, nos dois períodos. Foi dominante no período chuvoso e subdominante no período seco, na profundidade acima de 50m como demonstra o SIMPER. Neste último período, a faixa de maior profundidade passa a apresentar *Richtersia* como o gênero de maior contribuição para a estruturação da comunidade (14,38%)

Até 25 m	
Período Chuvoso	Período Seco
Silte = 10,40 % Areia Fina = 16,60 % Areia Média = 23 % Areia Grossa e muito grossa = 50 % Salinidade = 36,3 Temperatura = 23,9 ° C Gênero dominante= <i>Microlaimus</i>	Silte = 9 % Areia Fina = 9 % Areia Média = 45 % Areia Grossa e muito grossa = 35 % Salinidade = 35,9 Temperatura = 22,2 ° C Gênero dominante= <i>Microlaimus</i>
26- 50 m	
Período Chuvoso	Período Seco
Areia Fina = 9 % Areia Média = 24 % Areia Grossa e muito grossa = 66,6 % Salinidade = 36,3 Temperatura = 19,8 ° C Gênero dominante= <i>Microlaimus</i>	Areia Média = 50 % Areia Grossa = 50 % Salinidade = 36,1 Temperatura = 21 ° C Gênero dominante= <i>Microlaimus</i>
Maior que 50 m	
Período Chuvoso	Período Seco
Areia Fina = 33 % Areia Média = 42 % Areia Grossa e muito grossa = 25 % Salinidade = 36,1 Temperatura = 18,7 ° C Gênero dominante= <i>Sabatieria</i>	Areia Fina = 33 % Areia Média = 44 % Areia Grossa = 22 % Salinidade = 35,9 Temperatura = 17,5 ° C Gênero dominante= <i>Richtersia</i>

Figura 16-
Percentuais
das frações
granulométricas,
salinidade
e temperatura
e gênero de
maior contribuição
pela análise
do SIMPER
para as diferentes
faixas de
profundidade,
em cada período
estudado

Heip et al. (1985) resumiram a composição da nematofauna em alguns tipos de sedimento de plataformas em diversos locais do globo (Tabela 6). Através da comparação desses dados com nossos resultados pode-se constatar que a nematofauna da plataforma em pauta apresentou uma associação semelhante àquela de areia média com algumas interações genéricas com as associações de areia fina e lamosa. A composição heterogênea de sedimentos arenosos da área favoreceu uma mistura de fauna. Bouwman (1983) estudando o estuário do Ems na Holanda examinou a ocorrência entre associações de Nematoda com as condições oferecidas por um dado habitat. Diz o autor que a lama estuarina detém uma associação formada por *Sabatieria*, *Spirinia*, *Terschellingia*, *Odontophora* e *Desmolaimus*, bem semelhante àquela de lama marinha.

Tabela 6 - Associações de famílias e gêneros descritas por Heip et al. (1985), para diferentes tipos de sedimento em áreas de plataforma continental.

Famílias	Lama	Areia fina + Lama	Areia média	Areia grossa
<i>Comesomatidae</i>	X	X		
<i>Linhomoeidae</i>	X	X		
<i>Spiriniidae</i>	X	X		
<i>Xyalidae</i>	X	X		
<i>Sphaerolaimidae</i>	X	X		
<i>Axonolaimidae</i>		X		
<i>Enoplidae</i>		X		
<i>Chromadoridae</i>		X	X	
<i>Desmodoridae</i>		X	X	
<i>Draconematidae</i>				X
<i>Epsilonematidae</i>				X
Gêneros				
<i>Sabatieria</i>	X	X	X	
<i>Terschellingia</i>	X	X		
<i>Spirinia</i>	X	X		
<i>Daptonema</i>	X			
<i>Sphaerolaimus</i>		X		
<i>Chromadorita</i>			X	
<i>Ptycholaimellus</i>			X	
<i>Neochromadora</i>			X	
<i>Dichromadora</i>			X	
<i>Desmodora</i>			X	
<i>Chromaspirina</i>			X	
<i>Microlaimus</i>			X	
<i>Trefusia</i>				X
<i>Latronema</i>				X
<i>Campylaimus</i>				X
<i>Oxyonchus</i>				X
<i>Pomponema</i>				X
<i>Nudora</i>				X
<i>Bathylaimus</i>				X
<i>Xyala</i>				X

4. Conclusões

- Para a área estudada elaborou-se uma lista taxonômica robusta da nematofauna com 221 gêneros, cuja riqueza refletiu-se também sobre o número de famílias (43). A comunidade, assim como as suas correlações com os parâmetros ambientais estimados responderam as seguintes questões:

-
- Existem faixas batimétricas que possuem características semelhantes quanto aos aspectos físico-químicos do sedimento e quanto ao padrão de associação da fauna bentônica? Foi possível observar o agrupamento das estações de coleta em função das diferentes faixas de profundidade, as quais mostraram características faunísticas significativamente diferentes entre elas: estações de 25m associadas às de profundidades intermediárias (26 - 50 m). O gênero *Microloaimus* ofereceu maior contribuição para as faixas de até 25 m nos dois períodos de coleta. Essas faixas se diferenciaram significativamente daquelas acima de 50m, nas quais, *Sabatieria* e *Richtersia* ofereceram fortes contribuições, ambos pertencentes ao mesmo grupo trófico – detritívoros não seletivos.
 - Existe variação nos aspectos físico-químicos do sedimento e na estrutura da comunidade bentônica com o distanciamento da desembocadura do RPS? As análises estatísticas não corroboraram esta hipótese, porém, foi demonstrado que as estações paralelas à linha de costa detiveram menor percentual de finos na composição sedimentar, salvo as estações FOZ 4 e FOZ 8. Isto indica uma real influência da hidrodinâmica local.
 - A variação sazonal da vazão do RPS influenciou nos aspectos físico-químicos do sedimento e na estrutura e composição da fauna bentônica? Parâmetros estruturais da comunidade nematofaunística tais como densidade, dominância e biomassa mostraram claramente o efeito sazonal da vazão do rio. No período chuvoso, no qual os três parâmetros são mais expressivos refletiram a média de Phi sempre maior que no período seco.
 - Existem variações espaciais em relação ao tempo no ambiente costeiro e na fauna bentônica? No ambiente prospectado houve uma nítida repartição espacial entre os gêneros que melhor contribuíram para a estruturação da comunidade entre as faixas: as mais rasas juntamente com as de profundidade intermediária sendo diferentes daquelas mais profundas. As variações espaciais refletiram-se na composição da fauna muito mais do que nas suas densidade, diversidade e biomassa.
-

5. Referências

- Admiraal, W., Bouwan, L.A., Hoekstra, L., Romeyn, K., 1983. Qualitative and quantitative interactions between microphytobenthos and herbivorous meiofauna on a brackish intertidal mudflat, *Int. Rev. ges. Hydrobiol.* 68,175-191.
- Alongi, D.M., 1987. Intertidal zonation and seasonality of meiobenthos in tropical mangrove estuaries. *Mar. Biol.* 95, 447- 458.
- Alongi, D.M., 1989. Ecology of tropical soft-bottom benthos: a review with emphasis on emerging concepts. *Rev. Biol. Trop.* 37, 85-100.
- Alongi, D.M., 1990. The ecology of tropical softbottom benthic ecosystems. *Oceanogr. Mar. Biol.* 28:381-496.
- Andrassy, I., 1956. The determination of volume and weight of nematodes. *Acta Zool. Acad. Sci.H.* 2, 1–15.
- Ansari Z.A., 1978. Meiobenthos of the Karwar region (Central West Coast of India). *Mahasagar-Bull. Natl. Inst. Oceanogr.* 11, 163-165.
- Ansari, Z.A., Parulekar, A.H., 1998. Community structure of meiobenthos from a tropical estuary. *Indian J. Mar. Sci.* 27, 362–366.
- Austen, M. C., 1989. Factors affecting estuarine meiobenthic assemblages structure: a multifactorial microcosm experiment. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 130, 167- 187.
- Austen, M.C., Warwick, R.M., 1989. Comparison of univariate and multivariate aspects of estuarine meiobenthic community structure. *Estuar. Coast. Shelf S.* 29, 23-42.
- Bell, S.S., Sherman, K.S., 1980. Tidal resuspension as a mechanism for meiofauna dispersal. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 3, 245-249.
- Bouwman, L. A., 1983. Systematic, ecology and feeding biology of estuarine nematodes. *Biologisch Onderzoek Ems-Dollard Estuarium. Publicaties en Verlagen* 3.
- Clarke, K.R., Warwick., R.M., 1994. *Chance in marine communities: an approach to statistical analysis and interpretation.* Bourne Press, Bournemouth.
- Cobb, N.A., 1917. Notes on nemas. *Contrib. Sci. Nematol.* 5, 117-128.
- Corbisier, T.N., 1993. Meiofauna da plataforma continental interna do litoral norte de São Paulo – verão/89. *Publ. Espec. Inst. Oceanogr. São Paulo* 10, 123-135.
-

-
- Coull, B. C., 1988. The ecology of the marine meiofauna, in: Higgins, R. P., Thiel, H. (Eds.), Introduction to the study of meiofauna. Smithsonian Institution Press, Washington, pp. 18-38.
- Coull, B.C., 1999. Role of meiofauna in estuarine soft-bottom habitats. *Aust. J. Ecol.* 24, 327-343.
- Dalto, A.G., Albuquerque, E.F., 2000. Meiofauna distribution in a tropical estuary of the South-western Atlantic (Brazil). *Vie et Milieu.* 50, 151-162.
- Decho, A.W., Fleeger, J.W., 1988. Microscale dispersition of meiobenthic copepods in response to food-resource patchiness. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 118, 229-244.
- De Grisse, A.T., 1969. Redescription ou modification de quelques techniques utilisés dans l'étude des nématodes phytoparasitaires. *Medelingen Rijksfakuylteit Landbouwwetenschappen Gent* 34, 251-369.
- De Ley, P., Decraemer, W., Eyuaem-Abebe., 2006. Introduction: Summary of Present Knowledge and Research Addressing the Ecology and Taxonomy of Freshwater Nematodes, in: Eyuaem-Abebe, Traunspurger, W., Andrassy, I. (Eds.), *Freshwater Nematodes: Ecology and Taxonomy.* CABI Publishing, Oxfordshire, pp. 3-30.
- De Mesel, I., Lee, H.J., Vanhove, S., Vincx, M., Vanreusel, A., 2006. Species diversity and distribution within the deep-sea nematode genus *Acantholaimus* on the continental shelf and slope in Antarctica. *Polar Biol.* 29, 860-871.
- Faust, M.A., Gullledge, R.A., 1996. Associations of macroalgae and meiofauna in floating detritus at a mangrove island, Twins Cays, Belize. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 197, 159-175.
- Findlay, S.E.G., 1981. Small-scale spatial distribution of meiofauna on sandflat. *Est. Coast. Shelf Sci.* 12, 471-484.
- Fleeger, J.W., Decho, A.W., 1987. Spatial variability of interstitial meiofauna: a review. *Stygologia* 3, 35-54.
- Fonsêca-Genevois, V., da Rocha, C.M.C., Genevois, B., Castro, F.J.V., Maranhão, G.M.B., Venekey, V., Rodrigues, N., Lage, L., Botelho, A P., Gedanken, R., Ferraz, M, Pedrosa, A., Santos, G.K., Miranda Junior, G.V., Lira, V., 2004. Avaliação da Meiofauna para Caracterização Ambiental da Bacia de Campos. Relatório Final- Projeto OCEANPROF-CENPES, Recife, 75 pp.
-

-
- Fonsêca-Genevois, V., Somerfield, P.J., Neves, M.H.B., Coutinho, R., Moens, T., 2006. Colonization and early succession on artificial hard substrata by meiofauna. *Mar. Biol.* 148, 1039-1050.
- Gerlach, S. A., 1977. Attraction to decaying organisms as a possible cause for patchy distribution of nematodes in a Bermuda beach. *Ophelia* 16, 151-165.
- Giere, O., 1993. *Meiobenthology: The microscopic fauna in aquatic sediments*. Springer, Berlin.
- Giere, O., 2009. *Meiobenthology: the microscopic motile fauna of aquatic sediments*, second ed. Springer, Berlin.
- Gray, J.S., 2000. The measurement of marine species diversity, with an application to the benthic fauna of the Norwegian continental shelf. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 250, 23–49.
- Grémare A., Medernach, L., De Bovée, F., Amouroux, J. M., Vétion, G., Albert P., 2002. Relationships between sedimentary organics and benthic meiofauna on the continental shelf and the upper slope of the Gulf of Lions (NW Mediterranean) *Mar. Ecol.-Prog. Ser.* 234, 85–94.
- Grove, S.L., Probert, P.K., Berkenbusch, K., Nodder, S.D., 2006. Distribution of bathyal meiofauna in the region of the Subtropical Front, Chatham Rise, southwest Pacific. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 330, 342–355.
- Hagerman, G.M., Rieger, R.M., 1981. Dispersal of benthic meiofauna by wave and current action in Bogue Sound, North Carolina, USA. *Mar. Ecol. Publ. Staz. Napoli.* 2, 245-270.
- Heip, C., Decraemer, W., 1974. The diversity of Nematode communities in the southern North Sea. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* 54:251-255.
- Heip, C.H.R., Smol, N., Absillis, V., 1978. Influence of temperature on the reproductive potential of *Oncholaimus oxyuris* (Nematoda: Oncholaimidae). *Mar. Biol.* 45, 255-260.
- Heip, C., Herman, R., Bissehop, G., Govaere, J.C.R., Holvoet, M., Van Damme, D., Vanosmael, C., Willems, K.R., De Coninck, L.A.P., 1979. Benthic studies of the Southern Bight of the North Sea and its adjacent continental estuaries. Progress Report I- International Council for the Exploration of the sea C.M./L9:133-163.
-

-
- Heip, C., Vincx, M., Smol, N., Vranken, G., 1982. The systematics and ecology of free-living marine nematodes. *Helminthological Abstracts – Series B, Plant Nematology*. 51, 1-31.
- Heip, C., Vincx, M., Vranken, G., 1985. The ecology of marine nematodes. *Oceanogr. Mar. Biol.* 23, 399–489.
- Hellwig-Armonies, M., Armonies, W., Lorenzens, S., 1991. The diet of *Enoplus brevis* (Nematoda) in a supralittoral salt marsh of the North Sea. *Helgolaender Meeresunters.*, 45, 357-372.
- Hopper, B. E., Meyers, S. P., 1967. Population studies on benthic nematodes within a sub-tropical seagrass community. *Mar. Biol.* 1, 85-96.
- Jensen, P., 1987. Differences in microhabitat, abundance, biomass and body size between oxybiotic and thiobiotic free-living marine nematodes. *Oecologia* 71, 564-567.
- Jensen, P. 1988. Nematode assemblages in the deep-sea benthos of Norwegian Sea. *Deep-Sea Res. Pt. I* 35, 1173–1184.
- Juario, J.V., 1975. Nematode species composition and seasonal fluctuation of a sublittoral meiofauna community in the German Bight. *Veröff Inst. Meeresforsch. Bremerh.* 15, 283-337.
- Lambshhead, P. J. D, Brown, C. J. Ferrero, T. J, Hawkins, L. E., Smith, C. R. & Mitchell, N. J., 2003. Biodiversity of nematode assemblages from the region of the Clarion-Clipperton Fracture Zone, an area of commercial mining interest. *BMC Ecology* 3:1.
- Lee, J.J., Tietjen, J. H., Mastropaolo, C., Rubin, H. 1977. Food quality and heterogeneous spatial distribution of meiofauna. *Helgolander. Wissens. Merresunters.* 30, 272-282.
- Liu, X.S., Zhang, Z.N., Huang, Y., 2007. Sublittoral meiofauna with particular reference to nematodes in the southern Yellow Sea, China. *Estuar. Coast. Shelf S.* 71, 616-628.
- Lorenzen, S., 1974. Die Nematodenfauna der sublittoralen Region der Deutschen Bucht, insbesondere im Titan-Abwassergebiet bei Helgoland. *Veröff Inst. Meeresforsch. Bremerh.* 14: 305-327.
-

-
- Lorenzen, S. 1986. Nematoda: interstitial nematodes from marine, brackish and hypersaline environments, in: Botosaneanu, L. (Ed), *Stygozoofauna mundi: a faunistic, distributional, and ecological synthesis of the world fauna inhabiting subterranean waters (including the marine interstitial)*. E. J. Brill, Leiden, pp. 133-139.
- Lorenzen, S. 1994. *The phylogenetic systematics of freeliving Nematodes*. The Ray Society, London.
- McLachlan, A., Wooldridge, T., Dye, A.H., 1981. The ecology of sandy beaches in Southern Africa. *S. Afr. J. Zool.* 16, 219–231.
- Moellmann, A.M., Corbisier, T.N., Curvelo, R.R., 2001. Variação especial entre verão e inverno da meiofauna do Canal de São Sebastião - SP. *Rev. Bras. Oceanog.* 49, 75-85.
- Mokievsky, V., Azovsky, A., 2002. Re-evaluation of species diversity patterns of free-living marine nematodes. *Mar. Ecol.-Prog. Ser.* 238, 101–108.
- Moens, T., Vincx, M., 1997. Observations on the feeding ecology of estuarine nematodes. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* 77, 211-227.
- Montagna, P.A. 1995. Rates of metazoan meiofaunal microbivory: a review. *Vie Milieu* 45, 1-9.
- Muthumbi, A.W., Vanreusel, A., Duineveld, G., Soetaert, K., Vincx, M., 2004. Nematode community structure along the continental slope off the Kenyan Coast, Western Indian Ocean. *Int. Rev. Hydrobiol.* 89, 188-205.
- Netto, S.A., Gallucci, F., Fonseca, G.F.C., 2005. Meiofauna communities of continental slope and deep-sea sites off SE Brazil. *Deep-Sea Res. Pt. I* 52, 845–859.
- Palmer, M. A., Gust, G., 1985. Dispersal of meiofauna in turbulent tidal creek. *J. Mar. Res.* 43, 179-210.
- Radziejewska, T., Fleeger, J.W., Rabalais, N.N., Carman, K.R., 1996. Meiofauna and sediment chloroplastic pigments on the continental shelf off Louisiana, USA. *Cont. Shelf Res.* 16, 1699-1723.
-

-
- Renaud-Mornant, J., Bodin, P., Bodiou, J. Y., Boucher, G., Bouvee, F., Castel, J., Coineau, N., Courties, C., Gourbault, N., Guidi, L., Lasserre, P., Soyer, J., Tournier, T., 1984. Estimations du role énergétique et dynamique spatio-temporelle du méiobenthos en milieu littoral: échantillonnage et méthodologie. APT-CNRS, 982002. Rapport final. 232pp.
- Rudorff, N. de M., Kampel, M. & Rezende, C. E., 2011. Spectral mapping of the Paraíba do Sul River plume (Brazil) using multitemporal Landsat images. *Journal of Applied Remote Sensing* vol. 5
- Rzeznik-Orignac, J., Fichet, D., Boucher, G., 2003. Spatio-temporal structure of the nematode assemblages of the Brouage mudflat (Marennes Oleron, France). *Estuar. Coast. Shelf S.* 58, 77-88.
- Sajan, S., Joydas, T.V., Damodaran, R., 2010. Meiofauna of the western continental shelf of India, Arabian Sea. *Estuar. Coast. Shelf S.* 86,665–674.
- Schewe, I., Soltwedel, T., 1999. Deep-sea meiobenthos of the central Arctic Ocean: distribution patterns and size-structure under extreme oligotrophic conditions, *Vie milieu* 49, 79-92.
- Sherman, K., Coull, B.C., 1980. The response of meiofauna to sediment disturbance. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 46, 59-71.
- Sibert, J.R., 1981. Intertidal hyperbenthic population in the Nanaimo Estuary. *Mar. Biol.* 64, 259-265.
- Soetaert, K., Vincx, M., Heip, C., 1995. Nematode community structure along a Mediterranean shelf-slope gradient. *Mar. Ecol.-P. S. Z. N. I* 16, 189-206.
- Soltwedel, T., 2000. Metazoan meiobenthos along continental margins a review. *Prog. Oceanog.* 46, 59-84.
- Soyer, J. 1971. Bionomie benthique du plateau continental de la côté catalane française. V. Densités et biomasses du meiobenthos. *Vie et Milieu* 22, 351-424.
- Sterr, W., 1973. Plate tectonics as a mechanism for dispersal and speciation in interstitial sand fauna. *Neth. J. Sea Res.* 7, 200-222.
- Thiel, J. H., 1979. First quantitative data on the Red Sea deep benthos. *Mar. Ecol.-Progr. Ser.* 1, 350-447.
- Tietjen, J.H., 1969. The ecology of shallow water meiofauna in two New England estuaries. *Oecologia* 2, 251-291.
-

-
- Tietjen. J. H., 1980. Microbial-meiofaunal interrelationships: a review. *Microbiology* 1980, 335-338.
- Tietjen, J.H., Alongi, D.M., 1990. Population growth and effects of nematodes on nutrient regeneration and bacteria associated with mangrove detritus from northeastern Queensland (Australia). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 68, 169-179,
- Tietjen, J.H., Lee, J.J., 1973. Life history and feedings habits of the marine nematode *Chromadora macrolaimoides*. *Oecologia* 12, 303-314.
- Tietjen, J.H., 1977. Population distribution and structure of the free-living nematodes of Long Island Sound. *Mar. Biol.* 43, 123-136.
- Tristle, D., 1980. The response of a harpacticoid copepod community to a small scale natural disturbance. *J. Mar. Res.* 38, 381-469.
- Van Damme, D., Herman, D., Shirmo, R., Holvoet, M., Shirmo, R., Holvoet, M., Martens, P., 1980. Benthic studies of the Southern Bight of the Sea and its adjacents continental estuaries. Progress Report II – Fluctuations of the meiobenthic communities in the Wverterschelde estuary. *Ices. C. M.*, 23, 131-170.
- Van Gaever, S., Vanreusel, A., Hughes, J. A., Bett, B. J., Kiriakoulakis, K., 2004. The macro- and micro-scale patchiness of meiobenthos associated with the Darwin Mounds (north-east Atlantic). *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 84: 547–556.
- Van Gaever, S., 2008. Biodiversity, distribution patterns and trophic position of meiobenthos associated with reduced environments at continental margins. Tese de Doutorado. Universidade de Gent. Departamento Biologia Marinha, 236 pp.
- Vanaverbeke, J.; Martinez Arbizu, P.; Dahms, H.-U.; Schminke, H.K., 1997. The metazoan meiobenthos along a depth gradient in the Arctic Laptev Sea with special attention to nematode communities. *Polar Biol.* 18: 391-401.
- Vanreusel, A., 1990. Ecology of the free-living marine nematodes from the Voordelta (Southern Bight of the North sea). 1. Species Composition and Structure of the Nematode Communities. *Cah. Biol. Mar.* 31, 439-462.
- Vanreusel, A., 1991. Ecology of the free-living marine nematodes in The Voordelta (Southern Bight of the North Sea). II. Habitat preferences of the dominant species. *Nematologica* 37, 343-359.
-

