



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA

RYSOAURYA KEYLA TRAVASSOS

**DETERMINAÇÃO DO CARBONO E NITROGÊNIO ORGÂNICO
PARTICULADO EM AMBIENTES OCEÂNICOS E ESTUARINO-
COSTEIRO, NA REGIÃO NORDESTE DO BRASIL**

Recife
2016

Rysoaurya Keyla Travassos

**DETERMINAÇÃO DO CARBONO E NITROGÊNIO ORGÂNICO
PARTICULADO EM AMBIENTES OCEÂNICOS E ESTUARINO-
COSTEIRO, NA REGIÃO NORDESTE DO BRASIL**

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Oceanografia da
Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial para obtenção do
título de Doutor em Oceanografia.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Jesus Flores
Montes

Recife
2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicea Alves, CRB-4 / 1260

T779d Travassos, Rysoaurya Keyla.
Determinação do carbono e nitrogênio orgânico particulado em ambientes oceânicos e estuarino-costeiro, na região nordeste do Brasil / Rysoaurya Keyla Travassos. - 2016.
123 folhas, Il., e Tabs.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Jesus Flores Montes.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, 2016.
Inclui Referências e Apêndices.

1. Oceanografia. 2. Carbono elementar. 3. Nitrogênio total.
4. Estuário. 5. Fração isotópica. 6. Carbono Orgânico Dissolvido.
I. Montes, Manuel Jesus Flores.(Orientador). II. Título.

UFPE

551.46 CDD (22. ed.) BCTG/2016-281

**DETERMINAÇÃO DO CARBONO E NITROGÊNIO ORGÂNICO
PARTICULADO EM AMBIENTES OCEÂNICOS E ESTUARINO-
COSTEIRO, NA REGIÃO NORDESTE DO BRASIL**

RYSOAURYA KEYLA TRAVASSOS

Defendida e Aprovada em: 14 de julho de 2016.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Manuel de Jesus Flores Montes - Orientador
(Universidade Federal de Pernambuco)

Prof^ª. Dra. Elisabete de Santis Braga – Titular externo
(Universidade Federal de São Paulo)

Dr. Juan Severino Pino Ibáñez – Titular externo
(Pesquisador Visitante /UFPE)

Prof^ª. Dra. Eliete Zanardi Lamardo – Titular interno
(Universidade Federal de Pernambuco)

Prof. Dr. Roberto Lima Barcellos – Titular interno
(Universidade Federal de Pernambuco)

Dr. Gilvan Takeshi Yogui – Suplente interno
(Universidade Federal de Pernambuco)

Dr. Felipe Lima Gaspar – Suplente externo
(Universidade Federal de Pernambuco)

Agradecimentos

A realização deste trabalho teve a colaboração de muitas pessoas, por isso agradeço primeiramente a Deus por me fortalecer cada dia. Ao meu amado esposo Antero que foi sempre paciente e compreensivo com as minhas ausências.

A minha família Risalva, Daniel e Kessea que são responsáveis pela pessoa que sou e sempre torceram por todas as minhas conquistas. A todos os familiares que sempre apoiaram e incentivaram ao longo de toda minha vida.

Aos meus orientadores que me ajudaram durante essa vida acadêmica, Kátia Costa, Silvio Macedo e Manuel Flores, todos com bastante paciência e incentivo de sempre, foram fundamentais para prosseguir. Sou grata pela confiança depositada e por todas as portas abertas, as críticas construtivas, as discussões e reflexões foram fundamentais ao longo de todo o percurso.

Ao departamento de Oceanografia da UFPE, sou grata a todos pelas colaborações. A secretária do Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Myrna Lins Medeiros, por todo apoio. Aos amigos e colegas do departamento, em especial aos do LOQUIM pelos momentos e ensinamentos trocados, valiosos cada um, como também pelos momentos importantes nessa etapa de descontração. A começar pela grande amiga Iara, com toda transferência de conhecimento e principalmente a paciência no ensino das metodologias, difícil citar nomes, pelos inúmeros que já passaram e também fizeram parte, e até hoje se fazem presentes, mesmo que sejam em boas lembranças, então agrado a grande família LOQuim. Agradeço ao Bruno por tantas contribuições, conselhos, dicas, ensinamentos nesses 4 anos, saliento o apoio incondicional prestado, a forma interessada e pertinente como acompanhou a realização deste trabalho. Não posso esquecer a sua grande contribuição para o meu trabalho, e aproveito para agradecer aos amigos do ORGANOMAR.

Também agradeço as amigas do LABFITO por todas as contribuições prestadas, Amanda em especial pelas horas em estatística, madrugadas trocando informações, agradeço de coração, como também aos momentos de descontração com Laisa, Nize, Nayana.

Aos membros da banca, pelas preciosas contribuições para melhoria do manuscrito.

A Dra. Elisabete Braga e ao grupo do LabNut (IO/USP) pelo acolhimento no laboratório e todo o carinho desde a recepção à despedida, como também a Glaucia Bueno pela paciência na realização do experimento e ensinamentos valiosos transmitidos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado.

A todos não mencionados, meu muito obrigada!!!

RESUMO

O objetivo principal da presente tese constitui em agregar informações ao conhecimento sobre a fração orgânica do material em suspensão na região oceânica- costeira - estuarina do litoral de Pernambuco e na região costeira adjacente, principalmente no que se refere às suas concentrações, avaliando a distribuição do COP e NT. Em função da sua importância e estudos relacionados ao material em suspensão serem escassos para o carbono e nitrogênio nessas regiões. A tese é apresentada como um conjunto de capítulos interligados, nos quais foram apresentados resultados da distribuição do COP e NT nas plumas dos rios Capibaribe e Jaboatão e o arquipélago de Fernando de Noronha, com relativamente pouca influência humana, e foi escolhida como área de controle. A exportação de matéria orgânica via fluxo estuarino, ficou definida pelas medianas do Carbono Elementar de (2,04% e 0,97%) e Nitrogênio Elementar de (0,63% e 0,24%) e razão C/N de (6,60 e 9,30) nas plumas do Capibaribe e Jaboatão respectivamente. A análise de componentes principais aplicada aos dados sugeriu que os altos índices pluviométricos e o material carregado pelo fluxo fluvial para região costeira influenciaram a distribuição dessas frações e que tais diferenças podem resultar das diferentes cargas de ação antrópica e mecanismos de transporte estuário – região costeira revelando a complexidade da distribuição da matéria orgânica nestes ambientes. No segundo capítulo-artigo estudo caracterizou a matéria orgânica em função das razões elementares e isotópicas $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, C/N do material particulado em suspensão na água superficial em 21 pontos amostrais sendo 12 no estuário do rio Capibaribe e 9 no estuário do rio Jaboatão. Os maiores valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, C/N (-17,75‰, 23,71‰ e 13,45‰) no Capibaribe e, (-21,97‰, 27,30‰ e 14,74‰) no Jaboatão, respectivamente. Os valores encontrados sugerem que uma grande parte da matéria em suspensão dos rios em estudo, se origina a partir de entradas de efluentes com alto teor de matéria orgânica, como também que a MO exportada pelos rios é fortemente influenciada pelo seu elevado estado de eutrofização, com acentuada produção autóctone. Nos estuários superiores os valores empobrecidos de ^{13}C indicam maior presença de material tanto de origem continental quanto de origem mista. É também observado que $\delta^{13}\text{C}$ e a razão C/N não são correlacionados no estuário do Capibaribe e estes resultados sugerem que existem áreas no estuário de preferência, fontes de matéria orgânica sob a influência tanto de autóctones (estuário inferior) como de alóctones (estuário superior). O terceiro e último capítulo - artigo ocorreu na região costeira de PE e foram agregadas as frações COP e NT à fração de COD, as quais não apresentaram correlação, indicando que elas não tenham a mesma fonte, destacando a influência alóctone para o aumento dessas

frações e assim os efeitos de influencia do rio Capibaribe nas águas oligotróficas costeiras.

Palavras- chave: Carbono Elementar, Nitrogênio Total, Estuário, Fração isotópica, Carbono Orgânico Dissolvido, Material em Suspensão.

ABSTRACT

The main objective of this thesis is to add information to the existing knowledge of the organic fraction of suspended matter in the oceanic-coastal-estuarine region of the coast of Pernambuco, Brazil and the adjacent coastal zone, mainly in regard to its concentrations, by evaluating the distribution of POC and NT. In spite of the importance of this topic, studies on suspended matter for carbon and nitrogen are scarce in these regions. The thesis is presented as a set of interrelated chapters that contain the results of POC and NT distribution in the plumes of rivers Capibaribe and Jaboatão. The Fernando de Noronha Archipelago was chosen as a control area because of the minimal human influence in this region. The export of organic matter through estuarine flow was defined using the medians of elemental carbon (2.04% and 0.97%) and elemental nitrogen (0.63% and 0.24%), and C/N ratio (6.60 and 9.30) in the Capibaribe and Jaboatão plumes, respectively. The principal component analysis applied to the data suggests that the high rainfall and the matter carried by the river flow to the coastal region influence the distribution of these fractions. The analysis also suggests that the detected differences can be caused by different charges of human action and estuary-coastal mechanisms of transport, thus revealing the complexity of the distribution of organic matter in these environments. In the second chapter of the article, organic matter was characterised on the basis of elementary and isotopic ratios $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and C/N of the suspended particulate matter in surface water at 21 sampling points, of which 12 were in the estuary of river Capibaribe and 9 in the estuary of river Jaboatão. The highest values of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and C/N (-17.75‰, 23.71‰, and 13.45 ‰) in Capibaribe and (-21.97‰, 27.30‰, and 14.74 ‰) in Jaboatao, respectively. The values found in this study suggest that a large proportion of suspended matter from the rivers originates from effluent inputs with high organic matter content. Also, the OM exported by the rivers is heavily influenced by a high state of eutrophication, with pronounced autochthonous production. In the upper estuary, the impoverished values of $\delta^{13}\text{C}$ indicate a greater presence of matter of continental origin and of mixed origin. It was also observed that $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratio are not correlated in the estuary of the Capibaribe, which suggests that there are areas at the estuary of preference where sources of organic matter are under the influence of autochthonous (lower estuary) or allochthonous (upper estuary) contributions. The third and final chapter-article occurred in the coastal zone of PE. Here, the fractions of POC and NT were added to the fraction of DOC and showed no correlation, which indicates that they do not share the same source. Moreover, this

finding highlights the influence of allochthonous contributions to the increase of these fractions and the consequent effects of the influence of Capibaribe river in coastal oligotrophic waters.

Keywords: Elemental Carbon, Total Nitrogen. Estuary, Isotopic Fractionation, Dissolved Organic Carbon, Suspended Matter.

Sumário

Resumo

Abstract

| | |
|-------------------------------|----|
| Capítulo 1 – Introdução geral | 12 |
| 1. Análise Elementar | 17 |
| 2. Estado da arte | 18 |
| 3. Hipótese | 22 |
| 4. Objetivos | 22 |
| 4.1 Objetivo Geral | 22 |
| 4.2 Objetivos Específicos | 22 |
| 5. Referências | 23 |

| | |
|--|----|
| Capítulo 2 - A Influência de efluentes urbanos na Relação elementar C/N, em uma área costeira tropical do Nordeste do Brasil | 29 |
| Abstract | 30 |
| 1. Introdução | 31 |
| 2. Materiais e métodos | 32 |
| 2.1 Área de Estudo | 32 |
| 2.2 Metodologias de coleta e processamento | 34 |
| 3. Resultados | 34 |
| 4. Discussão | 36 |
| 4.1 Composição Elementar | 36 |
| 4.2 Relação C/N | 38 |
| 4.3 Análises de Componentes Principais | 39 |
| 5. Conclusões | 39 |
| 5. Agradecimentos | 40 |
| 6. Literatura Citada | 40 |

| | |
|---|----|
| Capítulo 3 - Distribuição da Matéria Orgânica Particulada em dois Sistemas Estuarinos Tropicais do NE- Brasil. | 43 |
| Abstract | 44 |
| 1. Introdução | 45 |
| 2. Material e Métodos | 46 |
| 2.1 Área de Estudo | 46 |
| 2.2 Descrição da Metodologia | 48 |
| 3. Resultados | 49 |
| 3.1. Parâmetros físicos e químicos, material particulado em suspensão e clorofila-a nos estuário do rio Jaboatão e Capibaribe | 49 |
| 3.2. Distribuição da Razão C/N e frações isotópicas do $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ nos estuário do rio Jaboatão e Capibaribe. | 52 |
| 4. Discussão | 56 |
| 4.1. Distribuição dos parâmetros hidrológicos e clorofila-a no estuário do rio Jaboatão | 56 |

| | |
|--|----|
| 4.2. Distribuição dos parâmetros hidrológicos e clorofila-a no estuário do rio Capibaribe | 58 |
| 4.3 Distribuição do Material Particulado em Suspensão (MPS) no estuário dos rios Jaboatão e Capibaribe | 60 |
| 4.4 Distribuição e características das frações $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ e da razão C/N, no estuário do rio Jaboatão (EJ) e Capibaribe (EC). | 61 |
| 5. Conclusões | 65 |
| 6. Agradecimentos | 65 |
| 7. Referencias | 66 |
| <hr/> | |
| Capítulo 4- Dinâmica espacial das frações dissolvida e particulada do Carbono e Nitrogênio total no setor externo na margem continental Nordeste Brasileira. | 73 |
| <hr/> | |
| Abstract | 74 |
| 1. Introdução | 75 |
| 2. Material e Métodos | 77 |
| 2.1 Área de Estudo | 77 |
| 2.2 Amostragem e Processamento | 78 |
| 3. Resultados | 81 |
| 3.1.1 Temperatura | 81 |
| 3.1.2 Salinidade | 83 |
| 3.1.3 Oxigênio Dissolvido (OD) | 83 |
| 3.1.4 Material Particulado em Suspensão (MPS) | 84 |
| 3.1.5 Clorofila-a | 85 |
| 3.1.6 Carbono Orgânico Dissolvido (COD) | 86 |
| 3.2 Frações Elementares Carbono orgânico particulado (COP) e Nitrogênio total (NT) e razão C/N. | 87 |
| 3. 2.1. Carbono orgânico particulado (COP) | 88 |
| 3. 2.2 Nitrogênio Total | 88 |
| 3.2.3 Razão (C/N) | 89 |
| 4. Conclusões | 90 |
| 5. Agradecimentos | 91 |
| 6. Referências | 91 |
| <hr/> | |
| Capítulo 5- Considerações finais | 96 |
| <hr/> | |
| 1. Conclusão Geral | 97 |
| 2. O futuro de pesquisa | 98 |
| APÊNDICES | 99 |

Capítulo 1



Fonte: Prefeitura do Recife

Capítulo 1

Introdução geral

A Biogeoquímica é uma ciência que estuda a troca de materiais entre os componentes bióticos e abióticos da biosfera. A produção orgânica (nutrientes, carbono, etc.), a atividade antrópica (poluentes), os sedimentos, seu transporte e transformação, estão intimamente relacionados com a interação entre a Terra, oceano e atmosfera, mantendo uma constante troca de matéria, formando um ciclo. Por envolverem os seres vivos, considera-se que os componentes geológicos e as substâncias químicas dos ecossistemas formam ciclos biogeoquímicos (PINTO-COELHO, 2000).

Os ciclos biogeoquímicos de carbono (C) e nitrogênio (N), dois dos elementos biogênicos mais importantes, são conectados pela produção primária (BRATKIC et al. 2012). Segundo Ribeiro (2006), os elementos carbono e o nitrogênio estão entre os principais constituintes dos compostos orgânicos, tanto na forma dissolvida como particulada. O carbono e o nitrogênio orgânicos dissolvidos (COD e NOD) fazem parte dos materiais em solução e o carbono e nitrogênio orgânico particulado (COP e NOP) e inorgânico particulado (CIP e NIP), são denominados também de material em suspensão (MS).

Braga *et al.* (2002) assinalam que graças aos ciclos biogeoquímicos é possível a reciclagem de espécies químicas, inclusive por organismos, permitindo a continuidade da vida. Assim, esses elementos circulam através do ar, solos, águas e dos seres vivos. O término de um ciclo biogeoquímico se deriva do movimento cíclico dessas espécies químicas, que integram os organismos biológicos e o ambiente geológico, através de trocas químicas, sendo possível individualizar três tipos de ciclos, interconectados: 1 – Os gasosos; 2 – Os sedimentares; 3 – Os hidrológicos: cujos elementos circulam na água dos oceanos, nos rios, no ar e nos seres vivos, e tal ciclagem permite distribuir o calor solar sobre a superfície do planeta.

Considerando o ciclo global do carbono, o ambiente costeiro é uma área especialmente importante. Embora representando apenas uma pequena superfície do ambiente marinho (cerca de 10%), é a área mais produtiva, principalmente devido à influência da entrada dos rios, enriquecendo as águas costeiras em matéria orgânica e nutrientes, garantindo uma rápida reutilização dos elementos regenerados (WOLLAST, 1991; CAUWET E

SIDOROV, 1996; MILLERO, 2006), principalmente carbono, nitrogênio e fósforo que são os principais constituintes da matéria orgânica. Em ambientes costeiros e marinhos, basicamente envolve a produção de carbono orgânico via processo fotossintético, principalmente na camada eufótica, onde o CO₂ dissolvido (carbono inorgânico) é fixado pelo fitoplâncton (produtores), e transportado para a coluna d'água. A matéria orgânica gerada na fotossíntese é distribuída ao longo da teia trófica (CHESTER, 2000). Os organismos fotossintetizantes apresentam um importante papel ecológico, uma vez que fornecem mais de 99% da matéria orgânica usada na cadeia trófica.

A entrada de carbono orgânico em águas estuarinas e costeiras tem sido associada a problemas de eutrofização e aumento na demanda bioquímica de oxigênio e, conseqüentemente, na diminuição dos níveis de oxigênio dissolvido. As maiores concentrações de carbono orgânico ocorrem em águas onde há a descarga de efluentes domésticos e industriais, nas quais as frações de carbono orgânico dissolvido e particulado ocasionalmente excedem os 100 mg L⁻¹. As concentrações de carbono orgânico dissolvido em águas estuarinas e costeiras normalmente variam de 1 a 5 mg L⁻¹, os níveis de carbono orgânico particulado geralmente variam aproximadamente de 0,5 a 5 mg L⁻¹ em estuários e de 0,1 a 1 mg L⁻¹ em águas costeiras. Já as concentrações de carbono orgânico total normalmente variam de 1 a 10 mg L⁻¹ nos estuários e de 1 a 6 mg L⁻¹ em águas costeiras (KENNISH, 1997).

A zona costeira é submetida a constantes e progressivos impactos resultantes de diversas fontes naturais ou antropogênicas, como por exemplo: descarga de esgoto doméstico e industrial (poluentes orgânicos e inorgânicos); desmatamento e erosão (material particulado); agricultura (pesticidas, organoclorados, HPAs) e aquíicultura. O desenvolvimento humano e a implantação de indústrias geraram um aumento no fluxo de poluentes e causaram diversas alterações ambientais (JIANN *et al.*, 2005).

Embora os estuários representem apenas uma porção costeira pequena, quando comparados com a dimensão dos oceanos, sua elevada produtividade primária e sua importante fonte de matéria orgânica para as regiões marinhas, além do aporte de carbono orgânico derivado de atividades antrópicas, conferem a estes ambientes um importante papel no ciclo global do carbono orgânico (ZIMMERMAN & CANUEL, 2001; COUNTWAY *et al.*, 2007).

Os sistemas fluviais também desempenham importante papel no ciclo global da água, e conseqüentemente contribuem como importantes fontes de materiais particulados e dissolvidos de origem continental oriundos da bacia de drenagem para as regiões

estuarinas e marinhas (MILLIMAN & MEADE, 1983; CAWET, G., 2002; DAGG *et al.*, 2004). O conteúdo de MO dos rios depende da natureza dos solos e do uso da terra nas bacias de drenagem, resultando em grandes diferenças entre os rios localizados em regiões climáticas distintas e com diversos tipos de uso da terra (HANSELL & CARLSON, 2002). Estas regiões recebem e concentram o material originado de sua bacia de drenagem e podem vir a receber aportes significativos de MO por ação antrópica (Geophysics Study Committee apud MIRANDA *et al.*, 2002). A cada ano os rios chegam a transportar cerca de 0,4 Gt de carbono orgânico para os oceanos e destes, cerca de 37 a 42 % na forma particulada (MIDDELBURG & HERMAN, 2006).

Os impactos antrópicos nas últimas décadas têm levado a atrair a atenção dos pesquisadores em relação aos estudos da presença da matéria orgânica na água. Essa matéria orgânica em ambientes aquáticos é geralmente dividida em duas frações principais: a fração dissolvida (MOD) e particulada (MOP), e seus teores de carbono são classificados como carbono orgânico dissolvido – COD (fração que passa pela membrana de um filtro com 0,45 µm de porosidade) e carbono orgânico particulado – COP (material que fica retido na membrana do filtro) respectivamente, sendo que o somatório desses constitui o carbono orgânico total (COT). No ambiente marinho, o carbono orgânico dissolvido constitui aproximadamente 95% do carbono orgânico total, enquanto que o carbono orgânico particulado representa aproximadamente 5% do COT (CHESTER, 2000). O COP é composto por detritos de plantas terrestres, fitoplâncton, zooplâncton, bacterioplâncton, dentre outros (BIANCHI; BAUER, 2011). O carbono orgânico na forma particulada é um carreador de muitos elementos químicos e no ciclo marinho e global do carbono é responsável pelo transporte de carbono da superfície para os sedimentos marinhos (TURNEWITSCH *et al.*, 2007).

O termo matéria orgânica (MO) é usado para se referir coletivamente a todo e qualquer composto orgânico. Geralmente tem grande estrutura e peso molecular e contém primariamente os elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre. Em ambiente marinho, a MO é identificada como a mais importante substância doadora de elétrons, proporcionando a energia necessária para mediar à maioria das reações biológicas (LIBES 2001).

Em áreas estuarinas, a MO desempenha um importante papel, quer seja em compartimento aquático ou sedimentar. Ela apresenta propriedades singulares como a adsorção de íons traço, resultando na imobilização e redução de seus estados de valência, com mudanças nas suas propriedades químicas (LICHT, 2001).

O esgoto doméstico é outro problema diretamente relacionado à presença de centros urbanos nas proximidades de estuários. Além da grande quantidade de água, esse efluente carrega uma série de substâncias poluentes, onde se destacam a matéria orgânica, os nutrientes, e o material em suspensão (BISHOP, 1983). Muitos centros urbanos lançam seus esgotos em estado bruto ou parcialmente tratados, diretamente em águas estuarinas e costeiras. Entretanto, o processo de mistura em regiões costeiras, e particularmente em estuários e lagoas costeiras, não é completo. A entrada desses efluentes em corpos d'água de circulação restrita pode provocar a eutrofização do meio, com grande desenvolvimento dos produtores primários, tanto macroalgas como fitoplâncton, ocasionado pelo aumento do aporte de nutrientes como carbono, nitrogênio e fósforo (CARNEIRO *et al.*, 1994; CARNEIRO E BARROSO, 1993; CARMOUZE E VACONCELOS, 1992; CLOERN, 2001; PEREIRA FILHO; SPILLERE; SCHETTINI, 2003).

Os estuários geralmente são grandes produtores, transformadores e consumidores de matéria orgânica, não dependendo, de uma forma geral, de aportes externos (ambiente autotrófico). Este equilíbrio pode ser alterado em áreas muito ricas produtivas naturalmente e pelas atividades antrópicas, sendo transformado em um ambiente heterotrófico (MACEDO *et al.* 2004).

Este material particulado é representado pela ampla combinação de material inorgânico e material orgânico detritico ou vivo. O potencial de retenção e exportação de poluentes no sistema depende de sua associação às frações particulada, coloidal e dissolvida. Elementos associados às partículas possuem maior potencial de retenção e as associadas às frações coloidais e dissolvidas maior potencial de exportação. Portanto, as transformações e transferências dos elementos gerados após processos físico-químicos e biológicos (zona de mistura estuarina) entre as frações determinam o destino final dos elementos. Acredita-se que entendendo a natureza e o comportamento do material particulado em suspensão e o dissolvido no sistema estuarino, seria possível estimar a dinâmica de transferência de elementos nos sistemas para o ambiente marinho (ZHOU *et al.*, 2004).

De acordo com Salomons & Forstner (1984 *apud* CHESTER 2000), o material particulado que compõe os estuários pode ser dividido em quatro classes: 1) Partículas fluviais: incluem produtos do intemperismo da crosta (quartzo, argilo minerais), metais oxidados, componentes terrestres orgânicos (restos vegetais, substâncias húmicas), e uma variedade de poluentes (esgotos, cinzas); 2) Partículas transportadas pela

atmosfera: incluem produtos do intemperismo da crosta e poluentes como as cinzas. A transferência desse material no limite entre atmosfera e a coluna d'água pode ser muito importante em alguns estuários; 3) Partículas transportadas pelo oceano: incluem componentes biogênicos de origem marinha (matéria orgânica, restos de animais) e componentes inorgânicos (originados de sedimentos costeiros ou produzidos na coluna d'água marinha); 4) Partículas produzidas no estuário: este tipo de material particulado possui uma fonte interna e inclui floculantes e precipitantes orgânicos e inorgânicos, e partículas de matéria orgânica detrítica ou viva. Os processos mais importantes que levam a formação desse material são a floculação, a precipitação e a produção biológica de material orgânico.

Devido às múltiplas entradas de MO nas regiões estuarinas, se torna necessário o uso de ferramentas capazes de identificar a fonte e o destino da MO nestas regiões. A composição elementar e isotópica têm sido ferramentas úteis na inferência sobre as fontes e vias de ciclagem da MO nos ecossistemas aquáticos, fornecendo indícios sobre sua origem (McCALLISTER *et al.*, 2006). Diferentes fontes de MO e reações biogeoquímicas podem resultar em composições elementares e isotópicas distintas que podem ser usadas para quantificar a contribuição relativa destas diferentes fontes, e fornecer informação quali-quantitativa sobre as mudanças espaciais e temporais na origem da MO.

Neste contexto, o estudo acerca dos compostos orgânicos presentes nesses ambientes apresenta relevância ecológica por possibilitar a identificação das possíveis fontes, tendo o objetivo de se conhecer as mudanças causadas pelas atividades antrópicas e a resposta desses ecossistemas em nível de qualidade ambiental, contribuindo para o seu monitoramento e preservação (CANUEL, 2001; GOMES & AZEVEDO, 2003; BELLIGOTTI *et al.*, 2007).

Portanto, o presente estudo foi desenvolvido nos rios urbanos da região metropolitana do Recife, que apresentam problemas similares aos mencionados anteriormente, e elevados teores de matéria orgânica, resultando em grande diversidade de fontes de MS, cuja distribuição pode ser influenciada pela dinâmica estuarina, como fontes naturais e antrópicas de COP e NOP em suspensão.

As informações sobre o conhecimento da composição do material em suspensão ainda são escassas no que diz respeito à maioria das estruturas químicas, e às contribuições quantitativas de materiais terrígenos e antrópicos, e as transformações envolvidas

durante a mistura entre água doce e salgada e relacionadas aos processos biológicos (RIBEIRO, 2007).

Com o avanço das técnicas analíticas foram desenvolvidos equipamentos automatizados, baseados em cromatografia gasosa, que permitem a análise simultânea de carbono e nitrogênio elementares. Estas novas metodologias utilizam menor quantidade de amostra, apresentam menor tempo de execução e maior sensibilidade, quando comparadas aos métodos clássicos (LANA, 2006).

1. Análise Elementar (CHN)

Neste método geralmente são quantificados os elementos carbono e nitrogênio. Ele é baseado na oxidação das amostras em temperaturas próximas de 1000°C. As amostras são pesadas e depositadas em cápsulas de estanho. Após ocorrer toda a combustão os gases são separados posteriormente por uma coluna cromatográfica e detectados por meio de um sensor de termo condutividade, que gerará um sinal elétrico proporcional à quantidade de gás, posteriormente são convertidos em teores percentuais dos elementos, ou seja, a concentração de cada substância é medida.

O analisador elementar EA 3000 CNH é um dos modernos equipamentos para análise elementar que pode operar nas modalidades CHN e CHNS e Oxigênio, proporcionando rápida determinação de compostos orgânicos constituintes de vários tipos de materiais, dentre eles ambientais, incluindo amostras sólidas e líquidas.

Nelson & Sommers (1996) avaliaram esse método e o qualificaram como sendo bom devido à precisão e exatidão dos resultados. Mesmo apresentando alto custo inicial na aquisição do equipamento, este método possibilita que um maior número de amostras seja analisado em menor tempo, comparado a outros métodos analíticos (GATTO *et al.*, 2009). O modo de operação mais utilizado é o CHN, por permitir economia de reagentes e facilidades na otimização dos parâmetros de controle da combustão. Nesta modalidade, é possível realizar 78 amostras por corrida.

Maiores descrições sobre a determinação por Análise Elementar encontram-se no APÊNDICE A, no protocolo de implementação do equipamento.

Figura 1: Analisador elementar Eurovector CHNS 3000



Fonte: o autor

2. Estado da Arte

Estudos relativos à fração orgânica do material particulado em suspensão em sistemas estuarinos são importantes para estimar o transporte do material terrígeno e antrópico para ambientes marinhos e sua produção orgânica. A falta de informações para a compreensão dos fatores que conduzem e/ou influenciam estes processos no litoral brasileiro, especificamente na região nordeste do Brasil, é um fator limitante na gestão litorânea.

A implementação de técnicas analíticas eficazes para os estudos ambientais é uma necessidade crescente para o gerenciamento costeiro, principalmente pelo aumento dos resíduos orgânicos largamente despejados nas águas costeiras, permitindo o conhecimento dos processos básicos que controlam sua dinâmica, como a diluição, dispersão, aglomeração, sedimentação, regeneração, floculação e consumo (REZENDE, 2007).

A motivação deste plano de trabalho surgiu em função de que as pesquisas em nossa região se encontram em forma incipiente devido às limitações técnicas e de custeio,

principalmente quando se trabalha com amostras contendo baixas concentrações de elementos particulados e dissolvidos.

Até o presente momento na literatura, existem poucos dados quantificando as concentrações de carbono e nitrogênio particulado na região dos Rios Capibaribe e Jaboatão no sedimento como no Capibaribe, Nóbrega (2011) avaliou as fontes de contaminação deste estuário, OLIVEIRA, *et al.*, (2013) determinou o processo sedimentar sazonal e origem da matéria orgânica, OLIVEIRA *et al.* (2014) estudou o processo sedimentar atual e distribuição da matéria orgânica, Rezende J. (2015) trabalhou na caracterização de fontes e distribuição de matéria orgânica, no estuário do rio Jaboatão, Barcelos *et al.* (2016) desenvolveu um estudo sobre os processos de sedimentação no estuário.

Estudos relativos à fração orgânica no material particulado em suspensão ainda são escassos e não há estudo ainda publicado para os importantes cursos hídricos da região metropolitana de Recife. Em função de sua importância, apresentamos a presente proposta, como forma de contribuir localmente no conhecimento da dinâmica da matéria orgânica estuarina, costeira e oceânica na região através da quantificação de carbono e nitrogênio elementares.

A distribuição de carbono orgânico no ambiente marinho tinha sido estudada por muitos pesquisadores (DUURSMA, 1961, 1963; PARSONS e STRICKLAND, 1961; FREDERICKS e SACKETT, 1970; CHAMP, 1979). O desenvolvimento da técnica para métodos analíticos de investigação da composição orgânica com aplicações distintas, sendo o carbono pela oxidação úmida com dicromato de potássio e ainda tem sido empregada há muitos anos (WALKLEY & BLACK, 1934). Entretanto este é um método dispendioso de tempo e também apresenta suas limitações, sendo uma delas a utilização de reagentes poluidores (LEONG & TANNER, 1999), o nitrogênio aplicando o processo de Kjeldahl (PIERRE LÊ CORRE, apud PERSICH *et al.*, 1996; MÜLLER, 1977).

Posteriormente, o estudo passou a ser via diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico, após a combustão das amostras; ou por análise do carbono orgânico após a remoção do carbono inorgânico pelo processo de descarbonatação. Técnicas essas que foram substituídas pela falta de garantia da eliminação total das substâncias orgânicas em temperaturas inferiores a 500° C (HIROTA & SZYPER, 1975). Além das perdas por dissolução de carbono orgânico durante a solubilização dos carbonatos (FROELICH, 1980).

Devido a tais interferências citadas anteriormente, foram descritos alguns procedimentos para minimizar os problemas analíticos, entre eles, a análise de carbono orgânico na fração sobrenadante e na residual, com uso do H_3PO_4 (FROELICH, 1980); determinação sequencial e direta do rendimento do dióxido de carbono originado do carbono inorgânico, através da acidificação direta de amostras com H_3PO_4 e análise do carbono orgânico por oxidação úmida (WELIKYET *et al.*, 1983); secagem de amostras pós descarbonatação com ácido clorídrico (HCl); descarbonatação com vapor de ácido clorídrico como procedimento para remover o carbono inorgânico (HEDGES & STERN, 1984), descarbonatação das amostras *in situ* com soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (VERARDO *et al.*, 1990; BERNASCONI *et al.*, 1997) ou HCl (CUTTER & RADFORD-KNOERY, 1991; SUZUMURA *et al.*, 2004).

Estes procedimentos forneceram melhorias substanciais. No entanto, recentemente foi incluído o uso de HCl diluído ou vapor de HCl concentrado, sendo procedimento padrão em análises elementares de sedimentos (FAGANELI *et al.*, GOERING *et al.*, apud LORRAIN *et al.*, 2003).

Os trabalhos que vêm sendo desenvolvidos indicam que os analisadores de CHN têm sido os mais usados e discussões acerca da validade destas metodologias têm sido frequentemente levantadas (LEONG & TANNER, 1999; LOHSEET *et al.*, 2000; RYBA & BURGESS, 2002).

O primeiro estudo de comparação entre a combustão seca e os métodos via úmida foi realizado por Kalembasa & Jenkinson (1973), que demonstraram que esse método é mais eficiente na recuperação do carbono orgânico que todos os demais testados. Nelson & Sommers (1996) consideram esse método padrão pela precisão e exatidão dos resultados, além de ser o único método que tem a capacidade de medir o nitrogênio, o hidrogênio e o enxofre simultaneamente com o carbono (CHATTERJEEET *et al.*, 2009).

Desta maneira, pouco ainda tem sido discutido sobre a descarbonatação de amostras de material em suspensão retido em filtros. Estudos investigaram a eficiência da descarbonatação com vapor de HCl, expondo filtros, em diferentes períodos, contendo baixos teores de carbonatos a diferentes concentrações do ácido. Em relação às diferentes concentrações de HCl (0,12 N e 12 N), os resultados revelaram que o ácido concentrado foi mais eficiente e ainda, que não houve alteração na concentração de NOP pelo tratamento com este ácido. Quanto ao tempo ideal de exposição das amostras ao ácido, foi concluído que 4 horas eram suficientes (LORRAIN *et al.* 2003,

REZENDE, 2007), porém, em se tratando de amostras ricas em carbonatos recomenda-se a descarbonatação por períodos de 24 ou 48 horas (PIKE & MORAN, 1997).

Atualmente, a acidificação com vapor de HCl concentrado é uma técnica padronizada na determinação de carbono e nitrogênio em sedimentos e material em suspensão, de águas estuarinas e costeiras, encontrando-se entre os métodos certificados pela Agência de Proteção Ambiental dos E.U. A (ZIMMERMANN *et al.*, 1997).

Devido a esses melhores esclarecimentos sobre a técnica analítica aplicada a esta análise, foi desenvolvido o interesse de complementar as pesquisas em nossa região, como também gerar conhecimento sobre esses compostos através da implementação e aplicação de uma metodologia de estudo para determinar as concentrações de (COP) e (NT) ao longo de alguns estuários do litoral pernambucano e na região costeira adjacente, correlacionando-as com o estado trófico e a qualidade ambiental, de modo a estabelecer diretrizes básicas para monitoramento dessas áreas.

3. Hipótese

- H_0 : Os aportes de COP e NT são provenientes da produção orgânica natural, e não influenciam o sistema carbonato nas áreas estuarino-costeiras e marinhas através dos processos de oxidação da matéria orgânica.
- H_1 : Os aportes de COP e NT são de origem antrópica, intensificando os processos de oxidação da matéria orgânica e produção de CO_2 , alterando o equilíbrio do sistema carbonato.

4. Objetivos

4.1 Geral

Implementar e aplicar uma metodologia de estudo para determinar as concentrações de carbono orgânico particulado (COP) e nitrogênio total (NT) ao longo de alguns estuários do litoral pernambucano e na região costeira adjacente, correlacionando-as com o estado trófico e a qualidade ambiental, em duas áreas impactadas e uma área controle, de modo a estabelecer diretrizes básicas para monitoramento dessas áreas.

4.2 Específicos

- Estabelecer protocolos para a realização de estudos relativos à análise elementar de COP e NOP no Laboratório de Oceanografia Química;
- Identificar espaço-temporalmente a distribuição do nitrogênio orgânico particulado (NOP) e de carbono orgânico particulado (COP) nos estuários dos rios Capibaribe e Jaboatão e áreas adjacentes, bem no mar de dentro do Arquipélago de Fernando de Noronha.
- Determinar a variação das concentrações das frações dissolvidas, orgânicas e inorgânicas, de nitrogênio;
- Determinar as variações termohalinas para as diferentes áreas do estudo;

- Correlacionar os resultados das variáveis analisadas para determinar o grau de interação entre elas;
- Estabelecer um modelo descritivo para as áreas estudadas.

5. Referências

- ALMEIDA, M. G., REZENDE C. E., SOUZA C. M. M., Variação Temporal, Transporte e Partição de Hg e Carbono Orgânico nas Frações Particulada e Dissolvida da Coluna D'água Da Bacia Inferior Do Rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 21 – 128. 2007.
- BARCELLOS, R. L.; MONTES, M. J. F.; ALVES, T. M. F.; CAMARGO, P. B. Modern sedimentary processes and seasonal variations of organic matter in a urban tropical estuary, Jaboatão River (PE) Brazil. *Journal of Coastal Research*, v. 75, p. 38-42, 2016.
- BELLIGOTTI, F. M.; CARREIRA, R. S.; SOARES, M. L. G. Contribuição ao estudo do aporte de matéria orgânica em sistemas costeiros: hidrocarbonetos biogênicos em folhas de mangue. *Geochimica Brasiliensis*, 211: 71 2007.
- BERNASCONI, S. M., BARBIERI, A. & SIMONA, M. Carbon and nitrogen isotope variations in sedimenting organic matter in Lake Lugano. *Limnology and Oceanography*, v.42, n.8, p.1755-1765. 1997.
- BIANCHI, T. S.; BAUER, J. E. Particulate Organic Carbon Cycling and Transformation. *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, v. 5, p. 69.2011.
- BRAGA, E.S., BONETTI, C.V.D.H., BURONE, L., BONETTI-FILHO, J., Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista Estuarine System e Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 40, 165e173. 2000.
- BRATKIC A., STURM M., FAGANELI J. & OGRINC N. Semi-annual carbon and nitrogen isotope variations in the water column of Lake Bled, NW Slovenia doi:10.5194, *Biogeosciences*, 9, 1–11. 2012.
- CANUEL, E. A. Relations between river flow, primary productions and fatty acid composition of particulate organic matter in San Francisco and Chesapeake Bays: a multivariate approach. *Organic Geochemistry*. 563-583, 32. 2001.
- CARMOUZE, J. P.; VASCONCELOS, P. The eutrophication of the Lagoon of Squarema, Brazil. *Science of the Total Environment Suppl.*, v. 1, p. 851-859, 1992.
- CARNEIRO M. E. R.; BARROSO, L. V. Um gradiente de perturbação antrópica em dois Sistemas Lagunares do Leste Fluminense, RJ, Brasil. In: *II Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*, 1993. Porto, Portugal. Resumos. Porto, Portugal, p. 531-534, 1993.

_____; AZEVEDO, C.; RAMALHO, N. E.; KNOPPERS, B. A. A biomassa de *Chara hornemannii* em relação ao comportamento físico-químico da Lagoa de Piratininga RJ. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 66, n. 2, p. 213-222, 1994.

CAWET, G., DOM in the Coastal Zone. Em: Hansell, D.A., Carlson, C.A. eds., Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. Academic Press, New York, NY, 579-609. 2002.

CAUWET, G. AND SIDOROV, I., The biogeochemistry of Lena River: organic carbon and nutrients distribution, Mar. Chem., 53, 211– 227, 1996.

