



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA FÍSICA,
QUÍMICA E GEOLÓGICA

CARACTERIZAÇÃO BIO-ÓPTICA DAS ÁGUAS DO ESTUÁRIO DA LAGOA DOS PATOS, RS - BRASIL

JEANE PATRICIO RODRIGUES

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Eiras Garcia

RIO GRANDE
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA FÍSICA,
QUÍMICA E GEOLÓGICA

CARACTERIZAÇÃO BIO-ÓPTICA DAS ÁGUAS DO ESTUÁRIO DA LAGOA DOS PATOS, RS - BRASIL

JEANE PATRICIO RODRIGUES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica da Universidade Federal do Rio Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Oceanografia Física, Química e Geológica.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Eiras Garcia

RIO GRANDE
2014

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcutá

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE TABELAS	iii
ABREVIACÕES E ACRÔNIMOS.....	iv
RESUMO	v
ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	vii
1. Introdução.....	01
1.1. A “Cor do Oceano” em águas complexas.....	02
1.1.1. Propriedades ópticas inerentes e os constituintes opticamente ativos.....	03
1.1.2. Propriedades ópticas aparentes e os algoritmos de “cor do oceano”	10
1.2. Área de estudo: <i>O Estuário da Lagoa dos Patos</i>	14
1.2.1. A Hidrodinâmica do Estuário da Lagoa dos Patos.....	16
2. Objetivos	18
3. Metodologia.....	19
3.1. Dados meteorológico e hidrológico.....	21
3.2. Concentração de clorofila-a e material em suspensão.....	22
3.3. Concentração de material orgânico dissolvido.....	23
3.4. Perfis Verticais de Propriedades Ópticas Inerentes e Propriedades Físicas: aquisição e processamento.....	23
3.5. Propriedades Ópticas Aparentes acima da superfície da água: aquisição e processamento.....	25
3.5.1. Refletância do Sensoriamento Remoto	27
3.6. Análises estatísticas.....	29
4. Resultados e discussão	33
4.1. A variabilidade dos constituintes e propriedades ópticas da água	33
4.2. Manuscrito	43
5. Considerações finais	82
Referências.....	84
Apêndice A – Distribuição vertical das propriedades físicas e bio-ópticas por dia de cruzeiro.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. A Absorção total e absorção de cada constituinte óptico: absorção do fitoplâncton, $a_{fi}(\lambda)$, do CDOM, $a_g(\lambda)$, do MPS $a_p(\lambda)$ e da água $a_w(\lambda)$. Fonte: adaptado Preisendorfer, 1961.

Figura 1.2. Espectros de reflectância do sensoriamento remoto, $R_{rs}(\lambda)$, de diferentes tipos de águas: (a) águas com concentrações de CDOM e TSM muito elevadas, (b) altas concentrações CDOM e TSM, (c) concentrações CDOM e TSM moderada com algum fitoplâncton, (d) água limpa, (e) águas com concentrações de CHLa e de TSM moderados, (f) águas com concentração de CHLa moderada. a, b, c e e são Águas Caso II ; d e f são Águas Caso I. Figura adaptada do relatório 3 do IOCCG (2000).

Figura 1.3. A bacia hidrográfica da Lagoa dos Patos e o estuário da Lagoa dos Patos.

Figura 3.1. Localização dos pontos (de 1 a 10) de coleta de dados realizados no canal do Estuário da Lagoa dos Patos (linha tracejada). O triângulo indica a localização da estação meteorológica da Praticagem da Barra de Rio Grande e o losango a localização da estação meteorológica de Rio Grande (INMET).

Figura 3.2. Gaiola óptica utilizada para medições de perfis IOPs na coluna de água (a) e sistema integrado de medições de AOPs acima da superfície de água(b).

Figura 3.3. Note os valores de $b_{bp}(\lambda)$ repetidos durante o perfil de algumas estações: a) $b_{bp}(532) = 0.236 \text{ m}^{-1}$ e b) $b_{bp}(660) = 0.115 \text{ m}^{-1}$. Em detalhe, valores de $b_{bp}(\lambda)$ média de superfície das estações consideradas no manuscrito.

Figura 4.1. Dados de precipitação acumulada mensal da estação meteorológica de Rio Grande em 2012 (histograma verde). Precipitação acumulada mensal média do período 1961-1990 (Normal Climatológica, 1961-1990, INMET, 2013).

Figura 4.2. Dados diários de descarga fluvial (a), de vento (b) e velocidade média de corrente longitudinal (c). Valores em vermelho são referentes aos dias de cruzeiro. Valores positivos de vento representam ventos do quadrante sul e os valores negativos ventos do quadrante norte. Os valores de velocidade de corrente longitudinal são referente a média da coluna d'água de toda a região amostrada por dia de cruzeiro, valores positivos indicam fluxo de enchente e valores negativos fluxo de vazante.

Figura 4.3. Distribuição de salinidade e temperatura média da coluna d'água no ELP. Diagrama TS por mês de cruzeiro (a). E diagramas de Hovmoller de salinidade (b) e temperatura (c), onde 0 km e 60 km são referentes a localização da estação 1 e da estação

10, respectivamente. Os dados apresentados nos diagramas de Hovmoller para os meses de abril, junho e setembro são gerados por interpolação.

Figura 4.4. Diagrama de Hovmoller de concentração média na coluna de água de MPS (a) e CDOM (b), onde 0 km e 60 km são referentes a localização da estação 1 e da estação 10, respectivamente. Os dados apresentados nos diagramas de Hovmoller para os meses de abril, junho e setembro são gerados por interpolação.

Figura 4.5. Correlação linear simples entre TSM e Salinidade média da coluna d'água por estação. A reta representa a regressão linear simples.

Figura 4.6. Diagrama de Hovmoller de concentração média na coluna de água de CHLa (a), e logaritmo da CHLa (b), onde 0 km e 60 km são referentes a localização da estação 1 e da estação 10, respectivamente. Os dados apresentados nos diagramas de Hovmoller para os meses de abril, junho e setembro são gerados por interpolação.

Figura 4.7. Correlação linear simples entre a profundidade de Disco de Secchi e $c_{pg}(532)$ médio da coluna d'água por estação. A reta representa a regressão linear simples.

Figura 4.8. Espectros de a) absorção, b) espalhamento e c) atenuação da luz média do perfil. Os valores médios para cada perfil estão em cinza e a média de todo cruzeiro está superpostas em linha preta e \pm o desvio padrão em linha preta tracejada.

Figura 4.9. Diagramas de Hovmoller da absorção, espalhamento e atenuação média na coluna de água em 412 nm, à esquerda (a, b, c), e em 676 nm, à direita (d, e, f), onde 0 km e 60 km são referentes a localização da estação 1 e da estação 10, respectivamente. Os dados apresentados nos diagramas de Hovmoller para os meses de abril, junho e setembro são gerados por interpolação.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Informações sobre as estações de coleta de dados localizadas ao longo do canal do estuário da Lagoa dos Patos.

Tabela 3.2. Dados coletados por dia de cruzeiro e por estação após o controle de qualidade dos dados e o total de amostragem em cada estação.

Tabela 4.1. Mínimo, máximo, média, desvio padrão e coeficiente de variação dos dados obtidos no ELP entre fevereiro e outubro de 2012.

ABREVIACOES E ACRONIMOS

Parâmetro	Definição (unidade)
λ	comprimento de onda no vácuo (nm)
$a(\lambda)$	coeficiente de absorção (m^{-1})
$b(\lambda)$	coeficiente de espalhamento (m^{-1})
$b_b(\lambda)$	coeficiente de retro-espalhamento (m^{-1})
$c(\lambda)$	coeficiente de atenuação (m^{-1})
$a_{pg}(\lambda)$	coeficiente de absorção do particulado e dissolvido (m^{-1})
$c_{pg}(\lambda)$	coeficiente de atenuação do particulado e dissolvido (m^{-1})
$b_p(\lambda)$	coeficiente de espalhamento do particulado (m^{-1})
$b_{bp}(\lambda)$	coeficiente de retro-espalhamento do particulado (m^{-1})
β	funo do volume total de espalhamento ($m^{-1}sr^{-1}$)
β_p	funo do volume total de espalhamento do particulado ($m^{-1}sr^{-1}$)
β_w	funo do volume total de espalhamento da água ($m^{-1}sr^{-1}$)
$R_{rs}(\lambda)$	reflectância do sensoriamento remoto (sr^{-1})
$E_d(\lambda)$	irradiância total incidente na superfície do mar (Wm^{-2})
$L_T(\lambda)$	radiância total do mar ($Wm^{-2}sr^{-1}$)
$L_s(\lambda)$	radiância do céu ($Wm^{-2}sr^{-1}$)
$L_w(\lambda)$	radiância emergente da gua ($Wm^{-2}sr^{-1}$)
ρ_{sky}	coeficiente de reflexão da interface ar-gua
MPS	material particulado em suspensão ($mg.L^{-1}$)
CDOM	material orgânico dissolvido colorido (ppb QSDE)
CHLa	clorofila-a ($mg.m^{-3}$)
PELD	Programa Brasileiro de Pesquisas Ecológicas de Longa Duração
ILTER	International Long Term Ecological Research Program
ELP	Estuário da Lagoa dos Patos

RESUMO

Neste estudo das águas estuarinas da Lagoa dos Patos (ELP), especial ênfase é dada na caracterização das propriedades ópticas e suas relações com constituintes opticamente ativos. Para tanto, foram coletados dados físicos (salinidade, temperatura e velocidade da corrente) e ópticos (absorção, atenuação, retroespalhamento, fluorescência, radiância e irradiância) em conjunto com amostra das águas de superfície para determinação das concentrações do material total em suspensão (TSM), material orgânico dissolvido colorido (CDOM) e clorofila-a (CHLa) em 10 estações distribuídas ao longo do canal do ELP, em 7 cruzeiros realizados entre fevereiro e outubro de 2012. O período amostrado foi caracterizado por baixa descarga de água doce com relativa alta carga de TSM proveniente da re-suspensão do fundo, especialmente durante os cruzeiros de verão-outono. O TSM, composto principalmente por minerais ou partículas inorgânicas controlou a variabilidade das propriedades ópticas em quase todo período amostrado. A concentração de TSM foi mais variável (3.75 – 68.00 mg.L⁻¹, C.V. = 68.8%) que CDOM (9.74 – 41.41 ppb QSDE, C.V. = 31.4%) e CHLa (0.82 – 4.57 mg.m⁻³, C.V. = 46.1%). TSM e CDOM mostrou correlação com a salinidade ($r=0.73$ and $r=-0.58$, $N=32$, $p<0.05$) que o CDOM teve origem de águas fluvial, e TSM foi maior na entrada do estuário devido à re-suspensão do material fundo. Os espectros de IOPs e reflectância do sensoriamento remoto (R_{rs}) foram tipicamente Caso II assinatura, com predominância de águas turbidas e ricas em CDOM. Não houve diferença estatística em propriedades ópticas foram encontrados dentro de zonas estuarinas ou estações do ano. Análise de agrupamento hierárquico mostrou espectros de R_{rs} distintos para baixo e moderado níveis de descarga de água doce, mas sem evidência clara de coexistência de diferentes tipos de água em EPL. O TSM mostrou boa correlação com

coeficientes de retroespalhamento do particulado, a 600 e 715 nm, e com coeficiente de absorção do particulado e dissolvido em 660nm. CDOM se correlacionou melhor com a diferença de coeficientes de absorção do particulado e dissolvido a 412 e 440 nm ($r = 0,72$, $N = 28$, $p < 0,05$). A influência das IOPs e constituintes opticamente ativos sobre a variabilidade da $R_{rs}(\lambda)$ foi avaliada por análise de EOF. Os resultados mostraram que o primeiro modo de EOF responsável por quase toda a variabilidade dos dados (92,4%), enquanto o segundo e terceiro modos explicam 4,7% e 2,3%, respectivamente. Os fatores de amplitude do primeiro modo de EOF foram correlacionados com o TSM ($r = 0,39$, $n = 32$, $p < 0,05$) e com todas as propriedades ópticas inerentes medidos.

Palavras-chave: Estuário Lagoa dos Patos, cor do oceano, reflectância do sensoriamento remoto, absorção, espalhamento, retroespalhamento, clorofila-a, material total em suspensão, material orgânico dissolvido colorido.

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Além do desenvolvimento e aprovação de uma dissertação, o Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica requer a elaboração de um artigo científico, o qual deve ser submetido para publicação em periódico com corpo indexado para obtenção do título de mestre.

O manuscrito do artigo científico em questão será incorporado a esta dissertação, e logo será submetido à análise, avaliação e revisão da banca avaliadora da dissertação. Para tanto, optou-se por apresentar os principais resultados e discussão referentes aos objetivos da pesquisa científica realizada nessa dissertação no manuscrito redigido em inglês tal como será submetido a um periódico internacional. A dissertação foi estruturada da seguinte forma: 1) Introdução, o qual apresenta uma revisão das propriedades e conceitos ópticos e da área de estudo; 2) Os objetivos; 3) A metodologia detalhada de coleta, processamento e análises dos dados; 4) Os resultados e discussão incluindo o manuscrito contendo introdução, dados, metodologia resumida, principais resultados e discussão e conclusão; e 5) As considerações finais.

1. Introdução

Com o avanço da tecnologia e conseqüente desenvolvimento de novos instrumentos ópticos, tornou-se possível medir propriedades ópticas aparentes (radiância, reflectância, etc.) e inerentes (absorção, espalhamento, atenuação, etc.) no meio marinho com certa frequência. Tais informações possibilitaram o desenvolvimento de modelos semi-analíticos (ou parametrizados) derivados das medições de propriedades ópticas e concentrações dos componentes opticamente ativos na água do mar. Estes modelos semi-analíticos (algoritmos) apresentam o potencial de melhorar as estimativas de concentração de clorofila-a por sensoriamento remoto, bem como fornecem estimativas dos demais constituintes ópticos da água do mar (e.g. Lee *et al.*, 2002).

Para que os produtos do sensoriamento remoto estimados por esses modelos correspondam de forma satisfatória às propriedades “*in situ*”, medidas das propriedades ópticas (aparentes e inerentes) e dos constituintes ópticos presentes na região de interesse são necessárias para aprimoramento de seus algoritmos. Ou seja, a acurácia das informações obtidas por sensoriamento remoto requer o entendimento e a quantificação da relação entre os constituintes opticamente ativos e o sinal óptico espectral da água do mar.

Medidas em campo de propriedades ópticas inerentes (absorção e espalhamento espectral do material particulado e absorção da matéria dissolvida) e propriedades aparentes (reflectância espectral), e a devida investigação de como estas propriedades se relacionam e as causas de suas variabilidades são atualmente constantes preocupações dos estudiosos do tema “cor do oceano”. Esses estudos são imperiosos em regiões costeiras, onde diversos constituintes opticamente ativos, além do fitoplâncton, contribuem para a determinação das propriedades ópticas do mar. Além disso, a relação entre propriedades ópticas aparentes e inerentes tendem a variar temporal e espacialmente nessas regiões devido as diferentes fontes do material particulado e dissolvido, tornando-se muitas vezes necessário aperfeiçoar os algoritmos espaço-temporalmente (IOCCG,2000). Astoreca *et al.* (2012) reforçam que a caracterização regional das propriedades ópticas é um passo crucial

no desenvolvimento de algoritmos para a inversão de parâmetros biogeoquímicos em águas costeiras. Aurin *et al.* (2010) também ressaltam que a classificação dos tipos ópticos de água com propriedades ópticas ou parâmetros de cor do oceano e ou propriedades biogeoquímicas semelhantes, pode ser valiosa ou mesmo necessária para otimizar o desempenho dos algoritmos de “cor do oceano”.

Neste estudo realizado nas águas ELP, considerada opticamente complexa, especial ênfase irá ser dada na caracterização das propriedades ópticas e sua relação com a distribuição dos constituintes opticamente ativos. Contudo, espera-se gerar informações que poderão ser utilizadas posteriormente para a geração de modelos empíricos ou semi-analíticos da “cor do oceano” para a região. Além de contribuir para o melhor entendimento dos processos de interação da luz com os materiais particulados e dissolvidos presentes nas águas deste ambiente costeiro.

1.1. A “Cor do Oceano” em águas complexas

Estudos da cor do oceano tratam da descrição quantitativa das interações da luz com qualquer corpo de água, como por exemplo, oceanos, estuários, lagos e rios, embora apenas 2% desses estudos tenham sido realizados em zonas costeiras de grande importância ecológica e econômica (Hooker *et al.*, 2004). Mesmo em menor volume esses estudos apresentam grande variedade de aplicações. Os dados ópticos têm sido utilizados para estudos costeiros (Jerlov, 1976; Doxaran *et al.*, 2006) e classificação óptica de massas de água (Chang *et al.*, 2002; Reinart *et al.*, 2003, Carvalho *et al.*, 2014), fornecendo assim informação sobre produtividade primária (Oliver *et al.*, 2004), pesca (Laurs, 1989; Santos, 2000; Ware & Thomson, 2005), sedimentação costeira e dispersão de sedimentos (Griffin & Kellogg, 2004; Bowers & Binding, 2006), proliferação de algas nocivas (Cullen *et al.*, 1997; Barocio-León *et al.*, 2008), teor de matéria orgânica (Højerslev *et al.*, 1996; Chen *et al.*, 2004; Coble, 2007), efluentes de esgoto bruto (Baker & Spencer, 2004), poluição (Arst, 2003) e qualidade da água (Le *et al.*, 2013).

Segundo Preisendorfer (1976), as propriedades ópticas da água foram agrupadas em duas classes: propriedades ópticas inerentes (IOP), e propriedades ópticas aparentes (AOP) (acrônimos em inglês). As IOPs dependem unicamente do meio e seus constituintes e independem das condições de iluminação do corpo d'água. Por outro lado, as AOPs são propriedades que dependem do meio, seus constituintes e da estrutura direcional do campo de luz radiante.

1.1.1. Propriedades ópticas inerentes e os constituintes opticamente ativos

A propagação da radiação visível, comprimentos de ondas entre 400–700 nm, do espectro eletromagnético na coluna d'água é controlada pela absorção e pelo espalhamento dos constituintes ópticos ativo da água. Enquanto o espalhamento redireciona o ângulo da trajetória do fóton de luz, a absorção remove os fótons de forma permanente. Conseqüentemente, há uma diminuição da disponibilidade de luz com a profundidade e variação espectral em função da concentração dos constituintes ópticos presente da água. Os processos de absorção e espalhamento juntos são, portanto, responsáveis pela atenuação da luz visível na coluna d'água e estes compõem as principais propriedades ópticas inerentes.

A magnitude e características espectrais da IOPs dependem da concentração e composição das partículas e dos materiais dissolvidos e da própria água. Em resumo, a atenuação total em cada comprimento de onda, $c_T(\lambda)$ [m^{-1}], é descrita pela a adição da contribuição total da absorção $a_T(\lambda)$ [m^{-1}] e do espalhamento $b_T(\lambda)$ [m^{-1}] (**Eq.1**), descritos pela soma da contribuição dos principais constituintes opticamente ativos presente na água a absorção do fitoplâncton, $a_{fi}(\lambda)$; do CDOM, $a_g(\lambda)$; do MPS, $a_p(\lambda)$; e da água, $a_w(\lambda)$ (**Eq.2**)(**Fig. 1.1**) e o espalhamento do fitoplâncton, $b_{fi}(\lambda)$; do MPS, $b_p(\lambda)$; e da água $b_w(\lambda)$ (**Eq.3**).

No processo de espalhamento o fóton pode mudar sua direção e energia. O espalhamento total, $b_T(\lambda)$, é dividido pela direção do espalhamento: para frente (forward) e

para trás (backward), respectivamente, $b_f(\lambda)$ e $b_b(\lambda)$ [m^{-1}]. O coeficiente de espalhamento para trás também é conhecido como o coeficiente de retro-espalhamento. Este é de especial interesse para estudos da cor da água por determinar os fótons que emergem da água e retornam aos sensores.

$$c_t(\lambda) = a_t(\lambda) + b_t(\lambda) \quad [m^{-1}] \quad \text{Eq.(1)}$$

onde:

$$a_t(\lambda) = a_w(\lambda) + a_{fi}(\lambda) + a_p(\lambda) + a_g(\lambda) \quad [m^{-1}] \quad \text{Eq.(2)}$$

$$b_t(\lambda) = b_{bw}(\lambda) + b_{bfi}(\lambda) + b_{bp}(\lambda) + b_{bw}(\lambda) + b_{bfi}(\lambda) + b_{bp}(\lambda) \quad [m^{-1}] \quad \text{Eq.(3)}$$

A absorção e o espalhamento pelos constituintes opticamente ativos não são constantes ao longo do espectro eletromagnético visível e dependem da composição, tamanho e concentração de cada constituinte. Logo, informações sobre composição, concentração de materiais e tamanho de partículas podem potencialmente ser extraídas dos corpos d'água a partir de medidas ópticas.

Os constituintes opticamente ativos presente na água que afetam a as propriedades ópticas são tradicionalmente agrupados baseado em como podemos medir suas propriedades ópticas. Por exemplo, a distinção entre partículas e o material dissolvido em estudos da cor da água é operacionalmente definido pelo tipo e porosidade do filtro utilizado. E, portanto é essencial lembrar que a rigorosa definição química é bastante diferente. A descrição dos principais grupos de constituintes ópticos ativos da água, seu comportamento espectral e sua importância são apresentados abaixo:

(i) água: a água e os sais inorgânicos dissolvidos contribuem para a absorção e espalhamento, portanto, os efeitos das moléculas e propriedades físico-químicas, principalmente a temperatura e a salinidade da própria água também devem ser levado em consideração quando as propriedades ópticas de um corpo de água são investigadas. A

absorção pela água domina o espectro na região do infravermelho-próximo (NIR) e diminui significativamente nos menores comprimentos de onda (**Fig. 1.1**), já o comportamento espectral do espalhamento pela água pura é o inverso da absorção: diminui em direção aos maiores comprimentos de onda como uma função exponencial.

Alguns autores estudaram as IOPs referente a um meio hipotético opticamente puro, constituído apenas por moléculas de água e sais puros, chamada de água pura ou teórica, ou água do mar pura (Pope & Fry, 1997; Sullivan *et al.*, 2006), que possibilitaram adotar valores teóricos de IOP para a água (IOCCG, 2000).

(ii) Fitoplâncton: estes organismos microscópicos e unicelulares tem um efeito importante sobre a cor do oceano por serem células altamente pigmentadas que geralmente domina o sinal óptico nos oceanos. Estes pigmentos lhes permitem absover a luz solar e através do processo de fotossíntese produzir energia rica em material orgânico ao liberar o oxigênio. Isso os torna os produtores primários mais importantes no oceano, base da cadeia alimentar oceânica e importante componente do ciclo global do carbono (Falkowski & Raven, 2007). Por todas estas razões é de grande importância compreender a abundância e dinâmica do fitoplâncton.

O mais abundante dos pigmentos fotossintéticos do fitoplancton é a clorofila-a (CHLa). Comumente a CHLa é utilizada como índice de biomassa de fitoplâncton. O espectro de absorção da CHLa possui dois picos de máxima absorção, um no azul (~443 nm) e outro secundário no vermelho (~675 nm) (**Fig. 1.1**) e sua magnitude depende principalmente da concentração de CHLa (Bricaud *et al.*, 1995). Entre os principais grupos de pigmentos, além da CHLa, também se destacam as clorofilas b e c, com pico de máxima absorção em 470 e 450 nm respectivamente; os carotenóides com pico de máxima absorção na faixa de comprimento de onda do azul-verde (448-454 nm); e as phycobiliproteínas com pico de absorção no amarelo-laranja (500-600 nm) (Roy *et al.*, 2011).

Entretanto a absorção pelo fitoplâncton ($a_{fi}(\lambda)$) não é uma simples soma de coeficientes de absorção de pigmentos individuais. A magnitude e forma dos espectros de $a_{fi}(\lambda)$ variam em segunda ordem devido à diferente composição de pigmento celular, o

efeito de empacotamento e a taxonomia (Ciotti *et al.*, 2002; Bricaud *et al.*, 2004). O aumento da concentração de pigmentos e o tamanho das células, isto é, o efeito de empacotamento, vai alisar o espectro de absorção específica do fitoplâncton definido como a razão entre o espectro de absorção do fitoplâncton e a concentração de CHLa (Bricaud *et al.*, 1995).

Os espectros de espalhamento do fitoplâncton são considerados, em geral, como uma imagem inversa do espectro de absorção (Stramski *et al.*, 2001; Gordon *et al.*, 2009). Os valores dos coeficientes de espalhamento do fitoplâncton são relativamente baixos quando comparados com partículas inorgânicas. Com exceção à regra o grupo dos coccolitoforídeos que se distinguem pelo fato de possuírem uma carapaça constituída de carbonato de cálcio, que o torna muito eficaz no espalhamento da luz, e nos permitem identificar suas florações do espaço (Garcia *et al.*, 2011). Em geral, espalhamento frontal das células de fitoplâncton domina em relação ao espalhamento para trás e, portanto, baixos valores de coeficiente de retroespalhamento do fitoplâncton são observados (Twardowski *et al.*, 2001). A quase totalidade dos sensores ópticos a bordo dos satélites usam os efeitos das propriedades de absorção e retro-espalhamento do fitoplâncton marinho para seu mapeamento do espaço.

Parte da luz absorvida pelo fitoplâncton pode ser emitida em outro comprimento de onda, como uma forma de dissipação de energia excedente da luz absorvida, este processo de espalhamento inelástico da luz é designado por fluorescência do fitoplâncton. Vários pigmentos de fitoplâncton fluorescem sendo a CHLa o mais significativo entre eles. É importante ressaltar que a fluorescência não é exclusiva do fitoplâncton e também ocorre em outros organismos e materiais.

(iii) material orgânico dissolvido colorido (CDOM): também chamado de “gelbstoff” ou substância amarela por causa de sua cor quando presente em altas concentrações na água (Kirk, 1994). Embora sua composição química exata seja difícil de determinar (Spitzzy & Ittekkot, 1986; Findlay & Sinsabaugh, 1999), pode-se dizer que o CDOM é constituído por ácidos húmicos e fúlvicos que desempenham um importante papel no ciclo do carbono. Estes podem ser de origem terrestre trazidos por rios (Carder *et al.*, 1989) e águas

subterrâneas (Coble, 2007), ou de origem local provenientes do subproduto da produção primária e secundária (Bricaud *et al.*, 1981; Nelson *et al.*, 1998; Warnock *et al.*, 1999), tais como, excreção de bactérias e zooplâncton (Nelson *et al.*, 1998, Steinberg *et al.*, 2004) e a degradação do fitoplâncton (Rochelle-Newall & Fisher, 2002; Hu *et al.*, 2006) e outros materiais. Também podem ocorrer fontes de compostos antropogênicos de descarga de esgotos e outros efluentes (Coble, 2007).

O CDOM de origem local em oceanos possui uma ligação indireta com o fitoplâncton e neste caso as maiores concentrações de CDOM se acumulam abaixo da camada superficial devido à fotodegradação que essas substâncias sofrem (IOCCG, 2000). Os padrões de distribuição CDOM são controlados pelo equilíbrio entre as fontes e os sumidouros (Coble, 2007). Em comparação com regiões oceânicas, áreas costeiras onde se acumula CDOM transportado de fontes distintas podem possuir concentrações muito mais elevadas que locais onde só há produção local pela degradação do fitoplâncton.

Em áreas costeiras com forte influência de rios, a mistura, com comportamento conservador, é o principal fator de controle de distribuição CDOM, ou seja, uma relação linear inversa entre CDOM e salinidade é frequentemente observada. Entretanto, outros processos não conservativos estão, sem dúvida, adicionando e removendo CDOM. Devido essas características, o CDOM tem se mostrado ser um útil marcador de massas de água, bem como um indicador de diferentes processos bioquímicos.

O CDOM absorve fortemente na região do ultra-violeta (UV) e azul (350-500nm) do espectro de luz (**Fig. 1.1**), gerando um forte impacto sobre a disponibilidade e qualidade espectral da luz nas regiões costeiras (Kirk, 1994; Blough & Del Vecchio, 2002) afetando processos como a produção primária (Coble *et al.*, 2004). Sua forma espectral pode ser descrita por uma função exponencial decrescente, por exemplo, Jerlov (1966). O CDOM domina a absorção no azul e muitas vezes pode ocultar o pico de absorção CHLa, dificultando o uso de algoritmos que estimam a concentração de CHLa, uma vez que estes algoritmos são baseados em razões de refletâncias entre comprimentos de onda azul e verde (O'Reilly *et al.*, 2000). O espalhamento por materiais dissolvidos (CDOM) é

frequentemente negligenciado, pois não há nenhuma evidência de que CDOM possa contribuir significativamente para o espalhamento (Dall'Olmo *et al.*, 2009).

Para quantificar a concentração de CDOM é necessário obter informações sobre a absorção do CDOM (a_g) no intervalo de comprimento de onda azul (375-443 nm) (Bricaud *et al.*, 1981; Babin *et al.*, 2003) ou da fluorescência (Cabaniss & Shuman, 1987; Coble *et al.*, 1990). Enquanto a inclinação da sua curva de absorção pode ser usado para rastrear a origem CDOM (Carder *et al.*, 1989; Stedmon & Markager, 2001) e sua composição química ou a proporção de ácidos húmicos e fúlvicos (Carder *et al.*, 1989).

(iv) material particulado em suspensão (MPS): esta categoria possui uma composição bem variável. Apesar do MPS incluir todas as partículas orgânicas e inorgânicas em suspensão, consideramos aqui todo o material particulado que não foi incluído na componente fitoplâncton. Em outros trabalhos é comum o MPS ser considerado apenas o material suspenso de natureza inorgânica. As partículas orgânicas não-fitoplanctônicas, também denominada detritos ou tríptons, são constituídas principalmente por fragmentos de fitoplâncton e zooplâncton e resíduos fecais de zooplâncton. As partículas inorgânicas são compostas basicamente por sedimentos gerados pela erosão dos solos e transportados pelos rios, de poeira atmosférica transportada para o mar pelos ventos, ou sedimentos suspensos na coluna de água por correntes e marés. A composição variável, a concentração e a distribuição granulométrica das partículas suspensas afetam a absorção e o espalhamento da luz de diferentes maneiras. Por exemplo, as areias brancas reflexivas de uma praia de coral, quando levados à suspensão, terá uma influência muito diferente da cor da água do que o silte vermelho em suspensão em uma saída de rio.

Em geral, a absorção da luz pelos materiais em suspensão possui comportamento espectral semelhante ao CDOM: absorvem mais luz nos menores comprimentos de onda (azul) que nos comprimentos de onda mais longos (vermelho) (**Fig. 1.1**). Em contraste com o CDOM, a contribuição das partículas para o espalhamento da luz é alta, normalmente determinando a magnitude do coeficiente de atenuação em águas costeiras (Mobley, 1994). Os espectros de espalhamento pelo MPS muitas das vezes aparecem como uma reta horizontal (independe do comprimento de onda), enquanto outros podem mostrar uma

diminuição exponencial ao longo dos comprimentos de onda. A variabilidade da forma espectral do espalhamento e absorção do MPS está relacionada com a composição, tamanho e concentração das partículas (Twardowski *et al.*, 2001).

A distribuição do MPS se limita geralmente às regiões costeiras e águas interiores e sua importância está relacionada principalmente com a turbidez da água, influenciando a produção primária e as taxas de transferência de calor; o fluxo de materiais para o fundo, que controlam as taxas de sedimentação, as transferências biogeoquímicas na interface água-sedimento e a produtividade bentônica; e, o fluxo e destino dos poluentes e contaminantes associados (UKMMAS, 2010). As mudanças no destino do MPS de exportação para a cadeia alimentar marinha para deposição para a fauna e a flora são fundamentais para a avaliação da eutrofização de um ambiente. Também é comum encontrar MPS na forma de flocos ou agregados compostos por material mineral (por exemplo, minerais de argila) e matéria orgânica (componentes vivos e mortos de fitoplâncton, organismos heterotróficos, bactérias, matéria fecal e água). A distribuição do MPS em áreas estuarinas é uma questão-chave para avaliar os fluxos de materiais do rio para o mar.

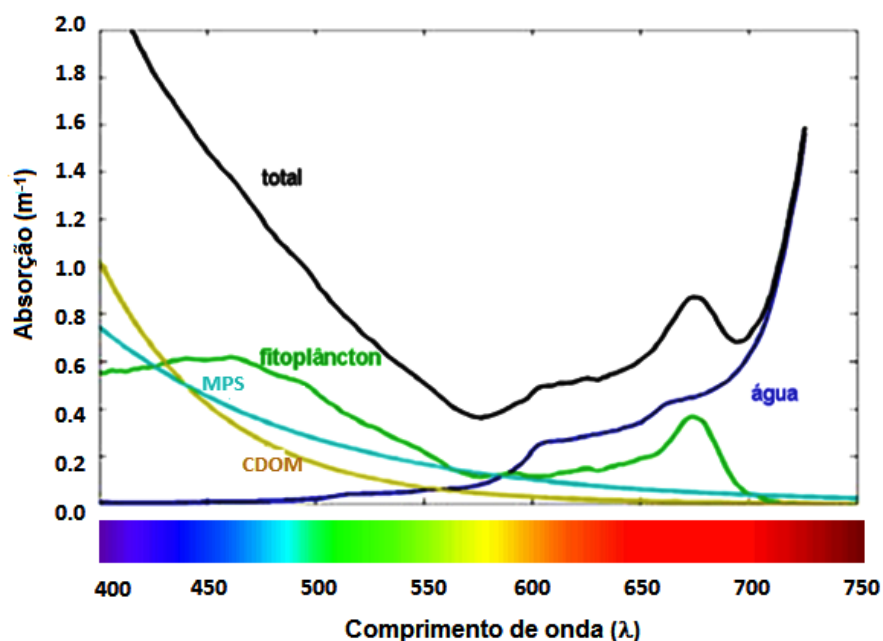


Figura 1.1. A Absorção total e absorção de cada constituinte óptico: absorção do fitoplâncton, $a_{fi}(\lambda)$, do CDOM, $a_g(\lambda)$, do MPS $a_p(\lambda)$ e da água $a_w(\lambda)$. Fonte: adaptado Preisendorfer, 1961.

1.1.2. Propriedades ópticas aparentes e os algoritmos de “cor do oceano”

As AOPs são derivadas a partir de quantidades radiométricas, o que as tornam dependente da distribuição da radiância ambiente de um corpo de água. A tradução física da percepção humana da cor e para o sensoriamento remoto dos oceanos é a reflectância espectral, $R(\lambda)$. As refletâncias são, provavelmente, uma das AOPs mais utilizadas. Por definição $R(\lambda)$ é descrita como a fração do fluxo radiante incidente sobre uma superfície que é refletida. O sensoriamento remoto dos oceanos comumente utiliza a denominada Reflectância do Sensoriamento Remoto, $R_{rs}(\lambda)$ [sr^{-1}], dada pela relação entre a radiância emergente, $L_w(\lambda)$ [$\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1}$] e irradiância incidente na superfície do mar, $E_d(\lambda)$ [W m^{-2}] (Gordon *et al.*, 1975; Morel & Prieur, 1977) (**equação 4**).

Para entender essa AOP, é necessário explorar as quantidades radiométricas usadas para calculá-la. A radiância, L [$\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1}$], é a quantidade radiométrica mais importante na óptica simplesmente porque fornece uma descrição detalhada do campo de luz, características posicional, temporal, direcional e espectral, ou seja, L é função do espaço (x , y , z), do tempo (t), do ângulo nadir (θ), ângulo azimutal (ϕ), e comprimento de onda (λ), dada em. E $L_w(\lambda)$ é radiância emergente medida logo acima da superfície d'água. A irradiância, E [W m^{-2}], difere da radiância, pois mede o fluxo de energia ao longo de um hemisfério inteiro de direções, em vez de restringir a coleção para um determinado ângulo sólido, ou seja, E é função do espaço (x , y , z), do tempo (t) e comprimento de onda (λ). A irradiância espectral descendente, $E_d(\lambda)$, é medida com o espectrômetro plano apontando para o céu (a nadir).

$$R_{rs}(\lambda) = \frac{L_w(\lambda)}{E_d(\lambda)} \quad [\text{sr}^{-1}] \quad \text{Eq.(4)}$$

A equação de transferência radiativa (RTE) quantifica a propagação da luz (radiação) na água do mar, caracterizada pela distribuição espacial de suas IOPs. Esta equação não tem soluções analíticas, porém soluções numéricas aproximadas podem ser encontradas.

Modelos analíticos simplificados associam AOPs às IOPs, tal como o modelo de reflectância simplificado, baseado em uma versão de primeira ordem do modelo de Gordon *et al.* (1988). O modelo propõe que $R_{rs}(\lambda)$ é proporcional ao coeficiente de retro-espalhamento e inversamente proporcional ao coeficiente de absorção (**equação 5**) (Gordon *et al.*, 1975; Morel & Prieur, 1977):

$$R_{rs}(\lambda) = \frac{L_w(\lambda)}{E_d(\lambda)} = G * \left(\frac{b_b(\lambda)}{a(\lambda)} \right) \quad \text{Eq.(5)}$$

onde, G (ou f/Q) é uma constante que depende da distribuição do campo de luz e da função de espalhamento das partículas e da água (f é o fator de proporcionalidade associado a reflectância da irradiância logo abaixo d'água para b_b/a , e Q é a razão entre irradiância emergente e irradiância incidente logo abaixo d'água).

Informações qualitativas e quantitativas sobre os componentes ópticos presentes em águas naturais são obtidas quando se conhecem as AOPs e IOPs, com a possibilidade de fornecer diversos produtos de interesse oceanográfico por sensoriamento remoto (IOCCG, 2000). Para isso é necessário a construção ou elaboração de algoritmos robustos que relacionem as propriedades ópticas com o produto geofísico (ex., concentração de clorofila-a) de interesse.

Águas onde as propriedades ópticas são principalmente governadas pelo fitoplâncton e o CDOM e detritos co-variam com o fitoplâncton são denominadas Águas Caso I, geralmente o caso de regiões oceânicas embora não exclusivamente. Já águas em que as propriedades ópticas são significativamente influenciadas pelo CDOM, detritos, partículas inorgânicas, bolhas ou outras substâncias cujas concentrações não co-variam de acordo com a concentração de fitoplâncton, são classificadas como Águas Caso II (Morel & Prieur, 1977). Em águas costeiras e estuarinas, a variabilidade da cor do oceano é ainda muito pouco conhecida devido à proporção altamente variável de material dissolvido e partículas de origem terrestre ou diferentes fontes são em geral classificadas como opticamente complexas ou Águas Caso II. Observe o comportamento espectral da $R_{rs}(\lambda)$ para os diferentes casos de água na **Figura 1.2**.

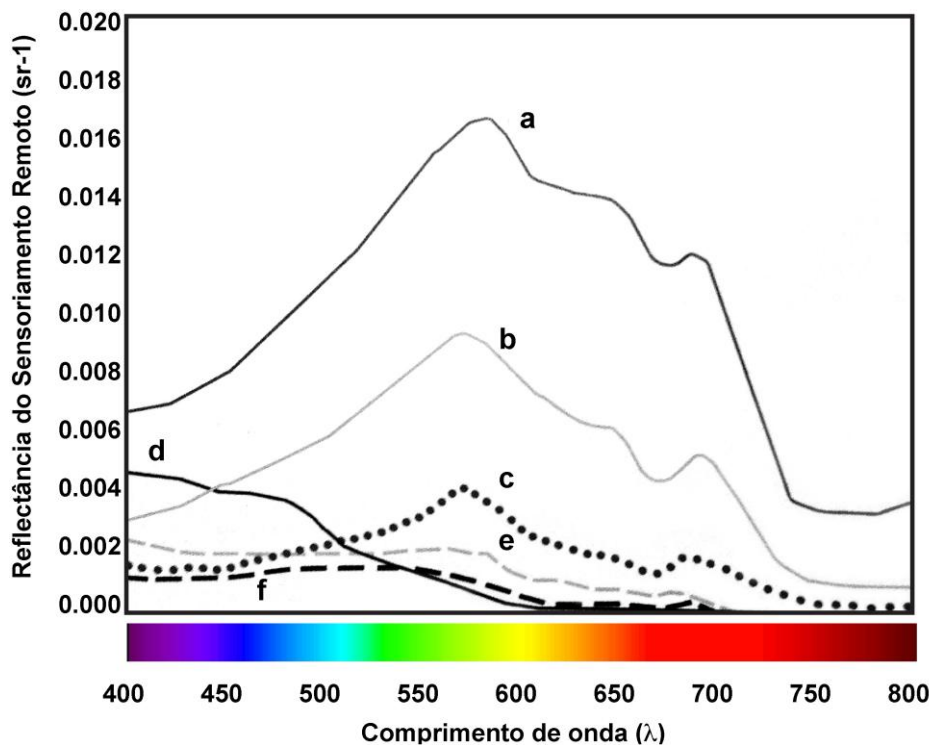


Figura 1.2. Espectros de reflectância do sensoriamento remoto, $R_{rs}(\lambda)$, de diferentes tipos de águas: (a) águas com concentrações de CDOM e TSM muito elevadas, (b) altas concentrações CDOM e TSM, (c) concentrações CDOM e TSM moderada com algum fitoplâncton, (d) água limpa, (e) águas com concentrações de CHLa e de TSM moderados, (f) águas com concentração de CHLa moderada. a, b, c e e são Águas Caso II ; d e f são Águas Caso I. Figura adaptada do relatório 3 do IOCCG (2000).