-
- Vanreusel, A., Vincx, M., Schram, D., Van Gansbeke, D., 1995. On the vertical distribution of the metazoan meiofauna in the shelf break and upper slope habitats of the NE Atlantic. *Int. Revue ges. Hydrobiologia*, 80, 313-326.
- Vanreusel, A., Fonseca, G., Danovaro, R., Silva, M. C., Esteves, A. M., Ferrero, T., gad, G, Galtsova, V., Gambi, C., Genevois, V., Ingels, I., Ingole, B., Lampadariou, N., Merckx, B., Miljutin, D. M., Miljutina, M., Muthumbi, A. Netto, S. A., Potnova, D., Radziejewska, T., Raes, M., Tchesunov, A., Vanaverbeke, J., Van Gaever, S., Venekey, V., Bezerra, T., Flint, H., Copley, J., Pape, R., Zeppeli, D., Martinez, P., Galeron, J., 2010. The contribution of deep-sea macrohabitat heterogeneity to global nematode diversity. *Mar. Ecol.* 31, 6-20.
- Venekey, V.; Fonsêca-Genevois, V.G.; Santos, P.J. P., 2010. Biodiversity of free-living marine nematodes on the coast of Brazil: a review. *Zootaxa*, 2568, 39-66.
- Vincx, M., Bett, B.J., Dinet, A., Ferrero, T., Gooday, A.J, Lamshead, P.J.D., Pfannkuche, O., Soltwedel, T., Vanreusel, A., 1994. Meiobenthos of the Deep Northeast Atlantic. *Adv. Mar. Biol.* 30, 1-88.
- Vincx, M., Meire, P., Heip, C.H.R., 1990. The distribution of nematodes communities in the Southern Bight of the North Sea. *Cah. Biol. Mar.* 31(1): 107-129.
- Vranken, G., Brussel, Van D., Vanderhaeghen, R., Heip, C., 1984. Research on the development of a standardized ecotoxicological test on marine nematodes. I Culturing conditions and criteria for two Monhysterids, *Monhystera microphthalma*, in: Persoone, G., Jasper, E., Claus, C. (Eds.), *Ecological testing for marine environment*. State University of Gent and Inst. Mar. scient. Res, Bredene, pp. 159-184.
- Warwick, R.M. 1971. Nematode associations in the Exe estuary. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* 51, 439-454.
- Warwick, R. M., Buchanan, J. B., 1970. The meiofauna off the coast of Northumberland. I. The structure of the nematode population. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* 50, 129-146.
- Warwick, R.M., Dexter, D.M., Kuperman, B., 2002. Freelifving nematodes from the Salton Sea. *Hydrobiologia* 473, 121-128.
-

-
- Warwick, R.M., Price, R., 1979. Ecological and metabolic studies on free-living nematodes from an estuarine mud flat. *Estuar. Coast. Shelf S.* 9, 257-271.
- Warwick, R.M., Platt, H.M., Somerfield, P.J., 1998. Free-living marine nematodes. Part III. British Monhysterids. Synopses of the British Fauna (New Series) No. 53. The Linnean Society of London and The Estuarine and Coastal Science Association, Shrewsbury.
- Wieser, W., 1953. Die Beziehung zwischen Mundhoehlenstalt, Ernaehrungsweise und Vorkommen bei frelebenden marinen Nematoden. Eine oekologisch – morphologische studie. *Arkive Zoologische*, ser. II, 4. p.439-484.
- Wieser, W., 1959. The effect of grain size on the distribution of small invertebrates inhabiting the beaches of Puget Sound. *Limnol. Oceanogr.* 4, 181-194.
- Wieser, W., 1960. Benthic studies in Buzzards Bay. II. The meiofauna. *Limnol. Oceanogr.* 5, 121–137.
- Wieser, W., Kanwisher, J., 1961. Ecological and physiological studies on marine nematodes from a small salt marsh near Woods Hole, Massachusetts. *Limnol. Oceanogr.* 6, 262-270.
- Woods, D.R., Tietjen, J.H., 1985. Horizontal and vertical distribution of meiofauna in the Venezuela Basin. *Mar. Geol.* 68, 233-241
- Yaginuma, L.E. 2010. Os Nematoda da plataforma continental ao largo do sistema estuarino de Santos. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. Instituto Oceanográfico, 103pp.
-

VII. MACROFAUNA BENTÔNICA DA PLATAFORMA INTERNA ADJACENTE A DESEMBOCADURA DO RIO PARAÍBA DO SUL, RIO DE JANEIRO, BRASIL

Resumo

No âmbito do Projeto HABITATS - Heterogeneidade Ambiental da Bacia de Campos, este estudo objetivou caracterizar a macrofauna bentônica da plataforma adjacente a desembocadura do Rio Paraíba do Sul (RPS) e auxiliar no entendimento do efeito do rio, onde períodos distintos de vazão são bem marcados. As amostras foram coletadas, em triplicatas, com um busca fundo Van Veen em 33 estações, em Março/2009 - período de maior precipitação e vazão e Julho/2009 - período de menor precipitação e vazão, com profundidades entre 12 e 97 m, reunidas em três estratos: 1: < 25m, 2: 25-50m, 3: > 50, para análise da macrofauna, granulometria, carbonato total e carbono orgânico total. As subamostras para análise da macrofauna foram lavadas e peneiradas em malha de 500 µm e a identificação em menor nível taxonômico. As amostras foram predominantemente constituídas por areia com alguns bolsões de lama próximo à desembocadura do rio. A macrofauna caracterizou-se por anelídeos, crustáceos, moluscos, equinodermatas, cnidários, nemertinos, cefalocordados, sipunculídeos, cnidários e briozoários. A densidade e a riqueza demonstraram uma relação direta com a profundidade e a distância da foz, mais elevadas no período chuvoso e em profundidades superiores a 50 m, provavelmente resultante de uma maior disponibilidade de alimento transportado pelo rio nesse período. Tal fato pode ainda ser corroborado pelo predomínio de espécies depositivas no estrato mais profundo. A diversidade apresentou uma relação positiva com a distância da desembocadura e com a salinidade, e negativa com os parâmetros do sedimento como grau de selecionamento e tamanho médio do grão. O maior número de indivíduos por espécie no estrato mais raso comparado ao mais profundo foi provavelmente relacionado à maior produtividade no primeiro estrato. Uma diminuição no fluxo de matéria orgânica particulada de regiões costeiras ocorre em direção a regiões mais profundas, que ainda podem sofrer influência da dinâmica de exportação de material pelo rio, mais intensa no período chuvoso, podendo explicar o número expressivamente maior de indivíduos em relação ao período seco. Análises multivariadas evidenciaram a

separação das estações do estrato mais profundo em ambos períodos, e uma maior similaridade do estrato raso e intermediário, principalmente no período chuvoso, de maior vazão, reforçando a influência do Rio Paraíba do Sul no padrão estrutural e de composição da macrofauna bentônica da plataforma interna (< 50 m) na costa norte do Rio de Janeiro.

Abstract

The environmental heterogeneity of Campos Basin on northern coast of Rio de Janeiro aimed to characterize the infauna of the intern platform adjacent to the Paraíba do Sul River (RPS) and to evaluate the effect of the RPS, that has distinct periods of discharge. Sediment samples were collected in triplicate with a Van Veen sampler at 33 stations in March 2009, the period of highest discharge, and in July 2009, the period of lowest discharge. Three depths were sampled: 1: < 25 m, 2: 25-50 m and 3: > 50 m. Subsamples from each sample were taken for analysis of macrofauna, granulometry, total carbonate and total organic carbon. The subsamples for macrofaunal analysis were washed and sieved (mesh size 500 μm) and identification to the lowest possible taxonomic group was made by specialists. The sediment was predominantly sand, but some mud/silt pockets were found near the river mouth. The benthic macrofauna was characterized by annelids, crustaceans, mollusks, equinoderms, nemertines, cephalocordates, sipunculids, cnidarians and bryozoans. Macrofaunal density and richness were directly related to the depth and distance from the mouth of the river and were higher in the rainy season and at depths of more than 50 m. The higher densities in the rainy period and at depths of > 50 m could be the result of the higher transport of food by the river. This was also corroborated by the predominance of deposit feeders at the deeper sites. Diversity had a positive relationship with distance from the mouth and with salinity and a negative relationship with sediment parameters such as mean grain size. The higher number of individuals per species at the shallower sites compared to the deeper sites was probably related to the higher productivity of the first. A decrease in the flux of organic material from coastal regions occurs in direction to deeper regions that may also be affected by the exportation dynamics of material by the rivers. This dynamic process in the RPS is more intense in the rainy season and may explain the substantially higher number of individuals found

when compared to the dry season. Multivariate analysis showed a separation of the deeper stations for both sampling periods and a higher similarity of the shallower and intermediate stations mainly in the rainy season, when there was a higher discharge, indicating that the influence of the RPS occurs up to depths of 50 m, and affects the shallower sites, both in terms of community structure and composition of the benthic macrofauna on the internal platform of the north coast of the state of Rio de Janeiro.

1. Introdução

A fauna bentônica inclui os organismos da epi e da endofauna e meiofauna. Os primeiros ocorrem sobre o substrato, consolidado ou não. Já a endofauna inclui todos aqueles organismos que escavam ou se encontram enterrados no sedimento ou nas rochas, sendo mais abundantes e diversificados no sedimento (Pereira e Soares-Gomes, 2009; Gray e Elliot, 2009). De acordo com uma classificação baseada no tamanho da malha utilizada para separar os organismos do sedimento, a endofauna inclui o macrobentos, que são os animais retidos por peneira de malha de 0,5 mm representados principalmente por poliquetas, crustáceos, equinodermas e moluscos, e o microbentos, constituído por bactérias, protozoários e microalgas que passam por peneira de 0,062 mm (Holme e McIntyre, 1984).

A macrofauna bentônica desempenha um importante papel na estrutura física de seus habitats e nos processos ecológicos e biogeoquímicos de ecossistemas costeiros (Thrush e Dayton, 2002). O compartimento bentônico constitui uma ligação entre os produtores primários, como fitoplâncton, macroalgas e vegetação costeira, e os produtores secundários e terciários, como peixes e crustáceos na cadeia trófica de regiões estuarinas, costeiras e na plataforma continental (Andersen e Kristensen, 1992; Amaral *et al.*, 1994; Lenihan e Micheli, 2001; Rosa e Bemvenuti, 2006). Estimativas para o mar do norte (Newell *et al.*, 1998) sugerem que 30 a 40 % das espécies comercialmente exploradas utilizam recursos provindos do macrobentos (Bornatowski *et al.*, 2004).

Os organismos bentônicos ao se alimentarem convertem a matéria orgânica particulada em biomassa animal, que servirá de alimento para peixes demersais (Amaral e Migotto, 1980; Kawakami e Amaral, 1983; Soares *et al.*, 1993; Amaral *et al.*, 1994) e ainda reprocessam partículas depositadas no fundo agregando valor

nutricional a este material. Além desta relevante contribuição para a economia pesqueira, as comunidades bentônicas participam de diversos processos ecológicos, como a aeração do sedimento, ciclagem, regeneração de nutrientes e matéria orgânica, e produção de biomassa em fundos marinhos (McCall e Tevesz, 1982; Pereira e Soares-Gomes, 2002). A entrada dessa matéria orgânica no ecossistema marinho dá-se de duas formas: por fonte autóctone, proveniente da fotossíntese *in situ* de plantas de grande porte e algas fixadas em águas superficiais e por fitoplâncton, e por fonte alóctone, através de rios, via água subterrânea ou pela atmosfera por via úmida ou seca (Begon *et al.*, 2007).

A matéria orgânica dissolvida é a forma mais abundante nos oceanos e corresponde a aproximadamente de 90 a 95 %, enquanto a forma particulada corresponde ao restante e é composta por material vivo e morto. Este fracionamento entre a matéria orgânica dissolvida e particulada também está intimamente relacionada à proximidade das fontes continentais onde o aporte de material particulado é mais pronunciado na região costeira. Entretanto, vários estudos demonstram que aproximadamente 90 % deste aporte ficam retidos nas regiões deltaicas e na Plataforma Continental. O papel relativo da matéria orgânica dissolvida na nutrição desses organismos é controverso devido à sua natureza química complexa e à dificuldade de se medir sua taxa de influxo e perda (Brusca e Brusca, 2007). Por outro lado, os aspectos nutricionais do material particulado em suspensão têm sido mais estudados, principalmente no que tange as cadeias alimentares oceânicas e a sua caracterização física, química e biológica.

A matéria orgânica utilizada como fonte energética para invertebrados macrobentônicos pode ser encontrada em suspensão ou depositada no sedimento propriamente dito. Esta matéria orgânica sedimentar é degradada e remineralizada, sendo disponibilizada para a biota e uma parte é retida nos sedimentos dependendo das condições do meio (ex: oxidante, subanóxica ou anóxica) e da área superficial das partículas sedimentares (Wakehan e Canuel, 2006). Tal fato define a estratégia alimentar desses organismos em suspensívora ou detritívora, que por sua vez está relacionada ao modo de locomoção, variando de sésseis a vágeis. Os organismos suspensívoros removem partículas de alimento em suspensão por intermédio de mecanismos de captura, aprisionamento ou filtração. A suspensão é o principal modo de alimentação de esponjas, ascídias, apendiculários, braquiópodos, ectoprotos, entoproctos, foronídeos, da maioria dos bivalves e muitos crustáceos, poliquetas e

gastrópodes (Brusca e Brusca, *op. cit.*).

Os organismos comedores de depósitos obtêm nutrientes engolindo grandes quantidades de sedimento não consolidado (denominados comedores de depósitos diretos), como muitos poliquetas, alguns gastrópodes e ouriços-do-mar, enquanto outros utilizam estruturas semelhantes a tentáculos para consumir o sedimento não consolidado (comedores de depósito seletivo), como alguns pepinos-do-mar, a maioria dos sipunculídeos, certos bivalves e muitos tipos de poliquetas (*op. cit.*).

A ocorrência e a distribuição dos organismos da macrofauna bentônica são frequentemente correlacionadas às características físico-químicas predominantes (Zajac e Whitlatch, 1982). As características sedimentares, disponibilidade de alimento e variações físico-químicas da água como salinidade, teor de oxigênio e temperatura influenciam diretamente na riqueza e abundância das associações (Gray, 1974, 1981; Lenihan e Micheli, 2001). Deste modo, distúrbios ou alterações ambientais podem ser refletidos através dos descritores de estrutura da comunidade, resultando em variações de densidade, riqueza e também na composição de espécies (Clarke e Warwick, 1994). Consequentemente, mudanças nas respectivas assembléias podem ocorrer sob curtos períodos e pequenas escalas espaciais (Barry e Dayton, 1991; Morrisey *et al.*, 1992 a,b).

A hidrodinâmica e a dinâmica sedimentar têm sido recorrentemente atribuídas como fatores que contribuem para a variabilidade das comunidades de fundo não consolidado (Snelgrove e Butman, 1994), e se relacionam de forma que a distribuição dos sedimentos é influenciada pela capacidade das correntes de fundo favorecerem a sedimentação ou a precipitação ou a ressuspensão e transporte de sedimento, especialmente em águas rasas (Sternberg 1984 *in* Lenihan e Micheli, 2001). A análise granulométrica tem sido largamente utilizada na interpretação da dinâmica sedimentar e da hidrodinâmica ambiental marinha e com isso estudos do macrobentos têm abordado a relação de grupos taxonômicos e/ou espécies a determinado tipo de sedimento (Probert *et al.*, 2001; Barroso *et al.* 2002; Amaral, 2006; Gomes 2006; Jayaraj *et al.*, 2007; Jayaraj *et al.*, 2008; Dolbeth *et al.* 2009).

Vale ressaltar a influência humana na variabilidade espaço-temporal na distribuição dos organismos da macrofauna bentônica. Costa e Di Benedetto (2009) ao registrar pela primeira vez a fauna acompanhante da pesca de camarões na costa norte do estado do Rio de Janeiro, verificaram a remoção de macroinvertebrados bentônicos por redes de arrasto de fundo, a qual é uma arte de pesca muito comum

em regiões costeiras como fonte de renda pela população local.

Estudos que abordam a estrutura de comunidade macrobentônica são escassos na plataforma continental do Rio de Janeiro. O conhecimento que se tem são estudos pontuais e em regiões profundas da Bacia de Campos, abrangendo regiões no entorno de plataformas ou restritas a uma determinada faixa de profundidade (Tommasi, 1994; Soares-Gomes *et al.*, 2000; Lavrado, 2006). Recentemente, dados obtidos através do projeto OCEANPROF para a Margem Continental realizado entre 2002 e 2004 pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Melo (CENPES/Petrobras), em colaboração com diversas universidades brasileiras, revelaram diferenças importantes na estrutura da macrofauna (organismos > 300 μm) e meiofauna (organismos entre 500 e 0,062 μm), tanto em termos batimétricos, como horizontalmente entre a região norte e sul da Bacia de Campos, indicando uma heterogeneidade ambiental na região.

O Rio Paraíba do Sul exerce um importante papel na plataforma continental norte fluminense, contribuindo com nutrientes para o ecossistema costeiro, bem como transporte e a elevada influência na distribuição das frações granulométricas no fundo sedimentar. Estudos na porção inferior do Rio Paraíba atribuem à pluviosidade e à vazão como responsáveis pela concentração e dinâmica de exportação desses materiais (Figueiredo, 1999; Souza e Knoppers, 2003; Brito, 2010).

A precipitação pluviométrica na bacia de drenagem do Rio Paraíba do Sul é o principal fator controlador da vazão observada no rio, onde dois períodos distintos de vazão são bem marcados. O período seco ocorre entre os meses de maio a outubro e o período chuvoso entre novembro e abril (Carvalho *et al.*, 2002). Em consequência da variação temporal da vazão, variações temporais da concentração de nutrientes, poluentes, exportação e distribuição de frações granulométricas, salinidade e temperatura podem ser observadas na área de estudo.

Brito (2010) verificou na região inferior do Rio Paraíba do Sul que as concentrações de COP e NTP em suspensão foram maiores no período de seca, evidenciando a importância da produtividade primária fitoplanctônica para o material particulado em suspensão e a influência da descarga fluvial como mecanismo controlador desses processos. Já a concentração de COP, NTP e COD na coluna d'água apresentaram maiores valores no período de cheia, devido a um aumento na capacidade de transporte de materiais para a coluna d'água.

No âmbito do Projeto HABITATS - Heterogeneidade Ambiental da Bacia de

Campos, coordenado pelo CENPES/PETROBRAS, este estudo pretende auxiliar o entendimento do efeito do Rio Paraíba do Sul sobre a macrofauna bentônica da área em estudo. A caracterização do macrobentos na região poderá colaborar na identificação de futuros impactos ambientais da atividade de exploração do Petróleo, da construção e operação do terminal marítimo Porto Açú e do complexo industrial agregado, da prática de arrasto de fundo e da captação de esgotos doméstico, industrial e agrícola pelo Rio Paraíba do Sul.

Em síntese, a caracterização e a distribuição da macrofauna bentônica sob a influência da foz do Rio Paraíba do Sul poderá auxiliar na avaliação da qualidade ambiental da plataforma continental adjacente, bem como na determinação de tendências ao longo dos gradientes de afastamento do ponto principal de descarga do rio (tanto de profundidade quanto da plataforma interna para a externa).

Objetivo Geral

Caracterizar a comunidade macrobentônica da endofauna na região sob influência da Foz do Rio Paraíba do Sul.

Objetivos Específicos

- Determinar a composição em espécies e a estrutura das associações macrobentônicas em relação à frequência de ocorrência e aos descritores numéricos de abundância, riqueza, diversidade e dominância de espécies na área de influência do delta do Rio Paraíba do Sul em duas épocas do ano (período chuvoso e período seco);
- Relacionar e descrever as relações entre a estrutura e composição da macrofauna com as características sedimentológicas, representadas pela granulometria, teor de matéria orgânica e carbonatos, bem como com as variações de temperatura, salinidade e profundidade em duas épocas do ano (período chuvoso e período seco);
- Avaliar as variações e tendências espaciais e temporais na estrutura da comunidade macrobentônica ao longo de um gradiente de profundidade a partir do ponto principal de descarga do rio (da plataforma interna para a externa);

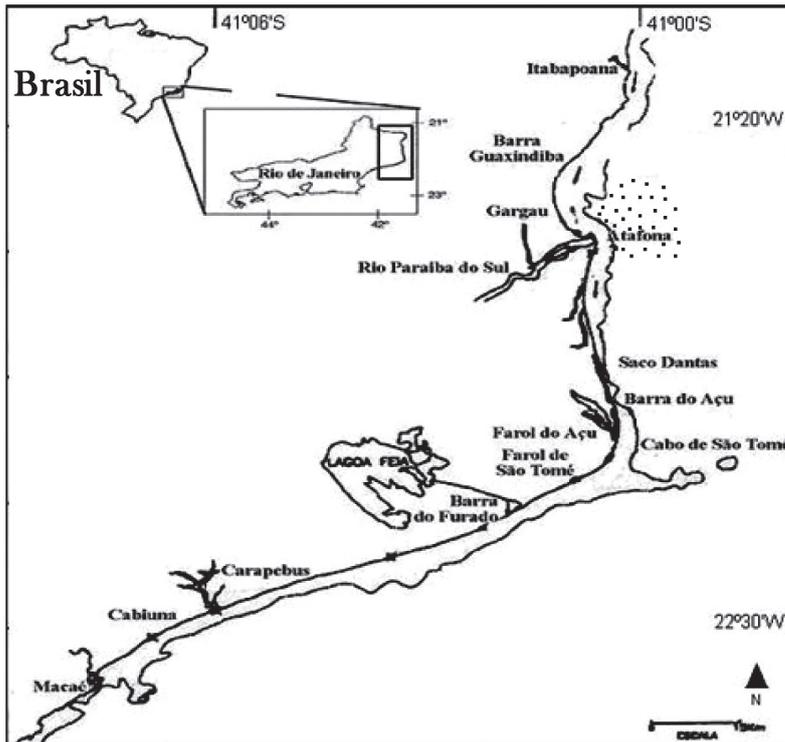
Questões:

1. Existem faixas batimétricas que possuem características semelhantes quanto aos aspectos físico-químicos do sedimento e quanto ao padrão de associação da fauna bentônica?
2. Existe variação nos aspectos físico-químicos do sedimento e na estrutura da comunidade bentônica com o distanciamento da desembocadura do RPS?
3. A variação sazonal da vazão do RPS influencia nos aspectos físico-químicos do sedimento e na a estrutura e composição da fauna bentônica?
4. Existem variações espaciais em relação ao tempo no ambiente costeiro e na fauna bentônica?