CHAMP M. A., The Distribution, Transport and Cycling of Dissolved and Particulate Organic Carbon in the Potomac and Anacostia Rivers in the Greater Washington Area WRRRC Report 13 FINAL REPORT Project No. A00-2-DC-Phase I Annual Allotment No. 14-31-001-50502 District of Columbia Water Resources Research Center University of the District of Columbia Van Ness Campus. 1967.

CHATTERJEE, Anjan; L A L. Rattan; WIELOPOLSKI, Lucian; MARTIN, Madhavi Z.; EBINGER & Michael H., Evaluation of different soil carbon determination methods. Critical Reviews in Plant Science, v. 28. p.164-178, 2009.

CHESTER, R. Marine geochemistry. 2. Ed. Malden, MA: Blackwell Science, 506 p. 2000.

CLOERN, J.E. Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. Mar. Ecol. Prog. Ser., v.210, p.223-253, 2001.

COUNTWAY, R. E.; CANUEL, E. A.; DICKHUT, R. M. Sources of particulate organic matter in surface waters of the York River, VA estuary. Organic Geochemistry. 38, 365-379pp. 2007

CUTTER, G.A. & RADFORD-KNOERY, J. Determination of carbon, nitrogen, sulfur, and inorganic sulfur species in marine particles. In: HURD, D.C. & PENCER, D.W. Ed. Marine Particles: Analysis and Characterization. Geophysical Monograph 63, American Geophysical Union, p.57-63. 1991.

DAGG, M., BENNER, R., LOHRENZ, S. & LAWRENCE, D., Transformation of dissolved and particulate materials on continental shelves influenced by large rivers: plume processes. Continental Shelf Research, 24, 833–858. 2004.

DUURSMA E K., Neth J. Sea Res. 1, 1-148 1961.

DUURSMA E K., The production of dissolved organic matter in the sea, as related to the primary Gross production of organic matter. Neth J. Sea Res. 2. 85-94. 1963.

FREDERICKS, A.D. & SACKEET, W.M., Organic carbon in the Gulf of Mexico, J. Geophys. Res., 75:2199. 1970.

FROELICH, P.N. Analysis of organic carbon in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, v.25, n.3, p.564-572. 1980.

GATTO, A.; BARROS, N. F. de; NOVAIS, R. F.; SILVA, I. R.; MENDONÇA, E. de S. & VILLANI, E. M. de A. Comparação de métodos de determinação do carbono orgânico em solos cultivados com eucalipto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33:735-740, 2009.

GOMES, A. de O.; AZEVEDO, D. de A. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Tropical Recent Sediments of Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 14, No. 3, 358-368, 2003.

HANSELL, D. A., CARLSON, C.A., *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press, New York, NY, 774. 2002.

HEDGES, J.I. & STERN, J.H. Carbon and nitrogen determination of carbonate containing soils. *Limnology and Oceanography*, v.29, n. 4, p 756 - 763. 1984.

HIROTA, J. & SZYPER, J.P. Separation of total particulate carbon into inorganic and organic components. *Limnology and Oceanography*, v.20, p.896-900. 1975.

RESENDE, J.S.S. Caracterização de fontes e distribuição de matéria orgânica no sedimento do estuário do Capibaribe (Pernambuco, Brasil) através de marcadores elementares, isotópicos e moleculares. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 101p. 2015.

JIANN, K. T.; WEN, L. & SANTSCHI, P. H. Trace metal Cd, Cu, Ni e Pb partitioning, affinities and removal in the Danshuei river estuary, a macro-tidal, temporally anoxic estuary in Taiwan. *Marine Chemistry*. 96:293-313. 2005.

KALEMBASA, S.J.; JENKINSON, D.S. , 1973. A comparative study of titrimetric and gravimetric methods for the determination of organic carbon in soil. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 24:1085-1090

KENNISH, M.J. *Practical handbook of estuarine and marine pollution*. CRC Press, 524 p. 1997.

LEONG, L. S., TANNER, P. A., Comparison of methods for determination of organic carbon in marine sediment. *Marine Pollution Bulletin*, Oxford, v.38, n.10, p.875-879. 1999.

LIBES, S.M., *Introduction to marine biogeochemistry*. 2^aed. Academic Press, 909 p. 2011.

LICHT, O.A.B., *A geoquímica multielementar na gestão ambiental: identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil*. Curitiba, Univ. Fed. Paraná, Tese Dout., 236 p. 2001.

LOH, A.N. & BAUER, J.E. Distribution, partitioning and fluxes of dissolved and particulate organic C, N and P in the eastern North Pacific and Southern Oceans. *Deep-Sea Research*, v.47, p.2287-2316. 2000.

LORRAIN, A., SAVOYE, N., CHAUVAUD, L., PAULET, Y. & NAULET, N. Decarbonation and preservation method for the analysis of organic C e N contents and stable isotope ratios of low-carbonated suspended particulate material. *Analytica Chemical Acta*, v.491, p.125-133. 2003.

MACEDO, S. J., MUNIZ, K., FLORES MONTES, M. J. Hidrologia da região costeira e plataforma continental do Estado de Pernambuco. In: *Oceanografia um cenário tropical*. Recife. Org. Eskinazi-Leça, E., Neumann-Leitão, S., Costa, M. Ed. Bargaço, 761p. 2004.

MILLIMAN, J. D., AND MEADE, R. H., World-wide delivery of river sediment to the oceans: *Jour. Geology*: v. 91, p. 1-21. 1983.

MCCALLISTER S. L., Sources of estuarine dissolved and particulate organic matter: A multi-tracer approach. *Organic Geochemistry*, 37: 454-468. 2006.

MIDDELBURG, J. J. & HERMAN, P. M. J. Organic matter processing in tidal estuaries. *Marine Chemistry*. In press 2006.

MILLERO, F. J. *Chemical Oceanography*. 3. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 469 p. 2006.

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

MÜLLER, P.J. C/N ratios in Pacific deep-sea sediments: Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.41, p.765-776. 1977.

NELSON, D.W. & SOMMERS, L.E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*. Madison, Soil Science of America and American Society of Agronomy, p.961-1010. 1996.

NÓBREGA A. S. C., Fontes de contaminação no estuário do Capibaribe, Pernambuco. Trabalho de Conclusão de Curso Ciências Ambientais da Universidade Federal de Pernambuco, UFPE. 2011.

OLIVEIRA, T. S.; R. L. BARCELLOS; SCHETTINI-C. A. F.; CAMARGO P. B. Modern sedimentary processes and the distribution of organic matter in a tropical estuarine system, Recife, PE, Brazil. *Journal of Integrated Coastal Zone Management*, 143:399-411. 2014.

OLIVEIRA I. M.V.; BARCELLOS, R. L.; FLORES MONTES, M. J.; CAMARGO, P.B.; PITANGA, M.E., Processo sedimentar sazonal e origem da matéria orgânica no sistema estuarino do rio Capibaribe, região metropolitana do Recife, Estado de Pernambuco. XIV Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário, Natal, RN. 2013.

PARSONS, T. R. & STRICKLAND, J. D.H. On the production of particulate organic oceanic carbon by heterotrophic process in seawater. *Deep-Sea Res*, 8: 211-222. 1961.

PEREIRA FILHO J.; SPILLERE, L. C.; SCHETTINI, C. A. F. Dinâmica e nutrientes na região portuária do estuário do rio Itajaí-açu, SC. *Atlântica*. 251: 11-20. 2003.

PIERRE LÊ CORRE, apud PERSICH *et al.*, PERSICH, G. R.; ODEBRECHT, C.; BERGESCH, M. & ABREU, P.C. 1996. Eutrofização e fitoplâncton: comparação entre duas enseadas rasas no estuário da Lagoa dos Patos. *Atlântica* 18: 27-41. 1996.

PIKE, S.M. & MORAN, S.B. Use of poretics 0,7 μ m pore size glass fiber filters for determination of particulate organic carbon and nitrogen in seawater and freshwater. *Marine Chemistry*, v.57, p.355-360 1997.

PINTO-COELHO, R. M., Fundamentos em Ecologia. Porto Alegre, Artmed Editora, 252 p. 2000.

REZENDE, C.L., LACERDA, L.D., OVALLE, A.R.C. & SILVA, C.A.R. Dial organic carbon fluctuations in a mangrove tidal creek in Sepetiba bay, Southeast Brazil. *Brazilian Journal of Biology*, 67, 673–680. 2007.

RIBEIRO, A.R.L.. Distribuição de carbono e nitrogênio orgânicos particulados em duas enseadas do estuário da Lagoa dos Patos – R S., Dissertação de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica da Universidade Federal do Rio Grande, FURG. 2007

RYBA, S. A. & BURGESS, R.M. Effects of sample preparation on the measurement of Organic Carbon, Hidrogen, Nitrogen, Sulfur, and Oxigen concentrations in Marine Sediments. *Chemosphere*, v.48, 139. 2002.

SALOMONS, W. & FORSTNER, U. Metals in the Hydrosphere. Berlin: Springer-Verlag. 1984.

SHYNU R. P., PURNACHANDRA R.V., SARMA V. V. S. S., PRATIMA M. K., MANI MURALI R. Sources and fate of organic matter in suspended and bottom sediments of the Mandovi and Zuari estuaries, western Índia. *Current Science*, vol. 108, Special Section: Geochemistry. no. 226 2015.

SPANNO S., BELEMA.L., DORIA R.N., ZUCCHI M.R., SOUZA, J.R.B. COSTA A.B., LUNTINI, C.A.D. AZEVEDO, A.E.G. Application of organic and nitrogen stable isotope and C/N rations as source indicators of organic matter of Nova – Viçosa – Caravelas estuarine complx, southrn Bahia, Brasil. *Brazilian Journal of Geology*, 44 1 13-21. 2014.

TURA P.M. Dinâmica dos reservatórios de Carbono e Nitrogênio Orgânicos Particulados no Oceano Atlântico Sudoeste. Dissertação Mestre em Ciências-Oceanografia Biológica Universidade de São Paulo-Istituto Oceanográfico. 2015.

TURNEWITSCH, R. *et al.* Determination of particulate organic carbon POC in seawater: The relative methodological importance of artificial gains and losses in two glass-fiber-filter-based techniques. *Marine Chemistry*, v. 105, n. 3-4, p. 208-228, jun. 2007.

VERARDO, D.J., FROELICH, P.N. & MCINTYRE, A. Determination of organic carbon and nitrogen in marine sediments using the Carlo Erba NA-1500 Analyzer. *Deep- Sea Research*, v.37, n.1, p.157-165. 1990.

WALKLEY, A. & BLACK, I.A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.*, 37:29-38, 1934.

WOLLAST, R., the coastal organic carbon cycle: fluxes, sources, and sinks. In *Ocean Margin Process in Global Change*, R.F.C. Mantoura, J.M. Martin and R. Wollast Eds. Dahlem Workshop Report. Wiley, Chichester, West Sussex, England, PP.365-381. 1991

ZHOU, H.; PENG, X. & PAN, J. 2004. Distribution, sources and enrichment of some chemical elements in sediments of the Pearl river estuary, China. *Cont. Shelf Research*. 24: 1857.

ZIMMERMAN, A. R.; CANUEL, E. A. Bulk Organic Matter and Lipid Biomarker Composition of Chesapeake Bay Surficial Sediments as Indicators of Environmental Processes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 53: 319 – 341. 2001.

ZIMMERMANN, C. F., KEEFE, C.W.& BASCHE, J. Determination of carbon and nitrogen in sediments and particulates of estuarine/coastal waters using elemental analysis. U.S. Environmental Protection Agency, Method 440.0, p.9. 1997.

Capítulo 2

The Influence of Urban Effluents on the Elemental C/N Ratio in a Tropical Coastal Area of Northeastern Brazil.

A Influência da efluentes urbanos na Relação elementar C/N , em uma área costeira tropical do Nordeste do Brasil.



Breno Januário

Abstract

The present study was performed in a tropical and highly eutrophic estuarine system in the urban coastal area of Greater Recife, Pernambuco, northeastern Brazil. Organic carbon is introduced into these urban estuaries through domestic and industrial sewage waste. One indicator of anthropogenic influence is the concentration of organic matter, including the suspended elemental forms of carbon and total nitrogen and the C/N ratio. The distribution of the concentrations of both particulate organic carbon and total nitrogen (POC and TN, respectively) were studied in two parallel transects in the estuarine plumes of Pernambuco's major rivers, the Capibaribe (CP) and the Jaboatão (JP), from 2010 to 2011. The archipelago of Fernando de Noronha, with relatively little human influence, was selected as the control area. The particulate organic matter exported via estuarine flow was defined by elemental carbon median values of 2.04% and 0.97%. The C/N ratio of the Capibaribe and Jaboatão plumes featured median values of 6.60 and 9.30, respectively. The principal components analysis (PCA) results suggest that the percentage of POC was influenced by rainfall and that the percentage of TN was influenced by the transport of suspended particulate matter. These differences may result from different loads of human activities and estuary transport dynamics, and the coastal region highlights the complexity of the distribution of organic matter in these environments.

ADDITIONAL INDEX WORDS: *Elemental Carbon, total Nitrogen, estuarine plume, Archipelago*

1. Introdução

Os seres humanos vêm modificando as regiões costeiras em todo o mundo, alterando o ciclo da água e o uso do solo, influenciando no ciclo dos elementos como carbono e nitrogênio que desempenham papéis importantes nos processos biogeoquímicos. Devido à complexidade dos processos estuarinos, como diluição, absorção, adsorção, sedimentação, floculação, que controlam o ciclo da matéria orgânica, é importante determinar a variação das concentrações das frações dos principais elementos que a compõe, entre eles das frações particuladas do carbono e do nitrogênio, quanto é efetivamente exportado e quanto fica retido nos sedimentos. Isto é em grande parte influenciada pela dinâmica de cada estuário e pela origem da matéria orgânica, alóctone (natural ou antrópica) ou autóctone (estado trófico) que é exportada através da pluma estuarina, no estuário inferior (Middelburg ; Herman, 2007).

O carbono orgânico particulado (COP), que nos estuários pode chegar até 50% de toda a matéria orgânica presente, aproximadamente 35% sofre degradação bacteriana dentro do estuário, sendo o restante exportado para o estuário inferior e áreas costeiras (Degens and Ittekkot, 1985).

Uma importante ferramenta para caracterizar e quantificar a matéria orgânica é a composição elementar. Compostos orgânicos possuem assinaturas estruturais que podem fornecer evidências de suas origens e processos recentes ao se aplicarem as metodologias adequadas (Rezende *et al.*, 1990).

Devido às informações sobre a composição elementar da matéria orgânica na região costeira do NE do Brasil sob influencia dos rios Capibaribe e Jaboatão ainda serem escassas, alguns estudos recentes estão sendo realizados com relação à composição elementar no sedimento desta região. Desta forma o presente estudo teve por objetivo avaliar as variações espaciais e temporais das frações elementares de carbono e nitrogênio e a relação C/N, nas áreas da influência direta dos rios Capibaribe e Jaboatão (plumas), (Figura 1). E utilizando a área do Arquipélago de Fernando de Noronha (AFN), como ponto controle (Figura 2).

2. Material e métodos

2.1 Área de Estudo

A plataforma continental do estado de Pernambuco é estreita, com largura média de 35 km, quebrando entre os 50 e 60m, e apresenta uma cobertura sedimentar composta por sedimentos terrígenos e carbonáticos biogênicos (Manso *et al.*, 2003). De acordo com a classificação de Köppen o clima é tropical úmido ou do tipo As', com período chuvoso entre abril e agosto, e outro de estiagem entre setembro e março. A média anual pluviométrica é de 2272 mm, a temperatura do ar é de 25.6 °C e da umidade relativa do ar de 90% (Torres e Machado, 2011). As águas costeiras caracterizam-se por pequenas variações em suas condições hidrológicas, apresentando temperaturas em torno de 28°C, e salinidade em torno de 35 (Resureição *et al.*, 1996). Através da bacia hidrográfica, os rios acima referidos recebem descargas de efluentes domésticos e industriais (Ribeiro Neto *et al.*, 2014).

A Bacia hidrográfica do Rio Capibaribe possui uma área de drenagem de 7557 km² e está totalmente inserida na cidade do Recife, entre as coordenadas 07°41'20" S e 08°19'30" W (Figura 1). O rio Capibaribe possui 240 km de extensão e vazão de 19 m³s⁻¹, beneficiando uma população de aproximadamente 1.328.361 habitantes, (Gaspar, 2006; Flores Montes *et al.*, 2009).

A pluma do Jaboatão, localizada entre as coordenadas 8°12'30"S, 8°15'0"S e 34° 57'30"W, 34°55'0" W, junto com seus afluentes, drenam uma bacia hidrográfica de aproximadamente 1022 km² (CPRH,2011) (Figura 1).

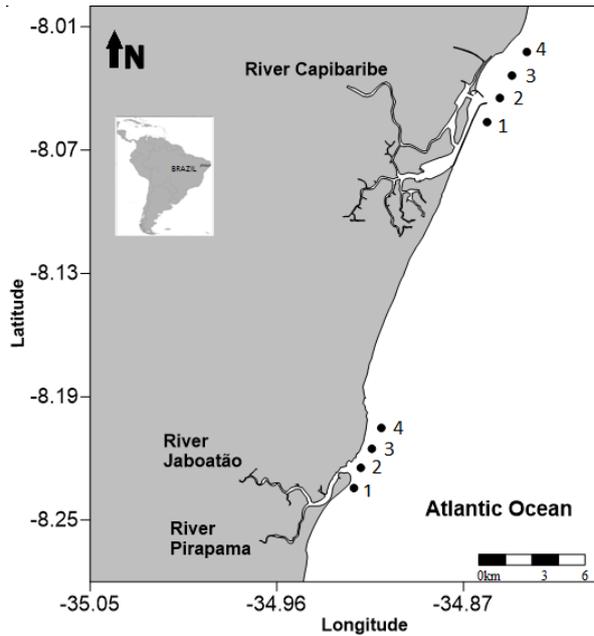


Figure 1. Localização da área de estudo. Os pontos inseridos (●), Pernambuco-Brasil

O Arquipélago Fernando de Noronha (AFN) está localizado entre as coordenadas 3°50' e 3°52' S e 32°24' e 32°28' W (Batistella, 1993), no topo de uma montanha submarina de 4.000 m de altitude (Figura 2).

O clima do AFN é oceânico tropical (de acordo com a classificação de Köppen), com duas estações bem definidas, a de estiagem, que vai de setembro a fevereiro e a chuvosa, com precipitações de março a agosto. A temperatura do ar apresenta uma média anual de 28°C, com amplitude térmica de 4°C. O índice pluviométrico médio é de 1.300 mm. Fernando de Noronha está no Atlântico Sul equatorial, os ventos predominantes são de SE (ventos alísios), com velocidade média de 6,6 ms⁻¹, que apresentam maior intensidade de julho a setembro (11ms⁻¹) (Manso et al., 2011).

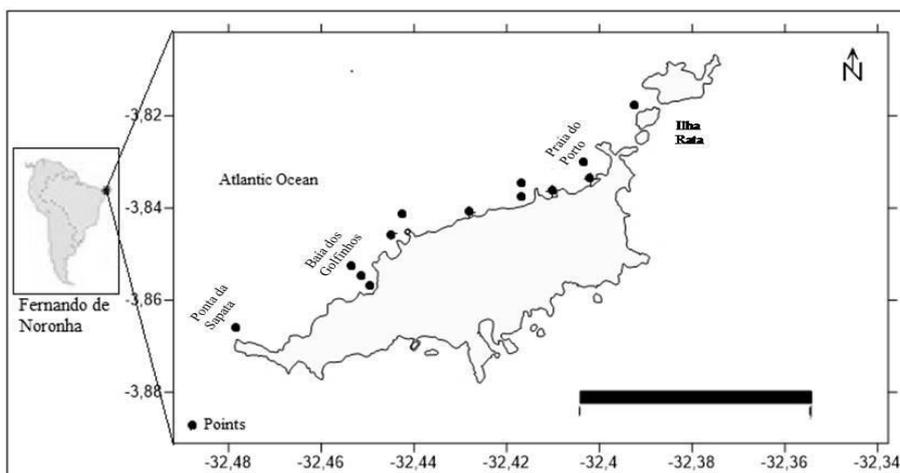


Figure 2. Localização das estações de amostragem (●), Arquipélago de Fernando de Noronha.

2.2 Metodologia de coleta e processamento.

A amostragem foi entre maio/2010 e setembro/2011 (32 amostras no período estiagem e 32 amostras no período chuvoso em um perfil paralelo à linha da costa, sempre no estófo da baixa-mar e seguindo a direção da pluma estuarina dos rios Capibaribe (PC) e Jaboatão (PJ), em quatro pontos, com 1 km de distância entre si e coletados na camada sub-superficial (0.5m) e próxima ao fundo (Figura 1). No Arquipélago de Fernando de Noronha (AFN), a amostragem foi realizada no mar de dentro (Figura 2).

As amostras de água foram coletadas com o auxílio de uma garrafa tipo Niskin, sendo também realizadas medições de salinidade com medições *in situ* de um CTD SeaBird; o oxigênio dissolvido pelo método modificado de Winkler (Strickland and Parsons, 1972); o material particulado em suspensão (MPS) segundo Baumgarten *et al.*(1996); Clorofila-*a* segundo o método descrito em UNESCO (1966); Carbono Orgânico Particulado, Nitrogênio Total (COP e NT) pelo método da U.S. Environmental Protection Agency, descrito por Zimmerman *et al.*, (1997).

Para determinar o COP e NT, as amostras foram filtradas com auxílio de uma bomba de vácuo em kit de filtração previamente descontaminado com HCl. Os filtros utilizados foram tipo GF/F, da marca Whatman, os quais foram pré-tratados através de calcinação em forno mufla a 450°C, por 1 hora e 30 minutos, a fim de eliminar qualquer resíduo orgânico.

O volume final filtrado variou de 200-300 mL de água das plumas, e 2L para as águas circundantes do AFN. Depois os filtros foram preservados a uma temperatura de -20°C até o momento das análises, quando foram descongelados e fumigados em dessecador com HCl por 24 h. Após fumigação, os filtros foram secos na estufa a 60°C por 24h. Em seguida, duas alíquotas (com área de 2 cm²) foram retiradas dos filtros, pesadas em cápsulas de estanho e analisadas em um Analisador Elementar EuroVector acoplado a um Espectrômetro de Massas de Razão Isotópica Delta V *Advantage*.

3. Resultados

Foi observado uma média pluviométrica de 260.2mm e o valor máximo foi de 755.7mm registrada no mês de maio/11. Comparando com a média dos últimos 20 anos (1992-2011), onde a pluviosidade total anual foi de 2232.7 mm, nota-se que em 2011 o total de chuva 3245.7mm esteve 45.37% acima desta.

A concentração média de OD na pluma Capibaribe de 4.10 mg L⁻¹ e do Jaboatão 4.36 mg. L⁻¹ foram similares entre as plumas (Tabela 1). As concentrações médias de MPS na região da pluma do Capibaribe foi de 24.53 mg L⁻¹ e do Jaboatão 17.83 mg L⁻¹ (Tabela 1). A salinidade média da pluma do Capibaribe foi 32.33 e para a pluma do Jaboatão foi de 33.22. A média das concentrações de Clorofila-a nas regiões da PC foi de 3.72 mg m⁻³ e para a PJ 2.39 mg m⁻³. Em síntese, a compartimentação proposta no estudo mostrou diferenças significativas para alguns parâmetros dos sistemas estudados. Os percentuais mais elevados de COP foram registrados na PC, onde os percentuais mínimos e máximos de carbono elementar foram respectivamente, 0.15 e 39.47%, e na PJ os percentuais mínimos e máximos de COP foram respectivamente, 0.34 e 6.21%. Os percentuais de NT, na PC foram respectivamente, 0.08 e 5.20%, e na PJ de 0.07 e 0.64% (Tabela 1).

Tabela 1. *Mínimo, máximo e média dos parâmetros analisados na coluna de água nos ambientes.*

| Parâmetros | Pluma Capibaribe | | Pluma Jaboatão | |
|---------------------------------|------------------|-------------|----------------|-------------|
| | média | Min-Máx | média | Min - Máx |
| Professor da camada fótica (m) | 1.85 | 0.50_6.00 | 2.52 | 0.65_6.70 |
| Salinidade | 32.33 | 14.27_37.16 | 33.22 | 10.77_38.50 |
| ODmL L ⁻¹ | 4.10 | 1.73_7.78 | 4.36 | 2.26_5.63 |
| MPS mg L ⁻¹ | 24.53 | 2.80_64.00 | 17.83 | 0.80_39.69 |
| NT% | 0.92 | 0.08_5.20 | 0.28 | 0.07_0.64 |
| COP% | 3.20 | 0.15_39.47 | 1.56 | 0.34_6.21 |
| C/N | 6.37 | 0.62_27.93 | 9.17 | 2.63_12.79 |
| Chl <i>a</i> mg m ⁻³ | 3.72 | 0.24_19.29 | 2.39 | 0.21_9.67 |

As amostras coletadas no ponto controle no Arquipélago de Fernando de Noronha (AFN) apresentaram percentuais mínimos e máximos de 0.46 a 3.69% de COP. Esse pico foi registrado em dez/10 na Baía dos Golfinhos, seguido pelo valor de 3.37% de COP em abr/11 registrado na praia da Biboca. Assim, coincidiram com as concentrações de clorofila *a* que também apresentaram concentrações mais elevadas no período de estiagem, na praia da Biboca, com 2.61 mg m⁻³. Em relação aos dados de NT mais de 50% das amostras coletadas não foram detectadas, sendo os percentuais mínimo e máximo registrados de 0.11 e 0.31% na Ilha Rata, e na praia do Boldró, respectivamente, com valores mais elevados no período chuvoso.

Durante o período amostrado a média da relação C/N foi de 6.37, e variaram de 0.62 a 27.93 na PC, estando o valor máximo em frente à barra que comunica o sistema estuarino com a área costeira. Na PJ os valores da relação C/N variaram de (2.63 a

12.79) com media de (9.17) (Tabela 1). Neste local o valor máximo foi registrado no extremo norte da pluma.

4. Discussão

A área costeira objeto deste estudo se encontra sob influência das plumas de rios fortemente impactados, como indicado pelos trabalhos de Paulo *et al.*, (2011) e (Otsuka *et al.*, 2014).

Segundo Noriega *et al.*, (2013), pesquisas anteriores no porto do Recife e estuários adjacentes mostraram que a pluviosidade e conseqüentemente o aporte dos afluentes são capazes de modificar a qualidade da água circulante, produzindo mudanças temporais e espaciais na dinâmica das águas costeiras e na biomassa fitoplanctônica, como foi também observado no presente trabalho.

Os teores de oxigênio dissolvido estiveram sempre elevados em toda a área, oscilando entre águas insaturadas a supersaturadas, mostrando a forte diluição das águas estuarinas pelas águas marinhas.

Na PC os valores de MPS foram mais elevados, apresentando uma variação sazonal muito acentuada, com maiores valores no período chuvoso, assim como observado na PJ.

Tanto a PC quanto a PJ apresentaram uma variação sazonal de salinidade, da faixa do mesohalino (< 18), durante o período chuvoso, ao euhalino no período de estiagem (>30). Segundo Noriega *et al.*, (2005), no período chuvoso, fatores como descarga fluvial, baixa evaporação e grande volume pluviométrico provocam um maior gradiente vertical, enquanto no verão as águas estão bem misturadas e uniformemente salinas, com maior taxa de insolação.

As concentrações da clorofila *a* apresentaram uma sazonalidade nas plumas, não apresentando tendências que indiquem fortes modificações no habitat e na estrutura trófica, via processos de eutrofização.

4.1 Composição Elementar

Sazonalmente, os percentuais de COP foram mais elevados durante o período chuvoso em ambas as plumas avaliadas, porém os valores máximos foram registrados durante o mês de set/11 em ambas as plumas. Comparando as duas áreas de estudo observa-se que os percentuais mais elevados de carbono elementar foram registrados na PC.

De acordo com a variação espacial, os percentuais de COP no período chuvoso foram significativos ($p < 0,05$) na PJ, quando valores relativamente mais elevados de carbono elementar foram obtidos nos pontos 3 e 4, sugerindo a predominância de matéria orgânica autóctone. Esses percentuais mais elevados no período chuvoso podem ser creditados à maior vazão encontrada durante o período analisado, quando grande escoamento de água da chuva funcionou como um dispersor da matéria orgânica e com isso a alteração da natureza da matéria orgânica na plataforma de Pernambuco. O que evidencia que sofre grande influência pelo regime meteorológico da área, período esse que foram registrados valores pluviométricos acima da média histórica (547.70 mm e 410.60 mm) que aumentaram o fluxo fluvial e o material lixiviado ou dissolvido para as áreas costeiras.

O padrão oposto foi verificado na amostragem no período de estiagem, onde os baixos valores de carbono elementar tabela 1, observados preferencialmente nos pontos mais distantes da saída da pluma, sugerem a presença de matéria orgânica alóctone. Os valores máximos obtidos em ambas as plumas tabela 1 no início do período de estiagem, indicam a diversidade de fatores que influenciam nesta distribuição, sejam pelas mudanças climáticas ou pelas atividades antrópicas. Uma vez que neste mês a precipitação média foi de 29.6 mm, valor muito baixo, a permanência do material previamente transportado permaneceu na área, passando por processos tanto de suspensão como de sedimentação, bem como por processos lentos de remineralização.

A fração alóctone sofre degradação bacteriana e transformação por fatores físicos, tanto na coluna de água como nos sedimentos, como diluição, sedimentação e ressuspensão, a uma velocidade diretamente proporcional à intensidade e direção das correntes. Atividades antrópicas em áreas urbanizadas também irão influenciar no ciclo dos elementos, em consequência do uso inadequado do solo, despejos de resíduos orgânicos, que somados com as mudanças climáticas, influenciam direta e indiretamente no ciclo e fluxo do carbono entre o continente e áreas costeiras. Considerando que a composição elementar do carbono pode indicar a exportação de material de resíduos vegetais e detritos orgânicos para a plataforma ou a produção autóctone, a assinatura elementar da matéria orgânica sofrerá modificações, especialmente em áreas sob a influência de fontes antrópicas Fogel *et al.*, (1993).

O material em suspensão coletado na plataforma continental foi caracterizado por baixos percentuais de nitrogênio elementar, (sendo que em ~50% das amostras coletadas não foram detectado), indicando que grande parte do nitrogênio estaria na

fração dissolvida. Isto é consistente com a natureza dos sedimentos predominante no canal portuário, os quais são compostos moderadamente de areias siliciclásticos, com mediana de grãos grosseiros, com valores carbonatos maiores de 30% Oliveira *et al.*, (2014). Estes autores também afirmam que a natureza do sedimento analisado reflete um sistema de alta energia e, conseqüentemente há uma baixa taxa de deposição da matéria orgânica no estuário inferior.

Os percentuais mais elevados de nitrogênio elementar, em ambas as plumas, foram registrados também no período chuvoso. O nitrogênio total na pluma do rio Jaboatão se apresentou com pouca variação durante o período estudado, bem como, com menores percentuais em relação aos da pluma do rio Capibaribe.

As amostras coletadas no ponto controle AFN apresentaram percentuais mais elevados no período seco. Os maiores teores de material orgânico registrados na estação da Baía dos Golfinhos, AFN, indicaram que fontes naturais são importantes na ciclagem dos elementos, uma vez que neste local se reúne diariamente um grande grupo (>500 indivíduos) de golfinhos rotadores (*Stenellalongirostris* - Delphinidae), utilizando para o descanso, acasalamento, amamentação, defecação e regurgitação, representando influencia de detritos alóctones. Em contraste, na estação da praia da Biboca, os percentuais mais elevados seriam uma consequência de fontes autóctones (aumento da clorofila *a*), e fontes alóctones antrópicas, devido à praia da Biboca receber os efluentes da estação de tratamento do AFN.

4.2 Relação do C/N

Observando a variação sazonal para esta variável pode-se observar que os menores valores da razão C/N estão no período chuvoso, confirmando a importância do escoamento superficial como aporte de material pobre em matéria orgânica que pode ter como importante fonte o material orgânico degradado do solo. Por outro lado, os maiores valores estão no período seco, corroborando com a hipótese do material particulado com forte contribuição autóctone. Os percentuais da relação C/N encontrados para a região costeira de Pernambuco estão relacionados diretamente com as concentrações da clorofila *a*, principalmente para pluma do rio Capibaribe, onde o valor máximo analisado foi em frente à barra que comunica o sistema estuarino com a área costeira. Na PJ os valores da relação C/N máximo foi registrado no extremo norte da pluma. Também um aumento na coluna d'água, em direção ao fundo foi observado, provavelmente por processos de assimilação de N, nitrificação, pela decomposição da

matéria orgânica particulada na camada superficial e processos de sedimentação, distribuição vertical também registrada em alguns pontos para o COP e NT.

Os menores valores da relação C/N apresentaram variação inversa com os valores de MPS e direta com os maiores valores de NT, esta relação seria uma consequência da elevação da atividade biológica e dos processos advectivos, que provocaram ressuspensão dos sedimentos, resultando em aumento de >50% do teor do MPS.

Na área do AFN as maiores variações da relação C/N coincidiram com o período de menores concentrações de clorofila *a*. Esta variação não deixa claro as fontes e origem dos baixos teores de matéria orgânica no local, uma vez que > 50% dos valores de nitrogênio elementar não foram detectados e impedindo o cálculo da relação C/N.

4.3 Análise de Componentes Principais

Uma análise de componentes principais (ACP) foi utilizada para identificar os fatores que mais influenciaram na variação dos resultados obtidos. Para ACP na PC os dois primeiros fatores explicaram 53,25% da variância. Na primeira componente foi observado que o carbono elementar relacionou diretamente com nitrogênio total, e apresentou uma variação significativa entre o período estiagem e chuvoso ($p < 0,05$)

Na PJ os dois primeiros fatores da ACP explicaram 72,51% onde os parâmetros relacionaram-se de forma direta com o carbono e nitrogênio e também foi observada uma diferença significativa entre as profundidades de coleta no período de estiagem e para o carbono elementar uma diferença significativa entre os pontos de amostragem.

Os dados aqui apresentados são os primeiros sobre elementos indicadores dos teores de matéria orgânica particulada, para as áreas costeiras do Estado de Pernambuco e de Fernando de Noronha, que servirão de subsídio para a compreensão da dinâmica dos processos que controlam a qualidade ambiental das águas costeiras.

5. Conclusões

As fontes das frações orgânicas de material particulado em suspensão na região costeira de Pernambuco são a matriz terrígeno e detritos autóctones, o que indica que fontes antropogênicas direta e indiretamente podem influenciar as concentrações de carbono elementar e nitrogênio total nesses ambientes.

No AFN, os níveis de matéria orgânica são baixos, e a matéria orgânica antropogênica difere da matéria orgânica natural, destacando de alta a importância dos estudos sobre

esses elementos. Embora baixo, esses valores podem ser usados como uma referência no estudo de processos de contaminação orgânica.

Estes resultados também indicam que a atividade humana tem uma grande influência sobre os ciclos de carbono e nitrogênio.

A pluma do rio Jaboatão apresenta menos influência sobre a região costeira do que a pluma do rio Capibaribe devido a um fluxo do rio mais baixo e menos material em suspensão.

6. Agradecimentos

Este trabalho foi possível graças ao apoio financeiro do CNPq, através do Edital MCT/CNPq/CT-Hidro/CT-Infra nº 38/2009 - Atlântico Sul e Mudanças Climáticas. Número do processo: 558106/2009-9. Os autores agradecem ao Projeto Golfinho Rotador em nome de José Martins pela logística e toda presteza na coletas em Fernando de Noronha

7. Literatura Citada

- Batistella, M., 1993. *Cartografia Ecológica do Arquipélago de Fernando de Noronha*. São Paulo, Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, Tese de Mestrado, 236p.
- Baumgarten, M.G.Z.; Rocha, J. M. B., and Niencheski, L. F. H., 1996. *Manual de análises em Oceanografia Química*. Rio Grande: Editora da FURG, 132p.
- CPRH – *Agencia Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos*. 2006 Relatório de monitoramento de bacias hidrográficas do estado de Pernambuco 2011, Recife, available at: <http://www.cprh.pe.gov.br>
- Degens, E.T. and Ittekkot, V., 1985. Particulate organic carbon and overview. In: Degens et al. (eds), *Transport of Carbon and Minerals in Major World Rivers*. Pt. 3, *Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg*, SCOPE/UNEP Sonderbd.(in press).
- Fogel, M.L. and Cifuentes, L. A., 1993. Isotope fractionation during primary production. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.), *Organic Geochemistry—Principles and Application*. Plenum Press, New York, 73–98.

- Guenther, M.; Araújo, M.; Flores-Montes, M.; Gonzalez-Rodriguez, E., and Neumann-Leitão, S., 2015. Eutrophication effects on phytoplankton size-fractionated biomass and production at a tropical estuary. *Marine Pollution Bulletin* 91, 537–547.
- IBGE, *Censo Demográfico* 2010. <http://www.censo2010.ibge.gov.br>
- Manso, V. A. V.; Corrêa, I. C., and Guerra, N.C., 2003. Morfologia e sedimentologia da plataforma continental interna entre as praias de Porto de Galinhas e Campos – Litoral sul de Pernambuco, Brasil. *Pesquisas em Geociências*, Porto Alegre, v.30, n.2, p.17-25.
- Manso, V.A.; Menor, E.A.; Valença, L.M.M.; Neumann, V.H.M.L.; Pereira, N.S.; Junior, C.F.A.S.; Silva, E.R.M. 2011. Morfodinâmica de praias setentrionais da Ilha de Fernando de Noronha. *Revista da Gestão Costeira Integrada*, 11(3):327-339. DOI: 10.5894/rgci239.
- Meyers, P. A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Estuarine Marine Geology*, vol.114, pp. 289-302.
- Middelburg, J.J. and Herman, P. M. J., 2007. Organic matter processing in tidal estuaries. *Marine Chemistry* 106 (1-2), 127–147.
- Montes, M.J.F.; Paulo, J.G.; Nascimento-Filho, G.A.; Gaspar, F.L.; Feitosa, F.A.; Santos-Júnior, A.C.; Batista, T.N.F.; Travassos, R.K.; Pitanga, M.E., 2011. The trophic state of an urban estuarine complex in Northeast Brazil. *Journal of Coastal Research*, SI 64 (Proceedings of the 11th International Coastal Symposium), 408–411. Szczecin, Poland, ISSN 0749-0208.
- Noriega, C.D.; Muniz, K.; Araujo, M.C.; Travassos, R.K., and Neumann-Leitão, S., 2005. Fluxos de nutrientes inorgânicos dissolvidos em um estuário tropical-Barra das Jangadas-PE, Brasil, *Tropical Oceanography* 33.3, 129-139.
- Noriega, C.E.D.; Santiago, M. F.; Façanha, P.; Silva-Cunha, M. G. G.; SILVA, R. A.; Flores Montes, M.; Araújo, M.; Costa, K.M.P.; Eskinazi-Leça, E., and Neumann-Leitão, S., 2013. The instantaneous transport of inorganic and organic material in a highly polluted tropical estuary. *Marine and Freshwater Research*, 64(6) 562-572.
- Oliveira T.S.; Barcellos R. L.; Schettini- C. A. F., and Camargo P.B., 2014. Modern sedimentary processes and the distribution of organic matter in a tropical estuarine system, Recife, PE, Brazil. *Journal of Integrated Coastal Zone Management*, 14(3):399-411.

- Otsuka A. Y.; Feitosa F. A. N.; Flores-Montes M. J., and Silva A., 2014. Dynamics of Chlorophyll a and Oceanographic Parameters in the Coastal Zone: Barra das Jangadas-Pernambuco, Brazil. *Journal of Coastal Research*, Coconut Creek, Florida Vol. 00, No. 0, 0000.
- Paulo, J. G.; Flores Montes, M.J.; Santos Júnior, A.C.; Batista, T.N.F.; Travassos, R. K.; Nascimento Filho, G.A.; Feitosa, F.A.; Gaspar, F.L., and Pitanga, M.E., 2011. Allochthonous and autochthonous organic matter in an urban tropical estuarine area of northeastern Brazil. *Journal of Coastal Research*, (SI 64), Proceedings of the 11th International Coastal Symposium), 1798-1801. Szczecin, Poland, ISSN 0749-0208.
- Resurreição, M. G.; Passavante, J. Z. de O., and MACÊDO, S. J., 1996. Estudo da Plataforma Continental na Área do Recife (Brasil): Variação Sazonal da Biomassa Fitoplanctônica (08° 03' 38" Lat. S; 34° 42' 28" A 34° 52' 00" Long.W). *Trabalhos Oceanográficos da Universidade Federal de Pernambuco*. Recife, v. 24, pp. 39-60.
- Ribeiro Neto, A.; Scott C. A.; Lima E. A.; Montenegro S. M. G. L., and Cirilo J. A., 2014. Infrastructure sufficiency in meeting water demand under climate-induced socio-hydrological transition in the urbanizing Capibaribe River basin – Brazil In: *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 18, 3449–3459.
- Silva-Jr, J.M.; Silva, F.J.L.; Sazima, C., and Sazima, I., 2007. Trophic relationships of the spinner dolphin at Fernando de Noronha Archipelago, S.W. *Atlantic. Scientia Marina*, v. 71, p. 505-511.
- Strickland, J. D. H. and Parsons, T. R., 1972. A practical handbook of seawaters analysis. *Bulletin Fisheries Research Board of Canada*, Ottawa, 167, 207-211.
- Torres, F. T. P. and Machado, P. J. O., 2011. *Introdução à Climatologia*. São Paulo: Cengage Learning, 256p.
- UNESCO, 1966. *Determination of photosynthetic pigments in sea waters*. Report of SCOR/UNESCO working group 17 with meet from 4 to 6 June 1964. Paris, Monographs on Oceanology Methodology. 66 p.
- Zimmermann, C. F.; Keefe, C.W., and Basche, J. 1997. Determination of carbon and nitrogen in sediments and particulates of estuarine/coastal waters using elemental analysis. U.S. *Environmental Protection Agency*, Method 440.0, p.9.