A concentração de CHLa é um dos principais foco dos estudos de cor do oceano devido sua importância como um indicativo da concentração da biomassa do fitoplâncton e utilizado para estimar produção primária. Para estimar concentração de CHLa, algoritmos de Águas Caso I baseiam-se nas relações empíricas entre a reflectância em estreitas bandas de comprimento de onda (cerca de 10 nm de largura). O algoritmo global de CHLa utiliza bandas no azul ou azul-esverdeada, respectivamente 440 ou 520 nm, relacionada com pico de absorção de luz pela CHLa e uma banda de comprimento de onda no verde centrada no intervalo de 550-560nm, onde ocorrem as menores variações dos valores de absorção pelo fitoplâncton (por exemplo: O'Reilly *et al.*, 1998; O'Reilly *et al.*, 2000).

A aplicação desses algoritmos em Águas Caso II não produzem estimativas tão precisas de concentração de CHLa (Carder *et al.*, 2004; Darecki & Stramski, 2004; Dall'Olmo *et al.*, 2005; Schalles, 2006) uma vez que o CDOM e o material particulado dominam o sinal

óptico na região do azul. Algoritmos que utilizam reflectância em regiões do vermelho e infra-vermelho próximo (NIR) são preferíveis para águas turvas produtivas, onde os valores de absorção de CDOM e TSM são baixos (Gitelson *et al.*, 2007; Dall'Olmo *et al.*, 2005), entretanto o espalhamento do TSM é importante nesses comprimentos de onda. Ao redor de 670 nm, a reflectância diminui devido a absorção de CHLa e em 700 nm a reflectância aumenta devido ao aumento de absorção pela água e a diminuição de absorção pela CHLa (Moses *et al.*, 2012).

Uma revisão aproximadamente de 50 trabalhos publicados relatando a recuperação de constituintes opticamente ativos da água do mar, a partir de imagens de satélite para águas opticamente profundas e complexas foi feita por Odermatt *et al.* (2012). Eles concluíram que algoritmos utilizando razões espectrais azul-verde podem ser aplicadas com êxito para recuperar concentração de CHLa entre 0-10 mg.m⁻³ em águas complexas, porém são consideravelmente menos precisos do que os modelos que utilizam vermelho e NIR para estimar maiores concentração de CHLa. Ou seja, algoritmos de bandas espectrais no vermelho e NIR são mais indicados em águas eutróficas, e algoritmos no azul-verde podem ser utilizados para águas oligotróficas e mesotróficas com relativamente baixas concentrações e variações de CDOM e TSM.

Odermatt *et al.* (2012) também apresentaram intervalos de validação de algoritmos em função da variação dos três principais constituintes opticamente ativos da água (CHLa, CDOM e MPS) indicando os métodos de recuperação correspondentes ou comprimentos de onda utilizado pelos algoritmos, mesmo que o algoritmo recupere apenas um dos constituintes. O algoritmo proposto por Schroeder *et al.* (2007) foi o único com obtenção simultânea de todos os constituintes.

1.2. Área de estudo: O Estuário da Lagoa dos Patos

A Lagoa dos Patos (LP) é considerada a maior laguna costeira do Brasil (**Fig. 1.3**), com uma bacia de drenagem que compreende uma área aproximada de 200000 Km². A LP está situada entre as latitudes 30° 20' e 32° 10' S, tendo 250 km de extensão e largura média de 40 km, sendo que sua orientação é de NE-SE e sua profundidade média de 5 m. Classificada como uma laguna costeira estrangular por Kjerfve (1986), a LP termina em um estreito canal de comunicação com o mar, o Canal da Barra do Rio Grande, de aproximadamente de 20 km de comprimento e 2 km de largura e profundidade entre 15 a 20 m.

A região do estuário da Lagoa dos Patos (ELP) (**Fig. 1.3**) representa aproximadamente um décimo da área total da LP (Castello, 1978) e está definida entre o Canal da Barra de Rio Grande e a Ponta da Feitoria localizada acima da cidade de Pelotas, este último referente o limite médio da entrada de água salgada na LP. A entrada de nutrientes na região estuarina ocorre, principalmente, através da drenagem continental, que contribui para a alta produção primária da região (e.g. Abreu *et al.*, 1992; Ciotti *et al.*, 1995). Seeliger *et al.* (1998) ressaltam a importância ecológica deste ambiente e descrevem o ELP como uma região de grande produção biológica e grande diversidade de espécies de plantas e animais que em algum momento do seu ciclo de vida utilizam este ambiente para o seu desenvolvimento.

Do ponto de vista econômico, as principais atividades desenvolvidas na região estuarina estão relacionadas às atividades portuárias, produção industrial, agricultura e pesca, tanto industrial como artesanal (Reis & D'Incao, 2000). As características de sua biodiversidade e produtividade biológica, bem como as atividades portuárias e de navegação têm imprimido uma importância histórica ao ELP.

Os diferentes interesses neste ecossistema costeiro vêm proporcionando ao longo dos anos um grande volume de informações sobre sua estrutura e seus processos ecológicos. O livro "O estuário da Lagoa dos Patos: um século de transformações" (Seeliger & Odebrecht, 2010) apresenta uma síntese dessas informações, muitas delas obtidas através do desenvolvimento de estudos integrados e de monitoramento de longa duração

realizado no âmbito do Programa Brasileiro de Pesquisas Ecológicas de Longa Duração (PELD), inserido na rede mundial do “International Long Term Ecological Research Program - ILTER”.

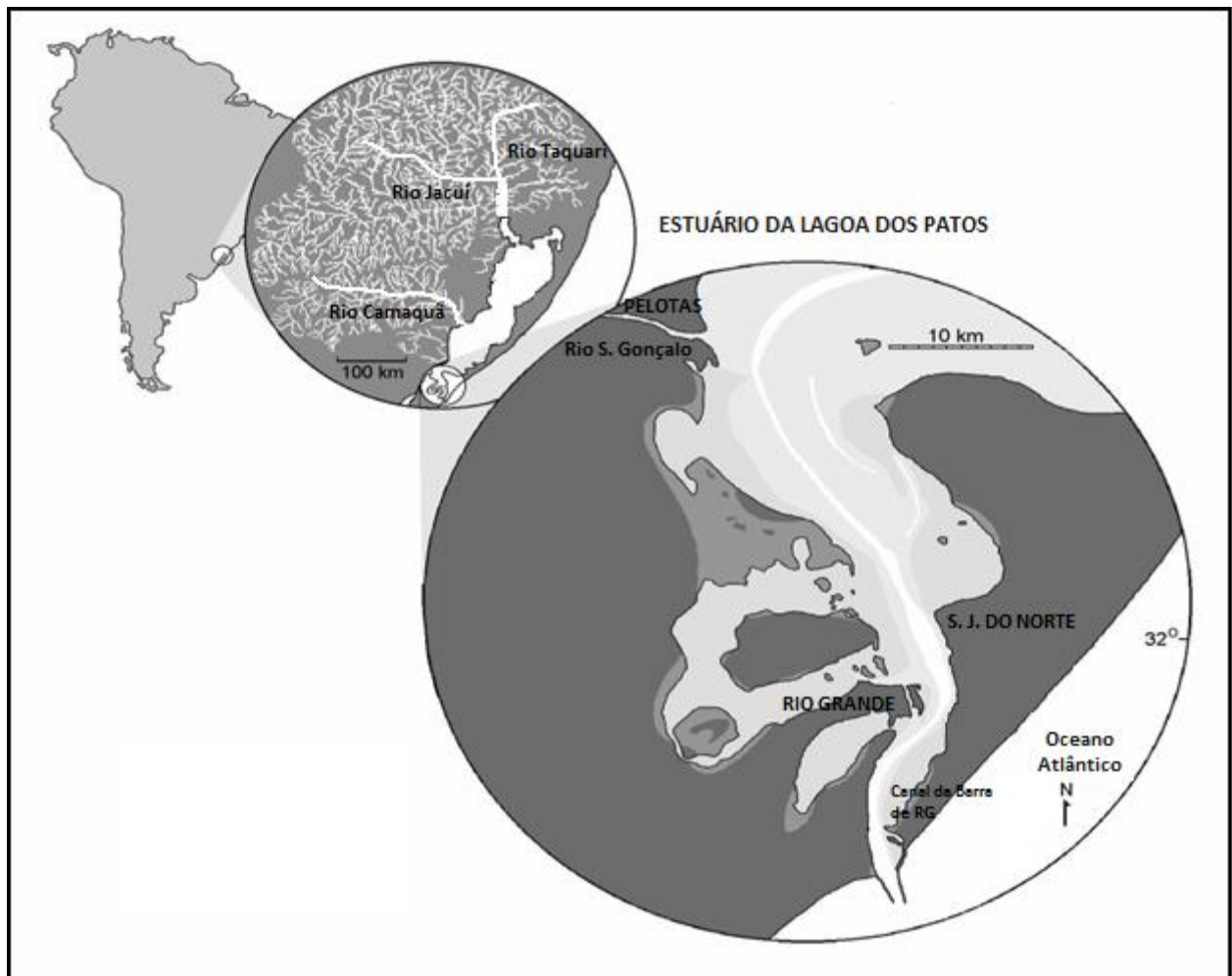


Figura 1.3. – A bacia hidrográfica da Lagoa dos Patos e o estuário da Lagoa dos Patos.

O PELD “Sítio 8: Estuário da Lagoa dos Patos e Costa Adjacente (32°S)” encontra-se em sua segunda fase, com o projeto “A influência de fenômenos naturais e impactos antrópicos na biota e processos ecológicos”, sob a coordenação da Dra. Clarisse Odebrecht. Maiores detalhes do PELD em <http://www.peld.furg.br/>.

Estudos ópticos na Lagoa dos Patos e seu estuário são limitados e escassos. Pagot *et al.* (2007) encontraram uma relação empírica entre razão de bandas de refletância do sensor Landsat-5/TM e Landsat-7/ETM e os valores de material particulado medidos “in situ”, ($R^2= 0.72$ e $n= 30$) embora tenha sido utilizado um intervalo de 1 a 14 dias entre a

coleta do dados e a imagem utilizada. Um mapeamento das florações de cianobactérias utilizando dados de sensoriamento do sensor hiperespectral Hyperion/EO-1 foi proposto por Lobo *et al.* (2009). Dados de radiometria foram coletados em áreas rasas do ELP para mapeamento de vegetação aquática submersa com uso de imagens Landsat-5/TM (Gianasi, 2011). Estes trabalhos demonstram esforços individuais para as diferentes e possíveis aplicações dos estudos da cor das águas da LP. Nenhum trabalho, até o momento, foi realizado na LP para se conhecer o comportamento das propriedades ópticas na coluna de água em conjunto com os constituintes opticamente ativos no ELP e, portanto, nada se sabe sobre seus valores e sua variabilidade espacial e temporal.

1.2.1. A Hidrodinâmica do Estuário da Lagoa dos Patos

As principais forçantes hidrodinâmicas do ELP são a descarga fluvial e ação dos ventos remoto e local (Möller *et al.*, 2001), responsáveis pelas grandes variações de salinidade, temperatura e de nutrientes no interior do estuário. O efeito da maré é considerado secundário (Möller *et al.*, 2007), pois o ELP está inserido em uma região de mínima influência da maré (Garcia, 1997). A maré na LP possui uma amplitude média de 0,31 m, com características de uma maré mista com predominância diurna (Fernandes *et al.*, 2005; Möller *et al.*, 2007), sendo que, grande parte da sua energia é removida por fricção com fundo (Möller *et al.*, 2007).

A descarga de água doce dos rios tributários da Lagoa dos Patos segue o padrão de escoamento típico daqueles de médias latitudes: alta descarga no fim de inverno e início de primavera, seguida de baixa a moderada descarga durante verão e outono, além de grandes variações interanuais (Möller, 1996). A contribuição média mensal de descarga de água doce dos principais rios tributários (Jacuí, Taquari e Camaquã) no ELP é de $2400 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ com fortes variações sazonais e interanuais, estas últimas relacionadas aos eventos ENOS (Vaz *et al.*, 2006). A circulação no estuário durante o período de alta descarga é dominada pelo escoamento de água doce. Grandes descargas podem manter a região estuarina com água doce por vários meses (Paim & Möller, 1986), enquanto que a ação dos ventos se torna mais importante nos períodos de menor descarga fluvial.

A região da LP apresenta um padrão sazonal de ventos representado por ventos de nordeste (NE) dominantes na primavera e verão e ventos de sudoeste (SO) no outono e inverno, responsáveis por desníveis no interior da LP e na zona costeira que ocasiona a entrada ou saída de água da LP através do mecanismo de oscilação “set up / set down” (Möller *et al.*, 2001). As ações combinadas de vento de SO e descargas fluviais fracas intensificam a salinidade no ELP, principalmente nos meses de abril e maio (Möller & Fernandes, 2010).

De maneira geral, as maiores temperaturas e salinidades são relacionadas à variação sazonal de ventos e padrões de precipitação (Vilas Boas, 1990). Condições homogêneas, variando de água completamente doce à completamente salgada, são associadas às altas descargas fluviais eventos de quadrante NE ou mínimas descargas de água doce e ventos SW, respectivamente. Por outro lado, períodos muito chuvosos com fortes ventos de quadrante SW, normalmente associado à passagem de sistemas frontais, acarretam a estratificação vertical devido ao avanço da água salgada pelo fundo do canal.

2. Objetivos

O principal objetivo desse trabalho é descrever e caracterizar o comportamento das propriedades ópticas aparentes e inerentes e dos constituintes opticamente ativos presentes nas águas do Estuário da Lagoa dos Patos.

Objetivos específicos:

- 1) Caracterizar a distribuição espaço-temporal da biomassa fitoplanctônica (clorofila-a), o material orgânico dissolvido e o material total em suspensão;
- 2) Caracterizar a distribuição e a variabilidade espaço-temporal das propriedades ópticas aparentes e inerentes;
- 3) Identificar qual ou quais constituintes opticamente ativos da água controlam a variabilidade das propriedades ópticas;
- 4) Identificar os processos oceanográficos relacionados com a variabilidade das propriedades ópticas.

3. Metodologia

A coleta de dados bio-ópticos foi realizada nas estações definidas pelo Programa PELD da FURG que consistem em dez (10) pontos (estações) distribuídos ao longo do Estuário da Lagoa dos Patos. A **Figura 3.1** e a **Tabela 3.1** fornecem maiores informações sobre as posições de coletas de dados, que foram realizadas entre fevereiro e outubro de 2012, a bordo da lancha “Larus” da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). Foram realizadas sete (7) saídas de campo (cruzeiros) totalizando 14 dias de coletas de parâmetros físicos (salinidade, temperatura e velocidade e direção de corrente) e ópticos (absorção, atenuação, retro-espalhamento, fluorescência, e nas estações realizadas de dia: radiância, irradiância e profundidades de disco de secchi) (**Fig. 3.2**). Amostras discretas de águas em superfície, meia água e fundo também foram coletadas para posterior análise em laboratório das concentrações de TSM e CHLa. As amostragens ocorreram entre sete (7) e vinte (20) horas local.

No total, noventa (90) amostragens foram realizadas durante todo o período. A **Tabela 3.2** apresenta o resumo dos dados coletados e o total de amostragem em cada estação após o controle de qualidade dos dados. Observe que a estação 1 e 2 contém menos amostragens que as demais, isto porque maiores ondas foram frequentes nessa área. Apenas estações com dados radiométricos (AOP) satisfatório (conforme controle de qualidade e processamento descritos no **item 3.5**) e amostras discretas de superfície são consideradas no manuscrito (**Item 4.2**).

A duração de cada estação foi variável em virtude da diferença de profundidade entre os locais de coleta. Em média a duração foi de 20 minutos com intervalo médio de navegação de 1 hora entre as estações de coleta. Medições de propriedades ópticas em regiões estuarinas são difíceis de serem realizadas em função de uma série de fatores, destacando-se as relativamente fortes correntes de vazante e enchente que impedem a ocupação de uma estação oceanográfica por certo período de tempo (dados de velocidade de corrente são apresentados no **Apêndice A**). Dependendo das condições de vento e fluxo de correntes a embarcação era ancorada, e caso houvesse deriva da embarcação durante as

coletas a mesma era reposicionada para as coordenadas previamente definidas da estação. Em determinadas análises o estuário foi dividido em inferior (estações 1, 2, 3 e 4), médio (estações 5, 6 e 7) e superior (estações 8, 9, e 10). A aquisição e os processamentos dos dados serão descritos em detalhe nos subitens desta seção.

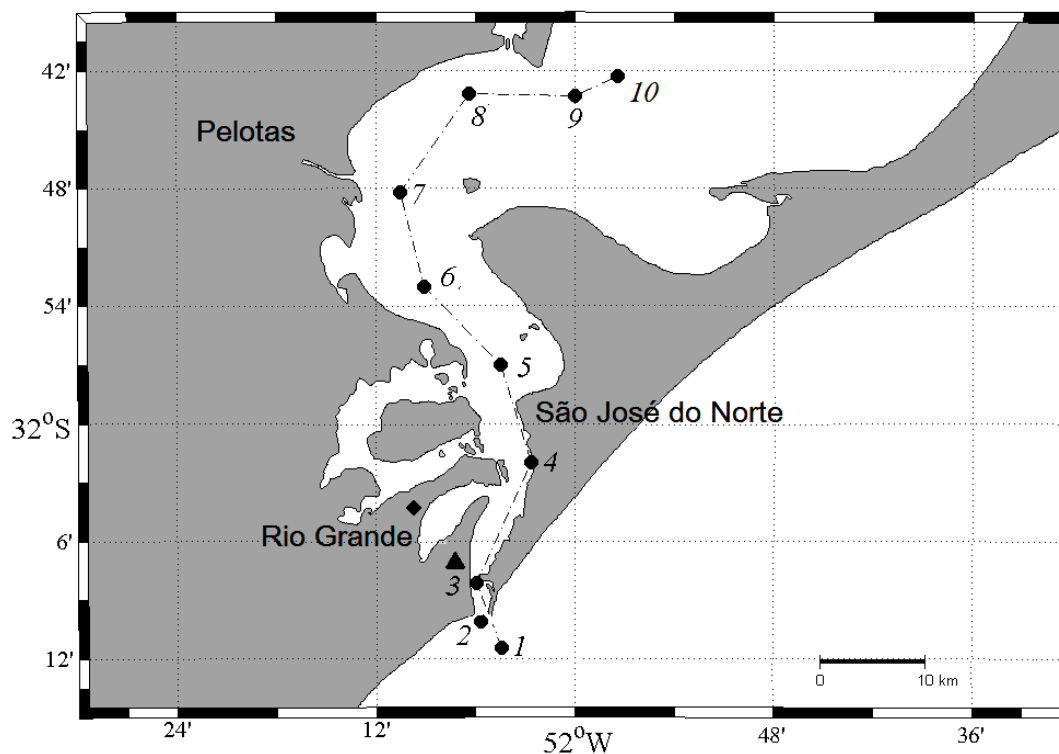


Figura 3.1. Localização dos pontos (de 1 a 10) de coletas de dados realizados no canal do Estuário da Lagoa dos Patos (linha tracejada). O triângulo indica a localização da estação meteorológica da Praticagem da Barra de Rio Grande, e o losango à localização da estação meteorológica de Rio Grande (INMET).

Tabela 3.1. Informações sobre as estações de coleta de dados localizadas ao longo do canal do estuário da Lagoa dos Patos.

Ponto	Nome	Longitude [° dec]	Latitude [° dec]	Prof.Local [m]	Distância da desembocadura [km]
1	Lá fora	-52.0738	-32.1905	20	1
2	Meio Molhes	-52.0827	-32.1774	19	3
3	Praticagem	-52.0994	-32.1352	17	8
4	Cocuruto	-52.0440	-32.0327	17	22
5	Diamante	-52.0748	-31.9498	15	32
6	Setia	-52.1513	-31.8836	6	42
7	Barra de Pelotas	-52.1760	-31.8034	7	52
8	Nascimento	-52.1059	-31.7197	7	64
9	Porteiras	-51.9995	-31.7217	7	74
10	Feitoria	-51.9577	-31.7045	8	80

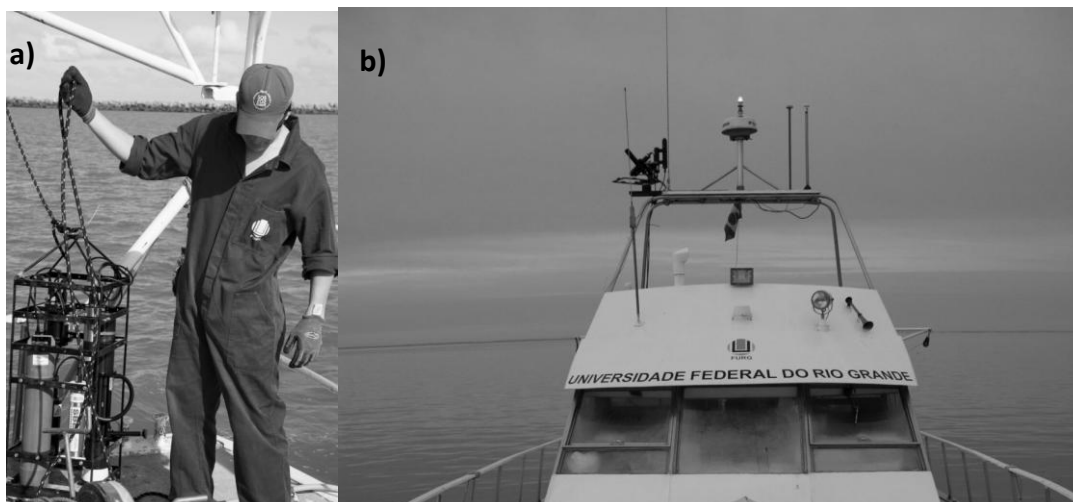


Figura 3.2. Gaiola óptica utilizada para medições de perfis IOPs na coluna de água (a) e sistema integrado de medições de AOPs acima da superfície de água (b).

Tabela 3.2. Dados coletados por dia de cruzeiro e por estação após o controle de qualidade dos dados e o total de amostragem em cada estação.

Cruzeiro	Data	Dados coletados																																							
		CTD e IOP										AOP										Discretos e ADCP																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10										
1	09/fev	x	x	x	x	x	x							x																	x	x	x	x	x	x					
	10/fev				x	x	x	x	x	x																			x	x					x	x	x	x	x	x	
2	08/mar		x	x	x	x	x		x	x				x	x																x	x	x	x	x	x					
	09/mar			x	x	x	x		x																				x	x					x	x	x	x		x	
3	15/mai	x		x	x	x	x	x	x					x																	x		x	x	x	x	x	x		x	
	16/mai			x	x	x	x	x	x	x						x	x	x															x	x	x	x	x	x	x	x	
4	23/mai	x		x	x	x	x	x	x	x		x		x	x	x	x														x		x	x	x	x	x	x	x	x	
	24/mai			x	x	x	x	x	x	x																			x	x	x					x	x	x	x	x	x
5	10/jul			x	x	x	x	x	x					x	x	x																	x	x	x	x	x	x	x	x	
	11/jul			x	x	x	x	x	x	x						x				x									x	x			x	x	x	x	x	x	x	x	
6	30/ago	x								x																					x									x	
	31/ago				x	x	x	x	x	x				x		x	x	x																	x	x	x	x	x	x	
7	04/out							x	x	x																													x	x	x
	05/out	x		x	x	x	x	x	x	x		x																			x		x	x	x	x	x	x	x	x	
total	14 dias	4	2	10	12	12	13	11	13	6	7	2	0	4	6	3	5	4	3	4	1	4	2	8	11	12	13	11	13	6	7										

3.1. Dados meteorológicos e hidrológicos

Dados de vento, precipitação e descarga foram adquiridos de distintos bancos de dados. Velocidade e direção de vento por hora da estação meteorológica da Praticagem da Barra de Rio Grande [32.137°S, 52.104°O] localizada na entrada do estuário (Fig. 3.1) foram disponibilizados através de convênio entre a Praticagem da Barra de Rio Grande e o Laboratório de Oceanografia Costeira e gentilmente cedidos a este trabalho. Dados de precipitação diária da estação meteorológica de Rio Grande [32.078°S, 52.167°O] (Fig. 3.1)

foram obtidos junto ao Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa do Instituto Nacional de Meteorologia através do acesso ao link <http://www.inmet.gov.br/projetos/rede/pesquisa/>. Os dados de descarga diário dos principais rios que deságuam na LP (Jacuí, Taquari e Camaquã) (**Fig. 1.3**) que se encontram disponíveis no site pela Agência Nacional de Águas (<http://hidroweb.ana.gov.br/>) foram usados para estimar a vazão diária do estuário da LP. É importante salientar que apesar do Rio São Gonçalo não entrar nessa soma, uma vez que este não é monitorado pela Agência Nacional de Águas, sua descarga é significativa na região estuarina da LP.

3.2. Concentração de clorofila-a e material em suspensão

Amostras de água foram coletadas em meia água e fundo, utilizando garrafa Niskin de 5 litros presa a um cabo graduado e acionada por mensageiro. Possíveis inclinações no cabo eram anotadas e levadas em conta na determinação da profundidade atingida pela garrafa. Já a coleta de água em superfície foi realizada por balde preso a um cabo. Após a coleta, amostras de água eram filtradas em um sistema de pressão a vácuo instalado na própria embarcação.

Para obtenção da concentração da CHLa, 50 ml de água foram filtrados utilizando filtros de fibra de vidro (Whatman GF/F) de 0.7 μm e 47 mm de diâmetro. Todos os filtros foram acondicionados em papel alumínio e colocados imediatamente em freezer (-20°C) logo após a filtração e posteriormente transferido para o laboratório onde foi armazenado em ultrafreezer (-80°C) até o momento das análises. As amostras de CHLa foram extraídas em acetona 90% mantendo em temperaturas inferiores a -10°C por 24 horas, então analisadas através de método fluorimétrico sem acidificação (Welschmeyer, 1994), com um fluorímetro Turner Designs TD-700. A concentração de CHLa foi expressa em $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Para obtenção da concentração do material em suspensão total (TSM) foram filtrados 200 ml de água em filtros Milipore de acetato de celulose de 0.45 μm e 47 mm de diâmetro pré-pesados em laboratório por balança de precisão. A filtração, feita a bordo, e a obtenção das concentrações de TSM, feitas em laboratório pelo princípio de determinação

de gravimetria, foram realizadas de acordo com a metodologia descrita em Baumgarten *et al.* (2010), adaptado de Strickland & Parsons (1972) e modificações de Sharp (1974) e Bodungen *et al.* (1991). A concentração de TSM foi expressa em mg.L^{-1} .

3.3. Concentração de material orgânico dissolvido

Um dos principais métodos para quantificar a concentração de CDOM é através da fluorescência (Coble, 2007). A fluorescência do CDOM foi medida com o fluorímetro ECO-2BB1F (WET Labs Inc.) desenvolvido para medições em campo sem a filtragem prévia da água. O ECO fluorímetro usa uma fonte de LED para fornecer a fonte de excitação em 370 nm e um detector posicionado para receber a fluorescência emitida em 460 nm. A saída de dados brutos do medidor de ECO-2BB1F é em contagens digitais, que varia de 0 a cerca de 16000, cuja sensibilidade é de 0,28 ppb de Quinine Sulfate Dihydrate Equivalent (QSDE) e variação total de 0-375 ppb (QSDE). O programa WAP (WET Labs Archive Program) executa automaticamente os cálculos necessários para que as contagens sejam convertidas para concentração do CDOM através da tabela de calibração original do instrumento.

3.4. Perfis Verticais de Propriedades Ópticas Inerentes e Propriedades Físicas: aquisição e processamento

Um sistema integrado de coleta de dados físicos e ópticos foi utilizado, composto pelos seguintes instrumentos: CTD Microcat SBE37SI (SeaBird, Inc.) para medições da temperatura, salinidade e pressão; ECO-2BB1FL (Wet Labs, Inc.): medidor do retro-espalhamento da água do mar em 532 e 660 nm e fluorescência do CDOM; e AC-9 (WET Labs, Inc.): medidor da absorção e atenuação total (sem colaboração da água) em 9 comprimentos de onda do visível: 412, 440, 488, 510, 532, 555, 650, 676 e 715 nm, com dois tubos óticos de 25 cm. Os sensores óticos foram calibrados no início de 2011 pela empresa WET Labs. Todos os instrumentos foram acoplados e instalados em uma gaiola ótica e conectados a um Datalogger (DH-4, WET Labs, Inc.) para armazenamento dos dados digitais durante a descida/subida dos instrumentos na coluna de água.

Os perfis de dados ópticos e físicos foram extraídos e unidos em um só arquivo utilizando o software WAP. Dados anômalos (ex. “spikes”) foram eliminados por simples inspeção visual dos mesmos. O sensor de absorção e atenuação (AC-9) foram calibrados entre os cruzeiros com água opticamente limpa (Milli-q) para acompanhar a deriva do instrumento, seguindo a metodologia e os requisitos básicos descritos no protocolo de calibração e operação do instrumento (AC Meter Protocol Document - WET Labs 2009). Entretanto, os valores de deriva do instrumento foram insignificantes considerando as magnitudes das medidas realizadas *in situ*. Os dados de absorção e atenuação foram corrigidos para os efeitos da temperatura e salinidade (Twardovski *et al.*, 1999) e espalhamento do tubo de absorção pelo método proporcional (Zaneveld *et al.*, 1994). Os coeficientes de absorção e atenuação obtidos pelo AC-9, $a_{pg}(\lambda)$ e $c_{pg}(\lambda)$, são referente ao material particulado e dissolvido (“gelbstoff”), que inclui o fitoplâncton, o MPS e o CDOM. O espalhamento do particulado $b_p(\lambda)$, foi obtido por $b_p(\lambda) = c_{pg}(\lambda) - a_{pg}(\lambda)$.

Os valores do coeficiente de retro-espalhamento do particulado, $b_{bp}(\lambda)$, foram derivados de medidas do volume total de espalhamento, β , em 117° obtidas pelo ECOBB seguindo Boss & Pegau (2001) (Eq.6). O volume de espalhamento do particulado, $\beta_p(117^\circ, \lambda)$ foi obtido subtraindo o volume de espalhamento da água, $\beta_w(117^\circ, \lambda)$ (Morel, 1974) de $\beta(117^\circ, \lambda)$. Este instrumento apresentou alguma instabilidade durante a aquisição, cujo motivo não foi identificado, que resultou em uma sequência de valores repetidos durante o perfil de algumas estações ($b_{bp}(532) = 0.236 \text{ m}^{-1}$ e $b_{bp}(660) = 0.115 \text{ m}^{-1}$) (veja Fig. 3.3) e que resultou na desconsideração dos dados de $b_{bp}(\lambda)$ em algumas estações (sendo 5 estações ao todo e 3 das estações consideradas no manuscrito).

$$b_{bp}(\lambda) = 2\pi + 1.1 * \beta_p(117^\circ, \lambda) \quad (\text{Eq. 6})$$

Para indicar as condições do fluxo da circulação estuarina: vazante, enchente ou estratificado; perfis de velocidade e direção de corrente foram obtidos com um ADCP (Acoustic Doppler Current Profiler) SONTEK de 1,5 MHz de frequência do tipo “bottom track” com três transdutores orientados 25° em relação ao eixo vertical e espaçados 120° entre si, que mede a velocidade das partículas existentes na água pelo efeito Doppler. O ADCP foi instalado em uma estrutura flutuante colocada sobre a água e fixada na lateral da lancha. O instrumento foi configurado para obter um perfil vertical médio de velocidade a

cada 10 segundos durante todo o período de realização da estação, e conectado a um aparelho de GPS (Garmin/GPSMap - 276C), com antena externa também Garmin, o qual registrou a localização precisa durante a coleta dos dados. Os dados eram observados em tempo real e gravados pelo software River Surveyor da SONTEK. Os perfis de velocidade longitudinal da corrente são apresentados por dia de cruzeiro no **Apêndice A**.

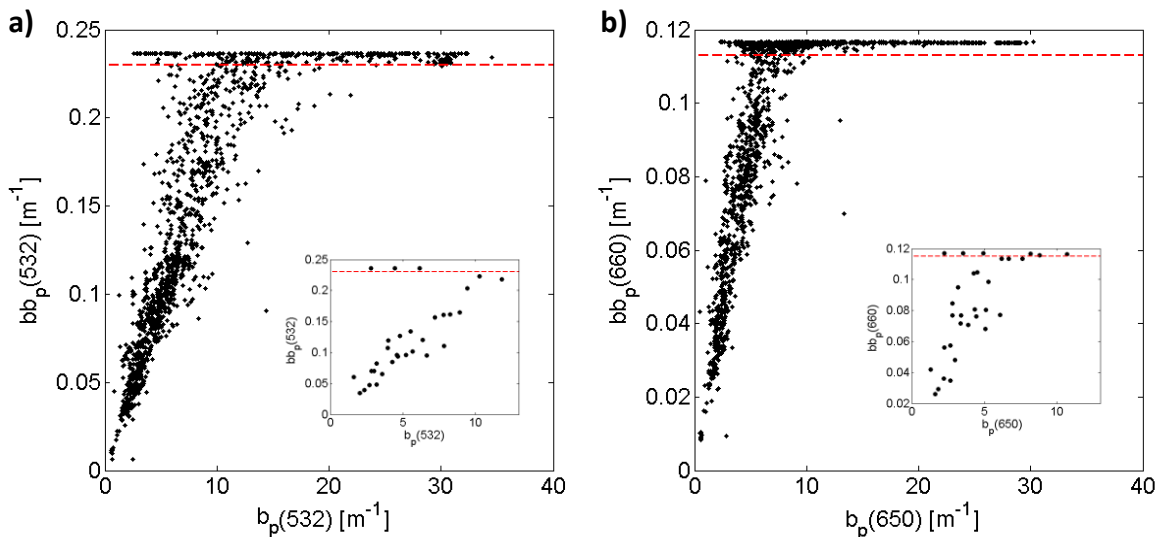


Figura 3.3. Note os valores de $b_{bp}(\lambda)$ repetidos durante o perfil de algumas estações: a) $b_{bp}(532) = 0.236 \text{ m}^{-1}$ e b) $b_{bp}(660) = 0.115 \text{ m}^{-1}$. Em detalhe, valores de $b_{bp}(\lambda)$ média de superfície das estações consideradas no manuscrito.

Após as correções e processamentos específicos de cada sensor, finalmente, os perfis foram suavizados (filtro de média móvel, $n = 5$). O software ODV (“Ocean Data View”) foi utilizado para a geração de mapas de distribuição vertical (**Apêndice A**) dos dados físicos e bio-ópticos para cada dia de cruzeiro utilizando o método de interpolação DIVA implementado no ODV. Assim como diagramas do tipo Hovmoller foram gerados utilizando os dados médios do perfil para visualização da variabilidade dos dados no espaço e no tempo. Para as análises do manuscrito os dados foram interpolados para a camada superficial (0-2 m).

3.5. Propriedades Ópticas Aparentes acima da superfície da água: aquisição e processamento

Durante todo o trajeto de navegação foi realizada a aquisição contínua e não-supervisionada de quantidades radiométricas hiperespectrais acima da água utilizando o sistema integrado HyperSAS e Reference (Satlantic, Inc.), composto por três sensores que medem simultaneamente a irradiância total incidente na superfície do mar, $E_d(\lambda)$ [$W m^{-2}$], a radiância total do mar, $L_t(\lambda)$ [$W m^{-2} sr^{-1}$], e a radiância do céu, $L_s(\lambda)$ [$W m^{-2} sr^{-1}$], em 136 canais de dados ópticos com comprimentos de onda na faixa 350-800 nm. Este sistema também inclui um sensor de inclinação, rotação e posição (tilt, heading and roll - THR sensor) e GPS.

O sistema foi instalado na lateral da lancha no ponto mais alto acima da lancha a aproximadamente 5 metros da superfície da água (**figura 3.2b**) para escapar da sombra e reflexos da lancha assim como ficar livre da zona de espuma gerada durante a navegação. Os sensores de radiância $L_t(\lambda)$ e $L_s(\lambda)$ foram instalados com um ângulo de visão (θ_v) de $\sim 40^\circ$ com nadir e com zênite, respectivamente.

A última calibração de todos os radiômetros pela empresa Satlantic ocorreu no final de 2010. Mesmo assim, durante todo o período de coleta de dados, o desempenho dos radiômetros hiperespectrais foi verificado mensalmente usando o PURLS (Programmable Universal Radiometer Light Source, HobiLabs, Inc.), sendo que nenhuma deriva instrumental foi observada. O PURLS é uma sofisticada fonte de luz, estabilizada e ideal para monitorar a o desempenho de radiômetros no campo ou nos laboratórios.

O processamento dos dados radiométricos foi realizado usando o aplicativo Satlantic ProSoft v. 7.7.16_6, do nível L0 até o nível L3a. Durante o processamento, aplicou-se o procedimento indicado pelo fabricante, ou seja: correções de “escuro”, calibrações radiométricas e a frequência de aquisição de dados foi interpolado para dois (2) segundos.

Os arquivos em nível L3a dos dados radiométricos foram ajustados ao tempo de início e fim das estações realizadas com o ângulo zenital solar entre $30^\circ \leq \theta_s \leq 70^\circ$ (Ruddick *et al.*, 2006; Mobley, 1999) resultando em um total de 56 arquivos referentes a 56 estações. Devido à aquisição contínua e não supervisionada durante o cruzeiro um filtro foi desenvolvido para estabelecer dados com o melhor ângulo azimutal de visada (ϕ_v) evitando a reflexão especular do sol (“sun-glint”) de acordo com os seguintes critérios:

1) longe da direção do sol (Mobley, 1999), para tanto, o ϕ_v deve sempre estar afastado mais que 45° da direção do sol sendo $\phi_{sun} = 0$;

2) o ϕ_v deve estar preferencialmente entre $90^\circ \leq \phi_v \leq 135^\circ$ (Simis & Olsson, 2013);

3) ϕ_v contínuo no tempo, ou seja, dados com pequenas variações em ϕ_v durante a coleta.

Também foram aplicados filtros para remoção de espectros adquiridos com inclinação e/ou rotação maior que 5° (Ruddick *et al.*, 2006), espectros cuja razão $L_s(\lambda)/E_d(\lambda)$ fosse negativa (Komick *et al.*, 2008) e espectros incompletos, além de estações com velocidade de vento acima de 10 m.s^{-1} (Ruddick *et al.*, 2006). Após a aplicação dos filtros, o número de estações reduziu aproximadamente 43% restando 32 estações com uma média de 25 espectros por estação. Os dados ópticos coletados nas 32 estações estão presentes na **tabela 3.2**.

3.5.1. Refletância do Sensoriamento Remoto

Para o cálculo da refletância do sensoriamento remoto, $R_{rs}(\lambda)$ [sr^{-1}], logo acima da superfície de água, a **Equação 4** foi adotada, para tanto, é necessário remover da radiância total ($L_t(\lambda)$) medida pelo sensor direcionado à superfície da água), o reflexo da radiância do céu e do sol na superfície do mar (veja, figura 1 em Simis & Olsson, 2013) para se obter a contribuição da radiância emergente apenas da superfície do mar, $L_w(\lambda)$ [$\text{Wm}^{-2}\text{sr}^{-1}$]. O cálculo de $R_{rs}(\lambda)$ segue as equações propostas por Mobley (1999) :

$$L_t(\lambda) = L_w(\lambda) + \rho_{sky} L_s(\lambda) \quad \text{Eq.(7)}$$

$$R_{rs}(\lambda) = \frac{L_t(\lambda) - \rho_{sky} L_s(\lambda)}{E_d(\lambda)} \quad \text{Eq.(8)}$$

onde, ρ_{sky} é o coeficiente de reflexão da interface ar-água para radiância, dependente do comprimento de onda, da cobertura de nuvens e da velocidade do vento (W). No caso de céu nublado, ρ_{sky} é invariante com o vento (Mobley, 1999). O ρ_{sky} pode ser considerado equivalente ao coeficiente de reflexão de Fresnel quando a superfície do mar estiver plana. Muitas aproximações de ρ_{sky} são encontradas na literatura (Mobley, 1999; Mueller *et al.*, 2001; Gould *et al.*, 2001; Ruddick *et al.*, 2006; Simis & Olsson, 2013) devido a incertezas no seu valor exato.