2. Material e Métodos**2.1. Área de Estudo**

A área de estudo está localizada na plataforma continental ao norte do estado do Rio de Janeiro, nas adjacências da Foz Rio Paraíba do Sul 21°36'S, 41°00'O (Figura 1). Dados de vazão da porção inferior do Rio Paraíba do Sul fornecidos pelo DENAEE (Departamento Nacional de Águas e Energia Elétrica), de 1934 a 1992, registraram os maiores valores entre os meses de dezembro a março, variando de 2.000 a 5.000 m³s⁻¹, e os menores de julho a setembro, variando de 200 a 500 m³s⁻¹ (Costa, 1994).

A distribuição de tamanho de grão da plataforma em direção ao talude não é uniforme, variando com a profundidade; estações rasas têm sedimentos grosseiros e estações profundas sedimentos mais finos. O conteúdo das frações silte mais argila revelam um gradiente juntamente com a profundidade, assim, concentrações mais elevadas ocorrem nas estações mais profundas (Benkendorfer e Soares-Gomes, 2009).



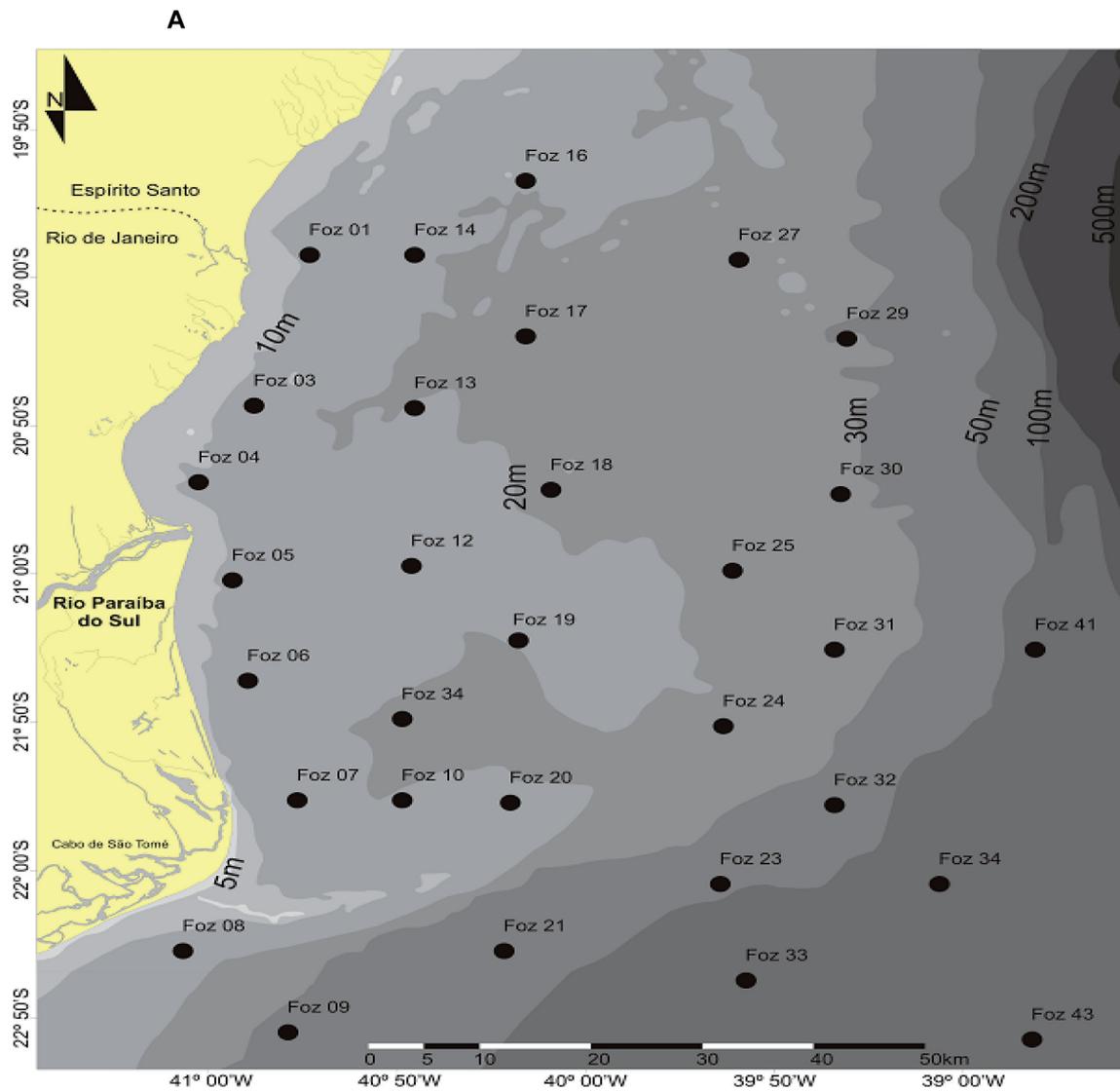
Estações de
coleta

Figura 1 - Localização da área de estudo no litoral norte do estado do Rio de Janeiro.

Em termos de processos oceanográficos, a área de estudo está sob influência da Corrente do Brasil, que se origina do contorno oeste da Corrente Sul Equatorial a 10°S. Esta flui para o sul circundando o continente sul-americano até a região da Convergência Subtropical (33-38°S), onde conflui com as correntes das Malvinas e se separa da costa. Dentre as massas que a Corrente do Brasil transporta, a Água Tropical em seu trajeto para o sul mistura-se com águas de origem costeira (Água Costeira) mais frias e de baixa salinidade, caracterizada com temperaturas maiores que 20° e salinidades maiores de 36ups ao largo do sudeste brasileiro (Silveira *et al.*, 2000).

2.2. Delineamento Amostral

As coletas foram realizadas em 33 estações de amostragem com três réplicas cada ao longo de uma faixa potencial de penetração da pluma de sedimento fluvial do Rio Paraíba do Sul formada na plataforma (Figura 2A, 2B), e determinadas a partir de uma avaliação temporal de imagens do satélite CBERS (Satélite Sino-Brasileiro de Recursos Terrestres). As duas campanhas oceanográficas foram realizadas em março e julho de 2009.



B



Figura 2 - A) Pluma do Rio Paraíba do Sul (RPS) identificada pelas imagens do satélite CBERS. B) Mapa com a localização e profundidade das estações de coleta na Foz do Rio Paraíba do Sul.

2.3. Metodologia de Coleta

Nos períodos de março de 2009 (período chuvoso: PC) e julho de 2009 (período seco: PS), nas 33 estações pré-determinadas, o sedimento foi coletado em triplicata com o uso de um amostrador do tipo Van Veen de 231 litros para amostragem da macrofauna, análise granulométrica e composição elementar da matéria orgânica. Quatro gabaritos de aço (Figura 3), de dimensão 10x10x10 cm cada, preenchidos com sedimento, foram coletados do interior do amostrador para obtenção de cada amostra da macrofauna a partir do sedimento superficial, totalizando 0,004 m³. A metodologia de campo discriminada para as respectivas análises está detalhadamente descrita no capítulo 1 do volume da FOZ.



Figura 3 - Gabaritos de aço utilizados na coleta da macrofauna na Foz do Rio Paraíba do Sul.

Após a coleta de cada subamostra, dados de temperatura, salinidade e profundidade foram obtidos através do lançamento de um perfilador multiparâmetro CTD (Tabela 1).

Tabela 1 - Localização e profundidade das estações de coleta da Foz do Rio Paraíba do Sul.

Estações	Latitude (WGS84)	Longitude (WGS84)	Profundidade (m)
FOZ 01	-21,29090722870	-40,90234314750	15
FOZ 02	-21,35638264220	-40,86968131810	20
FOZ 03	-21,46775056590	-40,93848031400	16
FOZ 04	-21,55991007270	-41,00504746430	12
FOZ 05	-21,67376789150	-40,97370589410	17
FOZ 06	-21,78737275170	-40,96081283980	17
FOZ 07	-21,92270149710	-40,91717713120	16
FOZ 08	-22,11720355860	-41,03603412570	16
FOZ 09	-22,19271392690	-40,92388966370	44
FOZ 10	-21,92442129240	-40,82027403980	20
FOZ 11	-21,83351441720	-40,81788642920	22
FOZ 12	-21,65322939350	-40,81439021500	22
FOZ 13	-21,47308956820	-40,80995793260	21
FOZ 14	-21,29882875120	-40,81321088510	24
FOZ 15	-21,17202175690	-40,76627994620	21
FOZ 16	-21,20467971910	-40,70771399640	15
FOZ 17	-21,38547767270	-40,71175384780	28
FOZ 18	-21,56560418190	-40,71592736860	22
FOZ 19	-21,74494916470	-40,71948397380	21
FOZ 20	-21,92573648310	-40,72344321130	20
FOZ 21	-22,10662738060	-40,72886092400	47
FOZ 23	-22,01972634850	-40,53253397860	49
FOZ 24	-21,83969178900	-40,52748347740	27
FOZ 25	-21,65955248020	-40,52401395030	28
FOZ 27	-21,29836000180	-40,51698021860	29
FOZ 29	-21,41262648290	-40,42227080980	33
FOZ 30	-21,57071931870	-40,42585120690	29
FOZ 31	-21,75106060000	-40,42962180000	26
FOZ 32	-21,93157245650	-40,43319516380	48
FOZ 33	-22,20050603130	-40,53616697040	68
FOZ 34	-22,02349804850	-40,33813856970	59
FOZ 41	-21,75447285840	-40,23596262230	67
FOZ 43	-22,20573496810	-40,24472478030	97

2.4. Metodologia de Laboratório

2.4.1. Macrofauna Bentônica

No laboratório, o sedimento coletado foi lavado e peneirado em malha de 500 µm. Para auxiliar na posterior triagem da macrofauna, peneiras com malhas de 2 e/ou

4 mm foram utilizadas para uma maior separação das frações do sedimento, quando necessário. Após a lavagem, a macrofauna foi triada sob microscópio estereoscópico, inicialmente ao nível taxonômico de Classe, Ordem ou Família, e os organismos conservados em álcool 70 %. O material foi encaminhado aos taxonomistas para a identificação em um menor nível taxonômico possível, principalmente para os grupos mais abundantes (Crustacea, Mollusca e Polychaeta). Para a estimativa de biomassa, os organismos (Crustacea, Polychaeta, Mollusca, Nernertinea, Sipunculida e Echinodermata) foram passados cuidadosamente por rede de plâncton (45 µm) depositada em papel absorvente. Em seguida, mensurado o peso úmido dos grandes grupos taxonômicos separadamente utilizando-se um pote leve com água fechado em balança de 4 casas decimais.

2.4.2. Análises Físicas e Químicas dos Sedimentos de Fundo

As análises da granulometria, carbonato total e composição elementar da matéria orgânica (C:N:P) estão descritas no capítulo sobre físico-química de sedimento.

2.5. Análise de Dados

2.5.1. Composição e Estrutura da Comunidade

A partir dos dados reunidos na triagem e subsequentes identificações taxonômicas foram obtidas informações de composição, frequência de ocorrência, riqueza, diversidade, uniformidade, dominância, densidade e biomassa em relação à distribuição espacial dos principais táxons nas duas campanhas de amostragem (março 2009: período chuvoso, julho 2009: período seco).

Para analisar a estrutura da comunidade macrobentônica foram utilizados os seguintes descritores numéricos:

- a) Frequência de ocorrência: expressa a relação entre o número de amostras em que um determinado táxon está presente e o número total de amostras realizadas:

$F_A = P_A/P \times 100$, onde: F_A = frequência da espécie A, P_A = número de amostras em que a espécie A está presente e P = número total de amostras.

- b) Riqueza: número de espécies em cada amostra.
-

c) Diversidade de Shannon e Weaver (Zar, 1984): é uma função do número de espécies em uma comunidade e da distribuição dos indivíduos entre as espécies:

$H' = \sum p_i \log p_i$, onde: p_i = proporção de indivíduos da espécie i no total de indivíduos.

d) Uniformidade de Pielou (Zar, 1984): expressa a diversidade observada como uma proporção da diversidade máxima possível observada:

$J' = H' / \log K$, onde: K = número de espécies.

e) Dominância de Simpson (Zar, 1984): é fornecida pelo número de indivíduos de uma espécie em relação ao número de indivíduos de todas as espécies em uma dada amostra:

$D = \sum (n_i / N)^2$, onde: n_i = número de indivíduos da espécie i e N = número total de indivíduos.

f) Densidade: corresponde ao número de indivíduos por unidade de volume da amostra.

g) Biomassa: corresponde ao peso úmido por grande grupo taxonômico. No caso do Phylum Mollusca, refere-se a animais sem concha.

2.5.2. Associação de Espécies – Análise Espacial e Temporal Comparativa

A significância das diferenças dos descritores de estrutura (riqueza, diversidade, uniformidade, dominância e densidade) entre profundidades foi avaliada em cada campanha (período chuvoso e período seco) através da análise de variância (ANOVA) *one way*, seguido pelo teste de *Tukey* para comparação múltipla das médias (Zar, 1984). Os dados foram testados quanto à normalidade pelo teste de *Kolmogorov-Smirnov* (Zar, 1984) e homocedasticidade pelo teste de *Bartlett*. As análises supracitadas foram realizadas no programa Statistica V 7.

A análise comparativa da macrofauna entre estações e profundidades nas duas campanhas de amostragem incluiu o método de ordenamento Multi-Dimensional (MDS) através do coeficiente de similaridade de Bray-Curtis com os dados de densidade das espécies com abundância >0,5 %. A análise das similaridades (ANOSIM) foi aplicada para verificar diferenças em relação à profundidade, sendo considerados as três faixas batimétricas: a) inferior a 25 metros; b) entre 25 e 50 metros; c) superior a 50 metros. O procedimento de porcentagem de similaridades SIMPER foi utilizado para definir a contribuição das espécies mais abundantes dentro e entre os grupos

de amostras representados pelo método de ordenamento MDS. As porcentagens de contribuição para as similaridades entre os estratos batimétricos foram utilizadas na identificação das associações faunística (Clarke e Warwick, 2001). O cálculo dos índices de estrutura de comunidade e a análise multivariada foram realizados no programa PRIMER V 6.

A análise dos componentes principais (PCA) foi aplicada para cada campanha de amostragem incluindo os indicadores de estrutura de comunidade macrobentônica riqueza, densidade total, diversidade de Shannon e uniformidade de Pielou e os parâmetros ambientais temperatura, salinidade, profundidade, distância da Foz do RPS e os parâmetros do sedimento tamanho médio do grão, grau de selecionamento, carbono orgânico total e carbonato total para descrever as relações entre si e para detectar tendências nas três faixas de profundidade supracitados referentes as 33 estações de coleta.

A análise de correspondência canônica (CCA) foi utilizada para cada campanha de amostragem na correlação da macrofauna (espécies com abundância >0,5 %) com as faixas de profundidade e as variáveis ambientais supracitadas. As significâncias dos eixos canônicos e das variáveis foram determinadas pelos testes de Monte Carlo e permutação, respectivamente (Ter Braak, 1986) pelos programas CANOCO e MVSP v 3.13.

3. Resultados

3.1. Composição Taxonômica

Um total de 37.213 indivíduos pertencentes a 1514 espécies foram coletadas nas duas campanhas de amostragem, sendo 24.165 inds e 855 spp em março 2009 (período chuvoso: PC) e 13.048 inds e 659 spp em julho 2009 (período seco: PS). As espécies consideradas mais representativas, que corresponderam a valores de abundância superiores a 0,5 %, totalizaram 33 no período chuvoso e 44 no período seco.

No período chuvoso registrou-se 34 espécies com mais de 30 % de frequência de ocorrência (Tabela 2) comparado a 19 espécies no período seco (Tabela 3).

Tabela 2 - Frequência de ocorrência total e relativa (%) das espécies coletadas nas 31 estações da campanha de março 2009 (período chuvoso: PC) com valores >30 %.

Táxon	Freq.	%
<i>Prosphaerosyllis brachycephala</i>	28	30,1
<i>Oedicerotidae</i>	29	31,2
<i>Paraleiopus macrochelis</i>	29	31,2
<i>Mooreonuphis intermedia</i>	30	32,3
<i>Ophiactis lymani</i>	30	32,3
<i>Salvatoria sp. 1</i>	30	32,3
<i>Aricidea (Aricidea) cf. albatrossae</i>	31	33,3
<i>Eurydice elongata</i>	31	33,3
<i>Syllis guidae</i>	31	33,3
<i>Tiburonella viscana</i>	31	33,3
<i>Ancistrosyllis hartmanae</i>	32	34,4
<i>Anfioxo</i>	32	34,4
<i>Lumbrinerides sp. 3</i>	32	34,4
<i>Aphelochaeta spp.</i>	33	35,5
<i>Ampelisca brevisimulata</i>	34	36,6
<i>Aonides mayaguezensis</i>	34	36,6
<i>Chaetozone spp.</i>	36	38,7
<i>Glycera lapidum</i>	39	41,9
<i>Hesionura laubieri</i>	39	41,9
<i>Nephtys squamosa</i>	39	41,9
<i>Prionospio cristata</i>	40	43,0
<i>Exogone (Exogone) sp. 2</i>	41	44,1
<i>Lumbrineris sp. 2</i>	41	44,1
<i>Prionospio sp. L</i>	41	44,1
<i>Sipuncula</i>	43	46,2
<i>Puelche sp. nov. 1</i>	44	47,3
<i>Metharpinia sp. 1</i>	45	48,4
<i>Chone americanus</i>	46	49,5
<i>Puelche sp. nov. 3</i>	46	49,5
<i>Protodorvillea kefersteini</i>	54	58,1
<i>Heteropodarke sp. A</i>	55	59,1
<i>Sphaerosyllis sp. 3</i>	56	60,2
<i>Nemertinea</i>	58	62,4
<i>Goniadides carolinae</i>	66	71,0

Tabela 3 - Frequência de ocorrência total e relativa (%) das espécies coletadas nas 31 estações da campanha de março 2009 (período seco: PS) com valores > 30 %.

Táxon	Freq.	%
Caulleriella spp.	28	30,3
Cirrophorus sp. 3	30	30,3
Lumbrinerides sp. 3	29	30,3
Puelche sp. 3	30	30,3
Chone americana	33	33,3
Parexogone sp. 3	32	33,3
Glycera oxycephala	34	34,3
Hesionura laubieri	30	34,3
Puelche sp. 1	32	35,4
Anfioxo	33	37,4
Heteropodarke spp.	36	39,4
Aphelochaeta spp.	37	40,4
Sphaerosyllis sp. 3	40	43,4
Sipuncula	43	45,5
Cirratulidae spp.	45	46,5
Exogone (Exogone) sp. 2	47	50,5
Protodorvillea kefersteini	52	56,6
Nemertinea	60	62,6
Goniadides carolinae	67	70,7

A biomassa relativa dos principais grupos taxonômicos diferiu com relação à campanha. No período chuvoso (Figura 4A), correspondeu em ordem decrescente a Polychaeta (68 %), Mollusca (28 %) e Crustacea (4 %), enquanto no período seco predominou Mollusca (38 %), seguindo-se Polychaeta (33 %), Echinodermata (20 %) e Crustacea (9 %), respectivamente (Figura 4B).

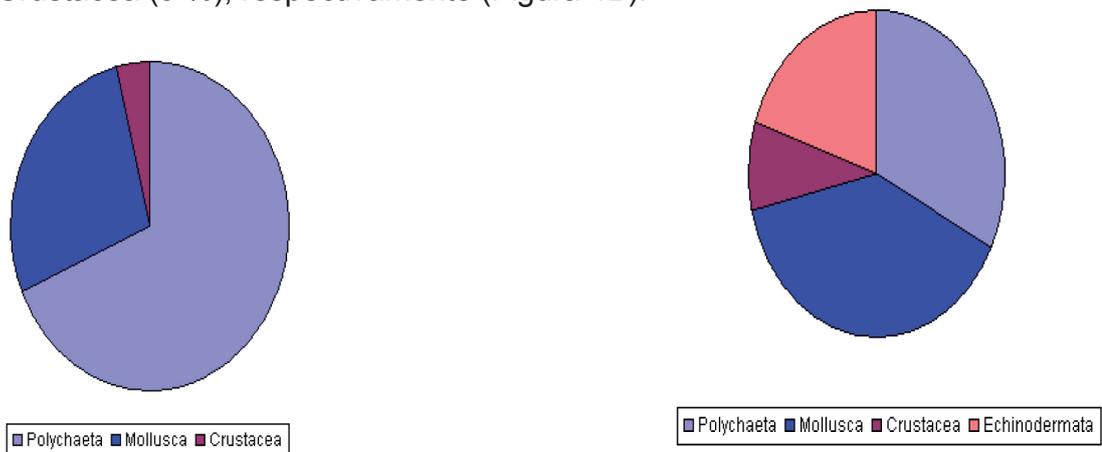


Figura 4 - Biomassa relativa (%) dos grupos taxonômicos registrados nas estações sob influência da Foz do RPS nas campanhas de março – PC (A) e julho – PS (B) de 2009.