Capítulo 3

DISTRIBUIÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA PARTICULADA EM
DOIS SISTEMAS ESTUARINOS TROPICAIS DO NE- BRASIL



ABSTRACT

This study was conducted in two urban estuaries: river Jaboatão (EJ) and river Capibaribe (EC). The aim was to assess the spatial and seasonal distribution of fractions of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and the C/N ratio of these environments, and identify possible sources of organic matter in suspended material in waters of EC (12 points) and EJ (9 points). A significant change was observed spatially in EJ and EC for $\delta^{15}\text{N}$ and C/N. The median calculated in the study for the fractions ($\delta^{13}\text{C}$ EJ: -25.17 ‰; $\delta^{13}\text{C}$ EC: -25.41 ‰; $\delta^{15}\text{N}$ EJ: 9.25 ‰; $\delta^{15}\text{N}$ EC: 7.60 ‰, C/N EJ: 10.02; C/N EC: 8.26) indicates a predominance of a continental source since the highest values were recorded in the rainy season for these fractions and estuaries. There was no correlation between chl and suspended material, which might indicate that the sources of organic matter can be mixed due to excessive inputs of anthropic effluents that these environments receive, thus modifying the source of organic matter. This mixture of sources can also be influenced by local production in the dry season and the rainy season due to increased leaching and continental contributions. The differences in the C/N value indicate an anthropogenic contribution at some points, and there are areas in the estuary where the sources of organic matter are influenced by autochthonous (lower estuary) or allochthonous (upper estuary) contributions.

Keywords: estuary, isotopes, suspended material.

1. Introdução

Rios e estuários são áreas altamente ativas em termos de matéria orgânica e processamento de nutrientes, onde a matéria orgânica fluvial transportada pode sofrer modificações biogeoquímicas importantes (Aufdenkampe et al., 2007; Cole et al., 2007).

A entrada de carbono orgânico em ambientes marinhos tem sido associada a problemas de eutrofização e diminuição nos níveis de oxigênio dissolvido em estuários e águas marinhas costeiras. As maiores concentrações de carbono orgânico ocorrem em águas receptoras de resíduos de esgotos domésticos e industriais, onde ambos os níveis de carbono orgânico dissolvido e particulado ocasionalmente excedem 100 mg L^{-1} .

As concentrações de carbono dissolvidos orgânico em estuários e águas marinhas costeiras normalmente variam de cerca de $1\text{-}5 \text{ mg L}^{-1}$. Particulados níveis de carbono orgânico geralmente variam de cerca de $0,5\text{-}5 \text{ mg L}^{-1}$ em estuários e $0,1$ a 1 mg L^{-1} na água do mar costeiro (Kennish, 2000).

Nesse sentido, o material particulado em suspensão (MPS) é uma das principais formas em que várias substâncias incluindo nutrientes, e poluentes orgânicos, são transferidos do ambiente hídrico continental para o marinho, passando pelos estuários (Suzumura et al., 2004). As entradas, intercâmbio e processamento de matéria orgânica e fontes de nutrientes nestes sistemas são igualmente complexas, mas desempenham um papel fundamental em nossa compreensão do funcionamento do ecossistema como um todo, e a conectividade dos estuários com tantos habitats terrestres (ou fluvial), marinhos e costeiros (Covelli et al., 2007; Bouillon et al., 2011).

O carbono orgânico em estuários é derivado de fontes aquáticas, terrígenas e antrópicas, com cada fonte exibindo um espectro de origem e idade, específico de matéria orgânica (MO). Uma importante ferramenta para caracterizar e quantificar a matéria orgânica é a composição elementar e isotópica, pois fornecem informações importantes para o entendimento dos processos biogeoquímicos que ocorrem em ambientes naturais (Santos, 2004).

Em estudos hidrológicos é comum a utilização dos isótopos do carbono $\delta^{13}\text{C}$ e nitrogênio $\delta^{15}\text{N}$. Estes elementos, comuns na natureza, podem ser usados como traçadores em mecanismos naturais, fluxos hidrológicos, processos sedimentares, determinação de contaminação e suas possíveis fontes. Um traçador pode ser qualquer

fenômeno ou processo, seja ele químico, físico ou biológico, utilizado no estudo do comportamento de um sistema ou parte dele (Bjørnstad e Maggio (2000).

Nos estuários, devido à mistura de água doce com a água marinha ocorre uma ampla faixa de valores de $\delta^{13}\text{C}$ (Cloern et al., 2002), como também o potencial microbiano que influencia sobre assinaturas do $\delta^{15}\text{N}$, conseqüentemente existe uma sobreposição das assinaturas isotópicas da matéria orgânica influenciada pela mistura das fontes e pelas modificações em que a MO sofre no ambiente estuarino (McCallister et al., 2006).

Identificar a fonte detalhada de matéria orgânica em sistemas estuarinos beneficia-se muito de representantes adicionais, tais como a razão C/N, embora esta também seja alterada significativamente no ambiente marinho (Naraoka e Ishiwatari, 1999; Canuel et al, 1995; Raymond e Bauer 2001b).

Desse modo, a razão C/N funciona como uma alternativa simplificada às técnicas cromatográficas (Libes, 2011), e é considerada indispensável em estudo da matéria orgânica (Buessler et al., 2001).

Dada a falta de tais dados na coluna d'água em estuários tropicais, fez-se necessária neste estudo, relatarmos dados sobre as propriedades físicas e químicas básicas, reservas de carbono orgânico e sua composição isotópica ao longo do gradiente de salinidade de dois estuários urbanos, Capibaribe e Jaboatão - Pernambuco, a fim de apresentar uma primeira descrição das características dessa composição na coluna d'água desses estuários.

2. Material e métodos

2.1 Área de Estudo

O rio Capibaribe é o principal rio da região cuja bacia hidrográfica tem uma área de $7454,88\text{km}^2$ uma vazão média de $20\text{m}^3\text{s}^{-1}$ e 240 km de extensão, está inserida na cidade do Recife, entre as coordenadas $07^{\circ}41'20''$ S e $08^{\circ}19'30''$ W. Em sua foz está situado o porto do Recife, apresentando uma série de problemas associados com a degradação ambiental. O principal problema está associado ao sistema de esgoto da cidade, que consistem de subsistemas secundários isolados (Gaspar, 2006; Flores Montes et al., 2009; Anjos et al., 2012; Noriega et al., 2013) (Fig. 1A).

Ao sul deste sistema está situado o estuário do rio Jaboatão, localizado entre as coordenadas $8^{\circ}12'30''$ S, $8^{\circ}15'0''$ S e $34^{\circ}57'30''$ W, $34^{\circ}55'0''$ W (Fig. 1-B). O rio Jaboatão possui uma bacia hidrográfica de 442km^2 e 75 km de extensão, sendo considerado um

rio transitorâneo. O clima é classificado como quente, com temperatura média anual de 25,6°C, e úmido (umidade média de 90%) (Borges et al., 2012).

O regime pluviométrico é dividido em dois períodos distintos: estação chuvosa com precipitação mensal variando de 100 mm a 400 mm, e estação seca, com precipitação mensal menor que 100 mm (Rollnic et al. 2011).

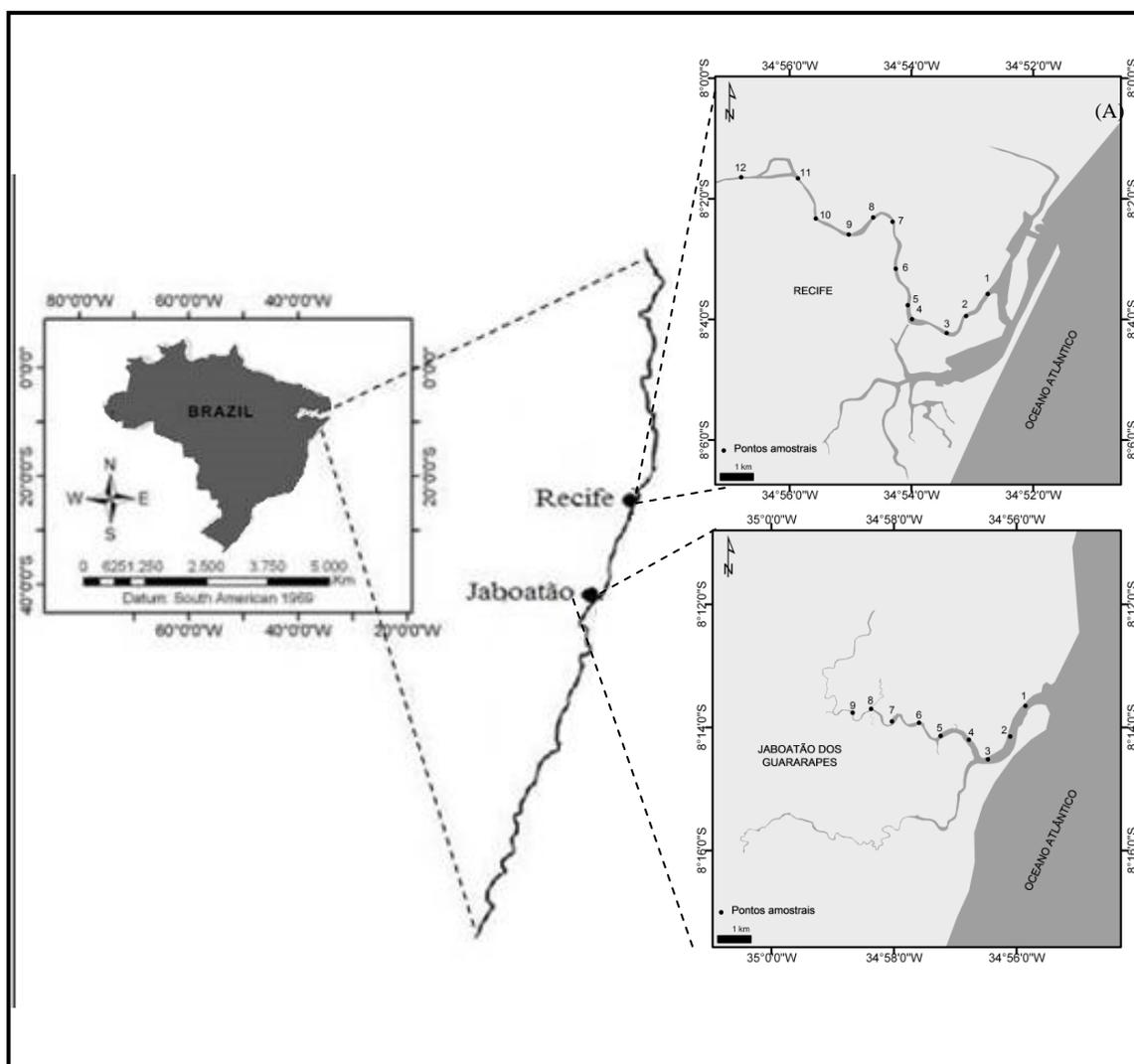


Fig. 1. Localização da área de estudo. A inserção mostra o estado de Pernambuco, no Brasil e os pontos (A) do estuário do Capibaribe e os pontos (B) no estuário do Jaboatão. Adaptado pelo autor.

O rio Jaboatão é hoje considerado o segundo rio mais poluído de Pernambuco, recebendo, em seu percurso, despejos industriais e domésticos contribuindo como fontes de degradação (Macedo et.al., 2004). Villarim (2004) observou *in loco*, diversas dessas atividades e destacou o lixo urbano, ocupação desordenada das margens do rio e

esgotamento doméstico como também as atividades de origem industriais que compreendem os efluentes líquidos oriundos de mais de 100 indústrias de natureza diversas, que vem contribuindo significativamente para a degradação do rio. Dentre estas atividades, destaca-se a agroindústria canavieira e um de seus efluentes, o vinhoto, através das descargas de usinas existentes nas margens do rio. Este subproduto é usado na fertilização das próprias lavadouras de cana-de-açúcar, o que certamente irá influenciar de forma negativa no corpo de água receptor (Noriega, 2004).

2.2 Descrição da Metodologia

Foram realizadas coletas entre maio/2010 e setembro/2011, sempre no estófo da baixa-mar e seguindo a direção a montante dos rios Capibaribe (EC) em 12 pontos e Jaboatão (EJ) em 09 pontos e coletados na camada sub-superficial (0.5 m) (Fig.1).

As amostras de água foram coletadas com o auxílio de uma garrafa tipo Niskin, sendo também realizadas medições de salinidade com medições *in situ* de um CTD SeaBird. Após as coletas, as amostras para as análises hidrológicas foram transportadas ao Departamento de Oceanografia/Laboratório de Oceanografia Química (DOCEAN/LOQuim) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), onde foram processadas e analisadas, de acordo com a metodologia específica.

Em cada amostra de água foram determinadas as seguintes variáveis: temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido, material particulado em suspensão (MPS), clorofila-*a*, carbono orgânico particulado, nitrogênio total (para o cálculo da razão C/N) e isótopos estáveis de carbono $\delta^{13}\text{C}$ e de nitrogênio $\delta^{15}\text{N}$.

As amostras para o oxigênio dissolvido foram analisadas pelo método modificado de Winkler (Strickland and Parsons, 1972); O MPS foi concentrado em filtros de fibra de vidro Whatman GF/C (0,45 μm) através de filtração a vácuo e foi determinado por método gravimétrico descrito por Baumgarten *et al.*, (1996). A biomassa fitoplanctônica foi quantificada através da concentração de clorofila-*a*, utilizando o método espectrofotométrico da UNESCO (1966). As leituras foram realizadas no espectrofotômetro Biochrom Libra S6 nos comprimentos de ondas de 630, 645, 665 e 750 nm e os cálculos através da equação de Parsons & Strickland (1963), sendo os resultados expressos em mg m^{-3} ; Fração elementar para o cálculo da razão C/N pelo método da U.S. Environmental Protection Agency, descrito por Zimmerman *et al.*, (1997). Essa determinação da razão C/N é feita pela razão da fração do COP e do NT. As amostras foram filtradas com auxílio de uma bomba de vácuo em kit de filtração

previamente descontaminado o qual foi lavado com solução de ácido clorídrico 0,1 M e enxaguado por três vezes com água destilada e após, seco em estufa e armazenados em local protegido da poeira. Os filtros utilizados foram tipo GF/F, da marca Whatman, os quais foram pré-tratados através de calcinação em forno mufla a 450°C, por 1 hora e 30 minutos, a fim de eliminar qualquer resíduo orgânico. O volume final filtrado variou de 300-500 mL de água estuarina, depois os filtros foram preservados a uma temperatura de -20°C até o momento das análises, quando foram descongelados e fumigados em dessecador com HCl concentrado por 24 h. Após fumigação, os filtros foram secos na estufa a 60°C por 24h. Em seguida, duas alíquotas (com área de 1 cm²) foram retiradas dos filtros, pesadas e encapsuladas, em cápsulas de estanho e analisadas em um Analisador Elementar EuroVector acoplado a um Espectrômetro de Massas de Razão Isotópica Delta V *Advantage*. Para a determinação da composição isotópica da matéria orgânica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$), utilizando a terminologia “delta per mil” ($\delta\%$), na qual a razão isotópica da amostra é comparada com a razão isotópica de um padrão internacional *VPDB*(Vienna-Pee Dee Belemnite), (no caso do carbono).para as amostras de (nitrogênio) padrão utilizado é o *Ar*, as amostras foram as mesmas utilizadas para a determinação da composição elementar e os resultados foram gerados pelo IRMS.

Para a análise estatística, foi testada a homogeneidade de variâncias utilizando o teste de Levine. A normalidade dos dados foi testada utilizando o teste de Shapiro-Wilk; com os dados normalizados, foi realizado o teste da ANOVA fatorial, para verificar variações espaciais e sazonais, considerando significativos os valores de $p \leq 0,05$. Os cálculos foram realizados utilizando o programa computacional Statistic7.

3. Resultados

Os dados estatisticamente tratados dos parâmetros analisados estão expressos na tabela 1, os dados completos para ambos os rios estão dispostos no APÊNDICE B-C, assim como os resultados da análise fatorial com o (p) da significância de cada parâmetro no APÊNDICE D e as planilhas de correlação realizada no APÊNDICE E.

3.1. Parâmetros físicos e químicos, material particulado em suspensão e clorofila-a nos estuários do rio Jaboatão e Capibaribe.

Os valores da temperatura superficial da água no estuário do rio Jaboatão (EJ), variaram de 26.54 °C a 31.50°C (Tabela 1). A distribuição apresentou temperaturas menores no

estuário inferior e mais elevado no estuário superior, com mediana no EJ1 de 27.25°C e mediana do EJ9 de 28,00°C. A variação sazonal foi significativa com ($p < 0.05$).

No estuário do rio Capibaribe (EC), a temperatura variou de 27.05°C a 32.50 °C (Tabela 1). A sua distribuição sazonal também foi significativa com ($p < 0.05$), a distribuição espacial apresentou mediana 28,80°C para os pontos no estuário.

A salinidade apresentou uma variação no EJ de 0.02 a 32.30 (Tabela 1). A distribuição espacial foi significativa com ($p < 0.05$), e apresentou concentrações mais elevadas no estuário inferior com mediana no EJ1 de 14.87 e menores no estuário superior com mediana no EJ9 de 0.13.

No EC a salinidade variou de 0.05 a 16.31 com mediana de 0.39 (Tabela 1). A na distribuição espacial foi significativa com ($p < 0.05$), e apresentou concentrações mais elevadas no estuário inferior, com mediana no EC1 de 10.69 e menores no estuário superior com mediana no EC12 de 0.32. Essas duas variáveis apresentaram correlação positiva na análise de correlação.

Tabela 1

Estatística descritiva (Nº de amostragem, mediana, mínimo, máximo) dos parâmetros: temperatura (°C), salinidade, pH, OD (ml L⁻¹), saturação OD (%), DBO (mg L⁻¹), MPS (mg L⁻¹), clorofila-*a* (mg m⁻³), C/N, $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{15}\text{N}$ (‰) nos estuários em estudo.

| Variables | Estuário Jaboatão | | | Estuário Capibaribe | | |
|---|-------------------|--------|--------|---------------------|--------|--------|
| | Mediana | Min. | Max. | Mediana | Min. | Max. |
| T (°C) | 27.25 | 26.54 | 31.50 | 28.80 | 27.05 | 32.50 |
| Salinidade | 1.44 | 0.02 | 32.30 | 0.39 | 0.05 | 16.31 |
| pH | 7.17 | 6.32 | 8.94 | 7.50 | 6.73 | 9.24 |
| OD (mL L ⁻¹) | 1.14 | 0.00 | 4.09 | 2.08 | 0.00 | 5.98 |
| %OD | 21.51 | 0.00 | 85.65 | 31.87 | 0.00 | 110.83 |
| DBO (mg L ⁻¹) | 1.15 | 0.00 | 9.63 | 3.43 | 0.00 | 25.18 |
| MPS (mg L ⁻¹) | 15.80 | 2.20 | 98.20 | 57.20 | 4.60 | 255.56 |
| Clorofila- <i>a</i> (mg m ⁻³) | 3.75 | 0.74 | 34.71 | 20.44 | 3.81 | 171.59 |
| C/N | 10.02 | 6.98 | 14.74 | 8.26 | 5.96 | 13.45 |
| $\delta^{15}\text{N}$ (‰) | 9.25 | 0.26 | 27.30 | 7.60 | -2.11 | 23.71 |
| $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | -25.17 | -28.08 | -21.97 | -25.41 | -30.35 | -17.75 |

O pH nos pontos amostrados no EJ variou de 6.32 a 8.94 com mediana de 7.17 (Tabela 1). A distribuição espacial apresentou valores mais elevados no estuário inferior, com mediana no EJ1 de 7.45 e menores no estuário superior, com mediana no EJ9 de 6.80.

No EC, o pH apresentou variação de 6.73 a 9.24 com mediana de 7.50 (Tabela 1). A distribuição espacial foi significativa com ($p < 0.05$), e apresentou valores menores no estuário inferior com mediana no EC1 de 7.41 e aumentando em direção ao estuário superior com mediana no EC12 de 7.72.

No estuário do rio Jaboatão a concentração do OD variou entre 0.00 ml L^{-1} e 4.09 ml L^{-1} com mediana de 1.14 ml L^{-1} (Tabela 1), a taxa de saturação do oxigênio (%OD) seguiu o mesmo perfil do oxigênio dissolvido e apresentou variação entre 0.00% e 85.65%. A distribuição espacial apresentou concentrações mais elevadas no estuário inferior com mediana EJ1 2.75 ml L^{-1} e 53.3% OD, e diminuindo em direção ao estuário superior, com mediana EJ9 0.60 ml L^{-1} e 10.8% OD. Tanto a distribuição espacial como a sazonal foi significativa com ($p < 0.05$) APÊNDICE E.

A distribuição do oxigênio dissolvido no EC esteve entre 0.00 ml L^{-1} e 5.98 ml L^{-1} com mediana de 2.07 ml L^{-1} (Tabela 1); a taxa de saturação de %OD seguiu o mesmo perfil do oxigênio dissolvido e variou entre 0.00% a 110.8%. A distribuição espacial foi significativa com ($p < 0.05$) e apresentou concentrações mais elevadas no estuário superior, com medianas no EC1 0.60 ml L^{-1} e 11.56% e aumento crescente até o EC12 3.13 ml L^{-1} e 56.32%. Neste ponto foi registrado a maior concentração neste estuário. De maneira geral, apresentou concentrações mais elevadas no período chuvoso e menores no período de estiagem.

A distribuição do DBO no EJ variou de 0.00 mg L^{-1} a 9.62 mg L^{-1} . A distribuição espacial do DBO no EJ foi significativa com ($p < 0.05$), e apresentou uma suave diminuição das medianas do EJ1 1.50 mg L^{-1} até o EJ5 0.00 mg L^{-1} , com subsequente aumento em direção ao estuário superior, com mediana no EJ6 de 2.42 mg L^{-1} até 3.71 mg L^{-1} EJ9.

As concentrações do DBO no EC variou de 0.00 mg L^{-1} a 25.18 mg L^{-1} (Tabela 1). A distribuição espacial apresentou concentrações mais elevadas no estuário inferior com mediana no EC2 3.89 mg L^{-1} e menores no estuário superior, com mediana EC12 2.00 mg L^{-1} . Apresentou concentrações mais elevada no período chuvoso e menores no período de estiagem.

As concentrações do material particulado em suspensão (MPS) no EJ variaram de 2.20 mg L^{-1} a 98.20 mg L^{-1} com mediana de 15.80 mg L^{-1} (Tabela 1). A distribuição espacial apresentou concentrações mais elevadas no estuário inferior com mediana no EJ1 de 40.88 mg L^{-1} até o EJ7 com mediana mínima de 9.20 mg L^{-1} e apresentou um aumento

em direção ao estuário superior com mediana, no EJ9, de 16.40 mg L^{-1} . As concentrações foram significantes ($p < 0.05$), tanto espacial como sazonal.

As concentrações foram mais elevadas no período chuvoso e menores no período de estiagem (Fig. 2-A).

As concentrações no EC do MPS variaram de 4.60 mg L^{-1} a 255.55 mg L^{-1} com mediana de 57.20 mg L^{-1} (Tabela 1). A distribuição espacial apresentou mediana no EC1 de 62.80 mg L^{-1} e medianas decrescentes até EC6 de 47.38 mg L^{-1} , no EC7 a mediana é elevada para 66.47 mg L^{-1} e volta a decrescer até o EC12, com mediana de 49.00 mg L^{-1} .

O EC apresentou concentrações mais elevadas no período chuvoso e menores no período de estiagem (Fig. 2-B).

A concentração de clorofila-*a* no EJ foram relativamente baixas, variando de 0.74 mg m^{-3} a 34.71 mg m^{-3} , com mediana de 3.75 mg m^{-3} (Tabela 1).

No EC com concentrações mais elevadas, e variando de 4.60 mg m^{-3} a 171.59 mg m^{-3} e apresentando mediana de 20.44 mg m^{-3} (Tabela 1). A variação sazonal analisada para os dois estuários foi significativa com ($p < 0.05$) APÊNDICE E.

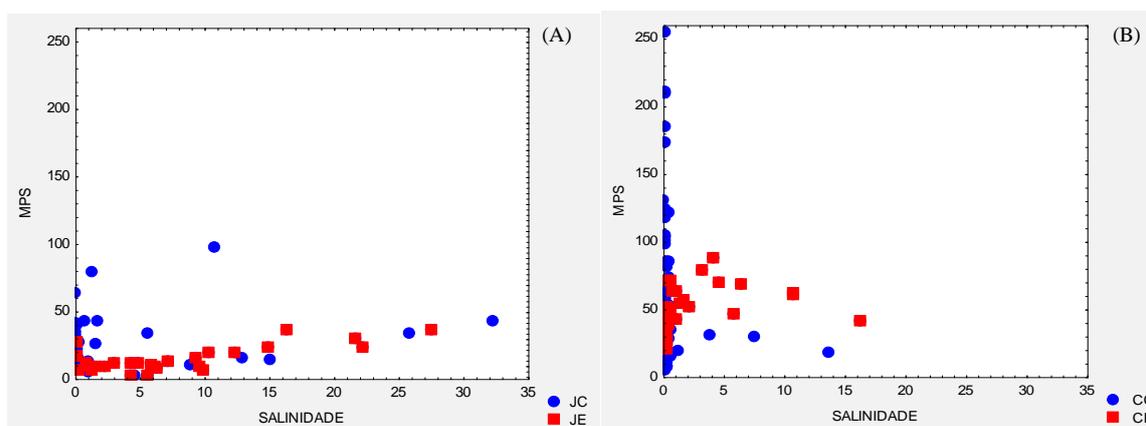


Fig.2. Distribuição espacial do MPS em relação à salinidade durante o período chuvoso (●) e estiagem (■) no estuário Jaboatão (A), e estuário Capibaribe (B).

3.2. Distribuição da Razão C/N e frações isotópicas do $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ nos estuário do rio Jaboatão e Capibaribe.

Alguns pontos de amostragem apresentaram uma massa reduzida para a fração elementar e, portanto, o cálculo para razão C/N não foi possível e a sigla NC (não calculado) consta na tabela geral (Apêndices B –C).

Os resultados da razão C/N variaram no estuário do Jaboatão (EJ) de 10.43 a 14.74 (Tabela1). A distribuição espacial apresentou mediana no EJ1 de 10.38 e no EJ9

mediana de 10.69. De maneira geral o EJ apresentou razões C/N mais elevadas no período chuvoso onde foi registrado valor máximo de 14.73 e apresentou menores valores no período de estiagem 6.98 (Fig.3-A e 4A-B).

No EC, a variação da razão C/N esteve entre, 5.96 e 13.45 e mediana de 8.46 (Tabela 1). A distribuição espacial apresentou valores menores no estuário inferior com mediana no EC1 de 7.62 e apresentou aumento até EC6 com mediana de 10.07. Nos demais pontos apresentou uma discreta diminuição, apresentando medianas ~8.00 até o EC11 e no ponto final voltou a ser elevada, onde apresentou mediana no EC12 de 9.56. De maneira geral apresentou valores mais elevados no período chuvoso e menores no período de estiagem, A variação sazonal analisada para os dois estuários foi significativa com ($p < 0.05$) (Figuras 3-B e 4 C-D).

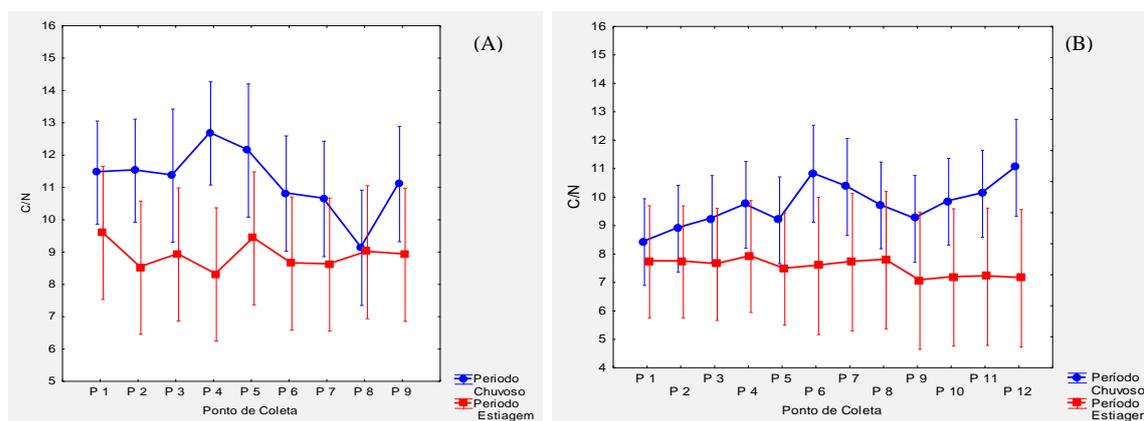


Fig.3. Distribuição espacial das medianas de cada período da razão C/N durante o período chuvoso (●) e estiagem (■) no estuário Jaboatão (A), e estuário Capibaribe (B).

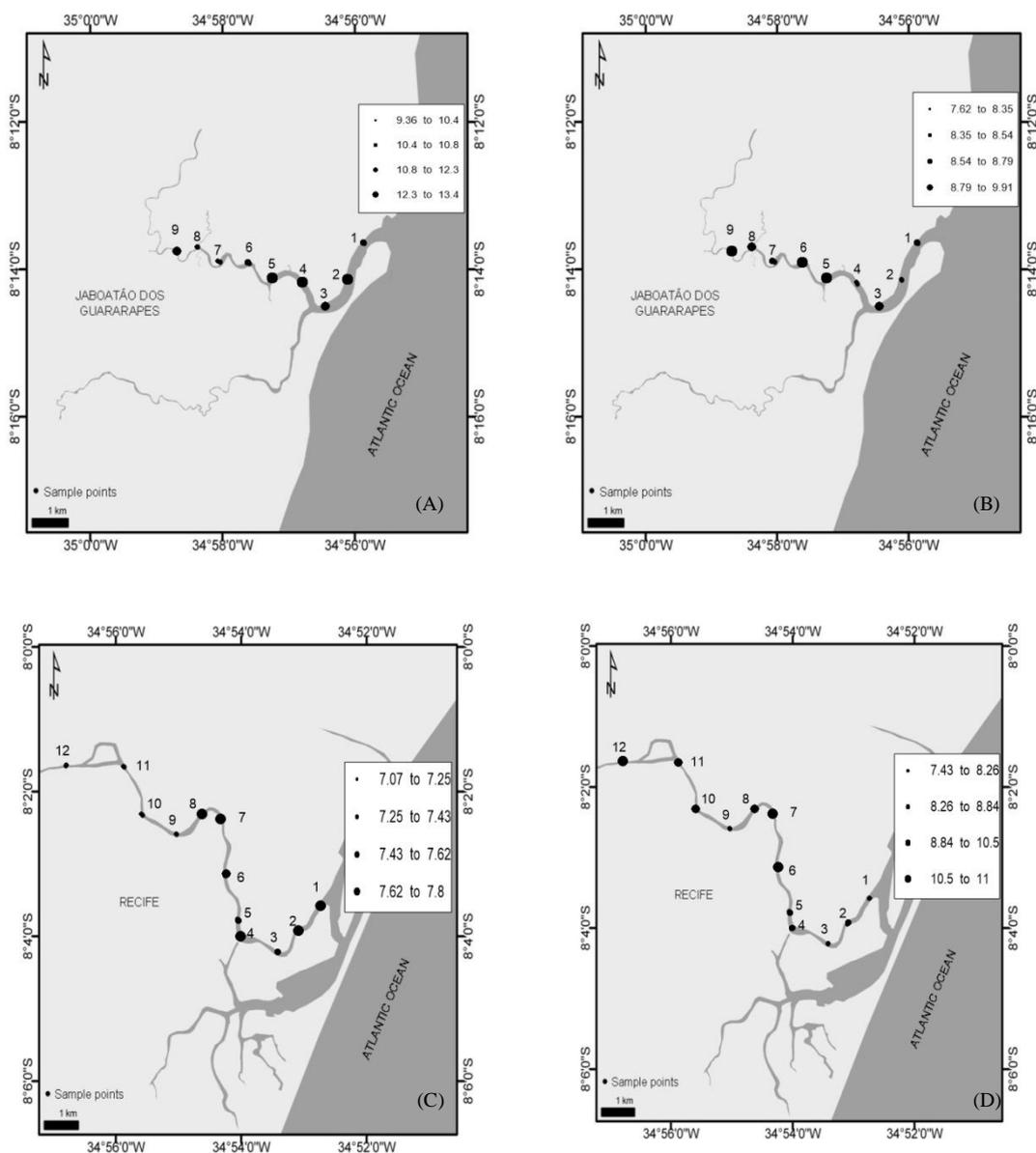


Fig.4. Distribuição espacial e sazonal no estuário do rio Jaboatão da razão C/N (A) (B) e no Capibaribe (C) (D) no período de estiagem e chuvoso, respectivamente.

O $\delta^{13}\text{C}$ no material em suspensão no EJ variou de -28.08‰ a -21.97‰ VPDB e apresentou mediana de -25.17‰ (Tabela 1). A distribuição espacial foi significativa com ($p < 0.05$), apresentou valores mais enriquecidos no estuário inferior, com medianas no EJ1 de -23.65 e menos enriquecidas no estuário superior com mediana no EJ9 de -25.68 (Fig.5 A-B).

O $\delta^{15}\text{N}$ apresentou variação no EJ entre 0.26‰ e 27.30‰ Ar (Tabela 1). A distribuição espacial desta fração apresentou valores mais elevados no estuário inferior com mediana no EJ1 de 10.55‰ e menores no estuário superior, com mediana no EJ9 de 7.9‰ (Fig.5

C-D). A distribuição sazonal foi significativa com ($p < 0.05$) com valores mais elevados no período chuvoso.

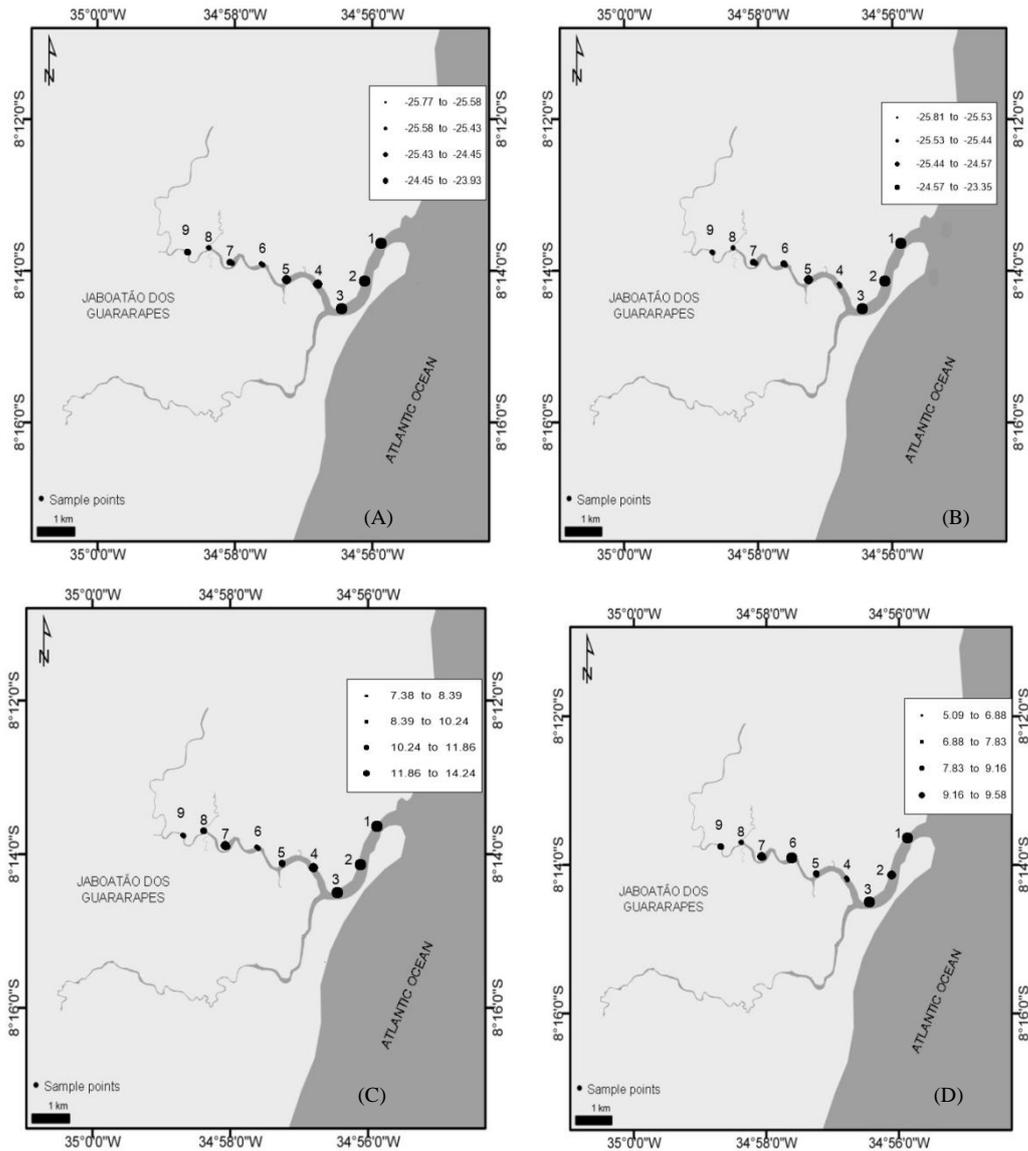


Fig.5. Distribuição espacial e sazonal no estuário do rio Jaboatão das frações $\delta^{13}\text{C}$ (A) e (B) e $\delta^{15}\text{N}$ (C) e (D), no período de estiagem e no período chuvoso respectivamente. No EC a distribuição do $\delta^{13}\text{C}$ variou de -30.35‰ a -17.75‰ (Tabela 1). A distribuição espacial apresentou um empobrecimento desta fração em direção ao estuário superior com mediana no EC1 de -24.95‰ ao EC12 de -26.04‰ , com exceção ao ponto EC11 que apresentou valores enriquecidos com mediana de -24.94‰ (Fig.6 A-B). A fração isotópica $\delta^{15}\text{N}$ no material em suspensão no EC variou de -2.11‰ a 23.71‰ $\delta^{15}\text{N}$ (Tabela 1). A distribuição espacial desta fração apresentou um enriquecimento em direção ao estuário superior, com mediana no EC1 de 5.61‰ a EC12 de 8.25‰ com

exceção ao ponto EC10 que apresentou mediana de 5.63‰ (Fig.6 C-D). A distribuição sazonal foi significativa ($p < 0.05$) e com valores mais elevados no período chuvoso.