Neste trabalho, ρ_{sky} foi modelado seguindo as equações proposta por Ruddick *et al.* (2006), os quais estabeleceram um índice de cobertura de nuvens definido pela razão $L_s(750)/E_d(750)$ para caracterizar as condições de céu durante a medição. Esta razão permite determinar quando a influência do vento deve ser levada em consideração (**Equações 9**), como descrito a seguir:

Para condições de céu claro,

$$\frac{L_s(750)}{E_d(750)} < 0.05 \quad \rho_{sky} = 0.0256 + 0.00039W + 0.000034W^2 \quad \text{Eq.(9)}$$

e, para condições de céu nublado,

$$\frac{L_s(750)}{E_d(750)} \geq 0.05 \quad \rho_{sky} = 0.0256$$

Para remover possíveis valores extremos de “sun-glint”, a partir das medições espectrais acima da água como proposto pelo método S95 (Mueller *et al.*, 2000), foi aplicado o Filtro 5 proposto por Hooker *et al.* (2002) onde apenas 5% dos espectros com os menores valores de $L_t(780)$ são considerados. Em geral, após a aplicação de todos os filtro de “sun-glint” apenas 5 espectros por estação foram utilizados para o cálculo de $R_{rs}(\lambda)$ em cada estação. Entretanto, o filtro de “sun-glint” (Filtro 5 - S95) não pôde ser aplicado em 7 estações onde o número total de espectros após as etapas processamento descritos no item anterior (**Item 3.5**) foi inferior a 5. Nestes casos, os espectros foram inspecionado visualmente. Também se calculou o desvio padrão dos espectros por estação. O desvio

padrão médio de todas as estações foi igual a $0.0000068 \text{ sr}^{-1}$, valor médio para todos os comprimentos de onda.

3.6. Análises estatísticas

Uma análise estatística multivariada do tipo Análise Hierárquica de Cluster (HCA) não supervisionada foi utilizada para classificar distintos domínios ópticos de águas no ELP com características semelhantes. Como “vetores de entrada” optou-se por utilizar o valor da inclinação da reta (“slope”) nas faixas onde se observou maior variabilidade do conjunto de dados, estabelecidas entre os seguintes intervalos de comprimentos de onda: 400 a 450 nm; 570 a 600 nm; e 600 a 650 nm do espectro de $R_{rs}(\lambda)$ (veja **Fig. 5a** no manuscrito). Ao utilizar apenas o valor de inclinação da reta entre os intervalos de comprimentos de onda, o efeito da magnitude da $R_{rs}(\lambda)$ é excluído da análise. A matriz de dissimilaridade foi calculada pela distância euclidiana entre todos os vetores de dados e utilizada para codificar a distância de ligação aglomerativa da árvore hierárquica de agrupamento, visualizada por um dendrograma. O coeficiente de correlação, medida de quão precisamente o dendrograma preserva as distâncias de ligação entre os vetores (Torrecilla *et al.*, 2011), foi utilizado como critério de similaridade do agrupamento. O número de grupos foi determinado pelo ponto de "estabilidade" entre as distâncias de ligação representada em um diagrama (Lubac & Loisel, 2007).

A comparação entre os espectros de $R_{rs}(\lambda)$ médio das classes resultantes da análise de agrupamento foi avaliada pela diferença percentual de magnitude (Δ_{mag}) e diferença percentual de forma (Δ_{shape}) e grau de similaridade (SI) (**Equações 10-12**), parâmetros adaptado de Aurin *et al.* (2010). O grau de similaridade resulta em uma classificação de 0 a 10, respectivamente espectros semelhantes e espectros distintos, sendo que para seu cálculo a diferença na forma espectral é mais relevante que a magnitude dos espectros (Aurin *et al.*, 2010).

$$\Delta_{mag} = \frac{\int_{400}^{750} R_{rs}^{Cx} d\lambda - \int_{400}^{750} R_{rs}^{Cy} d\lambda}{\int_{400}^{750} R_{rs}^{Cy} d\lambda} * 100\% \quad \text{Eq.(10)}$$

$$\Delta_{shape} = \frac{\int_{400}^{750} nR_{rs}^{Cx} d\lambda - \int_{400}^{750} nR_{rs}^{Cy} d\lambda}{\int_{400}^{750} nR_{rs}^{Cy} d\lambda} * 100\% \quad \text{Eq.(11)}$$

$$SI = \frac{2 * |\Delta_{mag}| + |\Delta_{shape}|}{30} \quad \text{Eq.(12)}$$

onde, R_{rs}^{Cx} e R_{rs}^{Cy} representam a reflectância do sensoriamento remoto média da classe X e Y, respectivamente, e nR_{rs}^{Cx} e nR_{rs}^{Cy} a reflectância do sensoriamento remoto médio da classe X e Y normalizada em 555 nm.

Para melhor identificar qual ou quais propriedades ópticas são responsáveis pela variabilidade do conjunto de espectros de $R_{rs}(\lambda)$ aplicou-se uma análise de função ortogonal empírica (EOF), ou análise de principal componente (PCA), tal como Toole & Siegel (2001) e Lubac & Loisel (2007). Uma análise de EOF é capaz de reduzir o conjunto de dados de $R_{rs}(\lambda)$ em um conjunto de funções ortogonais lineares ou modos ortogonais classificados por sua importância na variância total dos dados e, atribuir um fator de amplitude a cada objeto em cada modo, o qual representa a direção de máxima variância dos dados. A estrutura modal e a variabilidade dos vetores de amplitude podem ser utilizadas para recriar o conjunto de dados original e podem ser usados para interpretar os processos reguladores da variabilidade do conjunto de dados (Toole & Siegel, 2001). Para centralizar e normalizar o conjunto de dados a ser utilizado nessa análise, o espectro médio de $R_{rs}(\lambda)$ de todas as estações foi subtraído de cada um dos espectros. A análise de correlação linear simples foi aplicada entre os fatores de amplitude dos principais modos e as propriedades ópticas da água para determinar os processos reguladores de cada modo.

A análise de correlação linear simples também foi aplicada neste trabalho entre as concentrações dos constituintes ópticos e as propriedades ópticas e físicas da água do mar.

4. Resultados e discussão

4.1. A variabilidade dos constituintes e propriedades ópticas da água

As propriedades hidrográficas foram bem distintas entre os cruzeiros e condições atípicas na sazonalidade da descarga fluvial. Entre fevereiro a outubro de 2012, a estação meteorológica de Rio Grande apresentou valores de precipitação acumulada mensal (**Fig. 4.1**) abaixo da Normal Climatológica (1961-1990, INMET, 2013). A precipitação climatológica foi alcançada nos meses de março, abril e setembro e valores muito abaixo da média climatológica ocorreram em maio e junho. Baixos valores de precipitação também ocorreram em todo estado do RS, resultante em valores de descarga fluvial abaixo da média mensal de $2400 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Vaz *et al.*, 2006) (**Fig. 4.2a**), com exceção de alguns dias do mês de setembro e outubro onde a descarga ultrapassou $3000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. A descarga entre fevereiro e agosto foi classificada como baixa e em setembro e outubro como moderada.

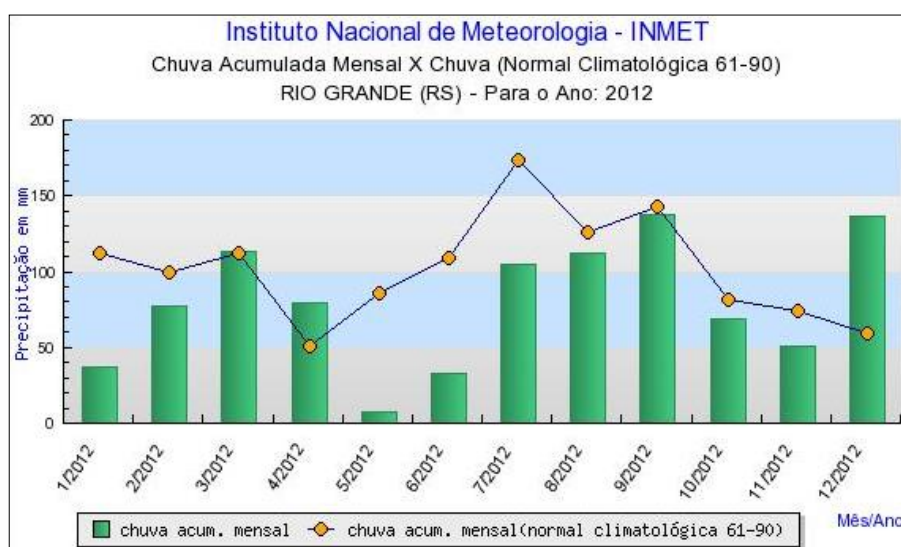


Figura 4.1. Dados de precipitação acumulada mensal da estação meteorológica de Rio Grande em 2012 (histograma verde). Precipitação acumulada mensal média do período 1961-1990 (Normal Climatológica, 1961-1990, INMET, 2013).

Analisando os dados de vento e corrente (**Fig.4.2b-c** e **Apêndice A**) observaram-se os seguintes padrões: 1) *ventos no quadrante Sul - fluxo unidirecional de enchente*, nos

cruzeiros dos dias 9 e 10 de fevereiro, 8 e 9 de março, 24 de maio e 11 de julho; 2) *ventos no quadrante Norte - fluxo unidirecional de vazante*, nos cruzeiros dias 15 e 16 de maio, 30 de agosto e 5 de outubro; e 3) *fluxo bidirecional* também foram observados, vazante em superfície e enchente pelo fundo, nos dias em que foi registrado mudança na direção do vento do quadrante Norte para o quadrante Sul; 23 de maio, 10 de julho e 31 de agosto. Moller *et al.* (2001) demonstraram que o cisalhamento do vento local e remoto é a principal forçante da circulação em períodos de baixa e moderada descarga ($<3000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) como também observado neste trabalho.

A **tabela 4.1** mostra o resumo estatístico dos dados de temperatura, salinidade, profundidade do disco de secchi, velocidade de corrente longitudinal (V_n), concentração de MPS, CDOM e CHLa, coeficientes de absorção – $a_{pg}(\lambda)$, de espalhamento – $b_{pg}(\lambda)$, atenuação – $c_{pg}(\lambda)$, de retroespalhamento das partículas – $b_{bp}(\lambda)$, obtidos nas 10 estações ocupadas entre fevereiro e outubro de 2012 no ELP resultante em um total de 90 amostragens.

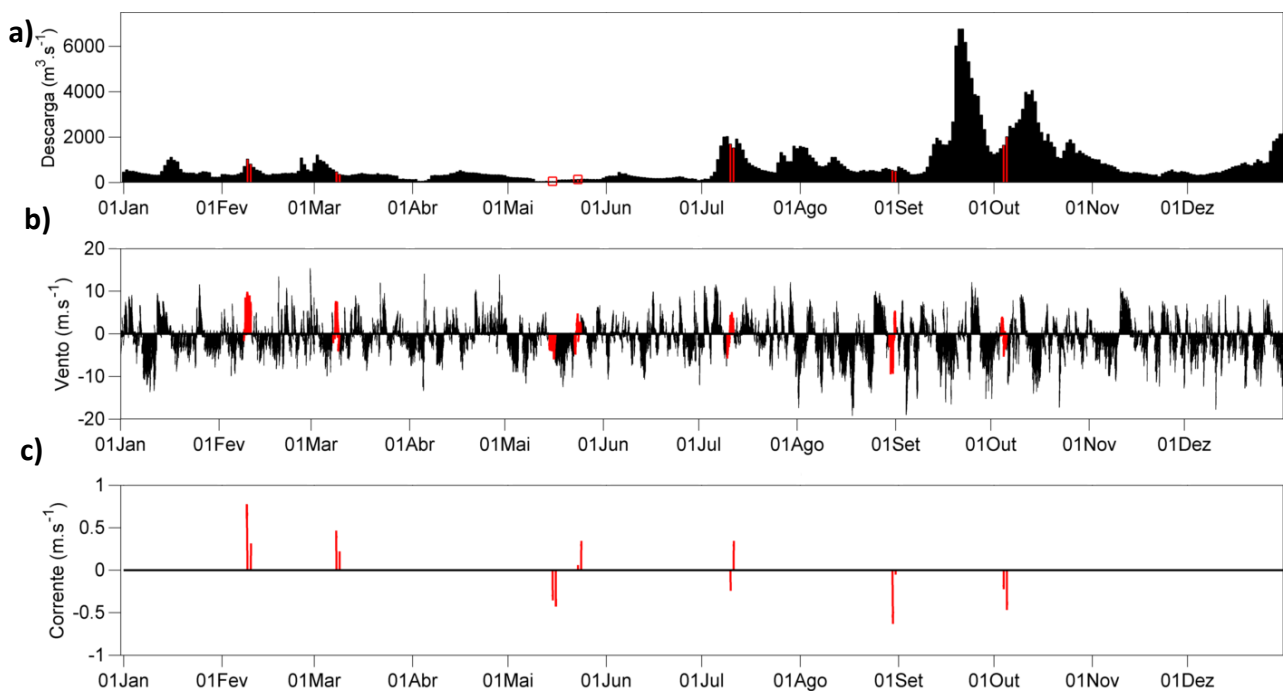


Figura 4.2. Dados diários de descarga fluvial (a), de vento (b) e velocidade média de corrente longitudinal (c). Valores em vermelho são referentes aos dias de cruzeiro. Valores positivos de vento representam ventos do quadrante sul e os valores negativos ventos do quadrante norte. Os valores de velocidade de corrente longitudinal são referente à média da coluna d'água de toda a região amostrada por dia de cruzeiro, valores positivos indicam fluxo de enchente e valores negativos fluxo de vazante.

Tabela 4.1. Mínimo, máximo, média, desvio padrão e coeficiente de variação dos dados obtidos no ELP entre fevereiro e outubro de 2012.

	Min – Máx	Média ± DP	CV
Temperatura [°C]	12 – 28	19.5 ± 4.40	23%
Salinidade	1.4 – 35.3	20.68 ± 10.98	53%
Secchi [m]	0.3 – 3	1.36 ± 0.62	48%
V _n [m.s ⁻¹]	-1.53 – 1.29	0.03 ± 0.45	1657%
CHLa [mg.m ⁻³]	0.44 – 24.7	3.10 ± 3.36	108%
CDOM [ppb QSDE]	2.5 – 52	19.7 ± 8.24	42%
SPM [mg.L ⁻¹]	0 – 296.5	47.42 ± 40.18	85%
a _{pg} (412) [m ⁻¹]	0.410 – 21.009	1.874 ± 2.189	117%
a _{pg} (676) [m ⁻¹]	0.008 – 1.380	0.136 ± 0.139	102%
b _p (412) [m ⁻¹]	0.632 – 54.265	9.565 ± 7.717	81%
b _p (676) [m ⁻¹]	0.471 – 29.794	7.257 ± 6.069	84%
c _{pg} (412) [m ⁻¹]	1.112 – 87.160	11.357 ± 9.613	85%
c _{pg} (676) [m ⁻¹]	0.495 – 31.304	7.426 ± 6.275	84%

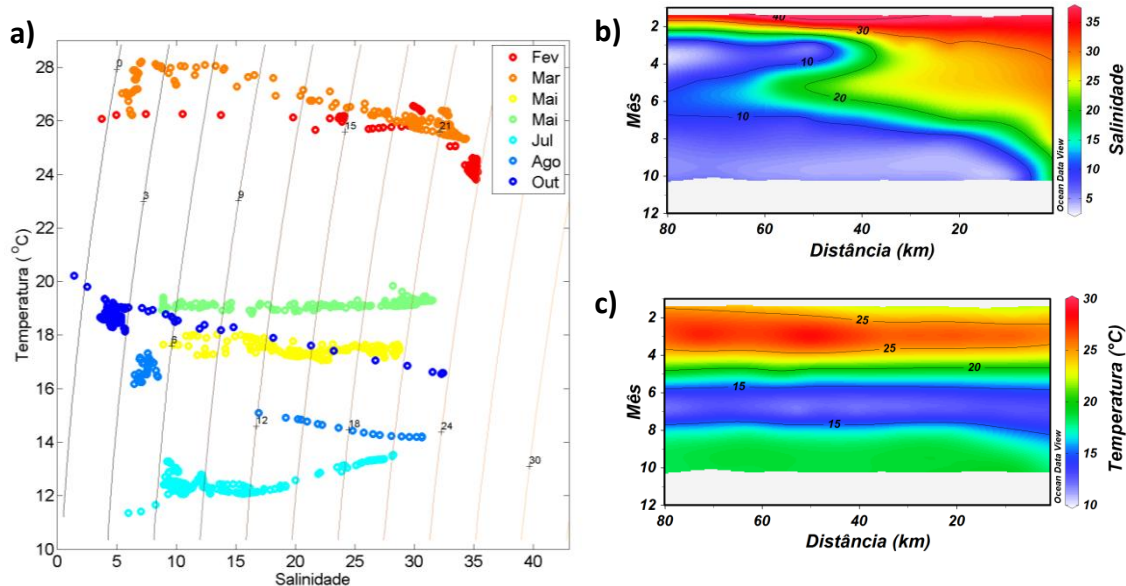


Figura 4.3. Distribuição de salinidade e temperatura média da coluna d'água no ELP. Diagrama TS por mês de cruzeiro (a). E diagramas de Hovmoller de salinidade (b) e temperatura (c), onde 0 km e 60 km são referentes à localização da estação 1 e da estação 10, respectivamente. Os dados apresentados nos diagramas de Hovmoller para os meses de abril, junho e setembro foram gerados por interpolação.

A baixa descarga fluvial e o fluxo de enchente associado aos ventos de Sul, observados em grande parte do período amostrado, manteve o estuário salgado e verticalmente homogêneo na maioria do tempo (veja distribuição vertical de salinidade no **Apêndice A**). A salinidade média da coluna d'água foi de 20.7 (± 10.98), variando de 1.4 a 35.3 (**Tab. 4.1**). O maior alcance da isolinha de 35 dentro da região estuarina foi de aproximadamente 40 km a partir da desembocadura (Estação 6) observada no dia 10 de

fevereiro. A salinidade média em fevereiro foi de 32.54 (± 5.44), sendo este o mês com as maiores salinidade. Já as menores salinidades registradas foram em outubro (**Fig.4.3 a-b**), a média do mês de outubro foi de 7.02 (± 6.78). Em relação à temperatura apenas variações sazonais foram observadas (**Fig.4.3 a-c**), a temperatura máxima registrada foi de 28.21°C no dia 8 de março nas águas superficiais do estuário e a mínima foi de 11.35°C em 11 de julho.

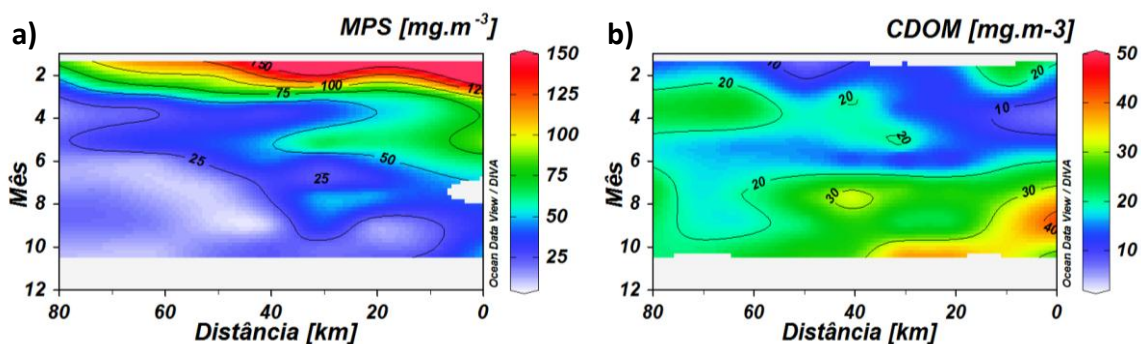


Figura 4.4. Diagrama de Hovmoller de concentração média na coluna de água de MPS (a) e CDOM (b), onde 0 km e 60 km são referentes à localização da estação 1 e da estação 10, respectivamente. Os dados apresentados nos diagramas de Hovmoller para os meses de abril, junho e setembro são gerados por interpolação.

Analisando o comportamento do MPS na coluna d'água (**Apêndice A**), foi observado que as maiores concentrações de MPS ocorreram sempre junto ao fundo devido à re-suspensão do material particulado que ocorreu principalmente na região do canal em praticamente todos os dias de coleta. Niencheski & Windon (1994) relatam que a entrada de água salgada pelo fundo está associada a processos de re-suspensão (silte e argila) e de re-mineralização do material particulado de fundo para a coluna d'água no ELP. O valor máximo de MPS foi de 296.50 mg.L⁻¹ em 9 de fevereiro, próximo ao fundo na estação 5 (32 km da desembocadura) onde também se observa uma mudança na batimetria. Este valor foi cerca de 6 vezes acima da concentração de MPS média na coluna d'água (46.37 ± 41.00 mg.L⁻¹) (**Tab. 4.1**).

A distribuição do MPS no espaço e no tempo (**Fig. 4.4a**) pode ser caracterizada por um gradiente crescente do estuário superior para o inferior e decrescente ao longo do ano. A distribuição do MPS seguiu um padrão similar à distribuição da salinidade (**Fig.4.3b**), indicando uma relação entre a distribuição de MPS e a entrada de água salgada no estuário. O estuário superior (estações acima da latitude 31.80°S, pontos de coleta 8, 9 e 10)

apresentou menores concentrações de MPS em todos os meses. A concentração média desta região variou de 32 mg.L⁻¹ (fevereiro, março e maio) a 14 mg.L⁻¹ (julho, agosto e outubro), enquanto para o estuário médio e inferior (estações abaixo da latitude 31.80°S) as concentrações de MPS foi de aproximadamente 66 mg.L⁻¹ e 25 mg.L⁻¹ (respectivamente para os mesmos períodos).

Fatores que contribuem para a menor concentração de MPS no estuário superior é a longa distância entre o estuário e as principais fontes de sedimentos para a LP, o Rio Guaíba (250 km) e Rio Camaquã (50 km), a baixa declividade do corpo lagunar (1m:120km) e a reduzida velocidade de fluxo ao longo da lagoa, que favorece a deposição de grande parte do MPS durante seu transporte (Martins 1963; Hartmann *et al.*, 1980). Esses fatores contribuem para que o estuário superior seja dominado apenas pela fração permanente do MPS formada por partículas de menor tamanho, menor densidade e maior teor de matéria orgânica em suspensão (Niencheski *et al.*,1994).

A concentração média do MPS (46.37 ±41.00 mg.L⁻¹) obtida nesse estudo foi próximo ao descrito por Niencheski *et al.* (1994), que encontraram um valor de concentração de MPS média para o ELP igual a 50 mg.L⁻¹ em agosto de 1990, com uma variação de 33.50 mg.L⁻¹ durante alta descarga fluvial (5288 m³s⁻¹) para 107.00 mg.L⁻¹ durante baixa descarga fluvial (1400 m³s⁻¹). Grande variabilidade na concentração do MPS devido à variação de salinidade ($r= 0.89$, $N=48$ $p<0.05$, **Fig. 4.5**) e conseqüentemente à descarga fluvial também foi observada neste presente trabalho.

Costa & Wallner (2013) também encontraram boa correlação entre MPS e salinidade no ELP ($r=0.75$, $S \sim 26$; $r=0.64$, $S \sim 1$). Ávila (2013) analisou a distribuição do MPS e suas inter-relações com diferentes propriedades ao longo desses cruzeiros e encontrou uma boa correlação exponencial positiva entre o MPS e a salinidade ($r^2=0.60$). Ávila (2013) observou a diminuição na concentração de MPS, principalmente de fundo em resposta ao aumento da descarga fluvial e intensificação dos ventos de NE.

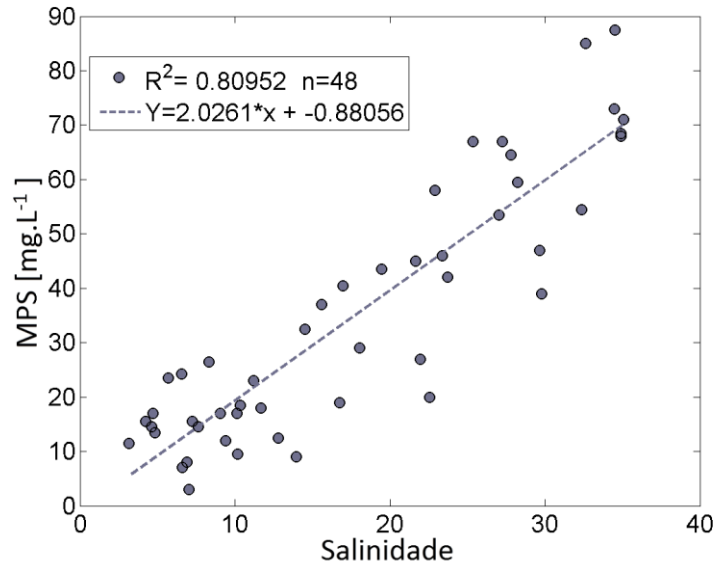


Figura 4.5. Correlação linear simples entre a TSM e a Salinidade média da coluna d'água por estação. A reta representa a regressão linear simples.

Os valores de concentração de CDOM variaram de 2.5 a 52 ppb (QSDE) e a média (\pm desvio padrão) de todo o período estudado foi de 19.7 (± 8.24) ppb (QSDE) (**Tab. 4.1**). Valores acima de 40 ppb (QSDE) foram encontrados em superfície entre as estações 5 e 7 (estuário médio) nos dias 10 de julho e 4 e 5 de outubro e próximos ao fundo na boca do estuário entre as estações 1 e 3 (estuário inferior), nos dias 24 de maio, 11 de julho, 30 de agosto. No estuário superior a concentração média de CDOM na coluna d'água (**Fig. 4.4b**) teve menor variação ao longo dos meses do que no estuário médio e inferior (C.V. igual a 13% e 40%, respectivamente), onde a concentração média se manteve próximo a 20 ppb (QSDE) (20.7 ± 2.80 ppb (QSDE)) em todos os meses. A média no estuário médio e inferior foi de $14.33 (\pm 3.42)$ ppb (QSDE) nos meses de fevereiro, março e maio, e de $28.38 (\pm 5.11)$ ppb (QSDE) em julho, agosto e outubro.

O diagrama de Hovmoller do CDOM (**Fig. 4.4b**) mostra que sua distribuição segue padrões diferenciados do observado para a salinidade e o MPS. Nos 3 primeiros meses amostrados (fevereiro, março e maio) a distribuição espaço-temporal do CDOM pode ser caracterizada por um gradiente decrescente do estuário superior para o inferior e crescente ao longo dos meses. Já para os meses seguintes (julho, agosto e outubro) apresentou um gradiente crescente do estuário superior para o inferior e igualmente crescente ao longo dos meses.

A variabilidade da concentração de CDOM observada neste trabalho evidencia que o ELP possui fontes diversas fontes de CDOM, tanto de contribuições da biosfera terrestre como pelos produtos dos processos biológicos locais. As altas concentrações de CDOM na superfície do estuário médio estão relacionadas com as águas do Canal do São Gonçalo (SG) ricas em nutrientes proveniente das atividades de agricultura da Bacia Patos-Mirim e das descargas de esgoto sem tratamento da cidade de Pelotas (Pereira, 2003).

Entre fontes biológicas locais, se destaca a fotodegradação e decomposição do material algal e pradarias submersas comuns nas áreas rasas das margens da LP, principalmente nas baías semi-fechadas (Seeliger *et al.*, 1997). As baías semi-fechadas localizadas ao sul da cidade de Rio Grande (estuário inferior) também recebem grande parte do esgoto doméstico dessa cidade além de efluentes industriais, especialmente das indústrias de fertilizantes (Baumgarten *et al.*, 1995). Ambos os processos (biológico ou antrópico) que ocorrem nas baías semi-fechadas podem ser responsáveis pelas altas concentrações de CDOM entre as estações 1 e 3. Outro processo possivelmente relacionado ao incremento de CDOM nesta região, é a re-mineralização da matéria orgânica comum em áreas onde ocorre um rápido aumento da salinidade (variando de 7 a 25-27) como descrito por Windon *et al.* (1999).

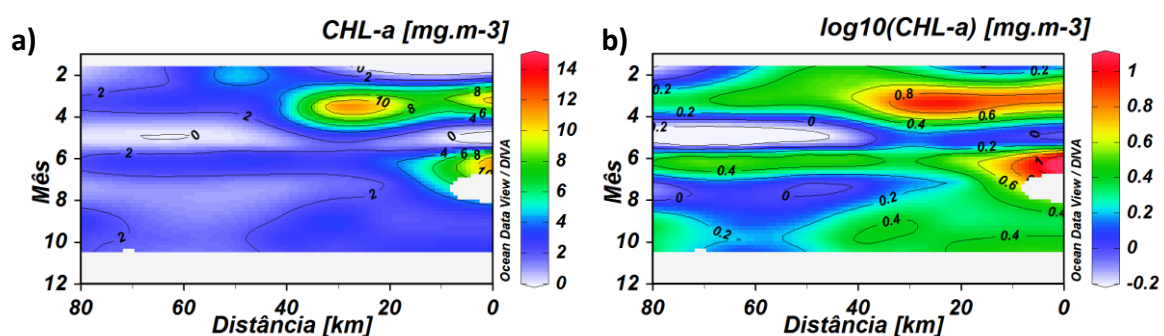


Figura 4.6. Diagrama de Hovmoller de concentração média na coluna de água de CHLa (a), e logaritmo da CHLa (b), onde 0 km e 60 km são referentes a localização da estação 1 e da estação 10, respectivamente. Os dados apresentados nos diagramas de Hovmoller para os meses de abril, junho e setembro são gerados por interpolação.

A concentração de CHLa média para o período amostrado foi de $3.10 (\pm 3.36) \text{ mg.m}^{-3}$ (Tab. 4.1). A menor concentração de CHLa foi de 0.44 mg.m^{-3} próximo ao fundo em frente

ao canal SG na estação 7 no dia 10 de julho. E a maior concentração de CHLa foi de 24.70 mg.m⁻³ próximo ao fundo na desembocadura da LP na estação 2 em 8 de março. Maiores valores junto ao fundo também foram observados na estação 7 em 9 de fevereiro, na estação 5 em 9 de março e na desembocadura da LP na estação 1 em 23 de maio (**Apêndice A**). Os aumentos de concentração de CHLa junto ao fundo podem estar relacionados com processo de re-suspensão de fitoplâncton bentônico e a entrada de espécies marinhas junto com a entrada de água costeira. A re-suspensão de fitoplâncton bentônica (diatomáceas bentônica) é um processo comum na LP com grande importância principalmente nas áreas rasas do ELP como descrito por Bergesh *et al.*(1995) e Fujita & Odebrecht (2007) e no canal de acesso por Abreu *et al.* (1995) e Abreu *et al.* (2010).

A variabilidade espacial e temporal da concentração média de CHLa na coluna de água (**Fig. 4.6a**) foi também apresentada em escala logarítmica (**Fig. 4.6b**) para melhor visualização das variações em baixas concentrações de CHLa. A concentração média de CHLa na coluna de água foi menor no estuário superior que no estuário inferior e médio, apresentando um gradiente crescente em direção a desembocadura do ELP. Abreu *et al.* (2010) aponta a re-suspensão e ou acumulação na coluna de água como responsáveis pelo aumento de CHLa no estuário inferior junto ao fundo na cunha salina. A variação temporal da concentração de CHLa (**Fig. 4.6**) mostrou que as menores concentrações (< 2 mg m⁻³) ocorreram em maio e agosto, seguindo o padrão sazonal da biomassa fitoplanctônica que apresenta menores valores no inverno e maiores na primavera e verão descrito em Abreu *et al.* (2010). A variação da biomassa fitoplânctônica está relacionada aos regimes de luz e também ao padrão de circulação (Abreu, 1987; Abreu *et al.*, 2010). Os baixos valores de CHLa observado neste trabalho são consistentes com Abreu *et al.* (2010), que sugerem que as baixas taxas de precipitações e descarga fluvial ocasionam uma redução na biomassa fitoplanctônica devido a escassez de nutrientes ou mesmo por um possível efeito inibitório gerado por níveis elevados de concentração de amônio devido à baixa precipitação.

Andrade (2013) analisou séries temporais de concentração de CHLa, concluindo que a concentração de CHLa no ELP está em fase com a salinidade. Entre os fatores limitantes para o crescimento e desenvolvimento do fitoplâncton dentro do estuário, como temperatura, disponibilidade de luz e disponibilidade nutrientes (nitrogênio) e tempo de

residência (Abreu *et al.*, 2010) sabe-se que a disponibilidade de luz não foi um fator limitante em 2012, com exceção de áreas muito próximas ao fundo na região da desembocadura da LP (Andrade, 2013)

A profundidade média do Disco de Secchi foi de 1.36 (\pm 0.62) m (média referente a 40 amostragens realizadas entre 10 e 16 horas (horário local). De fato a penetração de luz nas águas do ELP tende a ser baixa devido as grandes concentrações dos constituintes opticamente ativos presentes na água. A profundidade de Disco de Secchi mínima foi de 0.3 m observada na estação 5 em 11 de julho, onde os valores de concentração dos constituintes opticamente ativos da água foram iguais a 67.16 mg.L⁻¹ de MPS, 26.35 ppb (QSDE) de CDOM e 2.01 mg.m⁻³ de CHLa. A profundidade do Disco de Secchi máxima foi de 3 m na estação 9 em 24 de maio com os valores de concentração dos constituintes opticamente ativos da água igual a 17.75 mg.L⁻¹ de MPS, 16.13 ppb (QSDE) de CDOM e 2.29 mg.m⁻³ de CHLa. Embora a profundidade de Disco de Secchi acompanhe a distribuição dos constituintes opticamente ativos da água nenhuma relação estatisticamente significativa foi encontrada neste trabalho.

A profundidade na qual o Disco de Secchi deixa de ser enxergado é um proxy da profundidade onde a luz visível é completamente atenuada. Relações empíricas entre a profundidade de disco de Secchi e o coeficiente de atenuação da luz são historicamente aplicadas em água oceânicas (Poole & Atkins, 1929). Neste trabalho foi encontrado uma relação linear negativa significativa entre a profundidade de Disco de Secchi e o coeficiente de atenuação da luz ($c_{pg}(\lambda)$) nos 9 comprimentos de onda medidos neste trabalho ($R^2=$ 0.44 a 0.48, $N=40$, $p<0.005$). A correlação em 532 nm está apresentada na **figura 4.7** juntamente com a equação linear da reta.

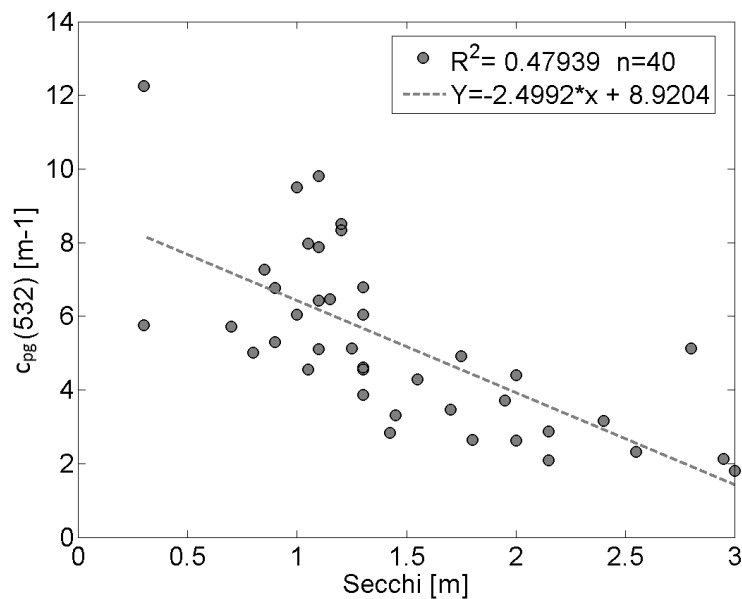


Figura 4.7. Correlação linear simples entre a profundidade de Disco de Secchi e $c_{pg}(532)$ médio da coluna d'água por estação. A reta representa a regressão linear simples.

Os coeficientes de absorção, espalhamento e atenuação referidos neste trabalho são resultantes da interação da luz com os constituintes ópticos subtraída da contribuição da água pura do mar. As IOP apresentaram grande variação no espaço e no tempo em suas intensidades. Entretanto, suas dependências espectrais foram similares, com maiores valores no azul diminuindo em direção ao vermelho, comportamento espectral típico de Água Caso II. A **figura 4.8** exibe os espectros de absorção ($a_{pg}(\lambda)$), espalhamento ($b_p(\lambda)$) e atenuação ($c_{pg}(\lambda)$) da luz média na coluna d'água por estação ($n=86$), onde se observa altos valores do coeficiente de atenuação, como também observado nos mares do Norte e Báltico (Babin *et al.*, 2003), em Chesapeake Bay (Gallegos *et al.*, 2005) e em rios na França e no Reino Unido (Doxaran *et al.*, 2006).

A absorção ($a_{pg}(\lambda)$) média (\pm D.P.) de todo período amostrado foi de 1.874 ± 2.189 m^{-1} , em 412 nm, diminuindo exponencialmente até 0.136 ± 0.139 m^{-1} em 676nm, cerca de 1 ordem de grandeza (**Tab. 4.1** e **Fig. 4.8a**). Em alguns casos foi observado um aumento discreto de absorção entre 650 nm e 676 nm. As curvas de espalhamento ($b_p(\lambda)$) e atenuação ($c_{pg}(\lambda)$) foram semelhantes, sendo que ambas apresentaram um declive suave do azul para o vermelho (**Fig. 4.8 b,c**). Uma inclinação mais acentuada entre 412 e 440 nm foi notada em alguns espectros. O espalhamento da luz foi mais intenso que a absorção, cerca de 9 vezes acima da absorção média em 412 nm e mais de 50 vezes em 676nm (**Tab. 4.1**).

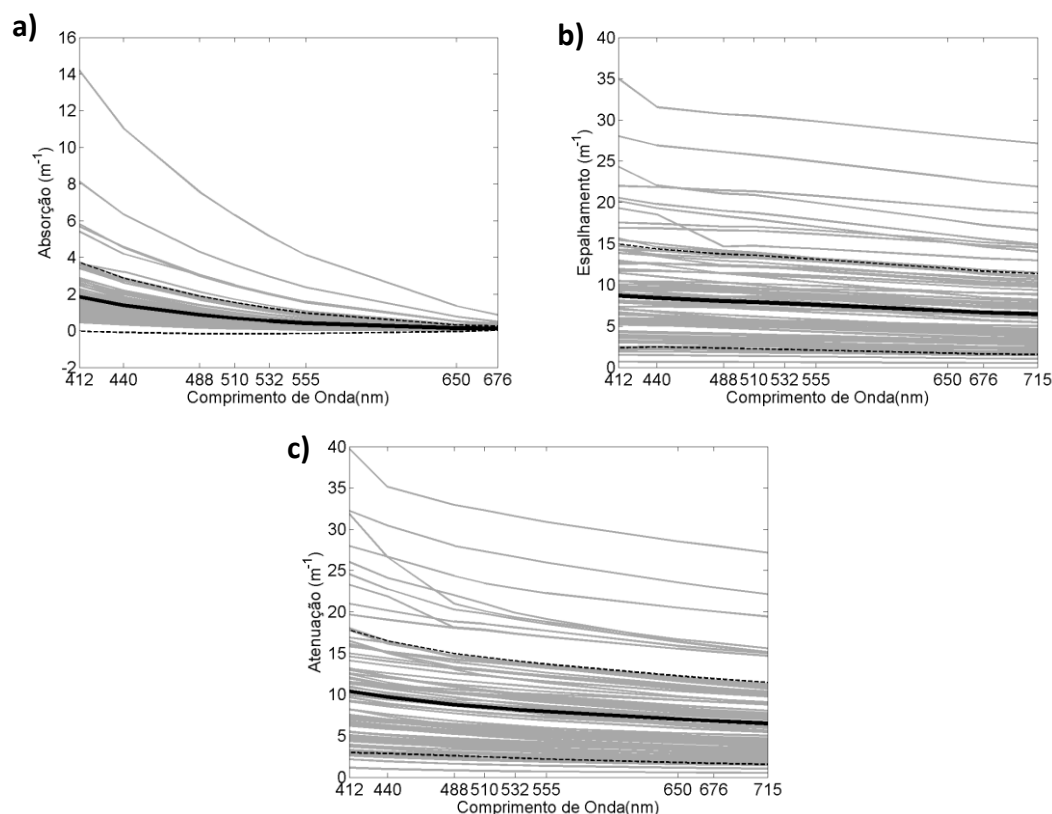


Figura 4.8. Espectros de a) absorção, b) espalhamento e c) atenuação da luz média do perfil. Os valores médios para cada perfil estão em cinza e a média de todo cruzeiro está superpostas em linha preta e \pm o desvio padrão em linha preta tracejada.