Considerando a profundidade de cada estação de coleta em ambas as campanhas, observou-se no período chuvoso o predomínio de poliquetas com mais de 50 % do peso úmido relativo em todas as profundidades, excetuando as mais profundas, em que crustáceos prevaleceram a partir de 67 m (Figura 5A). Já no período seco, poliquetas, moluscos e equinodermas co-dominaram, enquanto crustáceos apresentaram maior biomassa também nas maiores profundidades amostradas (Figura 5B).

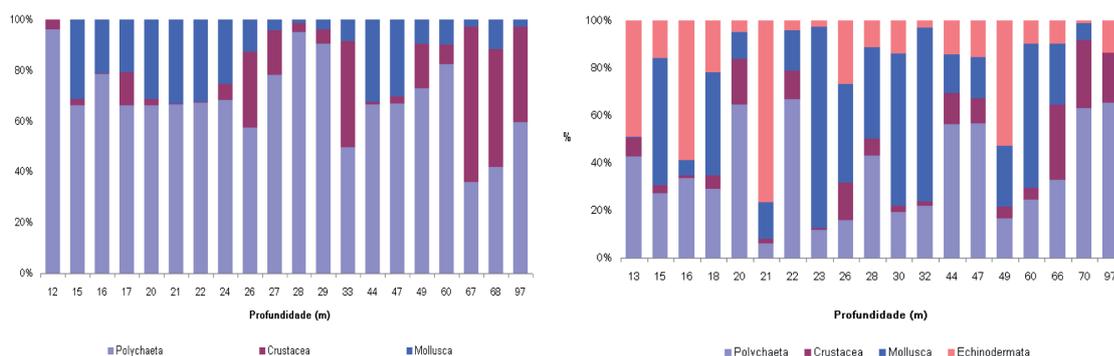


Figura 5 - Peso úmido relativo dos principais grupos taxonômicos registrados nas profundidades das estações sob influência da Foz do RPS nas campanhas de março – PC (A) e julho – PS (B) de 2009.

Já a abundância relativa dos principais grupos taxonômicos correspondeu em ordem decrescente, em ambas as campanhas, a Polychaeta (63 %) e Crustacea (cerca de 25 %), seguindo-se respectivamente Nemertinea, Sipuncula, Mollusca e Echinodermata, com valores inferiores a 6 % (Figura 6).

A

B

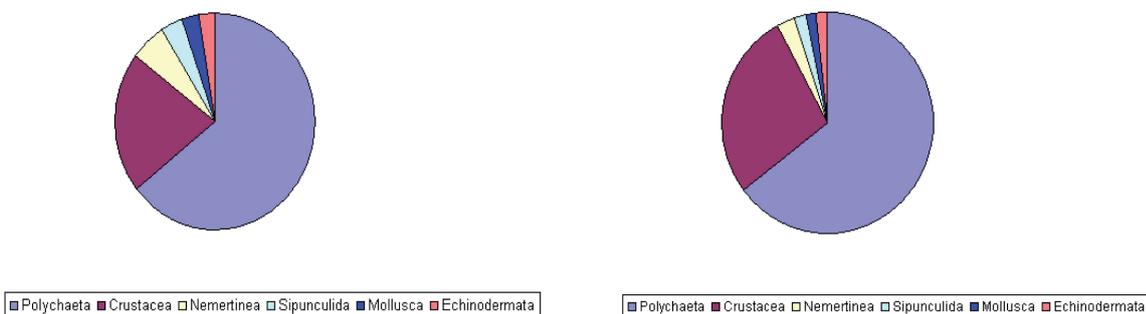


Figura 6 - Abundância relativa (%) dos grupos taxonômicos registrados nas estações sob influência da Foz do RPS nas campanhas de março – PC (A) e julho – PS (B) de 2009.

3.2. Variação batimétrica

3.2.1. Indicadores de Estrutura de Comunidade

O número de táxons em ambas as campanhas de amostragem apresentou uma tendência a valores mais elevados nas estações com profundidade maiores que 50 m (Figura 7). Ressalta-se ainda a maior riqueza de táxons no período chuvoso (Figura 7). Em ambas as campanhas, a riqueza diferiu significativamente entre as três faixas de profundidade consideradas, a saber 1: <25 m, 2: 25–50 m, 3: >50 m (Tabela 4A, B).

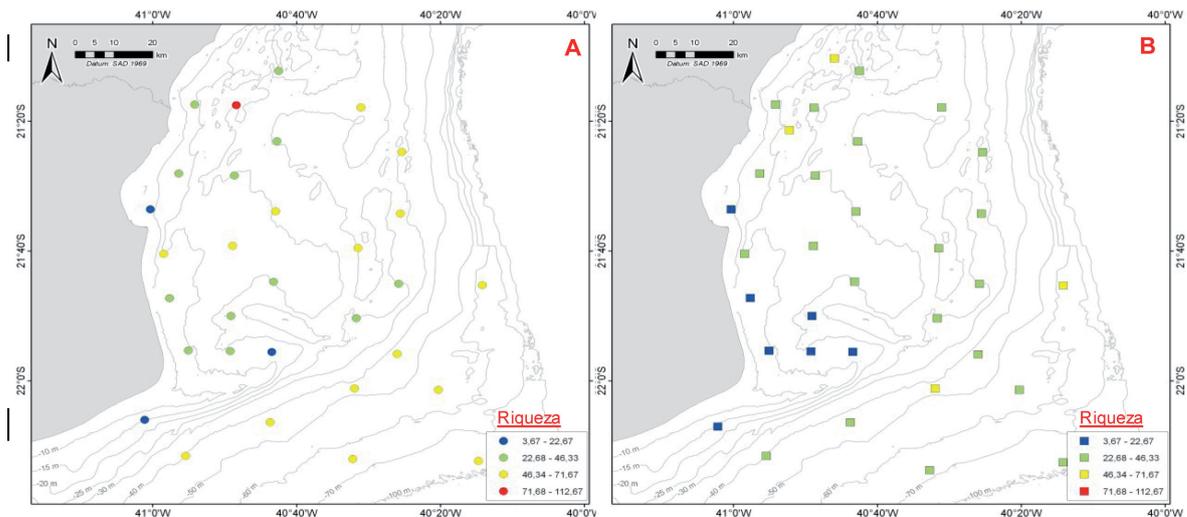


Figura 7 - Riqueza de espécies (S), valor médio das 33 estações amostrais localizadas na área de influência da foz do rio Paraíba do Sul (A – período chuvoso e B – período seco).

A densidade nas duas campanhas de amostragem também apresentou uma tendência a valores mais elevados nas estações de profundidade maiores que 50 m, com valores 2 a 3 vezes superiores no período chuvoso em relação ao seco (Figura 8). Em ambas as campanhas, registrou-se picos de densidade nas faixas de profundidade intermediária (25-50 m) e mais profunda (>50 m), com diferenças significativas entre elas (Tabela 4 A, B).

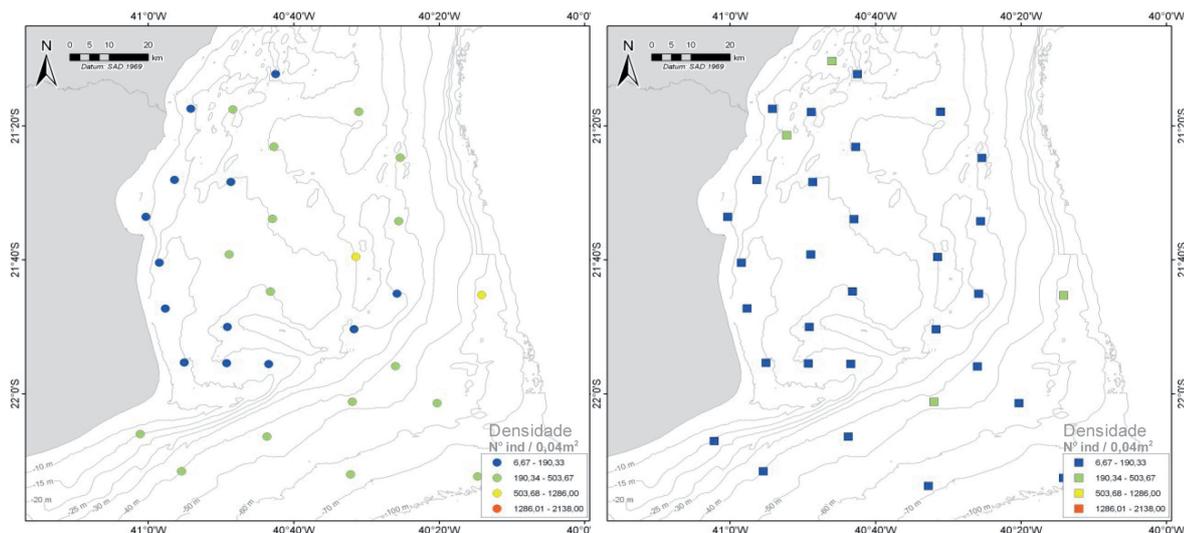


Figura 8 - Densidade média (n° de ind/0,04 m²) nas 33 estações amostrais localizadas na área de influência da foz do rio Paraíba do Sul (A – período chuvoso e B – período seco).

Assim como os demais indicadores de estrutura de comunidade, a diversidade e a uniformidade apresentaram uma tendência a valores mais elevados nas estações maiores que 50m, principalmente no período seco (Figuras 9A, B; 10A, B), refletindo em diferenças significativas entre as faixas de profundidade apenas neste período para ambos indicadores (Tabela 4 A, B). Já a dominância de Simpson revelou valores mais elevados nas três faixas, com picos a 16, 28 e 67 m no período chuvoso (Figura 11A) e picos a 16 e 67 m no período seco (Figura 11B), com diferenças significativas nos dois períodos (Tabela 4A, B).

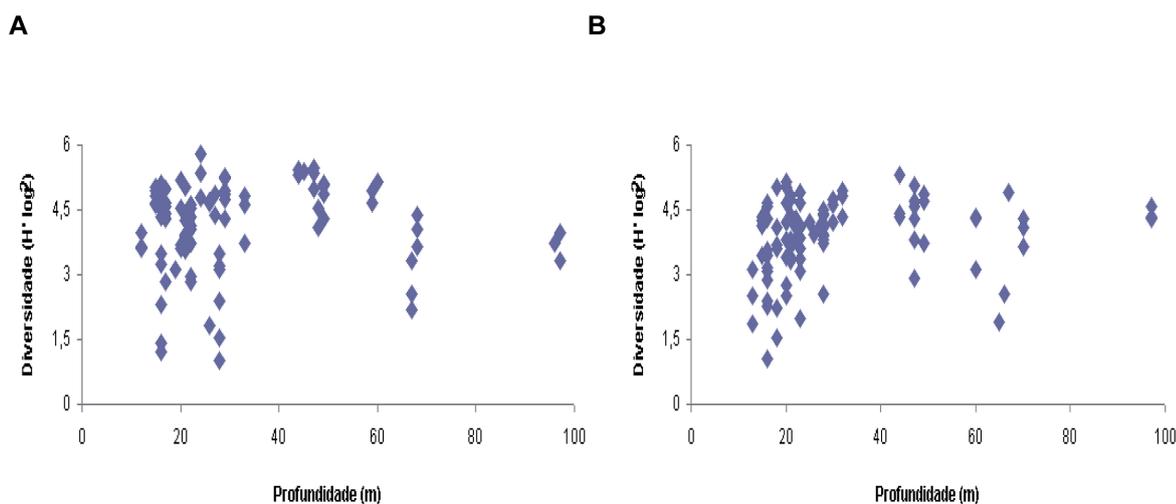


Figura 9 - Diversidade de Shannon da macrofauna bentônica coletada nas profundidades das estações ($N = 3$ réplicas por estação) sob influência da Foz do RPS no período chuvoso - PC (A) seco - PS (B) de 2009.

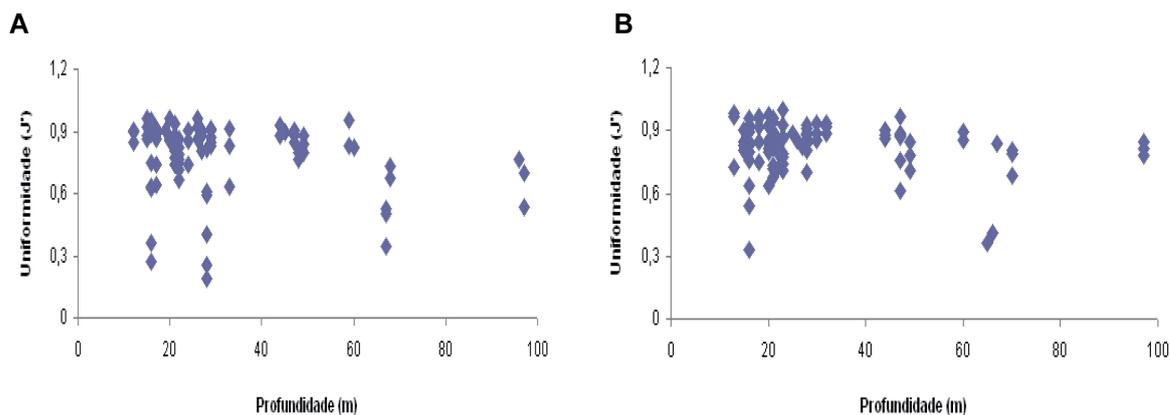


Figura 10 - Uniformidade de Pielou da macrofauna bentônica coletada nas profundidades das estações ($N = 3$ réplicas por estação) sob influência da Foz do RPS no período chuvoso - PC (A) e seco - PS (B) de 2009.

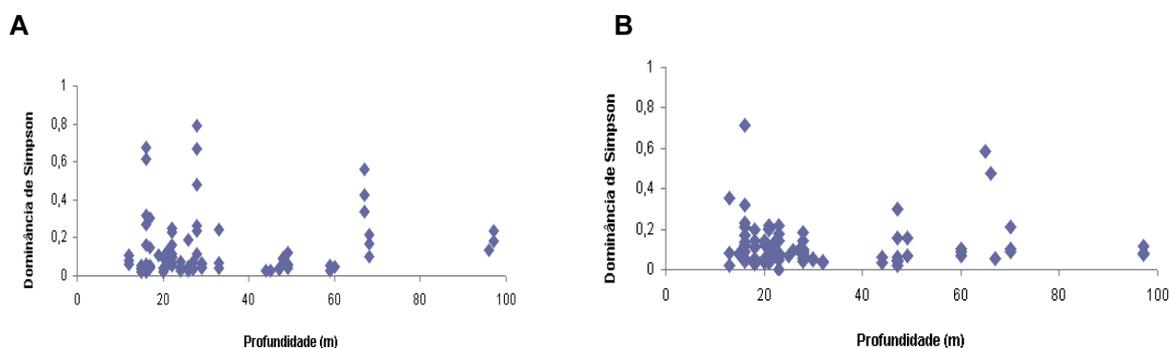


Figura 11 - Dominância de Simpson da macrofauna bentônica coletada nas profundidades das estações ($N = 3$ réplicas por estação) sob influência da Foz do RPS no período chuvoso - PC (A) e seco - PS (B) de 2009.

Tabela 4 - Resultados da análise de variância (ANOVA) para os indicadores numéricos de estrutura de comunidade entre as três faixas de profundidade (1: <25 m, 2: 25–50 m, 3: >50 m) em março referente ao período chuvoso e em julho referente ao período seco de 2009.

Índice Ecológico	Período Chuvoso					Período Seco				
	SS	GL	MS	F	p	SS	GL	MS	F	p
Riqueza										
Faixa de Prof.	5810,9	2	2905,5	8,55	0,0004	2682,11	2	1341,06	5,79	0,0042
Erro Padrão	30588,9	90	339,9		**	22238,21	96	231,65		**
Densidade										
Faixa de Prof.	862568	2	431284	5,84	0,0041	80931	2	40466	3,17	0,0463
Erro Padrão	6645328	90	73837		**	1224267	96	12753		*
Diversidade (H')										
Faixa de Prof.	2,296	2	1,148	1,1	0,3347	9,01	2	4,51	6,71	0,0019
Erro Padrão	93,247	90	1,036		NS	64,39	96	0,67		**
Dominância (S)										
Faixa de Prof.	0,18804	2	0,094	3,63	0,0305	0,1	2	0,048	3,56	0,0324
Erro Padrão	2,33246	90	0,026		*	1,3	96	0,014		*

A riqueza acumulada de espécies apresentou-se permanentemente mais elevada na campanha de março - PC em relação a de julho - PS, com valores superiores independente do número de amostras (Figura 12). Considerando cada campanha separadamente (Figura 13A, B), observou-se em ambas que independente do número de amostras, a faixa mais profunda (>50 m) apresentou a maior riqueza acumulada, seguida pela faixa intermediária (25-50 m) mais similar a faixa de profundidades mais rasas (<25 m).

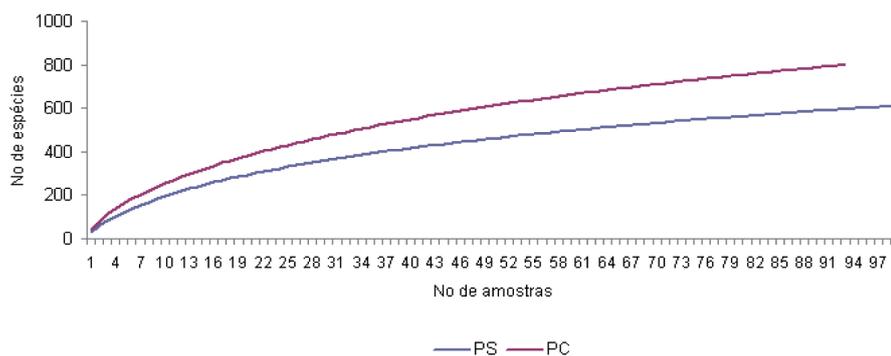


Figura 12 - Número de espécies acumuladas em relação ao número de amostras coletadas em março no período chuvoso - PC (A): e em julho no período chuvoso - PS (B) de 2009.

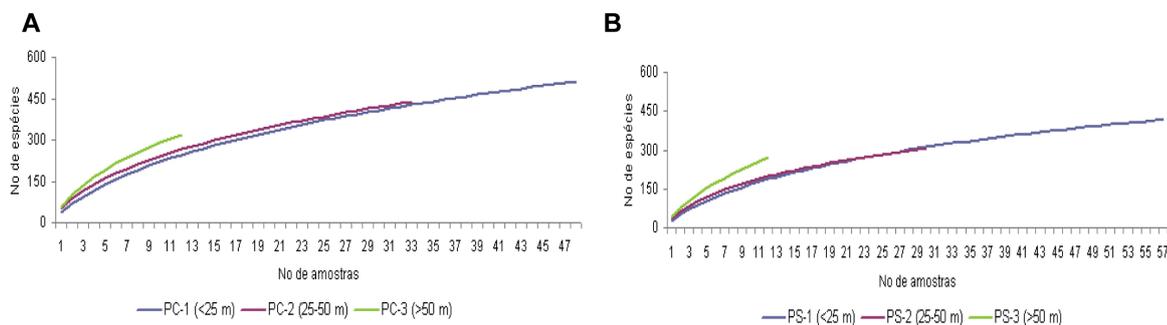


Figura 13 - Número de espécies acumuladas em relação ao número de amostras coletadas durante em março no período chuvoso (A) e em julho no período seco (B) de 2009, considerando as três faixas de profundidade separadamente.

A curva de rarefação em ambas as campanhas, considerando as três faixas de profundidade separadamente, apresentou valores constantemente mais elevados em águas mais rasas (<25 m), seguida pela faixa intermediária (25-50 m) mais similar a faixa de profundidades maiores (>50 m). Vale ressaltar os valores totais de riqueza de espécies e de indivíduos superiores no período chuvoso em relação ao período seco (Figura 14 A, B).

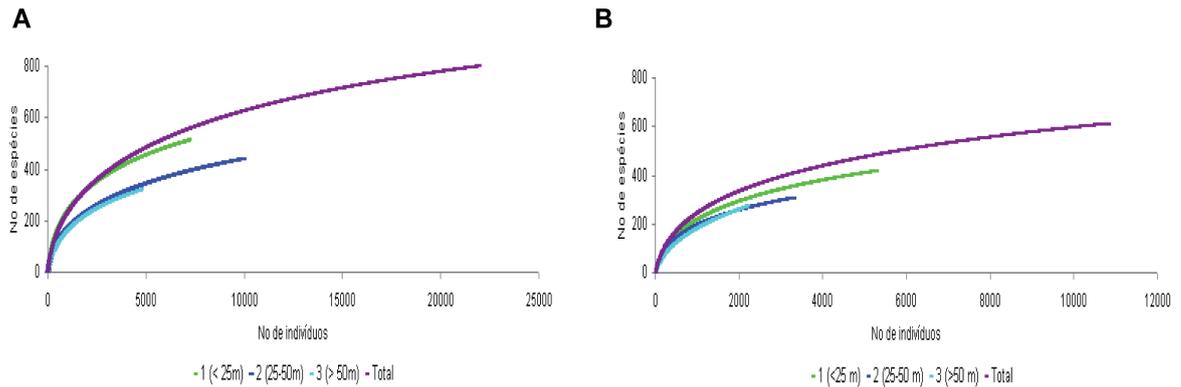


Figura 14 - Curva de rarefação das amostras coletadas em março no período chuvoso PC (A) e em julho período seco PS (B) de 2009, considerando as três faixas de profundidade separadamente e o total.