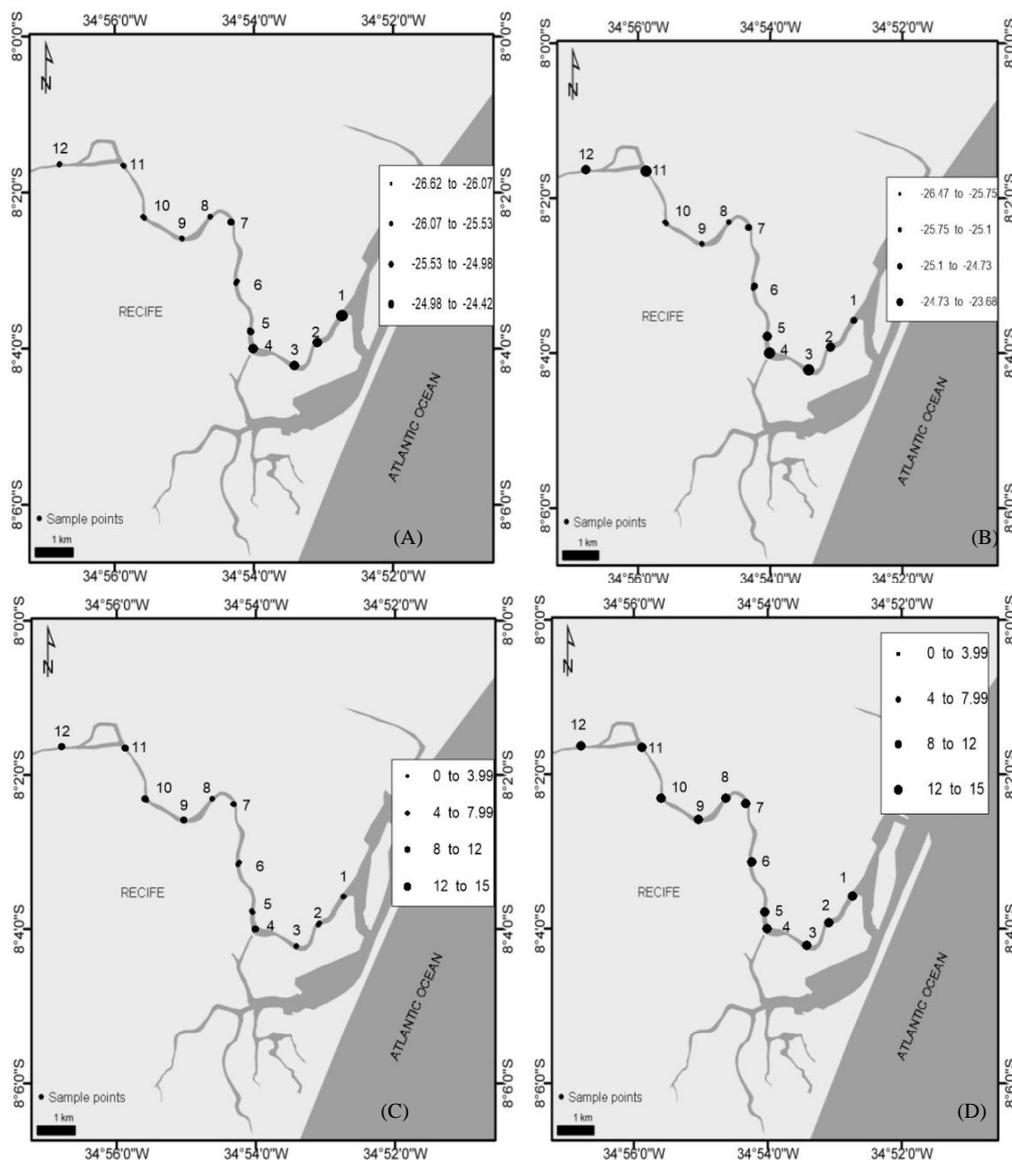


Fig.6. Distribuição espacial e sazonal no estuário do rio Capibaribe das frações $\delta^{13}\text{C}$ (A) e (B) e $\delta^{15}\text{N}$ (C) e (D), no período de estiagem (A) (C) e no período chuvoso (B) (D) respectivamente.

Para um melhor entendimento do comportamento das frações isotópicas e a razão C/N e suas interações com os parâmetros estudados em cada estuário, aplicou-se um teste de correlação, APÊNDICE G.

4. Discussão

4.1. Distribuição dos parâmetros hidrológicos e clorofila-a no estuário do rio Jaboatão.

No estuário do rio Jaboatão observou-se que os parâmetros hidrológicos que apresentaram sazonalidade definida com valores mais elevados no período seco e menores no período chuvoso foram temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido, % saturação do oxigênio, pH e clorofila-*a*, e apresentaram um gradiente decrescente em direção ao estuário superior, com exceção ao DBO que apresentou concentrações mais elevadas no estuário superior. Esse comportamento de variação sazonal, também foi observado dos parâmetros hidrológicos na mesma área de estudo por Branco et al.(2002;2007) ; Lacerda, et al. (2004); Noriega et al. (2009); Barcellos et al.(2016) e no rio Timbó por Feitosa et al., (2014),

As concentrações da salinidade caracterizaram variações do ambiente desde condições limnéticas a euhalina, fato também observado na mesma área de estudo por Branco et al., (2007).

As concentrações de OD foram mais elevadas no estuário inferior, nas estações de maior salinidade, indicando a importância que o fluxo marinho tem como papel fundamental na melhoria da qualidade na água. Concentrações mais elevadas no período seco correspondem à redução da precipitação, favorecendo a permanência do fluxo marinho ao longo do estuário. O período chuvoso provoca maior influência do fluxo limnético na região, reduzindo a camada fótica e conseqüentemente o processo fotossintético, resultando em concentrações menores, chegando a apresentar pontos de anoxia no estuário superior como observado nos pontos EJ5, EJ6 e EJ7. Nossos resultados também coincidiram com intervalos encontrados na mesma região por alguns autores (Souza, 2003; Tundisi, 2003; Lacerda, 2004; Noriega 2005). De acordo com a classificação proposta por Macedo & Costa (1978), o estuário do rio Jaboatão foi considerado de zona poluída, atribuído a %OD observados no estuário superior registrando o mínimo de 4.37% a zona de saturação, atribuído ao estuário inferior que apresentou saturação de %OD máxima de 85.65%.

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) está relacionada diretamente com a atividade de organismos decompositores. O aumento da concentração de DBO no período de estiagem e em direção ao estuário superior sugere grande atividade bacteriana, de decomposição de matéria orgânica. E o decréscimo da DBO no período chuvoso, pode ter sido em resposta do fluxo de água doce no sistema que promoveu a renovação do sistema, e que a matéria orgânica disponível para atividade bacteriana foi originada da bacia de drenagem. Concentrações elevadas no estuário superior também foram observadas por Silva (2007), no estuário do rio Cachoeira, Ilhéus, e o mesmo

atribuiu ao elevado tempo de residência da água, que pode ter contribuído para maior disponibilidade de matéria orgânica no sistema, o que resultou nessas concentrações elevadas de DBO.

A distribuição espacial do pH foi mais elevada no estuário inferior que apresentou mediana no EJ1 de 7.45, provavelmente devido à água mais salina e melhor oxigenada. Paiva et al. (2008) também encontrou valores elevados de pH no estuário inferior, o qual sugere a influencia dos ciclos de marés e taxas de fotossíntese. Os valores diminuindo em direção ao estuário superior, com mediana no EJ9 de 6.80, sugerem a influencia dos efluentes industriais e domésticos na zona interna do estuário, fato também observado por Braga et al.(2000), na Baixada Santista - SP. Também foi observado que o menor valor de pH coincidiu com a maior concentração de DBO e menor OD sugerindo processo de oxidação de matéria orgânica.

As concentrações de clorofila-a no EJ mais elevadas no período de estiagem, e as menores no período chuvoso, provavelmente foram consequência da alta concentração de material em suspensão, que diminui a transparência na coluna de água. Diversos agentes externos, sejam antrópicos ou naturais, interferem na biomassa fitoplanctônica, sendo a precipitação de chuvas considerada o mais relevante dentre eles (Passavante e Feitosa, 2004). A ocorrência de uma maior concentração de clorofila-a no período de estiagem é característica de ambientes que sofrem com intermitentes ações antrópicas (Grego et al., 2004; Feitosa, 1988; Feitosa et al., 1999).

4.2. Distribuição dos parâmetros hidrológicos e clorofila-a no estuário do rio Capibaribe.

No estuário do Capibaribe foi observado que os parâmetros hidrológicos que apresentaram sazonalidade definida com valores mais elevados no período seco e menores no período chuvoso foram temperatura, salinidade, DBO, e %OD. Esse comportamento de variação sazonal, também foi observado nos parâmetros hidrológicos por Grego et al. (2009) no estuário do rio Ariquindá, e Monteiro et al. (2015) no estuário Piraquê - Mirim.

As concentrações da salinidade mais elevadas durante o período seco, sugerem uma ampla penetração de águas marinhas em direção ao estuário superior tornando o ambiente desde condições de mesohalina a limnético do estuário superior, classificação também determinada por Freitas (2009) no mesmo estuário em estudo.

A concentração e a taxa de oxigênio correlacionados a outros parâmetros ambientais são comumente usados para avaliar a qualidade de corpos hídricos (Noronha; Silva; Duarte 2010; Lira, 2008). Baixas taxas deste gás podem indicar poluição química, física ou biológica, enquanto que valores muito elevados estão associados ao processo de eutrofização (Flores Montes,1996). No presente estudo, os valores mais elevados de OD foram encontrados no estuário superior quando ocorreu um maior fluxo de água no período chuvoso, enquanto que valores reduzidos ocorreram durante o mês de estiagem. Condições diferentes a estas foram encontrados por Noriega et al. (2009) e Grego et al. (2009), que observaram maiores valores durante a estiagem, e menores durante o período chuvoso em diferentes estuários. Levando-se em consideração a classificação de Macêdo e Costa (1978), no presente trabalho, o estuário inferior do Capibaribe pode ser considerado um setor pouco produtivo. De maneira geral, apresentou características de zona semi-poluída, no estuário inferior, chegando a atingir características de supersaturação neste gás na EC12, indicativa de produção primária.

A DBO apresentou concentrações mais elevadas no período de estiagem, e na distribuição espacial apresentou mediana elevada no estuário superior, provavelmente devido à degradação da matéria orgânica, onde também é registrado baixa concentração de OD. No estuário superior também são registrado valores elevados com a mediana máxima registrada para o ponto EC10 de 4.92 mg L^{-1} e em direção ao estuário superior essa mediana decresce e apresenta valor mínimo nos pontos EC11 e EC12 $\sim 2.00 \text{ mg L}^{-1}$. Essa distribuição pode ser devido a entradas pontuais de efluentes antrópicos no ambiente em estudo.

O pH apresentou uma elevação nos valores registrados no período chuvoso e menores no período de estiagem, não apresentando grande variação espacial, permanecendo com mediana sempre < 7.0 . Valores de pH alcalinos para ambientes estuarinos também foram reportados por Eschrique &Marins (2006), que encontraram valores de pH acima de 8.0 nas águas do estuário do Jaguaribe e por Noriega et al. (2005b), que observou valores de pH variando entre 7.4 a 7.8 para águas do estuário do rio Jaboatão.

As concentrações da clorofila-*a* é um parâmetro muito utilizado em estudos para caracterização da qualidade ambiental de corpos hídricos (Cloern, Jassby, 2010; Gameiro; Brotas, 2011). No estuário do Capibaribe, as maiores concentrações de clorofila-*a* corresponderam ao período chuvoso, e as menores ao de estiagem possivelmente em resposta ao aumento dos nutrientes inorgânicos, o que deve ter estimulado o crescimento da biomassa algal. Esta variação sazonal também foi

constatada por outros autores, nos estuários do rio Una (Bastos et al., 2005) e no rio Timbó (Feitosa et al., 2014). Quando comparado a atual situação do estuário do rio Capibaribe com trabalhos anteriormente desenvolvidos (Feitosa et al., 1999; Santos et al., 2005), verifica-se que as concentrações de clorofila-a continuam muito elevadas, o que coincide com o desenvolvimento cada vez mais evidente da área urbana.

4.3 Distribuição do Material Particulado em Suspensão (MPS) no estuário dos rios Jaboatão e Capibaribe.

Em geral, a distribuições do MPS no estuário do rio Jaboatão foram mais elevadas no período chuvoso e no estuário inferior e menor no período de estiagem e em direção ao estuário superior. Essa distribuição mais elevada no período chuvoso sugere maior influencia fluvial, consequência do escoamento superficial de material particulado e dissolvido para o rio durante o período chuvoso. Em condições naturais, as concentrações e os fluxos de material em suspensão de rios possuem estreita relação com a vazão (Restrepo & Kjerfve 2000). E com a diminuição dos índices pluviométricos, no período estiagem, há também a diminuição da vazão do rio, como observado por Noriega (2010) na mesma área de estudo. A carga de material em suspensão pode ser controlada por diversos outros fatores naturais da bacia hidrográfica, ou pela energia dos ventos e marés, e por isso observam-se água mais transparentes devido à maior penetração de águas costeiras, mais límpidas, como sugerem Allan e Castillo, (2007) e Hamilton e Luffman (2009), estudando outros estuários.

Em áreas tropicais sob influência fluvial, a pluviosidade causa variações temporais na descarga dos rios gerando flutuações em diversos parâmetros ambientais, entre eles, o material em suspensão (Santiago et al. 2010).

Ao compararmos os resultados deste estudo, com os reportados por Noriega et al. (2005b), que obtiveram para a mesma área de estudo valores de MPS variando de 34 a 55.2 mg L⁻¹, verifica-se que o padrão de distribuição espacial do material em suspensão foi semelhantes, ou seja, valores mais altos na porção superior estuarina e menores em direção a foz.

Nos pontos do estuário do rio Capibaribe, as concentrações do MPS foram mais elevadas no período chuvoso e no estuário superior e apresentou menores concentrações, no período de estiagem e sentido ao estuário inferior.

Observando a distribuição entre os pontos no estuário do Capibaribe, de modo geral, as concentrações apresentaram distribuição decrescente em direção ao estuário superior,

com algumas oscilações principalmente observadas entre os pontos EC6 que apresenta mediana mínima de 47.38 mg L^{-1} e a mediana no ponto EC7 que foi elevada, sendo a segunda maior registrada de 66.47 mg L^{-1} para este parâmetro, e apresenta distribuição decrescente em direção ao estuário superior, atingindo mediana no EC12 de 49.0 mg L^{-1} . Essas oscilações foram observadas em ambos os períodos de coleta. Nóbrega (2011), em estudo na mesma área, identificando fontes de contaminação, observou neste mesmo ponto EC6, uma saída de água pluvial, que o autor destaca presença de cianobactérias indicadoras de presença de esgoto e sugere que uma grande quantidade de matéria orgânica está sendo lançado nestas galerias pluviais, fato também observado por Silva (2003). O lançamento direto dessa água fluvial no ponto EC6 sugere uma maior diluição das concentrações do MPS e apresentando esses menores valores. Em relação às elevadas concentrações registradas no ponto EC7, em observação ao estudo na mesma área realizado por Schettini et al. (2016), os autores identificaram neste ponto, EC7, uma zona de máxima clorofila-*a*, ocorrendo na transição entre a água fluvial e salobra, fato que também reflete eutrofização (Pereira-Filho et al. 2001). Entretanto, as pressões antrópicas têm progressivamente aumentado, alcançando um patamar no qual os sistemas de drenagem não podem ser mais definidos somente pelas relações climáticas e morfológicas naturais (Souza & Knoppers 2003). E esses valores elevados no ponto EC7, também podem ser atribuídos ao fato da observação *in loco* durante as coletas realizadas a existência de ponto de lançamento dos efluentes, o que contribuiria com o aumento das concentrações do MPS neste ponto.

4.4 Distribuição e características das frações $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ e da razão C/N, no estuário do rio Jaboatão (EJ) e Capibaribe (EC).

No estuário inferior, nos pontos sobre influencia da salinidade, é observado onde ocorre a transição de $\delta^{13}\text{C}$ mais enriquecidos para os mais leves em direção ao estuário superior, apresentando medianas de -25.6‰ a -23.6‰ PDB respectivamente (Tabela 1). Essa região é caracterizada por condições mesohalina no estuário, e também apresenta elevada concentração de clorofila-*a*, que sugere esse sinal isotópico enriquecido e de matéria orgânica marinha. O empobrecimento do $\delta^{13}\text{C}$ com mediana de -25‰ PDB em direção ao estuário superior, é observado em água de baixa salinidade, e pouco material em suspensão, apresentando sinal isotópico de origem fluvial. Influência da salinidade nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ também foi observada no estuário superior por Shynu et

al. (2015) em estudo nos estuários Mandovi e Zuari, na Índia, sugerindo significativo aumento da matéria orgânica marinha nas zonas em direção ao mar.

Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ no EJ apresentaram uma distribuição similar aos demais parâmetros, com valores enriquecidos no estuário inferior, com mediana de 12.38 ‰ Ar, como observado por Owens (1985), que relatou até 14.7‰ no material em suspensão, e atribuiu este enriquecimento de $\delta^{15}\text{N}$ a uma intensa transformação biológica da matéria orgânica na zona de máximo turbidez estuarina. Os valores diminuíram em direção ao estuário superior com mediana de 8.20‰, com a diminuição da salinidade, o que pode ser atribuído a mistura de fontes de MO no ambiente estuarino. Outros autores também relatam enriquecimento de $\delta^{15}\text{N}$, como Middelburg e Herman (2007), de 23 ‰, no estuário do Scheldt, como observado no apêndice C.

O $\delta^{13}\text{C}$ no estuário do Capibaribe torna-se mais enriquecido com o aumento da salinidade. A variação foi de mediana -26.04‰ PDB sendo sinal de fonte fluvial, no estuário superior, para mediana de -24.95 ‰, sendo sinal de fitoplâncton marinho. Nos estuários devido à mistura de água doce com a água marinha, ocorre uma ampla faixa de valores de $\delta^{13}\text{C}$ (Cloern et al., 2002). Consequentemente existe uma sobreposição das assinaturas isotópicas da matéria orgânica influenciada pela mistura das fontes e pelas modificações em que a MO sofre no ambiente estuarino.

Foi observada a distribuição do $\delta^{13}\text{C}$ apresentando um gradiente de valores negativos no estuário superior, e aumentando gradualmente para assinaturas marinhas com o aumento salinidade. No entanto, o ponto EC11 destoou este padrão de distribuição, apresentando $\delta^{13}\text{C}$ mais enriquecido de plâncton marinho, mediana de -24‰ PDB, o que pode ser explicado pela influencia que esse ponto recebe da ligação do Açude de Apipucos ao rio Capibaribe onde, segundo Moreira et al. (2013), o mesmo encontra-se em alto nível de eutrofização, confirmado pelo Índice de Estado Trófico realizado pelo autor. Esse fato é corroborado pelo elevado DBO e elevada concentração de PID (fósforo inorgânico dissolvido), (nossos dados, mas não publicados), neste mesmo ponto, evidenciando esse enriquecimento de matéria orgânica nesse setor do estuário superior. Em observação ao estudo previamente realizado por Schettini et al. (2016), o qual registrou zona de máxima turbidez estuarina no mesmo ponto que ocorre esse enriquecimento da fração isotópica, no período seco, ao qual o autor sugerindo uma mistura de MO terrestre e lançamentos de efluentes.

Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ no EC foram mais baixos quando comparados ao do rio Jaboatão, e altos quando comparado a outros estuários investigados quanto à fração no material em

suspensão, como por exemplo 6.4‰ a 8.3 ‰ registrado por Middelburg and Herman (2007), no estuário de rio Loire, e mais próximo aos encontrados pelos mesmos autores citado acima de (0.3‰ a 23.1‰) no estuário Scheldt, em material em suspensão.

A composição isotópica do $\delta^{15}\text{N}$ no EC não apresentou uma distribuição similar aos demais parâmetros no estuário em estudo e tiveram postura contrária a encontrada no estuário do Jaboaão, onde apresentou valores mais empobrecidos no estuário inferior e mais enriquecidos no estuário superior com menor salinidade e clorofila-*a*.

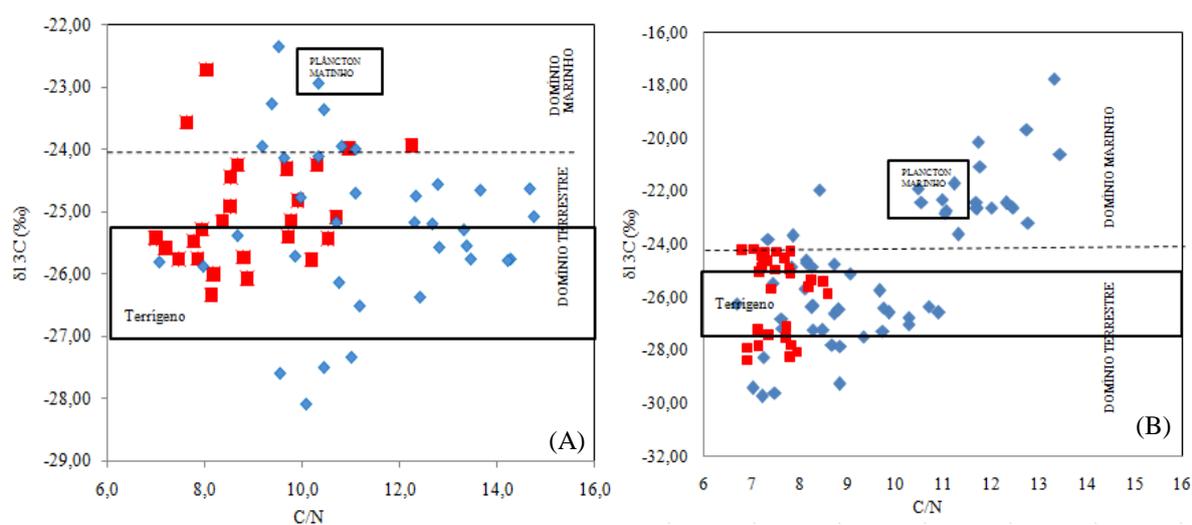
No período de estiagem, valores das medianas do EC de $\delta^{15}\text{N}$ foram 4.09‰ sugerindo que este estuário é alterado, com lançamentos de efluentes domésticos e industriais constantes, lançados diretamente no estuário, aumentando a carga orgânica. Sedimentos enriquecidos em $\delta^{15}\text{N}$ podem ser provenientes da MO fluvial composta por inúmeras fontes, tais como MO mais degradada do solo, produção autóctone fluvial e MO derivada de efluentes domésticos e industriais (Marín-Guirao et al. 2008). Schettini et al. (2016), no estudo do Capibaribe, ressaltou que o rio recebe as águas residuais de milhões de pessoas que vivem em seu entorno. Assim, tendo em conta o fato da maioria dos produtos de águas residuais estar associada com material em suspensão, ressaltou que o estuário do Capibaribe funcionará também como um concentrador de materiais além do seu papel de filtro de materiais.

A distribuição da razão C/N apresentou comportamentos diferentes entre os estuários em estudo, e as fontes de MO foram diferentes, entre os períodos e espacialmente, relativas ao uso e nível de ocupação das margens dos estuários estudados. No período de maior precipitação pluviométrica a fonte predominante foi a lixiviação do solo, indicado pelas medianas da razão C/N entre os pontos, com todos acima de 10.0 no EJ, e 7.43 de C/N no EC. No período de estiagem estes valores foram apresentando as medianas entre os pontos foram menores: 9.41 no EJ e 7.80 no EC, indicando influência dos produtores primários e do lançamento de esgotos. Correlacionando os dados da razão C/N nos estuários em estudo com os de Abril et al. (2002) que observou em estuários dominados pela maré e apresentando um tempo de residência superior a uma semana, as mudanças ocorridas na MO destes ambientes são mais intensas devido ao tempo em que a MO fica exposta aos processos de degradação/transformação no ambiente estuarino. Thornton e McManus (1994) no seu estudo no estuário Tay na Escócia, observou valores superiores a 11.00, e os relacionou a sedimentos terrígenos.

Salomão (2004) no seu estudo nas bacias hidrográficas em São Paulo observou valores elevados no período chuvoso, e os relacionou a fontes continentais decorrentes da lixiviação do solo. No ambiente em estudo, a quantidade tratada de esgotos domésticos representam menos que 30% do total produzido de $22.000\text{m}^3/\text{ano}^{-1}$ e grande parte é lançada nos rios e estuários (Ericson et al., 2005). O tempo de residência não foi observado neste trabalho, porém os resultados observados por Noriega (2011) atribuiu ao ambiente em estudo, no período de baixa vazão, tempo de residência em média de 25 dias e no período de maior vazão, uma média de 15 dias. O comportamento da razão C/N pode estar também atrelado a região limnética do rio. Oliveita et al. (2014), em estudo na mesma área atribuiu a variação dos resultados encontrados a fontes mistas em geral uma origem mista de acordo com os intervalos observados na literatura (Barcellos, 2005).

As variações comparativas de diferentes fontes do $\delta^{13}\text{C}$, e valores de C/N encontradas no material em suspensão como citadas anteriormente estão representados na (Figs. 7 A-B).

Fig.7. Diagrama ilustrando a relação $\delta^{13}\text{C}$ e C/N (A) no estuário Jaboatão (B) no estuário do Capibaribe com a interpretação de acordo com apresentados por Middelburg and Herman (2007), Cloern et al. (2002), em relação ao período de estiagem (♦) e chuvoso (■).



De maneira geral, os valores encontrados no presente estudo, sugerem que uma grande parte da matéria em suspensão dos estuários em estudo, se origina a partir de entradas fluviais com alto teor de matéria orgânica, sugerindo que a composição da MO seja formada por uma mistura de distintas fontes, e os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N, sugere que

existem áreas no estuário com distintas fontes de matéria orgânica, sob a influência tanto de autóctones (estuário inferior) ou alóctones (estuário superior).

Ocorrem, no entanto, valores que nem sempre seguem os padrões acima estabelecidos, e neste sentido, Bordovskiy (1965) argumenta que a entrada de material de esgoto doméstico rico em nitrogênio, no estuário inferior, mascara com valores bastante altos a razão C/N, sugerindo a inexistência de uma boa diluição da MO apesar da alteração das condições físico-químicas nestes ecossistemas.

5. Conclusões

As assinaturas isotópicas de $\delta^{15}\text{N}$ foram mais enriquecidas no estuário inferior do Jaboatão e empobrecidas no mesmo setor no rio Capibaribe evidenciando as diferentes fontes que alteram a composição da matéria orgânica nesses locais de estudo.

Os esgotos domésticos são fontes conhecidas de nutrientes orgânicos para os ambientes estuarinos, costeiros, e os ambientes estudados são receptores desse material devido a sua localização. De acordo com a taxa de saturação do oxigênio dissolvido esses ambientes apresentaram condições de ambientes poluídos.

De acordo com os dados da composição elementar e isotópica foi possível identificar o aporte continental como a principal fonte da MO para os ambientes estuarino e costeiro.

6. Agradecimentos

Este estudo foi realizado graças ao apoio financeiro ao projeto, “Transporte de Carbono Orgânico Total e sua interação com os processos de acidificação marinha em ambientes oceânicos e estuarino-costeiro, nas regiões norte e nordeste do Brasil.” financiado pelo CNPq, através do Edital MCT/CNPq/CT-Hidro/CT-Infra nº 38/2009 - Atlântico Sul e Mudanças Climáticas. Número do processo: 558106/2009-9. Os autores também agradecem a bolsa de doutorado concedida pela CAPES (Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior).

7. Referencias

Abril, G., Nogueira, M., Etcheber, H., Cabeçadas, G., Lemaire, E., Brogueira, M.J., 2002. Behaviour of organic carbon in nine contrasting European estuaries. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 54, 241–262.

Allan, J.D. and M.M. Castillo. 2007. *Stream ecology: structure and function of running waters*. 2nd edition. Chapman and Hall, New York, N.Y.

Anjos, D.L., Passavante, J.Z.O., Silva-Cunha, M.G.G., Honorato da Silva, M. 2012. Biomassa fitoplanctônica correlacionada aos fatores hidrológicos no estuário do rio Capibaribe (Recife, Pernambuco, Brasil). *Tropical Oceanography*. Recife, v. 40, n. 1. p. 167-184.

Aufdenkampe, A.K., Mayorga, E., Hedges, J.I., Llerena, C., Quay, P.D., Gudeman, J., Krusche, A.V., Richey, J.E., 2007. Organic matter in the Peruvian headwaters of the Amazon: compositional evolution from the Andes to the lowland Amazon mainstem. *Organic Geochemistry* 38, 337–364.

Barcellos, R.L.; Berbel, G.B.; Braga, E de S.; Furtado, V.V. 2005 – Distribuição e características do fósforo sedimentar no sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo, Brasil. *Geochimica Brasiliensis* (ISSN: 0102-9800), 19(1):022- 036, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Disponível on-line em <http://http://www.geobrasiliensis.org.br/ojs/index.php/geobrasiliensis/article/view/220>

Bastos, R.B.; Feitosa, F.A.N. & Muniz, K. 2005. Variabilidade espaço-temporal da biomassa fitoplanctônica e hidrológica no estuário do rio Una (PernambucoBrasil). *Tropical Oceanography* 33: 1-18.

Baumngarten M.G.Z., Rocha, J.M.B.; Niencheski, L.F.H. 1996. *Manual de Análises em Oceanografia Química*. Rio Grande, Ed. FURG. 132p.

Bjornstad. T. and Maggio, G.E. 2000. Radiotracer technology as applied to interwell communication in oil fields. Manuscript for publication in AIEA Technical Report Series: Radiotracers and Sealed Sources Application Industry.

Borges, G.C.P.; Silva-Cunha, M. G.G.; Santiago, M. F.; Lima, J. C., 2012. Comunidade fitoplanctônica e variáveis ambientais em área portuária, nordeste do Brasil. *Tropical Oceanography*. Recife, v. 40, n. 2. p. 309- 318.

Bouillon, M. I., Raman, A. V., Dauby, P. and Dehairs, F., 2002. Carbon and nitrogen isotope ratios of subtidal benthic invertebrates in na estuarine mangrove ecosystem (Andhra Pradesh, India). *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, 54, 901–913.

Bouillon S, Connolly RM, and Gillikin DP (2011) Use of Stable Isotopes to Understand Food Webs and Ecosystem Functioning in Estuaries. In: Wolanski E and McLusky DS (eds.) *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, Vol 7, pp. 143–173. Waltham: Academic Press.

Braga, E.S., Bonetti, C.V.D.H., Burone, L., Bonetti-Filho, J., 2000. Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the Baixada Santista Estuarine System e Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 40, 165e173.

Branco, E.S., Feitosa, F.A.N., Flores Montes, M., 2007. Variação sazonal e espacial da biomassa fitoplanctônica relacionada com parâmetros hidrológicos no estuário de barra das jangadas (Jaboatão dos Guararapes – PE – Brasil). *Tropical Oceanography*, Recife: v. 30, n. 2, p. 79-96.

Branco, E. S.; Feitosa, F. A. N.; Flores-Monte, M. J. , 2002. Variação sazonal e espacial da biomassa fitoplanctônica relacionada com parâmetros hidrológicos no estuário de Barra das Jangadas (Jaboatão dos Guararapes – Pernambuco – Brasil). *Tropical Oceanography*, Recife, v. 30, n. 2, p. 79-96.

Brunk, B. K.; Jirka, G. H.; Lion, L. W. Effects of salinity changes and the formation of dissolved organic coatings on the sorption of phenanthrene: implications for pollutant trapping in estuaries. *Environ. Sci. Technol.*, v. 31, n. 1, p.119-125, 1996.

Buesseler K.O., Ball L., Andrews J., 2001b. Upper ocean export of particulate organic carbon the Arabian Sea derived from thorium-234. *Deep Sea Res II* 45:2461-2467.

Canuel, E. A., J. E. Cloern, D. B. Ringelberg, J. B. Guckert, And G. H. Rau. 1995. Using molecular and isotopic tracers to examine sources of organic matter and its incorporation into the food webs of San Francisco Bay. *Limnol. Oceanogr.* 40: 67–81.

Cifuentes, L. A., Shary, J. H. and Fogel, M. L., Stable carbon and nitrogen isotopic biogeochemistry in the Delaware estuary. *Limnol. Oceanogr.*, 1988, 33, 1102–1115.

Cole, J.J., Prairie, Y.T., Caraco, N.F., McDowell, W.H., Tranvik, L.J., Striegl, R.G., Duarte, C.M., Kortelainen, P., Downing, J.A., Middelburg, J.J., Melack, J., 2007. Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems* 10, 171–184.

Covelli, S.; Piani, R.; Acquavita, A.; Predonzani, S.; Faganeli, J. 2007. Transport and dispersion of particulate Hg associated with a river plume in coastal Northern Adriatic environments. *Marine Pollution Bulletin*, 55: 436-450.

CPRH – Agencia Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Relatório de Monitoramento das Bacias Hidrográficas do Estado de Pernambuco – 2004. Disponível em: <http://www.cprh.pe.goc.br>. Acesso em: 15 abril 2016.

Crump, B. C.; Baross, J. A. 1996. Particle-attached bacteria and heterotrophic plankton associated with the Columbia River turbidity maxima. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, v. 138, p. 265-273.

Ericson, N.R.S.; Pinheiro, J.H.M.; Costa, V.P.P.A.; Cunha, C.P.A.; Ferreira Filho, O.L.

2005. Proposições para o sistema de esgotamento sanitário da cidade de Toritama – Pernambuco. 19p., *XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Disponível on-line em <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/II-185.pdf>.

Eschrique, S. A. & Marins, R.V., 2006. Hidrogeoquímica do fósforo no estuário do Jaguaribe –CE/Brasil. In: III Simpósio Brasileiro de Oceanografia, São Paulo-SP.

Feitosa, F. A. N.; Silva-Cunha, M. G. G.; Passavante, J. Z. O.; Neumann-Leitao, S. & Lins, I. C. 1999b. Estrutura do microfítolâncton no sistema estuarino do rio Goiana, Pernambuco, Brasil. *Trabalhos Oceanográficos da Universidade Federal de Pernambuco. Recife*, v. 27, p.17-25.

Feitosa F. A.N., Flores Montes, M., Melo, D.C.M., Santana, J.R., Silva, L.M., Filho S.J., 2014. Condições ambientais do estuário do rio Timbó (Pernambuco-Brasil): Biomassa fitoplanctônica e algumas variáveis ambientais. *Tropical Oceanography, Recife*, v. 42, n. 2, p. 156-169.

Feitosa, F. A. do N. 1988. Produção primária do fitoplâncton relacionada com parâmetros bióticos e abióticos da Baía do Pina (Recife – Pernambuco, Brasil). 1988. 220 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia), CTG, UFPE, Recife.

Flores Montes, M. J. ; Gaspar, Felipe Lima ; Nascimento F., G.A. ; Feitosa, Fernando A N 2009. Aspectos tróficos em un estuario tropical en el nordeste de Brasil. In: ColacmarCuba2009, Havana. Resúmenes de ColacmarCuba2009. Havana : PalCGraf, 2009. v. 01. p. 120-120.

Flores Montes, M., 1996. Variação nictmeral do fitoplâncton e parâmetros hidrológicos no Canal de Santa Cruz (Itamaracá, PE). 1996. 119 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia), CTG, UFPE, Recife.

Freitas, G.M.R., 2009. Distribuição espacial e variação temporal do bivalve exótico *Mytilopsis leucophaeta* (Conrad, 1831) em duas áreas no rio Capibaribe –PE. Dissertação (Mestrado em Biologia Animal). Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

Galvan, K., J.W. Fleeger, and B. Fry 2008. Stable isotope addition reveals dietary importance of phytoplankton and microphytobenthos to salt marsh infauna. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 359, 27-49.

Gameiro, C.; Zwolinski, J.; Brotas, V. 2011. Light control on phytoplankton production in a shallow and turbid estuarine system. *Hydrobiologia*, v. 669, p. 249–263.

GASPAR, F. L. 2006. Avaliação da qualidade ambiental do estuário do rio Capibaribe, Recife-PE. Monografia de especialização em oceanografia química do Departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco. 27pp.

Grego, C. K. S. et al. 2009. Fitoplâncton do ecossistema estuarino do rio Ariquindá

(Tamandaré, Pernambuco, Brasil): variáveis ambientais, biomassa e produtividade primária. *Atlântica*, Porto Alegre, v. 31, n. 2, p. 183-198.

Grego, C. K. S. et al. 2004. Distribuição espacial e sazonal da clorofila-a fitoplanctônica e hidrologia do estuário do rio Timbó (Paulista, PE). *Tropical Oceanography*, Recife, v. 32, n. 2, p. 181-199.

Hamilton, J. L. and Luffman, I., 2009. Precipitation, pathogens, and turbidity trends in the Little River, Tennessee. *Phys. Geogr.*, 30, 236–248.

Hedges, J. I., Keil, R. G. and Benner, R., 1997. What happens to terrestrial organic matter in the ocean. *Org. Geochem.*, 27, 195 – 212.

Hobbess, J.M., Fitznar, H.P., Kattner G., 2000: Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2973-2983.

Kennish, M.J. (1997). *Practical handbook of estuarine and marine pollution*. CRC Press, 524 p.

Kennish, 2000 In: Bouillon S, Connolly RM, and Gillikin DP (2011) Use of Stable Isotopes to Understand Food Webs and Ecosystem Functioning in Estuaries. In: Wolanski E and McLusky DS (eds.) *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, Vol 7, pp. 143–173. Waltham: Academic Press.

Kuramoto, T. and Minagawa, M., 2001. Stable carbon and nitrogen isotopic characterization of organic matter in a mangrove ecosystem on the southwestern coast of Thailand. *J. Oceanogr* 57, 421–431.

Lacerda, L.D., Rezende, C.E., Ovalle, A.R., Carvalho, C.E. 2004. Mercury distribution in continental shelf sediments from two offshore oil fields in southeastern Brazil. *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* 72:178-185

Libes, S.M., 2011. *Introduction to marine biogeochemistry*. 2ªed. Academic Press, 909 p.

Lira, J. B. de M., 2008. Avaliação preliminar das concentrações de metais pesados em sedimentos da Lagoa do Araçá, Recife – Pernambuco, Brasil. *Dissertação de mestrado (ITEP/OS)*. Recife.

Macêdo, S. J. & Costa, K. M. P., 1978. Estudo ecológico da região de Itamaracá Pernambuco – Brasil, condições hidrológicas do estuário do rio Botafogo. *Ciência e Cultura*. São Paulo, v. 30, n. 7, p. 368.

Macedo, S.J., Muniz, K., Flores Montes, M. J., 2004. Hidrologia da região costeira e plataforma continental do Estado de Pernambuco. In: *Oceanografia um cenário tropical*. Recife. Org. Eskinazi-Leça, E., Neumann-Leitão, S., Costa, M. Ed. Bargaço, 761p.

Mariotti, A., Lancelot, C. and Billen, G., 1984, Natural isotopic composition of nitrogen as a tracer of origin for suspended organic matter in the Scheldt estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, 48, 549–555.

Marín-Guirao, L.; Lloret, J.; Marin, A. 2008. Carbon and nitrogen stable isotopes and metal concentrations in food webs from a mining-impacted coastal lagoon. *Science of Total Environment*, vol.393, p.118-130.

McCallister S.L., 2006. Sources of estuarine dissolved and particulate organic matter: A multi-tracer approach. *Organic Geochemistry*, 37: 454-468.

Middelburg, J.J., Nieuwenhuize, J., 1998. Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary. *Mar. Chem.* 60, 217–225.

Middelburg, J. J. and Herman, P. M. J., 2007. Organic matter processing in tidal estuaries. *Mar. Chem.*, 106, 127–147.

Monteiro, M.S., El Robrini, M., Alves, I.C.C,A., 2015. Dinâmica Sazonal De Nutrientes Em Estuário Amazônico. *Mercator, Fortaleza*, v. 14, n. 1, p. 151-162.

Moreira, C.H.P.,LACERDA, J.N., Oliveira, E.F.A.S., Silva, R.M., Oliveira, F.H.P.C. 2013. Identificação de fitoplankton do açude de Apipucos. Recife – PE. Resumo expandido. VISIMCBIO,v.2 Universidade Católica –PE.

Morgan, C. A.; Cordell, J. R.; Simenstad, C. A. 1997. Sink or swim Copepod population maintenance in the Columbia River estuarine turbidity-maxima region. *Mar. Biol.*, v. 129, n. 2, p. 309- 317.

Naraoka, H. and Ishiwatari, R., 1999 Carbon isotopic compositions of individual long-chain n-fatty acids and n-alkanes in sediments from river to open ocean: Multiple origins for their occurrence. *Geochem. J.* 33, 215–235.

Noriega, C.E.D. 2004. Influência hidrológica e grau de poluição dos rios Pirapama e Jaboatão no estuário da Barra das Jangadas (PE-Brasil): Ciclo Temporal. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

Nóbrega, A.S.C., 2011. Fontes de contaminação no estuário do rio Capibaribe, Pernambuco. *Bachar. Ciencias Biológicas*, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

Noriega, C. E. D.; Araújo Filho, M. C., 2011. Nutrient budgets (C, N and P) and trophic dynamics of a Brazilian tropical estuary: Barra das Jangadas. *Anais da Academia Brasileira de Ciências (Impresso)*, v. 83, p. 441-456.