Observando a variabilidade espaço-temporal das médias na coluna de água das IOP nota-se que a distribuição espaço-temporal foi a mesma para absorção, espalhamento e atenuação assim como, para todos os comprimentos de onda sendo apresentado na **figura 4.9** apenas o 412 e 676 nm. Os maiores valores dos coeficientes foram observados próximos à desembocadura e um aumento discreto dos coeficientes ocorreu na estação 10 nos meses de fevereiro, março, julho e agosto, na estação 8 em março e na estação 6 em agosto. Note também que devido à ausência de dados em abril a interpolação dos dados gerou baixos valores na porção inferior do estuário que não devem ser levados em consideração nas análises.

Embora tenham ocorrido algumas exceções podemos dizer que houve um gradiente crescente da estação 9 em direção a estação 1, ou seja, do estuário superior para o inferior. Temporalmente os coeficientes foram maiores em fevereiro e março, quando foi observado valores de atenuação em 412 nm acima de 20 m^{-1} até 40 km da desembocadura (estação 6).

Nos demais meses, os maiores valores ficaram restritos à porção mais inferior do estuário, abaixo da estação 4.

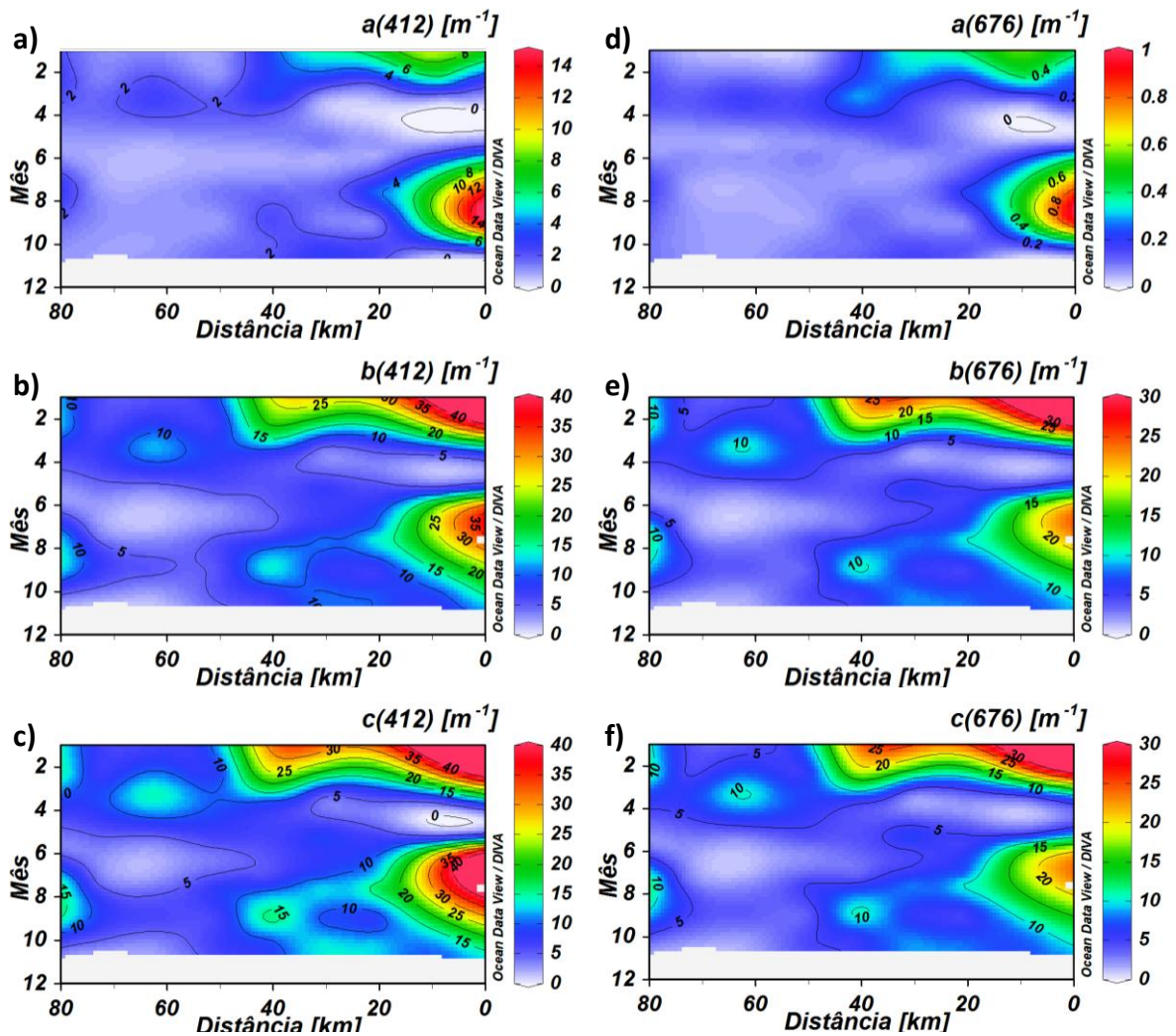


Figura 4.9 Diagramas de Hovmoller da absorção, espalhamento e atenuação média na coluna de água em 412 nm, à esquerda (a, b, c), e em 676 nm, à direita (d, e, f), onde 0 km e 60 km são referentes a localização da estação 1 e da estação 10, respectivamente. Os dados apresentados nos diagramas de Hovmoller para os meses de abril, junho e setembro são gerados por interpolação.

4.2. Manuscrito

OPTICAL PROPERTIES AND WATER CONSTITUENTS IN THE DYNAMIC AND TURBID ESTUARINE WATERS OF PATOS LAGOON ESTUARY, SOUTHERN BRAZIL

Jeane Patricio Rodrigues^a

Carlos Alberto Eiras Garcia^a

and

Maycira Costa^b

^aLaboratório de Estudos dos Oceanos e Clima

Instituto de Oceanografia

Universidade Federal do Rio Grande

^bRemote Sensing and Spectra Research Laboratory (SPECTRAL)

Department of Geography

University of Victoria

ABSTRACT

The Patos Lagoon, the world's largest choked lagoon, has a very dynamic estuary in which circulation, forced by freshwater discharge and local and remote wind, regulates the spatial and temporal distribution of physical and biogeochemical properties in the estuary. In this work, we present a baseline study on the variability of inherent (IOP) and apparent optical properties (AOP) in the Patos Lagoon Estuary (PLE) with emphasis on their relationships with optically active water constituents. The dataset consists of physical (salinity, temperature and current velocity), optical (absorption, attenuation, backscattering, fluorescence, and remote sensing reflectance) and biogeochemical (total suspended matter (TSM), chlorophyll-a concentration (CHL), and colored dissolved organic matter (CDOM)) properties measured at 10 fixed stations during 7 cruises conducted between February and October 2012. The sampling period was characterized by low river discharge but with relatively high load of TSM, associated with bottom resuspension in the estuary entrance, especially during the summer-autumn period. The TSM, mainly composed by minerals or inorganic particles, controlled the variability of optical properties in almost the entire sampling period. The total TSM was more variable ($3.75 - 68.00 \text{ mg.L}^{-1}$, C.V. = 68.8%) than CDOM ($9.74 - 41.41 \text{ ppb QSDE}$, C.V. = 31.4%) and CHLa ($0.82 - 4.57 \text{ mg.m}^{-3}$, C.V. = 46.1%). TSM and CDOM were correlated with salinity ($r=0.73$ and $r=-0.58$, $N=32$, $p<0.05$) indicating that CDOM originated from riverine water, and TSM was higher at the entrance of the estuary due to bottom resuspension of material. The IOPs and remote sensing reflectance (R_{rs}) spectra were typically of Case 2 signature, with dominance of turbid and CDOM-enriched waters. No statistical differences in optical properties were found within estuarine zones or seasons in this work. Hierarchical clustering analysis has shown distinct R_{rs} for low to moderate freshwater discharge, but with no clear evidence of coexistence of different water types in PLE. The TSM correlated well with backscattering coefficients, at 600 and 715 nm, and with particulate absorption coefficient at 660nm. CDOM correlates better with the difference in absorption coefficients at 412 and 440 nm ($r= 0.72$, $N= 28$, $p<0.05$). The influence of IOPs and optical constituents on the variability of $R_{rs}(\lambda)$ was assessed by EOF analysis. The results showed that the first EOF mode accounted for almost all data variability (92.4%), while the second and third modes explained 4.7% and 2.3%, respectively. The

amplitude factors of first EOF mode were correlated with TSM ($r= 0.39$, $N=32$, $p<0.05$) and with all the measured inherent optical properties.

Keywords: ocean color, remote sensing reflectance, absorption, scattering, backscattering, chlorophyll-a, colored dissolved organic matter, particulate or suspended matter

1. Introduction

The optically active water constituents in natural water bodies control the light attenuation according with their inherent optical properties (IOP), such as absorption ($a(\lambda)$) and scattering ($b(\lambda)$). The IOP of optical water constituents also affect the ocean color variability by modifying the reflectance signal and generating a spectral signature of the remote sensing reflectance $R_{rs}(\lambda)$ (see **table 1** for abbreviations and acronyms notations).

Optical water type can be distinguished according to its main optical water constituent concentration: phytoplankton, colored dissolved organic matter (CDOM) and total suspended material (TSM). The ocean clear waters with low concentration of chlorophyll-a (a proxy for phytoplankton biomass) and its associated and co-varying degradation products are the mean optically water components is classified as Case I waters (Morel & Prieur 1977), while waters with abundance of TSM and CDOM in addition to phytoplankton are known to be optically complex or Case II water, usually found in coastal and estuarine environments. The standard approaches for retrieving OWC cannot adjust to the optical complexity in estuaries due to delivery of dissolved and sedimentary material from rivers.

Measurements of inherent (IOP) and apparent optical properties (AOP) and their relationships with optical water constituents, but also the causes of variability of optical properties are currently ongoing concerns of “ocean color” studies. Advances in technology and development of new optical instruments have facilitated the required optical measurement in optically complex waters around the world. In recent year, specific and local remote sensing algorithms have been developed to measure TSM (Miller and McKee, 2004, Nechad *et al.*, 2010, Ondrusek *et al.*, 2012), CDOM (Mannino *et al.*, 2014) and CHL (Le *et al.*, 2013) in estuaries around the world, most of them based in specific empirical and semi-analytical algorithms.

Optical studies are limited and rare in the turbid waters of the Patos Lagoon and its estuarine zone (Patos Lagoon estuary - PLE) (**Fig.1**). Pagot *et al.* (2007) found an empirical relationship between reflectance band ratio of Landsat-5/TM and Landsat-7/ETM images and concentration of particulate matter measured in situ ($R^2 = 0.72$, $n = 30$). In their study,

the time interval between *in situ* data collection and satellite overpasses varied from 1 to 14 days, which is not recommendable in estuarine waters. An attempt of mapping cyanobacteria concentration using remote sensing hyperspectral data (sensor Hyperion/EO-1) was made by Lobo *et al.* (2009), while Giannasi (2011) made few radiometric measurements in shallow areas of the PLE for future mapping of submerged aquatic vegetation using Landsat-5/TM images.

Table 1. Summary of Abbreviations and Acronyms

Parameter	Definition
λ	wavelength in vacuum (nm)
$b_b(\lambda)$	backscattering coefficient (m^{-1})
$a(\lambda)$	absorption coefficient (m^{-1})
$a_{pg}(\lambda)$	particulate and dissolved (gelbstoff) absorption coefficient (m^{-1})
$c_{pg}(\lambda)$	particulate and dissolved (gelbstoff) attenuation coefficient (m^{-1})
$b_p(\lambda)$	particulate scattering coefficient (m^{-1})
$b_{bp}(\lambda)$	particulate backscattering coefficient (m^{-1})
β	total volume scattering function ($m^{-1}sr^{-1}$)
β_p	particulate volume scattering function ($m^{-1}sr^{-1}$)
β_w	water volume scattering function ($m^{-1}sr^{-1}$)
$R_{rs}(\lambda)$	remote sensing reflectance (sr^{-1})
$E_d(\lambda)$	total downwelling irradiance above water surface ($W m^{-2}$)
$L_T(\lambda)$	total upwelling radiance above the water surface ($W m^{-2}sr^{-1}$)
$L_s(\lambda)$	sky radiance ($W m^{-2}sr^{-1}$)
$L_w(\lambda)$	water leaving radiance ($W m^{-2}sr^{-1}$)
ρ_{sky}	air-water interface reflectance coefficient
TSM	total suspended matter ($mg L^{-1}$)
CDOM	colored dissolved organic matter (ppb QSDE)
CHLa	chlorophyll-a concentration ($mg.m^{-3}$)
PELD	Brazilian Program of Long Term Ecological Research
ILTER	International Long Term Ecological Research Program
PLE	Patos Lagoon Estuary

The previous ocean color studies in the region are rudimentary and did not involve *in situ* measurement of optical properties in conjunction with optically active constituents, therefore nothing is known about their values and their spatial and temporal variability in PLE. This study represents the first *in situ* investigation on the spatial and temporal variability of IOP e AOPs and how the measured optical properties relate to optically active constituents in the PLE waters. This information will contribute to a better understanding of light interaction with particulate and dissolved materials in this optically complex estuarine water. We also expected this baseline study allows to take the first step towards the development of local algorithms for retrieving ocean color products by remote sensing in the PLE.

2. Patos Lagoon Estuary: hydrology and water optical constituents

The Patos Lagoon (PL) is considered the largest coastal lagoon in Brazil (Fig. 1), with a drainage basin area of approximately 200000 km². Classified as a choked coastal lagoon (Kjerfve, 1986), the PL ends in a narrow channel of communication with the sea, with approximately 20 km length, 2 km wide, and depths between 15 and 20 m. The estuarine region of PL (**Fig. 1**) represents approximately one-tenth of the total area of the PL (Castello, 1978).

Seeliger *et al.* (1998) highlighted the ecological importance of the Patos Lagoon estuary (PLE) and described the lagoon as one of high biological production, a niche for a high diversity of plants and animals, and a nursery for marine organisms. The main economical activities in the estuarine region are related to port activities, industrial production, agriculture and fisheries (Reis and D'Incao, 2000).

River discharge and local and remote wind action are the main hydrodynamic forcing on PLE (Möller *et al.*, 2001), responsible for the large variations in salinity, temperature and nutrients. Tidal effects are considered secondary (Garcia, 1997; Möller *et al.*, 2007) in the region. The mixed micro-tidal regime, mainly with diurnal predominance, has amplitudes smaller than 0.5 m (Fernandes *et al.*, 2004; Möller *et al.*, 2007). Tidal energy is mainly removed by bottom friction (Dias & Fernandes, 2007; Möller *et al.*, 2007) in the estuary.

The freshwater discharge of the PLE tributaries follows the typical middle latitudes flow pattern: high freshwater discharge in late winter (June-August) and early spring, followed by a low to moderate freshwater discharge during summer and fall, but with large interannual variability (Möller, 1996). The climatological mean annual freshwater discharge contribution of the main rivers tributaries (Jacuí, Taquari and Camaquã) (**Fig. 1**) in PLE is $2400 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (Vaz *et al.*, 2006) with strong seasonal and interannual variations, the latter related to ENSO events (Möller, 1996; Fernandes *et al.*, 2002).

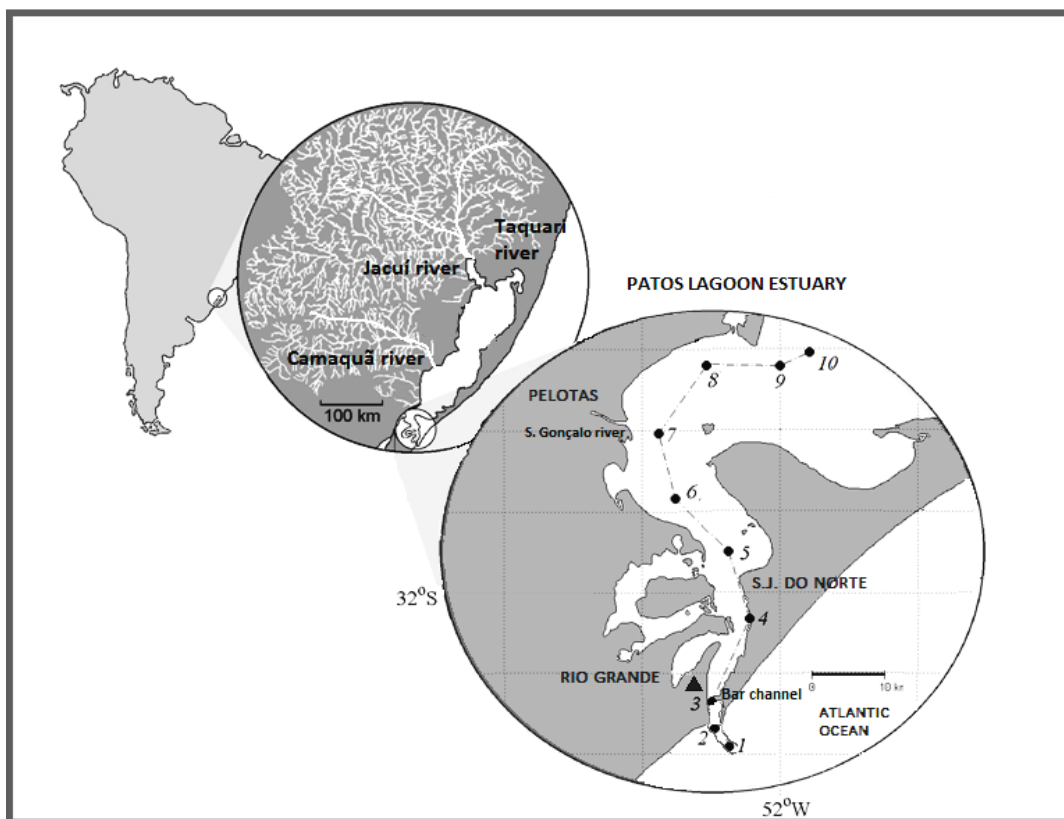


Figure 1. Drainage basin of the Patos Lagoon and the Patos Lagoon Estuary zone (highlighted). Numbers represent the sampling stations (1-10) (Adapted from Seeliger, 2001).

The circulation in the estuary during high freshwater discharge is dominated by rivers runoff, which can maintain the estuary with freshwater for several months (Möller & Castaing, 1999), while the action of winds dominates during low freshwater discharge (Möller *et al.*, 2001). In the southern Brazilian coastal area, winds present a seasonal pattern with dominant northeasterly (NE) winds in spring and summer, and southwesterly (SW)

winds during autumn and winter. The wind forcing plays the major role by inducing set up/set down of pressure gradients (oscillation mechanism) between the coastal and estuarine waters, which result in water advection in or out of the lagoon (Möller *et al.*, 2001).

The water column can be either homogeneously fresh or salty, with salinities ranging from 0 to 35. Strong salinity stratification occurs when the salt wedge is found inside the PLE. During both high (low) freshwater discharges and NE (SW) winds, fresh-like (oceanic-like) waters dominated in PLE. A combination of SW wind and weak freshwater discharge can intensify salinity in PLE, especially during autumn season (Möller & Fernandes, 2010). On the other hand, heavy rain and strong SW winds, usually associated with cold frontal system passages, can lead to vertical stratification due to the intrusion of sea water at the bottom of the channel (Möller *et al.*, 2001; Fernandes *et al.*, 2004).

The phytoplankton biomass in the PLE is controlled by light and nutrients availability, water temperature and residence time; and its spatial variability is influenced by hydrologic circulation (Abreu *et al.*, 2010). The main input of nutrients in the estuarine zone occurs by continental drainage (e.g., Abreu *et al.*, 1992; Ciotti *et al.*, 1995). Phytoplankton biomass is dominated by small (2–20 μm) cells. The cyanobacteria are dominants during periods of low salinity and dinoflagellates are more abundant during periods of high salinity (Seeliger *et al.*, 1998).

Higher daily and weekly variability of CHLa concentration is common on PLE as well their annual and interannual oscillations (Abreu *et al.*, 2010). The time-scales variability of CHLa occurs due to different hydrological driving forces. The local wind mainly controls the short-term CHLa variability, while freshwater discharges are related to long-term changes in CHLa. The seasonal variability is characterized by minimum (maximum) CHLa values during the winter (spring/summer) (Abreu *et al.*, 1994). During bloom periods, CHLa can achieve 10-70 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Abreu *et al.*, 2010). The mean (\pm standard deviation) of CHLa values for 23 years (1986–2008) was equal to 7.31 (± 9.75) $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, while the observed range for this period was between 0.30 and 76.50 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Abreu *et al.*, 2010).

The hydrologic circulation also affects the TSM concentration in PLE waters due to both input of continental drainage or seawater entrance into the PLE channel (Hartmann, 1996). The later may results an aggregation and flocculation process and/or resuspension of bottom sediments (Niencheski e Windom 1994; Niencheski & Baumgarten, 2000). The resuspension by winds also should be considered as inputs of particulate matter to water column, mainly in shallow areas (Hartmann, 1996). The local anthropogenic inputs from urban, industrial and harbor activities in the city of Rio Grande should be considered as sources of particulate and dissolved materials in the lower PLE, although their contributions are less apparent when natural high TSM concentrations are observed (Niencheski & Baumgarten, 2000).

The first MPS investigation in PLE are summarized by Hartmann (1996), who showed that MPS are composed of silt (85%), clay (10%) and sand (5%), and represented an homogeneous composition of plant remains, diatoms carapaces, mineral particles, aggregates of organic material, amorphous material and pellets. Niencheski *et al.* (1994) reported that MPS mean concentration in PLE was 50 mg.L⁻¹, ranging from 33.50 mg.L⁻¹ (high freshwater discharge ~5288 m³s⁻¹) to 107.00 mg.L⁻¹ (low freshwater discharge ~1400 m³s⁻¹). Recently, Costa & Wallner (2013) encountered the same mean value of TSM (50 mg.L⁻¹) for PLE waters.

The spatial pattern of dissolved organic matter in PLE waters is not well known. However some information can be obtained from the data of dissolved organic carbon (DOC). Costa & Wallner (2013) observed a decrease of DOC with increasing salinity in the near entrance channel, indicating the importance of continental drainage contribution. It is also worth to point out that the degradation and decomposition of algal material, submerged aquatic vegetation and marshes common in the shallow margins, especially in semi-enclosed bays of PLE, are local input of dissolved organic matter (Seeliger *et al.*, 1997). The semi-enclosed bays located south of the Rio Grande city (lower estuary) receive a large part of domestic sewage as well as industrial effluents, especially from fertilizer industries, in form of particulate and dissolved materials (Baumgarten *et al.*, 1995) into the lower PLE (Niencheski & Baumgarten, 2000).

3. Data collection and methods

Sampling was conducted in ten (10) stations distributed along the channel of the PLE (Fig. 1). The locations of stations (Table 2) are those defined by the Brazilian Program of Long Term Ecological Research (PELD, acronym in Portuguese), part of the worldwide International Long Term Ecological Research Program (ILTER). Seven cruises between February and October 2012 (Table 3) were carried out onboard the research vessel “Larus” owned by the Federal University of Rio Grande (FURG). Each cruise took 2 days.

Table 2. Ancillary data for each station.

Station	Name	Longitude [°dec]	Latitude [°dec]	Local Depth [m]	Distance from the mouth [km]
1	Costa	-52.0738	-32.1905	20	1
2	Meio Molhes	-52.0827	-32.1774	19	3
3	Praticagem	-52.0994	-32.1352	17	8
4	Cocuruto	-52.044	-32.0327	17	22
5	Diamante	-52.0748	-31.9498	15	32
6	Setia	-52.1513	-31.8836	6	42
7	Barra de Pelotas	-52.176	-31.8034	7	52
8	Nascimento	-52.1059	-31.7197	7	64
9	Porteiras	-51.9995	-31.7217	7	74
10	Feitoria	-51.9577	-31.7045	8	80

Table 3. Stations per cruise day with valid radiometric data.

Cruise	Date	Stations										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	Feb-09				x							
	Feb-10								x	x		
2	Mar-08			x	x							
	Mar-09								x	x		
3	May-15			x								
	May-16					x	x	x				
4	May-23	x		x	x	x	x					
	May-24								x	x	x	
5	Jul-10			x	x	x						
	Jul-11				x				x		x	
6	Aug-30											
	Aug-31				x		x	x	x			
7	Oct-04								x			
	Oct-05	x							x			
Total:	14 days	2	0	4	6	3	5	4	3	4	1	32 stations

Hourly wind speed and direction data were obtained from a meteorological station located in the entrance of the estuary [32.137° S, 52.104° W]. Daily rainfall data were obtained from the Rio Grande Meteorological Station [32.078° S, 52.167° W] available at the Weather Database for Education and Research of the National Institute of Meteorology (<http://www.inmet.gov.br/projetos/rede/pesquisa/>).

The daily discharge data of the main rivers that flow into LP (Jacuí, Taquari and Camaquã) (**Fig.1**), which are available on the website by the National Water Agency (<http://hidroweb.ana.gov.br/>), were used to estimate the daily freshwater discharge of the PLE (Vaz *et al.*, 2006).

Surface discrete water samples were collected and filtered in a vacuum pressure system installed in the research vessel. CHLa concentration was determined by filtering 50 ml of water using a 0.7 µm fiber glass filter (Whatman GF/F) with 47 mm diameter. The chlorophyll samples were immediately stored in a freezer at -20° C and at the end of the cruise they were moved to an ultra-freezer (-80° C) until further analysis. Before the samples were analyzed, they were allowed to sit at -10° C for 24 hours. CHLa samples were extracted in 90% acetone and analyzed fluorometrically using a Turner Designs (TD-700) fluorometer and the Welschmeyer No-acid technique (Welschmeyer, 1994).

Total suspended matter concentration (TSM) was determined by filtering 200 mL of water in pre-weighed Millipore cellulose acetate filters of 45 µm and 47 mm diameter. TSM concentration was determined by gravimetric analysis according to the method described in Baumgarten *et al.* (2010).

3.1. Profiles of Inherent Optical Properties and Physical Properties

Physical and optical data were collected with a vertical profiling system that consisted of the following instruments: SBE37SI Microcat CTD (SeaBird, Inc.) to measure conductivity, temperature, and depth; ECOBB2FL (Wet Labs, Inc.) to measure backscattering at 532 and 660 nm, and CDOM fluorescence; and AC-9 (WET Labs, Inc.) to measure absorption and attenuation at nine wavelengths (412, 440, 488, 510, 532, 555, 650, 676 and

715 nm). Wet Labs instruments were calibrated at the beginning of 2011. All instruments were installed in a metal frame cage and connected to a data logger (DH-4, WET Labs, Inc.) with a battery pack.

The optical and physical data were extracted and merged into a single file using the WAP software (WET Labs Archive Program). Anomalous data (e.g. spikes) were eliminated by visual data inspection. The AC-9 was calibrated between cruises with optically pure water (Milli-Q) following the method established in the AC Meter Protocol Document (WET Labs 2009).

The absorption and attenuation data were corrected for temperature and salinity (Twardovski *et al.* 1999). The residual scattering was corrected by the proportional method (Zaneveld *et al.* 1994). After the corrections, we have total absorption and attenuation coefficients of particulate and dissolved material ($a_{pg}(\lambda)$ and $c_{pg}(\lambda)$, respectively). Particulate scattering ($b_p(\lambda)$) was obtained by the following calculation $b_p(\lambda) = c_{pg}(\lambda) - a_{pg}(\lambda)$ (see **Table 1** for notations).

The particle backscattering coefficient, $b_{bp}(\lambda)$, was derived from ECOBB measurements of the total scattering volume at 117° , $\beta(117^\circ, \lambda)$, according to Boss & Pegau (2001) (**Eq.1**). Then, $\beta_p(117^\circ, \lambda)$ was obtained by subtracting $\beta_w(117^\circ, \lambda)$ (Morel, 1974) of $\beta(117^\circ, \lambda)$. This measure showed some instability during the acquisition, whose motive was not identified, resulting in a sequence of repeated profiles values in different stations (see **Fig. 2**). The repeated values were equal 0.236 m^{-1} to $b_{bp}(532)$ and 0.115 m^{-1} to $b_{bp}(660)$ which was excluded as a precaution.

$$b_{bp}(\lambda) = 2\pi + 1.1 * \beta_p(117^\circ, \lambda) \quad \text{Eq.(1)}$$

The CDOM concentration was estimated by fluorescence of Quinine Sulfate Dihydrate Equivalent (QSDE). The raw data of fluorescence was converted to concentration (in ppb) using the instrument-specific correction factors provided by manufacture Wet Labs, Inc. Although these data are suspect when used in highly turbid environments (Downing *et al.*, 2012) and their performance should be taken into consideration in the data analysis.

After the appropriate corrections of each sensor, the data profiles were finally interpolated from 2 m deep to the surface.

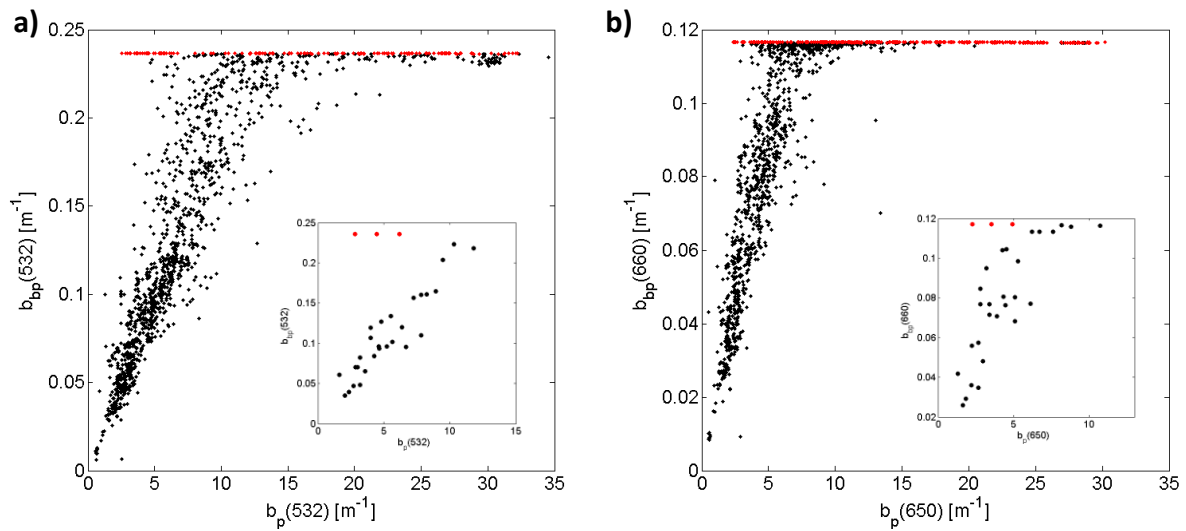


Figure 2. Note the repeated values of $b_{bp}(\lambda)$ (red dotted) during some profile stations: a) 0.236 m^{-1} to $b_{bp}(532)$ and b) 0.115 m^{-1} to $b_{bp}(660)$. In detail, $b_{bp}(\lambda)$ mean surface values as considered in the study.

Speed and direction of current profiles during the cruises were obtained with an ADCP (Acoustic Doppler Current Profiler) SONTEK 1.5 MHz with three transducers oriented 25° to the vertical axis and spaced 120° to each other. These data allowed us to infer on flow structure during the cruises.

3.2. Apparent Optical Properties

Continuous measurements of hyperspectral above water radiometric quantities were made using the Hyperspectral Surface Acquisition Systems (HyperSAS; Satlantic, Inc.). The HyperSAS consists of three radiometric sensors simultaneously measuring total downwelling irradiance above water surface, $E_d(\lambda)$ [W m^{-2}]; total upwelling radiance above the water surface, $L_T(\lambda)$ [$\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1}$]; and spectral sky radiance, $L_s(\lambda)$ [$\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1}$]. All sensors measure 136 channels with wavelengths from 350 to 800 nm. This system also includes a compass, tilt, heading and roll sensor (THR) and GPS.

The system was mounted on the side of the boat 5 meters from the sea surface and positioned to avoid ship shadow and reflection, whitecaps, and foam. The radiance sensors $L_T(\lambda)$ and $L_s(\lambda)$ were installed with a viewing angle (θ_v) of $\sim 40^\circ$ from nadir and zenith,

respectively. All radiometers were fully calibrated by Satlantic Inc. in late 2010. Every month from February to October 2012, a Programmable Universal Radiometer Light Source (PURLs, HobiLabs, Inc.) was used to test the HyperSAS performance and check for any possible drifts. The radiometers performed well and no instrumental drift was observed during the entire period.

The radiometric data was processed using the Satlantic software (ProSoft v7.7.16_6) from Level 0 to Level 3a. During processing, we applied the default parameters specified by the manufacturer (i.e. dark corrections, radiometric calibrations). The frequency of time data acquisition was 0.5 Hz.

Level 3a files were edited according to start/end time of each station, but we consider in this work only radiometric data within the limits of solar zenith angle of $30^\circ \leq \theta_s \leq 70^\circ$ (Ruddick *et al.*, 2006; Mobley, 1999). A total of 56 files (56 stations) resulted from this procedure. Then, a filter was developed to avoid sun glint and to establish the best azimuth view angle (ϕ_v) at each station. The filter was developed with the following criteria:

- 1) avoid sun's direction (Mobley, 1999) with ϕ_v always greater than 45° from sun's direction (ie. $\phi_{\text{sun}}=0$);
- 2) ϕ_v has to be preferably between $90^\circ \leq \phi_v \leq 135^\circ$ (Simis & Olsson, 2013); and
- 3) time consistent/continuous, i.e. with smaller variations in ϕ_v during sampling.

We also applied filters for removal spectra scans acquired with negative ratio $L_s(\lambda)/E_d(\lambda)$ (Komick *et al.*, 2009), incomplete spectra, and spectra of stations where wind speed was higher than $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Ruddick *et al.*, 2006). After the application of the filters cited above, the number of stations was reduced to 32 (43% of total) with an average of 25 spectra at each station. A summary of stations with valid radiometric data is presented in **Table 3**.

3.2.1. Remote Sensing Reflectance

The remote sensing reflectance ($R_{rs}(\lambda)$) was computed according to **Equation 2**, where $L_w(\lambda)$ and $E_d(\lambda)$ are the water-leaving radiance and the total upwelling radiance. But, first, it was necessary to remove the sky radiance and reflectance from the total radiance ($L_t(\lambda)$) (see figure 1 in Simis & Olsson, 2013). $L_w(\lambda)$ can be obtained from **Equation 3** proposed by Mobley (1999).

$$R_{rs}(\lambda) = \frac{L_w(\lambda)}{E_d(\lambda)} \quad \text{Eq.(2)}$$

$$L_t(\lambda) = L_w(\lambda) + \rho_{sky} L_s(\lambda) \quad \text{Eq.(3)}$$

Rewriting **Eq. 2** and **Eq. 3**:

$$R_{rs}(\lambda) = \frac{L_t(\lambda) - \rho_{sky} L_s(\lambda)}{E_d(\lambda)} \quad \text{Eq.(4)}$$

where ρ_{sky} is the air-water interface reflectance coefficient, which depends on wavelength, cloud cover and wind speed (W). The dependence on wind is due to surface roughness generated by wind mainly in clear sky conditions but it is wind-invariant under overcast skies (Mobley, 1999). The ρ_{sky} can be equivalent to the Fresnel reflection coefficient when the sea surface is flat. Many approaches can be found in the literature to estimated ρ_{sky} (Mobley, 1999, Mueller *et al.*, 2000; Gould *et al.*, 2001; Ruddick *et al.*, 2006; Simis & Olsson, 2013).

In this study, ρ_{sky} was established using an index of cloud cover defined by the ratio $L_s(750)/E_d(750)$ to characterize the sky conditions during measurements. The influence of wind must be taken into account (**Eq. 5**) as proposed by Ruddick *et al.* (2006) in clear sky conditions:

$$\frac{L_s(750)}{E_d(750)} < 0.05 \quad \rho_{sky} = 0.0256 + 0.00039W + 0.000034W^2 \quad \text{Eq.(5)}$$

In the case of overcast skies, we used

$$\frac{L_s(750)}{E_d(750)} \geq 0.05 \quad \rho_{\text{sky}} = 0.0256$$

To remove "sun-glint" and others outliers from the above water spectral measurements, as proposed by the method S95 (Mueller & Austin, 1995, Mueller *et al* 2000), we applied the "filter 5" developed by Hooker *et al.* (2002). This "sun-glint" filter considers only 5% of the lowest values of $L_T(780)$ of the total number of spectra to calculate the $R_{rs}(\lambda)$.

In general, five spectra per station remained after we applied the "sun-glint" filter. In seven stations, the "sun-glint" filter could not be applied because the total number of spectra was less than 5 after the processing steps. For this stations the $L_T(\lambda)$ spectra were visually checked. The standard deviation between the five $R_{rs}(\lambda)$ spectra remained was very low. The mean standard deviation value of all wavelengths and all stations was equal to $0.0000068 \text{ sr}^{-1}$.

3.3. Statistical analyzes

An unsupervised Hierarchical Cluster Analysis (HCA) was performed to classify the PLE water by their optical properties and water constituents. We used the slope of $R_{rs}(\lambda)$ at three different wavelength ranges (400-450 nm, 570-600 nm, and 600-650 nm) to represent the variance and avoid the inherent magnitude effect of the $R_{rs}(\lambda)$ dataset. The dissimilarity matrix was calculated by the Euclidean distance between all data vectors and used to code the distance of the agglomerative linkages of hierarchical clustering tree, visualized by a dendrogram.

The cophenetic correlation coefficient was used as the similarity cluster criterion, which is a measure of how accurately the dendrogram preserves the bond distances between vectors (Torrecilla *et al.*, 2011). The number of groups was determined by the point of "stability" between distances linkage shown on a diagram (Lubac & Loisel, 2007).

The comparison between classes was assessed by the spectrally integrated $R_{rs}(\lambda)$ magnitude percentage difference (Δ_{mag}) and a normalized integrated shape percentage difference (Δ_{shape}) and the similarity degree (SI) (Eq. 6-8), as suggested by Aurin *et al.* (2010). The SI results in numbers varying from 0 to 10 representing similar to different. In this approach, differences in the spectral shape are more important than their spectral magnitude (Aurin *et al.*, 2010).

$$\Delta_{mag} = \frac{\int_{400}^{750} R_{rs}^{Cx} d\lambda - \int_{400}^{750} R_{rs}^{Cy} d\lambda}{\int_{400}^{750} R_{rs}^{Cy} d\lambda} * 100\% \quad \text{Eq.(6)}$$

$$\Delta_{shape} = \frac{\int_{400}^{750} nR_{rs}^{Cx} d\lambda - \int_{400}^{750} nR_{rs}^{Cy} d\lambda}{\int_{400}^{750} nR_{rs}^{Cy} d\lambda} * 100\% \quad \text{Eq.(7)}$$

$$SI = \frac{2 * |\Delta_{mag}| + |\Delta_{shape}|}{30} \quad \text{Eq.(8)}$$

where R_{rs}^{Cx} and R_{rs}^{Cy} are the mean remote sensing reflectance of class X and Y resulted of the HCA, respectively. The nR_{rs}^{Cx} and nR_{rs}^{Cy} are the mean remote sensing reflectance of X and Y classes normalized at 555 nm ($R_{rs}(\lambda)/R_{rs}(555)$).

Analysis of empirical orthogonal function (EOF) was used to better identify which optical properties are responsible for the variability in $R_{rs}(\lambda)$, as in Toole & Siegel (2001) and Lubac & Loisel (2007). The EOF analysis is able to reduce the $R_{rs}(\lambda)$ data set into a set of orthogonal functions or orthogonal linear modes ranked by their importance in the total data variance and assign a scale factor to each object in each mode, which represents the direction of maximum variance of the data. For this, the average spectrum of $R_{rs}(\lambda)$ was then subtracted from each spectra to centralize and normalize the data set.

The modal structure and variability of the amplitude vectors can be used to recreate the original data set and interpret the controlling processes in the data set variability (Toole

& Siegel, 2001). Simple linear correlation analysis was applied between the amplitude factors of the main modes and optical properties of seawater to determine the most regulating process of each mode.