Na análise de componentes principais (PCA), considerando ambas as campanhas, os dois principais eixos explicaram 43 % da variância total. O eixo I explicou 23 % da variância total e revelou as maiores correlações positivas dos indicadores de estrutura riqueza, densidade total com a profundidade e inversa com a temperatura e com equitabilidade (Figura 15). A diversidade, representada pelo índice de Shannon apresentou uma relação positiva com a distância da foz e com a salinidade, e negativa com os parâmetros do sedimento (tamanho médio do grão e selecionamento), conteúdo de matéria orgânica e carbonato total. O diagrama evidencia uma relação direta dos descritores de estrutura com um gradiente de profundidade e de distância da foz do RPS nas faixas intermediária e profunda, enquanto as estações inferiores a 25 m apresentaram uma relação positiva com os parâmetros do sedimento (Figura 15).

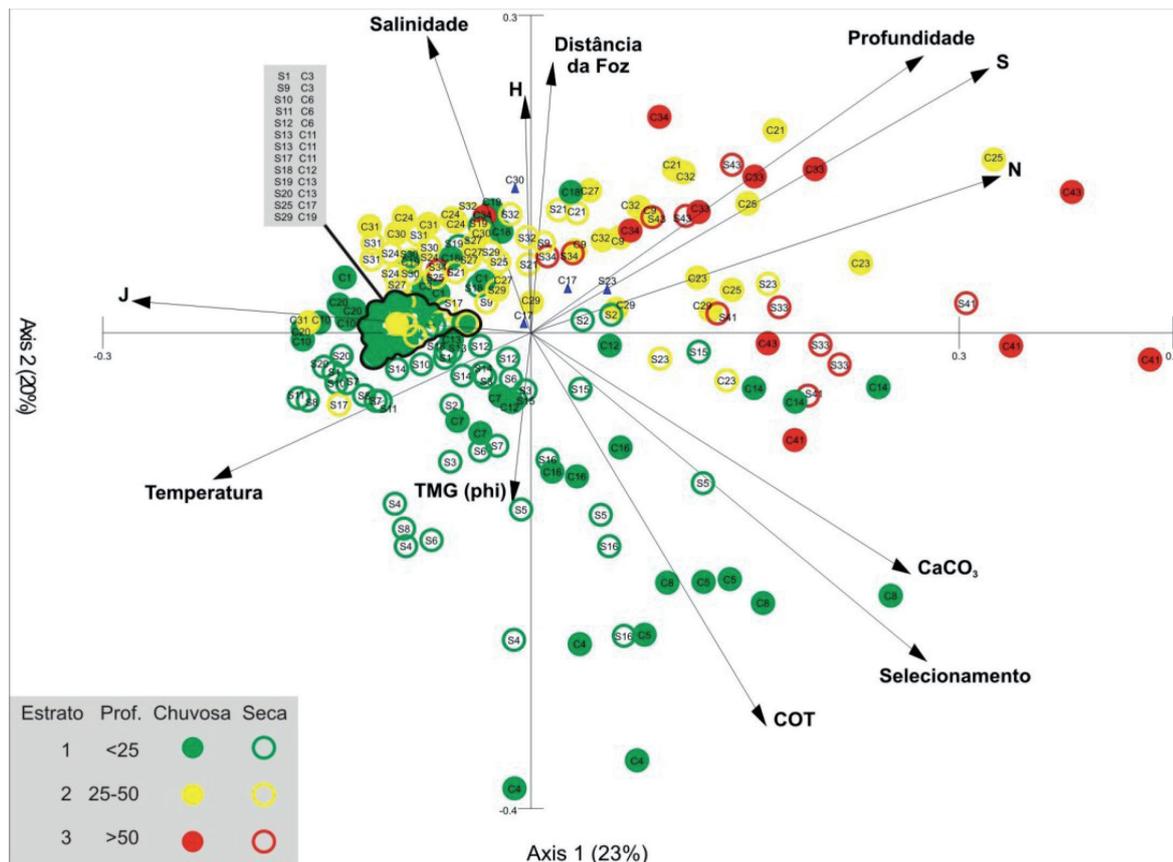


Figura 15 - Análise dos componentes principais (PCA) considerando os indicadores de estrutura da comunidade riqueza (S), densidade total (N), diversidade (H), uniformidade (J), profundidade, distância da Foz e os parâmetros ambientais temperatura, salinidade e do sedimento tamanho médio do grão (TMG-phi), carbono orgânico total (COT), selecionamento e carbonato total (CaCO₃) nas três faixas de profundidade (1: <25 m, 2: 25–50 m, 3: >50 m) das estações sob influência da Foz do RPS no período chuvoso e no período seco de 2009.

3.2.2. Associação de Espécies – Análise Espacial e Temporal Comparativa

A análise de ordenação nMDS no período chuvoso evidenciou a separação das estações da faixa 3 de maior profundidade em relação as demais faixas (1: menor que 25 m; 2: entre 25-50 m), mais similares e próximos no diagrama (Figura 16). A análise de similaridade (ANOSIM) evidenciou uma diferença significativa ($p = 0,1\%$, $R = 0,271$) entre as três faixas de profundidade.

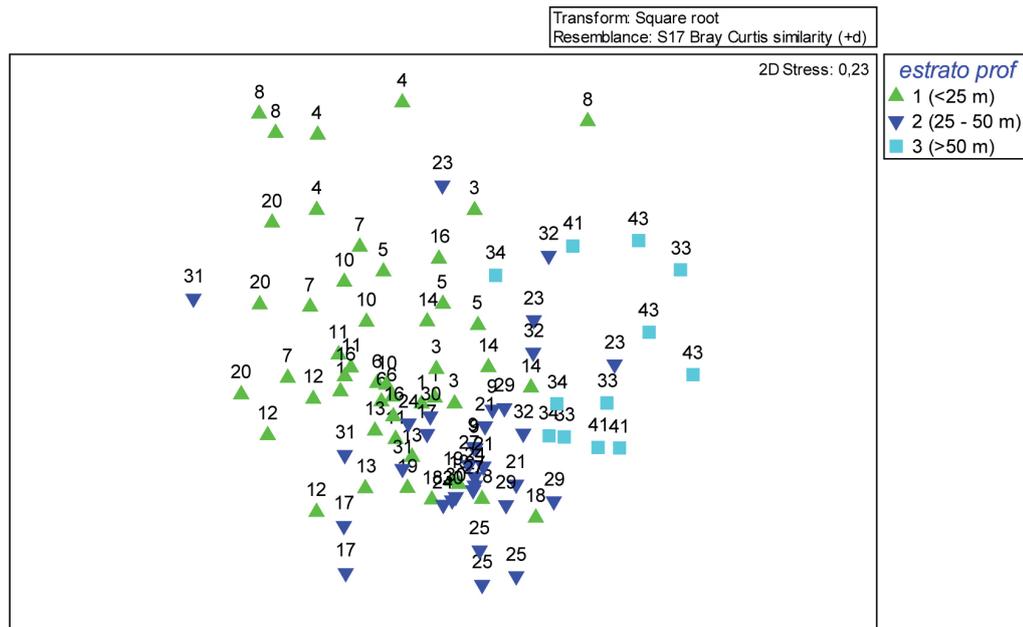


Figura 16 - Método de ordenamento multidimensional n-MDS (coeficiente de similaridade de Bray-Curtis) considerando as espécies com mais de 0,5% de abundância relativa em cada estação de coleta em março 2009 - período chuvoso nas três faixas de profundidade (N = 3 réplicas por estação)

A análise SIMPER definiu as espécies que mais contribuíram para a similaridade dentre as faixas de profundidade das estações de coleta (Tabela 5). No período chuvoso (março 2009), a faixa 1 mais rasa apresentou uma similaridade média de 16,7 %, com uma espécie, o poliqueta *Goniadides carolinae*, contribuindo com cerca de 41 % de similaridade (Tabela 5). A faixa 2 intermediária apresentou uma similaridade média de 20,2 %, com 6 táxons responsáveis por cerca de 50 % desta similaridade, refletindo em uma baixa dominância. Ressalta-se que destes principais táxons, dois foram contribuidores comuns a faixa 1. A faixa mais profunda apresentou a maior similaridade média 22,2 %, com apenas o crustáceo *Phthisica marina* contribuindo com 42 % de similaridade (Tabela 5).

Tabela 5 - Análise SIMPER com a contribuição cumulativa percentual dos táxons para a similaridade dentro (A) e entre (B) as faixas de profundidade das estações de março 2009 - período chuvoso.

	Espécies	Abundância Média*	Contribuição (%)	Cumulativa (%)
Grupo 1 (<25 m) Similaridade média = 16,70	<i>Goniadides carolinae</i>	11,38	41,21	41,21
	<i>Sphaerosyllis</i> sp. 3	6,73	10,04	51,25
	<i>Heteropodarke</i> sp. A	3,21	6,62	57,87
	<i>Puelche</i> sp. nov. 3	1,5	6,44	64,31
	<i>Aricidea (Aricidea)</i> cf. <i>albatrossae</i>	6,52	6,24	70,56
	<i>Puelche</i> sp. nov. 1	1,19	4,14	74,70
	<i>Prionospio</i> sp. L	1,17	4,12	78,81
Grupo 2 (25 - 50 m) Similaridade média = 20,21	<i>Chone americanus</i>	99,15	15,23	15,23
	<i>Sphaerosyllis</i> sp. 3	11,79	9,05	24,28
	<i>Protodorvillea kefersteini</i>	5,45	7,87	32,15
	<i>Puelche</i> sp. nov. 1	6,21	7,64	39,79
	<i>Lumbrineris</i> sp. 2	4,18	6,26	46,05
	<i>Goniadides carolinae</i>	7,33	6,03	52,08
	<i>Heteropodarke</i> sp. A	4,21	4,56	56,64
	<i>Syllis guidae</i>	3,94	4,45	61,09
	<i>Exogone (Exogone)</i> sp. 2	5,91	4,13	65,22
	<i>Prionospio cristata</i>	4,58	3,73	68,95
	<i>Ampelisca brevisimulata</i>	4,00	3,67	72,62
	<i>Hesionura laubieri</i>	3,15	3,08	75,71
	<i>Puelche</i> sp. nov. 3	4,36	3,01	78,72
Grupo 3 (>50 m) Similaridade média = 22,24	<i>Phtisica marina</i>	52,67	42,47	42,47
	<i>Spiophanes</i> sp. A	47,25	25,57	68,04
	<i>Exogone (Exogone)</i> sp. 2	14,83	9,67	77,71
	<i>Chevalia</i> sp. 2	10,50	3,48	81,19

*Abundância Média = $N^{\circ} \text{ ind.}/0,04\text{m}^2$ (Valores de Abundância transformados em raiz quadrada $^{\sqrt{}}$)

No período seco (julho 2009), a análise de ordenação nMDS evidenciou uma maior separação das estações da faixa 3 mais profunda com os demais faixas de profundidade, mais unidas entre si em relação ao período chuvoso (Figura 17). A análise de similaridade (ANOSIM) não evidenciou diferenças significativas entre as faixas mais rasas (1 X 2 - $p = 11,3 \%$, $R = 0,049$), mas entre as rasas e a mais profunda (1 X 3 - $p = 0,1 \%$, $R = 0,358$ e 2 X 3 - $p = 0,1 \%$, $R = 0,672$).

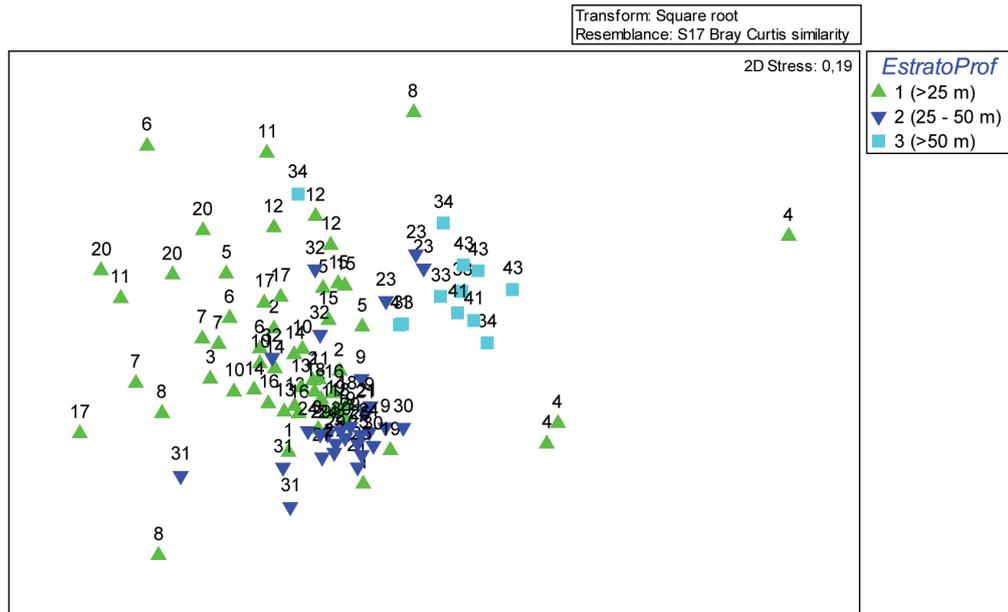


Figura 17 - Método de ordenamento multidimensional n -MDS (coeficiente de similaridade de Bray-Curtis) considerando as espécies com mais de 0,5 % de abundância relativa em cada estação de coleta de julho 2009 - período seco nas três faixas de profundidade ($N = 3$ réplicas por estação).

A análise SIMPER do período seco, apresentou a faixa 1 mais rasa com uma similaridade média de 20,2 %, e com mais espécies contribuindo por até 50 % dessa similaridade como *Goniadides carolinae*, *Apoprionospio dayi* e *Protodorvillea kefersteini* (Tabela 6). A faixa 2 intermediária com uma similaridade média de 34 % apresentou cinco espécies de poliquetas responsáveis por até 50 % desta similaridade, sendo 3 comuns ao estrato 1. Enquanto a faixa 3, a mais profunda, apresentou a maior similaridade média 35,6 % e como no período anterior (chuvoso), onde a contribuição principal foi atribuída aos poliquetas *Spiophanes* sp. A (31 %) e *Prionospio* sp (20 %) (Tabela 6).

Tabela 6 - Análise SIMPER com a contribuição cumulativa percentual dos táxons para a similaridade dentro (A) e entre (B) as faixas de profundidade das estações de coleta em julho 2009 - período seco.

	Espécies	Abundância Média*	Contribuição (%)	Cumulativa (%)
Grupo 1 (<25 m) Similaridade média = 20,19	Goniadides carolinae	2,76	33,65	33,65
	Apoprionospio dayi	1,01	7,29	40,94
	Protodorvillea kefersteini	1,11	6,63	47,57
	Sphaerosyllis sp. 3	1,21	6,09	53,66
	Glycera oxycephala	0,62	5,64	59,30
	Exogone (Exogone) sp. 2	0,71	4,39	63,69
	Ancistrosyllis hartmanae	0,54	3,59	67,28
	Hesionura laubieri	0,67	3,24	70,52
	Puelche sp. 1	0,43	2,69	73,21
	Cirrophorus sp. 3	0,59	2,68	75,89
Parexogone sp. 3	0,48	2,07	77,95	
Grupo 2 (25 - 50 m) Similaridade média = 33,97	Protodorvillea kefersteini	2,10	15,52	15,52
	Goniadides carolinae	2,11	12,20	27,72
	Exogone (Exogone) sp. 2	1,42	8,37	36,09
	Sphaerosyllis sp. 3	1,62	8,10	44,20
	Syllis guidae	1,37	7,42	51,61
	Puelche sp. 3	0,86	4,98	56,60
	Puelche sp. 1	0,97	4,94	61,54
	Prionospio sp. L	0,84	4,04	65,58
	Hesionura laubieri	1,01	3,97	69,55
	Parexogone sp. 3	0,96	3,81	73,37
	Chone americana	1,09	3,20	76,56
Cirrophorus sp. 3	0,92	2,81	79,38	
Grupo 3 (>50 m) Similaridade média = 35,58	Spiophanes sp. A	3,64	30,88	30,88
	Prionospio sp.	2,17	19,90	50,79
	Spiophanes sp. B	1,08	9,03	59,81
	Exogone (Exogone) sp. 2	1,68	6,54	66,36
	Chone americana	0,82	5,83	72,18
	Laonice weddellia	1,13	5,62	77,80

*Abundância Média = $N^{\circ} \text{ ind.}/0,04\text{m}^2$ (Valores de Abundância transformados em raiz quadrada($\sqrt{\quad}$))

A análise de correlação canônica confirmou a estreita associação das faixas 1 (<25 m) e 2 (25-50 m) em março referente ao período chuvoso, de maior vazão do Rio Paraíba do Sul, em relação ao período seco (Figuras 18, 19). O eixo canônico 1, em ambas as campanhas, foi significativo, apresentando a profundidade, a distância da Foz e a temperatura como variáveis mais explicativas, e com a faixa 3 (>50 m)

positivamente associada as primeiras (Figuras 18, 19). O grau de selecionamento e o tamanho médio dos grãos ocorreram como variáveis secundárias, negativamente correlacionadas as faixas mais rasas (até 50 m) (Figuras 18, 19). Como táxons associados destacaram-se, em ambos os períodos, exclusivamente na faixa 3, a mais profunda, *Spiophanes* sp. A, *Phtisica marina*, Kamakidae e *Exogone* (*Exogone*) sp. 2, *Chevalia* sp.2, *Parexogone* sp. 6, *Laonice weddellia* e *Microphoxus uroserratus* (Figuras 18, 19). Já as faixas 1 e 2, mais associadas ao período chuvoso, apresentaram um grupo de 18 espécies comumente relacionadas (Figura 18). No período seco, em que se evidenciou uma maior separação das estações da faixa mais rasa com as da faixa intermediária, associou-se a faixa 1 um grupo de 13 espécies e a faixa 2, outras 13 espécies (Figura 19).

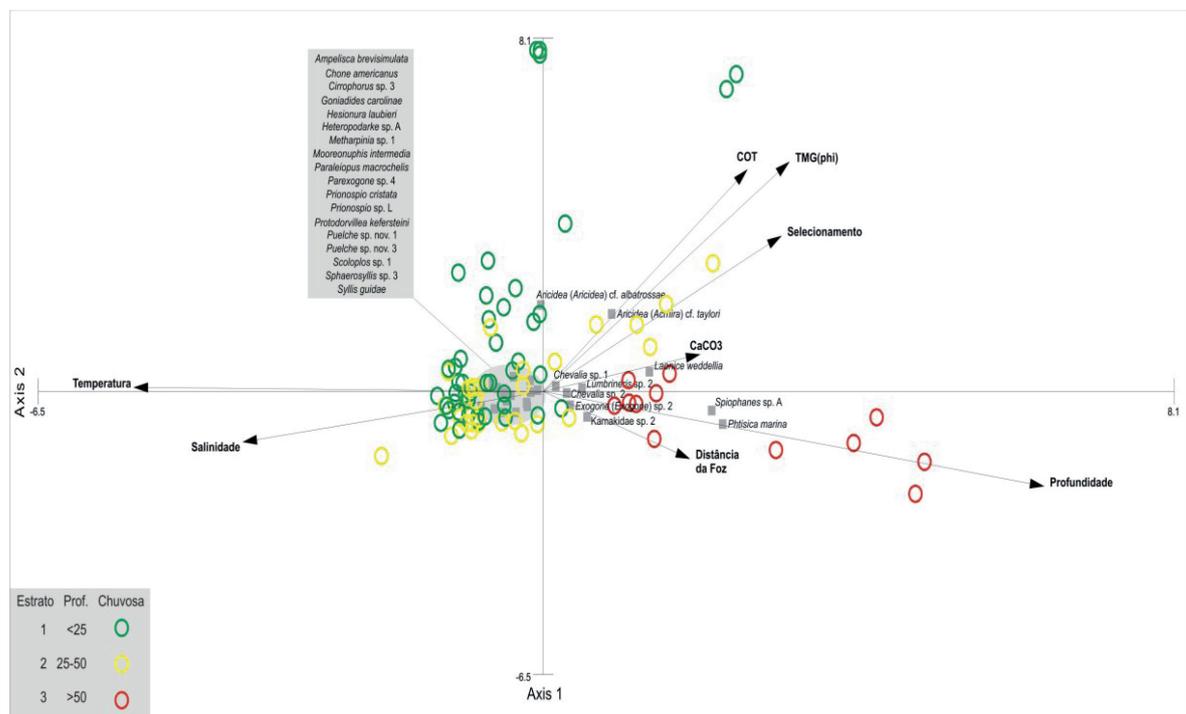


Figura 18 - Análise de correlação canônica (CCA) incluindo as espécies macrobentônicas com abundância superior a 0,5 %, os parâmetros ambientais profundidade, temperatura, salinidade, distância da Foz e do sedimento tamanho médio do grão (TMG), grau de seleção (Sel), carbono orgânico total (COT) e carbonato total (CaCO_3) nas três faixas de profundidade (1: <25 m, 2: 25–50 m, 3: >50 m) das estações de coleta sob influência da Foz do RPS em março 2009 (período chuvoso).