Noriega, C. E. D.; Costa,K.M.P., Araújo, M. C.F., Travassos, R. K.. & Nneumann-Leitão. 2005a. Fluxos de nutrientes inorgânicos dissolvidos em um estuário tropical - Barra das Jangadas, PE, Brasil. *Trop. Oceanogr.* 33(2): 129-139.

Noriega, C. A. et al. 2009. Series temporales de variables hidrobiológicas em um estuário tropical (Brasil). *Revista de Biología Marina y Oceanografía*, Chile, v. 44, n. 1, p. 93-108.

Noriega C.E.D., 2013., Santiago M., ; Façanha, P., Cunha G., Silva R. A. S ; Flores Montes M., Araujo, M. C. de ; Costa, K. M., Esquinazi-Leça E.; Leitão, S. N., 2013. The instantaneous transport of inorganic and organic material in a highly polluted tropical estuary. *Marine and Freshwater Research*, v. 6, p. 562-572.

Noronha, T. J. M.; Silva, H. K. P.; Duarte, M. M. M. B. 2010. Avaliação dos impactos antrópicos e a qualidade da água do Estuário do Rio Timbó, Pernambuco, Brasil. *Revista de Ciência, Tecnologia e Humanidades do IFPE, Recife*, v. 2, n. 1.

Oliveira, T. S.; R. L. Barcellos; Schettini-C. A. F.; Camargo P. B. Modern sedimentary processes and the distribution of organic matter in a tropical estuarine system, Recife, PE, Brazil. *Journal of Integrated Coastal Zone Management*, 143:399-411. 2014.

Paiva A.C.G.; Chaves, P.T.C.; Araújo, M.E., 2008. Estrutura e organização trófica da ictiofauna de águas rasas em um estuário tropical *Rev. Bras. Zool.* vol.25 no.4 Curitiba .

Parsons, T. R. & Strickland, J. D. H. 1963. Discussion of spectrophotometric determination of marine-plant pigments, with revised equations for ascertaining chlorophyll a and carotenoids. *Journal of Marine Research*, New Haven, v. 21, n. 3, p. 155-163.

Passavante, J. Z. O.; Feitosa, F. A. N. Dinâmica da produtividade fitoplanctônica na zona costeira marinha. In: Esquinazi-Leça, E.; Newmann-Leitão, S.; Costa, M. F. (Ed.). *Oceanografia: um cenário tropical*. Recife: Edições Bagaço, 2004. p. 425-440.

Pereira-Filho, J.; Schettini, C. A. F.; Rörig, L.; Siegle, E. 2001. Intratidal variation and net transport of dissolved inorganic nutrients, POC and chlorophyll a in the Camboriú River estuary, Brazil. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, v. 53, p. 249-257.

Raymond, P.A., Cole, J.J., 2001. Gas exchange in rivers and estuaries: choosing a gas transfer velocity. *Estuaries* 24, 312–317.

Restrepo J.D. & Kjervfe B. 2000. Water discharge and sediment load from the western slopes of the Colombian Andes with focus on Rio San Juan. *Journal of Geology*, 108:17-33.

Rollnic M, Medeiros C And Freitas I., 2011. Coastal circulation along the southern metropolitan region of Recife, Northeastern Brazil. *Journal of Coastal Research*, SI 64 (Proceedings of the 11th International Coastal Symposium, Szczecin, Poland, pp. 35-138.

Salomão, M.S.M.B. 2004. Biogeoquímica de rios do Estado de São Paulo com bacias de drenagem apresentando diferentes características de ocupação do solo. Tese (Doutorado) Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, 125 p.

Santiago, M. F.; Silva-Cunha, M. G. G.; Neumann-Leitao, S.; Costa, K. M. P.; Borges, G. C. P.; Porto Neto, F. F.; Nunes, F. S. , 2010. Phytoplankton dynamics in a highly eutrophic

estuary in tropical Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, Sao Paulo, v. 58, n. 3, p. 189-205.

Santos, E.J.; Herrman, 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.*, vol.20, p.538-543.

Santos, D.O., 2004. Biogeoquímica da matéria orgânica e suas relações com as matrizes sedimentares em um ecossistema de manguezal do delta do rio Paraíba do Sul, RJ. Dissertação de Mestrado (Biociências e Biotecnologia) Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF p.152.

Schettini C.A.F., Paiva, B.P., Lima Batista, R.A.Oliveira Filho J.C., Trucolo E.C., 2016. Observation of an Estuarine Maximum Turbidity Zone in the Highly Impacted Capibaribe Estuary, Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, 64(2).

Shynu R. P., Purnachandra R.V., Sarma V. V. S. S., Pratima M. K., Mani Murali R. 2015. Sources and fate of organic matter in suspended and bottom sediments of the Mandovi and Zuari estuaries, western Índia. *Current Science*, vol. 108, Special Section: Geochemistry. no. 226 2.

Silva, J.P. 2003. Sedimentologia, batimetria, qualidade da água e vulnerabilidade do Rio Capibaribe na cidade do Recife. 2003. 86 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

Silva, M.A.M., 2007. Biogeoquímica dos nutrientes inorgânicos dissolvidos e biomassa fitoplanctônica no estuário do rio Cachoeira, Ilhéus – BA. Dissertação (Mestrado em Sistemas Aquáticos Tropicais).

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):057-074.
Tundisi J.G. 2003. Água no século XXI: enfrentando a escassez. RIMA, Instituto Internacional de Ecologia, São Carlos. 247p.

Suzumura, M.; Kokubun, H. & Arata, N. 2004. Distribution and characteristics of suspended particulate matter in a heavily eutrophic estuary, Tokyo Bay, Japan. *Marine Pollution Bulletin*. 49: 496-503.

Thornton, S. F. and McManus, J., 1994. Application of organic carbon and nitrogen stable isotopes and C/N ratio as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay estuary, Scotland. *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, 38, 219–233.

UNESCO. 1966. Determination of photosynthetic pigments in sea water. Report of SCOR/UNESCO, working group 17 met from 4 to 6 June, 1964, Paris. 69p. (Monographs on Oceanography Methodology, 1).

Villarim, S. 2004. Impacto da degradação do rio Jaboatão. Caderno de resumos do VI Congresso Brasileiro de Geógrafos. Goiânia, Disponível em : <<http://cibergeo.org> > Acesso em: out/2015.

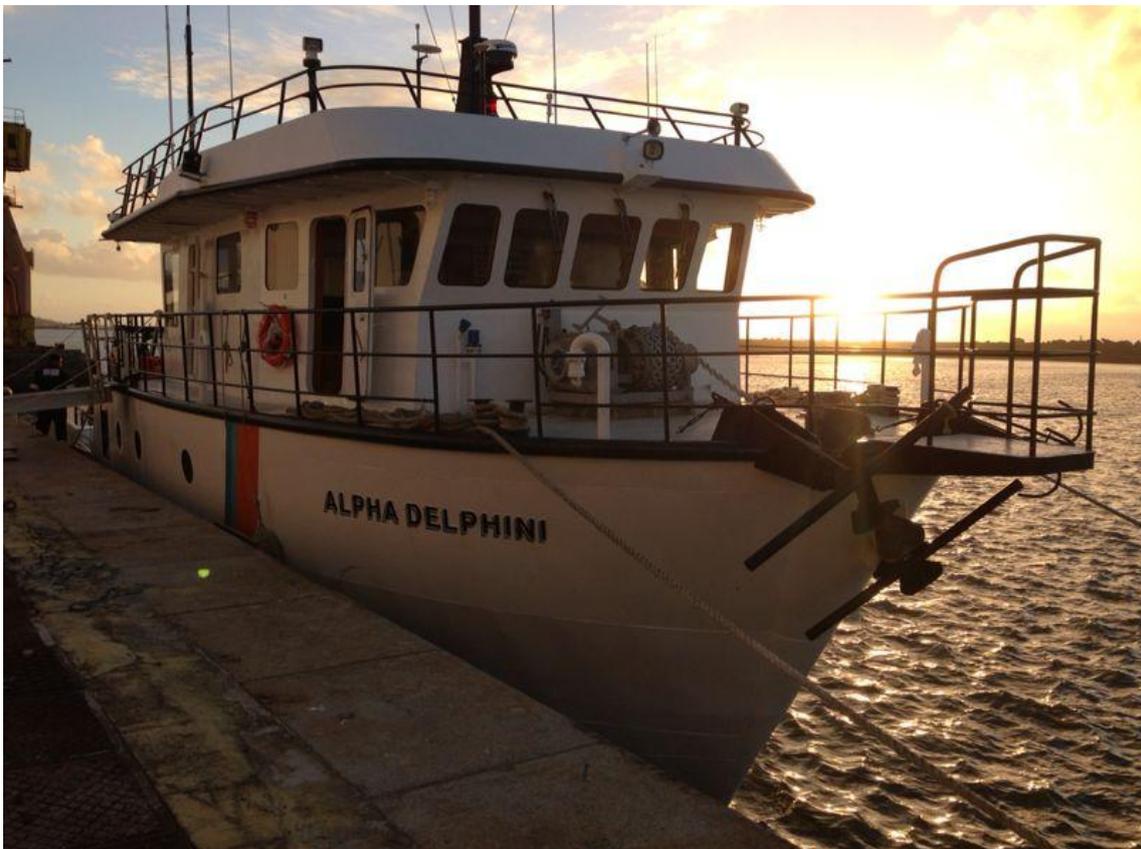
Strickland, J. D. H. & Parsons, T. R. A practical handbook of seawater analysis. Bulletin Fisheries Research Board of Canada, Ottawa, v. 167, p. 207-211, 1972.

Zhang, J., Yu, Z. G., Liu, S. M., Xu, H., Wen, Q. B., Shao, B. and Chen, J. F., 1997. Dominance of terrigenous particulate organic carbon in the high-turbidity Shuangtaizihe Estuary. Chem. Geol., 138, 211–219 .

Zimmerman C. F., Keefe, C.W.& Basche, J et al., 1997. Determination of carbon and nitrogen in sediments and particulates of estuarine/coastal waters using elemental analysis. U.S. Environmental Protection Agency, Method 440.0, p.9.

Capítulo 4

Dinâmica espacial das frações dissolvida e particulada do Carbono e Nitrogênio total no setor interno na margem continental Nordeste Brasileira.



Fonte: o autor

Abstract

The samples collected in the coastal region of Recife - PE in July 2013 and March 2015 were discussed according to the analyses of dissolved organic carbon (COD), particulate organic carbon (POC) and total nitrogen (NT) to identify possible sources and factors that most influenced the fractions of organic carbon in that region. The results showed that the horizontal distribution of the COP and COD fractions were relatively similar, but were not correlated. In general, the values were higher in the region near the coast with greater influence of estuarine flow, transported by river Capibaribe, than in the outermost points where the main sources were autochthonous production. There was a negative correlation with salinity and COD and a positive correlation with the chlorophyll of organic carbon fractions, suggesting that productivity in the coastal region was not the only source with increases for these fractions. According to the correlation analysis between the COP and NT, those that were positively correlated and the C/N ratio in most coastal waters were <8.0 , and most of the coastal waters and the presence of degraded organic matter derived from the estuarine flow and terrestrial sources reinforced in the river outlet points may have contributed to the rise of these fractions in the coastal region.

Keywords: Elemental Carbon, Carbon organic dissolved, Capibaribe.

1. Introdução

As zonas costeiras são ambientes de interação entre o continente, o oceano e a atmosfera. A interação entre esses domínios caracterizam esta região como um conjunto de ecossistemas únicos com elevada concentração de sedimentos e nutrientes, que favorecem a produtividade biológica e a diversidade de habitats e espécies apresentando elevada complexidade e riqueza natural, mas têm sofrido grandes intervenções, devido à implantação desordenada de uma série de atividades econômicas. De fato, a intensa pressão antrópica sobre essas regiões, consideradas como locais ideais para a exploração de atividades de pesca, navegação, agricultura, implantação de empreendimentos turísticos, atividades industriais e portuárias, tem causado uma gama de degradações ambientais, que podem se tornar irreversíveis se não forem gerenciadas adequadamente, sendo esses os principais vetores de degradação da zona costeira (AQUASIS, 2003; CROSSLAND *et al.*, 2005; CAMPOS *et al.*, 2007)

No final do século XIX, este ambiente tornou-se foco da ocupação humana e do desenvolvimento econômico, visto que a abundância e a diversidade de seus recursos naturais deram suporte ao desenvolvimento de várias atividades econômicas, levando conseqüentemente, à concentração populacional (MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002).

Dentro dos domínios da zona costeira os estuários são considerados um importante componente funcional para essas regiões, pois apresentam alta complexidade biogeoquímica, sendo responsáveis por inúmeros processos de produção primária e reciclagem da matéria orgânica, disponibilizando minerais e nutrientes essenciais à cadeia trófica (BIANCHI, 2007). A produção primária é geralmente uma ordem de magnitude maior nos estuários do que no oceano aberto, visto que recebem nutrientes alóctones (HUNG; HUANG, 2005). Estes ambientes constituem um dos ecossistemas mais produtivos do mundo, com altas taxas de produção primária e teores de biomassa autótrofa e heterótrofa (BRAGA *et al.*, 2000; PEREIRA FILHO *et al.*, 2001). Juntamente com substâncias naturais também são transportados para a zona costeira poluentes, que podem causar a degradação da qualidade da água podendo afetar a biota e a qualidade dos recursos pesqueiros. A complexidade é incrementada pelos diversos processos físicos e químicos que ocorrem à medida que a água doce, da descarga fluvial, mistura-se à água salina, proveniente do mar, interagindo com as partículas de material em suspensão. (MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002).

Enquanto um número de conjuntos de dados está disponível sobre a origem do carbono orgânico particulado (COP) em rios tropicais e estuários, existe menos informação sobre a composição e origem do carbono orgânico dissolvido (DOC) e sua relação com (COP). A matéria orgânica particulada e a dissolvida são muitas vezes de composição distinta, e estudos experimentais têm indicado que a absorção preferencial de compostos ricos em nitrogênio, pelo menos parcialmente, responsável por tais diferenças (AUFDENKAMPE *et al.*, 2001).

Sendo o carbono o macronutriente mais abundante nos organismos aquáticos e o principal elemento biogênico transportado e encontrado nos rios, estuários e outros ecossistemas aquáticos, é encontrado na forma de carbono inorgânico dissolvido (CID), carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono orgânico particulado (COP) (DEGENS; ITTEKKOT, 1987). O material particulado corresponde à fração retida no filtro de fibra de vidro GF/F com porosidade de $0,45\mu\text{m}$ e o que o atravessa corresponde à fração dissolvida, (RIBEIRO, 2006).

O COD abrange um amplo grupo de biomoléculas onde estão inseridos os açúcares, as proteínas, os aminoácidos, os lipídios, os ácidos carboxílicos, dentre outros, oriundos da decomposição biológica e da excreção dos organismos. E essa é a forma química mais abundante e lábil (biodisponível) da matéria orgânica, possuindo a capacidade de influenciar de diversas formas a dinâmica dos ecossistemas aquáticos, sendo fonte primária de energia na cadeia alimentar, pode ainda ser agente de interferência na fotossíntese dos organismos aquáticos através das alterações quantitativas e qualitativas da radiação na coluna d'água e é um componente fundamental para o crescimento de algas e bactérias. Juntamente, o COD e o COP, são parâmetros importantes e de alta relevância ecológica para a avaliação da poluição orgânica dos sistemas marinhos costeiros, especialmente aqueles afetados por atividades antrópicas, domésticas e industriais (EVANGELIOU, FLOROU 2013; FINDLAY; SINSABAUGH, 2003).

O COD encontrado em águas costeiras origina-se de várias fontes, entre elas a produção fluvial e os aportes antrópicos. O papel do DOC no ciclo do carbono mundial é de considerável interesse porque o reservatório DOC marinho é uma das principais reservas de carbono na biosfera (HANSELL & CARLSON, 2002). Concentrações de COD em estuários e águas marinhas costeiras normalmente variam de cerca de 1 a 5 mg L^{-1} , enquanto que níveis de carbono orgânico particulados geralmente variam aproximadamente de $0,5$ a $5,0\text{ mgL}^{-1}$ em estuários e de $0,1$ a $1,0\text{ mg L}^{-1}$ na água costeira (KENNISH, M.J. 1986)

Nos ambientes aquáticos os microrganismos são responsáveis pela ciclagem da matéria orgânica dissolvida. Essa ciclagem ocorre através da geração de biomassa, formando carbono orgânico particulado, fundamental no fluxo de carbono e energia para os níveis tróficos superiores (NYBAKKEN, 2001). Para caracterizar a M.O. que está sendo lançada e os processos de transformação ao longo destes estuários, muitas metodologias têm sido empregadas, tais como as análises da composição elementar e isotópica, proporcionando uma melhor compreensão das interações entre o continente e o oceano, elucidando os impactos causados pelas atividades humanas (COTANO & VILLATE, 2006).

2. Material e Métodos

2.1 Área de Estudo

A plataforma continental de Pernambuco caracteriza-se pela reduzida largura (33 km), pouca profundidade, declive suave, a profundidade da quebra da plataforma entre 50 a 60 m, águas relativamente quentes, elevada salinidade e por apresentar-se, quase inteiramente, coberta por sedimentos carbonáticos biogênicos (MANSO *et al.*, 2004). Perfis batimétricos da plataforma interna em frente à cidade do Recife apresentam um relevo de amplitude vertical de 4 m, correspondendo à presença de uma linha de recife, totalmente submersa (ARAÚJO *et al.*, 2004).

Na maior parte este litoral é composto de praias arenosas de declive suave, alternadas com zonas estuarinas. Na zona submarina a presença de arenitos em algumas áreas serve como barreira de proteção natural contra a ação erosiva das ondas (KEMPF, 1969; MANSO 2003; CORREA 2003; GUERRA, 2003).

O principal rio da região metropolitana do Recife é o rio Capibaribe, cuja bacia hidrográfica tem uma área de 7.454,88km² e uma vazão média de 20m³s⁻¹ (ANJOS *et al.*, 2012). A região costeira de Recife possui uma bacia de descarga comum aos rios Capibaribe e Beberibe, bem como da bacia do Pina, onde está inserido um terminal portuário. Também está situada entre os estuários do rio Timbó e do rio Jaboatão, que contibuem também com uma carga considerável de efluentes domesticos e industriais (SOUZA,2011).

Na linha de praia, há também uma forte intervenção antrópica, para o controle da erosão costeira, que inclui medidas como a construção de molhes de enrocamento e o engordamento das praias (ARAÚJO *et al.*,2007).

HOUNSOU-GBO *et al.* (2015) indicam que as interações do sistema oceano-atmosfera do Atlântico tropical influenciam a precipitação na região leste do NE do Brasil para escalas de tempo sazonais e interanuais. As chuvas nesta região são influenciadas, principalmente, pelo modo zonal das interações oceano-atmosfera no Atlântico tropical sul. O clima é classificado como quente, com temperatura média anual de 25,6°C, e úmido (umidade média de 90%) (BORGES *et al.*, 2012).

O regime de ventos é bastante regular e sazonal na região costeira, governados pelo padrão geral de distribuição da pressão atmosférica no Oceano Atlântico Sul, influenciado principalmente pelo centro de alta pressão subtropical (ASAS), que tem a sua posição e intensidade variando ao longo do ano (MANSO *et al.*, 2006). Dados históricos observacionais indicam que durante o período de fevereiro a setembro predominam ventos de SE, com ventos mais intensos nos meses de junho a setembro, com direção preferencialmente de S-SE. Ventos de E-NE e menos intensos, ocorrem com mais frequência nos meses de novembro e dezembro (BEZERRA, 2013; FINEP/UFPE, 2009; ROLLNIC, 2008).

As marés são semidiurnas, com altura média de 2,6 m nas marés de sizígia e de 1,6m nas marés de quadratura (SANTIAGO *et al.*, 2010).

O período de amostragem ocorreu como parte do Projeto Caracterização da Região Costeira de Pernambuco (CARECOS)-FACEPE.

2.2 Amostragem e Processamento

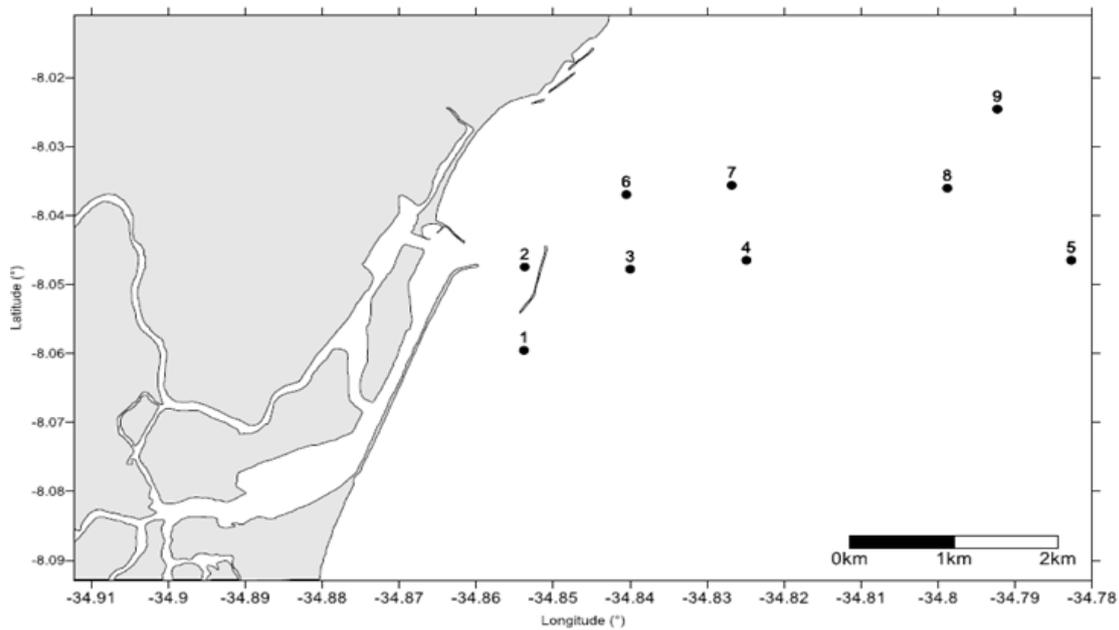
Foram realizadas duas campanhas para coletas hidrológicas durante o correspondente ao período chuvoso, julho/2013, e ao período estiagem, março /2015. Estabeleceram-se nove pontos fixos de coleta, os quais foram georreferenciados com auxílio de GPS (Tabela 1). (Figura 1)

A amostragem foi realizada em 2013 a bordo do Barco de Pesquisa Alpha Delfini, embarcação do Instituto Oceanográfico/USP e, em 2015, na embarcação Galileu/Aquáticos- PE, com auxílio de garrafas oceanográficas tipo Niskin, na camada superficial, durante o ciclo de maré de sizígia. Após as coletas, as amostras para as análises hidrológicas foram transportadas ao Departamento de Oceanografia/Laboratório de Oceanografia Química (DOCEAN/LOQuim) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), onde foram catalogadas, processadas e analisadas, de acordo com a metodologia específica para estes parâmetros.

Tabela 1. Coordenadas geográficas dos pontos de coleta.

| Pontos de Coleta | Coordenadas Geográficas | |
|------------------|-------------------------|------------|
| | Latitude | Longitude |
| P1 | 08°03'570" | 34°51'023" |
| P2 | 08°02'470" | 34°46'058" |
| P3 | 08°02'470" | 34°49'030" |
| P4 | 08°02'52" | 34°40'024" |
| P5 | 08°02'13" | 34°50'026" |
| P6 | 08°02'034' | 34°47'056" |
| P7 | 08°01'028" | 34°49'030" |
| P8 | 08°02'080" | 34°49'036" |
| P9 | 08°02'713" | 34°51'356" |

Figura 1. Localização dos pontos de amostragem na região costeira de Recife, PE.



Fonte: Braga, E.S. Adaptado pelo autor

Em cada ponto de coleta foram realizadas medições de temperatura e salinidade, e amostragens de água para determinação das seguintes variáveis: oxigênio dissolvido, saturação OD, material particulado em suspensão (MPS), clorofila-*a*, e as frações de carbono orgânico dissolvido e particulado (COD e COP, respectivamente).

As distribuições horizontais de temperatura (T °C) foram obtidas continuamente com o uso de um perfilador CTD, e também a salinidade (prática e adimensional) foi calculada a partir dos perfis de condutividade e temperatura.

O oxigênio dissolvido foi determinado segundo o método de Winkler modificado, descrito por STRICKLAND & PARSONS (1972). O percentual de saturação do oxigênio dissolvido foi calculado através da “International Oceanographic Tables” (UNESCO, 1973) correlacionando os valores de temperatura e salinidade; O MPS foi concentrado em filtros de fibra de vidro Whatman GF/C ($0,45 \mu\text{m}$) através de filtração a vácuo e foi determinado por método gravimétrico, descrito por BAUMNGARTEN *et al.* (1996), medindo-se o peso seco inicial e final de cada filtro, antes e após as filtrações, em uma balança analítica.

Os filtros destinados à determinação de clorofila-*a* foram preservados no freezer até o momento da análise no LABFito (UFPE). A biomassa fitoplanctônica foi quantificada através da concentração de clorofila-*a*, utilizando o método espectrofotométrico da UNESCO (1966). As leituras foram realizadas no espectrofotômetro Biochrom Libra S6 nos comprimentos de ondas de 630, 645, 665 e 750 nm e os cálculos através da equação de PARSONS & STRICKLAND (1963), sendo os resultados expressos em mg m^{-3} .

A determinação da fração elementar do COP e NT foram segundo a metodologia descrita por (ZIMMERMANN, 1997) onde as amostras foram filtradas em filtros GF/F de 0,7 mm diâmetro, previamente calcinados em mufla, a 450°C , e depois congelados. Antes da análise, os filtros foram descongelados, colocados na estufa a 60°C durante 24h, e após foram submetidos a uma atmosfera ácida por 24 horas para exclusão de carbonatos em vapor de HCl concentrado. Foram secos novamente em estufa a 60°C por mais 24h, retirados e condicionados em um dessecador, depois foi retirada uma fração do filtro, pesada e colocada dentro de cápsula de estanho sendo então transportados para o Analisador Elementar CHNS/O Eurovector EA3000, acoplado a um espectrômetro de massas, IRMS. Os resultados da composição elementar (COP e NT) foram expressos em (%). O padrão utilizado para a calibração dos cilindros de N_2 e CO_2 foi o sedimento certificado da empresa IVA *Analysestechnik* (IVA 33802151), com percentual de N de 0,62% e para o C de 9,15%. Os gases utilizados no processo analítico foram o gás hélio 5.0 e o oxigênio, também 5.0.

As análises do COD foram realizadas no LABNUT-IOUSP (Laboratório de Biogeoquímica de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos), seguindo a metodologia descrita por SUGIMURA Y. e Y. SUZUKI (1988). Cada amostra foi

filtrada em filtro GF/F previamente queimados a 400°C e posteriormente aciduladas com H₃PO₄ 10% ultrapuro e congeladas a -20°C. O material de referência DSP (DeepSeaWater) foi utilizado para a validação do método. A padronização e estabilidade do equipamento foram procedimentos realizados antes da análise das amostras de cada dia. No momento da análise as amostras foram descongeladas, acondicionadas no carrossel do analisador de carbono orgânico total, Vario Cube (Figura 2), purgadas com ar ultra puro e então submetidas por injeção direta de uma amostra líquida.

Figura 2. Carrossel com amostras para análise de COD, equipamento Vario Cube.



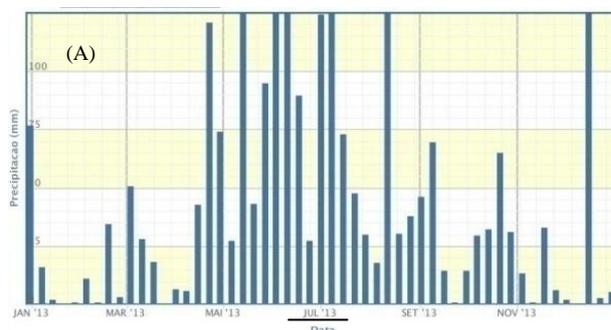
Fonte: o autor

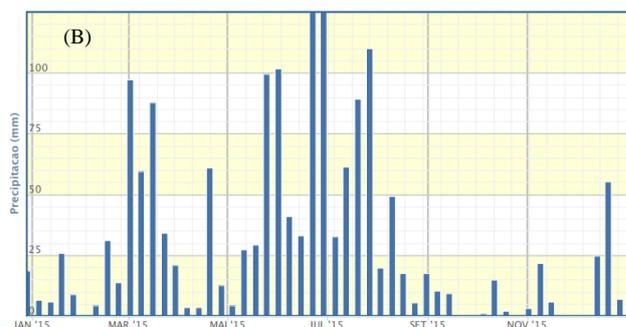
3. Resultados e Discussão

3.1.1 Temperatura

A distribuição da temperatura da água variou de 25,46 a 31,14°C entre o período de estiagem e chuvoso (Tabela 2) (Gráfico1). Valores aproximados foram registrados por FEITOSA, NASCIMENTO E COSTA (1999), ANJOS *et al.*, (2012), e NORIEGA *et al.* (2013), BASTOS,(2014) no porto do Recife. Os dados obtidos da precipitação no ano de 2015 foram característicos da região, apresentando duas estações marcantes dos meses de março a agosto (período chuvoso), de setembro a fevereiro (período de estiagem). A coleta foi realizada no início do período chuvoso, porém com características ainda de período de estiagem indicados pelos baixos índices pluviométricos que precederam a coleta (Figura 3).

Figura3. Precipitação durante os anos de 2013(A) e 2015 (B) na região de Recife- PE.





Fonte: (www.inmet.gov.br)

Gráfico 1. Perfil de distribuição da temperatura (°C) nos pontos de coleta no período de estiagem e chuvoso.

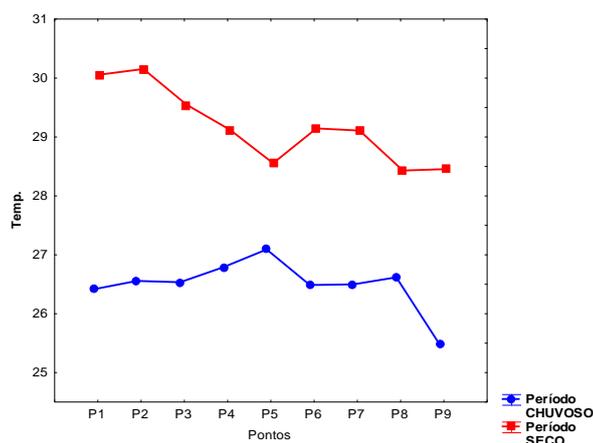


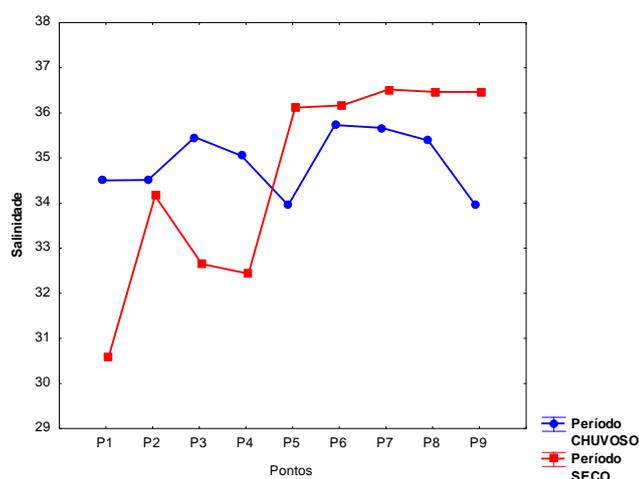
Tabela 2 Estatística descritiva (nº de amostragem, média, mediana, mínimo, máximo e desvio padrão) dos parâmetros: temperatura (°C), salinidade, OD (ml L⁻¹), saturação OD (%),MPS (mg L⁻¹), secchi (m), clorofila-a (mg m⁻³), COD (mg L⁻¹), COP (%),NT (%), (C/N), analisados na região costeira de Recife-PE, em 2013/2015.

| Variável | Chuvoso (2013) | | | Estiagem (2015) | | |
|-----------------------------|----------------|-------|--------|-----------------|-------|--------|
| | Mediana | Min. | Max. | Mediana | Min. | Max. |
| Temp.(C°) | 26,52 | 25,46 | 27,08 | 29,11 | 28,41 | 30,14 |
| Salinidade | 35,03 | 33,93 | 35,71 | 36,10 | 30,55 | 36,50 |
| OD (ml L ⁻¹) | 4,49 | 4,27 | 4,76 | 4,60 | 4,36 | 5,72 |
| % OD | 97,53 | 92,00 | 102,81 | 104,49 | 98,20 | 128,20 |
| MPS (mg L ⁻¹) | | | | 35,83 | 34,00 | 39,18 |
| Secchi (m) | | | | 7,00 | 2,00 | 16,50 |
| Chl-a (mg m ⁻³) | 0,86 | 0,15 | 4,87 | 1,36 | 0,09 | 19,40 |
| COD | 0,63 | 0,51 | 0,77 | 0,93 | 0,76 | 2,90 |
| COP (%) | 1,17 | 0,83 | 2,62 | 1,77 | 0,76 | 4,95 |
| NT (%) | 0,18 | 0,12 | 0,33 | 0,26 | 0,20 | 0,69 |
| C/N | 7,79 | 6,88 | 9,22 | 9,67 | 8,35 | 11,02 |

3.1.2 Salinidade

Os valores de salinidade variaram de 33,93 a 36,50 entre o período de estiagem e chuvoso (Tabela 2). Verifica-se com os dados amostrados a ocorrência de um gradiente longitudinal de salinidade crescente no sentido do continente para mar no período de estiagem (Gráfico 2). Os menores valores foram encontrados nas estações, P1, P2, P3, P4, em ambos os períodos, indicando a influência por água fluvial, porém, incluídos no regime de salinidade euhalino. Em estudo realizado nesta área por Anjos *et al.* (2012), porém com pontos mais internos, foram registrados valores variando de limnéticos à euhalino.

Gráfico 2. Perfil de distribuição horizontal nos pontos de coleta da Salinidade.



Os demais pontos amostrados, a partir do ponto P5, são dominados pela água marinha costeira, conforme observado pelos valores de salinidade acima de 36,00. Os menores valores foram registrados no período chuvoso, como também observado em estudo sobre a influência da descarga fluvial na dinâmica da plataforma continental.

3.1.3 Oxigênio Dissolvido (OD)

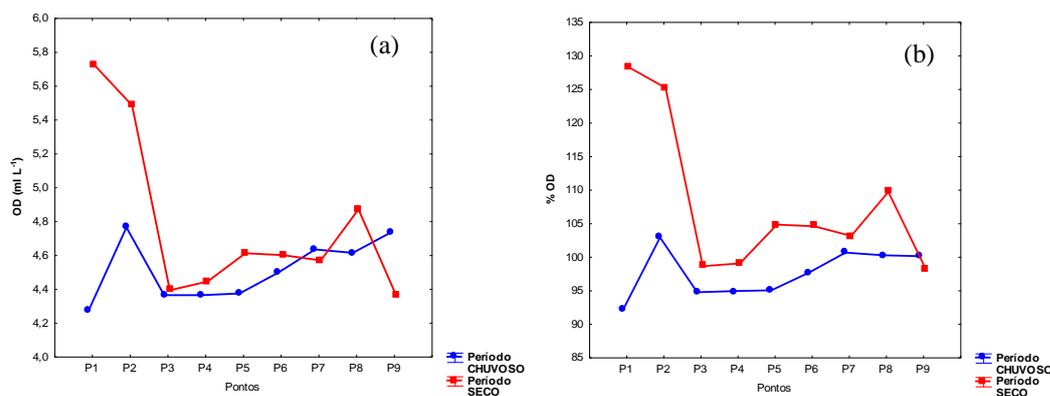
A concentração de OD esteve entre 4,27ml L⁻¹ e 5,72ml L⁻¹ (Tabela 2). Foi observado grande variação deste parâmetro entre os pontos mais costeiros P1, P2, P3 no período de estiagem e nos demais pontos, mais afastados da costa, os quais apresentaram concentrações de OD mais elevadas e com pouca oscilação (Gráfico 3).

A taxa de saturação de oxigênio dissolvido na camada superficial, apresentaram-se elevadas, com taxas de saturação entre 92,00 e 128,20% (Tabela 2). Os valores mais elevados foram registrados nos pontos mais costeiros muito provavelmente provocados

pela constante agitação das águas superficiais devido à interação vento/correntes, assim como resultado da maior atividade fotossintética, uma vez que este parâmetro apresentou correlação significativa ($p < 0,05$) com a clorofila-a (Apêndice F). Nesse sentido, ao aplicar os dados ao sistema de classificação para caracterizar a qualidade hídrica baseado na taxa de saturação do oxigênio desenvolvido por Macedo & Costa (1978) que classifica o ambiente entre Zona supersaturada ($> 100\%$); Zona saturada (75 a 100%); Zona de baixa-saturação (50 a 75%); Zona semi-poluída (25 a 50%) e Zona poluída ($< 25\%$), o presente trabalho com os pontos próximos a costa classificado no período chuvoso como saturada com exceção ao ponto P2 que apresenta condições de supersaturada, assim como o período de estiagem na maioria dos pontos.

As maiores concentrações de OD estão associadas às regiões mais próximas à saída da pluma do rio P1 e P2 possivelmente, por esta região estar mais susceptível a processos de turbulência causados pela maré e ventos, que provocam a oxigenação da água. E os menores teores de oxigênio nos pontos mais afastados estão relacionados com as maiores concentrações de MPS encontrados (VIEIRA; LACERDA; DIAS, 2012).

Gráfico 3. Perfil de distribuição espacial e sazonal nos pontos de coleta da OD (a) e % de saturação do OD (b).



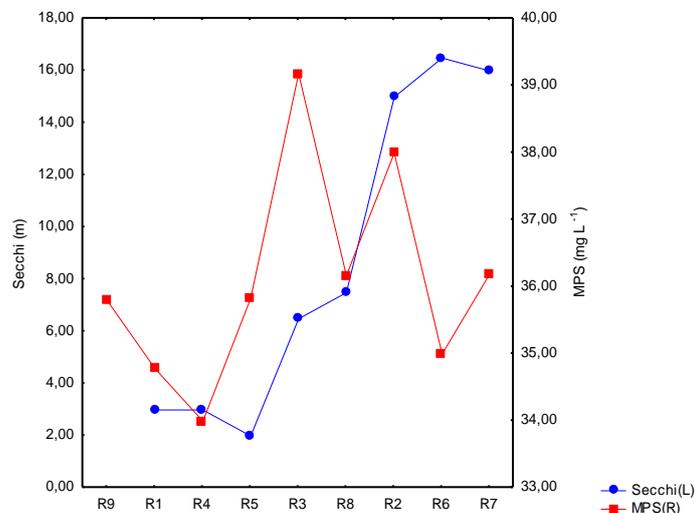
3.1.4 Material Particulado em Suspensão (MPS)

Os valores de MPS são ecologicamente importantes, uma vez que as partículas em suspensão podem reduzir a transparência e a conseqüente penetração da luz na coluna d'água, afetando a produtividade primária. Além disso, essas partículas apresentam uma superfície de contato importante para reações físico-químicas e biológicas com MO de origem natural ou antrópico.

Verificou-se que a concentração de (MPS) para o período estiagem atingiu o valor máximo de 39,18 mg L⁻¹ e 38,00 mg L⁻¹ no ponto P4 e P5, respectivamente, diminuindo

em direção à costa, nos pontos P1 e P3, 34,78 mg L⁻¹ e 34,00 mg L⁻¹ respectivamente (Tabela 2).

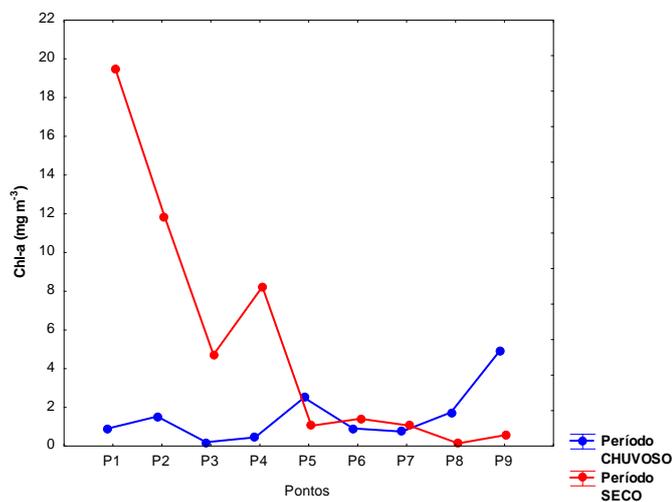
Gráfico 4. Valores da distribuição horizontal da turbidez (m) e MPS período estiagem (mg L⁻¹) nos pontos de coleta.