The ternary diagram was adapted to use with optical constituents concentration. The concentration values were normalized, therefore, we removed the difference between concentration units. In some analyzes, the estuary was divided into lower (stations 1, 2, 3 and 4), middle (stations 5, 6 and 7) and upper (stations 8, 9 and 10) estuarine zones.

4. Results

4.1. Hydrographic and water optical constituents variability

Table 4 shows the statistical results of all the data collected at the surface (0-2 m) during the seven oceanographic cruises in PLE. Low freshwater discharge associated with low-moderate winds (**Fig. 3**) prevailed during data acquisition. The annual mean freshwater discharge was $805 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ in 2012, much lower than the climatology annual average of $2400 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Vaz *et al.*, 2006). Moderate freshwater discharges were exceptionally found in some days on September and October, which maximum daily values of 6755 and $4047 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, respectively.

Table 4. Statistical summary of all the data collected at the surface (0-2 m) during the seven cruises.

	N	Minimum	Maximum	Mean	Standard Deviation	CV%
Temperature (°C)	32	12.10	28.00	19.04	4.82	25.3
Salinity	32	4.17	34.89	14.14	7.57	53.6
TSM (mg.L⁻¹)	32	3.75	68.00	24.87	17.12	68.8
CHLa (mg.m⁻³)	32	0.82	4.57	2.30	1.06	46.1
CDOM (ppb QSDE)	28	9.74	41.41	21.98	6.90	31.4
a_{pg}(440) (m⁻¹)	32	0.49	2.17	0.92	0.39	42.2
a_{pg}(532) (m⁻¹)	32	0.14	0.83	0.34	0.16	46.6
a_{pg}(676) (m⁻¹)	32	0.06	0.26	0.11	0.04	41.7
b_p(440) (m⁻¹)	32	1.73	12.12	5.80	2.71	46.8
b_p(532) (m⁻¹)	32	1.60	11.86	5.20	2.52	48.4
b_p(676) (m⁻¹)	32	1.31	10.72	4.36	2.22	51.0
b_{bp}(532) (m⁻¹)	28	0.035	0.223	0.101	0.052	47.2
b_{bp}(660) (m⁻¹)	28	0.026	0.117	0.077	0.028	36.8
b_{bp}(532)/b_p(532)	28	0.015	0.039	0.022	0.005	24.6
b_{bp}(660)/b_p(660)	28	0.017	0.045	0.025	0.006	24.7

Figure 4 shows the time-space distribution of all data collected during all cruises. However, the description and discussion of our main results are only based on stations with valid radiometric measurements. The reasons for the reduced number of station with optical data were (a) night time stations and (b) rigid radiometric quality control (see section 3.2).

Sea surface temperature (SST) ranged from 12.10°C (July) to 28.00°C (March). No spatial change was observed but a clear association with seasonality. The mean (\pm std. dev.) sea surface salinity for all cruises was 14.14 (± 7.57), reporting the oceanic influence on the estuarine region. The highest salinity values (~ 35.00) occurred on February (**Fig. 4a**), when the discharge was low and southerly winds prevailed (**Fig. 3**). These high salinity values extended to a distance of approximately 40 km within the estuary (near station 6). The lowest salinity value (~ 4.00) was recorded almost throughout the estuary on October after the largest freshwater discharge was observed. Vertical stratification with salt wedge was specially observed on March 8 and May 23.

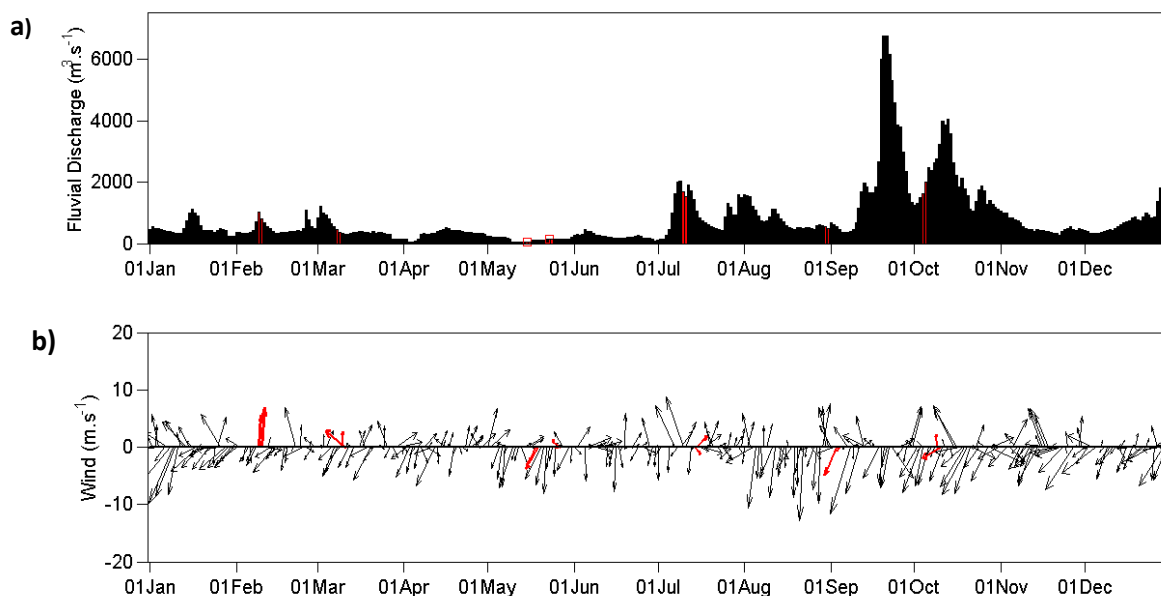


Figure 3. Daily discharge (a) and wind (b) during 2012 in the study area. Red vertical bars and arrows refer to data from the sampling days. Positive (negative) values on wind plot represent southerly (northerly) winds.

Analysis of the concentration of the main optical constituents of water (**Table 4**) showed that the total TSM was more variable ($3.75 - 68.00 \text{ mg.L}^{-1}$, C.V. = 68.8%) than the other constituents such as CDOM ($9.74 - 41.41 \text{ ppb QSDE}$, C.V. = 31.4%) and CHLa ($0.82 - 4.57 \text{ mg.m}^{-3}$, C.V. = 46.1%). The highest TSM concentration (68.00 mg.L^{-1}) was observed at station 4 on February 9 (**Fig. 4b**). The high TSM values at the lower estuarine zone were frequently observed associated to high salinities (**Fig. 4a,b**). The lowest TSM (3.75 mg.L^{-1}) concentration occurred at station 3 on July, when the freshwater discharge increased twice compared to previous months (see **Fig.3**).

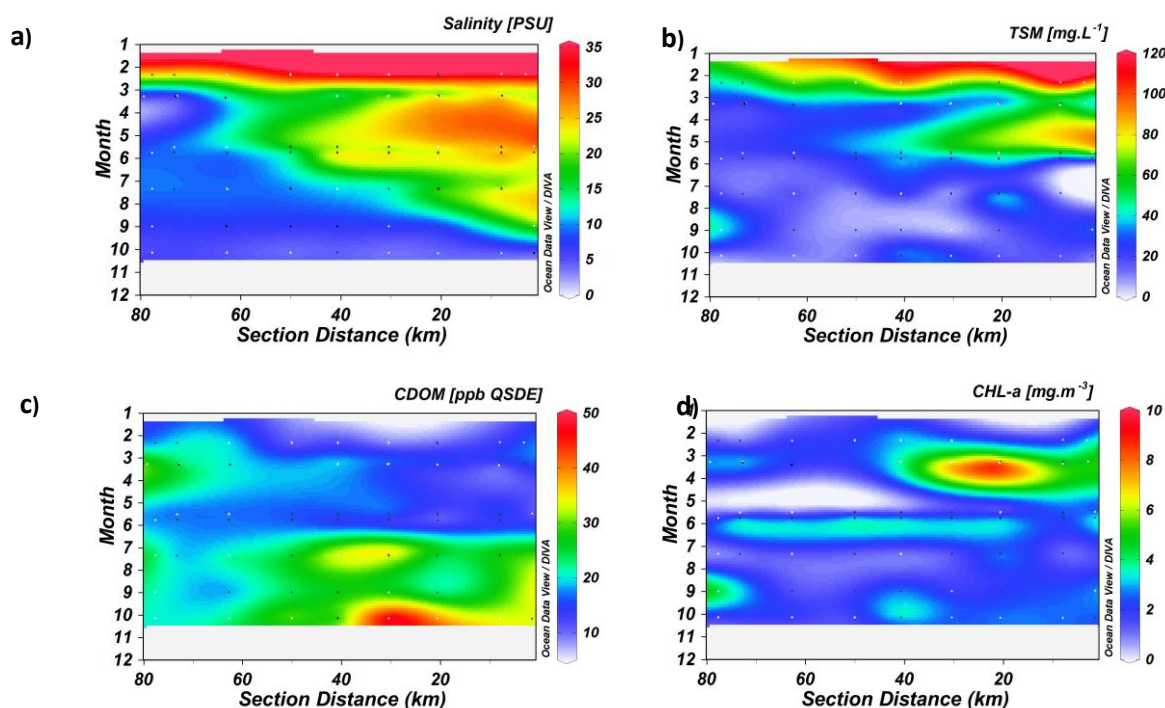


Figure 4. Hovmoller diagrams of salinity (a), TSM (b), CDOM (c), CHLa (d). The section distance (km) means the distance of each station from the estuary mouth. All data collected during all cruises are plotted here (black and white dots). Black dots are for stations with valid radiometric measurements.

The mean (\pm std. dev.) CDOM concentration was $21.98 (\pm 6.90) \text{ ppb QSDE}$ (**Table 4**). The CDOM distribution was inversely associated with salinity (**Fig. 4a-c**). The highest CDOM values ($>35.00 \text{ ppb QSDE}$) were observed nearby the São Goncalo River when high freshwater discharges ($>2000 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$) were observed, with maximum value on July (**Fig. 4c**). The lowest CDOM value (9.74 ppb QSDE) was measured on February at station 4 whose waters presented the both highest salinity (~ 35.00) and TSM concentration (68.00 mg.L^{-1}).

The CHLa spatial distribution was independent of salinity and temperature behavior (**Fig. 4d**). The mean (\pm std. dev.) CHLa was $2.30 (\pm 1.06) \text{ mg.m}^{-3}$, with a minimum value of 0.82 mg.m^{-3} measured at station 10 on February, and maximum values of $\sim 4.50 \text{ mg.m}^{-3}$ at stations 3 and 4 on March and station 6 on October.

4.2. IOPs variability

The measured IOPs exhibited higher values relative to global data set presented by Barnad *et al.* (1998). High temporal and spatial variability was observed, particularly in short visible wavelengths (**Table 4**). The $a_{pg}(440)$, $b_p(440)$ and $b_{bp}(660)$ mean (\pm std. dev.) values were $0.92 (\pm 0.39)$, $5.80 (\pm 2.71)$ and $0.082 (\pm 0.03) \text{ m}^{-1}$, respectively (see **Table 1** for notation). The magnitude of the IOPs at blue wavelength was frequently higher (one order of magnitude) than other wavelengths in the visible spectrum. The CV for $a_{pg}(\lambda)$ and $b_p(\lambda)$ was around 40-50 % for all wavelengths, except for $a_{pg}(650)$ whose CV was higher (71.6 %).

Figure 5 shows all and means IOPs spectra of surface. The shape and magnitude of the IOPs represent typical Case 2 waters according to the classification by Morel & Prieur (1977). The IOPs spectra showed no significant differences in shape. The $a_{pg}(\lambda)$ spectra show higher values in blue wavelengths and decreasing toward the red wavelengths, with a bump between 650-700nm. $c_{pg}(\lambda)$, $b_p(\lambda)$ and $b_{bp}(\lambda)$ spectra showed a smooth slope from blue to red (**Fig. 5 b,c, and d**). The $c_{pg}(\lambda)$ and $b_p(\lambda)$ presented a very similar shape and magnitude. The slope between $b_{bp}(532)$ and $b_{bp}(660)$ presented more pronounced in some spectra than in others.

The time-spatial IOPs variability shows similar behavior for all wavelengths. We have chosen a representative wavelength to show the time-spatial variability of surface IOPs in Hovmoller diagrams (**Fig. 6**). The highest IOP values were record at station 10 on March 9 (**Fig. 6a,b, and c**) where TSM, CDOM and CHLa concentration values were, respectively, 24.25 mg. L^{-1} , 23.72 ppb QSDE and 2.90 mg.m^{-3} . While the lowest IOP values were observed at station 5 on May 23 with 16.00 mg. L^{-1} of TSM, 15.68 ppb QSDE of CDOM and 1.80 mg.m^{-3} of CHLa.

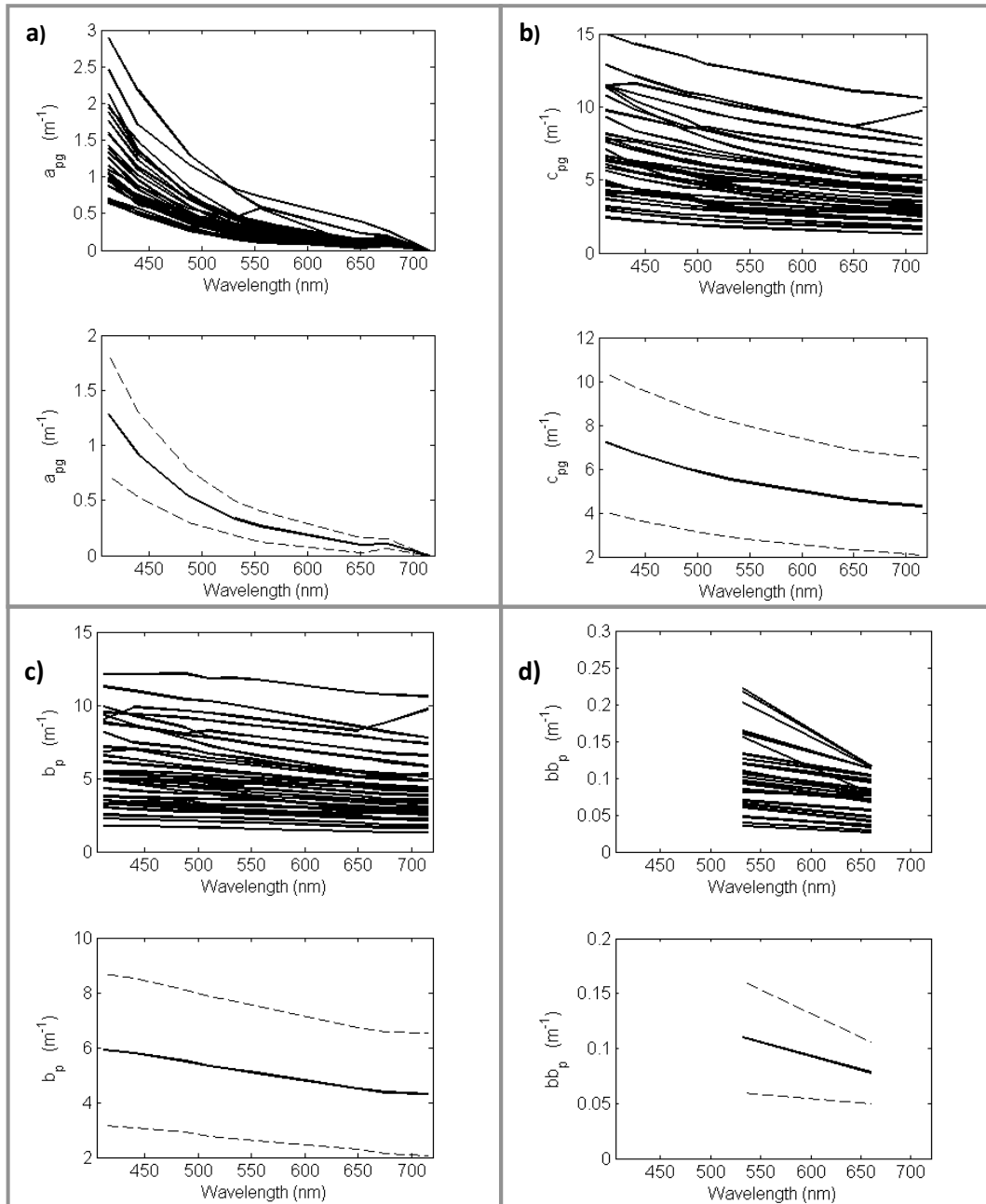


Figure 5. All IOPs spectra (superior) and their mean (solid line) and \pm standard deviation (dashed lines) (inferior) for absorption of particulate and dissolved material (a), attenuation of particulate and dissolved material (b), particle scattering (c) and particle backscattering (d).

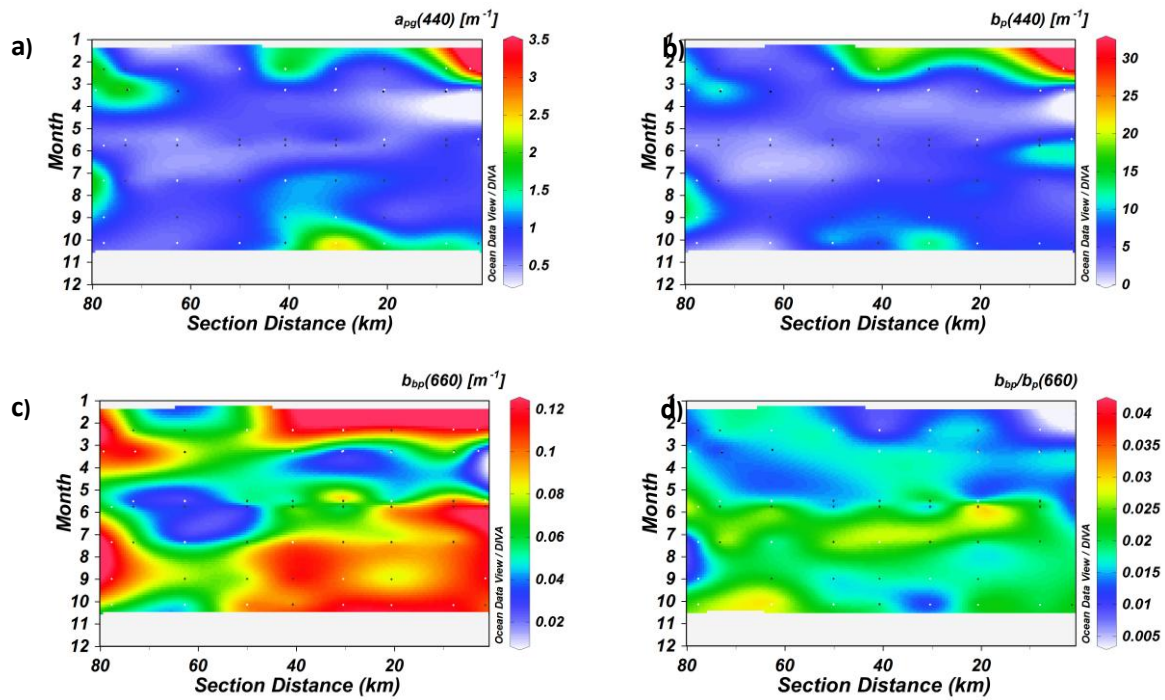


Figure 6. Hovmoller diagram of $a_{pg}(440)$ (a), $b_p(440)$ (b), $b_{bp}(660)$ (c), $b_{bp}/b_p(660)$ (d). The distance 0-60 km is related to station distance from the estuary mouth. Note, that we have used data collected during all cruises instead of only station with valid radiometric measurements (black dots).

The backscattering ratio ($b_{bp}(\lambda)/b_p(\lambda)$) values were constantly higher than 0.015, with maximum value of 0.044 at 660 nm (**Table 4**). The $b_{bp}(\lambda)/b_p(\lambda)$ ratio values were slightly higher at 660nm than 532nm. The distribution of $b_{bp}(\lambda)/b_p(\lambda)$ did not exhibited the same pattern of either $b_{bp}(\lambda)$ or $b_p(\lambda)$ distribution (**Fig. 6d**). The maximum $b_{bp}(\lambda)/b_p(\lambda)$ was observed at station 9 on May 24 where the optical constituents concentration was 17.00 mg. L⁻¹ of TSM, 16.55 ppb QSDE of CDOM and 2.82 mg.m⁻³ of CHLa. The minimum $b_{bp}(\lambda)/b_p(\lambda)$ was observed at station 7 on August 31 with 7.00 mg. L⁻¹ of TSM, 25.005 ppb QSDE of CDOM and 1.68 mg.m⁻³ of CHLa.

4.3. Remote sensing reflectance

The remote sensing reflectance spectra, $R_{rs}(\lambda)$, similar to the IOPs spectra, exhibited typical estuarine reflectance signatures (**Fig. 7**), with low $R_{rs}(\lambda)$ in the blue wavelengths, increasing towards the green wavelengths with a peak near 570 nm and then decreased towards the red wavelengths. A secondary discrete peak was observed near 685 nm close to chlorophyll-a fluorescence peak. The highest $R_{rs}(\lambda)$ variability was found in the green-red

wavelengths (**Fig. 7b**) but we also noted discrete differences in others spectra regions, for example between the 400-450 nm, 570-600 nm and 600-650 nm.

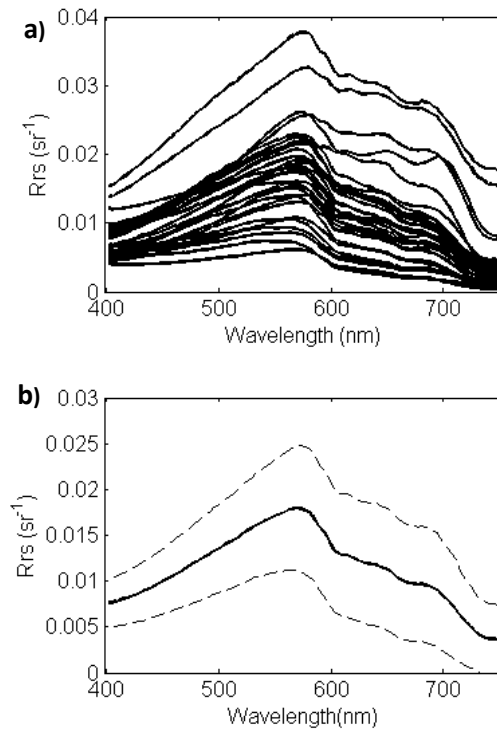


Figure 7. Remote sensing reflectance spectra (a) and their mean (solid line) and \pm standard deviation (dashed lines) (b).

4.4. Statistical analysis

Table 5 shows the spearman correlation matrix between physical, optical properties and optical constituents (TSM, CHLa and CDOM) at 95% confidence level. TSM and CDOM were correlated with salinity, with coefficients of correlation of 0.73 (N= 32, $p < 0.05$) and -0.58 (N= 28, $p < 0.05$), respectively, while CHLa did not correlated (N= 32, $p > 0.05$) with salinity or any other parameter. TSM and CDOM also exhibited a significant correlation ($r = -0.47$, N=28, $p < 0.05$).

TSM was correlated to $b_p(\lambda)$ ($r \sim 0.40$, N=32, $p < 0.05$) and $b_{bp}(532)$ ($r = 0.39$, N=28, $p < 0.05$). While CDOM was correlated with $a_{pg}(440)$ ($r = 0.53$, N=28, $p < 0.05$). Although not show on the table 4, CDOM and $a_{pg}(412)$ were correlated ($r = 0.60$, N= 28, $p < 0.05$). We also tested how CDOM correlates with a difference in absorption coefficients at 412 and 440 nm

($a_{pg}(412)-a_{pg}(440)$) in an attempt to remove others contributions (Johnson *et al.*, 2001). The correlation coefficient was $r= 0.72$ ($N= 28$, $p<0.05$).

The correlation coefficient between $a_{pg}(\lambda)$ and $b_p(\lambda)$ was strong in blue-green wavelengths ($r= \sim 0.76$, $N= 32$, $p<0.05$) and slightly lower in red wavelengths ($r= \sim 0.50$, $N= 32$, $p<0.05$). The $b_{bp}(\lambda)$ show a good correlation with $b_p(\lambda)$ ($r=\sim 0.90$, $N=28$, $p<0.05$), and also with $a_{pg}(\lambda)$ in blue-green wavelengths ($r=\sim 0.70$, $N=28$, $p<0.05$).

Table 5. Spearman correlation matrix between optical constituents, physical and optical properties. All results that are 95% confidence level are shown in the table. The number of pairs are 32, except $b_{bp}(\lambda)$ and CDOM that have 28 number of pairs

	S	TSM	CHLa	CDOM	$a_{pg}(440)$	$a_{pg}(532)$	$a_{pg}(676)$	$b_p(440)$	$b_p(532)$	$b_p(676)$	$b_{bp}(532)$
S	1.00										
TSM	0.73	1.00									
CHLa	-	-	1.00								
CDOM	-0.58	-0.47	-	1.00							
$a_{pg}(440)$	-	-	-	0.53	1.00						
$a_{pg}(532)$	-	-	-	-	0.89	1.00					
$a_{pg}(676)$	-	-	-	-	0.50	0.61	1.00				
$b_p(440)$	-	0.38	-	-	0.76	0.74	0.47	1.00			
$b_p(532)$	-	0.40	-	-	0.77	0.74	0.50	0.99	1.00		
$b_p(676)$	-	0.39	-	-	0.79	0.78	0.55	0.97	0.99	1.00	
$b_{bp}(532)$	-	0.39	-	-	0.81	0.76	0.50	0.91	0.93	0.92	1.00
$b_{bp}(660)$	-	-	-	-	0.71	0.68	-	0.80	0.82	0.82	0.92

4.4.1. Hierarchical cluster analysis

The results of the hierarchical cluster analysis using $R_{rs}(\lambda)$ slopes (400-450 nm, 570-600 nm and 600-650 nm) are shown on **Figures 8** and **9**. The cluster similarity, given by the cophenetic correlation coefficient, was 0.65 indicating that distances in ordination space are an acceptable representation of the original data. The upper cut-off of the cluster was based on the inflection point of the Euclidian distance curve (**Fig. 8**), which suggests the $R_{rs}(\lambda)$ data set may be partitioned into 4 classes. The cluster dendrogram shows the individual and class linkages and the Euclidean distance (**Fig. 9**). The short vertical lines in the dendrogram, mainly for classes 2 and 3 linkages, indicate that those classes are different but not as different from each other as they are from the other classes.

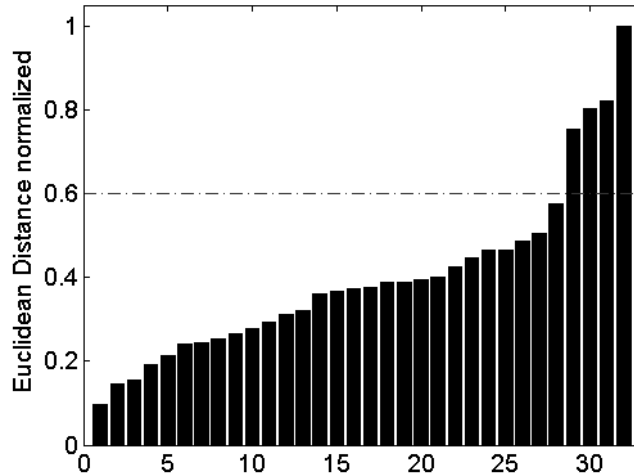


Figure 8. Diagram showing the linkage distances between clusters obtained in the HCA. The dashed line represents the point of "stability" which indicates the existence of four (4) classes.

The clustering of the spectral classes was evaluated according to the similarity rank (SI), percent difference of magnitude (Δ_{mag}) and shape (Δ_{shape}) showed on **Table 6**. Generally, the Δ_{mag} showed higher values than the Δ_{shape} . Therefore, the SI , which weights preferentially differences on shape over magnitude indicated that the spectra classes were alike, with values that do not passed more than 3 (**Table 6**). These results are in agreement with **section 4.3**, where all $R_{rs}(\lambda)$ spectra showed typical waters with high concentrations of dissolved and particulate matter. However, subtle differences in specific parts of the spectrum can be observed in the average spectra of each class.

Figure 10 shows the $R_{rs}(\lambda)$ spectra for each class and their representative means. Class 1 (C1) and class 2 (C2) were defined by a single spectrum, which represent the extremes in $R_{rs}(\lambda)$ magnitudes, with the highest Δ_{mag} observed ($\sim 84\%$) (see **Fig. 10** and **Table 6**). The C1 is the $R_{rs}(\lambda)$ spectra for station 4 on February 9, which presented the highest TSM and the lowest CDOM, $68.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and 9.74 ppb QSDE, respectively, and CHLa was $2.22 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. The C2 is the $R_{rs}(\lambda)$ spectra for station 7 on July 11, which presented a combination of low TSM with high CDOM, $9.50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and 27.03 ppb QSDE, respectively, and CHLa was $1.46 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Class 3 (C3) was composed by 5 $R_{rs}(\lambda)$ spectra with similar shape as C1 (**Fig. 10a**) and the lowest SI (1.37) observed (**Table 6**). Class 4 (C4) gathered the remaining $R_{rs}(\lambda)$ spectra ($n = 25$, 78%). The spectral shape of C4 was similar to C2 ($\Delta_{shape} \sim 3$, **Table. 6**). C4 and C2 class showed $R_{rs}(\lambda)$ slope on blue wavelengths smoother than C1 and C3. The shape of the C1 and C3 classes showed lower values of $R_{rs}(\lambda)$ in blue wavelengths increasing towards a maximum $R_{rs}(\lambda)$ peak at 570 nm, and then $R_{rs}(\lambda)$ decreased until a secondary discrete peak near 685-700 nm and a rapid decline towards 750 nm. $R_{rs}(\lambda)$ spectra of C4 and C2 increased towards 570 nm and then decreased evenly until 750 nm where a secondary subtly peaks appeared (**Fig. 10b**).

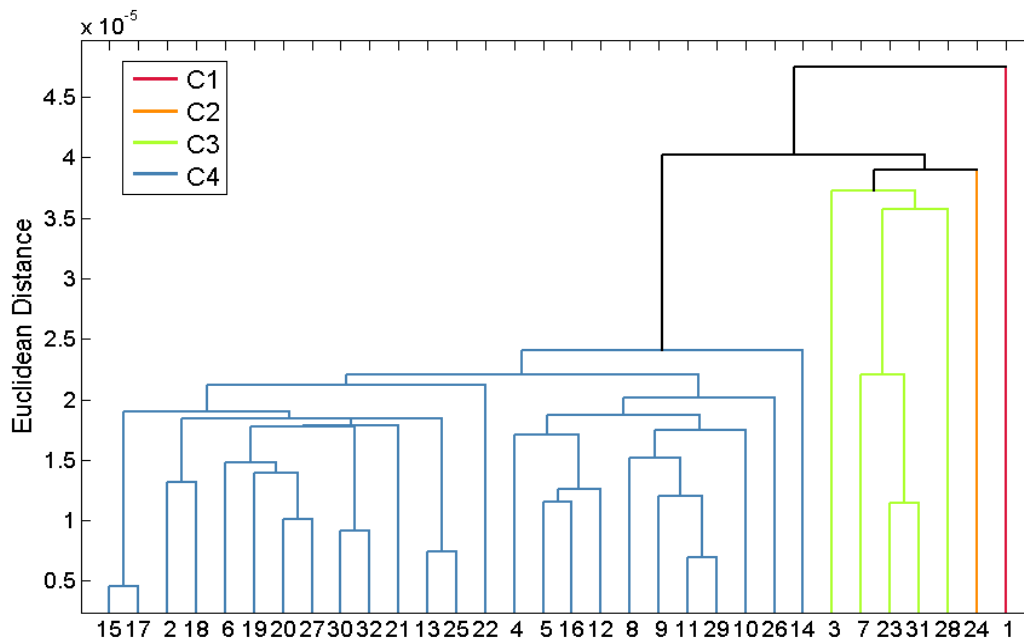


Figure 9. The dendrogram obtained by HCA analysis for the $R_{rs}(\lambda)$ data set. The colors represent the linkage of each class.

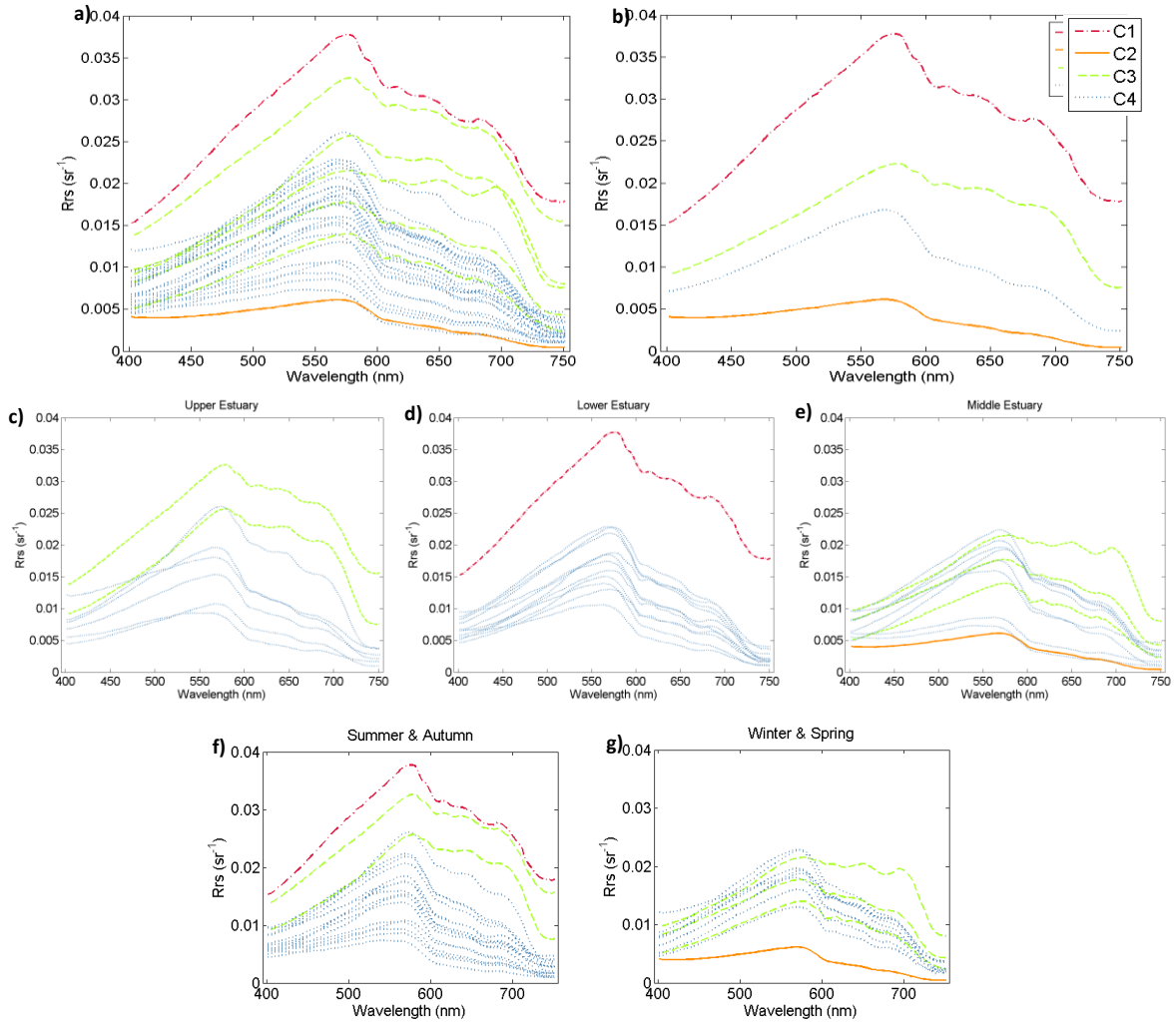


Figure 10. The $R_{rs}(\lambda)$ spectra for each class (a) and the mean spectra for each class (b). The spatial-temporal distributions of classes also are show by upper (c), middle (d) and lower (e) estuarine zones, and by summer-autumn (f) and winter-spring (g) seasons, which are related with lower and high flow discharge, respectively.

Table 6. Comparisons between classes.

	C1:C2	C1:C3	C1:C4	C2:C3	C2:C4	C3:C4
Δ_{mag}	84.20	40.69	58.09	73.37	62.30	41.53
Δ_{shape}	5.31	0.23	8.06	5.53	2.99	9.02
SI	3.16	1.37	2.47	2.81	2.28	1.99

The differences between classes may be related with the concentration of the optically active constituents, mainly TSM and CDOM, since the ternary diagram demonstrated low relative contribution of CHLa (**Fig. 11**). The difference between C1 and C2 optical constituent domain is clear on ternary diagram. While C3 and C4 class did not showed a clear domain, both showed a large optical domain varying between TSM and

CDOM. However, these classes (C3 e C4) showed differences on the IOPs spectra (**Fig. 12**). C3 exhibited higher values of $a_{pg}(\lambda)$, $b_p(\lambda)$ and $b_{bp}(\lambda)$ than C2, whereas, $b_{bp}(\lambda)$ and $b_{bp}(\lambda)/b_p(\lambda)$ presented some differences in slopes.

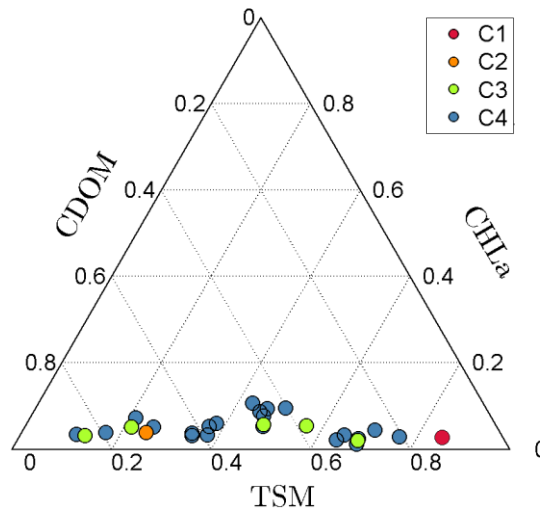


Figure 11. Ternary diagram of the main optical constituents of surface waters in PLE. The colored bullets represent class C1 (N=1, red), C2 (N=1, orange), C3 (N=5, green) and C4 (n=25, blue).

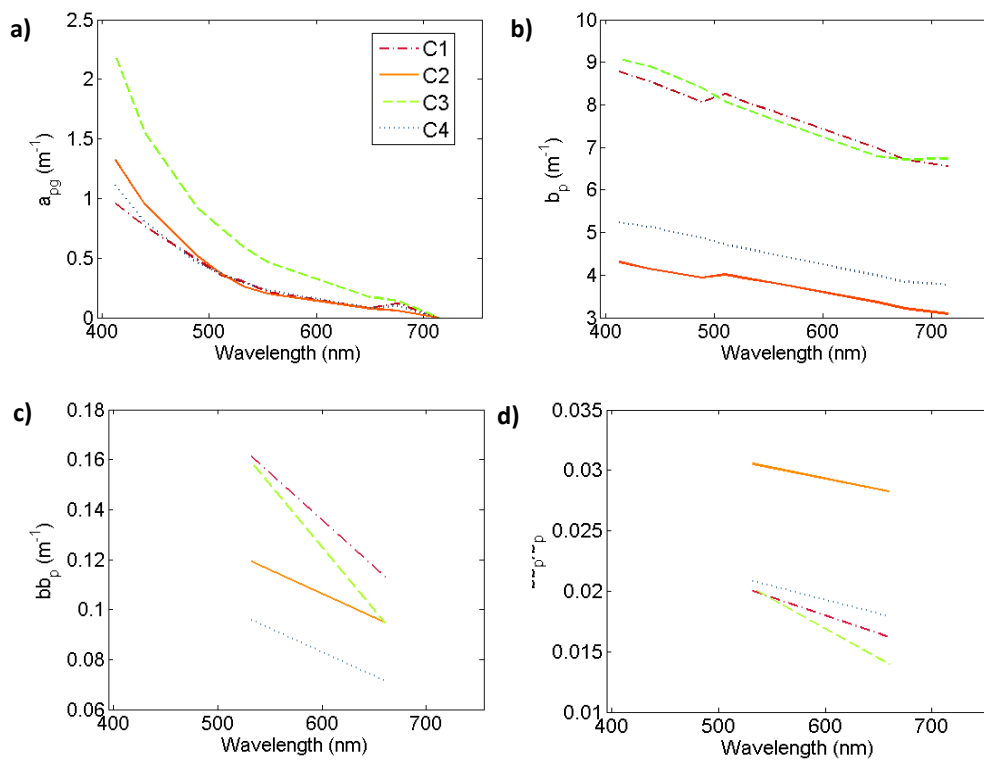


Figure 12. The IOPs spectra for each class: particulate and dissolved absorption (a), particulate scattering (b), particulate backscattering (c) and the particulate backscattering ratio (d).