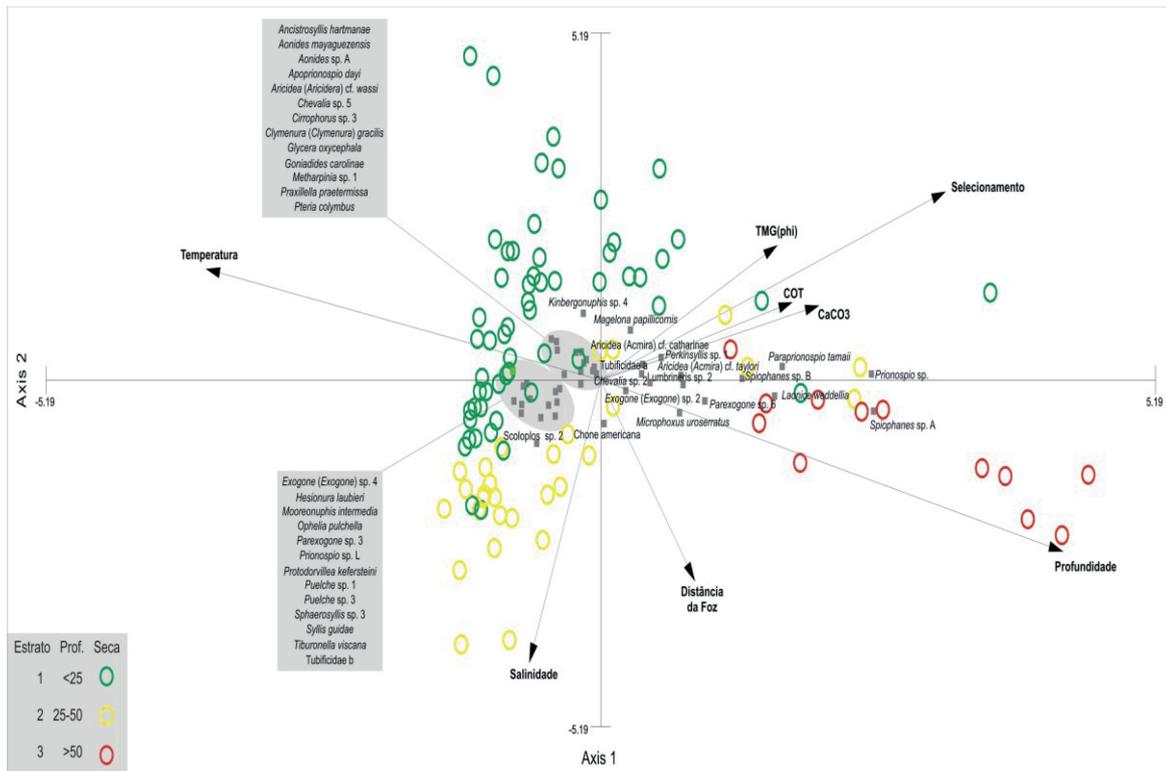


Figura 19 - Análise de correlação canônica (CCA) incluindo as espécies macrobentônicas com abundância superior a 0,5 %, os parâmetros ambientais profundidade, temperatura, salinidade, distância da Foz e do sedimento tamanho médio do grão (TMG), grau de seleção (Sel), carbono orgânico total (COT) e carbonato total (CaCO₃) nas três faixas de profundidade (1: <25 m, 2: 25–50 m, 3: >50 m) das estações de coleta sob influência da Foz do RPS em julho 2009 (período seco).

Discussão

A estrutura da comunidade macrobentônica, representada pelos descritores de abundância, riqueza, diversidade e equitabilidade refletiram principalmente a variabilidade espacial na área de influência da Foz do RPS, tanto no período chuvoso quanto no seco. A densidade e a riqueza demonstraram uma relação direta com a profundidade e inversa com a temperatura e com equitabilidade, refletindo a influência do Paraíba do Sul. Embora a equitabilidade tenha apresentado relação direta com a temperatura, essa redução na dominância pode ser resultado da diminuição tanto da riqueza quanto da densidade total. A profundidade e a latitude têm sido reportadas como os principais fatores responsáveis pelos maiores gradientes de riqueza de espécies em fauna de substrato não consolidado (Gray, 2002). A profundidade da coluna d'água é capaz de influenciar o padrão de sedimentação e condições hidrodinâmicas, que por sua vez, determinam a distribuição do sedimento (Stember

1984 in Lenihan e Micheli, 2001). A região da foz do rio Paraíba do Sul é marcada por baixas profundidades e forte influência de ventos NE que geram uma conexão entre os processos pelágicos e bentônicos. Conjuntamente com estes processos naturais temos uma intensa atividade pesqueira na região, concentrada nas isóbatas abaixo de 25 m, que certamente influencia na dinâmica das comunidades bentônicas. Esta atividade ocorre ao longo de 9 meses do ano, ficando restrita entre os meses de março a maio quando ocorre o defeso do camarão na região. Embora os dados disponíveis mostrem uma redução de 50 % na pesca camaroneira ao longo dos últimos 15 anos, esta atividade econômica ainda é muito forte entre o Farol de São Tomé, Atafona, Gargaú e Gaxindiba, com uma frota estimada de 100 embarcações; isto certamente cria uma instabilidade no substrato e conseqüentemente nas comunidades bentônicas.

A diversidade apresentou uma relação positiva com a distância da foz e com a salinidade, e negativa com os parâmetros do sedimento: grau de selecionamento e tamanho médio do grão, indicando que nos locais onde o tamanho médio do grão foi menor e menos selecionado registrou-se uma menor diversidade, mais evidente nas faixas rasa e intermediária; este último, de um modo geral, com os maiores valores. Coleman *et al.* (1997) observaram na plataforma continental na Costa de Vitória, sudeste da Austrália, que a abundância e a riqueza apresentavam relação positiva com a profundidade (11 – 51 m), e ressaltaram que a profundidade e o tamanho médio do grão foram os principais fatores que influenciaram tal resultado.

As tendências de aumento da diversidade de espécies com aumento da profundidade contrastam com o padrão descrito por Gray (2002), no qual a diversidade diminui com o aumento da latitude e profundidade e aumenta com o incremento da complexidade do habitat ou das redes tróficas. A diferença significativa da diversidade entre os estratos de profundidade no período seco corrobora a influência do Rio Paraíba do Sul na macrofauna bentônica. No período seco, a vazão do Rio Paraíba Sul fica entre 300 e 600 m³.s⁻¹, enquanto no período chuvoso entre 1200 e 2400 m³.s⁻¹, podendo inclusive chegar a valores mais extremos. Conseqüentemente, esta flutuação no regime de vazão fluvial promove uma forte diferença no aporte de material particulado e dissolvido, afetando a área de abrangência da influência na região costeira adjacente. Outro ponto a ser destacado, é que esta área que aparentemente ficaria restrita a uma faixa estreita da costa possivelmente é maior, pois a taxa de mistura do aporte varia de 14 a 60 km².d⁻¹, período seco e chuvoso respectivamente,

podendo atingir ~ 40km da costa (Souza *et al.*, 2010). Paralelamente a este estudo, as análises da qualidade da matéria orgânica presente nos sedimentos demonstraram que houve uma diferença significativa no aporte de material orgânico entre o período seco e chuvoso, onde os maiores valores de lipídeos foram encontrados no período chuvoso. Este resultado demonstra a interdependência dos processos costeiros e aporte continental, assim como a conectividade entre os processos entre os compartimentos pelágico e bentônico.

Levin *et al.* (2001) argumenta que na maioria das áreas ricas (costeiras), a riqueza de espécies declina devido ao aumento de recursos alimentares suportando grandes populações, que levam a dominância por poucas espécies e/ou a diminuição da heterogeneidade do habitat. Tselepedes *et al.* (2000) registraram diminuição acentuada no número de táxons, na diversidade e na abundância com o aumento da profundidade na plataforma continental (<200 m) da ilha de Creta, atribuindo a redução na disponibilidade de alimento, uma vez que a proximidade do continente possibilita uma maior entrada de material alóctone rico em nutrientes utilizados pela macrofauna e que tornam o ambiente mais produtivo.

Em síntese, os resultados da análise acima indicam que cerca de 50 % da variação no sistema, considerando a estrutura da comunidade e as variações ambientais, estiveram relacionados aos fatores associados às variações da descarga do rio Paraíba do Sul, que por sua vez parece influenciar os padrões de abundância, riqueza, diversidade e dominância. Estudos semelhantes realizados na plataforma continental sul (Capitoli e Bemvenuti, 2004) e sudeste (Paiva, 1993) demonstraram uma redução na diversidade em áreas mais rasas, e os autores atribuíram às variações físicas como fatores responsáveis. Paiva (*op. cit.*) ainda destaca que em áreas mais rasas a ação de ondas também é responsável pela redução na diversidade encontrada. Ao contrário de Capitoli e Bemvenuti (2004), a diversidade na área de influência do RPS demonstrou ser mais elevada em sedimentos mais homogêneos, ou seja, com melhor seleção. Isto pode ser resultado da interação entre fatores físicos e biológicos, de modo que um aumento, por vezes não muito acentuado no hidrodinamismo, podendo resultar em um incremento da diversidade, principalmente em regiões que já estão sujeitas a grandes variações ao longo do tempo, como por exemplo aquelas ocasionadas pelo aumento da vazão do RPS, principalmente no período chuvoso, quando a influência do mesmo pode atingir a faixa de 25 a 50 metros, a intermediária (Souza *et al.*, 2010).

O maior número de indivíduos por espécie na faixa mais rasa comparado a mais profunda e representado pela curva de rarefação, foi provavelmente relacionado à maior produtividade desta primeira faixa. Uma diminuição no fluxo de matéria orgânica particulada de regiões costeiras em direção a regiões mais profundas influencia a dinâmica de exportação de material pelos rios. Tal dinâmica, no Rio Paraíba do Sul é mais intensa no período chuvoso, podendo explicar o número expressivamente maior de indivíduos em relação ao período seco, conforme destacado acima. Outro ponto importante é a dinâmica da camada nefelóide dos sedimentos de fundo, pois esta possui baixa densidade e geralmente é rica em matéria orgânica, e no caso da região adjacente ao rio Paraíba do Sul podemos supor que existe uma intensa movimentação associada diretamente as trocas de marés, aos ventos e aportes continentais. Esta complexidade de processos e características sedimentares também foi observada por Gray (1981) e Levinton (1995), onde sedimentos com maior heterogeneidade na composição granulométrica suportam comunidades mais abundantes, ricas e diversas na área de influência da Foz do RPS. Além disso, no aspecto biológico, relações de predação podem ainda contribuir para um incremento na diversidade (Begon *et al.*, 2007). No entanto, ressalta-se que a pesca de arrasto de fundo, muito comum como fonte de renda pela população local na costa norte do Rio de Janeiro (Costa e Di Benedetto, 2009) pode acarretar em uma redução na diversidade.

Em termos de estrutura, dois aspectos foram bem evidenciados: 1) as estações com maior profundidade apresentaram maiores valores de abundância e riqueza sendo esse o fator principal; 2) as estações localizadas em bolsões de lama, principalmente mais próximas da foz do RPS, apresentaram uma redução em todos os indicadores de estrutura, enquanto os locais com sedimento mais grosseiro e melhor selecionado apresentaram uma maior diversidade.

As maiores abundâncias relativas corresponderam ao grupo dos poliquetas e crustáceos, respectivamente. O padrão de dominância da macrofauna bentônica, em que os poliquetas são os mais representativos, é frequentemente observado em estudos que abordam tais comunidades em regiões costeiras por todo o mundo (Diener *et al.*, 1995; Tselepides *et al.*, 2000; Probert *et al.*, 2001; Ellingsen, 2002), tal padrão, deve-se principalmente ao fato de que os poliquetas contribuem consideravelmente para produção secundária macrobentônica da plataforma continental e desempenham um papel fundamental nas cadeias tróficas marinhas devido ao grande número de estratégias alimentares que exibem (Bessa *et al.*, 2007). A preferência de crustáceos

por maiores profundidades é registrada em diversos estudos (Martinez e Adarraga, 2001; Occhipinti-Ambrogi *et al.*, 2002). Na plataforma continental da costa noroeste da Índia, Jayaraj *et al.* (2007) também registraram a preferência dos crustáceos por maiores profundidades, evidenciando que tal grupo possui correlação positiva com a fração de areia do sedimento e negativa com a temperatura. No Atlântico Norte, Piepemburg *et al.* (2000) também observaram que na plataforma continental, há um incremento no número de crustáceos com o aumento da profundidade, atribuindo principalmente a disponibilidade de alimento no substrato relacionado com a proporção de partículas mais finas do sedimento.

Em termos de composição de espécies, três associações foram evidenciadas relacionadas à profundidades, principalmente no período chuvoso. No período seco, as associações das faixas rasa e intermediária se mostraram similares em composição, em número de espécies e em padrões de dominância, ao contrário do período chuvoso. No chuvoso, a associação da faixa rasa foi caracterizada pela dominância de *Goniadides carolinnae* e por um menor número de espécies quando comparada com a faixa intermediária. Isso pode ser decorrente da maior penetração da pluma do Paraíba do sul no período chuvoso promovendo uma distinção em termos de composição. Padrões espaciais para associações macrobentônicas na plataforma continental também relacionados à profundidade e ao tipo de sedimento foram descritos por Rodriguez-Villanueva *et al.* (2003) para a costa noroeste do México e por Capitoli e Bemvenuti (2006) entre o Rio Grande e o Chuí. Estes últimos relacionaram a associação da plataforma interna aos efeitos decorrentes da desembocadura da Lagoa dos Patos (i.e. pela modificação no hidrodinamismo e aporte sedimentar). Occhipinti-Ambrogi *et al.* (2002) puderam igualmente registrar a formação de três grupos ao longo de um gradiente de profundidade rasa (3-14 m), em uma região sob influência do aporte de nutrientes de um rio no norte Adriático, e afirmaram que tal separação correspondeu ao padrão de textura do sedimento.

Na Bacia de Campos, as associações descritas para as três faixas foram relacionadas à profundidade e secundariamente ao tamanho médio do grão e ao selecionamento, que refletem o tipo de sedimento. Ambos os fatores são freqüentemente apontados como os determinantes na distribuição das espécies macrobentônicas e na formação de associações de espécies (Gray, 1974; Levinton, 1995).

De modo geral, todo o conjunto de espécies em ambos os períodos, que distinguiram as três faixas de profundidade é característico de sedimento arenoso,

como *Goniadides carolinnae* (predador onívoro, *Chone americanus* (suspensívoro) e *Spiophanes* sp. A e *Phtisica marina* (comedores de depósito), respectivamente. Desta forma, qualquer tentativa de discriminação das associações através de grupos tróficos pode resultar em conclusões imprecisas. No entanto, as três associações apresentaram peculiaridades interessantes quanto ao número de espécies em cada uma e entre os períodos. No período chuvoso, a faixa de profundidade mais rasa (<25 m) e a mais profunda (>50 m) apresentaram menor número de espécies que a faixa intermediária (25-50 m) e maior dominância, uma vez que nos dois extremos (raso e profundo), apenas uma espécie em cada faixa somou quase 50 % da contribuição para a similaridade. Já na faixa intermediária, mais de cinco espécies foram necessárias para somar 50 % de contribuição. No período seco, a faixa mais rasa apresentou um número de espécies duas vezes superior, similar a faixa intermediária, enquanto a mais profunda não diferiu em estrutura entre os períodos. Tal padrão pode indicar que a influência do Paraíba do Sul não ultrapassa os 50 metros de profundidade, limite da faixa 2.

Quanto à composição das associações, a faixa mais rasa pode ser representada em ambos os períodos pelo poliqueta goniadídeo *Goniadides carolinae*, um predador também registrado na faixa intermediária, embora com uma contribuição menor em relação a estrato faixa mais rasa. Apesar de predador, este poliqueta é de tamanho reduzido, o que pode indicar que seus itens alimentares sejam integrantes da meiofauna (Fauchald e Jummar, 1979; Pagliosa, 2005). Contudo o poliqueta *Chone americanus* caracterizou-se como uma das espécies que mais contribuíram para a similaridade na faixa intermediária. Este poliqueta, da família Sabellidae, é filtrador por excelência indicando disponibilidade de alimento em suspensão na coluna d'água (Pagliosa, 2005). Ressalta-se que o hidrodinamismo local mais intenso no período chuvoso, associado à maior vazão do RPS, contribui com uma maior quantidade de material particulado em suspensão, fonte potencial de alimento para os suspensívoros. Já os poliquetas *Sphaerosyllis* e *Protodorvillea* que também contribuíram para a similaridade da faixa intermediária utilizam preferencialmente a matéria orgânica depositada no sedimento como alimento, podendo também preda outros invertebrados (Fauchald e Jummar, *op. cit.*). Na faixa 3, o predomínio de espécies potencialmente comedoras de depósito refletem a diminuição no hidrodinamismo decorrente do aumento da profundidade, do afastamento da costa e principalmente a redução no seccionamento do sedimento, tanto no período chuvoso quanto no seco.

Em síntese, o padrão de associação de espécies para a área estudada caracterizou-se pela distinção da faixa mais profunda (>50 m) em relação as demais, em ambos os períodos chuvoso e seco. As variações relacionadas as faixas rasa e intermediária refletiram a influência da foz do Rio Paraíba do Sul, mais acentuada no período chuvoso, quando duas associações significativamente diferentes puderam se evidenciadas. Já no período seco, a penetração mais reduzida da pluma do RPS fez com que a associação representada pela faixa 1 (inferior a 25 m), não se diferenciasse da faixa 2 (entre 25 e 50 m), o que provavelmente é reflexo da maior estabilidade ambiental neste período. Desta forma, podemos concluir que o rio Paraíba do Sul influencia o padrão estrutural e de composição da macrofauna bentônica da plataforma interna da costa norte do Rio de Janeiro.

Referências bibliográficas

- Amaral, A. C. Z., 2006. Manual de identificação dos invertebrados marinhos da região sudeste – sul do Brasil: vol. 1/ A. Cecília Z. Amaral, Alexandra E. Rizzo, Eliane P. Arruda – São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Amaral, A. C. Z., Migotto, A., 1980. Importância dos anelídeos poliquetas na alimentação da macrofauna demersal e epibentônica da região de Ubatuba. Boletim do Instituto Oceanográfico 29 (2), 31-35.
- Amaral, A. C. Z., Nonato, E. F., Petti, M. A. V., 1994. Contribution of the polychaetous annelids to the diet of some brazilian fishes. Memoires du Museum Nationale D'Histoire Naturelle – Serie A Zoologia Paris 162, 331-333.
- Andersen, F. O., Kristensen, E., 1992. The importance of benthic macrofauna in decomposition of microalgae in a coastal marine sediment. Limnology and Oceanography 37(7), 1392-1403.
- Barroso, R., Paiva, P. C., Alves, O. F. S. 2002. Polychaetes trophic structure in Todos os Santos Bay (BA – Brazil). Boletim do Museu Nacional (Zoologia) 494, 1-11.
- Barry, J. P., Dayton, P. K., 1991. Physical Heterogeneity and Organization of Marine Communities. Kolasa, J., Pickett, S. T. A. (Eds.), Ecological Heterogeneity. Springer, New York, pp. 269-320.

-
- Begon, M., Townsend, C. R., Harper, J. L. 2007. Ecologia: de indivíduos a ecossistemas. 4ª ed. Artmed, Porto Alegre.**
- Benkendorfer, G.; Soares-Gomes, A., 2009. Biogeography and biodiversity of gastropod molluscs from the eastern Brazilian continental shelf and slope. *Latin America Journal of Aquatic Research* 37 (2), 143-159.
- Bessa, E. G., Paiva, P. C., Echeverría, C. A., 2007. Distribuição vertical no sedimento dos grupos funcionais de anelídeos poliquetas em uma área da Enseada Martel, Baía do Almirantado, Antártica. *Oecologia Brasiliensis* 11 (1), 95-109.
- Bornatowski, H., Abilhoa, V., Brogim, R. A., 2004. A alimentação do linguado *Etropus crossotus* (Pleuronectiformes, Paralichthyidae) em um banco areno lodoso na Ilha do Mel, Paraná, Brasil. *Estudos de Biologia* 26 (57), 11-16.
- Brito, F. P. 2010. Caracterização espacial e temporal da matéria orgânica particulada e dissolvida na porção fluvial e estuário do Rio Paraíba do Sul/RJ. Monografia de Bacharelado em Ciências Ambientais, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes. 65p.
- Brusca, R. C., Brusca, G. J., 2001. Invertebrados 2ª ed. Tradução: Migotto, A.E. et al. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro**
- Capítoli, R. R., Bemvenuti, C., 2004. Distribuição batimétrica e variações de diversidade dos macroinvertebrados bentônicos da plataforma continental e talude superior no extremo sul do Brasil. *Atlântica* 26 (1), 27-43.
- Capítoli, R. R., Bemvenuti, C., 2006. Macroinvertebrados bentônicos de fundos inconsolidados da plataforma continental e talude superior no extremo sul do Brasil. *Atlântica Rio Grande* 28 (1), 47-59
- Carvalho, C.E.V., Salomão, M.S.M.B., Molisani, M.M., Rezende, C.E., Lacerda, L.D., 2002. Contribution of a medium-sized tropical river to the particulate heavy-metal load for the South Atlantic Ocean. *The Science of the Total Environment* 284, 85-93.**
- Clarke, K. R., Warwick, R. M., 2001. Changes in marine communities: an approach to statistical analysis and interpretation. 2ed. Plymouth: PRIMER-E.
- Coleman, N., Gason, A. S. H., Poore, G.C.B., 1997. High species richness in the shallow marine waters of south-east Australia. *Marine Ecology Progress Series* 154, 17-27.
-

-
- Costa, G., 1994. Caracterização histórica, geomorfológica e hidráulica do estuário do Rio Paraíba do Sul. Dissertação de Mestrado, COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 97p.
- Costa, I. D., Di Benedetto, A. P. M., 2009. Caracterización preliminar de los invertebrados bentónicos capturados accidentalmente en la pesca de camarones en el norte del estado de Rio de Janeiro, sudeste de Brasil. *Latin America Journal of Aquatic Research* 37(2), 259-264.
- Diener, D. R., Fuller, S. C., Lissner, A., Haydock, C. I., Maurer, D., Robertson, G., Gerlinger, T., 1995. Spatial and Temporal Patterns of the Infaunal Community Near a Major Ocean Outfall in Southern California. *Marine Pollution Bulletin* 30 (12), 861- 878.
- Dolbeth, M., Teixeira, H., Marques, J. C., Pardal, M. A., 2009. Feeding guild composition of a macrobenthic subtidal community along a depth gradient. *Scientia Marina* 73 (2), 225-237.
- Ellingsen, K. E., 2002. Soft-sediment benthic biodiversity on the continental shelf in relation to environmental variability. *Marine Ecology Progress Series* 232, 15-27.
- Fauchald, K., Jumars P. A. 1979. The diet of worms: a study of polychaete feeding guilds. *Oceanogr. Marine Biology Annual Review* 17, 193-284.
- Figueiredo, R. O., 1999. Transporte de carbono e nitrogênio no baixo Paraíba do Sul: fluxos e processos. Tese de Doutorado – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos do Goytacazes, 177p.
- Gomes, M. F., 2006. Variações espaciais e sazonais na composição e estrutura da comunidade macrobentônica na plataforma continental e talude superior de Cabo Frio, Rio de Janeiro, Brasil. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, São Paulo 164p.
- Gray, J. S., 1974. Animal-sediment relationships. *Oceanography and Marine Biology Review* 12: 223-261.**
- Gray J. S., 1981. *The Ecology of Marine Sediments*. Cambridge University Press, Cambridge
- Gray, J.S., 2002. Species richness of marine soft sediments. *Marine Ecology Progress Series* 244, 285-297.
-