3.1.5 Clorofila-*a*

As concentrações de clorofila-*a* variaram de 0,09 mg m⁻³ a 19,40 mg m⁻³ sendo o valor mínimo e máximo registrados no período de estiagem (Tabela 2). No período de estiagem apresentou valores elevados na região próxima a saída de água fluvial de menor salinidade, o que é rconfirmado análise de correlação significativa e negativa entre a chl-*a* e a salinidade (Gráfico5).

Gráfico 5. Distribuição espacial e sazonal nos pontos de coleta da clorofila-*a*.



3.1.6 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

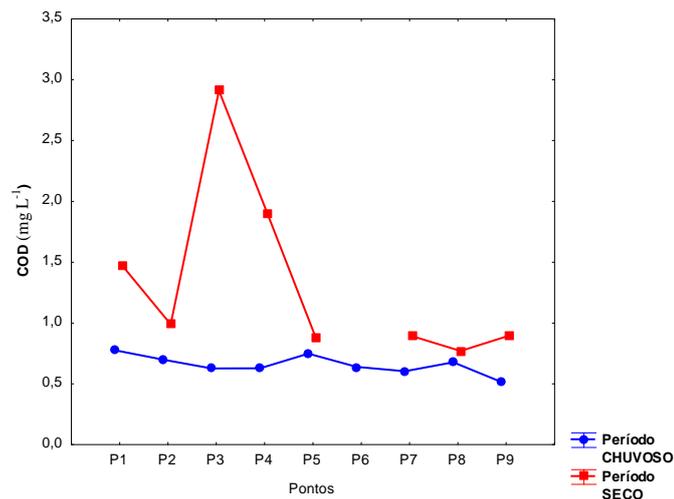
O (COD) apresentou variação de $0,51 \text{ mg L}^{-1}$ a $2,90 \text{ mg L}^{-1}$, e sua distribuição apresentou valores mais elevados no período de estiagem, e nos pontos próximos à barra do porto. Nos pontos mais afastados os valores estiveram inferiores a 1 mg L^{-1} . Os valores mais elevados da concentração de COD foram observados na área de influencia da desembocadura do rio Capibaribe quanto na marinha. Esses valores elevados sugerem à contribuição de matéria orgânica oriunda do estuário. Esses ambientes são mais abundantes e contribuíram para o aporte e a dinâmica do carbono nas áreas costeiras adjacentes.

Foi observado no período chuvoso pontos de adição de COD localizados da região marinha, sendo um fator que pode contribuir para a adição de COD nesta região a própria produção autóctone (Abril et al., 2002).

O COD apresentou uma correlação negativa e significativa com a salinidade, e positiva e significativa com a temperatura (Gráfico 6),(APENDICE E-F). As variáveis hidroquímicas são reguladoras dos processos de ciclagem do carbono realizados pela atividade biológica e, conseqüentemente, do comportamento deste elemento no estuário. A temperatura e a salinidade são os principais agentes que influenciam os processos metabólicos dos organismos autótrofos e heterótrofos, agindo como um fator limitante à reprodução, ao crescimento e à distribuição de organismos (PEREIRA; SOARES-GOMES, 2009).

A distribuição espacial da salinidade com as concentrações de COD foram inversas, possuindo um comportamento conservativo, causado devido à diluição pelas águas marinhas e possivelmente pela floculação induzida pelo aumento da salinidade, como também observado por Cavalcante, (2015) que registrou em estações da pluma do rio Jaguaribe, concentrações de $\text{COD} < 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ no período de estiagem, valores de COD próximos aos encontrados neste trabalho. Como tal fato pode ser atribuído também a transformações químicas sofridas pelo COD, como a mineralização pelas bactérias, a oxidação pela radiação UV e a floculação devido ao aumento da salinidade (ABRIL *et al.*, 2002; BOUILLON *et al.*, 2007; WANG; CHEN; GARDNER, 2004).

Gráfico 6- Distribuição espacial e sazonal nos pontos de coleta do COD.



3.2 Frações Elementares Carbono orgânico particulado (COP), Nitrogênio total (NT) e razão C/N.

3. 2.1. Carbono orgânico particulado (COP)

O COP apresentou medianas de 0,76% a 4,95% sendo essa representação observada no período de estiagem. Na análise de correlação (Apêndice F), foi observado que o COP foi correlacionado positivamente com a chl-a (Gráfico 8 a-b) sugerindo que a origem do carbono particulado observado está correlacionada com a biomassa fitoplanctônica, de origem autóctone, com exceção aos pontos sob influencia da pluma estuarina, onde pode ser atribuído aos aportes antrópicos nesses pontos, alterando a fonte para essa fração. Pedrosa *et al.* (2006) estudando a bacia de Campos não encontraram correlação entre as variáveis, atribuindo a necessidade de estudos complementares, fisiológicos e relacionados a biogeoquímica da matéria orgânica. Os percentuais obtidos de COP neste estudo são considerados relativamente altos na superfície, como concluiu FRANCO (2007), na desembocadura do rio Tejo, encontrando percentuais entre 1,2 e -2%. TRAVASSOS *et al.* (2016), em estudo realizado no Arquipélago de Fernando de Noronha (AFN), uma área oceânica sem influência continental, porém com presença de locais com elevada atividade biológica e descarga de efluentes, apresentaram percentuais médios de 1,70%, trazendo aportes autóctones (atividade fotossintética) e fontes alóctones antrópicos (efluentes orgânicos). Os autores também descrevem valores registrados na área da pluma do rio Jaboatão, com percentual médio de 2,09% e valores próximos aos encontrados no presente trabalho. Em estudo na pluma do rio Capibaribe a autora apresentou mediana de 7,69%, onde foi atribuído também aos elevados índices pluviométricos do período chuvoso, tendo a descarga da pluma

influenciando a região costeira e esse material carregado permanecendo no ambiente em lenta degradação sendo ainda identificado no período de estiagem, aumentando assim os percentuais para o período de estiagem.

Gráfico 7. Distribuição espacial e sazonal nos pontos de coleta do COP.

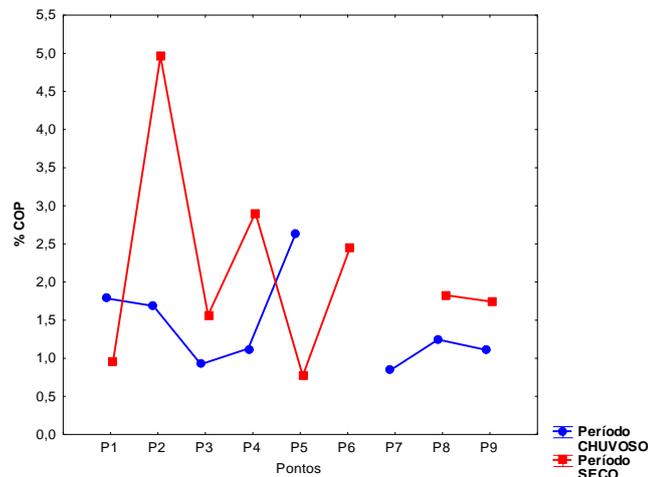
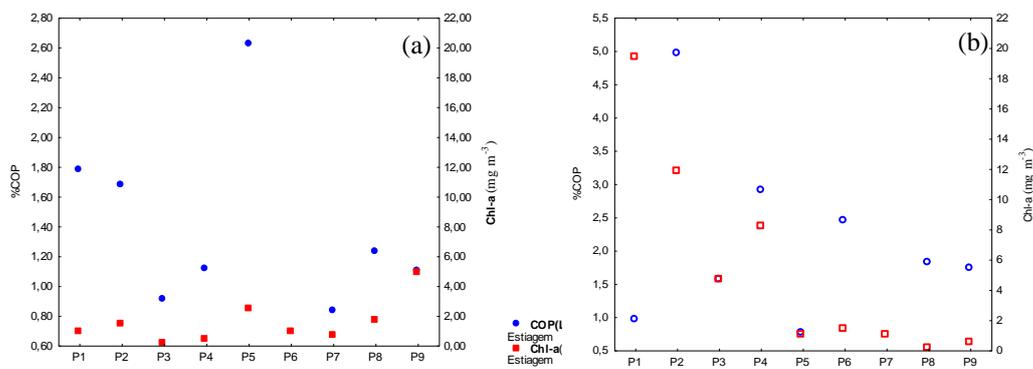


Gráfico 8. Valores da distribuição espacial e sazonal do COP em relação à Chl-a período estiagem (a), período chuvoso (b) nos pontos de coleta.



3. 2.2 Nitrogênio Total

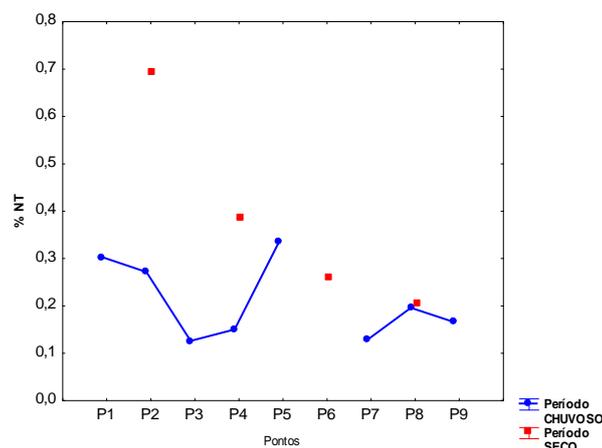
A distribuição do NT não foi registrada de forma semelhante à do COP, devido a algumas lacunas por não ser quantificado em algumas amostras, porém, de maneira geral a sua distribuição apresentou percentuais mais elevados no período de estiagem e menores no período chuvoso (Gráfico 9). As medianas registradas foram de (0,18% e 0,26%) no período chuvoso e de estiagem respectivamente (Tabela 2).

O NT apresentou correlação positiva com o COP, chl-a e OD (APÊNDICE –F). Em estudo prévio em região oceânica, Travassos *et al.* (2016) encontraram média de

(0,20%) no AFN da fração do NT, o que representaria que a região em estudo apresentou baixos teores desta fração. Também foi observada uma distribuição espacial com percentuais elevados próximo a saída de águas fluviais e menores nos pontos mais externos. A correlação positiva do NT com o COP indica que eles se originam da mesma fonte. Distribuição semelhante foi encontrada por Xing (2014) em coletas no estuário e região costeira do rio Yangtzé, porém os dados de %N e Chl-a não correlacionaram positivamente o, atribuindo grandes influencia às entradas terrestres sobre essa distribuição. No nosso trabalho a correlação positiva com a Chl-a atribui à produção primária a principal fonte para o NT como produção autóctone, porém nos pontos P1 e P2, a influencia do aporte fluvial e antrópico alteram essas fontes tornando-se alóctone nessa região da costa. Como estudos por OTSUKA et al. (2014) que sugerem a alta produtividade desta região da pluma estuarina.

Em estudos preliminares na região da pluma do Capibaribe, Travassos *et al.*(2016) registrou percentuais médio de (1,50%) de NT em período de estiagem, é considerado uma média elevada, apesar do fato, deste percentual elevado para esse período ter sido atribuído a aquisição das amostras terem ocorrido no período estiagem, porém esse período foi precedido de elevados índices pluviométrico na região carreando muito material para região costeira.

Gráfico 9. Valores da distribuição espacial e sazonal do NT nos pontos amostrados.



3.2.3 Razão (C/N)

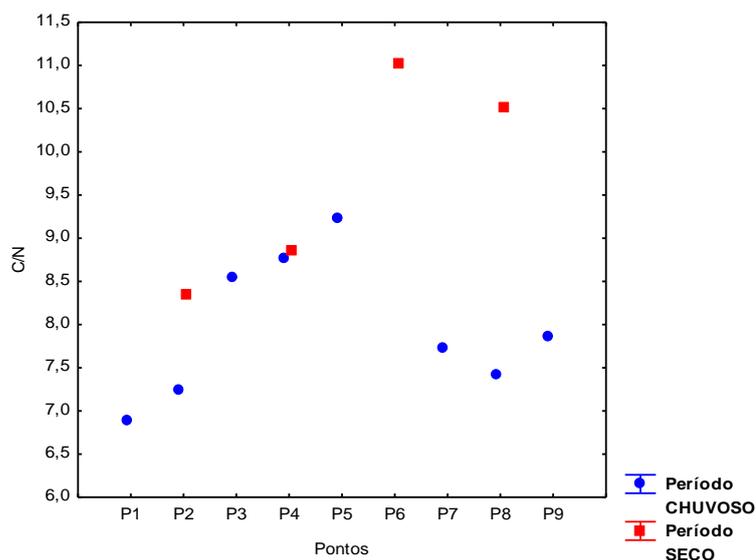
A razão C/N variou entre 6,88 a 9,22 no período chuvoso, e 8,35 a 11,02 no período de estiagem (Tabela 2) (Gráfico 10).

A distribuição sazonal da razão C/N apresentou valores mais elevados no período de estiagem (razões >8,0) e menores no período chuvoso. A distribuição espacial

apresentou razões menores nos pontos próximos a costa de influencia fluvial, registrando no ponto P1 valores no intervalo geralmente atribuído ao fitoplâncton marinho (Quigg et al, 2003) e sugere, portanto, maior contribuição de fontes autóctone para a reserva de matéria orgânica em suspensão nesses pontos próximos a essa influência. Os valores da razão C/N elevada nos pontos mais externos, indicam que a matéria orgânica é predominantemente de produção autóctone.

Na análise de correlação, a razão C/N não foi correlacionada com nenhum outro parâmetro analisado. Travassos *et al.*,(2016) também em observação da razão C/N na pluma do rio Capibaribe, encontraram razões elevadas no período de estiagem com média de 7,77 na pluma do rio Capibaribe, o que corrobora com o presente estudo e determina a forte contribuição autóctone do material particulado. Observando os resultados é possível indicar que a origem da MO para a região da plataforma de PE tem predomínio de algas devido a faixa de variação das razões encontradas, porém é sabido das diversas outras variáveis que influenciam essa determinação.

Gráfico 10. Valores da distribuição espacial e sazonal da razão C/N nos pontos amostrados.



4. Conclusões

A região costeira de Recife em sua porção mais a junto à costa, apresenta influencia fluvial dos rios Capibaribe e Beberibe, pelos elevados valores de produtividade nesta região e baixa salinidade, aumentando os valores das frações de COD e COP e NT, na

região marinha prevalecem condições de oligotrofia sendo essas frações sustentadas pela produção autóctone.

A turbidez presente na área costeira a pluma do Capibaribe, causada pela elevada quantidade de material particulado em suspensão, revelou-se, como não sendo fato limitativo da produtividade primária da zona costeira uma vez que não apresentou correlação com outros parâmetros ligados a produtividade.

Os estudos sobre carbono, desenvolvidos na região costeira de PE, têm fornecido informações integradas dos processos naturais e das alterações antrópicas no aporte de COD e COP para o ambiente. Portanto, torna-se necessária a análise da qualidade da matéria orgânica, para identificar quais são as principais fontes desse material para o estuário nas diferentes estações climáticas. Bem como, para avaliar seu papel na mobilidade e biodisponibilidade no ambiente.

A distribuição espacial estudada mostrou estar sujeita a uma influência direta da descarga estuarina do rio Capibaribe. O fluxo do rio determinou a extensão da pluma do Capibaribe atinge e quando a descarga fluvial altera o ambiente costeiro, e detectada uma frente física bem definida, separando águas menos salinas e quentes de águas mais salinas e frias em nível de nutrientes orgânicos dissolvidos, apresentando a partir do segundo transecto valores praticamente constantes de salinidade e nutrientes, COD e COP como característicos de águas oligotróficas. Foi observada a extensão que a pluma estuarina

5. Agradecimentos

Este estudo foi realizado graças ao apoio financeiro ao CARECOS. Edital FACEPE/FAPESP (APQ-0074-1-08/11). E agradecemos a colaboração e parceria desde a aquisição ao fornecimento dos dados, ao Labnut /IOUSP, em nome da professora Elisabeth Santis Braga e equipe.

6. Referências

ABRIL, G., NOGUEIRA, M., ETCHEBER, H., CABECADAS, G., LEMAIRE, E., BROGUEIRA, M.J., Behaviour of organic carbon in nine contrasting European estuaries. *Estuarine, Coastal, and Shelf Science* 54, 241–262. 2002.

AUFDENKAMPE, A.K., MAYORGA, E., HEDGES, J.I., LLERENA, C., QUAY, P.D., GUDEMAN, J., KRUSCHE, A.V., RICHEY, J.E.,. Organic matter in the

Peruvian headwaters of the Amazon: compositional evolution from the Andes to the lowland Amazon mainstem. *Organic Geochemistry* 38, 337–364. 2007

ANDREWS, J.E., GREENAWAY, A.M., DENNIS, P.F. Combined carbon isotope and C/N ratios as indicators of source and fate of organic matter in a poorly flushed, tropical estuary: Hunts Bay, Kingston Harbour, Jamaica. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 46, 743–756. 1998.

ANJOS, D.L.; PASSAVANTE, J.Z.O.; SILVA-CUNHA, M.G.G.& HONORATO da SILVA, M. Biomassa fitoplanctônica correlacionada aos fatores hidrológicos no estuário do rio Capibaribe (Recife, Pernambuco, Brasil) *Tropical Oceanography* .v40, n1, p167-168, 2012.

AQUASIS, Associação dos ecossistemas aquáticos. Zoneamento ecológico da zona costeira do Estado do Ceará, 2003.

ARAÚJO, T. C. M.; SEOANE, J. C. S.; COUTINHO, P. N. Geomorfologia da Plataforma continental de Pernambuco. In: Leça E. E., Neumann Leitão, S. e Costa M.F. (Eds.) *Oceanografia – Um cenário tropical*, Recife, Ed. Bagaço, 39-57 p. 2004.

ARAÚJO, T. C. M.; SOUZA, S.T.S.; CHAGAS, A.C.O.; BARBOSA, S.C.T.& COSTA, M.F. Análise da ocupação urbana das praias de Pernambuco, Brasil. *Revista da Gestão Costeira Integrada*. V.7, nn2, p,97-104, 2007.

BASTOS, A.T.C. Estudo do ciclo biogeoquímico do silício em diferentes sistemas marinhos como ferramenta para identificação de alterações ambientais de origem natural e/ou antrópica. Dissertação de Mestre em Ciências, Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 98 p. 2014.

BAUMGARTEN, M.G.Z., Rocha, J.M.B.; NIENCHESKI, L.F.H. *Manual de Análises em Oceanografia Química*. Rio Grande, Ed. FURG. 132p 1996.

BEZERRA, C. S. Clima de Ondas e Correntes no Litoral de Boa Viagem (Recife – PERNAMBUCO): Aplicação do Sistema de Radar Náutico de Clima de Ondas e Correntes no Litoral de Boa Viagem (Recife – Pe): Aplicação do Sistema de Radar Náutico de Banda-X. 2013. UFPE, 2013.

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

BORGES, G.C.P.; SILVA-CUNHA, M.G.G.; SANTIAGO, M.F. & LIMA, J.C. Comunidade fitoplanctônica e variáveis ambientais em área portuária, nordeste do Brasil. *Tropical Oceanography*. V.40, n.2, p309-318. 2012.

BOUILLON, S. et al. A new automated setup for stable isotope analysis of dissolved organic carbon. *Limnology and oceanography : methods*, v. 4, n. 1994, p. 216-226, 2006.

BRAGA, E.S., BONETTI, C.V.D.H., BURONE, L. E BONETTI-FILHO, J., Eutrophication and bacterial pollution caused by industrial and domestic wastes at the

Baixada Santista estuarine system – Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 40(2), 165-173. 2000.

CAMPOS, J. N. B.; MORAIS, J. O.; MARTINS, E. S. P. R.; PINHEIRO, L. S. (Org.) Avaliação do uso potencial de áreas estuarinas a partir da identificação e caracterização do comportamento de variáveis hidro-climáticas, oceanográficas e ambientais – estudos de caso: rio Pirangi – CE. Relatório final. Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza:FUNCEME, 219 p. 2007.

COTANO, U.; VILLATE, V.. Anthropogenic influence on the organic fraction of sediments in two contrasting estuaries: A biochemical approach. *Marine Pollution Bulletin*, 52: 404-414, 2006

CROSSLAND, C. J. et al. The Coastal Zone – a Domain of Global Interactions. In: *Coastal Fluxes in the Anthropocene*. Berlin: Springer, p. 1-37. , 2005.

DEGENS, E.T. AND ITTEKKOT, V., Particulate organic carbon and overview. In: Degens et al. (eds), *Transport of Carbon and Minerals in Major World Rivers*. Pt. 3, *Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderbd.*(in press). 1985.

ESCHRIQUE, S. A. Hidrogeoquímica do fósforo no estuário do Jaguaribe (CE). 2007.100p. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, 2007.

ESCHRIQUE, S. A. Estudo do balanço biogeoquímico dos nutrientes dissolvidos principais como indicador da influência antrópica em sistemas estuarinos do nordeste e sudeste do Brasil. 2011. 231p. Tese (Doutorado em Ciências, área de Oceanografia Química e Geológica) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 2011.

EVANGELIOU N, FLOROU H. Spatial distribution and mobility of organic carbon (POC and DOC) in a coastal Mediterranean environment (Saronikos Gulf, Greece) during 2007-2009 period. *Environ Sci Pollut Res Int*. doi: 10.1007/s11356-013-1589-x. 2013.

FEITOSA, F.A.N.; NASCIMENTO, F.C.R., E COSTA, K.M.P., Distribuição espacial e temporal da biomassa fitoplanctônica relacionada com parâmetros hidrológicos na Bacia do Pina (Recife-PE). *Trabalhos Oceanográficos Universidade Federal de Pernambuco*, 27(2), 1-13. 1999.

FINDLAY, Stuart E. G.; SINSABAUGH, Robert L. *Aquatic Ecosystems*. San Diego: Academic Press, p. 512. 2003.

FINEP/UFPE. Monitoramento ambiental integrado (MAI-PE). . Recife, PE: [s.n.], 2009.

FRANCO, V. PRODUTIVIDADE PRIMÁRIA DA ZONA COSTEIRA ADJACENTE AOS ESTUÁRIOS DO TEJO E SADO. Dissertação de Mestrado em Biologia e Gestão de recursos marinhos da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. 2007.

GRASSHOF, K.; EHRHARDT, M. & KREMLING, K. (1983). *Methods of seawater analysis*. 2 ed. Verlag Chemie, New York, 1983.

GUENTHER, M.; PARANHOS, R.; REZENDE, C. E.; GONZALEZ-RODRIGUES, E.; VALENTIN, J. L. Dynamics of bacterial carbon metabolism at the entrance of a tropical eutrophic bay influenced by tidal oscillation. *Aquat. Microb. Ecol.*, v. 50, p. 123-133, 2008.

HANSELL, D.A. CALSON, C.A. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press, 774pp. 2002.

HOUNSOU-GBO, G. A. et al. Tropical Atlantic Contributions to Strong Rainfall Variability Along the Northeast Brazilian Coast. *Advances in Meteorology*, v. 2015.

HUNG, J.-J.; HUANG, M.-H. Seasonal variations of organic-carbon and nutrient transport through a tropical estuary (Tsengwen) in southwestern Taiwan. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 27, n. 1, p. 75-95, fev. 2005.

KALAS, F.A. et al. Molecular and isotopic characterization of the particulate organic matter from an eutrophic coastal bay in SE Brazil. *Continental Shelf Research* 29 2293–2302. 2009.

KEMPF, M.; MABESSONE, M. J.; TINOCO, I. M. Estudo da plataforma continental na área do Recife (Brasil). *Trabalhos Oceanográficos da Universidade Federal de Pernambuco, Recife*, 1:125–148. 1967.

KENNISH, M.J. *Practical handbook of estuarine and marine pollution*. CRC Press, 524 p. 1997.

MACÊDO, S.J. & COSTA, K.M.P. Estudos ecológicos da região de Itamaracá, PE-Brasil. *Ciencia & Cultura, São Paulo* 30 (7):346-368p. 1978.

MACKENZIE, J. A. Carbon isotopes and productivity in the lacustre and marine environment. New York: John Wiley and Sons. 99-118 pp. 1985.

MANSO, V. V.; VALENÇA, L. M.; COUTINHO, P. N, GUERRA, N. S. Sedimentologia da plataforma continental. In: LEÇA, E.; Leitão, S. N. Costa, M. F. *Oceanografia um cenário tropical*. Universidade Federal de Pernambuco – Departamento de Oceanografia. Recife, 59 – 86p. 2004.

MANSO, V. DO A. V. et al. Pernambuco. In: DIETER MUEHE (Org.). *Erosão e progradação do litoral brasileiro*. 2. ed. Brasília, DF: Ministério do Meio Ambiente - MMA. p. 179–196 , 2006.

MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Estuarine Marine Geology*, vol.114, pp. 289-302. 1994.

MILLERO, F. J. *Chemical oceanography*. 3. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 469 p. 2006.

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

NORIEGA, C.E.D., SANTIAGO, M.F., FAÇANHA, P., SILVA-CUNHA, M.G.G., SILVA, R.A., FLORES MONTES, M., ARAÚJO, M., COSTA, K.M.P., ESKINAZI-LEÇA, E. E NEUMANN-LEITÃO, S. The instantaneous transport of inorganic and organic material in a highly polluted tropical estuary. *Marine and Freshwater Research*, 64(6) 562-572. 2013.

NYBAKKEN, J. W. *Marine Biology – An ecological approach*. 5th ed. San Francisco. Benjamin Cummings. 516p. 2001.

OTSUKA, A. Y. Influência da descarga fluvial na dinâmica da biomassa fitoplanctônica na zona costeira (Pernambuco - Brasil). Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Oceanografia de 68f. 2014.

PARSONS, T. R. and STRICKLAND, J. D. H. Discussion of spectrophotometric determination of marine-plant pigments, with revised equations for ascer. 1963.

PEDROSA, P., Hidroquímica de massas d'água oceânicas em regiões da margem continental brasileira, bacia de campos, estado do Rio de Janeiro, Brasil. *Geochem. Brasil.*, 20(1)104-122, 2006.

PEREIRA-FILHO, J.; SPILLERE, L.C.; SCHETTINI, C.A.F. Dinâmica De Nutrientes Na Região Portuária Do Estuário Do Rio Itajaí-Açu, SC. *Atlântica*, Rio Grande, v.25, n.1, p 11-20, 2003. et al., 2001.

PEREIRA, R. C.; SOARES-GOMES, A.. *Biologia Marinha*. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda. 632p. 2009.

QUIGG, A., FINKEL, Z.V., IRWIN, A.J., ROSENTHAL, Y., HO, T.Y., REINFELD, J.R., SCHOFIELD, O., MOREL, F.M.M., FALKOWSKI, P.G., The evolutionary inheritance of Elemental stoichiometry in marine phytoplankton. *Nature* 425, 291–294. 2003.

RIBEIRO, A.R.L. Distribuição de carbono e nitrogênio orgânicos particulados em duas enseadas do estuário de Lagos dos Patos-RS. Dissertação de Mestrado, RioGrande, 2006.

ROLLNIC M, MEDEIROS C ; FREITAS I. Coastal circulation along the southern metropolitan region of Recife, Northeastern Brazil. *Journal of Coastal Research*, SI 64 (Proceedings of the 11th International Coastal Symposium, Szczecin, Poland, pp. 135-138. 2011.

ROLLNIC, M. Dinâmica das ondas e circulação no litoral da região metropolitana do Recife: implicações para o transporte de sedimentos e estabilidade da costa. 2008. 124 f. Universidade Federal de Pernambuco, 2008.

SANTIAGO, M. F.; SILVA-CUNHA, M. G. G.; NEUMANN-LEITÃO, S.; COSTA, K. M. P.; BORGES, G. C. P.; PORTO NETO, F. F.; NUNES, F. S. Phytoplankton dynamics in a highly eutrophic estuary in tropical Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, São Paulo, v. 58, n. 3, p. 189-205, 2010.

SOUZA, W. L. da S.. Produção de Sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Capibaribe para Zona Costeira da Região Metropolitana do Recife. Recife: Universidade Federal Rural de Pernambuco. 124 p. Dissertação Mestrado. 2011.

STRICKLAND, J. D. H. E PARSONS, T. R. A practical handbook of seawaters analysis. *Bulletin Fisheries Research Board of Canada*, Ottawa, 167, 207-211. 1972.

SUGIMURA, Y., AND Y. SUZUKI. A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. *Marine Chemistry* 24:105–131. 1988.

TRAVASSOS, R. K. ; FLORES MONTES, M. J. ; COSTA, B. V. M. ; SILVA Jr., J.M. . The Influence of Urban Effluents on Elemental C:N ratio in a Tropical Coastal Area of Northeastern Brazil.. *Journal of Coastal Research*, 2016.

UNESCO, Determination of photosynthetic pigments in sea waters. Report of SCOR/UNESCO working group 17 with meet from 4 to 6 June 1964. Paris, (Monographs on Oceanology Methodology). 66 p. 1966.

VIEIRA, L.B.; LACERDA, L. D.; DIAS, F. J. S. Dinâmica semidiurna da salinidade e do material particulado em suspensão no estuário do rio Jaguaribe (CE). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA, 5, 2012, Rio de Janeiro. Anais do Congresso Brasileiro de Oceanografia. Rio de Janeiro: Centro de Convenções Sul América. CD-ROM. 2012

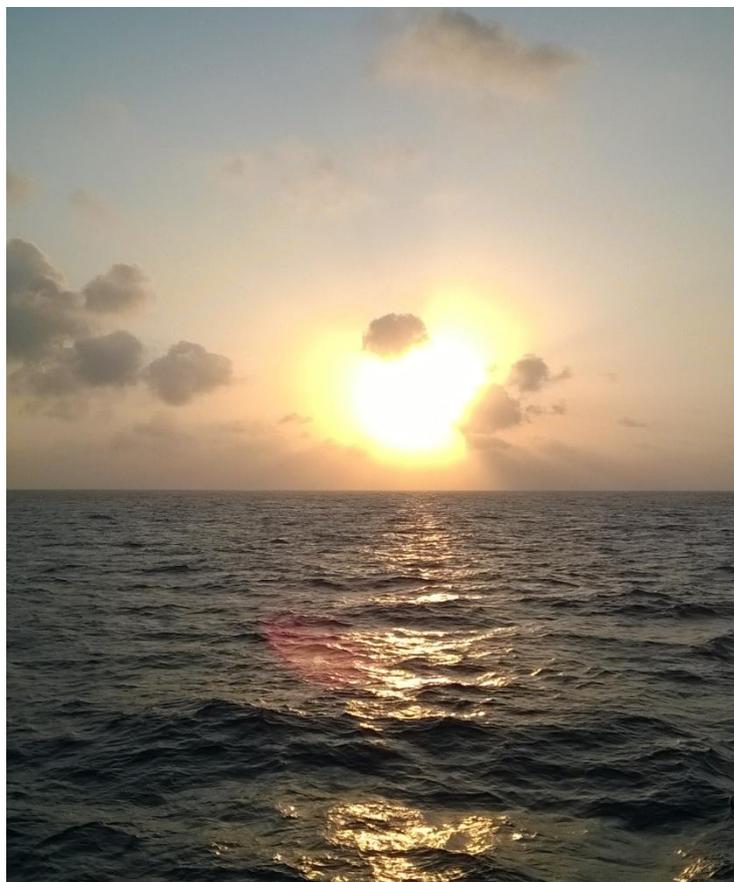
WANG, X.-C.; CHEN, R. F.; GARDNER, G. B. Sources and transport of dissolved and particulate organic carbon in the Mississippi River estuary and adjacent coastal waters of the northern Gulf of Mexico. *Marine Chemistry*, v. 89, n. 1-4, p. 241-256, out. 2004.

XING JW , XIAN WW , SHENG XZ ., Distribuição e fonte de carbono orgânico particulado e nitrogênio particulado na Yangtze estuário do rio no verão de 2012. *Huan Jing Ke Xue* ; 35 (7): 2520-7. 2014.

ZIMMERMANN, C. F., KEEFE, C.W.& BASCHE, J. Determination of carbon and nitrogen in sediments and particulates of estuarine/coastal waters using elemental analysis. U.S. Environmental Protection Agency, Method 440.0, p.9. 1997.

Capítulo 5

Considerações Finais



Fonte: o autor

1. Conclusão Geral

Os resultados revelam que as distribuições dos elementos % C, % N, e a relação C/N são altamente influenciados pelas condições climáticas, tanto na região estuarina como também na região costeira, e também a elevada carga de matéria orgânica e inorgânica durante a estação chuvosa.

A variação em fontes POC e TN e a indicação da influência da clorofila nesta relação mostram que o material orgânico é alóctone e de origem continental e que a alta produção primária dentro do estuário é o resultado de processos de eutrofização e blooms de fitoplâncton que ocorrem em ambientes com elevadas cargas de nutrientes, formando uma fonte de partículas e material orgânico dissolvido que é posteriormente decomposto.

Os valores de C e N obtidos indicam que há relações de causa e efeito presentes na área costeira de transporte Pernambuco. A de matéria orgânica alóctone pode induzir a produção autóctone e causar variações nos níveis MO e razão C / N.

Dessa forma é possível admitir que fatores tais como as diferentes fontes de biomassa e a característica da matéria orgânica, afetaram os teores da razão C/N.

A verificação realizada permitiu conhecer e compreender determinados processos biogeoquímicos que ocorrem na zona costeira, assim como avaliar os fatores que estariam influenciando, e estabelecer relações entre parâmetros abióticos e bióticos para pesquisas futuras.

As condições ambientais nos sistemas estudados mostram a influencia do regime climático local e regional, além das variações sazonais registradas, muitas vezes a influencia antrópica excedem as características climáticas, modificando o meio, permitindo aportes excessivos de matéria orgânica e alterando as assinaturas correspondentes a esses ambientes.

As plumas estuarinas investigadas no presente estudo se comportou como exportador de MO em ambos os estuários. A amplitude da exportação do carbono orgânico foi dependente da sazonalidade, que nesse caso foi no período chuvoso, com maior quantidade de aporte fluvial.

De uma forma geral, os resultados sugerem que a MO exportada pelos estuários é fortemente influenciada pelos elevados estados de eutrofização, com acentuada produção autóctone dos ambientes estuarinos estudados. E apenas nas amostras

localizadas no estuário inferior para ambos os rios, com os valores empobrecidos de $\delta^{13}\text{C}$ indicam maior presença de material de origem continental.

Pretende-se que a informação resultante deste estudo possa contribuir para delinear programas de monitorização e tomada de medidas de controle da qualidade da água do ecossistema, numa perspectiva de manutenção e preservação das suas características ecológicas.

2. O futuro da pesquisa

Esta tese fornece novas informações sobre as fontes da matéria orgânica no compartimento coluna d'água em ambientes que sofrem ação de degradação constantemente, através do não tratamento dos efluentes liberados em suas águas como inúmeros outros agentes atuantes para essa degradação constante. Mas como acontecem com trabalhos muitos iniciais, lacunas de conhecimento ainda permanecem e novas perguntas surgiram.

Com base no que foi apresentado, algumas pesquisas são sugeridas.

A complementação com alguns parâmetros na coluna d'água evita que uma compreensão clara da situação do ambientes, que ajudaria na interpretação das principais fontes de matéria orgânica para ambientes com tantos agentes perturbadores.

A falta de dados desse tipo de análise, com a identificação pelo material particulado em suspensão dificulta em nível de comparação. Sugerindo então um banco de dados, mas não só para o material em suspensão, como também no sedimento especialmente os mais históricos, poderiam ser integrados para uma análise mais robusta.

APÊNDICES

APÊNDICE A - PROCEDIMENTOS DE IMPLEMENTAÇÃO DE ANÁLISE ELEMENTAR NO LABORATÓRIO DE OCEANOGRAFIA QUÍMICA - UFPE

Este documento descreve os procedimentos que foram utilizados na implementação para análises no Analisador Elementar.

1. Introdução

As análises em (EA) tem sido aplicada em diferentes ramos da ciência, por exemplo: Para misturas orgânicas sintéticas; Para rejeitos industriais, lixo, biomassa; Para produtos petroquímicos, óleo cru, diesel, gasolina; Para solos, plantas, sedimentos, rochas. Durante as últimas décadas, as técnicas desenvolvidas para determinar o conteúdo de carbono e nitrogênio elementares em sistemas aquáticos vêm sendo adaptadas e melhoradas, a fim, de evitar alterações nas características originais das amostras, uma vez que muitos estudos oceanográficos requerem precisão nos dados.

Para essa análise, nos anos 70 e 80 separava-se o carbono orgânico e inorgânico constituintes de materiais particulados por duas técnicas distintas: determinação do carbono orgânico pela diferença entre carbono total e carbono inorgânico após a combustão das amostras; análise do carbono orgânico após a remoção do carbono inorgânico pelo processo de descarbonatação, que consistia na adição direta de ácidos inorgânicos às amostras, convertendo os carbonatos em dióxido de carbono (RIBEIRO, 2007).

Quanto à quantificação de carbono e nitrogênio elementares, em meados dos anos 70 as medidas eram realizadas aplicando métodos analíticos clássicos distintos. Estimava-se a concentração de carbono orgânico pela oxidação úmida com dicromato de potássio (Pierre Lê Corre, *apud* Persich *et al.*, 1996) e a concentração de nitrogênio orgânico aplicando-se o processo de Kjeldahl (Müller, 1977), porém o uso desses métodos clássicos tornava-se complicado em função das dificuldades em obter massas suficientes de amostras.

Com o surgimento das técnicas instrumentais desenvolveram-se equipamentos que permitiam a análise simultânea de carbono e nitrogênio elementares. As primeiras determinações instrumentais de carbono e nitrogênio relatadas na literatura ocorreram por meio do uso de equipamentos manuais, inicialmente Hewlett-Packard e Perkin-Elmer (Karl, 1991). Hoje em dia são disponíveis instrumentos totalmente automatizados

que se baseiam na técnica de cromatografia gasosa, permitindo a quantificação de baixas concentrações de elementos particulados.

Em oceanografia como nas outras áreas, estas análises da composição elementar é o conteúdo em porcentagem de massa de carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O), nitrogênio (N) A fórmula mínima de um composto pode ser obtida a partir da quantidade de cada elemento presente em um composto orgânico. Para a análise implementada de nitrogênio, por exemplo, os produtos são arrastados com um jato de hélio através de um forno a uma temperatura determinada, no qual cobre aquecido reduz os óxidos de nitrogênio ao elemento que é então separado e pesado.

A tecnologia associada à análise CHN é a combustão, dessa forma a amostra é totalmente queimada e em seguida os produtos da sua combustão são analisados. O princípio de funcionamento do analisador elementar compreende 4 etapas principais: combustão, homogeneização dos gases, separação e detecção. O amostrador introduz a amostra no Reator sob fluxo contínuo de He. O O_2 é injetado no Reator pela Combustão. As espécies de gás produzidos são separadas em forno isotérmico. Os picos são detectados por TCD (detector de condutividade térmica) usando Hélio como gás de referência, e integrados no Software Callidus. O fluxo de He continua através do AutoSampler para purgá-lo.

A combustão é a etapa mais crítica ao sucesso do processo e afeta a exatidão e a precisão do resultado final. Nos modos CHN e CHNS, os filtros contendo o material em suspensão são encapsulados em discos de estanho e inseridos manualmente em um auto-amostrador integrado que as introduz, sequencialmente, no sistema.

2. PROCEDIMENTOS

As análises no Analisador Elementar.

O Analisador Elementar (EA) tem capacidade para analisar 39 amostras por lote de análise e deve ser condicionado para garantir a precisão das análises. As análises de condicionamento objetivam remover o excesso de ar atmosférico e umidade que entrou no sistema. O lote análise é composto pelos brancos, padrão de referência e pelas amostras. Os métodos de análise foram definidos para o padrão Acetanilida e o tipo de amostra (em material em suspensão) a ser analisado.

Basicamente, as análises no EA ocorrem segundo o esquema apresentado na Figura 1. No EA (**1A**), as amostras que serão submetidas a análises são acondicionadas no amostrador do equipamento (**2.1**). Estas amostras são queimadas a temperatura de 980

°C (2.2) e os gases resultantes (NO_x , CO_2 , H_2O , entre outros) são conduzidos pelo EA a partir de um fluxo constante de hélio. Após a combustão, as moléculas NO_x são reduzidas a N_2 (2.2) e a umidade é retida numa armadilha preenchida com perclorato de magnésio (2.3). Após passar no reator do EA, o N_2 (primeiro) e o CO_2 (segundo) que são essenciais para a geração dos sinais das amostras que por fim, esta resposta será registrada em computador e representada em planilhas e gráficos (3).