The spectral $R_{rs}(\lambda)$ distribution of each class by estuarine zone (upper, middle and lower estuary) and seasons (Summer-Autumn and Winter-Spring) are show on **Figure 10 (c-g)**. C1 occurred in the lower estuarine zone and during summer and autumn seasons, usually represented the low freshwater discharge period. C2 occurred in the middle estuarine zone and during winter and spring seasons when the high freshwater discharge is expected. C3 was present in the middle and upper estuarine regions all year around. Interestingly, C3 was not present in the lower estuarine region. This exception may be due to insufficient radiometric data for the regions (see **Table 3**). C4 occurred in all regions and all seasons.

4.4.2. EOF analyses

The influence of the measured IOPs on the variability of $R_{rs}(\lambda)$ was assessed by EOF analysis. The principal component coefficients, also known as loadings, are show in **Figure 13**. The first EOF mode accounted for almost all of the data variability (92.4%), while the second and third modes explained 4.7% and 2.3%, respectively (**Fig. 13**). The first EOF mode showed positive values for all wavelengths.

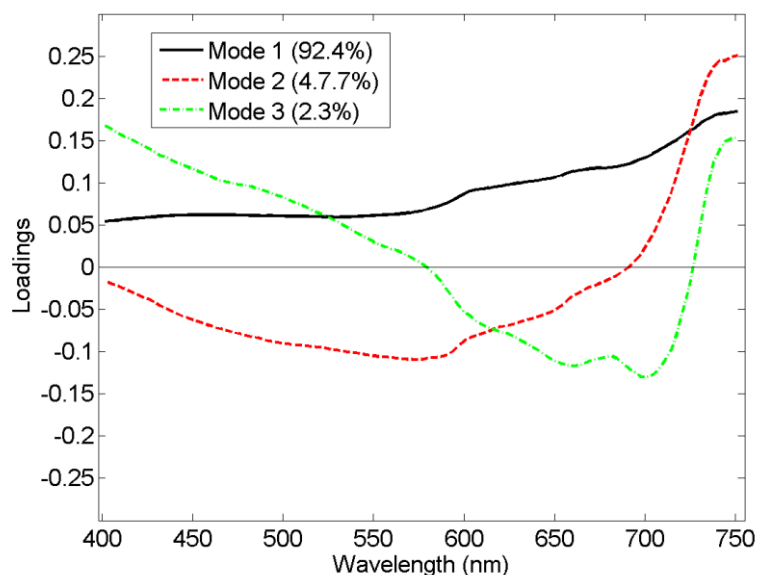


Figure 13. The first three principal component or empirical orthogonal function (EOF) mode spectra explain 99% of the variability of $R_{rs}(\lambda)$.

Figure 14 shows the correlation between amplitude factors of the first EOF mode and the IOPs . Strong correlations were observed between the amplitude of first EOF mode

and $b_p(\lambda)$ ($r = 0.71$, mean value for all wavelength). Significant, but lower correlations were observed with $a_{pg}(\lambda)$ ($r = 0.56$, mean for all wavelength) and $b_{bp}(\lambda)$ ($r = 0.48$ at 660 nm). We also investigated the correlation of amplitude factor with the slopes, and interestingly the first EOF mode showed well correlation with the blue $R_{rs}(\lambda)$ slope ($r = 0.80$; 400-450 nm).

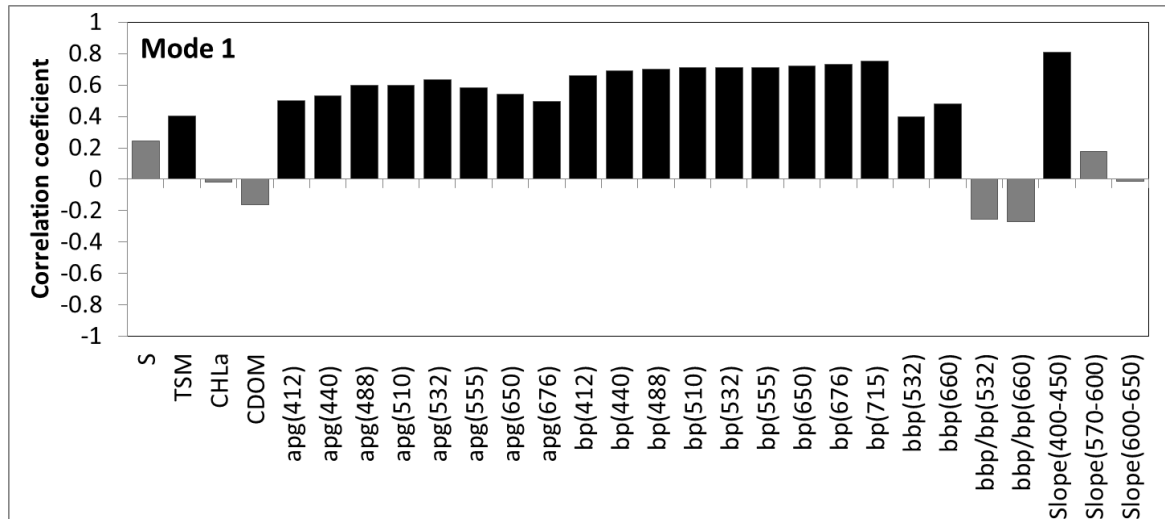


Figure 14. The correlation coefficient calculated between the amplitude factors of first EOF mode and salinity, optical constituents and properties. The black bars are statistically significant (95% confidence level) while the gray bars are not-statistically significant at this level of confidence.

5. Discussion

The low freshwater discharge into PLE during the sampled period (**Fig.3a**) corresponded to unusual dry conditions according to the values given by Grim *et al.* (2000). The weak discharges and dry conditions may be a consequence due to a weak La Niña event that occurs from middle 2011 until beginning of 2012, according to Oceanic Niño Index (<http://www.cpc.ncep.noaa.gov/>). The low freshwater discharge left the estuarine zone under salty water domain in the most of sampling months (**Fig.4a**). The coastal water inflow into PLE was very high in the late 2011 summer and showed decreased over the 2012.

The load of TSM and CDOM were abundant and variable (**Table 4, Fig 4.b-c**) in the PLE. Both showed correlation with salinity (**Table 5**), indicating the importance of estuarine circulation on the optical constituents inputs on PLE. The TSM increased with increasing salinity ($r=0.73$) was primarily due to resuspension of bottom sediments caused by the

entrance of salty coastal water into the estuary as also observed by Niencheski & Windon (1994) and Niencheski & Baumgarten (2000). Hartmann & Schettini (2001) pointed that freshwater inflow from São Gonçalo River and the northern Patos Lagoon waters are sources of TSM during high rivers discharges. The TSM input from São Gonçalo River was also seen here in the last cruise (**Fig 4.b**) occurred after an slight increase in freshwater discharge (**Fig 3a**).

The inverse correlation between CDOM and salinity ($r=-0.58$) is a result of conservative mixing between fluvial-coastal waters and local biological production in shallow areas (e.g. salt marshes and seagrasses). The São Gonçalo river, carrying nutrient-rich waters from the agricultural activities of Patos-Mirim basin and untreated sewage discharges from Pelotas city (Pereira, 2003), can be considered as an outstanding supplier of CDOM into middle and lower zones of PLE (note **Fig 4.c**). The good correlation between CDOM and blue absorption leads us to believe in a potential use for inversion model (as Lee *et al.*, 2002) to developing regional algorithms for surface remote mapping of CDOM in this estuary.

CHLa concentration values found in our study were lower than reported in past studies in PLE, for example, the 23-year CHLa mean of $7.31 (\pm 9.75) \text{ mg.m}^{-3}$ as reported by Abreu *et al.* (2010). The relatively low mean CHLa was consistent with the conditions of low freshwater discharge and drought that lead to a shortage of nutrient and consequently low phytoplankton biomass (Abreu *et al.*, 2010). The measured CHLa showed no correlation with salinity, CDOM or TSM.

Accordingly, both IOPs and AOPs spectral values and shape showed characteristics of typical Case 2 waters with high concentration of particulate and dissolved materials, whose variability in their amplitudes often covers more than one order of magnitude (**Fig. 5** and **Fig. 6**). Similar time-spatially distribution (**Fig. 6**) between IOPs and wavelengths was noted and confirmed by their correlation summarized on **Table 5**. The measured absorption ($a_{pg}(\lambda)$) and scattering ($b_p(\lambda)$) spectra shapes are similar to the Chesapeake Bay plume (Johnson *et al.*, 2001), but with lower $b_p(\lambda)$ magnitudes.

The $b_p(\lambda)$ values were closed to the attenuation coefficients ($c_{pg}(\lambda)$) values, which clearly depicts that light scattering process strongly dominates over absorption. The high backscattering ratio ($b_{bp}(\lambda)/b_p(\lambda) > 0.01$), which provide an indirect measure of the ratio between organic particle and inorganic matter (Twardowski *et al.*, 2001), is as evidence of dominance of inorganic particle in the emerging optical signal from PLE waters. The second evidence was the relative low CHLa concentration; following by Windon *et al.* (1999) that said the frequent resuspension events are responsible for large amounts of inorganic material such as clay and silt in the PLE.

The observed $R_{rs}(\lambda)$ variability at longer wavelengths (**Fig. 6b**) can also be related to particle inorganic (Bukata *et al.*, 1995). The optical dominance of inorganic particles also has been reported in waters where mineral particles exhibit $b_p(\lambda)$ values at least one order of magnitude greater than absorption coefficient magnitudes (Bowers & Binding, 2006).

The clustering resulting was not enough robust to convince that different water type coexist in PLE (see SI rank between classes on **table 6**). However, the clustering results indicated that changes in $R_{rs}(\lambda)$ spectra occurred due to the oscillation pattern of dominance in optical water constituents (TSM and CDOM), as showed by ternary diagram (**Fig. 11**). This results changes in $R_{rs}(\lambda)$ spectra is clearly represented by the $R_{rs}(\lambda)$ spectra for classes C1 and C2 (**Fig. 10a**). In general, the relative contribution of TSM decreased through the year associated to an increase of CDOM, resulting in a decline of $b_p(\lambda)$, therefore, a reduction in magnitude of $R_{rs}(\lambda)$ (see **Fig. 12b**).

The clustering results also demonstrate that discrete differences occurred in $R_{rs}(\lambda)$ spectra shape, at green-red band, as can be notice by both $R_{rs}(\lambda)$ mean spectra of C3 and C4 (**Fig 10b**). The concentrations of optical constituents for C3 and C4 classes were within the same order, indicating that magnitudes of concentrations of optical constituents were not the main cause of the observed variability of optical properties. The difference of IOPs mean spectra between the classes (**Fig. 12**), mainly the $b_{bp}(\lambda)$ slope spectra, suggest that the composition, size and shape of particles must be modifying spatially and temporally, due to sediment resuspension process or riverine fluxes load. Therefore, estuarine circulation exerts a profound influence on spatial and temporal distribution of optical properties.

Most of variability of $R_{rs}(\lambda)$ data was described by the first EOF mode which is closely correlated to scattering, backscattering and TSM (**Fig. 14**). Clustering analysis has also exhibited this result, i.e., almost all $R_{rs}(\lambda)$ spectra were collected under similar conditions of low freshwater discharges, when inorganic particles dominated the optical signal, as discussed above. The EOF analysis confirms that TSM controlled most of the high variability of $R_{rs}(\lambda)$ spectra in the PLE waters.

The first EOF mode showed a positive spectral structure for all wavelengths, similar of findings in coastal or estuarine turbid waters by other researchers (Toole & Siegel, 2001, Lubac & Loisel, 2007). Though, distinct from Lubac & Loisel (2007), we observed correlations between the first EOF mode and $b_p(\lambda)$ ($r=0.71$, mean for all wavelengths) higher than with $b_{bp}(\lambda)$ ($r=0.47$ at 660 nm) (**Fig.14**). We also found correlation between $b_p(\lambda)$ and TSM ($r= 0.39$, $N=32$, $p<0.05$) higher than between $b_{bp}(\lambda)$ and TSM ($r= 0.28$, $N=28$, $p<0.05$) (**Table 5**). The lack of information about the composition, size and shape of particles do not allow us to explore more this matter, and measurements on particle properties should be taken into account in further studies.

TSM and CDOM concentration of PLE waters were higher than other coastal or estuarine Case 2 waters. For example, CDOM mean concentration (\pm standard deviation) in PLE was $21.98 (\pm 6.90)$ ppb QSDE while in estuarine waters of the Strait of Georgia was $11.88 (\pm 2.03)$ ppb QSDE (Loos & Costa, 2010) and in the southern Brazilian shelf was $6.51 (\pm 1.16)$ ppb QSDE (Rodrigues, 2012). The mean TSM concentration found in PLE ($24.87 \pm 17.12 \text{ mg.L}^{-1}$) was higher and more variable than in the Long Island Sound ($2.90 \pm 1.90 \text{ mg.L}^{-1}$) (Aurin *et al.*, 2012), eastern English Channel and southern North Sea ($14.70 \pm 12.20 \text{ mg.L}^{-1}$) (Lubac & Loisel, 2007), and Strait of Georgia ($4.48 \pm 3.05 \text{ mg.L}^{-1}$).

On the other hand, the CHLa mean concentration in LPE ($2.30 \pm 1.06 \text{ mg.m}^{-3}$) was lower than in the Long Island Sound ($7.10 \pm 12.00 \text{ mg.m}^{-3}$) (Aurin *et al.*, 2012), eastern English Channel and southern North Sea ($8.30 \pm 6.90 \text{ mg.m}^{-3}$) (Lubac & Loisel, 2007), and Strait of Georgia ($3.01 \pm 2.13 \text{ mg.m}^{-3}$) (Loos & Costa, 2010). Finally, the mean and standard deviation values of $a_{pg}(440)$, $b_p(440)$, $b_{bp}(660)$ and $b_{bp}(532)/b_p(532)$ in PLE were higher (0.92

± 0.39 ; 5.80 ± 2.71 ; 0.077 ± 0.028 ; 0.022 ± 0.005 ; respectively) than in Long Island Sound IOPs values ($0.66 \pm 0.42 \text{ m}^{-1}$, $2.0 \pm 1.41 \text{ m}^{-1}$, $0.019 \pm 0.2 \text{ m}^{-1}$, 0.013 ± 0.008) (Aurin *et al.*, 2012).

The optical signal of CHLa was very weak in comparison with other optical constituents in this study, suggesting that CHLa concentration retrieval by remote sensing may be a very difficult task by traditional chlorophyll algorithms (Morel & Prieur, 1977; O'Reilly *et al.*, 2000). Several workers have reported that simplistic chlorophyll algorithms based on $R_{rs}(\text{blue})/R_{rs}(\text{green})$ do not work in a dynamic and complex environment such as PLE where CHLa do not covary with TSM and CDOM as demonstrated for others estuarine and coastal regions (Chang *et al.*, 2006; Loisel *et al.*, 2010; Le *et al.*, 2013, among others). Measurements of phytoplankton spectral specific absorption coefficient and knowledge of composition of phytoplankton may generate further information that can be used for mapping CHLa from spaceborne sensors in the future.

6. Conclusions

The abundant presence and short-term time variability of optical constituents, mainly CDOM and TSM, determined the optical complexity of these estuarine waters. In this first bio-optical study in the PLE, we conclude that TSM, mainly composed by minerals or inorganic particles, specially resuspended by bottom current shear, was the main optical constituent that controlled the optical properties in almost all sampling period. Similar results have been reported for other coastal and estuarine regions (Le *et al.*, 2013; Lubac & Loisel, 2007; Toole & Siegel, 2001).

The results also suggest that CDOM role increases and dominates optical properties during prolonged terms of high freshwater discharge. This may establish a pattern of optical dominance between TSM and CDOM driven by the variability of freshwater discharge into PLE. The optical response of phytoplankton was less noticeable in our data, but it is worthy to mention that no phytoplankton bloom was noticed during our measurements.

The reasonably high correlations between optical constituents and optical properties give us confidence that ocean color algorithms can be derived in the future for mapping

TSM, CDOM, CHLa and other derivative products in PLE. The algorithms may require some season and interannual “tuning” due to the variability of freshwater discharge and atmospheric frontal passages in the region. The possible need of “tuning” algorithms for certain areas of the estuary remains unknown because we could not find a clear spatial pattern in the variability of optical properties in the LPE.

Further studies should be conducted to understanding how freshwater discharge affects the distribution of optical constituents and, ultimately, the optical properties in PLE. Inorganic and organic fraction of TSM should be considered an important information to explain observed minor changes on the optical properties. We also suggest that information on ocean color parameters (e.g., specific phytoplankton absorption coefficient and exponential slope of dissolved absorption coefficient and particulate absorption coefficient) should be included in future field campaigns.

REFERENCES

- Abreu, P.C., B.B. Biddanda, C. Odebrecht, 1992. Bacterial dynamics of the Patos Lagoon Estuary, Southern Brazil (32 S, 52 W): Relationship with phytoplankton production and suspended material. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 35, 621-635.
- Abreu, P.C., C. Odebrecht, A. González, 1994. Particulate and dissolved phytoplankton production of the Patos Lagoon estuary, southern Brazil: comparison of methods and influencing factors. *Journal of Plankton Research*, 16:737-753.
- Abreu, P.C., M. Bergesh, L.A. Proença, C. Odebrecht, 2010. Short - and long - term Chlorophyll a variability in the shallow microtidal Patos Lagoon estuary. *Estuaries and Coasts*, 33,554-569.
- Aurin, D.A., H.M. Dierssen, M.S. Twardowski, and C.S. Roesler, 2010. Optical complexity in Long Island Sound and implications for coastal ocean color remote sensing. *Journal of Geophysical Research*, 115, C07011.
- Aurin, D.A., H.M. Dierssen, 2012. Advantages and limitations of ocean color remote sensing in CDOM-dominated, mineral-rich coastal and estuarine waters. *Remote Sensing of Environment*, 125, 181-197.
- Barnard, A. H., W. S. Pegau, J. R. V. Zaneveld , 1998. Global relationships of the inherent optical properties of the oceans, *Journal of Geophysical Research*, 103(C11), 24955-24968.
- Baumgarten M.G.Z., L.F. Niencheski, K.N. Kuroshima, 1995. Qualidade das águas que margeiam a cidade do Rio Grande: nutrientes e detergentes dissolvidos. *Atlântica*, Rio Grande, 17, 17-34.
- Baumgarten, M.G.Z., M. Wallner-Kersanach, L.F.H. Niencheski, 2010. *Manual de Análises em Oceanografia Química*, 2a Edição, Editora da FURG, 330p.
- Boss E., W.S. Pegau, 2001. Relationship of light scattering at an angle in the backward direction to the backscattering coefficient. *Applied Optics*, 40, 5503-5507.
- Bowers, D.G., C.E. Binding, 2006. The optical properties of mineral suspended particles: A review and synthesis *Estuarine, Coastal and Shelf*, 67(1-2), 219-230.
- Bukata, R.P., J.H. Jerome, K.Y. Kondratyev, D.V. Pozdnyakov, 1995. *Optical Properties and Remote Sensing of Inland and Coastal Waters*. CRC Press, Boca Raton, Fla., 362 pp.
- Castello, J.P., 1978. Coord. Projeto Lagoa. Relatório do 1° ao 15° Cruzeiro, Fundação Universidade do Rio Grande, B. O. A., Sér. Rel., pp. 1-9.
- Chang, G.C., A.H. Barnard, S. McLean, P.J. Egli, C. Moore, J.R.V. Zaneveld, T.D. Dickey, A. Hanson, 2006. In situ optical variability and relationships in the Santa Barbara Channel: implications for remote sensing. *Applied Optics*, 45 (15), 3593-3604.

- Ciotti, A.M., C. Odebrecht, G. Fillmann, O.O.Jr. Möller, 1995. Freshwater outflow and Subtropical Convergence influence on phytoplankton biomass on the southern Brazilian continental shelf. *Continental Shelf Research*, 15 (14), 1737-1756.
- Costa, L. D. F., M. Wallner, 2013. Assessment of the labile fractions of copper and zinc in marinas and port areas in Southern Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 6767-6781.
- Dall'Olmo, G., A.A. Gitelson, D.C. Rundquist, B. Leavitt, T. Barrow, J.C. Holz, 2005. Assessing the potential of SeaWiFS and MODIS for estimating chlorophyll concentration in turbid productive waters using red and near-infrared bands. *Remote Sensing of Environment*, 96(2), 176-187.
- Dias, J. M., E. H. L. Fernandes, 2007. Tidal and subtidal propagation in two Atlantic estuaries: Patos Lagoon (Brazil) and Ria de Aveiro (Portugal). *Journal of Coastal Research*, SI 39, 1423-1427.
- Downing, B. D., B. A. Pellerin, B. A. Bergamaschi, J. F. Saraceno, and T. E. C. Kraus, 2012. Seeing the light: The effects of particles, dissolved materials, and temperature on in situ measurements of DOM fluorescence in rivers and streams. *Limnology and Oceanography: Methods*, 10,767-775.
- Fernandes, E.H.L., K.R. Dyer, O.O. Möller, L.F.H. Niencheski, 2002. The Patos Lagoon Hydrodynamics during an El Niño event (1998). *Continental Shelf Research*, 22, 1699-1713.
- Fernandes, E.H.L., K.R. Dyer, O.O. Möller, 2005. Spatial Gradients in the Flow of Southern Patos Lagoon. *Journal of Coastal Research*, 214,759-769.
- Garcia, C.A.E., 1997. Hydrographic Characteristics. In: U. Seeliger; C. Odebrecht; J. P. Castello. (Org.). *Subtropical Convergence Environments: The Coast and Sea in the Southwestern Atlantic*. Heidelberg, New York: Springer-Verlag, p.18-20.
- Gianasi B.L., 2011. Distribuição, abundância e composição da vegetação aquática submersa no Estuário da Lagoa dos Patos (RS, Brasil). Trabalho de Conclusão de Curso, p.55 (Graduação em Oceanologia) - Universidade Federal do Rio Grande.
- Gitelson A.A., J.F. Schalles, C.M. Hladik, 2007. Remote chlorophyll-a retrieval in turbid, productive estuaries: Chesapeake Bay case study. *Remote Sensing of Environment*, 109(4) 464-472..
- Gould, R.W., R.A. Arnone, W.A. Goode, S.D. Ladner, W.J. Rhea, R.H. Stavn, O.M Schofield, 2001. Particle size, concentration, and optical scattering relationships off coastal New Jersey. The Oceanography Society Biennial Scientific Meeting, April 2-5, Miami Florida. *Oceanography*, 14(1), 23.
- Grim, A.M., V.R. Barros, and M. Doyle, 2000. Climate variability in Southern South America associated with El Niño and La Niña events. *Journal of Climate*, 13,35-58.
- Hartmann, C., 1996. Dinâmica, distribuição e qualidade do material em suspensão na região sul da Laguna dos Patos, RS, Brasil. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Hooker, S.B., G. Lazin, G. Zibordi, S. McLean, 2002. An Evaluation of Above- and In-Water Methods for Determining Water-Leaving Radiances. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 19, 486-515.
- Johnson, D. R., A. Weidemann, R. Arnone, and C. O. Davis, 2001. Chesapeake Bay outflow plume and coastal upwelling events: Physical and optical properties, *Journal of Geophysical Research*, 106(C6), 11613-11622.
- Kjerfve, B., 1986. Comparative oceanography of coastal lagoons. In : Wolfe, D.A. (ed.), *Estuarine Variability*. Academic Press, New York, 63-81pp.
- Komick, N.M., M.P.F. Costa, J. Gower, 2009. Bio-optical algorithm evaluation for MODIS for western Canada coastal waters: an exploratory approach using in situ reflectance. *Remote Sensing of Environment*, 113, 794-804.
- Le, C., C. Hu, D. English, J. Cannizzaro, Z. Chen, C. Kovach, C.J. Anastasiou, J. Zhao, K.L. Carder, 2013. Inherent and apparent optical properties of the complex estuarine waters of Tampa Bay: what controls light? *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 117, 54-69.
- Lee, Z., K.L. Carder, R.A. Arnone, 2002. Deriving inherent optical properties from water color: a multiband quasi-analytical algorithm for optically deep waters. *Applied Optics*, .41, (27), 5755-5772.
- Lobo, F.L., C.C. Barbosa, E.M.L.M. Novo, J.S. YUNES, 2009. Mapping potential cyanobacterial bloom using Hyperion/EO-1 data in the Patos Lagoon estuary. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 21,299-308.
- Loisel H., B. Lubac, D. Dessailly, L. Duforêt-Gaurier, V. Vantrepotte, 2010. Effect of inherent optical properties variability on the chlorophyll retrieval from ocean color remote sensing: an in situ approach, *Optics Express*, , 18(20), 20949-20959
- Loos E.A., M. Costa,2010. Inherent optical properties and optical mass classification of the waters of the Strait of Georgia, British Columbia, Canada. *Progress in Oceanography*, 87,144-156.
- Lubac B., H. Loisel, 2007. Variability and classification of remote sensing reflectance spectra in the Eastern English Channel and southern North Sea. *Remote Sensing of Environment*, 110, 45-58.

- Mannino, A., Novak, M. G. Hooker S. B., Hyde K., and Aurin D. 2014. Algorithm development and validation of CDOM properties for estuarine and continental shelf waters along the northeastern U.S. coast, *Remote Sens. Environ.* 152, 576–602.
- Mobley C.D., 1999. Estimation of the remote-sensing reflectance from above-surface measurements. *Applied Optics*, 38, 7442-7455.
- Möller, O.O., 1996. Hidrodinâmica de la lagunes dos Patos. Mesures et Modélisation. Dissertação de mestrado, University Bordeaux I, Bordeaux, France.
- Möller, O.O., P. Castaing, 1999. Hydrographical characteristics of the estuarine area of Patos Lagoon. In: G. M. Perillo; M. C. Piccolo; M. Pino. (Org.). *Estuaries of South America: Their Geomorphology and Dynamics*. Berlin: Springer Verlag., p. 83-99.
- Möller, O.O., P. Castaing, J C. Salomon, P. Lazure, 2001. The influence of local and non-local forcing effects on the subtidal circulation of Patos Lagoon. *Estuaries*, 24,275-289.
- Möller, O.O., P. Castaing, E.H.L. Fernandes, P. Lazure, 2007. Tidal Frequency Dynamics of a Southern Brazil Coastal Lagoon: Choking and Short Period Forced Oscillations. *Estuaries and Coasts*, 30,311-320.
- Möller, O.O., E.L. Fernandes, 2010. Hidrologia e Hidrodinâmica. In: Ulrich Seeliger; Clarisse Odebrecht. (Org.). *O Estuário da Lagoa dos Patos: um século de transformações*. FURG/ECOMIDIA, p.17-27.
- Morel, A., 1974. Optical properties of pure water and pure seawater. p.1-24, In: Jerlov & E. Steeman Nielsen (eds.). *Optical aspects of oceanography*, Academic. , London, pp. 1-24.
- Morel, A., L. Prieur, 1977. Analysis of variations in ocean color. *Limnology and Oceanography*, 22,.709-722.
- Mueller, J.L., R.W. Austin, 1995. Ocean Optics Protocols for SeaWiFS Validation, Revision 1. NASA Tech. Memo. 104566, Vol.25, S.B. Hooker and E.R. Firestone, Eds., NASA Goddard Space flight center, Greenbelt, Maryland, 66 pp.
- Mueller and Coauthors, 2000. Above-water radiance and remote sensing reflectance measurement and analysis protocols. Ocean Optics Protocols for Satellite Ocean Color Sensor Validation, Rev. 2, G. S. Fargion and J. L. Mueller, Eds., NASA Tech. Memo. 209966, 98-107.
- Miller, R.L. and. McKee, B.A 2004. Using MODIS Terra 250 m imagery to map concentrations of total suspended matter in coastal waters, *Remote Sensing of Environment*, 93 (2004), pp. 259–266.
- Nechad, B., Ruddick, K.G., Park, Y. 2010, Calibration and validation of a generic multisensor algorithm for mapping of total suspended matter in turbid waters, *Remote Sensing of Environment*, vol. 114(4), p. 854-866
- Niencheski, L.F., H.L. Windom, 1994. Nutrient flux and budget in Patos Lagoon Estuary (Brazil). *The Science of Total Environment*, 149, 53–60.
- Niencheski L.F., H.L. Windom, R. Smith, 1994. Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon estuary (Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 28, 96-102.
- Niencheski, L. F., M. G. Baumgarten, 2000. Distribution of particulate trace metal in the southern part of the Patos Lagoon estuary. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, Canada, 3, 4, 515-520.
- Ondrusek, M., Stengel, E, Christopher, S., Kinkade, C.S., Vogel, R.L., Hunter, C., Chunai, K. 2012, The development of a new optical total suspended matter algorithm for the Chesapeake Bay, *Remote Sensing of Environment* 119, 243–254; doi:10.1016/j.rse.2011.12.018.
- O’Reilly J. E., Maritorena S., Mitchell B. G., Siegel D. A., Carder K. L. and Garver S. A., 1998, Ocean color chlorophyll algorithms for SeaWiFS. *Journal of Geophysical Research*, 103 24937-24953.
- O’Reilly, J.E., and coauthors, 2000. Ocean color chlorophyll a algorithms for SeaWiFS, OC2 and OC4: Version 4. In: Hooker, S.B., Firestone, E.R. (Eds.), *SeaWiFS postlaunch calibration and validation Analyses, Part 3*. NASA Tech. Memo. 2000-206892. Greenbelt, Maryland, pp. 9–23.
- Pagot, M., A. Rodriguez, G. Hillman, M. Corral, C. Orona, L.F. Niencheski, 2007. Remote sensing assessment of suspended matter and dynamics in Patos Lagoon. *Journal of Coastal Research*, SI(47), 116-129. West Palm Beach (Florida), ISSN 0749-0208.
- Pereira, R. S., 2003. Processo que regem a qualidade da água da Lagoa dos Patos, segundo o modelo Delft3D. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 138p.
- Reis, E.G., F. D’Incao, 2000. The present status of artisanal fisheries of extreme Southern Brazil: an effort towards community-based management. *Ocean & Coastal Management*, 43(7), 585-595.
- Rodrigues, J.P., 2012. Absorção e atenuação da luz e suas relações com os constituintes óticos das águas da Plataforma e Talude superior do Sul do Brasil. Trabalho de Conclusão de Curso, p. 80. Universidade Federal do Rio Grande.
- Ruddick, K.G., V.D. Cauwer, Y.J. Park, G. Moore, 2006. Seaborne measurements of near infrared water-leaving reflectance: The similarity spectrum for turbid waters. *Limnology and Oceanography*, 51 (2), 1167-1179.

- Seeliger, U., 1997. Seagrass Meadows. In: Ulrich Seeliger; Clarisse Odebrecht; Jorge P. Castello. (Org.). Subtropical Convergence Environments: The Coast and Sea in the Southwestern Atlantic. 1ed. Berlin (Alemanha): Springer-Verlag, 1, 82-85.
- Seeliger, U., C. Odebrecht, J.P. Castello, 1998. Os ecossistemas Costeiro e Marinho do Extremo Sul do Brasil. Rio Grande, Editora Ecoscientia. 326p.
- Seeliger, U. 2001. The Patos Lagoon Estuary, Brazil . In: Coastal Marine Ecosystems of Latin America, edited by U. Seeliger, B. Kjerfve, 167-183. Heidelberg – New York : Springer-Verlag.
- Simis S.G.H., J.Olsson, 2013. Unattended processing of shipborne hyperspectral reflectance measurements, Remote Sensing of Environment, 135, 202-212.
- Toole, D.A., D.A. Siegel, 2001. Modes and mechanisms of ocean color variability in the Santa Barbara Channel. Journal of Geophysical Research, 106(C11), 26985-27000.
- Torrecilla E., D. Stramski, R.A. Reynolds, E. Millán-Núñez, J. Piera, 2011. Cluster analysis of hyperspectral optical data for discriminating phytoplankton pigment assemblages in the open ocean, Remote Sensing of Environment, 115, 2578-2593.
- Twardowski, M.S., J.M. Sullivan, P.C. Donaghay, J.R.V. Zaneveld, 1999. Microscale Quantification of the Absorption by Dissolved and Particulate Material in Coastal Waters with an AC-9. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 16, 691-707.
- Twardowski, M.S., E. Boss, J.B. Macdonald, W.S. Pegau, A.H. Barnard, R.V. Zaneveld, 2001. A model for estimating bulk refractive index from the optical backscattering ratio and the implications for understanding particle composition in case I and case II waters. Journal of Geophysical Research, 106(C7), 14,129-14,142.
- Vaz, A.C., O.O. Möller, T. L. De Almeida, 2006. Análise Quantitativa da Descarga dos Rios Afluentes da Lagoa dos Patos. Atlântica, 28(1), 13-23.
- Welschmeyer N., 1994. Fluorometric analysis of chlorophyll a, chlorophyll b and pheopigments. Limnology and Oceanography, 39(8), 1985-1992.
- WET Labs, 2009. AC Meter Protocol. WET Labs, Inc., Philomath, OR., 58 p.
- Windom, H.L.; L.F. Niencheski, R.G. Smith, 1999. Biogeochemistry of Nutrients and Trace Metals in the Estuarine Region Patos Lagoon (Brazil). Estuarine, Coastal and Shelf Science. 48, 113-123.
- Zaneveld, J.R.V., J.C. Kitchen, C.C Moore, 1994. The scattering error correction of reflecting-tube absorption meters. In: Jaffe, J.S. (Ed.), Ocean Optics XII. SPIE, 2258, 44-55.

5. Considerações Finais

A primeira observação a ser feita é a de que as amostragens ocorreram quase sempre em período de baixa precipitação e descarga fluvial, ou seja, nenhuma coleta foi realizada em períodos prolongados de vazante no ELP. Portanto, é importante ressaltar que estes dados não representam todas as situações de circulação e distribuição de propriedades óticas no estuário da Lagoa dos Patos.

A circulação estuarina exerceu forte papel na distribuição espacial e temporal dos 3 principais constituintes óticos e na magnitude das propriedades óticas aparentes e inerentes com diferenças sutis em sua forma espectral. Os perfis diários apresentados no **apêndice A** demonstraram que a concentração dos constituintes óticos e as propriedades óticas no ELP mudam rapidamente (escala de horas) em resposta ao vento e precipitação local principalmente quando a descarga fluvial é baixa.

A re-suspensão de sedimentos do fundo, em especial no canal de entrada, foi demasiadamente importante no estuário inferior sendo responsáveis pelas maiores variações de concentrações de constituintes óticos observadas. Principalmente do material particulado em suspensão que apresentou valores de até 2 ordens de grandezas superior que os demais locais em alguns dias de coleta.

Com os resultados apresentados podemos concluir que:

A presença abundante e variabilidade dos componentes óticos, principalmente TSM e CDOM determinaram a complexidade ótica dessas águas estuarinas. O TSM composto principalmente por partículas inorgânicas ou minerais provenientes da re-suspensão de fundo foi o constituinte ótico que controlou a variabilidade propriedades ótica em quase todo período amostrado. Resultados semelhantes foram relatados em outras regiões costeiras e estuarinas (Le *et al.*, 2013; Lubac & Loisel, 2007; Toole & Siegel, 2001).

Os resultados também sugerem que o papel do CDOM aumenta com o aumento da descarga fluvial. O que sugere que um padrão de dominância óptica entre TSM e CDOM impulsionado pela variabilidade da descarga de água doce em PLE se estabeleça.

A resposta óptica do fitoplâncton foi menos perceptível em nossos dados o que dificulta a recuperação da CHLa por algoritmos tradicionais de razões de banda, mas é importante lembrar que nenhuma floração de fitoplâncton foi observada durante nossas coletas.

Com a considerável correlação entre constituintes ópticas e as propriedades ópticas consideramos que os algoritmos da cor do oceano têm uma aplicação potencial futuro em PLE para mapear TSM, CDOM, CHLa e outros produtos derivados. Para tanto, os algoritmos parecem necessitar de refinamentos no tempo devido a variabilidade sazonal e interanual da descarga de água doce. A possível necessidade de algoritmos de refinamento por zoneamento do estuário permanece desconhecida, pois o padrão espacial de variabilidade das propriedades ópticas não foi claro.

Novos estudos devem ser realizados para melhor compreensão de como a variabilidade da descarga de água doce afeta a distribuição de componentes ópticos e, conseqüentemente, as propriedades ópticas no ELP. A fração orgânica e inorgânica do TSM deve ser considerada uma informação importante para explicar alterações secundárias sobre as propriedades ópticas.

Sugerimos também que a investigação sobre os parâmetros de cor do oceano (por exemplo, coeficiente de absorção do fitoplâncton específico e inclinação exponencial do coeficiente de absorção dissolvido e coeficiente de absorção de partículas) devem ser incluídos em futuras campanhas de campo.

Referências

- Abreu, P.C., 1987. Variações temporais de biomassa fitoplanctonica (CHL-A) e relação temporais com fatores abióticos no canal de acesso a Lagoa dos Patos. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande.
- Abreu, P.C., B.B. Biddanda, C. Odebrecht, 1992. Bacterial dynamics of the Patos Lagoon Estuary, Southern Brazil (32 S, 52 W): Relationship with phytoplankton production and suspended material. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 35, 621-635.
- Abreu, P.C., C. Odebrecht, A. González, 1994. Particulate and dissolved phytoplankton production of the Patos Lagoon estuary, southern Brazil: comparison of methods and influencing factors. *Journal of Plankton Research*, 16:737-753.
- Abreu, P.C., C. Hartmann, C. Odebrecht, 1995. Nutrient-rich saltwater and its influence on the phytoplankton of the Patos Lagoon Estuary, Southern Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 40, p. 219-229.
- Abreu, P.C., M. Bergesh, L.A. Proença, C. Odebrecht, 2010. Short - and long - term Chlorophyll a variability in the shallow microtidal Patos Lagoon estuary. *Estuaries and Coasts*, 33:554-569.
- Andrade, M.M., 2013. Variabilidade temporal e espacial da Clorofila a no Estuário da Lagoa dos Patos. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande.
- Arst, H., 2003. Optical properties and remote sensing of multicomponental water bodies. Springer-Verlag, Berlin, 231p.
- Astoreca, R., D. Doxaran, K. Ruddick, V. Rousseau, C. Lancelot, 2012. Influence of suspended particle concentration, composition and size on the variability of inherent optical properties of the Southern North Sea. *Continental Shelf Research*, 35: 117-128.
- Aurin, D.A., H.M. Dierssen, M.S. Twardowski, and C.S. Roesler, 2010. Optical complexity in Long Island Sound and implications for coastal ocean color remote sensing, *Journal of Geophysical Research*, 115, C07011, doi:10.1029/2009JC005837.
- Aurin, D.A., H.M. Dierssen, 2012. Advantages and limitations of ocean color remote sensing in CDOM-dominated, mineral-rich coastal and estuarine waters. *Remote Sensing of Environment*, 125, 181.
- Ávila, R.A., 2013. Distribuição do material particulado em suspensão e suas inter-relações com diferentes propriedades no estuário da Lagoa dos Patos, Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande.
- Babin, M., D. Stramski, G.M. Ferrari, H. Claustre, A. Bricaud, G. Obolensky, N. Hoepffner, 2003. Variations in the light absorption coefficients of phytoplankton, nonalgal particles, and dissolved organic matter in coastal waters around Europe. *Journal of Geophysical Research*, 108(C7), 3.
- Baker, A., R.G.M. Spencer, 2004. Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy. *Science of The Total Environment*, 333(1-3): 217-232.
- Barnard, A. H., W. S. Pegau, J. R. V. Zaneveld , 1998. Global relationships of the inherent optical properties of the oceans, *Journal of Geophysical Research*, 103(C11), 24955–24968.
- Barocio-León, O.A., R. Millán-Núñez, E. Santamaría-del-Ángel, A. González-Silvera, C.C. Trees, E. Orellana-Cepeda, 2008. Bio-optical characteristics of a phytoplankton bloom event off Baja California Peninsula (30-31 degrees N). *Continental Shelf Research*, 28(4-5): 672-681.
- Baumgarten M.G.Z., L.F. Niencheski, K.N. Kuroshima, 1995. Qualidade das águas que margeiam a cidade do Rio Grande: nutrientes e detergentes dissolvidos. *Atlântica*, Rio Grande, 17: 17 -34.
- Baumgarten, M.G.Z., M. Wallner-Kersanach, L.F.H. Niencheski, 2010. Manual de Análises em Oceanografia Química, 2ª Edição, Editora da FURG, 330p.
- Bergesch, M., C. Odebrecht, P.C. Abreu, 1995. Microalgas do estuário da Lagoa dos Patos: Interação entre o sedimento e a coluna de água. *Oecologia Brasiliensis*, 1:273-289.