-
- Gray, J. S., Elliot, M., 2009 Ecology of marine sediments: from science to management. 2nd ed. Oxford University Press, New York.
- Holme N.A., McIntyre, A.D., 1984. Methods for the study of Marine Benthos. Blackwell Scientific Publications, London.
- Jayaraj, K. A., Jayalakshmi, K. V., Saraladevi, K., 2007. Influence of environmental properties on macrobenthos in the northwest Indian shelf. Environmental Monitoring and Assessment 127, 459-475.
- Jayaraj, K. A., Sheeba, P., Jacob, J., Revichandran, C., Arun, P. K., Praseeda, K. S., Nisha, P. A., Rasheed, K. A., 2008. Response of infaunal macrobenthos to the sediment granulometry in a tropical continental margins southwest coast of India. Estuarine, Coastal and Shelf Science 77, 743-754.
- Kawakami, E., Amaral, A. C. Z., 1983. Importância dos anelídeos poliquetas no regime alimentar de *Etropus longimanus* Normann, 1908 (Pisces, Pleuronectiformes). Iheringia Série Zoologia 62, 47-54.
- Lavrado, H. P., 2006. Capítulo 1. Caracterização do ambiente e da comunidade bentônica. In: Lavrado, H. P., Ignácio, B. L. (Eds.). Biodiversidade bentônica da região central da Zona Econômica Exclusiva Brasileira. Rio de Janeiro. Museu Nacional (Série de livros n. 18), pp. 19-64.
- Leninhan, H. S., Micheli, F., 2001. Soft-sediment communities. In: Bertness, M. D.; Gaines, S. D.; Hay, M. E. Marine Community Ecology. Sunderland: Sinauer Associates, p. 253-287.
- Levin, L. A., Etter, R. J., Rex, M. A., Gooday, A. J., Smith, C. R., Pineda, J., Stuart, C. T., Hessler, R. R., Pawson, D., 2001. Environmental influences on regional deep sea species diversity. Annual Review Ecology and Systematic 132, 51-93.
- Levinton, J.S., 1995. Marine Biology: Function, Biodiversity, Ecology. Oxford University Press.
- Marengo, J. A., Alves, L. M., 2005. Tendências Hidrológicas da Bacia do Rio Paraíba do Sul. Revista Brasileira de Meteorologia 20 (2), 215-226.
- Martinez, J., Adarraga, I., 2001. Distribución batimétrica de comunidades macrobentónicas de sustrato blando en la plataforma continental de Guipúzcoa (Golfo de Viscaya). Instituto Español de Oceanografía 17 (1/2), 33-48.
-

-
- McCall, P. L., Tevesz, M. J. S., 1982. Animal-sediment relations. Plenum Press, New York.
- Morrisey, D. J., Howitt, L., Underwood, A. J., Stark, J. S., 1992. Spatial variation in soft sediment benthos. Ecology Progress Series, 81: 197-204.
- Morrisey, D. J., Underwood, A. J., Howitt, L., Stark, S. J., 1992. Temporal variation in soft sediment benthos. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology 164, 233-245.
- Newell, R.C., Seiderer, L.J., Hitchcock, D.R., 1998. The impact of dredging works in coastal waters: a review of the sensitivity to disturbance and subsequent recovery of biological resources on the sea bed. Oceanography and Marine Biology: An Annual Review 36,127-178.
- Nicolite, M., 2007. Caracterização do nível de água do baixo estuário do Rio Paraíba do Sul, RJ. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos do Goytacazes, 67p.
- Occhipinti-Ambrogi, A., Favruzzo, M., Savini, D., 2002. Multi-annual variations of macrobenthos along the Emilia- Romagna coast (Northern Adriatic). Marine Ecology 23 (1), 307-319.
- Pagliosa, P. R., 2005. Distribuição da macrofauna benthica do entremarés ao sublitoral em uma praia estuarina da Baía da Babitonga, Sul do Brasil. Biotemas 19 (1), 25-33.
- Paiva, P. C., 1993. Anelídeos poliquetas da plataforma continental norte do Estado de São Paulo: I - Padrões de densidade e diversidade específica. Boletim do Instituto Oceanográfico de São Paulo, São Paulo 41(1/2), 69-80.
- Pereira, R. C., Soares-Gomes, A., 2009. Biologia Marinha. Interciência, Rio de Janeiro.
- Piepenburg, D., Brandt, A., Juterzenka, K., Mayer, M., Schnack, K., Seiler, D., Witte, U., Spindle, M., 2001. Patterns and determinants of the distribution and structure of benthic faunal assemblages in the northern North Atlantic. In: Schäfer. P., Ritzrau, W., Schlüter. M., Thiede, J. (Eds.), The Northern North Atlantic: A Changing Environment, Springer, Berlin, pp. 179-198.
-

-
- Probert, P. K., Read, G. B., Grove, S. L., Rowden, A. A., 2001. Macrobenthic polychaete assemblages of the continental shelf and upper slope off the west coast of the South Island, New Zealand. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research* 35, 971-984.
- Rodríguez-Villanueva, V., Martínez-Lara, R., Zamora, V. M., 2003. Polychaete community structure of the northwestern coast of Mexico: patterns of abundance and distribution. *Hydrobiologia* 496 (1-3). 385-399.
- Rosa, L. C., Bemvenuti, C. E., 2006. Temporal variability of the estuarine macrofauna of the Patos Lagoon, Brazil. *Revista de Biología Marina y Oceanografía* 41 (1), 1-9.
- Silveira, I. C. A., Schmidt, A. C. K., Campos, E. J. D. A., 2000. Corrente do Brasil ao largo da Costa Leste Brasileira. *Revista Brasileira de Oceanografia*, São Paulo 48 (2), 171-183.
- Soares, L. S. H., Gasalla, M. A., Rios M. A. T., Arrasa, M. V., Rossi-Wongtschowski C. L. B., 1993. Grupos tróficos de onze espécies dominantes de peixes demersais da plataforma continental interna de Ubatuba, Brasil. *Publicação Especial do Instituto Oceanográfico* 10, 189-198.
- Soares-Gomes, A., Oliveira, E. B., Gabardo, I. T., Carreira, R. S., Fernandez, G. B., 2000. Benthic meiofauna study around an offshore oil production platform in Campos basin, south-east brazilian continental shelf. *Congress on Marine Sciences*, 5, La Habana. *Proceedings*, CD-ROM Edition.
- Souza, W.L.F, Knoppers, B., 2003. Fluxos de água e sedimentos a costa leste do Brasil: relações entre a tipologia e as pressões antrópicas. *Geochimica Brasiliensis* 17 (1), 57-74.
- Souza, T.A., Godoy, J.M., Godoy, M.L.D.P., Moreira, I., Carvalho, Z.L., Salomão, M.S., M.B., Rezende, C.E., 2010. Use of multitracers for the study of water mixing in the Paraíba do Sul River estuary. *Journal of Environmental Radioactivity* 101, 564–570
- Snelgrove, P. V. R., Butman, C. A., 1994. Animal-sediment relationships revisited: cause versus effect. *Oceanography and Marine Biology* 32, 111-177.
- Ter Braack, C. J. F., 1986. Canonical correspondence analysis: a new eigenvector technique for multivariate direct gradient analysis. *Ecology* 67, 1167-1179.
-

-
- Tselepides, A., Papadopoulou, K-N., Podaras, D., Plaiti, W., Koutsoubas, D., 2000. Macrobenthic community structure over the continental margin of Crete (South Aegean Sea, NE Mediterranean), *Progress in Oceanography* 46, 401-428.
- Tommasi, L. R., 1994. Diagnóstico ambiental oceânico e costeiro da região sul e sudeste do Rio de Janeiro: FUNDESPA/PETROBRÁS. v9/10v.: Poluição.
- Thrush, S. F., Dayton, P. K., 2002. Disturbance to Marine Benthic Habitats by Trawling and Dredging: Implications for Marine Biodiversity. *Annual Review Ecology and Systematic* 33, 449-473.
- Wakehan, S., Canuel, E., 2006. Degradation and preservation of organic matter in marine sediments. In: Volkman, J. K. (Ed.) *Marine organic matter: biomarkers, isotopes and DNA*. Springer, pp. 295-332.
- Zajac, R. N., Whitlatch, R. B., 1982. Responses of estuarine infauna to disturbance. 11. Spatial and temporal variation of succession. *Marine Ecology Progress Series* 10, 15-17
- Zar, J. H., 1984. *Biostatistical Analysis*. Prentice Hall, New Jersey.
-

VIII - DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO NA BACIA DE CAMPOS - ÁREA SOB INFLUÊNCIA DA PLUMA DO RIO PARAÍBA DO SUL

1. Introdução

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é definida, segundo a NBR 12614 (2005), como a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação biológica e química das substâncias oxidáveis contidas em uma amostra, nas condições do ensaio. A DBO é normalmente medida como a quantidade de oxigênio (mg/L de O₂) consumida pelos microorganismos durante um determinado período de tempo, numa temperatura de incubação específica.

“A demanda bioquímica de oxigênio é um teste empírico que corresponde à diferença entre as concentrações de oxigênio no início e no fim do período de incubação, em condições específicas do ensaio. A temperatura de incubação é padronizada em 20°C e o tempo de incubação em cinco dias. Admite-se que nestas condições 80% da matéria orgânica carbonada já estejam mineralizados e começando a nitrificação. Uma oxidação total, em geral, leva cerca de 20 dias.” (NBR 12614, 2005)

A DBO é um parâmetro comumente utilizado para avaliação da qualidade das águas em ambientes sujeitos a descarga de poluentes orgânicos e que propiciam a sua concentração como rios, lagos e Baías.

Este capítulo aborda a campanha realizada especificamente para atendimento ao compromisso com o CGPEG/IBAMA para obtenção de dados de DBO em área sob influência da pluma do rio Paraíba do Sul. Este compromisso foi assumido em negociação específica para avaliação da pertinência de alguns parâmetros HABITATS, conforme Ata de Reunião CGPEG/ IBAMA nº 033/09, de 23.03.09.

As análises estiveram sob responsabilidade do Laboratório de Hidrobiologia - UFRJ e do Laboratório de Ciências Ambientais - UENF.

2. Metodologia

2.1 - Métodos de Campo

Malha Amostral

A malha amostral foi planejada e estabelecida com base em imagens de satélite,

de forma a melhor se avaliar a influência da pluma de dispersão do rio Paraíba do Sul. O período planejado para realização da campanha oceanográfica para o DBO foi entre dezembro e janeiro, avaliado como período da maior vazão do rio. A malha é composta por 9 estações, sendo três estações posicionadas na desembocadura do Rio Paraíba do Sul (DBO-1, DBO-2 e DBO-3), três estações na área de maior diluição da pluma (DBO-4, DBO-5 e DBO-6) e três estações posicionadas em área afastada da influência da pluma da foz do rio Paraíba do Sul, posicionadas sobre a quebra da plataforma (DBO-7, DBO-8 e DBO-9) (Figura 1). As estações foram nomeadas primeiramente de sul para norte e da isóbata mais rasa para mais profunda.

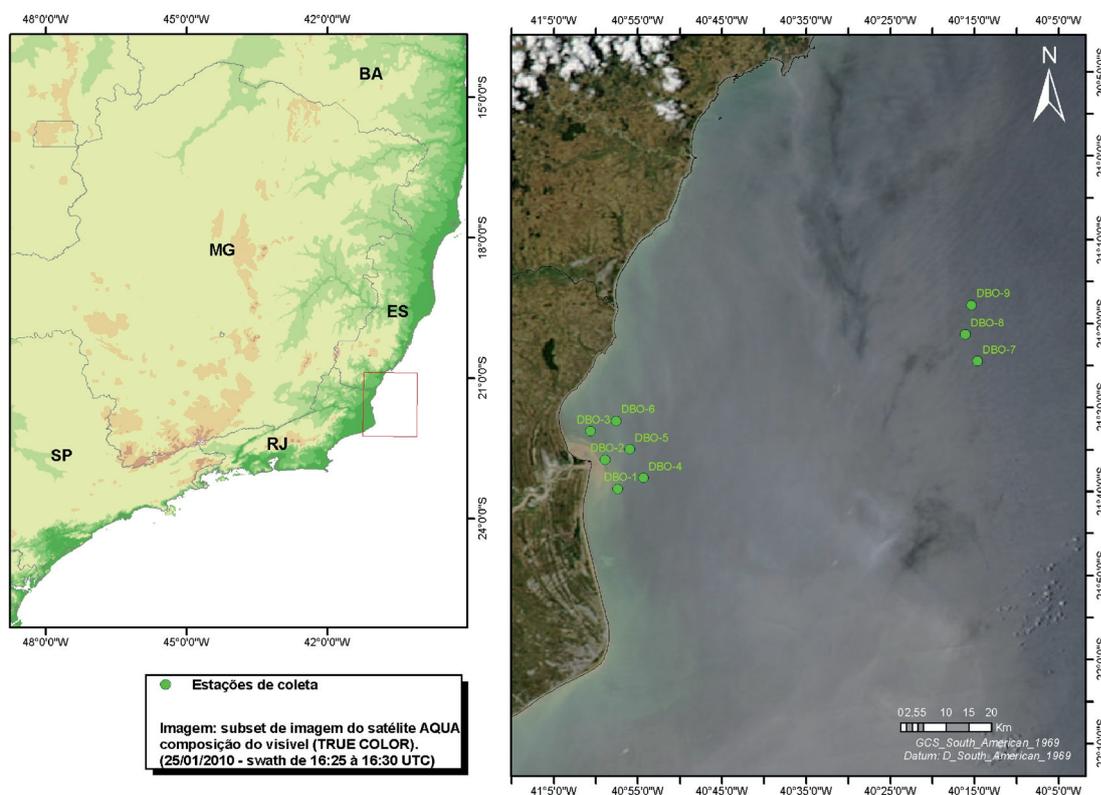


Figura 1 - Malha amostral com as nove estações de coleta para realização do experimento de DBO (Imagem CBERS-2, sensor CCD, banda do vermelho, de 12/01/2007).

Amostragem

As amostras de água foram coletadas com garrafas oceanográficas na camada subsuperficial (aproximadamente a 1 m de profundidade) em 9 pontos cujas coordenadas estão apresentadas na Tabela 1. Todas as amostras de água para DBO foram obtidas no período diurno de 06:00 às 17:00 hs.

Tabela 1 - Coordenadas das estações amostradas. Datum WGS84.

Estações	Latitude	Longitude
DBO-1	S 21.66209554	W 40.95708894
DBO-2	S 21.60432205	W 40.98271801
DBO-3	S 21.54778226	W 41.01093004
DBO-4	S 21.64100034	W 40.90626206
DBO-5	S 21.58357346	W 40.93292431
DBO-6	S 21.52734975	W 40.95998762
DBO-7	S 21.40860616	W 40.24430885
DBO-8	S 21.35571294	W 40.26865388
DBO-9	S 21.29724155	W 40.25665327

A coleta foi realizada utilizando-se garrafas Niskin e GO-FLO acopladas a uma rosette (Figura 2).

**Figura 2 - Rosette com garrafas Niskin e GO-FLO utilizada para coleta das amostras.**

2.2 - Métodos Analíticos

A DBO foi avaliada segundo a NBR 12614, a qual prevê o método de incubação sem diluição (Figura 3), que normalmente é aplicado a águas superficiais pouco poluídas, que contêm microorganismos próprios e oxigênio suficiente para que, após cinco dias de incubação, ainda haja oxigênio na amostra.



Figura 3 - Implementação do experimento de DBO

Além da DBO foram avaliados outros parâmetros tais como oxigênio, pH, salinidade, temperatura, carbono Orgânico Dissolvido (COD), carbono Orgânico Particulado (COP) e o material particulado em suspensão (MPS) com vistas a dar suporte a interpretação dos resultados de DBO obtidos. Os parâmetros a serem analisados assim como as metodologias a serem aplicadas estão listados na (Tabela 2) .

Tabela 2 - Parâmetros e metodologia aplicada

Parâmetros Analisados	Metodologia Aplicada
Transparência	Visual – disco de Secchi
pH	pH-metro
Salinidade/ Temperatura	CTD
DBO	NBR 12614 (sem diluição)
Oxigênio Dissolvido	Winkler
MPS	Método gravimétrico
COT (Carbono Orgânico Total)/ COD (Carbono Orgânico Dissolvido)	combustão catalítica (Standart Methods – APHA 18th ED. 1992)

Uma melhor descrição da metodologia analítica dos parâmetros de hidroquímica é apresentada no volume de Química Ambiental deste Projeto.

3. Resultados e discussão

Os maiores resultados obtidos para o parâmetro material particulado em suspensão e carbono orgânico particulado, no contexto deste Projeto, foram obtidos durante esta campanha, atingindo 18,6 mg/L e 34,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente (Tabela 3). Isto ocorreu, provavelmente, devido à maior proximidade com a desembocadura do rio Paraíba do Sul. Entretanto, esta relação não foi tão evidente para as concentrações de carbono orgânico dissolvido, que ficaram dentro da faixa observada nas amostras obtidas na malha de macroavaliação deste Projeto (Tabela 3).

Tabela 3 - Dados de Material Particulado em Suspensão (MPS), Carbono Orgânico Particulado (COP) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD) obtidos durante a campanha de DBO.

Estações	MPS (mg.L ⁻¹)	COP (μM)	COD (μM)
DBO #1	11,5	19,2	154
DBO #2	18,6	34,3	142
DBO #3	9,2	17,9	100
DBO #4	5,1	8,63	109
DBO #5	3,5	6,91	108
DBO #6	4,8	9,36	116
DBO #7	1,4	2,07	89,2
DBO #8	3,0	3,80	90
DBO #9	3,1	3,39	116

Observando as médias das concentrações do material particulado em suspensão carbono orgânico particulado e, carbono orgânico dissolvido, verifica-se uma tendência à diminuição das concentrações com o afastamento das estações em relação à costa (Figura 4)..

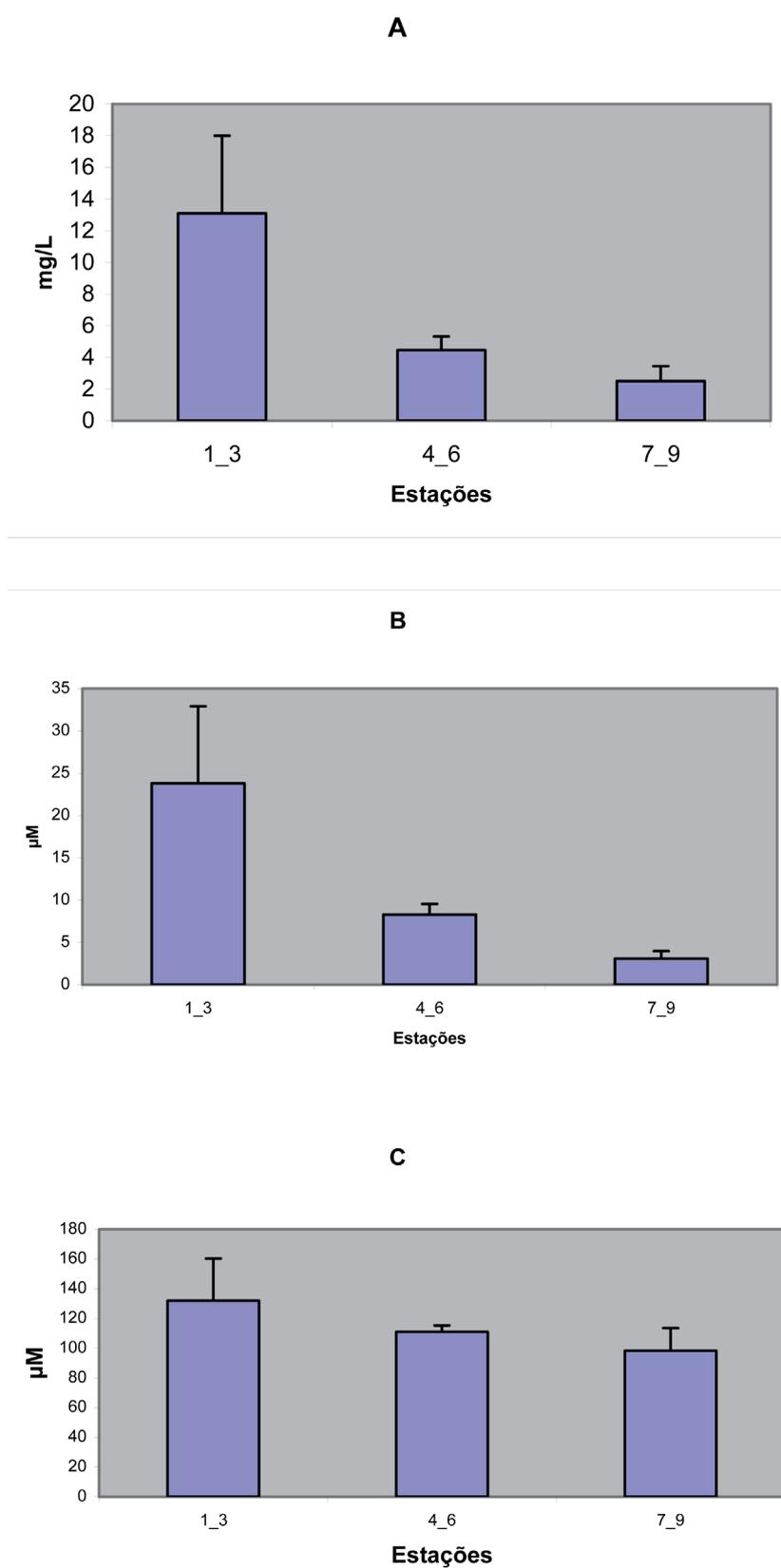


Figura 4 - Média da concentração de MPS (A), COP(B) e COD (C) representando afastamento da área de influência da foz do rio Paraíba do Sul.