Para que melhor aquisição dos dados é necessário que o EA seja livre de vazamentos. Os vazamentos podem ocorrer em diferentes conexões do sistema e são mais comuns naquelas contidas no EA. Ao longo das primeiras análises no EA vazamentos foram freqüentes e demandaram muito tempo para que fossem identificados e solucionados. As freqüentes quedas de energia também danificaram o reator do EA e geraram vazamentos que prejudicaram as análises.

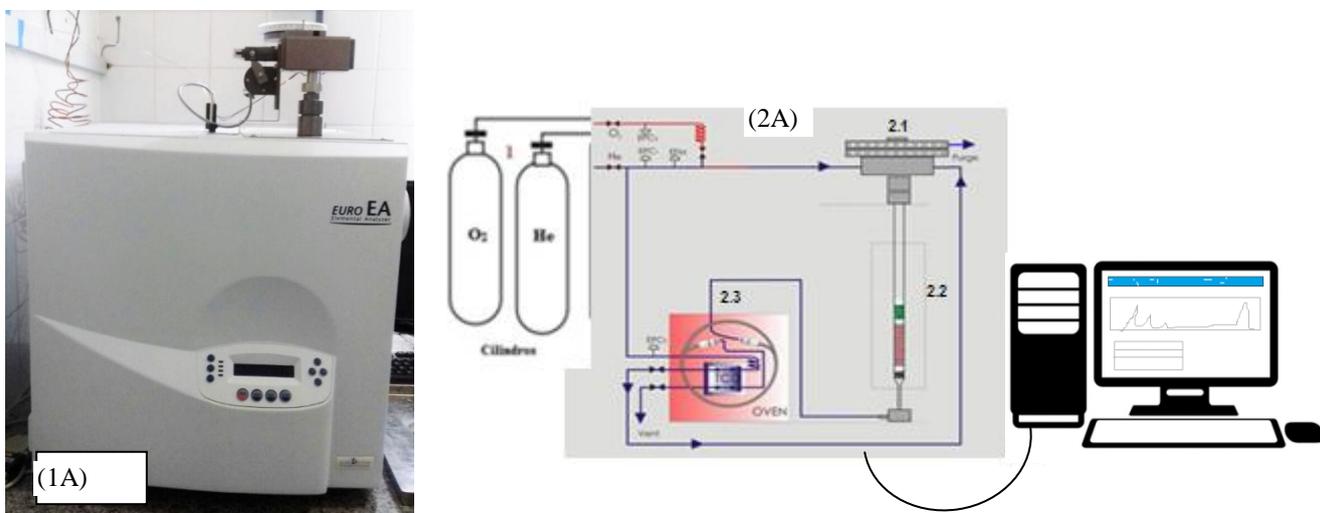


Figura 1 – (1A) Equipamento Analisador Elementar (EA).

(2A) Esquema de funcionamento do Analisador Elementar 2.1. Carrossel para acondicionar 39 amostras; 2.2. Reator para combustão e redução dos gases produzidos; 2.3. Coluna cromatográfica. (3) Computador com software para comando do equipamento e análise dos resultados.

Descrição Do Analisador Elementar

Especificações do Analisador Elementar (EA).

Marca: EuroVector

Modelo: Euro EA3000-Single

Reator: reator cônico para análise de CHN

Coluna cromatográfica: coluna empacotada para análise CHN

Armadilha (10 mL) preenchida com perclorato de magnésio

Temperatura máxima da fornalha: 1100 °C

Temperatura máxima do forno da coluna cromatográfica: 190 °C

Capacidade por lote de análise: 39 amostras

ANÁLISE ELEMENTAR: CARBONO E NITROGÊNIO

Padrão e Materiais

Padrão: Acetanilida

Aproximado percentagens valor C = 71,09; H = 6,71; N= 10,36; O = 11,84

Listagem de materiais utilizados

Papel alumínio

Placas multi-poços

Cápsulas de estanho (diâmetro: 5 mm, altura: 9 mm)

Cápsulas de prata

Pinças com extremidade curvada

Micro-espátulas para destros e canhotos

Pinças com extremidade plana

Condicionamento dos Gases para Amostragem

Os cilindros utilizados nas análises no EA estão localizados na casa de gases ao lado do LOQUIM (Laboratório de Oceanografia Química).

Abre-se das válvulas dos cilindros, primeiro a válvula do cilindro de O₂ e em seguida a válvula do cilindro de He, seguindo as instruções no próprio cilindro.

Após este ajuste, ajuste a pressão no respectivo segundo manômetro de baixa pressão para 4 bar. Este segundo manômetro de baixa pressão encontra-se na sala onde está instalado o equipamento (EA).

É indicado que seja realizada a troca dos cilindros caso a pressão no manômetro do cilindro seja menor que 15 bar, pois o mesmo pode não completar a corrida.

Condicionamento do EA

Antes de ligar o EA, garanta que o reator (dentro do forno) e a armadilha de perclorato de magnésio (dentro do equipamento, fora do forno) estão em boas condições para as análises.

Caso seja necessário trocá-los:

Armadilha de Perclorato de Magnésio: fazer a substituição total do reagente caso o mesmo apresente qualquer alteração na substância que represente principalmente umidade. É possível observar através da armadilha um condensado nas extremidades provocado pela umidade, pode estar resistente para retirar, fazer eliminação em local apropriado e substituir totalmente.

Reator: fazer a substituição do reator através da retirada ou afastamento do amostrador carrossel, (sem cápsulas inseridas) localizado na parte superior do (EA), abrir a porta do equipamento, e com cuidado destravar a parte superior do reator fazendo uma leve pressão para desengatar e ao ser desacoplado do encaixe inferior cobrir o mesmo com papel alumínio para evitar entrada (de cerâmica do forno ou material caso o reator esteja rachado) a fim de evitar acúmulo de sujeira e encaixe correto do próximo reator, podendo até representar vazamento no próximo condicionamento de reator. (Figura 2).

Base na qual se insere o reator e que direciona o fluxo proveniente da combustão da amostra para a coluna cromatográfica.

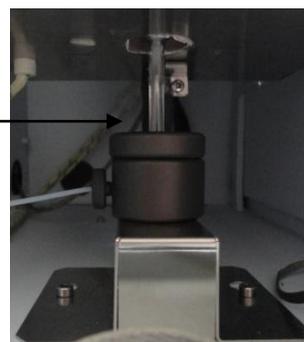


Figura 2. Base do reator

Primeiramente ligue o EA na parte traseira do equipamento. (Um botão)

O Analisador Elementar da **Eurovector** é controlado pelo programa **Callidus** (versão 5.1) já instalado no computador. Este programa permite o condicionamento do equipamento e a aquisição e processamento dos resultados.

Ligue o computador e abra o programa **Callidus**. Na aba de monitoramento do instrumento, clique em **Operator e**, logo após, em **Log In**. Digite na caixa *User Name* a expressão **EVR** e aperte **OK**. Este procedimento habilitará o programa.

Na aba de monitoramento do instrumento, clique em *Instrument* e, logo após, em *Settings*. Clique na aba *Gas off - Leak Test – PM* e em seguida em *Set GAS ON*. Após este comando, os componentes do EA serão pressurizados com He e a pressão interna de He será 11 kPa.

Após pressurizar o EA, clique na aba *Instrument Set*. Na aba Instrument Set será o local destinado para criação de um método de análise nas condições requeridas para a análise, como também é a aba que destina-se a escolha de um método já existente (salvo) para o início das corridas. Para escolher um método previamente salvo clique em *Open* e irá abrir uma aba lateral para escolha do método. No caso de criação de um novo método, salvar as condições desejadas com uma identificação desejada.

Para as análises no EA escolha entre o método:

CHN

| | | |
|--------------------------|--------|-----|
| Carrier | kPa | 102 |
| Purge | ml/min | 80 |
| Oxygen | ml | 15 |
| Δ PO ₂ | kPa | 35 |
| Oxidation time | sec | 6,6 |
| Sample Delay | sec | 5 |
| Run time | sec | 160 |
| Front Furnace | °C | 980 |
| Rear Furnace | °C | 0 |
| GC Oven | °C | 100 |

CHN1

| | | |
|--------------------------|--------|------|
| Carrier | kPa | 120 |
| Purge | ml/min | 80 |
| Oxygen | ml | 15 |
| Δ PO ₂ | kPa | 35 |
| Oxidation time | Sec | 6,6 |
| Sample Delay | Sec | 5 |
| Run time | Sec | 160 |
| Front Furnace | °C | 1020 |
| Rear Furnace | °C | 0 |
| GC Oven | °C | 100 |

Após escolha do método, clique em *Send* para que o EA seja condicionado conforme definido no método. Este condicionamento dura cerca de 2 horas. No condicionamento, a temperatura da fornalha e do forno aumentará e o fluxo de He retirará o excesso de ar atmosférico e umidade que entrou no sistema.

Na aba de monitoramento do instrumento monitore a condição do EA. Durante o condicionamento, esta aba exibirá a condição *Conditioning*. Ao final do período de condicionamento, a condição do equipamento será *Special*. Esta condição indica que todos os parâmetros do método foram alcançados, porém o detector de condutividade térmica (TCD) está desligado.

Após o condicionamento, ligue o TCD na aba Instrument Set. Para ligá-lo, clique em Supply On.

Após ligar o TCD, a condição do EA será *Ready*. Esta condição indica que o EA está pronto para as análises.

Limpeza dos materiais

Sempre manter a bancada de mármore limpa;

Limpe com o lenço de papel a superfície das pinças metálicas. Esta limpeza é necessária para que nenhuma massa residual seja inserida nas cápsulas de estanho. Após limpá-las, ponha-as sobre a folha de papel alumínio.

Limpe a placa multi-poços, a placa metálica e o carrossel do EA borrifando sobre a superfície N_2 comercial, que usamos o que está instalado no OrganoMAR com a supervisão de um responsável do laboratório.

A placa multi-poços também pode ser lavada com água destilada corrente e colocar para secar na estufa a $50^\circ C$ até secagem total (Figura 3).

Após esta limpeza ponha a placa multi-poços sobre o papel alumínio e o carrossel de volta no EA.



Figura 3- Placa multi-poços

Preparação da curva de Calibração

Com as cápsulas de estanho devidamente condicionadas na placa multi-poços para facilitar o procedimento, fazer a pesagem na balança analítica das diferentes massas da acetanilida A partir de. 0,500mg mínimo, 2,000 mg máximo.

Com o uso da pinça, colocar a cápsula vazia na balança analítica até estabilizar o peso da cápsula, tarar a balança analítica após essa estabilizar e colocar com cuidado a acetanilida com a Micro-espátula até atingir o peso.

Após a pesagem, encapsular a cápsula do branco e as cápsulas com os padrões coloque cada uma delas em um poço da placa multi-poços. Atribua a cada uma das cápsulas com o padrão um código identificador (ID AMOSTRA) registrando este código no respectivo lote de análise contido no livro de registros “Análise elementar”.

Preparação do lote de análise

Um lote de análise consiste de trinta e nove amostras, das quais duas equivalem ao (Bypass), duas equivalem brancos do equipamento e ao branco da cápsula, cinco equivalem ao padrão utilizado como referência e trinta e duas equivalem a amostras.

Para cada lote de análise será atribuído um código, para melhor identificação da amostra.

Antes de montar o lote de análise, limpe os materiais a serem utilizados conforme instruções contidas no item Limpeza de Material

Antes de iniciar as corridas.

Prepare as amostras a serem analisadas conforme procedimentos descritos em protocolos e metodologia específicos para preparação das amostras.

Nesse protocolo o procedimento com as amostras foram segundo descrito por Zimmermann et al., 1997 que será descrito a seguir.

Após encapsular as amostras coloque cada uma delas em um poço da placa multi-poços. Atribua a cada uma das amostras um código identificador (ID AMOSTRA).

Coloque as cápsulas com uso da pinça de extremidade curvada uma a uma no carrossel para início da leitura das corridas (Figura 4).

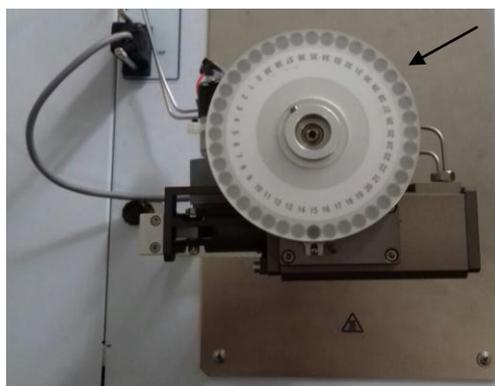


Figura 4- Vista superior do carrossel

Corridas do lote de análise

Antes de iniciar as corridas do lote de análise, certifique-se que os cilindros estão abertos e faça o condicionamento do EA conforme instruções contidas no item Condicionamento do Equipamento.

Após condicionamento do EA, confirmar o método escolhido e a curva de calibração estabelecida, iniciar a corrida.

Processamento dos resultados do lote de análise

Após término das corridas do lote de análise gera um arquivo em Excel (Anexo), onde estão contidos os devidos percentuais dos elementos analisados.

CUIDADOS NECESSÁRIOS

Queda do fornecimento de energia com equipamento em operação

Caso haja interrupção no fornecimento de energia durante as análises no EA pare as corridas clicando no ícone *Stop*, localizado na parte inferior da tela inicial da escolha do método.

Se o fornecimento de energia for restabelecido num período rápido reabra o sistema conforme instrução contida no item Condicionamento do EA e continue com as corridas.

Se a interrupção do fornecimento de energia for muito longa (maior que 1 h) a bateria do nobreak provavelmente descarregará e desligará o EA. Nesta situação, certifique-se primeiramente que o (Método 0) está ativo, no ícone de escolha do método selecione escolha o (Método 0) e aguarde o total resfriamento do reator para então desligar o EA que é em torno de 4 horas ou mais.

Provável local para vazamentos e entrada de ar atmosférico no Analisador Elementar.



Conexões entre o reator e o removedor de cinzas. Nestas conexões existem anéis de borracha (o-rings) que fazem a vedação do sistema e podem representar vazamento se apresentarem sujeira ou não encaixarem corretamente.

| Pos | Sample Name | Type | Weight |
|-----|--------------------|--------|--------|
| 1 | Bypass | Byp | 1.0000 |
| 2 | Bypass | Byp | 1.0000 |
| 3 | Blank equipamento | Blk | 1.0000 |
| 4 | Blank cap vazia | Blk | 1.0000 |
| 5 | Acetanilide-1 | Std | 0.8320 |
| 6 | Acetanilide-2 | Std | 0.5310 |
| 7 | Acetanilide-3 | Std | 0.6270 |
| 8 | Acetanilide-4 | Std | 1.1750 |
| 9 | Acetanilide-5 | Std | 1.4260 |
| 10 | Acetanilide-6 | Std | 1.1980 |
| 11 | Acetanilide-7 | Std | 0.9910 |
| 12 | Blank filtro | Blk | 1.0000 |
| 13 | amostra1 11:30 sup | 22-Sep | 2.6540 |
| 14 | amostra1 11:30 sup | 22-Sep | 2.7430 |
| 15 | amostra1 11:30 fun | 22-Sep | 2.6740 |
| 16 | amostra1 11:30 fun | 22-Sep | 2.4500 |
| 17 | amostra2 14:30 sup | 22-Sep | 2.4780 |

Autorun: Nome do Arquivo
(Sample Table)
Exported: Data do arquivo Operator: EVR

Annotations:

- Bypass (rows 1-2)
- Branco (rows 3-4)
- Padrões (rows 5-11)
- Branco Filtro (limpo) (row 12)
- Corrida de amostras (rows 13-17)

Planilha número 1, gerada a partir das análises realizadas.

DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZADA

Preparação do material e das amostras

As etapas de preparo de amostras, filtração, conservação e decarbonatação seguiram os procedimentos descritos por Zimmermann *et al.* (1997), com algumas modificações.

Preparo dos filtros

Os filtros de microfibras (Whatman tipo GF/F, 0,70 µm de poro; 47 mm de diâmetro) foram lavados com água destilada, sendo manuseados com uma pinça fina de pontas arredondadas. Na sequência foram transferidos individualmente para cadinhos de porcelana onde foram secos em estufa a 60 °C por 30 minutos, calcinados em forno de mufla à aproximadamente 475° C, por 1 hora e 30 minutos e resfriados em dessecador por duas horas. Por último foram acondicionados em embalagens originais.

O manuseamento e conservação das amostras após a coleta e antes da sua análise são variáveis muito importantes para a obtenção de resultados confiáveis. Qualquer contaminação ou perda de amostra que ocorra, por menor que seja, poderá ter consequências irremediáveis, pois estamos a trabalhar com teores elementares muito baixos. (Dias e Lima, 2004)

Filtração das amostras de água para análise do MS

Neste estudo utilizou-se o filtro de 25 mm de diâmetro e filtrou-se um volume dependendo da área em estudo, para região estuarina, foi filtrado 200-300 ml de amostras pelo fato desta apresentar elevada concentração de materiais particulados, água costeira 500 ml e oceânica 2L.

Homogenizou-se as amostras e transferiram-se até quando obteve-se completa saturação do filtro nas amostras estuarinas. Após, deixou-se o vácuo ligado por 30 segundos para secagem dos filtros com ar, visto que a lavagem com água não é recomendada, devido ao fato de provocar perdas de COP e NOP (Karl, 1991). Os filtros foram colocados individualmente em papel alumínio identificados, dobrados em duas partes com auxílio de uma pinça, sendo fechados em formato de meia lua e então, congelados a – 20 °C.

Descarbonatação das amostras

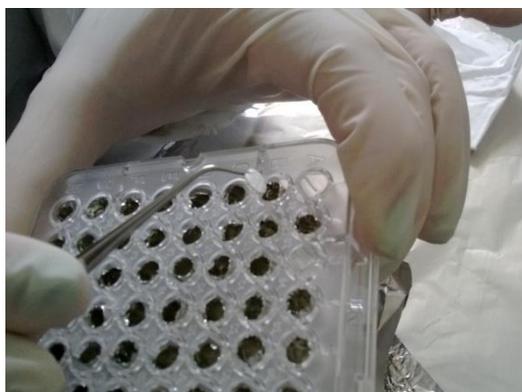
Após a secagem das amostras de material em suspensão, estas foram submetidas à descarbonatação com vapor de HCl concentrado, a fim de retirar eventualmente o carbono inorgânico que se encontra na forma de carbonatos.

Dentro de uma capela, foram adicionados 250 mL de HCl concentrado a um recipiente de vidro que foi colocado no interior de um dessecador. Sobre o recipiente colocou-se a placa de porcelana, dispondo as amostras em sua superfície e em seguida fechou-se o mantendo um acondicionamento sob vácuo, em dessecador (garante a preservação completa da amostra).

As amostras permaneceram em contato com o vapor do ácido por 24 horas, no escuro. Em seguida foram secas em estufa a 60 °C por mais 24 horas e resfriada em outro dessecador, por duas horas. (Figura 3).

Preparo das amostras para leitura

Foram retiradas duas alíquotas do filtro de 2cm cada, com amostrador previamente limpo e realizou-se a pesagem das alíquotas. Isso devido o tamanho da cápsula não condicionar o filtro inteiro. Cada uma das alíquotas secas foram pesadas em cápsulas de estanho (EuroVector, 5x9mm) próprias para análise



elementar, com auxílio de uma pinça, a cápsula foi dobrada a extremidade superior e enrolada com o apoio de duas pinças para atingir até seu menor tamanho. Dobrou-se a cápsula na forma de um quadrado. Foi retirada réplicas das amostras que correspondiam o início da corrida e as que correspondiam o término da corrida, a fim de monitorar a eficiência do reator e padrão da análise.

Precisão dos métodos CHN

Embora se tenham os valores fornecidos pelo manual, realizaram-se os cálculos da porcentagem de recuperação do carbono no material de referência e os controles analíticos e instrumentais, pelo uso do padrão fornecido, (Acetanilida), para análises no modo de operação CHN. A precisão por meio do cálculo do desvio médio relativo (DMR), utilizando os referido padrão realizada através das leituras de 2 réplicas do material de referência.

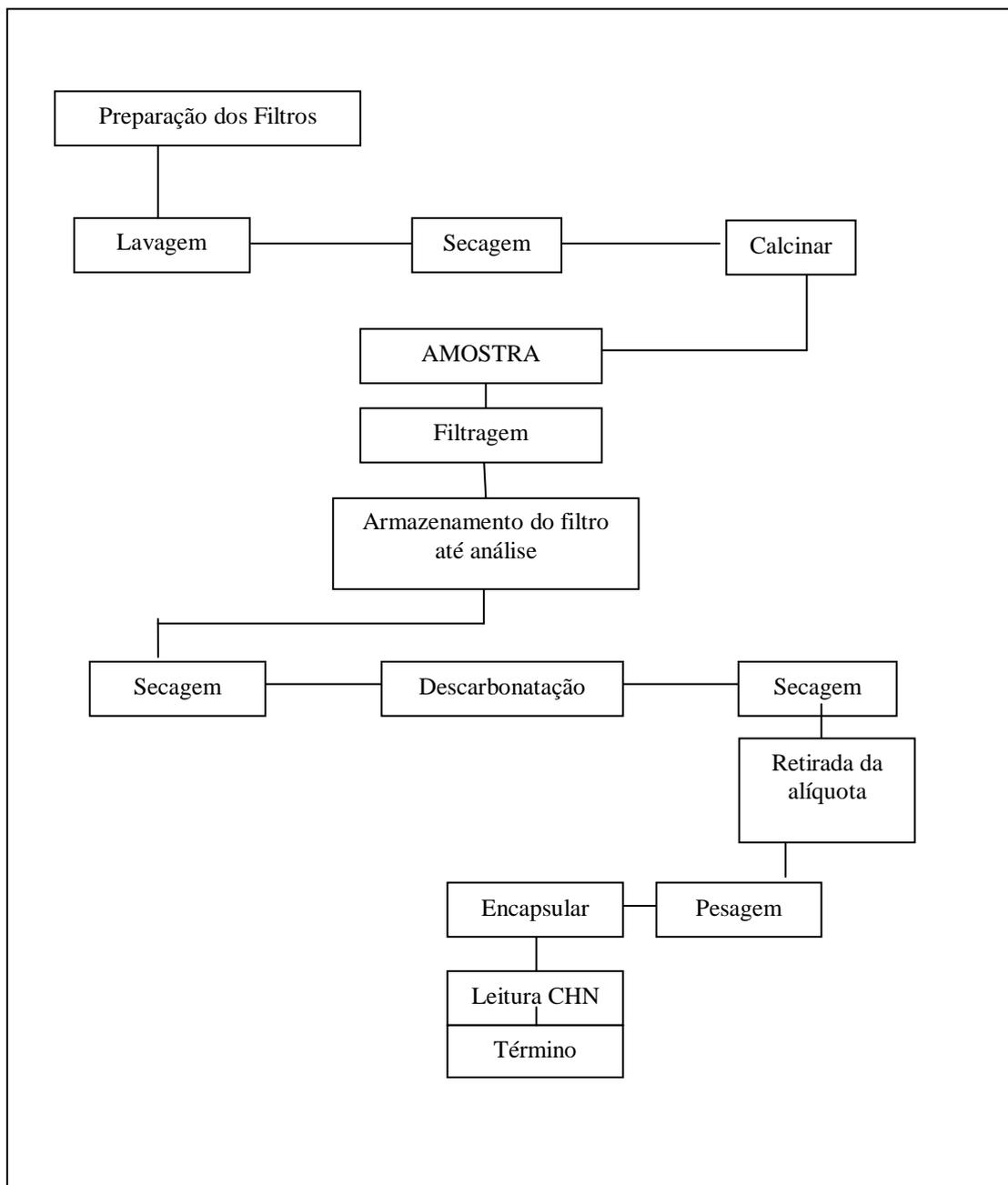


Figura 1. Representação esquemática da metodologia proposta.

Referências

DIAS, J.C.; LIMA, W.N. (2004). Comparação de métodos para a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. Revista científica da UFPA, Vol. 4, 16p.

RIBEIRO, A.R.L.. (2007) distribuição de carbono e nitrogênio orgânicos particulados em duas enseadas do estuário da Lagoa dos Patos – RS , Dissertação de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica da Universidade Federal do Rio Grande, FURG.

PERSICH, G.R., ODEBRECHT, C. & ABREU, P.C. (1996). Eutrofização e Fitoplâncton: Comparação entre duas enseadas rasas no estuário da Lagoa dos Patos. Revista Atlântica, v.18, p. 27-41.

MÜLLER, P.J. (1977). C/N ratios in Pacific deep-sea sediments: Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.41, p.765-776.

KARL, D.M. (1991). Major bioelements workshop report. In: HURD, D.C. & SPENCER, D.W.(Ed.). Marine Particles: Analysis and Characterization. Geophysical Monograph 63, American Geophysical Union, p.57-63.

ZIMMERMANN, C. F., KEEFE, C.W.& BASCHE, J. (1997). Determination of carbon and nitrogen in sediments and particulates of estuarine/coastal waters using elemental analysis. U.S. Environmental Protection Agency, Method 440.0, p.9.

Literatura Relevante

Moura, J.A.S.; Yogui, G.T. 2013. Substituição de cilindros de gases especiais. Procedimento Operacional Padrão OrganoMAR-2013-01, Revisão nº 1. Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos, Departamento de Oceanografia, Universidade Federal de Pernambuco, 10 p.

Miranda, D.A.; Costa, B.V.M.; Yogui, G.T. 2012. Procedimentos para utilização, calibração e verificação de desempenho da balança analítica. Procedimento Operacional Padrão OrganoMAR-2012-01, Revisão nº 1. Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos, Departamento de Oceanografia, Universidade Federal de Pernambuco, 8 p.

APÊNDICE B – Variação dos parâmetros hidrológicos, biológicos, razão C/N e fração isotópica do $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ entre os pontos de coleta na região estuarina do rio Jaboatão durante o período chuvoso e de estiagem no ano de 2010 e 2011.

| Período | Amostra | Ano | T (°C) | Salinidade | pH | OD (mL L ⁻¹) | %OD | DBO (mg L ⁻¹) | MPS (mg L ⁻¹) | Chl-a (mg m ⁻³) | C/N | $\delta^{15}\text{N}$ (‰) | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | Pluviom. |
|----------|---------|------|--------|------------|------|--------------------------|-------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------|---------------------------|---------------------------|----------|
| Chuvoso | 1 | 2010 | 27,20 | 14,77 | 8,30 | 2,55 | 49,87 | 2,23 | | 12,46 | 10,43 | 14,84 | -23,35 | 134,4 |
| Chuvoso | 2 | 2010 | 27,30 | 8,70 | 8,04 | 1,96 | 37,04 | 0,60 | | | 10,33 | 14,14 | -24,11 | 134,4 |
| Chuvoso | 3 | 2010 | 27,50 | 4,75 | 8,94 | 1,21 | 22,49 | 1,06 | | | NC | | -24,68 | 134,4 |
| Chuvoso | 4 | 2010 | 27,30 | 2,64 | 8,93 | 0,61 | 11,08 | 1,00 | | | 13,37 | 15,39 | -25,54 | 134,4 |
| Chuvoso | 5 | 2010 | 27,20 | 1,27 | 8,62 | 0,42 | 7,64 | 1,00 | | 4,46 | NC | | -25,80 | 134,4 |
| Chuvoso | 6 | 2010 | 27,20 | 1,00 | | 0,14 | 2,54 | 1,84 | | | NC | | -25,50 | 134,4 |
| Chuvoso | 7 | 2010 | 27,10 | 0,63 | | 0,86 | 15,59 | 1,00 | | 4,57 | 12,40 | 10,93 | -26,36 | 134,4 |
| Chuvoso | 8 | 2010 | 27,10 | 0,21 | 8,36 | 0,49 | 8,75 | 1,00 | | | 10,74 | 13,63 | -26,13 | 134,4 |
| Chuvoso | 9 | 2010 | 27,10 | 0,11 | | 0,40 | 7,19 | | | 4,12 | 11,17 | 7,87 | -26,50 | 134,4 |
| Chuvoso | 1 | 2010 | 27,1 | 1,27 | 7,36 | 3,13 | 56,69 | 0,43 | 79,20 | 1,00 | 10,33 | 14,48 | -22,95 | 181,0 |
| Chuvoso | 2 | 2010 | 27,1 | 1,69 | 8,28 | 1,79 | 32,41 | 4,59 | 43,14 | | 12,77 | 21,39 | -24,57 | 181,0 |
| Chuvoso | 3 | 2010 | 27,1 | 0,74 | 7,41 | 0,00 | 0,00 | 3,99 | 43,14 | | NC | | -24,15 | 181,0 |
| Chuvoso | 4 | 2010 | 27,1 | 0,31 | 7,94 | 0,78 | 13,95 | 1,24 | 27,40 | | 14,27 | 25,02 | -25,76 | 181,0 |
| Chuvoso | 5 | 2010 | 27,1 | 0,13 | 7,34 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 22,80 | 2,93 | 13,31 | 27,30 | -25,30 | 181,0 |
| Chuvoso | 6 | 2010 | 27,1 | 0,08 | 7,47 | 0,00 | 0,00 | 3,53 | 28,67 | | 13,44 | 21,18 | -25,76 | 181,0 |
| Chuvoso | 7 | 2010 | 27,1 | 0,07 | 7,41 | 0,00 | 0,00 | 4,72 | 26,80 | | NC | | -22,85 | 181,0 |
| Chuvoso | 8 | 2010 | 27,1 | 0,07 | 7,42 | 0,86 | 15,48 | 9,63 | 11,20 | | NC | | -21,97 | 181,0 |
| Chuvoso | 9 | 2010 | 27,1 | 0,03 | 7,83 | 0,71 | 12,77 | 6,66 | 41,67 | 2,40 | NC | | -22,26 | 181,0 |
| Estiagem | 1 | 2010 | 28,8 | 22,19 | 7,98 | 3,46 | 72,44 | 2,39 | 23,00 | 34,71 | 8,52 | 6,83 | -24,92 | 4,4 |
| Estiagem | 2 | 2010 | 29,05 | 16,31 | 7,73 | 2,86 | 58,24 | | 36,80 | | 6,98 | 0,28 | -25,42 | 4,4 |
| Estiagem | 3 | 2010 | 28,7 | 9,89 | 7,58 | 2,16 | 42,11 | | 7,00 | | 7,94 | 3,21 | -25,28 | 4,4 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|---|------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|------|-------|--------|--------|-------|
| Estiagem | 4 | 2010 | 28,85 | 9,63 | 7,55 | 1,63 | 31,93 | | 8,60 | 7,00 | 3,20 | -25,43 | 4,4 | |
| Estiagem | 5 | 2010 | 28,5 | 6,28 | 7,55 | 1,33 | 25,45 | 0,55 | 7,40 | 3,64 | 7,85 | 0,26 | -25,76 | 4,4 |
| Estiagem | 6 | 2010 | 28,6 | 5,61 | 7,47 | 1,03 | 19,51 | | 2,80 | | 7,46 | 1,12 | -25,77 | 4,4 |
| Estiagem | 7 | 2010 | 28,6 | 4,28 | 7,59 | 0,90 | 16,95 | | 2,40 | | 7,77 | 0,92 | -25,48 | 4,4 |
| Estiagem | 8 | 2010 | 28,35 | 1,36 | 7,50 | 0,86 | 16,01 | | 7,00 | | 8,68 | 6,14 | -24,25 | 4,4 |
| Estiagem | 9 | 2010 | 28,8 | 0,35 | 7,41 | 0,97 | 18,03 | | 7,00 | 8,38 | 8,87 | 1,50 | -26,07 | 4,4 |
| Estiagem | 1 | 2011 | 29,5 | 14,97 | 7,45 | 1,59 | 32,29 | 2,84 | 23,60 | 9,37 | 8,03 | 9,57 | -22,72 | 99,8 |
| Estiagem | 2 | 2011 | 29,5 | 7,22 | 7,23 | 1,10 | 21,39 | 3,31 | 12,63 | | 7,62 | 12,85 | -23,57 | 99,8 |
| Estiagem | 3 | 2011 | 29,5 | 2,94 | 7,16 | 0,52 | 9,94 | 0,42 | 12,20 | | 8,54 | 12,37 | -24,45 | 99,8 |
| Estiagem | 4 | 2011 | 29,5 | 9,36 | 7,18 | 1,01 | 5,62 | 1,07 | 15,80 | | 8,17 | 9,62 | -25,16 | 99,8 |
| Estiagem | 5 | 2011 | 29,5 | 4,28 | 7,07 | 0,60 | 11,44 | 0,01 | 11,40 | 3,75 | 10,52 | 9,27 | -25,43 | 99,8 |
| Estiagem | 6 | 2011 | 29,5 | 2,35 | 6,92 | 0,52 | 9,91 | 2,99 | 8,80 | | 8,79 | 10,81 | -25,73 | 99,8 |
| Estiagem | 7 | 2011 | 29,5 | 1,52 | 7,01 | 0,36 | 6,84 | 3,88 | 8,80 | | 8,35 | 9,23 | -26,00 | 99,8 |
| Estiagem | 8 | 2011 | 29,5 | 0,91 | 6,85 | 0,55 | 10,43 | 3,52 | 12,20 | | 8,13 | 9,29 | -26,34 | 99,8 |
| Estiagem | 9 | 2011 | 29,5 | 0,16 | 6,79 | 0,18 | 3,40 | 1,64 | 26,82 | 4,29 | 7,18 | 10,12 | -25,58 | 99,8 |
| Chuvoso | 1 | 2011 | 30,5 | 32,30 | | 2,91 | 66,12 | 1,14 | 42,60 | 4,06 | 9,52 | 14,23 | -22,35 | 67,8 |
| Chuvoso | 2 | 2011 | 29,5 | 25,84 | | 2,49 | 53,76 | 1,32 | 33,60 | | 9,38 | 11,86 | -23,28 | 67,8 |
| Chuvoso | 3 | 2011 | 29,5 | 15,07 | | 1,64 | 33,41 | 1,16 | 14,60 | | 9,64 | 14,97 | -24,14 | 67,8 |
| Chuvoso | 4 | 2011 | 29,5 | 12,92 | | 1,28 | 25,68 | 0,01 | 15,60 | | 9,97 | 9,58 | -24,78 | 67,8 |
| Chuvoso | 5 | 2011 | 29,5 | 8,88 | | 1,19 | 23,42 | 0,01 | 11,00 | 0,74 | NC | | -25,12 | 67,8 |
| Chuvoso | 6 | 2011 | 30,5 | 5,65 | | 0,96 | 18,98 | 0,01 | 2,20 | | 8,65 | 8,91 | -25,38 | 67,8 |
| Chuvoso | 7 | 2011 | 30,5 | 4,58 | | 0,73 | 14,25 | 0,01 | 2,80 | | 9,86 | 11,03 | -25,72 | 67,8 |
| Chuvoso | 8 | 2011 | 30,5 | 1,00 | | 0,44 | 8,43 | 0,01 | 5,40 | | 7,05 | 8,65 | -25,81 | 67,8 |
| Chuvoso | 9 | 2011 | 31,5 | 0,26 | | 0,23 | 4,37 | 3,29 | 7,60 | 1,54 | 7,95 | 7,91 | -25,88 | 67,8 |
| Chuvoso | 1 | 2011 | 26,97 | 10,77 | 7,27 | 2,23 | 42,42 | | 98,20 | 0,79 | 12,34 | 5,93 | -24,76 | 547,7 |
| Chuvoso | 2 | 2011 | 26,79 | 5,65 | 6,74 | 1,76 | 32,36 | 0,74 | 33,40 | | 12,30 | 9,72 | -25,18 | 547,7 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|---|------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|------|-------|-------|--------|-------|
| Chuvoso | 3 | 2011 | 26,58 | 1,51 | 6,80 | 1,86 | 33,38 | 0,09 | 26,00 | | 10,80 | 10,02 | -23,96 | 547,7 |
| Chuvoso | 4 | 2011 | 26,71 | 1,00 | 6,66 | 0,80 | 14,33 | | 13,40 | | 11,01 | 7,04 | -27,34 | 547,7 |
| Chuvoso | 5 | 2011 | 26,55 | 0,34 | 6,49 | 0,53 | 9,36 | | 13,80 | 2,08 | 10,45 | 7,80 | -27,50 | 547,7 |
| Chuvoso | 6 | 2011 | 26,55 | 0,31 | 6,84 | 0,35 | 6,18 | | 10,20 | | 10,06 | 2,73 | -28,08 | 547,7 |
| Chuvoso | 7 | 2011 | 26,54 | 0,15 | 6,91 | 0,36 | 6,36 | 0,83 | 11,60 | | 9,61 | 9,55 | | 547,7 |
| Chuvoso | 8 | 2011 | 26,54 | 0,08 | 6,79 | 0,41 | 7,29 | 1,50 | 12,00 | | 9,55 | 6,71 | -27,59 | 547,7 |
| Chuvoso | 9 | 2011 | 26,85 | 0,05 | 6,78 | 0,49 | 8,84 | 1,39 | 14,40 | 1,03 | 14,21 | 8,40 | -25,79 | 547,7 |
| Chuvoso | 1 | 2011 | 27,1 | 0,11 | 6,76 | 2,19 | 39,40 | 0,90 | 40,88 | 5,05 | 14,68 | 9,17 | -24,62 | 410,6 |
| Chuvoso | 2 | 2011 | 27,1 | 0,06 | 6,58 | 1,67 | 30,01 | 1,49 | 40,00 | | 12,81 | 8,26 | -25,56 | 410,6 |
| Chuvoso | 3 | 2011 | 27,1 | 0,06 | 6,41 | 3,29 | 59,09 | 0,37 | 34,65 | | 13,65 | 11,94 | -24,66 | 410,6 |
| Chuvoso | 4 | 2011 | 27,1 | 0,04 | 6,76 | 1,51 | 27,20 | 0,01 | 32,05 | | 14,74 | 10,93 | -25,07 | 410,6 |
| Chuvoso | 5 | 2011 | 27,1 | 0,03 | 6,56 | 1,36 | 24,38 | 0,01 | 38,40 | 7,89 | 12,67 | 8,40 | -25,20 | 410,6 |
| Chuvoso | 6 | 2011 | 27,1 | 0,03 | 6,57 | 1,41 | 25,32 | 0,12 | 32,00 | | 11,08 | 5,85 | -24,70 | 410,6 |
| Chuvoso | 7 | 2011 | 27,1 | 0,04 | 6,85 | 1,41 | 25,32 | 0,01 | 33,82 | | 10,71 | 9,51 | -25,17 | 410,6 |
| Chuvoso | 8 | 2011 | 27,1 | 0,03 | 6,41 | 1,41 | 25,32 | 0,01 | 35,79 | | 9,18 | 11,32 | -23,95 | 410,6 |
| Chuvoso | 9 | 2011 | 27,1 | 0,02 | 6,32 | 1,57 | 28,13 | 4,13 | 63,28 | 8,11 | 11,09 | 8,54 | -24,00 | 410,6 |
| Estiagem | 1 | 2011 | 27,0 | 27,54 | 7,75 | 4,09 | 85,65 | 1,50 | 36,60 | 2,89 | 12,24 | 11,52 | -23,94 | 29,6 |
| Estiagem | 2 | 2011 | 27,0 | 21,66 | 7,55 | 3,66 | 74,13 | 0,75 | 30,20 | | 10,95 | 7,83 | -23,99 | 29,6 |
| Estiagem | 3 | 2011 | 27,5 | 10,30 | 7,01 | 2,75 | 52,62 | 2,15 | 19,00 | | 10,30 | 9,34 | -24,25 | 29,6 |
| Estiagem | 4 | 2011 | 27,5 | 12,30 | 7,11 | 2,56 | 49,55 | 0,47 | 20,00 | | 9,77 | 5,09 | -25,15 | 29,6 |
| Estiagem | 5 | 2011 | 27,5 | 5,88 | 6,97 | 1,86 | 34,82 | 2,19 | 10,00 | 2,75 | 9,91 | 6,88 | -24,83 | 29,6 |
| Estiagem | 6 | 2011 | 27,3 | 4,81 | 6,92 | 1,83 | 33,90 | 3,23 | 11,40 | | 9,67 | 9,16 | -24,31 | 29,6 |
| Estiagem | 7 | 2011 | 27,2 | 6,15 | 6,89 | 1,61 | 29,98 | 3,59 | 9,20 | | 9,71 | 8,26 | -25,40 | 29,6 |
| Estiagem | 8 | 2011 | 27,5 | 1,07 | 6,88 | 1,19 | 21,64 | 5,03 | 8,89 | 2,53 | 10,18 | 6,43 | -25,77 | 29,6 |
| Estiagem | 9 | 2011 | 29,5 | 0,19 | 6,80 | 1,09 | 19,96 | 6,16 | 16,40 | | 10,69 | 7,11 | -25,09 | 29,6 |