- Blough, N.V., R. Del Vecchio, 2002. Chromophoric DOM in the coastal environment. In: Hansell, D.A., Carlson, C.A. (Eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press, Amsterdam, pp. 509-546.
- Bodungen, B., M. Wunsch, H. Furderer, 1991. Sampling and analysis of suspended and sinking particles in the northern North Atlantic. In D. W. Spencer [ed.], *Geophysical Monograph 63, Marine particles: Analysis and characterization*, American Geophysical Union, p 47-56.
- Boss E., W.S. Pegau, 2001. Relationship of light scattering at an angle in the backward direction to the backscattering coefficient. *Applied Optics*, 40, 5503-5507.
- Bowers, D.G., C.E. Binding, 2006. The optical properties of mineral suspended particles: A review and synthesis. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 67(1-2): 219-230.
- Bricaud, A., A. Morel, L. Prieur, 1981. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains. *Limnology and Oceanography* 26, 43-53.
- Bricaud, A., M. Babin, A. Morel, H. Claustre, 1995. Variability in the chlorophyll specific absorption coefficients of natural phytoplankton: analysis and parameterization. *Journal of Geophysical Research*, 100, 13321-13332.
- Bricaud, A., H. Claustre, J. Ras, K. Oubelkheir, 2004. Natural variability of phytoplanktonic absorption in oceanic waters: influence of the size structure of algal populations. *Journal of Geophysical Research*, 109 C11010.
- Bukata, R.P., J.H. Jerome, K.Y. Kondratyev, D.V. Pozdnyakov, 1995. *Optical Properties and Remote Sensing of Inland and Coastal Waters*. CRC Press, Boca Raton, Fla., 362 pp.
- Cabaniss, E., M. S. Shuman, 1986. Combined ion selective electrode and fluorescence quenching detection for copper dissolved organic matter titrations. *Analytical Chemistry*, 58, 398-401.
- Carder, K.L., R.G., Steward, G.R. Harvey, P.B. Ortner, 1989. Marine humic and fulvic acids: Their effects on remote sensing of ocean chlorophyll. *Limnology and Oceanography*, 34: 68-81.
- Carder, K.L., F.R. Chen, J.P. Cannizzaro, J.W. Campbell, B.G. Mitchell, 2004. Performance of the MODIS semi-analytical ocean color algorithm for chlorophyll-a. *Advances in Space Research*, 33, 1152-1159.
- Carvalho, M., A.M. Ciotti, S.M.F. Giancesella, F.M.P. Saldanha-Corrêa, R.R.C Perinotto, (2014). Bio-optical properties of the inner continental shelf off Santos estuarine system, Southeastern Brazil, and their implications for ocean color algorithm performance. *Brazilian Journal of Oceanography (Online)*, v. 62, p. 71-87, 2014.
- Castello, J.P., 1978. Coord. Projeto Lagoa. Relatório do 1o ao 15o Cruzeiro, Fundação Universidade do Rio Grande, B. O. A., Sér. Rel., pp. 1-9.
- Chang, G.C., A.H. Barnard, S. McLean, P.J. Egli, C. Moore, J.R.V. Zaneveld, T.D. Dickey, A. Hanson, 2006. In situ optical variability and relationships in the Santa Barbara Channel: implications for remote sensing. *Applied Optics*, 45 (15), 3593e3604. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.45.003593>
- Chang, G.C., T.D. Dickey, O.M. Schofield, A.D. Weidemann, E. Boss, W.S. Pegau, M.A. Moline, S.M. Glenn, 2002. Near shore physical processes and bio-optical properties in the New York Bight. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 107(C9): 3133, doi:10.1029/2001JC001018.
- Chen, R.F., P. Bissett, P. Coble, R. Conmy, G.B. Gardner, M.A. Moran, X.C. Wang, M.L. Wells, P. Whelan, R.G. Zepp, 2004. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) source characterization in the Louisiana Bight. *Marine Chemistry*, 89(1-4): 257-272.
- Ciotti, A.M., C. Odebrecht, G. Fillmann, O.O.Jr. Möller, 1995. Freshwater outflow and Subtropical Convergence influence on phytoplankton biomass on the southern Brazilian continental shelf. *Continental Shelf Research*, 15 (14), 1737-1756.
- Ciotti, A.M., M.R. Lewis J.J. Cullen, 2002. Assessment of the relationships between dominant cell size in natural phytoplankton communities and the spectral shape of the absorption coefficient. *Limnology and Oceanography*, 47:404-417.
- Coble, P., C. Hu, R.W. Gould, Jr., G. Chang, and A.M. Wood, 2004. Colored dissolved organic matter in the coastal ocean: An optical tool for coastal zone environmental assessment and management. *Oceanography*, 17(2):50-59, <http://dx.doi.org/10.5670/oceanog.2004.47>.

- Coble, P.G., 2007. Marine Optical Biogeochemistry: The Chemistry of Ocean Color. *Chemical Reviews*, 107(2): 402-418.
- Coble, P.G., Green, S.A., Blough, N.V., Gagosian, R.B., 1990. Characterisation of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy. *Nature*, 348, 432±435.
- Costa, L. D. F., M. Wallner, 2013. Assessment of the labile fractions of copper and zinc in marinas and port areas in Southern Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 185, p. 6767-6781, 2013.
- Cullen, J.J.; A.M. Ciotti, R.F. Davis, M.R. Lewis, 1997. Optical detection and assessment of algal blooms. *Limnology and Oceanography*, 42(5): 1223-1239.
- Dall'Olmo, G., A.A. Gitelson, D.C. Rundquist, 2003. Towards a unified approach for remote estimation of chlorophyll-a in both terrestrial vegetation and turbid productive waters. *Geophysical Research Letters*, 30 (18), 1938.
- Dall'Olmo, G., A.A. Gitelson, D.C. Rundquist, B. Leavitt, T. Barrow, J.C. Holz, 2005. Assessing the potential of SeaWiFS and MODIS for estimating chlorophyll concentration in turbid productive waters using red and near-infrared bands. *Remote Sensing of Environment*, 96 (2), 176e187.
- Dall'Olmo, G.; Westberry, T. K.; Behrenfeld, M. J.; Boss, Emmanuel; and Slade, W. H., "Significant Contribution of Large Particles to Optical Backscattering in the Open Ocean" (2009). Marine Sciences Faculty Scholarship. Paper, 120.
- Darecki, M., D. Stramski, 2004. An evaluation of MODIS and SeaWiFS bio-optical algorithms in the Baltic Sea. *Remote Sensing of Environment*, 89 (3), 326e350.
- Dias, J. M., E. H. L. Fernandes, 2007. Tidal and subtidal propagation in two Atlantic estuaries: Patos Lagoon (Brazil) and Ria de Aveiro (Portugal). *Journal of Coastal Research*, v. SI 39, p. 1423-1427.
- Downing, B. D., B. A. Pellerin, B. A. Bergamaschi, J. F. Saraceno, and T. E. C. Kraus, 2012. Seeing the light: The effects of particles, dissolved materials, and temperature on in situ measurements of DOM fluorescence in rivers and streams. *Limnology and Oceanography: Methods*, 10:767-775.
- Doxaran, D., N. Cherukuru, S.J. Lavender, 2006. Apparent and inherent optical properties of turbid estuarine waters: measurements, empirical quantification relationships, and modeling. *Applied Optics*, 45(10): 2310-2324.
- Falkowski, P. G. and J. A. Raven. 2007. *Aquatic photosynthesis*: 2nd ed. Princeton University Press.
- Falkowski, P.G., 1994. The role of phytoplankton photosynthesis in global biogeochemical cycles. *Photosynthesis Research*, 39: 235-258.
- Fernandes, E.H.L., K.R. Dyer, O.O. Möller, L.F.H. Niencheski, 2002. The Patos Lagoon Hydrodynamics during an El Niño event (1998). *Continental Shelf Research*, 22: 1699-1713.
- Fernandes, E.H.L., K.R. Dyer, O.O. Möller, 2005. Spatial Gradients in the Flow of Southern Patos Lagoon. *Journal of Coastal Research*, 214:759-769.
- Findlay S., R.L. Sinsabaugh, 1999. Unravelling the sources and bioavailability of dissolved organic matter in lotic aquatic ecosystems, *Marine Freshwater Research*, 50, 781–790.
- Fujita, C.A., C. Odebrecht, 2007. Short term Variability of Chlorophyll a and Phytoplankton Composition in a Shallow Area of the Patos Lagoon Estuary. *Atlântica*, v. 29, p. 93-106.
- Gallegos, Charles L., Bergstrom, Peter W., (2005) Effects of a *Prorocentrum* minimum bloom on light availability for and potential impacts on submersed aquatic vegetation in the upper Chesapeake Bay. *Harmful Algae*, 4 553-574.
- Garcia, C.A.E., 1997. Hydrographic Characteristics. In: U. Seeliger; C. Odebrecht; J. P. Castello. (Org.). *Subtropical Convergence Environments: The Coast and Sea in the Southwestern Atlantic*. Heidelberg, New York: Springer-Verlag, p. 18-20
- Garcia, C.A.E., V.M.T. Garcia, A.I. Dogliotti, A. Ferreira, S.I. Romero, A. Mannino, M.S. Souza, M.M. Mata, 2011. Environmental conditions and bio-optical signature of a coccolithophorid bloom in the Patagonian shelf. *Journal of Geophysical Research*, v. 116, p. C03025.
- Gianasi, B.L., 2011. Distribuição, abundância e composição da vegetação aquática submersa no Estuário da Lagoa dos Patos (RS, Brasil). *Trabalho de Conclusão de Curso*, p.55 (Graduação em Oceanologia) Universidade Federal do Rio Grande.

- Gilerson, A., A. Gitelson, J. Zhou, D. Gurlin, W. Moses, I. Ioannou, S. Ahmed, 2010. Algorithms for remote estimation of chlorophyll-a in coastal and inland waters using red and near infrared bands. *Optics Express*, 18 (23).
- Gitelson, A.A., J.F. Schalles, C.M. Hladik, 2007. Remote chlorophyll-a retrieval in turbid, productive estuaries: Chesapeake Bay case study. *Remote Sensing of Environment*, 109 464–7.
- Gitelson, A., 1992. The peak near 700 nm on radiance spectra of Algae and water - relationships of its magnitude and position with chlorophyll concentration. *International Journal of Remote Sensing*, 13 (17), 3367e3373.
- Gitelson, A., D. Gurlin, W. Moses, T. Barrow, 2009. A bio-optical algorithm for the remote estimation of the chlorophyll- a concentration in case 2 waters. *Environmental Research Letters*, 4 (045003), 5.
- Gitelson, A.A., G. Dall’Olmo, W. Moses, D.C. Rundquist, T. Barrow, T.R. Fisher, D. Gurlin, J. Holz, 2008. A simple semi-analytical model for remote estimation of chlorophyll- a in turbid waters: validation. *Remote Sensing of Environment*, 112 (9), 3582e3593.
- Gordon, H.R., O.B. Brown, M.M. Jacobs, 1975. Computed relationships between the inherent and apparent optical properties of a flat homogeneous ocean. *Applied Optics*, 14/2, 417-427.
- Gordon, H.R., O.B. Brown, R.H. Evans, J.W. Brown, R.C. Smith, K.S. Baker, D.K. Clark, 1988. A semianalytic radiance model of ocean color. *Journal of Geophysical Research*, 93, 10909-10924.
- Gordon H. R., M. R. Lewis, S. D. McLean, M. S. Twardowski, S. A. Freeman, K. J. Voss, G. C. Boynton, 2009. Spectra of particulate backscattering in natural waters. *Optics Express*, 17, 16192-16208.
- Gould, R.W., R.A. Arnone, W.A. Goode, S.D. Ladner, W.J. Rhea, R.H. Stavn, O.M Schofield, 2001. Particle size, concentration, and optical scattering relationships off coastal New Jersey. The Oceanography Society Biennial Scientific Meeting, April 2-5, Miami Florida. *Oceanography*, 14(1).
- Griffin, D.W., C.A. Kellogg, 2004. Dust Storms and Their Impact on Ocean and Human Health: Dust in Earth’s Atmosphere. *EcoHealth*, 1(3): 284-295.
- Grim, A.M., S. Ferraz, J. Gomes, 1998. Precipitation anomalies in Southern Brazil associated with El Niño and La Niña events. *Journal of Climate*, 11: 2863-2880.
- Grim, A.M., V.R. Barros, and M. Doyle, 2000. Climate variability in Southern South America associated with El Niño and La Niña events. *Journal of Climate*, 13: 35–58.
- Gurlin, D., A.A. Gitelson, W.J. Moses, 2011. Remote estimation of CHLa concentration in turbid productive waters e return to a simple two-band NIR-red model? *Remote Sensing of Environment*, 115 (12), 3479-3490.
- Hartmann, C., 1996. Dinâmica, distribuição e qualidade do material em suspensão na região sul da Laguna dos Patos, RS, Brasil. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Højerslev, N.K., N. Holt, T. Aarup, 1996. Optical measurements in the North Sea-Baltic Sea transition zone.1. On the origin of the deep water in the Kattegat. *Continental Shelf Research*, 16(10): 1329-1342.
- Hooker, S.B., G. Lazin, G. Zibordi, S. McLean, 2002. An Evaluation of Above- and In-Water Methods for Determining Water-Leaving Radiances. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 19, 486-515.
- Hooker, S.B., G. Zibordi, J-F. Berthon, J.W. Brown, 2004. Above-water radiometry in shallow, coastal waters. *Applied Optics*, 43, 4,254–4,268.
- Hu, C., Z. Lee, F.E. Muller-Karger, K.L. Carder, J.J. Walsh, 2006. Ocean Color reveals phase shift between marine plants and yellow substance. *IEEE Geoscience and Remote Sensing Letters*, 3, 262–266.
- INMET – Inst. Nacional de Meteorologia, 2013.Link accessed: http://www.inmet.gov.br/sim/gera_graficos.php.
- IOCCG - International Ocean-Colour Coordinating Group, 2000. Remote Sensing of Ocean Colour in Coastal, and Other Optically-Complex, Waters. Sathyendranath, S. (ed.), Reports of the International Ocean-Colour Coordinating Group, No. 3, IOCCG, Dartmouth, Canada.

- Jerlov, N. 1966. In Report of the second meeting of the joint group of experts on photosynthetic radiant energy. UNESCO Technical Papers in Marine Science, No. 5. 11 p.
- Jerlov, N.G., 1976. *Marine Optics*. Elsevier Scientific Publishing Company, New York, NY. 231 p.
- Johnson, D. R., A. Weidemann, R. Arnone, and C. O. Davis, 2001. Chesapeake Bay outflow plume and coastal upwelling events: Physical and optical properties, *Journal of Geophysical Research*, 106(C6), 11613–11622.
- Kirk, J.T.O., 1994. *Light & Photosynthesis in Aquatic Ecosystems*. 2nd Ed. Cambridge University Press, Cambridge, UK. 509 p.
- Kjerfve, B., 1986. Comparative oceanography of coastal lagoons. In: Wolfe, D.A. (ed.), *Estuarine Variability*. Academic Press, New York. 63-81pp.
- Komick, N.M., M.P.F. Costa, J. Gower, 2009. Bio-optical algorithm evaluation for MODIS for western Canada coastal waters: an exploratory approach using in situ reflectance. *Remote Sensing of Environment*, 113, 794-804.
- Laur, R.M., 1989. Review of Satellite Applications to Fisheries. *Geoscience and Remote Sensing Symposium, IGARSS '89, 1989*. p. 2037-2040.
- Le, C., C. Hu, D. English, J. Cannizzaro, Z. Chen, C. Kovach, C.J. Anastasiou, J. Zhao, K.L. Carder, 2013. Inherent and apparent optical properties of the complex estuarine waters of Tampa Bay: what controls light? *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 117, 54-69.
- Lee, Z., K.L. Carder, R.A. Arnone, 2002. Deriving inherent optical properties from water color: a multiband quasi-analytical algorithm for optically deep waters. *Applied Optics*, Vol.41, No. 27.
- Lobo, F.L., C.C. Barbosa, E.M.L.M. Novo, J.S. YUNES, 2009. Mapping potential cyanobacterial bloom using Hyperion/EO-1 data in the Patos Lagoon estuary. *Acta Limnologica Brasiliensia*, v.21, p.299-308.
- Loisel H., B. Lubac, D. Dessailly, L. Duforêt-Gaurier, V. Vantrepotte, 2010. Effect of inherent optical properties variability on the chlorophyll retrieval from ocean color remote sensing: an in situ approach, *Optics Express*, Vol. 18.
- Loos, E.A., M. Costa, 2010. Inherent optical properties and optical mass classification of the waters of the Strait of Georgia, British Columbia, Canada. *Progress in Oceanography*, 87:144–156.
- Lubac B., H. Loisel, 2007. Variability and classification of remote sensing reflectance spectra in the Eastern English Channel and southern North Sea. *Remote Sensing of Environment*, 110, 45-58.
- Marques, W.C., 2005. Padrões de variabilidade temporal nas forçantes da circulação e seus efeitos na dinâmica da Lagoa dos Patos, Brasil. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal do Rio Grande, Brasil.
- Mobley, C.D. 1994. *Light and Water. Radiative Transfer in Natural Waters*. Academic Press, Inc., San Diego, California, 592 p.
- Mobley C.D., 1999. Estimation of the remote-sensing reflectance from above-surface measurements. *Applied Optics*, 38, 7442-7455.
- Möller, O.O., 1996. *Hidrodynamicque de la lagunes dos Patos. Mesures et Modélisation*. Dissertação de mestrado, University Bordeaux I, Bordeaux, France.
- Möller, O.O., E.L. Fernandes, 2010. *Hidrologia e Hidrodinâmica*. In: Ulrich Seeliger; Clarisse Odebrecht. (Org.). *O Estuário da Lagoa dos Patos: um século de transformações*. FURG/ECOMIDIA, p.17-27.
- Möller, O.O., P. Castaing, 1999. Hydrographical characteristics of the estuarine area of Patos Lagoon. In: G. M. Perillo; M. C. Piccolo; M. Pino. (Org.). *Estuaries of South America: Their Geomorphology and Dynamics*. Berlin: Springer Verlag.
- Möller, O.O., P. Castaing, J. C. Salomon, P. Lazure, 2001. The influence of local and non-local forcing effects on the subtidal circulation of Patos Lagoon. *Estuaries*, 24:275-289.
- Möller, O.O., P. Castaing, E.H.L. Fernandes, P. Lazure, 2007. Tidal Frequency Dynamics of a Southern Brazil Coastal Lagoon: Choking and Short Period Forced Oscillations. *Estuaries and Coasts*, 30:311-320.

- Möller, O.O., J.P. Castello, A.C. Vaz, 2009. The Effect of River Discharge and Winds on the Interannual Variability of the Pink Shrimp *Farfantepenaeus paulensis* Production in Patos Lagoon. *Estuaries and Coasts*, 32:787-796.
- Morel, A., 1974. Optical properties of pure water and pure seawater. p.1-24, In: Jerlov & E. Steeman Nielsen (eds.). *Optical aspects of oceanography*, Academic Press, London, pp. 1-24.
- Morel, A., L. Prieur, 1977. Analysis of variations in ocean color. *Limnology and Oceanography*, v.22, p.709-722.
- Moses, W. J., A.A. Gitelson, S. Berdnikov, V. Saprygin, V. Povazhnyi, 2012. Operational MERIS-based NIR-red algorithms for estimating chlorophyll-a concentrations in coastal waters — The Azov Sea case study, *Remote Sensing of Environment*, 121: 118–124.
- Moses, W.J., A.A. Gitelson, S. Berdnikov, V. Povazhnyy, 2009a. Estimation of chlorophyll-a concentration in case II waters using MODIS and MERIS data — Successes and challenges. *Environmental Research Letters*, 4/4, 045005.
- Moses, W.J., A.A. Gitelson, S. Berdnikov, V. Povazhnyy, 2009b. Satellite estimation of chlorophyll-a concentration using the red and NIR bands of MERIS — The Azov sea case study. *Geoscience and Remote Sensing Letters, IEEE*, 6/4, 845–849.
- Mueller, J.L., R.W. Austin, 1995. *Ocean Optics Protocols for SeaWiFS Validation, Revision 1*. NASA Tech. Memo. 104566, Vol.25, S.B. Hooker and E.R. Firestone, Eds., NASA Goddard Space flight center, Greenbelt, Maryland, 66 pp.
- Mueller, J.L, and Coauthors, 2000. Above-water radiance and remote sensing reflectance measurement and analysis protocols. *Ocean Optics Protocols for Satellite Ocean Color Sensor Validation, Rev. 2*, G . S. Fargion and J. L. Mueller, Eds., NASA Tech. Memo. 2000– 209966, 98-107. [Available from
- Nelson, N.B., D.A. Siegel, A.F. Michaels, 1998. Seasonal dynamics of colored dissolved material in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Research*, I 45, 931–957.
- Niencheski L.F., H.L. Windom, R. Smith, 1994. Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon estuary (Brazil). *Marine Pollution. Bulletin*. 28: 96-102.
- Niencheski, L.F., H.L. Windom, 1994. Nutrient flux and budget in Patos Lagoon Estuary (Brazil). *The Science of the Total Environment*, 149:53–60.
- Niencheski, L. F., M. G. Baumgarten, 2000. Distribution of particulate trace metal in the southern part of the Patos Lagoon estuary. *Aquatic Ecosystem Health and Management, Canadá*, v.3, n.4, p. 515-520.
- O'Reilly J. E., Maritorena S., Mitchell B. G., Siegel D. A., Carder K. L. and Garver S. A., 1998, Ocean color chlorophyll algorithms for SeaWiFS. *Journal of Geophysical Research*, 103 24937-53.
- O'Reilly, J.E., and coauthors, 2000. Ocean color chlorophyll a algorithms for SeaWiFS, OC2 and OC4: Version 4. In: Hooker, S.B., Firestone, E.R. (Eds.), *SeaWiFS postlaunch calibration and validation Analyses, Part 3*. NASA Tech. Memo. 2000-206892. Greenbelt, Maryland, pp. 9–23.
- Odermatt, D., A.A. Gitelson, V.E. Brando, M. Schaepman, 2012. Review of constituent retrieval in optically deep and complex waters from satellite imagery. *Remote Sensing of Environment*, 118:116–126.
- Oliver, M.J., O. Schofield, T. Bergmann, S. Glenn, C. Orrico, M. Moline, 2004. Deriving in situ phytoplankton absorption for bio-optical productivity models in turbid waters. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 109: C07S11, doi:10.1029/2002JC001627.
- Pagot, M., A. Rodriguez, G. Hillman, M. Corral, C. Orona, L.F. Niencheski, 2007. Remote sensing assessment of suspended matter and dynamics in Patos Lagoon. *Journal of Coastal Research*, SI(47), 116-129. West Palm Beach (Florida), ISSN 0749-
- Pagot, M., A. Rodriguez, G. Hillman, M. Corral, C. Orona, L.F. Niencheski, 2007. Remote sensing assessment of suspended matter and dynamics in Patos Lagoon. *Journal of Coastal Research*, SI(47), 116-129. West Palm Beach (Florida), ISSN 0749-0208.
- Paim, P.S.G., O.O. Möller, 1986. Material em suspensão e dissolvido no estuário da Lagoa dos Patos – FASE III. FURG/CIRM, Relatório técnico, 133pp.

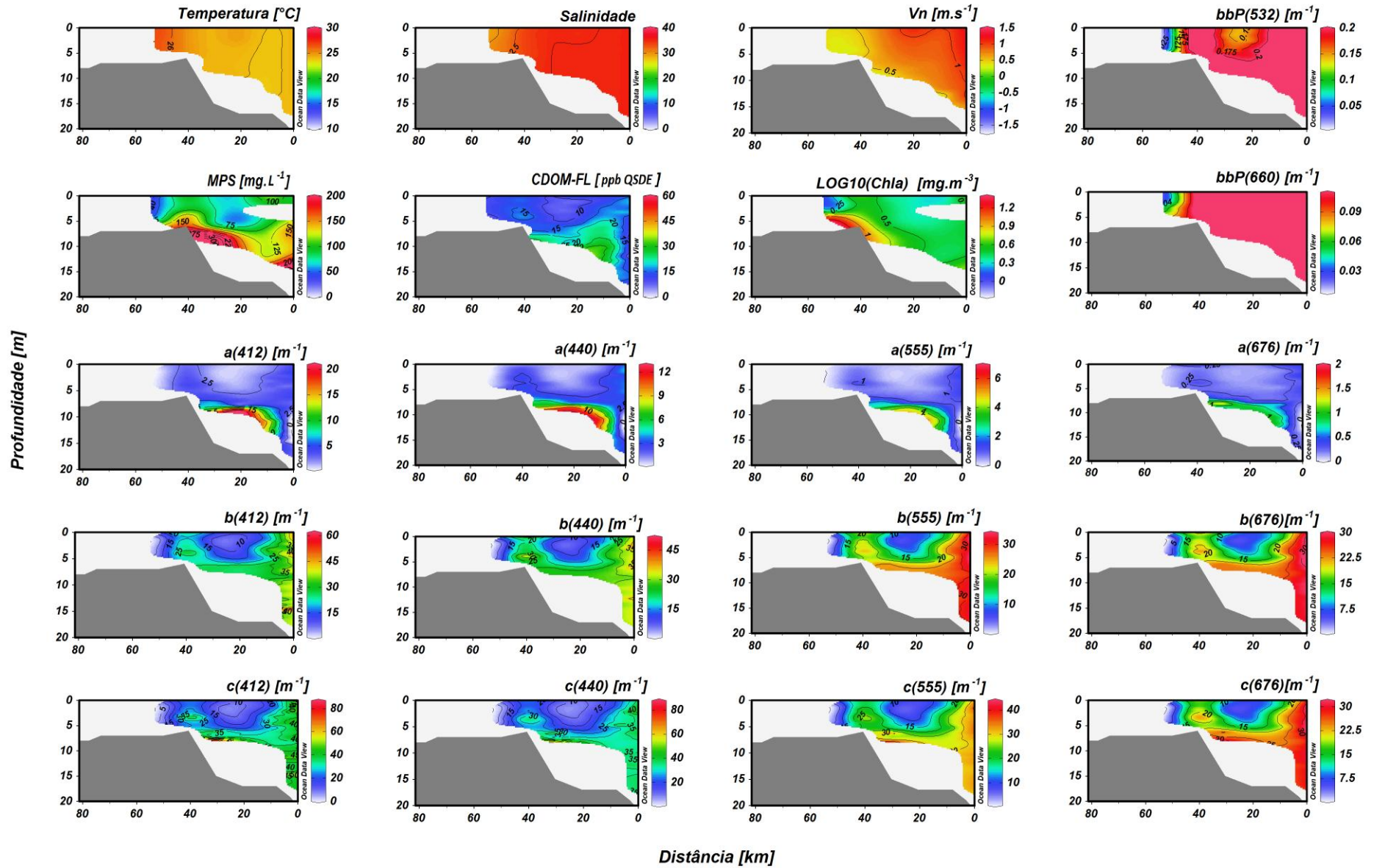
- Pereira, R. S., 2003. Processo que regem a qualidade da água da Lagoa dos Patos, segundo o modelo Delft3D. – Rio Grande: 150f. 21cm.
- Poole, H.H., R.G. ATKINS, 1929. Photoelectric measurements of submarine illumination throughout the year. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 16: 297-324.
- Pope, R.M., E.S. Fry, 1997. Absorption spectrum (380–700 nm) of pure water. II. Integrating cavity measurements. *Applied Optics*, Vol.36, No. 33.
- Preisendorfer, R.W., 1976. *Hydrologic Optics V.1*. U.S. Dept. of Commerce, National Oceanic and Atmospheric Administration, Honolulu, HI. 218 p.
- Reinart, A., A. Herlevi, H. Arst, L. Sipelgas, 2003. Preliminary optical classification of lakes and coastal waters in Estonia and south Finland. *Journal of Sea Research*, 49(4): 357-366.
- Reis, E.G., F. D’Incao, 2000. The present status of artisanal fisheries of extreme Southern Brazil: an effort towards community-based management. *Ocean & Coastal Management*, 43(7), 585-595.
- Rochelle-Newall, E.J., T.R. Fisher, 2002. Production of chromophoric dissolved organic matter in marine and estuarine environments: an investigation into the role of phytoplankton. *Marine Chemistry*, 77, 7-21.
- Rodrigues, J.P., 2012. Absorção e atenuação da luz e suas relações com os constituintes óticos das águas da Plataforma e Talude superior do Sul do Brasil. Trabalho de Conclusão de Curso, p. 80. Universidade Federal do Rio Grande.
- Roy S., C. Llewellyn, E.S. Egeland, G. Johnsen, 2011. *Phytoplankton Pigments: Characterization, Chemotaxonomy and Applications in Oceanography*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 845 pp.
- Ruddick, K.G., V.D. Cauwer, Y.J. Park, G. Moore, 2006. Seaborne measurements of near infrared water-leaving reflectance: The similarity spectrum for turbid waters. *Limnology and Oceanography*, v.51 (2), p.1167-1179.
- Santos, A.M.P., 2000. Fisheries oceanography using satellite and airborne remote sensing methods: a review. *Fisheries Research*, 49(1): 1-20.
- Schalles J.F., 2006. Optical remote sensing techniques to estimate phytoplankton chlorophyll a concentrations in coastal waters with varying suspended matter and CDOM concentrations. Pp. 27-79 in *Remote Sensing of Aquatic Coastal Ecosystem Processes: Science and Management Applications*. (L. Richardson and E. Ledrew, eds.) Springer, Dordrecht, Netherlands.
- Schroeder, T., M. Schaale, J. Fischer, 2007. Retrieval of atmospheric and oceanic properties from MERIS measurements: A new Case-2 water processor for BEAM. *International Journal of Remote Sensing*, 28(24), 5627–5632.
- Seeliger, U. 2001. The Patos Lagoon Estuary, Brazil. In: *Coastal Marine Ecosystems of Latin America*, edited by U. Seeliger, B. Kjerfve, 167-183. Heidelberg – New York: Springer-Verlag.
- Seeliger, U., 1997. Seagrass Meadows. In: Ulrich Seeliger; Clarisse Odebrecht; Jorge P. Castello. (Org.). *Subtropical Convergence Environments: The Coast and Sea in the Southwestern Atlantic*. 1ed. Berlim (Alemanha): Springer-Verlag, v. 1, p.
- Seeliger, U., C. Odebrecht, J.P. Castello, 1998. Os ecossistemas Costeiro e Marinho do Extremo Sul do Brasil. Rio Grande, Editora Ecoscientia, 326p.
- Seeliger, U., C.O. Odebrecht, 2010. Estuário da Lagoa dos Patos: um século de transformações. Rio Grande: FURG, 180 p.
- Sharp, J. H., 1974. Improved analysis for "particulate" carbon and nitrogen, *Limnology and Oceanography*, 19, 984-989.
- Simis S.G.H., J.Olsson, 2013. Unattended processing of shipborne hyperspectral reflectance measurements, *Remote Sensing of Environment*, v.135 p.202-212, ISSN0034-4257,
- Spitz A., V. Ittekkot, 1986, Gelbstoff: an uncharacterized fraction of dissolved organic carbon, [in:] *The influence of yellow substances on remote sensing of sea-water constituents from space*, vol. II: Appendices, GKSS Res. Centre Geesthacht, ESA.

- Stedmon, C.A., S. Markager, 2001. The optics of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Greenland Sea: an algorithm for differentiation between marine and terrestrially derived organic matter. *Limnology and Oceanography*, 46, 2087–2093
- Steinberg, D.K., N.B. Nelson, C.A. Carlson, A.C. Prusak, 2004. Production of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the open ocean by zooplankton and the colonial cyanobacterium *Trichodesmium*. *Marine Ecology Progress Series*, 267, 45–56.
- Stramski, D., A. Bricaud, A. Morel. 2001. Modeling the inherent optical properties of the ocean based on the detailed composition of planktonic community. *Applied Optics*, 40: 2929–2945.
- Strickland, J.D.H., T.R. Parsons, 1972. A practical handbook of seawater analysis. Fisheries Research Board of Canada Bulletin, 167, 2nd ed. 310pp.
- Sullivan, J.M. M.S. Twardowski, J.R.V. Zaneveld, C.M. Moore, A.H. Barnard, P.L. Donaghay, B. Rhoades, 2006. Hyperspectral temperature and salt dependencies of absorption by water and heavy water in the 400–750 nm spectral range. *Applied Optics*, Vol.45, No. 21
- Toole, D.A., D.A. Siegel, 2001. Modes and mechanisms of ocean color variability in the Santa Barbara Channel. *Journal of Geophysical Research*, 106: doi: 10.1029/2000JC000371. issn: 0148-0227.
- Torrecilla E., D. Stramski, R.A. Reynolds, E. Millán-Núñez, J. Piera, 2011. Cluster analysis of hyperspectral optical data for discriminating phytoplankton pigment assemblages in the open ocean, *Remote Sensing of Environment*, V.115, Issue 10, 17 October, Pages 2578-2593, ISSN 0034-4257,
- Twardowski, M.S., J.M. Sullivan, P.C. Donaghay, J.R.V. Zaneveld, 1999. Microscale Quantification of the Absorption by Dissolved and Particulate Material in Coastal Waters with an AC-9. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, v. 16, p. 691-707
- Twardowski, M.S., E. Boss, J.B. Macdonald, W.S. Pegau, A.H. Barnard, R.V. Zaneveld, 2001. A model for estimating bulk refractive index from the optical backscattering ratio and the implications for understanding particle composition in case I and case II waters. *Journal of Geophysical Research*, Vol.106, No. C7, P.14,129-14,142
- UKMMAS - United Kingdom Marine Monitoring and Assessment Strategy, 2010. Charting Progress 2 Feeder Report: Ocean Processes (Ed. Huthnance, J). Department for Environment Food and Rural Affairs on behalf of UKMMAS. 279pp.
- Vaz, A.C., O.O. Möller, T. L. De Almeida, 2006. Análise Quantitativa da Descarga dos Rios Afluentes da Lagoa dos Patos. *Atlântica*, 28(1): 13-23.
- Vilas Boas, D. F., 1990. Distribuição e comportamento dos sais nutrientes, elementos maiores e metais pesados na Lagoa dos Patos - RS. 1990. Mestrado (Oceanografia Biológica) - Fundação Universidade do Rio Grande, Rio Grande.
- Ware, D.M., R.E. Thomson, 2005. Bottom-Up Ecosystem Trophic Dynamics Determine Fish Production in the Northeast Pacific. *Science*, 308(5726): 1280-1284, doi: 10.1126/science.1109049.
- Warnock, R.E., W.W.C. Gieskes, S. Van Laar, 1999. Regional and seasonal differences in light absorption by yellow substance in the Southern Bight of the North Sea. *Journal of Sea Research*, 42, 169–178
- Welschmeyer N., 1994. Fluorometric analysis of chlorophyll chlorophyll b and pheopigments. *Limnology and Oceanography*, 39(8), 1985-1992.
- WET Labs, 2009. AC Meter Protocol. WET Labs, Inc., Philomath, OR. 58 p.
- Windom, H.L.; L.F. Niencheski, R.G. Smith, 1999. Biogeochemistry of Nutrients and Trace Metals in the Estuarine Region Patos Lagoon (Brazil). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.48, p. 113-123.
- Yacobi, Y.Z., Moses, W.J., Kaganovsky, S., Sulimani, B., Leavitt, B.C., Gitelson, A.A., 2011. NIR-red reflectance-based algorithms for chlorophyll-a estimation in mesotrophic inland and coastal waters: lake Kinneret case study. *Water Research*, 45 (7), 2428e2436.
- Zaneveld, J.R.V., J.C. Kitchen, C.C Moore, 1994. The scattering error correction of reflecting-tube absorption meters. In: Jaffe, J.S. (Ed.), *ORural Affairs on behalf of UKMMAS*, 279pp

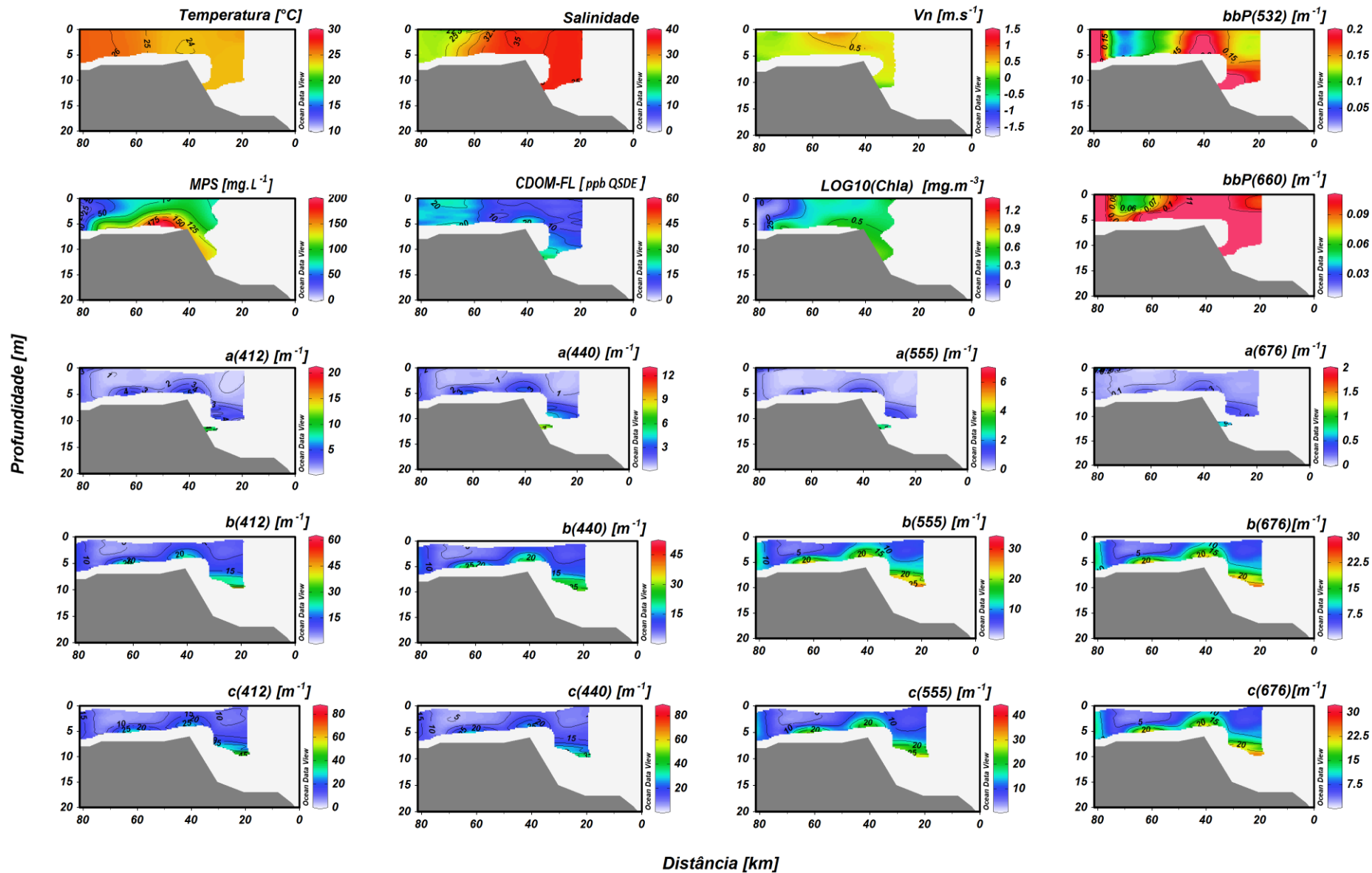
Apêndice A

Distribuição vertical das propriedades físicas e ópticas por dia de coleta.