A diminuição da contribuição da fração particulada, com afastamento da costa, é também corroborada pelo aumento da transparência da água (Tabela 4)

Tabela 4 - Dados obtidos *in situ* sobre as estações de amostragem: profundidade da locação, transparência da coluna d'água, salinidade e temperatura.

	Profundidade da estação (m)	Transparência (m)	S	T (°C)
DBO #1	11	1	34,27	26,04
DBO #2	15	1	35,03	25,36
DBO #3	11	2	35,29	25,38
DBO #4	15	7	35,83	24,88
DBO #5	10	6	35,98	24,91
DBO #6	15	5	36,04	24,47
DBO #7	158	15	37,01	27,65
DBO #8	94	18	36,77	26,52
DBO #9	296	14	36,85	27,22

Os resultados de DBO, segundo a NBR 12614, apontam uma tendência de queda nos valores obtidos seguindo um gradiente costa-oceano (Figura 5), podendo também ser controlada pela diminuição no aporte de matéria orgânica, conforme também indicado pelos dados de COP, MPS e transparência obtidos na campanha.

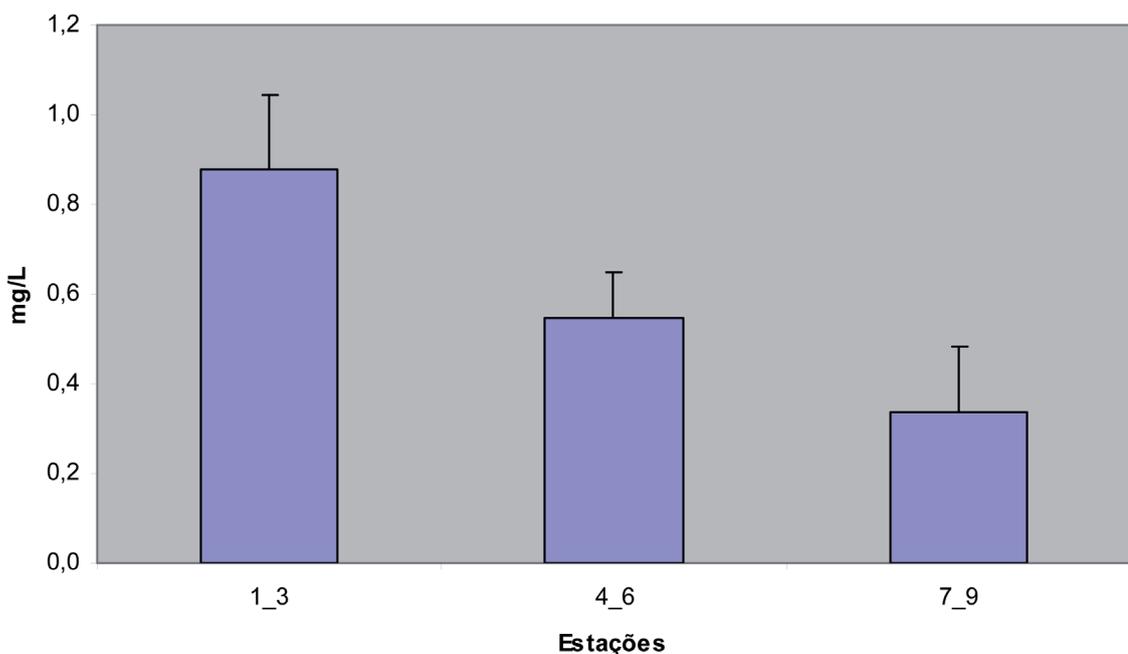


Figura 5 - Valores de demanda bioquímica de oxigênio no gradiente costa-oceano.

Os resultados demonstram que todas as estações coletadas, mesmo as que localizam-se próximas à desembocadura do rio Paraíba do Sul, apresentaram DBO $\leq 1,03 \text{ mg.L}^{-1}$. Segundo *Sawyer* (2003), a maioria dos rios prístinos possuem DBO menor que 1 mg.L^{-1} . Rios moderadamente poluídos podem ter DBOs na faixa de 2 mg.L^{-1} para 8 mg.L^{-1} . Já em esgotos eficientemente tratados poderiam ser observados valores de DBO de cerca de 20 mg/L (Tabela 5).

Tabela 5 - Valores de DBO definidos na literatura para avaliação da qualidade da água

DBO (ppm)	Qualidade da Água
1-2	Muito Bom
3-5	Moderada
6-9	Bastante poluída
10 +	muito poluída

Fonte: *Sawyer, 2003*

A DBO é uma variável da qualidade da água que, de certa forma, quantifica a poluição orgânica pela depleção do oxigênio, que poderá conferir condição anaeróbica ao ecossistema aquático.

O método de referência mundial descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1999) é aplicável somente à DBO na ordem de dezenas, centenas ou milhares de mg L^{-1} de O_2 , sendo inadequados para a determinação de DBO em concentrações menores do que 5 mg L^{-1} . Este parâmetro é utilizado, geralmente, na determinação do grau de poluição de cursos d'água, no estudo de cargas poluidoras e na avaliação de eficiência dos sistemas de tratamento (Lima *et al*, 2006). A NBR 12614 descreve método de determinação em diferentes situações, incluindo a incubação sem diluição (utilizados no presente estudo) o qual se aplica a águas superficiais pouco poluídas, que contêm microorganismos próprios e oxigênio suficiente para que, após cinco dias de incubação, ainda haja oxigênio na amostra.

Outra questão importante ressaltar é que a CONAMA n° 357/2005, utiliza o parâmetro DBO para enquadramento das águas doces em diferentes classes e em seu Art. 28, a referida resolução indica que os efluentes não poderão conferir ao corpo de água características em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e finais, do seu enquadramento. Contudo, a CONAMA n° 357/2005 não utiliza a DBO como parâmetro para enquadramento das águas salinas e salobras em suas diferentes classes.

4. Conclusão

De acordo com os dados obtidos com a campanha de DBO, pode-se concluir que parâmetro DBO não acrescenta nenhuma informação adicional importante, para caracterização de um ambiente oceânico, mesmo sobre influência costeira, que não possam ser concluídas a partir de parâmetros como MPS e COP. Em área oceânica, a utilização da DBO pode ser indicada em casos específicos, como de avaliação do processo metabólico nos oceanos.

Reforça-se que a avaliação da DBO é importante no monitoramento de ambientes fechados, semi-fechados ou com circulação limitada, que recebam grande aporte de matéria orgânica de origem antrópica que possam causar severa eutrofização do meio. Em área oceânica esse parâmetro não é adequado.

5. Referências Bibliográficas

Lima, L. S.; Filho, H. J. I. ; Chaves F. J. M.. Determinação de Demanda Bioquímica de Oxigênio para Teores ≤ 5 mg. L-1 O₂. Revista Analytica•Outubro/Novembro 2006•Nº25.

Sawyer, C. N.; McCarty, P. L.; Parkin, G. F.. 2003. *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, 5th edition, New York: McGraw-Hill. ISBN 0-07-248066-1

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2005. *Águas - Determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) – Método de incubação (20°C, cinco dias)*. NBR 12614, 5p.

AUTORES – VOLUME VI**I. METODOLOGIAS EMPREGADAS NA AVALIAÇÃO QUÍMICA E BIOLÓGICA
DO COMPARTIMENTO BÊNICO DA ÁREA DE INFLUÊNCIA DO RIO
PARAÍBA DO SUL**

Responsável Técnico	Venina Pires Ribeiro Ferreira
Instituição	PUC-Rio
Conselho Profissional	CRBio 38288/02
CTF	569350
Assinatura	_____

**II. MAPEAMENTO E ESTUDO DA VARIABILIDADE DA PLUMA DO RIO
PARAÍBA DO SUL E GEOMORFOLOGIA DA LINHA DE COSTA POR
TÉCNICAS DE SENSORIAMENTO REMOTO**

Responsável Técnico	Cristina Maria Bentz
Instituição	Petrobras
Conselho Profissional	CREA/RJ 1990103368
CTF	904236
Assinatura	_____

**III. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA UTILIZANDO INDICADORES
GEOQUÍMICOS NA ÁREA DE INFLUÊNCIA DA FOZ DO PARAÍBA DO SUL**

Responsável Técnico	Renato Carreira
Instituição	UERJ
Conselho Profissional	Não possui
CTF	236563
Assinatura	_____

IV. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS SEDIMENTOS MARINHOS NA REGIÃO ADJACENTE A FOZ DO RIO PARAÍBA DO SUL, ESTADO DO RIO DE JANEIRO.

Responsável Técnico	Marcus Gonçalves de Araújo Júnior
Instituição	Petrobras
Conselho Profissional	CRQ 03250796
CTF	3665334
Assinatura	_____

V. DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS EM SEDIMENTOS NA REGIÃO DE INFLUÊNCIA DA FOZ DO PARAÍBA DO SUL

Responsável Técnico	Ângela Rebelo Wagener
Instituição	PUC-Rio
Conselho Profissional	CRQ 03110303
CTF	264591
Assinatura	_____

VI. MEIOFAUNA COM ESPECIAL REFERÊNCIA À NEMATOFAUNA DA PLATAFORMA CONTINENTAL DA BACIA DE CAMPOS SOB INFLUÊNCIA DO RIO PARAÍBA DO SUL.

Responsável Técnico	André Morgado Esteves
Instituição	UFPE
Conselho Profissional	CRBio 29244-02
CTF	226571
Assinatura	_____

**VII. MACROFAUNA BENTÔNICA DA PLATAFORMA INTERNA ADJACENTE A
DESEMBOCADURA DO RIO PARAÍBA DO SUL, RIO DE JANEIRO, BRASIL**

Responsável Técnico	Ana Paula da Costa Falcão
Instituição	Petrobras
Conselho Profissional	CRBio 1572902
CTF	34227
Assinatura	_____

**VIII. DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO NA BACIA DE CAMPOS - ÁREA
SOB INFLUÊNCIA DA PLUMA DO RIO PARAÍBA DO SUL**

Responsável Técnico	Ana Paula da Costa Falcão
Instituição	Petrobras
Conselho Profissional	CRBio 1572902
CTF	34227
Assinatura	_____



Ministério do Meio Ambiente
Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis



CADASTRO TÉCNICO FEDERAL
CERTIFICADO DE REGULARIDADE - CR

Registro n.º	Data da Consulta:	CR emitido em:	CR válido até:
904236	10/12/2013	10/12/2013	10/03/2014

Dados Básicos:

CPF: 541.361.720-87

Nome: Cristina Maria Bentz

Endereço:

Logradouro: Rua Redentor , 60 /201

N.º: Complemento:

Bairro: Ipanema Município: RIO DE JANEIRO

CEP: 22421-030 UF: RJ

Atividades de Defesa Ambiental:

Categoria:

Código	Descrição
1	5001 - Consultor Técnico Ambiental - Classe 5.0

Atividade:

Código	Descrição
1	7 - Controle da Poluição
2	12 - Ecossistemas Terrestres e Aquáticos
3	11 - Gestão Ambiental

Conforme dados disponíveis na presente data, CERTIFICA-SE que a pessoa jurídica está em conformidade com as obrigações cadastrais e de prestação de informações ambientais sobre as atividades desenvolvidas sob controle e fiscalização do Ibama.

O Certificado de Regularidade emitido pelo CTF não desobriga a pessoa inscrita de obter licenças, autorizações, permissões, concessões, alvarar e demais documentos exigíveis por instituições federais, estaduais, distritais ou municipais para o exercício de suas atividades.

O Certificado de Regularidade não habilita o transporte e produtos e subprodutos florestais e faunísticos.

O Certificado de Regularidade tem validade de três meses, a contar da data de sua emissão.

Chave de autenticação	4w7g.qzwy.99rr.v66r
-----------------------	---------------------



Ministério do Meio Ambiente
Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis



CADASTRO TÉCNICO FEDERAL
CERTIFICADO DE REGULARIDADE - CR

Registro n.º	Data da Consulta:	CR emitido em:	CR válido até:
264591	10/12/2013	10/12/2013	10/03/2014

Dados Básicos:

CPF: 218.605.307-10
Nome: Angela de Luca Rebello Wagener

Endereço:

Logradouro: Rua Marquês de São Vicente, 225
N.º: Complemento:
Bairro: Gávea Município: RIO DE JANEIRO
CEP: 22453-900 UF: RJ

Atividades de Defesa Ambiental:

Categoria:

Código	Descrição
1	5001 - Consultor Técnico Ambiental - Classe 5.0

Atividade:

Código	Descrição
1	12 - Ecossistemas Terrestres e Aquáticos
2	2 - Qualidade da Água
3	3 - Qualidade do Solo

Conforme dados disponíveis na presente data, CERTIFICA-SE que a pessoa jurídica está em conformidade com as obrigações cadastrais e de prestação de informações ambientais sobre as atividades desenvolvidas sob controle e fiscalização do Ibama.

O Certificado de Regularidade emitido pelo CTF não desobriga a pessoa inscrita de obter licenças, autorizações, permissões, concessões, alvarar e demais documentos exigíveis por instituições federais, estaduais, distritais ou municipais para o exercício de suas atividades.

O Certificado de Regularidade não habilita o transporte e produtos e subprodutos florestais e faunísticos.

O Certificado de Regularidade tem validade de três meses, a contar da data de sua emissão.

Chave de autenticação	5d9u.1cfv.9nc8.7w4k
-----------------------	---------------------



Ministério do Meio Ambiente
Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis



CADASTRO TÉCNICO FEDERAL
CERTIFICADO DE REGULARIDADE - CR

Registro n.º	Data da Consulta:	CR emitido em:	CR válido até:
226571	01/11/2013	01/11/2013	01/02/2014

Dados Básicos:

CPF: 014.029.307-80
Nome: ANDRE MORGADO ESTEVES

Endereço:

Logradouro: RUA bambina, 18/102
N.º: Complemento:
Bairro: BOTAFOGO Município: RIO DE JANEIRO
CEP: 22251-050 UF: RJ

Atividades de Defesa Ambiental:

Categoria:

Código	Descrição
1	

Atividade:

Código	Descrição
1	
2	
3	
4	

Conforme dados disponíveis na presente data, CERTIFICA-SE que a pessoa jurídica está em conformidade com as obrigações cadastrais e de prestação de informações ambientais sobre as atividades desenvolvidas sob controle e fiscalização do Ibama.

O Certificado de Regularidade emitido pelo CTF não desobriga a pessoa inscrita de obter licenças, autorizações, permissões, concessões, alvarar e demais documentos exigíveis por instituições federais, estaduais, distritais ou municipais para o exercício de suas atividades.

O Certificado de Regularidade não habilita o transporte e produtos e subprodutos florestais e faunísticos.

O Certificado de Regularidade tem validade de três meses, a contar da data de sua emissão.

Chave de autenticação	<i>jwe6.vq39.lalu.lkqm</i>
-----------------------	----------------------------



Ministério do Meio Ambiente
Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis



CADASTRO TÉCNICO FEDERAL
CERTIFICADO DE REGULARIDADE - CR

Registro n.º	Data da Consulta:	CR emitido em:	CR válido até:
34227	09/12/2013	09/12/2013	09/03/2014

Dados Básicos:

CPF: 006.025.497-10
Nome: ANA PAULA DA COSTA FALCÃO

Endereço:

Logradouro: Monsenhor Magaldi, 238/206
N.º: Complemento:
Bairro: Ilha do Governador Município: RIO DE JANEIRO
CEP: 21940-400 UF: RJ

Atividades de Defesa Ambiental:

Categoria:

Código	Descrição
1	5001 - Consultor Técnico Ambiental - Classe 5.0

Atividade:

Código	Descrição
1	12 - Ecossistemas Terrestres e Aquaticos

Conforme dados disponíveis na presente data, CERTIFICA-SE que a pessoa jurídica está em conformidade com as obrigações cadastrais e de prestação de informações ambientais sobre as atividades desenvolvidas sob controle e fiscalização do Ibama.

O Certificado de Regularidade emitido pelo CTF não desobriga a pessoa inscrita de obter licenças, autorizações, permissões, concessões, alvarar e demais documentos exigíveis por instituições federais, estaduais, distritais ou municipais para o exercício de suas atividades.

O Certificado de Regularidade não habilita o transporte e produtos e subprodutos florestais e faunísticos.

O Certificado de Regularidade tem validade de três meses, a contar da data de sua emissão.

Chave de autenticação	662z.nyve.axtj.zjlk
-----------------------	---------------------



Ministério do Meio Ambiente
Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis



CADASTRO TÉCNICO FEDERAL
CERTIFICADO DE REGULARIDADE - CR

Registro n.º	Data da Consulta:	CR emitido em:	CR válido até:
236563	10/12/2013	10/12/2013	10/03/2014

Dados Básicos:

CPF: 917.456.757-87
Nome: Renato da Silva Carreira

Endereço:

Logradouro: Rua Fonte da Saudade, 240/401
N.º: Complemento:
Bairro: Lagoa Município: RIO DE JANEIRO
CEP: 22261-030 UF: RJ

Atividades de Defesa Ambiental:

Categoria:

Código	Descrição
1	5001 - Consultor Técnico Ambiental - Classe 5.0

Atividade:

Código	Descrição
1	7 - Controle da Poluição
2	12 - Ecossistemas Terrestres e Aquáticos
3	11 - Gestão Ambiental
4	8 - Recuperação de Áreas
5	6 - Recursos Hídricos
6	5 - Educação Ambiental
7	2 - Qualidade da Água

Conforme dados disponíveis na presente data, CERTIFICA-SE que a pessoa jurídica está em conformidade com as obrigações cadastrais e de prestação de informações ambientais sobre as atividades desenvolvidas sob controle e fiscalização do Ibama.

O Certificado de Regularidade emitido pelo CTF não desobriga a pessoa inscrita de obter licenças, autorizações, permissões, concessões, alvarar e demais documentos exigíveis por instituições federais, estaduais, distritais ou municipais para o exercício de suas atividades.

O Certificado de Regularidade não habilita o transporte e produtos e subprodutos florestais e faunísticos.

O Certificado de Regularidade tem validade de três meses, a contar da data de sua emissão.

Chave de autenticação	yfup.1d78.5e4d.whrl
-----------------------	---------------------



Ministério do Meio Ambiente
Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis



CADASTRO TÉCNICO FEDERAL
CERTIFICADO DE REGULARIDADE - CR

Registro n.º	Data da Consulta:	CR emitido em:	CR válido até:
569350	13/12/2013	13/12/2013	13/03/2014

Dados Básicos:

CPF: 074.706.017-75
Nome: Venina Pires Ribeiro Ferreira

Endereço:

Logradouro: Rua Marques de São Vicente nº95/bl01/apto602
N.º: Complemento:
Bairro: Gávea Município: RIO DE JANEIRO
CEP: 22451-041 UF: RJ

Atividades de Defesa Ambiental:

Categoria:

Código	Descrição
1	5001 - Consultor Técnico Ambiental - Classe 5.0

Atividade:

Código	Descrição
1	7 - Controle da Poluição
2	5 - Educação Ambiental
3	11 - Gestão Ambiental
4	2 - Qualidade da Água
5	8 - Recuperação de Áreas
6	12 - Ecossistemas Terrestres e Aquáticos
7	6 - Recursos Hídricos
8	10 - Auditoria Ambiental

Conforme dados disponíveis na presente data, CERTIFICA-SE que a pessoa jurídica está em conformidade com as obrigações cadastrais e de prestação de informações ambientais sobre as atividades desenvolvidas sob controle e fiscalização do Ibama.

O Certificado de Regularidade emitido pelo CTF não desobriga a pessoa inscrita de obter licenças, autorizações, permissões, concessões, alvarar e demais documentos exigíveis por instituições federais, estaduais, distritais ou municipais para o exercício de suas atividades.

O Certificado de Regularidade não habilita o transporte e produtos e subprodutos florestais e faunísticos.

O Certificado de Regularidade tem validade de três meses, a contar da data de sua emissão.

Chave de autenticação	<i>rh6e.mm2q.cqx7.k4vm</i>
-----------------------	----------------------------



Ministério do Meio Ambiente
Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis



CADASTRO TÉCNICO FEDERAL
CERTIFICADO DE REGULARIDADE - CR

Registro n.º	Data da Consulta:	CR emitido em:	CR válido até:
197172	10/12/2013	10/12/2013	10/03/2014

Dados Básicos:

CPF: 777.303.997-68
Nome: Rodolfo Pinheiro da Rocha Paranhos

Endereço:

Logradouro: rua Visconde de Ouro Preto 39/503
N.º: Complemento:
Bairro: Botafogo Município: RIO DE JANEIRO
CEP: 22280-150 UF: RJ

Atividades de Defesa Ambiental:

Categoria:

Código	Descrição
1	5001 - Consultor Técnico Ambiental - Classe 5.0

Atividade:

Código	Descrição
1	10 - Auditoria Ambiental
2	11 - Gestão Ambiental
3	2 - Qualidade da Água
4	12 - Ecossistemas Terrestres e Aquáticos
5	6 - Recursos Hídricos

Conforme dados disponíveis na presente data, CERTIFICA-SE que a pessoa jurídica está em conformidade com as obrigações cadastrais e de prestação de informações ambientais sobre as atividades desenvolvidas sob controle e fiscalização do Ibama.

O Certificado de Regularidade emitido pelo CTF não desobriga a pessoa inscrita de obter licenças, autorizações, permissões, concessões, alvarar e demais documentos exigíveis por instituições federais, estaduais, distritais ou municipais para o exercício de suas atividades.

O Certificado de Regularidade não habilita o transporte e produtos e subprodutos florestais e faunísticos.

O Certificado de Regularidade tem validade de três meses, a contar da data de sua emissão.

Chave de autenticação	<i>tisw.lxjj.b6al.nteq</i>
-----------------------	----------------------------