NC= Não Calculados

APÊNDICE C– Variação dos parâmetros hidrológicos, biológicos, razão C/N e fração isotópica do $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ entre os pontos de coleta na região estuarina do rio Jaboatão durante o período chuvoso e de estiagem no ano de 2010 e 2011.

| Período | Amostra | Ano | T (°C) | Salinidade | pH | OD (mL L ⁻¹) | %OD | DBO (mg L ⁻¹) | MPS (mg L ⁻¹) | Chl-a (mg m ⁻³) | C/N | $\delta^{15}\text{N}$ (‰) | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | Pluviom. |
|---------|---------|------|--------|------------|------|-----------------------------|------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------|---------------------------|---------------------------|----------|
| Chuvoso | P 1 | 2010 | 28,90 | 13,45 | 8,52 | 0,81 | 16,2 | 10,48 | | 145,09 | 7,34 | -1,33 | -23,82 | 134,4 |
| Chuvoso | P 2 | 2010 | 28,95 | 7,52 | 8,33 | 0,30 | 5,9 | 18,69 | | 171,59 | 8,41 | 0,13 | -21,93 | 134,4 |
| Chuvoso | P 3 | 2010 | 28,40 | 4,12 | 8,94 | 0,49 | 9,1 | 25,18 | | 116,16 | 7,86 | 1,26 | -23,69 | 134,4 |
| Chuvoso | P 4 | 2010 | 28,90 | 1,82 | 9,24 | 0,75 | 14,0 | 15,28 | | 82,28 | 8,14 | 2,62 | -24,59 | 134,4 |
| Chuvoso | P 5 | 2010 | 29,10 | 1,27 | 9,11 | 1,06 | 19,9 | 9,87 | | 64,95 | 8,13 | 1,32 | -24,68 | 134,4 |
| Chuvoso | P 6 | 2010 | 28,80 | 0,89 | 9,14 | 0,69 | 12,9 | 3,21 | | | 9,67 | 5,22 | -25,76 | 134,4 |
| Chuvoso | P 7 | 2010 | 28,75 | 0,65 | 8,60 | 2,64 | 49,0 | 10,22 | | | 8,11 | 3,93 | -25,66 | 134,4 |
| Chuvoso | P 8 | 2010 | 28,90 | 0,55 | 9,23 | 1,83 | 34,0 | 6,50 | | | 8,27 | 4,64 | -26,30 | 134,4 |
| Chuvoso | P 9 | 2010 | 28,80 | 0,47 | 8,81 | 2,08 | 38,5 | 8,63 | | | 8,26 | 3,75 | -26,37 | 134,4 |
| Chuvoso | P 10 | 2010 | 28,90 | 0,49 | 8,47 | 2,24 | 41,6 | 4,92 | | | 8,49 | 3,60 | -27,25 | 134,4 |
| Chuvoso | P 11 | 2010 | 28,90 | 0,39 | 8,81 | 2,15 | 40,0 | 4,96 | | | 13,45 | 5,19 | -20,62 | 134,4 |
| Chuvoso | P 12 | 2010 | 29,00 | 0,36 | 8,58 | 0,00 | 0,0 | 5,84 | | | | NC | | 134,4 |
| Chuvoso | P 1 | 2010 | 27,10 | 0,49 | 8,40 | 0,59 | 5,8 | 1,57 | 85,56 | 26,80 | 7,43 | 11,81 | -25,48 | 181,0 |
| Chuvoso | P 2 | 2010 | 27,10 | 0,26 | 9,23 | 1,09 | 10,6 | 1,46 | 85,22 | 24,45 | 9,05 | 8,98 | -25,10 | 181,0 |
| Chuvoso | P 3 | 2010 | 27,10 | 0,18 | 9,11 | 0,92 | 8,9 | 3,78 | 70,23 | 22,02 | 11,74 | 10,74 | -20,12 | 181,0 |
| Chuvoso | P 4 | 2010 | 27,10 | 0,16 | 9,03 | 1,77 | 17,2 | 3,21 | 50,80 | 22,72 | 12,75 | 12,43 | -19,68 | 181,0 |
| Chuvoso | P 5 | 2010 | 27,10 | 0,17 | 8,28 | 1,54 | 15,0 | 2,83 | 59,20 | 13,70 | 8,26 | 13,39 | -24,83 | 181,0 |
| Chuvoso | P 6 | 2010 | 27,10 | 0,15 | 9,04 | 1,48 | 14,4 | 7,50 | 22,33 | 15,98 | 10,47 | 15,35 | -21,88 | 181,0 |
| Chuvoso | P 7 | 2010 | 27,10 | 0,14 | 8,76 | 2,06 | 20,1 | 1,43 | 105,50 | 18,36 | 11,24 | 12,64 | -21,71 | 181,0 |
| Chuvoso | P 8 | 2010 | 27,10 | 0,14 | 7,97 | 2,65 | 25,8 | 3,54 | 58,80 | 18,00 | 11,77 | 13,60 | -21,05 | 181,0 |
| Chuvoso | P 9 | 2010 | 27,10 | 0,14 | 8,85 | 2,52 | 24,6 | 3,06 | 56,40 | 19,95 | 7,84 | 12,66 | -24,85 | 181,0 |
| Chuvoso | P 10 | 2010 | 27,10 | 0,14 | 9,00 | 2,92 | 28,5 | 8,10 | 58,00 | 19,95 | 10,55 | 15,79 | -22,40 | 181,0 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|------|------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| Chuvoso | P 11 | 2010 | 27,10 | 0,14 | 8,93 | 2,58 | 25,2 | 4,94 | 41,20 | 20,44 | 8,72 | 15,39 | -24,74 | 181,0 |
| Chuvoso | P 12 | 2010 | 27,10 | 0,15 | 9,00 | 3,13 | 30,6 | 2,08 | 52,80 | 17,94 | 13,33 | 15,11 | -17,75 | 181,0 |
| Estiagem | P 1 | 2010 | 29,00 | 10,69 | 7,33 | 0,26 | 5,1 | 0,01 | 60,60 | 37,14 | 7,80 | 4,09 | -24,29 | 4,4 |
| Estiagem | P 2 | 2010 | 29,50 | 5,88 | 7,40 | 0,58 | 11,2 | 0,01 | 46,20 | | 6,81 | 3,21 | -24,23 | 4,4 |
| Estiagem | P 3 | 2010 | 29,70 | 4,14 | 7,41 | 1,11 | 21,4 | 0,01 | 87,40 | | 7,28 | 0,38 | -24,36 | 4,4 |
| Estiagem | P 4 | 2010 | 29,90 | 2,22 | 7,47 | 1,85 | 35,3 | 7,57 | 52,40 | | 7,53 | 4,15 | -24,26 | 4,4 |
| Estiagem | P 5 | 2010 | 29,90 | 1,35 | 7,44 | 1,68 | 31,9 | 6,71 | 53,80 | 85,11 | 7,06 | 3,65 | -24,15 | 4,4 |
| Estiagem | P 6 | 2010 | 30,00 | 1,04 | 7,58 | 4,37 | 83,0 | 6,24 | 43,20 | | 7,33 | 3,39 | -24,64 | 4,4 |
| Estiagem | P 7 | 2010 | 29,80 | 0,78 | 7,24 | 2,24 | 42,4 | 10,42 | 63,80 | | 7,71 | 2,45 | -24,54 | 4,4 |
| Estiagem | P 8 | 2010 | 28,90 | 0,67 | 7,17 | 1,39 | 25,8 | 11,05 | 71,60 | | 7,77 | -0,41 | -24,96 | 4,4 |
| Estiagem | P 9 | 2010 | 29,20 | 0,65 | 7,15 | 1,74 | 32,6 | 9,62 | 50,00 | 85,10 | 7,21 | 4,74 | -24,87 | 4,4 |
| Estiagem | P 10 | 2010 | 29,00 | 0,38 | 7,19 | 2,31 | 42,9 | 5,23 | 47,40 | | 7,21 | 5,63 | -24,92 | 4,4 |
| Estiagem | P 11 | 2010 | 30,20 | 0,36 | 7,10 | 2,08 | 39,6 | 10,06 | 51,40 | | 7,50 | 4,09 | -24,94 | 4,4 |
| Estiagem | P 12 | 2010 | 29,3 | 0,32 | 7,23 | 2,31 | 43,2 | | 45,20 | 68,28 | 7,17 | 5,53 | -25,06 | 4,4 |
| Estiagem | P 1 | 2011 | 29,50 | 16,31 | 7,41 | 0,61 | 6,6 | 8,12 | 41,20 | 18,77 | 7,18 | 3,65 | -24,43 | 99,8 |
| Estiagem | P 2 | 2011 | 29,50 | 6,42 | 7,20 | 0,00 | 0,0 | 5,19 | 69,20 | | 7,80 | 6,64 | -25,12 | 99,8 |
| Estiagem | P 3 | 2011 | 29,50 | 3,21 | 7,09 | 0,00 | 0,0 | 9,35 | 78,86 | | 8,25 | 5,42 | -25,40 | 99,8 |
| Estiagem | P 4 | 2011 | 29,50 | 1,10 | 7,16 | 0,00 | 0,0 | 0,01 | 63,16 | 14,39 | 8,50 | 5,71 | -25,43 | 99,8 |
| Estiagem | P 5 | 2011 | 29,50 | 0,48 | 7,05 | 0,00 | 0,0 | 3,83 | 45,25 | | 7,42 | 6,02 | -25,66 | 99,8 |
| Chuvoso | P 1 | 2011 | 30,50 | 13,73 | | 0,12 | 2,4 | 3,89 | 18,60 | 47,52 | 6,69 | 16,14 | -26,24 | 67,8 |
| Chuvoso | P 2 | 2011 | 30,50 | 7,54 | | 0,24 | 4,7 | 8,16 | 30,20 | | 5,96 | 15,60 | -26,72 | 67,8 |
| Chuvoso | P 3 | 2011 | 31,50 | 3,77 | | 0,39 | 7,6 | 3,74 | 31,00 | | 7,25 | 10,51 | -28,26 | 67,8 |
| Chuvoso | P 4 | 2011 | 31,50 | 1,27 | | 0,42 | 8,2 | 4,66 | 19,25 | | 7,02 | 23,71 | -29,43 | 67,8 |
| Chuvoso | P 5 | 2011 | 31,50 | 0,58 | | 0,38 | 7,3 | 0,01 | 15,56 | 38,92 | 7,22 | 13,20 | -29,74 | 67,8 |
| Chuvoso | P 6 | 2011 | 30,50 | 0,34 | | 0,79 | 15,2 | 0,01 | 12,89 | | | NC | -29,83 | 67,8 |
| Chuvoso | P 7 | 2011 | 30,50 | 0,29 | | 0,84 | 16,0 | 0,01 | 8,44 | | | NC | -30,35 | 67,8 |
| Chuvoso | P 8 | 2011 | 31,50 | 0,27 | | 0,89 | 17,3 | 0,01 | 7,78 | | 8,84 | 8,36 | -29,26 | 67,8 |
| Chuvoso | P 9 | 2011 | 31,50 | 0,25 | | 1,45 | 28,1 | 5,36 | 11,11 | 19,73 | 7,48 | 14,17 | -29,61 | 67,8 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|
| Chuvoso | P 10 | 2011 | 32,50 | 0,24 | | 1,70 | 33,7 | 6,39 | 7,56 | | 8,82 | 2,85 | -26,47 | 67,8 |
| Chuvoso | P 11 | 2011 | 31,50 | 0,24 | | 0,88 | 17,1 | 0,01 | 7,40 | | 7,64 | 7,80 | -27,18 | 67,8 |
| Chuvoso | P 12 | 2011 | 31,50 | 0,23 | | 0,66 | 12,9 | 1,01 | 4,60 | 10,00 | 8,84 | 7,83 | -27,84 | 67,8 |
| Chuvoso | P 1 | 2011 | 27,05 | 0,48 | 7,56 | 4,35 | 78,3 | 2,47 | 63,68 | 4,49 | 9,33 | 20,51 | -27,50 | 547,7 |
| Chuvoso | P 2 | 2011 | 27,05 | 0,54 | 7,55 | 4,89 | 88,0 | 2,86 | 35,60 | | 8,27 | 8,34 | -27,22 | 547,7 |
| Chuvoso | P 3 | 2011 | 27,10 | 0,43 | 7,51 | 4,56 | 82,2 | 2,92 | 28,00 | | 7,62 | 8,46 | -26,80 | 547,7 |
| Chuvoso | P 4 | 2011 | 27,10 | 0,44 | 7,00 | 4,52 | 81,4 | 1,55 | 65,60 | | 8,73 | 10,17 | -26,60 | 547,7 |
| Chuvoso | P 5 | 2011 | 27,12 | 0,43 | 7,56 | 4,42 | 79,5 | 1,64 | 63,64 | 3,89 | 9,86 | 11,44 | -26,58 | 547,7 |
| Chuvoso | P 6 | 2011 | 27,12 | 0,42 | 7,42 | 4,29 | 77,3 | 2,81 | 71,03 | | 10,71 | 9,76 | -26,34 | 547,7 |
| Chuvoso | P 7 | 2011 | 27,15 | 0,41 | 7,31 | 4,52 | 81,5 | 3,49 | 69,14 | | 9,76 | 11,52 | -26,41 | 547,7 |
| Chuvoso | P 8 | 2011 | 27,17 | 0,40 | 7,41 | 4,37 | 78,8 | 2,20 | 52,94 | | 8,68 | 11,40 | -27,81 | 547,7 |
| Chuvoso | P 9 | 2011 | 27,24 | 0,40 | 7,37 | 4,42 | 79,7 | 3,50 | 121,85 | 4,88 | 10,91 | 9,81 | -26,58 | 547,7 |
| Chuvoso | P 10 | 2011 | 27,24 | 0,39 | 7,41 | 4,74 | 85,6 | 3,05 | 73,94 | | 10,29 | 10,37 | -26,75 | 547,7 |
| Chuvoso | P 11 | 2011 | 27,25 | 0,39 | 7,46 | 4,89 | 88,2 | 2,86 | 72,58 | | 9,74 | 10,06 | -27,27 | 547,7 |
| Chuvoso | P 12 | 2011 | 27,25 | 0,38 | 7,50 | 4,95 | 89,4 | 1,92 | 81,82 | 3,81 | 10,27 | 10,69 | -27,01 | 547,7 |
| Chuvoso | P 1 | 2011 | 27,1 | 0,17 | 7,25 | 3,97 | 38,7 | 3,89 | 210,91 | 10,48 | 11,32 | 7,13 | -23,63 | 410,6 |
| Chuvoso | P 2 | 2011 | 27,1 | 0,15 | 7,28 | 3,50 | 34,1 | 4,55 | 255,56 | | 12,78 | 7,40 | -23,19 | 410,6 |
| Chuvoso | P 3 | 2011 | 27,1 | 0,15 | 7,20 | 4,28 | 41,8 | 2,33 | 210,00 | | 11,70 | 7,08 | -22,65 | 410,6 |
| Chuvoso | P 4 | 2011 | 27,10 | 0,15 | 7,26 | 4,70 | 45,8 | 3,47 | 173,04 | 7,80 | 12,01 | 8,57 | -22,63 | 410,6 |
| Chuvoso | P 5 | 2011 | 27,10 | 0,15 | 7,39 | 4,59 | 44,8 | 2,84 | 184,80 | | 12,46 | 7,86 | -22,63 | 410,6 |
| Chuvoso | P 6 | 2011 | 27,10 | 0,10 | 7,40 | 4,75 | 46,3 | 3,23 | 124,21 | | 12,43 | 9,38 | -22,56 | 410,6 |
| Chuvoso | P 7 | 2011 | 27,10 | 0,05 | 7,45 | 4,75 | 46,3 | 3,04 | 130,83 | | 12,33 | 8,74 | -22,43 | 410,6 |
| Chuvoso | P 8 | 2011 | 27,10 | 0,09 | 7,35 | 4,70 | 45,8 | 1,40 | 103,45 | | 10,98 | 8,87 | -22,30 | 410,6 |
| Chuvoso | P 9 | 2011 | 27,10 | 0,17 | 7,51 | 4,85 | 47,3 | 1,63 | 100,67 | 6,14 | 11,69 | 8,65 | -22,40 | 410,6 |
| Chuvoso | P 10 | 2011 | 27,10 | 0,09 | 7,35 | 5,06 | 49,4 | 2,51 | 118,00 | | 11,06 | 8,90 | -22,72 | 410,6 |
| Chuvoso | P 11 | 2011 | 27,10 | 0,09 | 7,48 | 5,06 | 49,4 | 2,64 | 120,67 | | 11,04 | 10,11 | -22,81 | 410,6 |
| Chuvoso | P 12 | 2011 | 27,10 | 0,10 | 7,62 | 5,12 | 49,9 | 1,42 | 97,93 | 9,06 | 11,67 | 8,68 | -22,61 | 410,6 |
| Estiagem | P 1 | 2011 | 28,50 | 10,69 | 7,22 | 0,42 | 8,2 | 8,85 | 62,80 | 50,34 | 8,21 | -2,11 | -25,62 | 29,6 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|------|------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| Estiagem | P 2 | 2011 | 28,00 | 4,55 | 7,57 | 0,55 | 10,1 | | 70,44 | | 8,58 | -1,39 | -25,91 | 29,6 |
| Estiagem | P 3 | 2011 | 28,00 | 1,66 | 6,73 | 0,88 | 16,3 | 0,10 | 57,20 | | 7,36 | -0,62 | -27,45 | 29,6 |
| Estiagem | P 4 | 2011 | 29,00 | 0,53 | 7,35 | 0,90 | 16,9 | 1,02 | 39,00 | 41,58 | 7,71 | 0,12 | -27,12 | 29,6 |
| Estiagem | P 5 | 2011 | 29,00 | 0,34 | 7,23 | 1,21 | 22,5 | 4,60 | 71,33 | | 7,94 | 2,48 | -28,04 | 29,6 |
| Estiagem | P 6 | 2011 | 29,00 | 0,30 | 7,58 | 2,21 | 41,1 | 0,01 | 51,56 | | 7,83 | 0,90 | -27,79 | 29,6 |
| Estiagem | P 7 | 2011 | 29,00 | 0,29 | 7,50 | 2,23 | 41,5 | | 42,50 | | 7,72 | 1,90 | -27,56 | 29,6 |
| Estiagem | P 8 | 2011 | 29,00 | 0,36 | 7,14 | 3,02 | 56,2 | 4,15 | 24,57 | | 7,80 | 6,00 | -28,29 | 29,6 |
| Estiagem | P 9 | 2011 | 28,50 | 0,29 | 7,57 | 3,84 | 70,8 | 3,03 | 28,00 | 23,45 | 6,92 | 10,32 | -28,36 | 29,6 |
| Estiagem | P 10 | 2011 | 28,50 | 0,31 | 7,62 | 4,45 | 82,1 | 3,42 | 30,60 | | 7,14 | 5,03 | -27,25 | 29,6 |
| Estiagem | P 11 | 2011 | 28,50 | 0,30 | 7,55 | 5,17 | 95,3 | 0,70 | 20,25 | | 6,91 | 4,64 | -27,90 | 29,6 |
| Estiagem | P 12 | 2011 | 28,80 | 0,34 | 7,82 | 5,98 | 110,8 | 3,44 | 27,50 | 22,94 | 7,13 | 5,91 | -27,86 | 29,6 |
| Chuvoso | P 1 | 2010 | 27,20 | 14,77 | 8,30 | 2,55 | 49,87 | 2,23 | | 12,46 | 10,43 | 14,84 | -23,35 | 134,4 |
| Chuvoso | P 2 | 2010 | 27,30 | 8,70 | 8,04 | 1,96 | 37,04 | 0,60 | | | 10,33 | 14,14 | -24,11 | 134,4 |
| Chuvoso | P 3 | 2010 | 27,50 | 4,75 | 8,94 | 1,21 | 22,49 | 1,06 | | | | NC | -24,68 | 134,4 |
| Chuvoso | P 4 | 2010 | 27,30 | 2,64 | 8,93 | 0,61 | 11,08 | 1,00 | | | 13,37 | 15,39 | -25,54 | 134,4 |
| Chuvoso | P 5 | 2010 | 27,20 | 1,27 | 8,62 | 0,42 | 7,64 | 1,00 | | 4,46 | | NC | -25,80 | 134,4 |
| Chuvoso | P 6 | 2010 | 27,20 | 1,00 | | 0,14 | 2,54 | 1,84 | | | | NC | -25,50 | 134,4 |
| Chuvoso | P 7 | 2010 | 27,10 | 0,63 | | 0,86 | 15,59 | 1,00 | | 4,57 | 12,40 | 10,93 | -26,36 | 134,4 |
| Chuvoso | P 8 | 2010 | 27,10 | 0,21 | 8,36 | 0,49 | 8,75 | 1,00 | | | 10,74 | 13,63 | -26,13 | 134,4 |
| Chuvoso | P 9 | 2010 | 27,10 | 0,11 | | 0,40 | 7,19 | | | 4,12 | 11,17 | 7,87 | -26,50 | 134,4 |
| Chuvoso | P 1 | 2010 | 27,1 | 1,27 | 7,36 | 3,13 | 56,69 | 0,43 | 79,20 | 1,00 | 10,33 | 14,48 | -22,95 | 181,0 |
| Chuvoso | P 2 | 2010 | 27,1 | 1,69 | 8,28 | 1,79 | 32,41 | 4,59 | 43,14 | | 12,77 | 21,39 | -24,57 | 181,0 |
| Chuvoso | P 3 | 2010 | 27,1 | 0,74 | 7,41 | 0,00 | 0,00 | 3,99 | 43,14 | | | NC | -24,15 | 181,0 |
| Chuvoso | P 4 | 2010 | 27,1 | 0,31 | 7,94 | 0,78 | 13,95 | 1,24 | 27,40 | | 14,27 | 25,02 | -25,76 | 181,0 |
| Chuvoso | P 5 | 2010 | 27,1 | 0,13 | 7,34 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 22,80 | 2,93 | 13,31 | 27,30 | -25,30 | 181,0 |
| Chuvoso | P 6 | 2010 | 27,1 | 0,08 | 7,47 | 0,00 | 0,00 | 3,53 | 28,67 | | 13,44 | 21,18 | -25,76 | 181,0 |
| Chuvoso | P 7 | 2010 | 27,1 | 0,07 | 7,41 | 0,00 | 0,00 | 4,72 | 26,80 | | | | -22,85 | 181,0 |
| Chuvoso | P 8 | 2010 | 27,1 | 0,07 | 7,42 | 0,86 | 15,48 | 9,63 | 11,20 | | | | -21,97 | 181,0 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|-----|------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|------|-------|-------|--------|-------|
| Chuvoso | P 1 | 2011 | 26,97 | 10,77 | 7,27 | 2,23 | 42,42 | | 98,20 | 0,79 | 12,34 | 5,93 | -24,76 | 547,7 |
| Chuvoso | P 2 | 2011 | 26,79 | 5,65 | 6,74 | 1,76 | 32,36 | 0,74 | 33,40 | | 12,30 | 9,72 | -25,18 | 547,7 |
| Chuvoso | P 3 | 2011 | 26,58 | 1,51 | 6,80 | 1,86 | 33,38 | 0,09 | 26,00 | | 10,80 | 10,02 | -23,96 | 547,7 |
| Chuvoso | P 4 | 2011 | 26,71 | 1,00 | 6,66 | 0,80 | 14,33 | | 13,40 | | 11,01 | 7,04 | -27,34 | 547,7 |
| Chuvoso | P 5 | 2011 | 26,55 | 0,34 | 6,49 | 0,53 | 9,36 | | 13,80 | 2,08 | 10,45 | 7,80 | -27,50 | 547,7 |
| Chuvoso | P 6 | 2011 | 26,55 | 0,31 | 6,84 | 0,35 | 6,18 | | 10,20 | | 10,06 | 2,73 | -28,08 | 547,7 |
| Chuvoso | P 7 | 2011 | 26,54 | 0,15 | 6,91 | 0,36 | 6,36 | 0,83 | 11,60 | | 9,61 | 9,55 | | 547,7 |
| Chuvoso | P 8 | 2011 | 26,54 | 0,08 | 6,79 | 0,41 | 7,29 | 1,50 | 12,00 | | 9,55 | 6,71 | -27,59 | 547,7 |
| Chuvoso | P 9 | 2011 | 26,85 | 0,05 | 6,78 | 0,49 | 8,84 | 1,39 | 14,40 | 1,03 | 14,21 | 8,40 | -25,79 | 547,7 |
| Chuvoso | P 1 | 2011 | 27,1 | 0,11 | 6,76 | 2,19 | 39,40 | 0,90 | 40,88 | 5,05 | 14,68 | 9,17 | -24,62 | 410,6 |
| Chuvoso | P 2 | 2011 | 27,1 | 0,06 | 6,58 | 1,67 | 30,01 | 1,49 | 40,00 | | 12,81 | 8,26 | -25,56 | 410,6 |
| Chuvoso | P 3 | 2011 | 27,1 | 0,06 | 6,41 | 3,29 | 59,09 | 0,37 | 34,65 | | 13,65 | 11,94 | -24,66 | 410,6 |
| Chuvoso | P 4 | 2011 | 27,1 | 0,04 | 6,76 | 1,51 | 27,20 | 0,01 | 32,05 | | 14,74 | 10,93 | -25,07 | 410,6 |
| Chuvoso | P 5 | 2011 | 27,1 | 0,03 | 6,56 | 1,36 | 24,38 | 0,01 | 38,40 | 7,89 | 12,67 | 8,40 | -25,20 | 410,6 |
| Chuvoso | P 6 | 2011 | 27,1 | 0,03 | 6,57 | 1,41 | 25,32 | 0,12 | 32,00 | | 11,08 | 5,85 | -24,70 | 410,6 |
| Chuvoso | P 7 | 2011 | 27,1 | 0,04 | 6,85 | 1,41 | 25,32 | 0,01 | 33,82 | | 10,71 | 9,51 | -25,17 | 410,6 |
| Chuvoso | P 8 | 2011 | 27,1 | 0,03 | 6,41 | 1,41 | 25,32 | 0,01 | 35,79 | | 9,18 | 11,32 | -23,95 | 410,6 |
| Chuvoso | P 9 | 2011 | 27,1 | 0,02 | 6,32 | 1,57 | 28,13 | 4,13 | 63,28 | 8,11 | 11,09 | 8,54 | -24,00 | 410,6 |
| Estiagem | P 1 | 2011 | 27,0 | 27,54 | 7,75 | 4,09 | 85,65 | 1,50 | 36,60 | 2,89 | 12,24 | 11,52 | -23,94 | 29,6 |
| Estiagem | P 2 | 2011 | 27,0 | 21,66 | 7,55 | 3,66 | 74,13 | 0,75 | 30,20 | | 10,95 | 7,83 | -23,99 | 29,6 |
| Estiagem | P 3 | 2011 | 27,5 | 10,30 | 7,01 | 2,75 | 52,62 | 2,15 | 19,00 | | 10,30 | 9,34 | -24,25 | 29,6 |
| Estiagem | P 4 | 2011 | 27,5 | 12,30 | 7,11 | 2,56 | 49,55 | 0,47 | 20,00 | | 9,77 | 5,09 | -25,15 | 29,6 |
| Estiagem | P 5 | 2011 | 27,5 | 5,88 | 6,97 | 1,86 | 34,82 | 2,19 | 10,00 | 2,75 | 9,91 | 6,88 | -24,83 | 29,6 |
| Estiagem | P 6 | 2011 | 27,3 | 4,81 | 6,92 | 1,83 | 33,90 | 3,23 | 11,40 | | 9,67 | 9,16 | -24,31 | 29,6 |
| Estiagem | P 7 | 2011 | 27,2 | 6,15 | 6,89 | 1,61 | 29,98 | 3,59 | 9,20 | | 9,71 | 8,26 | -25,40 | 29,6 |
| Estiagem | P 8 | 2011 | 27,5 | 1,07 | 6,88 | 1,19 | 21,64 | 5,03 | 8,89 | 2,53 | 10,18 | 6,43 | -25,77 | 29,6 |
| Estiagem | P 9 | 2011 | 29,5 | 0,19 | 6,80 | 1,09 | 19,96 | 6,16 | 16,40 | | 10,69 | 7,11 | -25,09 | 29,6 |

NC= Não Calculados

APÊNDICE D – Tabela de valores para diferentes sistemas estuarinos de C/N, $\delta^{13}\text{C}$ org e $\delta^{15}\text{N}$. Adaptada de SAARMA, 2012.

| | C/N | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | $\delta^{15}\text{N}$ (‰) | Reference |
|---|---------------|---|---------------------------|--|
| Sedimento Terrígeno | 12.17 a 19.50 | -25.4 a -28.0 -26.0 -27.1 a -28.3 | +0.2 a +4.0 | Thornton and McManus, 1994 Middelburg and Nieuweuwenhuize 1998, Andrews et al., 1998; Zetsche et al., 2011 |
| Plâncton Marinho | 11.27 | -23.2 -21.3 | 5.9 2.54 a 4.26 | Thornton and McManus, 1994, Galvan et al., 2008 Riera and Richard (1996), Haake et al., 2005 |
| Plâncton Estuarino | | -23.5 a -23.1 | | Riera and Richard (1996), Andrew et al., 1998, Bouillon et al., (2003), Riera and Richard (1996) |
| Microalgas Bentônicas | | -17.6 a -14.9 | | |
| Plantas Aquáticas | 10.4 a 14.6 | -33.2 a -27.5 | -4.4 a -3.6 | Kao and Liu, 1999 |
| Solo | 6.3 a 19.9 | -26.9 a -24.0 | -1.2 a 2.6 | Kao and Liu, 1999 |
| Mangrove | | -28.8 | +4.5 | Bouillon et al., 2002. |
| Material em Susp. estuário EMS | | -24.2 a -22.1 | 6.1 a 10 | Middelburg and Herman, 2007 |
| Material em Susp. estuário Elbe | | -29.1 a -20.3 | 2.2 a 14.3 | Middelburg and Herman, 2007 |
| Material em Susp. estuário Thames | | -27.5 a -21.5 | 4.9 a 10.2 | Middelburg and Herman, 2007 |
| Material em Susp. estuário Scheldt | | -27.5 a -19.3 | 0.3 a 23.1 | Middelburg and Herman, 2007 |
| Material em Susp. estuário Loire | | -26.8 a -23.6 | 6.4 a 8.3 | Middelburg and Herman, 2007 |
| Material em Susp. estuário Gironde | | -27.2 a -23.1 | 2.5 a 10.4 | Middelburg and Herman, 2007 |
| Material em Susp. estuário Douro | | -29.5 a -22.5 | 3.2a 9.1 | Middelburg and Herman, 2007 |
| Material em Susp. estuário Sado | | -25.6 a -22.8 | 0.5 a 6.5 | Middelburg and Herman, 2007 |
| Material em Susp. estuário Mandovi-Índia | 11.6 a 14.6 | -24.8 a -22.1 | 4.8 a 10.7 | Shynu et al., 2015 |
| Material em Susp. estuário Zuari-Índia | 8.7 a 13.0 | -28.6 a -23.7 | 5.1 a 10.1 | Shynu et al., 2015 |
| Suspended matter in Godavari estuary | 4.6 to 7.0 | -28.0 to -23.0 | 5.1 to 7.8 | VVSSarma, et al., 2012 |
| Material em Susp. estuário rio Jaboatão | 6.98 a 14.74 | -28.08 a -21.97 | 0.26 a 27.30 | Presente estudo |
| Material em Susp. estuário rio Capibaribe | 5.96 a 13.45 | -17.75 a -30.35 | -2 a 23.71 | Presente Estudo |

APÊNDICE E –Valores da análise estatística ANOVA fatorial (sazonal e espacial), *p≤ 0.05 no estuário do rio Jaboatão e Capibaribe.

| Parâmetros | ANOVA Fatorial (p) | | | | | |
|--|--------------------|----------|--------------------|------------|----------|--------------------|
| | Jaboatão | | | Capibaribe | | |
| | Sazonal | Espacial | Sazonal * Espacial | Sazonal | Espacial | Sazonal * Espacial |
| T (°C) | 0,00 | 0,99 | 0,99 | 0,01 | 0,99 | 0,99 |
| Salinidade | 0,00 | 0,00 | 0,99 | 0,00 | 0,00 | 0,89 |
| pH | 0,88 | 0,78 | 1,00 | 0,00 | 1,00 | 1,00 |
| OD (mL L ⁻¹) | 0,03 | 0,00 | 0,99 | 0,19 | 0,02 | 0,72 |
| %OD | 0,02 | 0,00 | 0,96 | 0,00 | 0,00 | 0,35 |
| DBO (mg L ⁻¹) | 0,01 | 0,04 | 0,80 | 0,82 | 0,97 | 0,40 |
| Mat Particulado em Suspensão (mg L ⁻¹) | 0,00 | 0,00 | 1,00 | 0,69 | 0,98 | 1,00 |
| Clorofila-a mg m ⁻³) | 0,03 | 0,18 | 0,26 | 0,01 | 0,76 | 0,71 |
| C/N | 0,00 | 0,99 | 0,98 | 0,00 | 1,00 | 0,98 |
| δ ¹⁵ N(‰) | 0,00 | 0,91 | 0,90 | 0,00 | 0,30 | 0,52 |
| δ ¹³ C (‰) | 0,83 | 0,03 | 0,95 | 0,18 | 1,00 | 1,00 |

APÊNDICE F - Análise de correlação entre os parâmetros estudados na região costeira de Recife. p< ,0500

| Variable | Correlations (Plataforma_2013_2015) | | | | | | | | |
|------------|-------------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|----------|
| | Temp. | Salinidade | COD | % N | % C | C/N | OD | Chl-a | % OD |
| Temp. | 1,000000 | -0,260763 | 0,689351 | 0,785230 | 0,852302 | 0,489207 | 0,573644 | 0,697045 | 0,715448 |
| Salinidade | -0,260763 | 1,000000 | -0,685794 | -0,512592 | -0,489996 | 0,167067 | 0,064369 | -0,677086 | 0,055047 |
| COD | 0,689351 | -0,685794 | 1,000000 | 0,500097 | 0,537906 | 0,221089 | 0,016640 | 0,598051 | 0,140585 |
| % N | 0,785230 | -0,512592 | 0,500097 | 1,000000 | 0,983848 | 0,033040 | 0,626591 | 0,848879 | 0,691480 |
| % C | 0,852302 | -0,489996 | 0,537906 | 0,983848 | 1,000000 | 0,206146 | 0,628731 | 0,846926 | 0,711213 |
| C/N | 0,489207 | 0,167067 | 0,221089 | 0,033040 | 0,206146 | 1,000000 | 0,106781 | 0,021606 | 0,222901 |
| OD | 0,573644 | 0,064369 | 0,016640 | 0,626591 | 0,628731 | 0,106781 | 1,000000 | 0,626646 | 0,980118 |
| Chl-a | 0,697045 | -0,677086 | 0,598051 | 0,848879 | 0,846926 | 0,021606 | 0,626646 | 1,000000 | 0,653455 |
| % OD | 0,715448 | 0,055047 | 0,140585 | 0,691480 | 0,711213 | 0,222901 | 0,980118 | 0,653455 | 1,000000 |

APÊNDICE G- Análise de correlação entre os parâmetros estudados no estuário do rio Jaboatão e Capibaribe. p < ,0500

| Correlations (Planilha Jaboatão in Workbook1JABOATÃO) | | | | | | | | | | | |
|---|------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------|-----------------|-----------------|-----------|------------------|-----------------|
| Marked correlations are significant at p < ,05000 | | | | | | | | | | | |
| N=14 (Casewise deletion of missing data) | | | | | | | | | | | |
| Variable | C/N | δ ¹⁵ N | δ ¹³ C | Salinidade | OD | DBO | MPS | pH | Chl-a | Temp. | %OD |
| C/N | 1,000000 | 0,396233 | -0,097671 | -0,267437 | -0,027813 | -0,284174 | 0,197203 | -0,348362 | -0,309105 | -0,773049 | -0,052726 |
| δ ¹⁵ N | 0,396233 | 1,000000 | 0,188182 | -0,138430 | -0,182834 | -0,324370 | 0,277055 | 0,081708 | -0,185443 | -0,269639 | -0,174562 |
| δ ¹³ C | -0,097671 | 0,188182 | 1,000000 | 0,352328 | 0,567676 | 0,115344 | 0,663061 | 0,230286 | 0,064015 | -0,035711 | 0,541712 |
| Salinidade | -0,267437 | -0,138430 | 0,352328 | 1,000000 | 0,710358 | 0,118248 | -0,115788 | 0,781171 | 0,509249 | 0,232106 | 0,776660 |
| OD | -0,027813 | -0,182834 | 0,567676 | 0,710358 | 1,000000 | 0,105427 | 0,427066 | 0,526236 | 0,388802 | -0,214795 | 0,994505 |
| DBO | -0,284174 | -0,324370 | 0,115344 | 0,118248 | 0,105427 | 1,000000 | -0,057064 | -0,178095 | 0,196688 | 0,015810 | 0,109794 |
| MPS | 0,197203 | 0,277055 | 0,663061 | -0,115788 | 0,427066 | -0,057064 | 1,000000 | -0,179542 | -0,029379 | -0,395236 | 0,367184 |
| pH | -0,348362 | 0,081708 | 0,230286 | 0,781171 | 0,526236 | -0,178095 | -0,179542 | 1,000000 | 0,423416 | 0,294412 | 0,579560 |
| Chl-a | -0,309105 | -0,185443 | 0,064015 | 0,509249 | 0,388802 | 0,196688 | -0,029379 | 0,423416 | 1,000000 | 0,330279 | 0,428364 |
| Temp | -0,773049 | -0,269639 | -0,035711 | 0,232106 | -0,214795 | 0,015810 | -0,395236 | 0,294412 | 0,330279 | 1,000000 | -0,168468 |
| %OD | -0,052726 | -0,174562 | 0,541712 | 0,776660 | 0,994505 | 0,109794 | 0,367184 | 0,579560 | 0,428364 | -0,168468 | 1,000000 |

| Correlations (Planilha Capibaribe in Workbook Capibaribe) | | | | | | | | | | | |
|---|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Marked correlations are significant at p < ,05000 | | | | | | | | | | | |
| N=29 (Casewise deletion of missing data) | | | | | | | | | | | |
| Variable | C/N | d15N | d13C | Salinidade | OD | DBO | MPS | pH | Chl-a | Temp | %OD |
| C/N | 1,000000 | 0,434081 | 0,736632 | -0,367676 | 0,346529 | -0,199791 | 0,456456 | 0,315589 | -0,518000 | -0,687787 | -0,367676 |
| d15N | 0,434081 | 1,000000 | 0,278486 | -0,529726 | 0,305709 | -0,154939 | -0,048197 | 0,606558 | -0,537962 | -0,741404 | -0,529726 |
| d13C | 0,736632 | 0,278486 | 1,000000 | -0,101193 | -0,156433 | 0,075657 | 0,133791 | 0,522567 | -0,058916 | -0,366966 | -0,101193 |
| Salinidade | -0,367676 | -0,529726 | -0,101193 | 1,000000 | -0,436920 | 0,313188 | -0,170188 | -0,329503 | 0,202737 | 0,519663 | 1,000000 |
| OD | 0,346529 | 0,305709 | -0,156433 | -0,436920 | 1,000000 | -0,166879 | 0,323190 | -0,198504 | -0,467473 | -0,384940 | -0,436920 |
| DBO | -0,199791 | -0,154939 | 0,075657 | 0,313188 | -0,166879 | 1,000000 | -0,208854 | 0,000004 | 0,494717 | 0,249275 | 0,313188 |
| MPS | 0,456456 | -0,048197 | 0,133791 | -0,170188 | 0,323190 | -0,208854 | 1,000000 | -0,257046 | -0,320322 | -0,373274 | -0,170188 |
| pH | 0,315589 | 0,606558 | 0,522567 | -0,329503 | -0,198504 | 0,000004 | -0,257046 | 1,000000 | -0,172715 | -0,554420 | -0,329503 |
| Chl-a | -0,518000 | -0,537962 | -0,058916 | 0,202737 | -0,467473 | 0,494717 | -0,320322 | -0,172715 | 1,000000 | 0,664925 | 0,202737 |
| Temp | -0,687787 | -0,741404 | -0,366966 | 0,519663 | -0,384940 | 0,249275 | -0,373274 | -0,554420 | 0,664925 | 1,000000 | 0,519663 |
| %OD | -0,367676 | -0,529726 | -0,101193 | 1,000000 | -0,436920 | 0,313188 | -0,170188 | -0,329503 | 0,202737 | 0,519663 | 1,000000 |