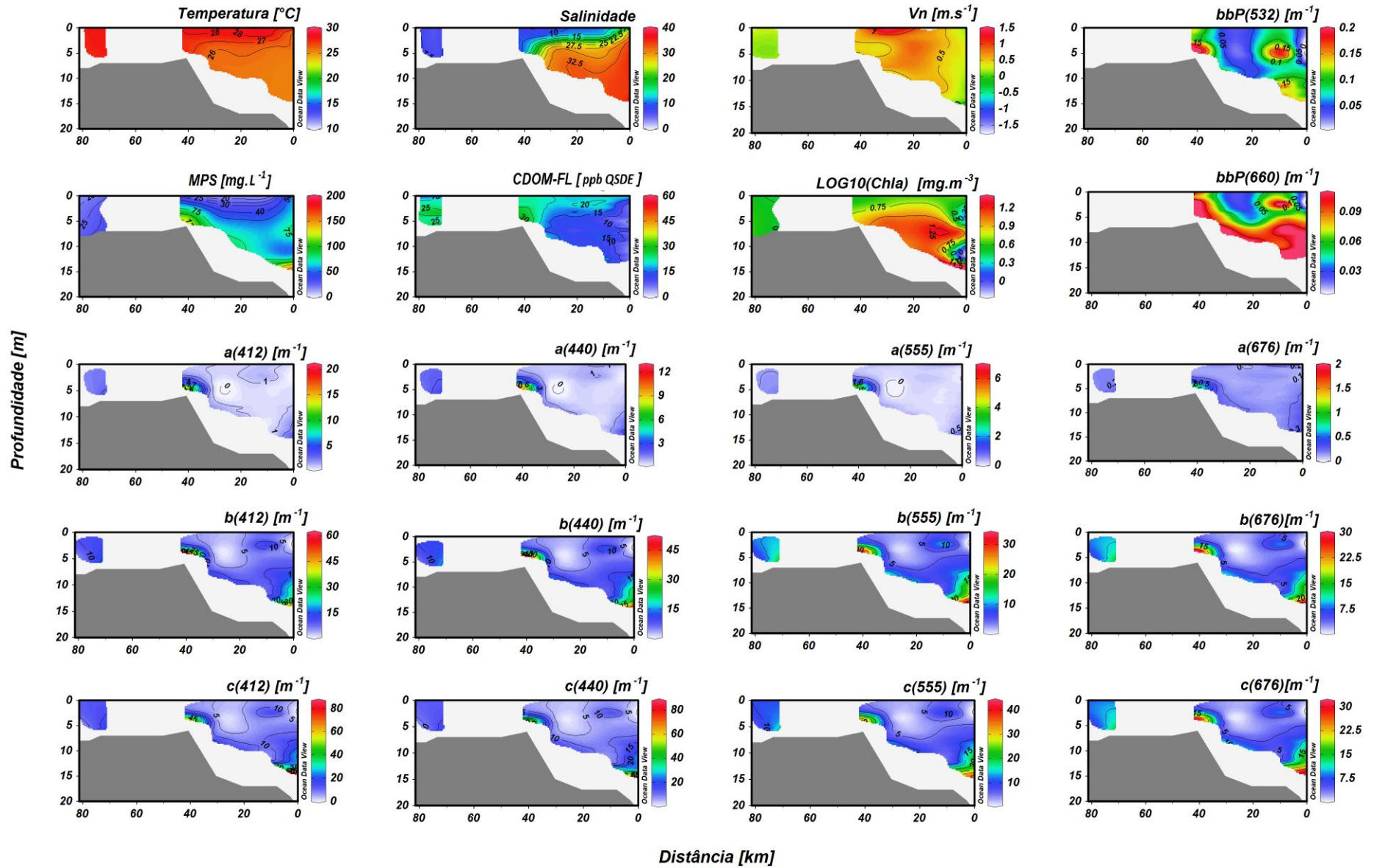
9 de fevereiro de 2012



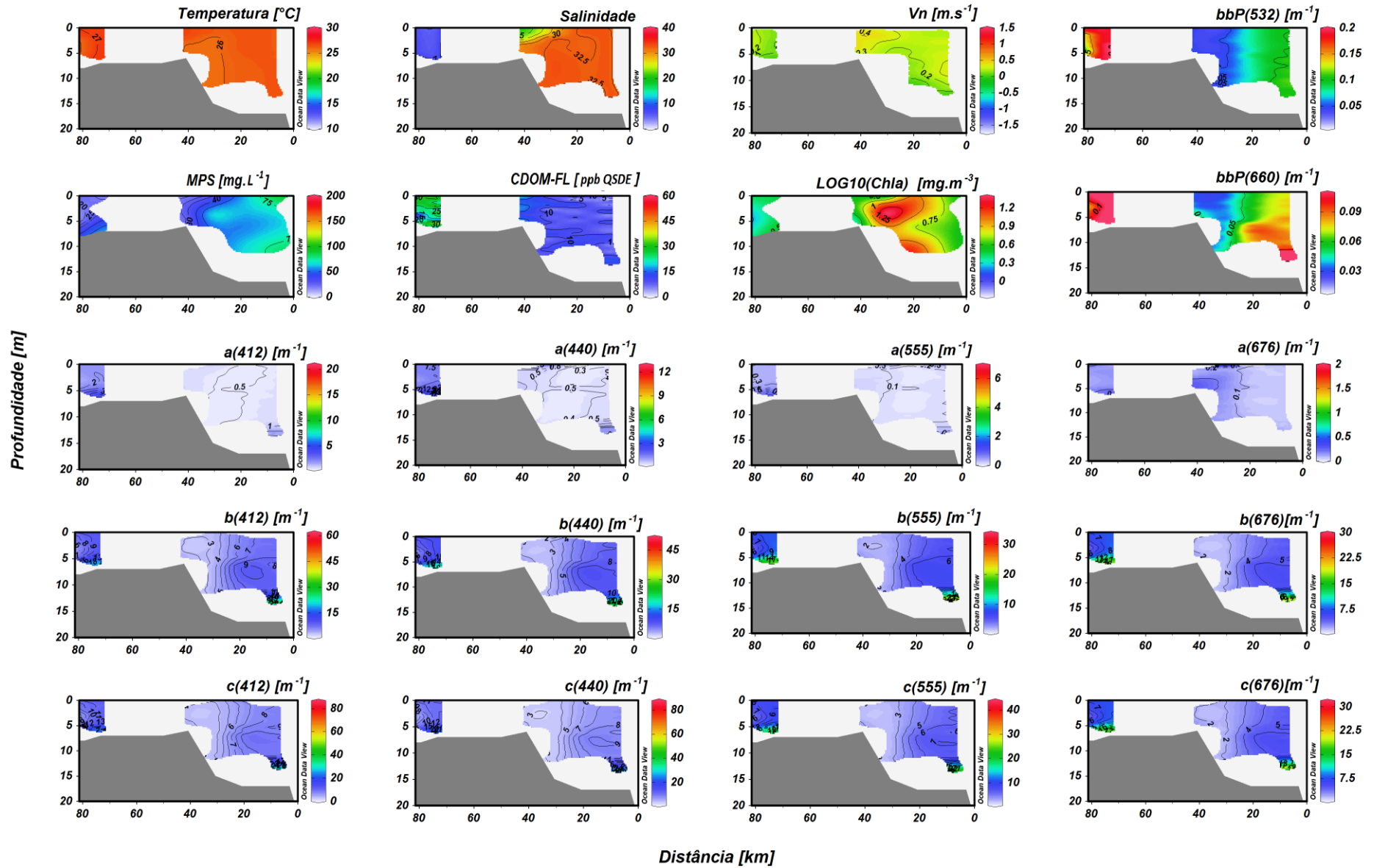
10 de fevereiro de 2012



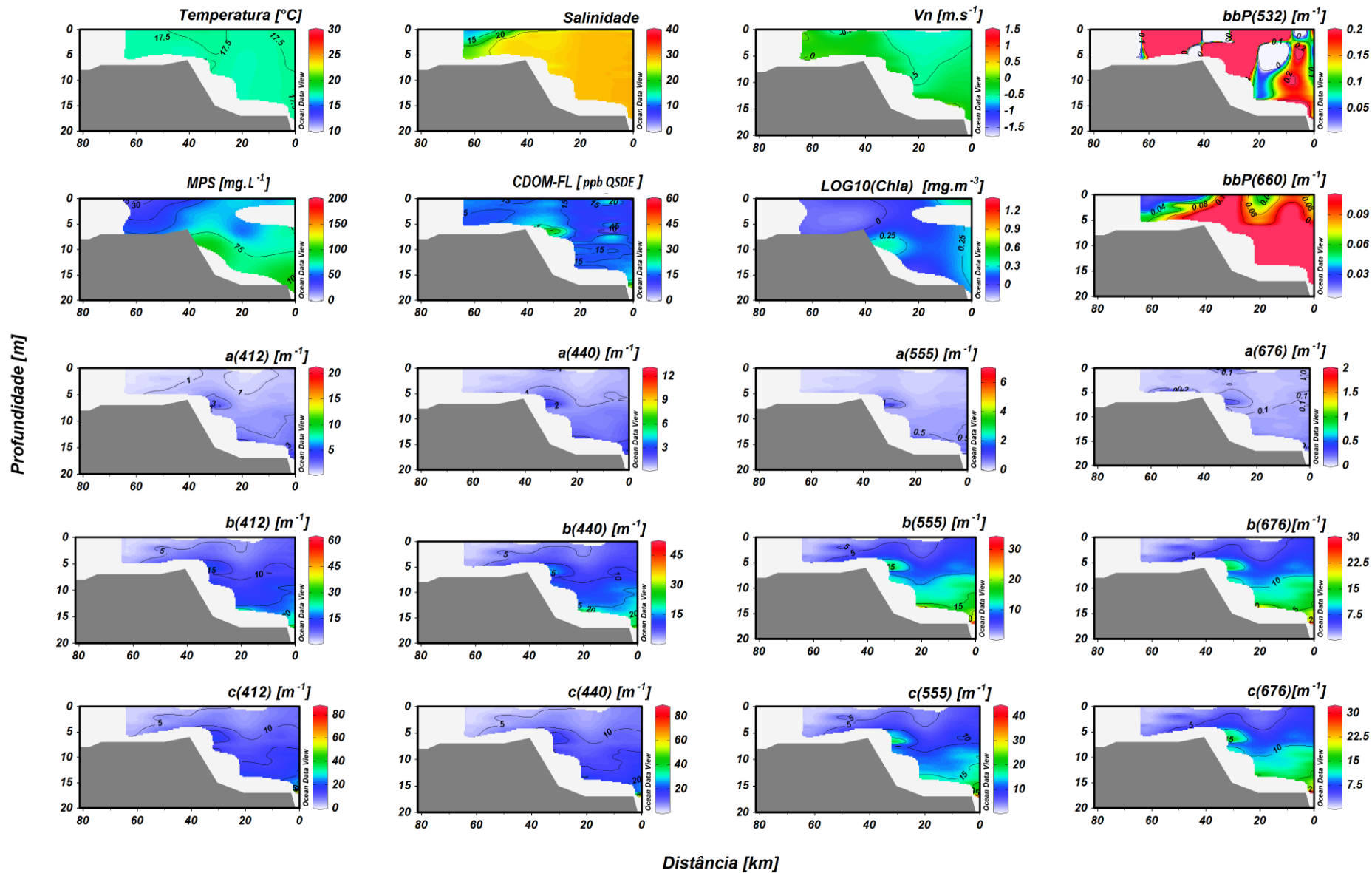
8 de março de 2012



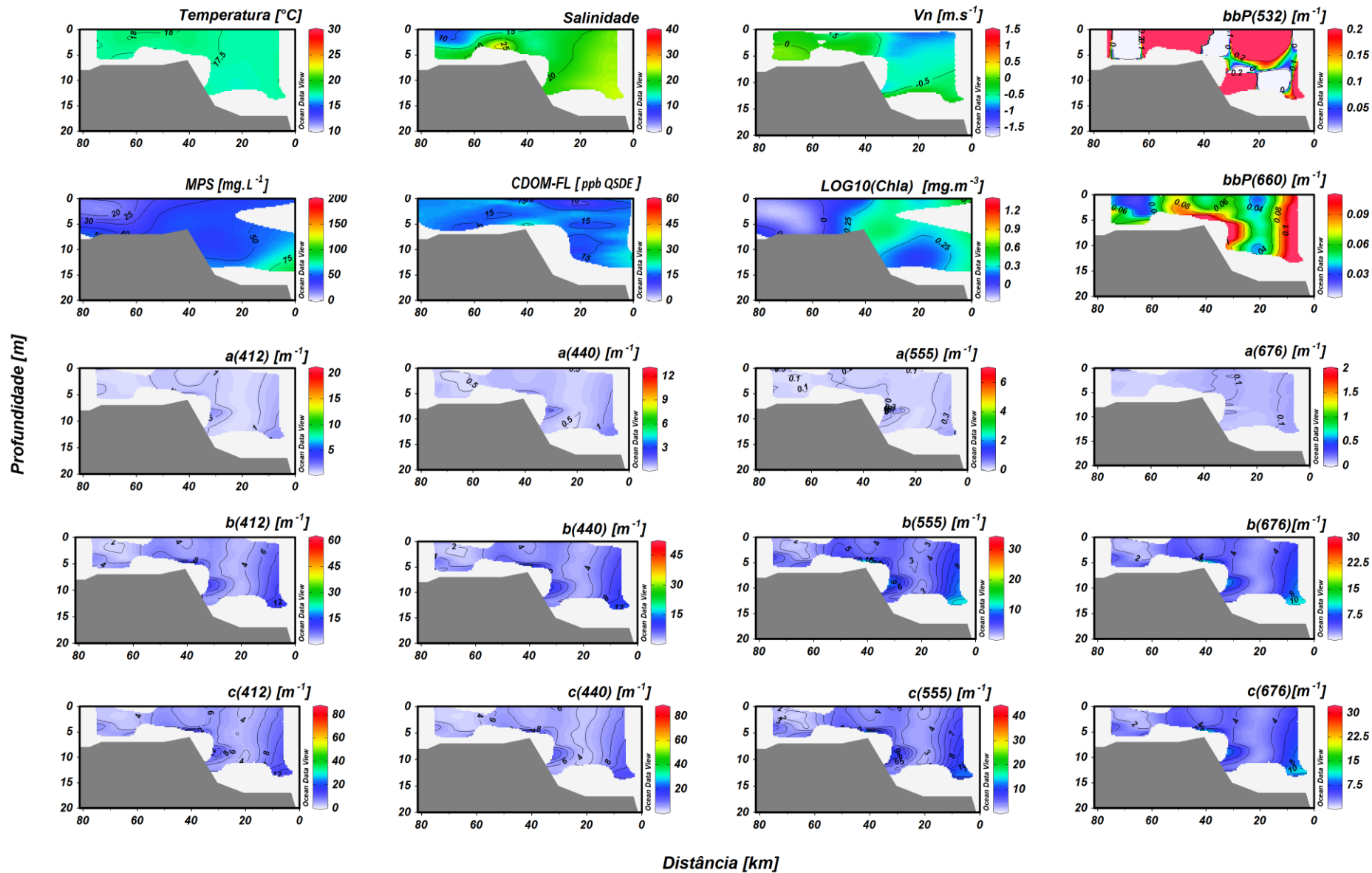
9 de março de 2012



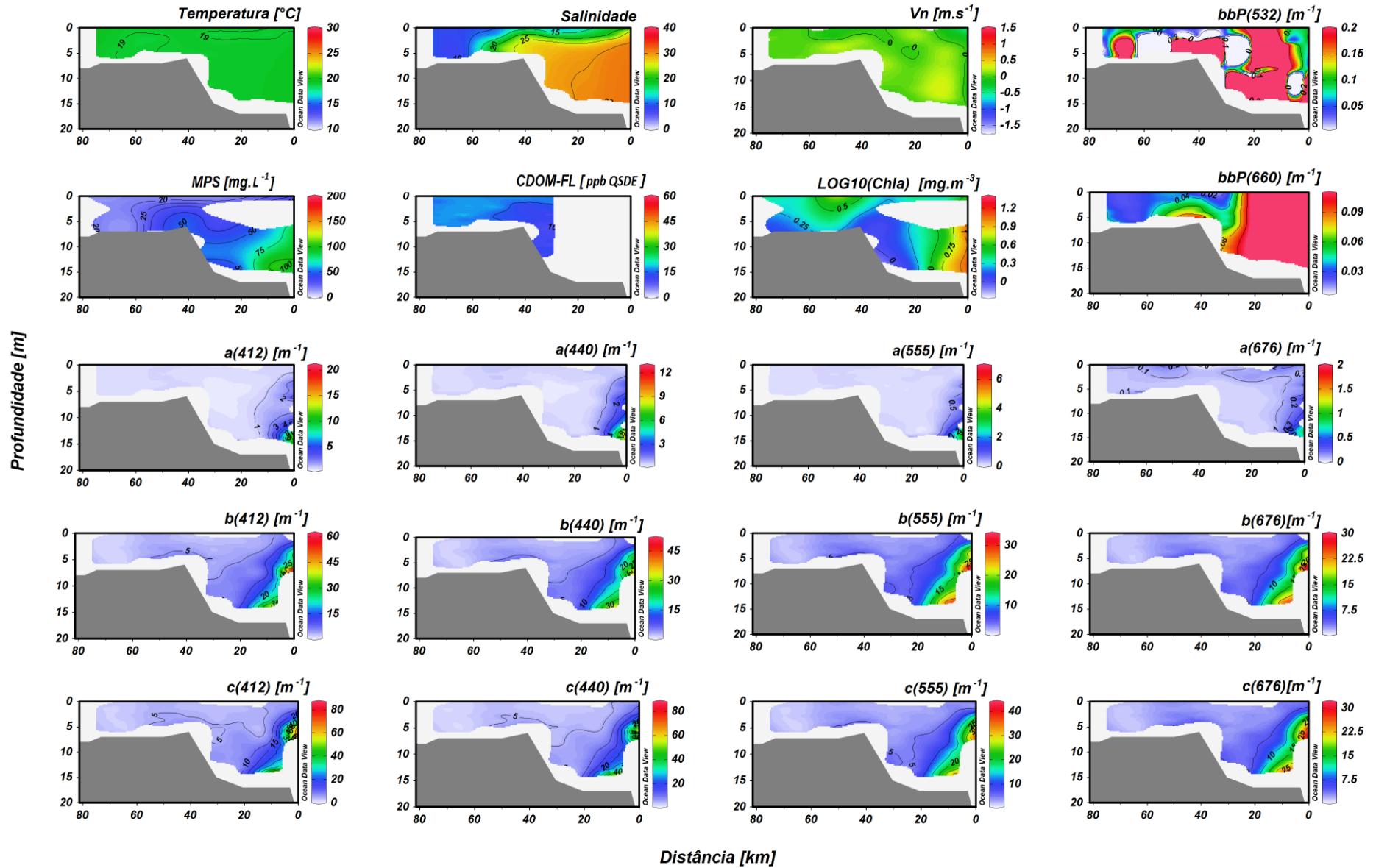
15 de maio de 2012



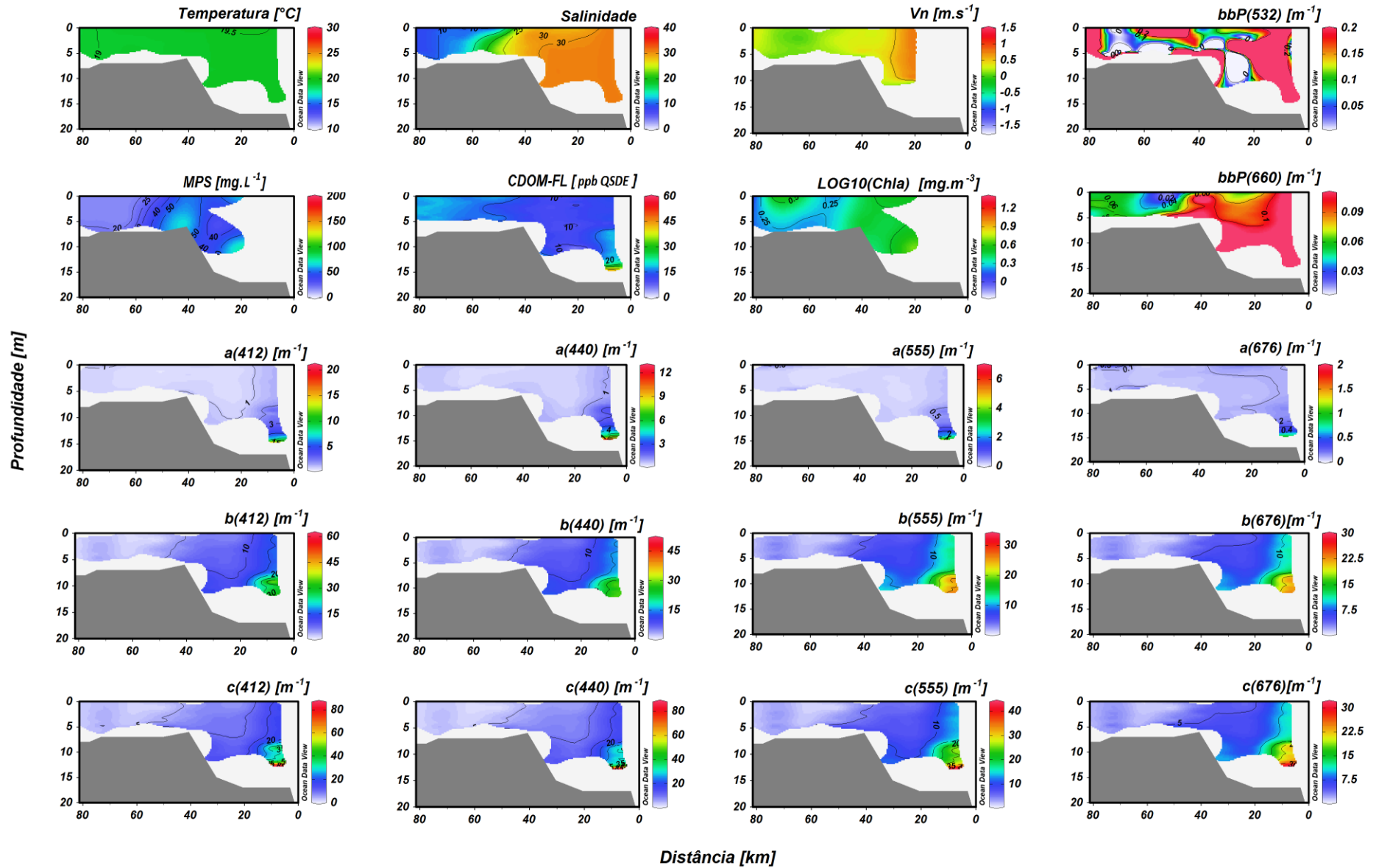
16 de maio de 2012



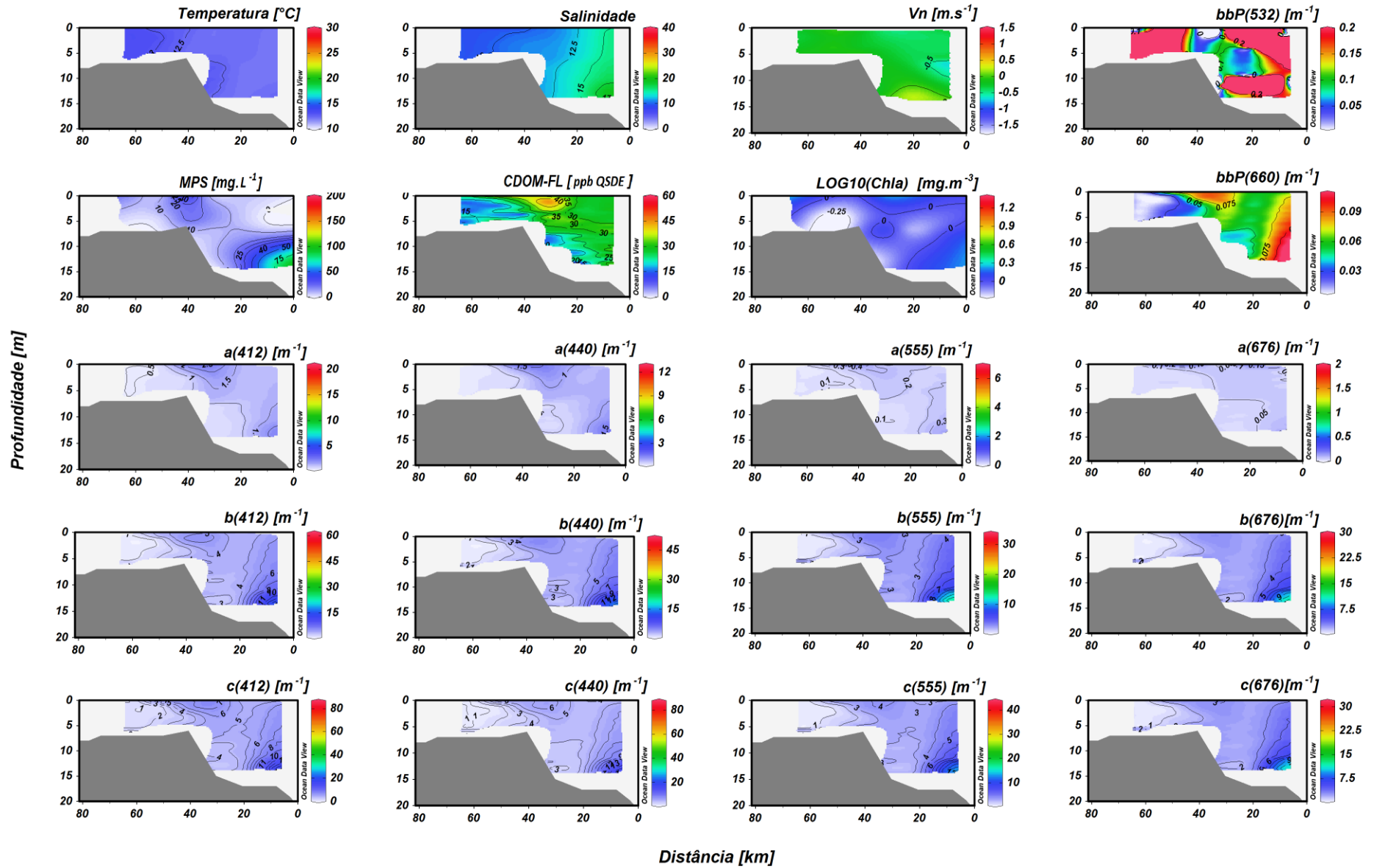
23 de maio de 2012



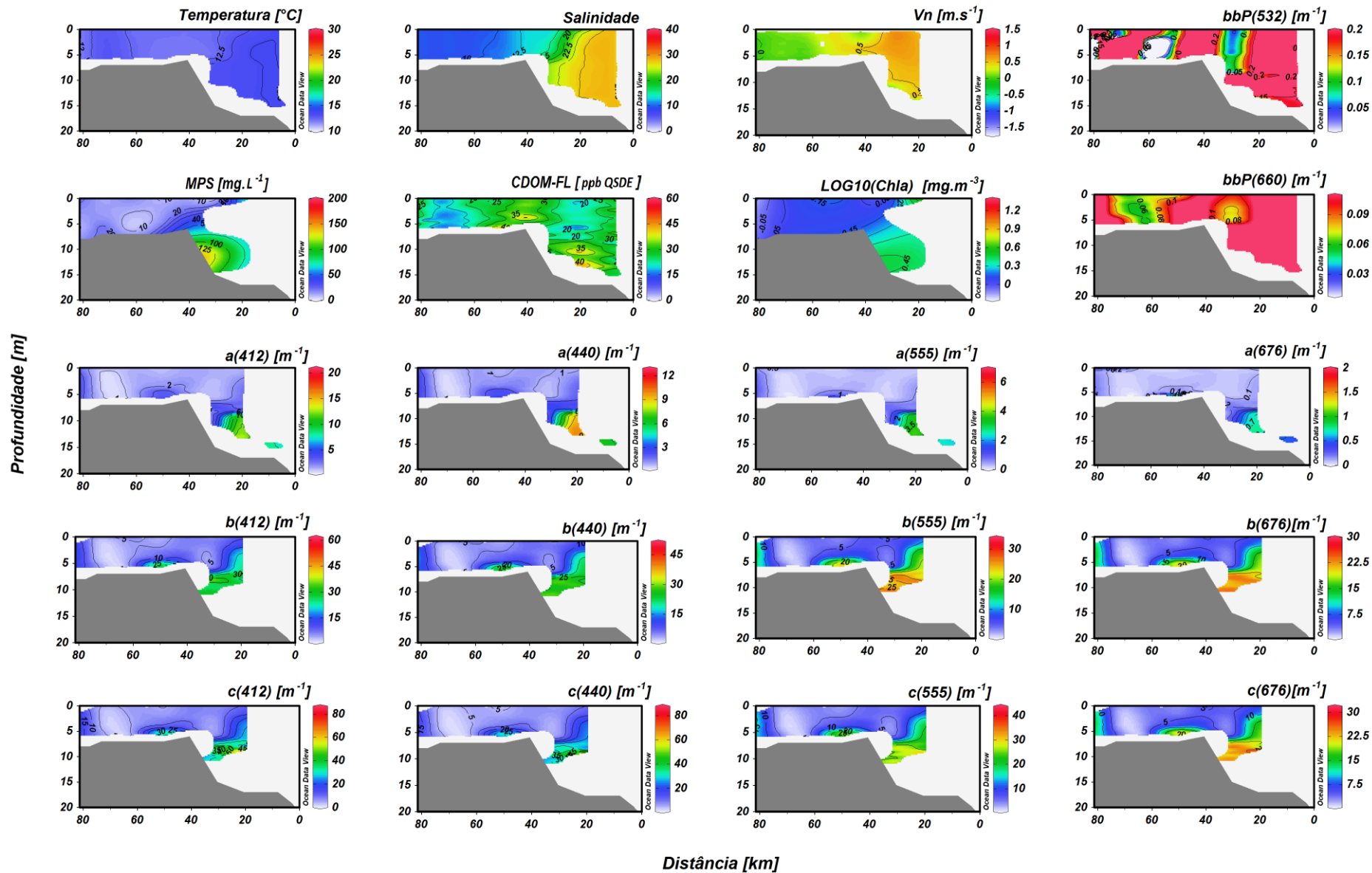
24 de maio de 2012



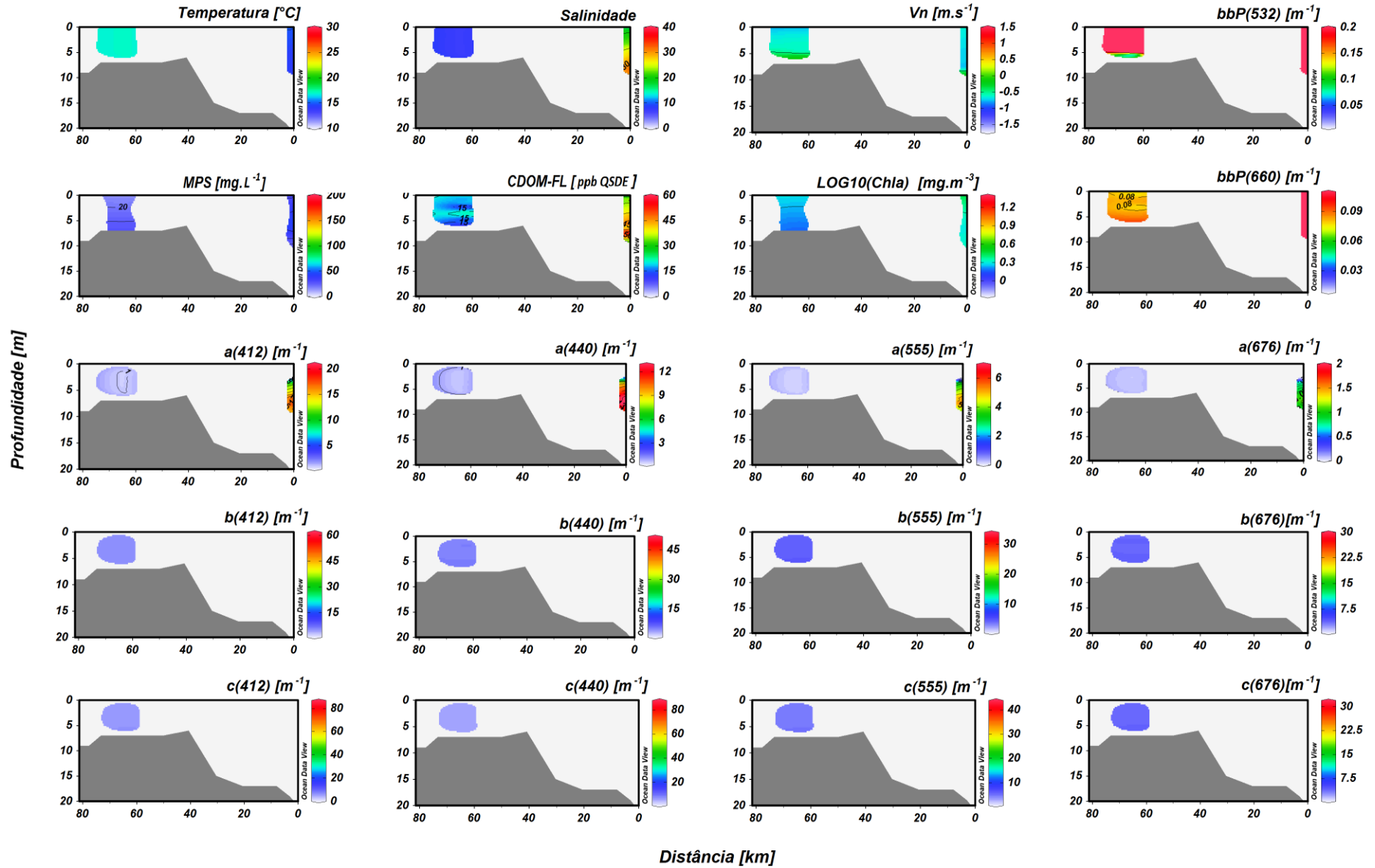
10 de julho de 2012



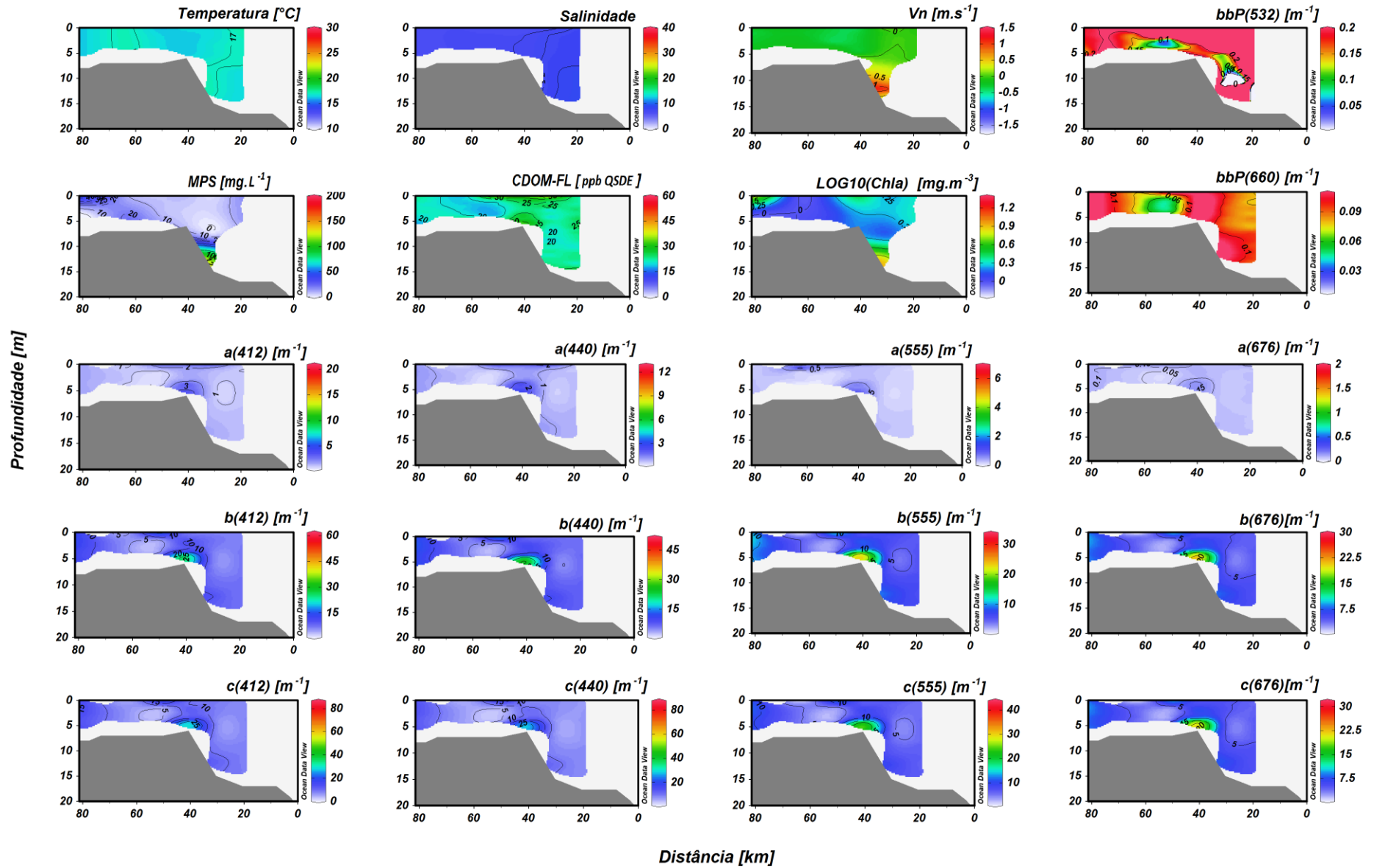
11 de julho de 2012



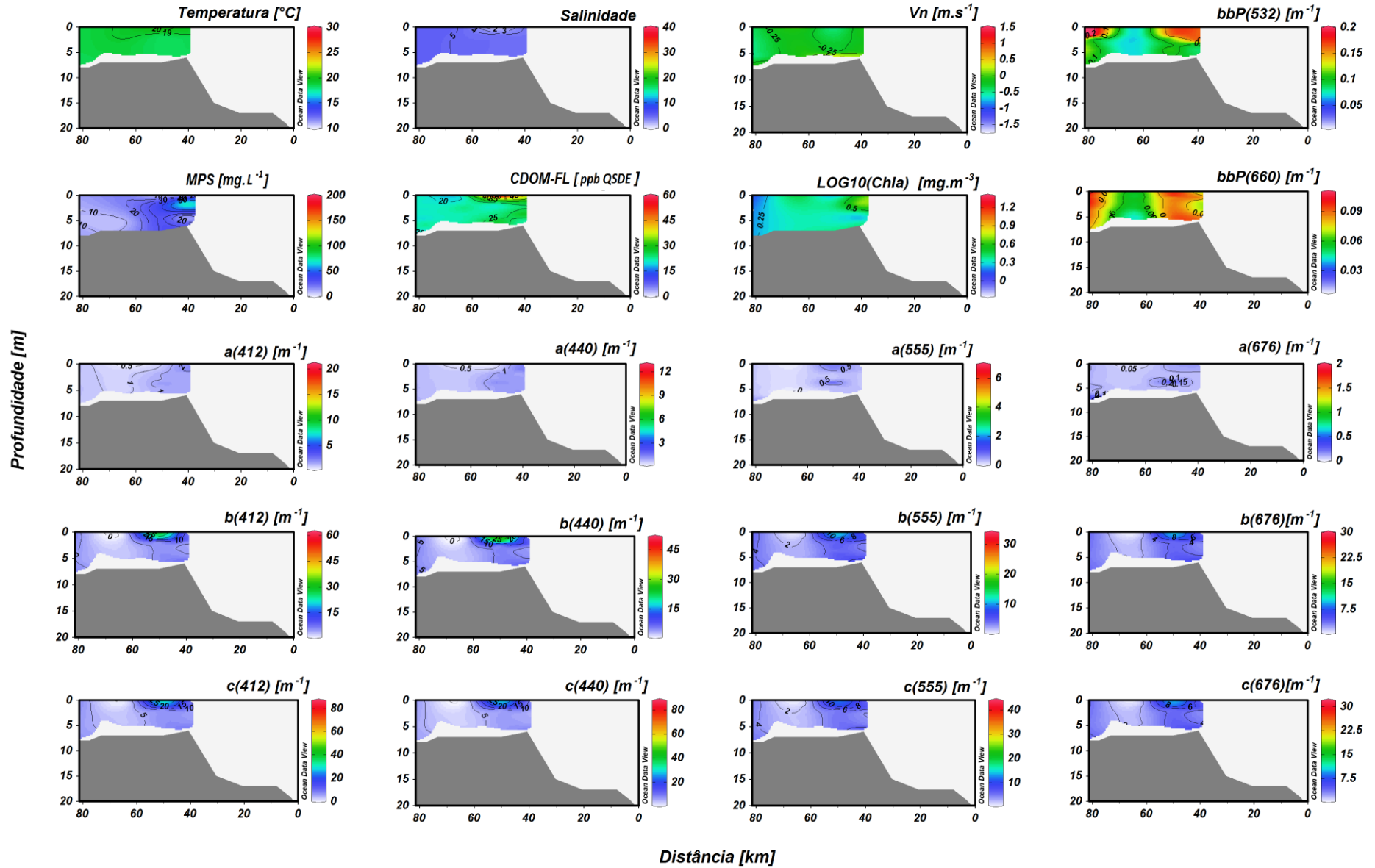
30 de agosto de 2012



31 de agosto de 2012



4 de outubro de 2012



5 de outubro de 2012

