

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

**DISTRIBUIÇÃO DE CARBONO E NITROGÊNIO
ORGÂNICOS PARTICULADOS EM DUAS ENSEADAS
DO ESTUÁRIO DA LAGOA DOS PATOS - RS**

Ana Renata Louzada Ribeiro

Dissertação apresentada à comissão de Curso de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica da Universidade Federal do Rio Grande, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Oceanografia Física, Química e Geológica.

Orientadora: Mônica Wallner-Kersanach

Co-orientador: Luis Felipe Hax Niencheski

Rio Grande, agosto de 2006.

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Mônica Wallner-Kersanach, pela valiosa orientação, confiança e amizade durante o curso de Mestrado e execução desta dissertação.

Ao professor Dr. Luis Felipe Hax Niencheski, pelo apoio e co-orientação.

Ao Laboratório de Hidroquímica e ao Programa “Uso e Apropriação dos Recursos Costeiros (RECOS)”, do Instituto do Milênio por proporcionarem as condições necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos Kleber, Márcio Silva e Carlos por todo o auxílio prestado.

A todos os amigos e colegas do Laboratório de Hidroquímica.

À direção e coordenação da Escola Castelo Branco, pela disponibilidade em adaptar os meus horários de trabalho e pela compreensão nos momentos em que estive ausente.

Aos meus pais Telmo e Miguelina, minha irmãzinha Pati e vó Antônia, pelo carinho, companheirismo e estímulo.

Em especial ao meu esposo Leandro, que sempre acolheu minhas queixas e sofrimentos, dando-me força nos momentos em que pensei em desistir.

Enfim, muito obrigado a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

RESUMO

Em estuários, o carbono e o nitrogênio orgânicos particulados (COP e NOP) estão entre os principais constituintes do material em suspensão (MS). O carbono orgânico pode provir de fontes naturais em muitas áreas costeiras, porém tem-se observado processos de eutrofização originados de intensos aportes antrópicos de COP e NOP. Pesquisas relativas à fração orgânica do MS no estuário da Lagoa dos Patos são escassas para o carbono e nitrogênio. Em função de sua importância o presente trabalho estuda este aspecto, sendo parte do grupo temático “Qualidade Ambiental e Biodiversidade”, que se enquadra no projeto “Uso e Apropriação dos Recursos Costeiros (RECOS)”, do Instituto do Milênio. O presente estudo tem como objetivo avaliar a distribuição de COP e NOP nas enseadas Saco da Mangueira (impactada) e Saco do Arraial (menos impactada), através do desenvolvimento do método de análise elementar CHNS, para avaliar o estado de contaminação orgânica das referidas enseadas e compará-lo com outros ambientes aquáticos. O presente estudo ocorreu de outubro/03 a junho/04, nas duas enseadas, com coletas bimensais da água de superfície em 4 locais de cada uma. As amostras foram filtradas, após os filtros foram secos a 60°C por 24 horas, descarboxilados com vapor de HCl concentrado e novamente secos a 60°C por 24 horas. As amostras foram analisadas para carbono e nitrogênio no equipamento Perkin Elmer CHN/S modelo 2400. Os resultados revelaram variações nas concentrações de COP e NOP na água de superfície, com maiores valores encontrados em dezembro/03 (primavera) e fevereiro/04 (verão). A enseada do Saco do Arraial mostrou características aproximadamente constantes nos níveis de COP (344 a 2354 $\mu\text{g L}^{-1}$) e NOP (130 a 836 $\mu\text{g L}^{-1}$), quando comparado com o Saco da Mangueira, sendo que as concentrações mais elevadas estão associadas a contribuições autóctones de produtores primários, destacando-se o fitoplâncton. Entretanto, a enseada do Saco da Mangueira apresentou influência provável de fatores antrópicos nos níveis de COP (193 a 2794 $\mu\text{g L}^{-1}$) e NOP (72 a 2386 $\mu\text{g L}^{-1}$) sendo mais expressivos no final da primavera e verão. Em ambas regiões, a participação média do fitoplâncton ao COP menor que 30%, associada aos baixos valores de relação C/N (4–5), confirmam a participação das bactérias juntamente com o fitoplâncton nos níveis de COP e NOP. Os valores mínimos e máximos de COP foram semelhantes entre os dois locais pesquisados, mas a concentração máxima de NOP esteve aproximadamente três vezes maior no Saco da Mangueira, sendo o parâmetro que melhor caracterizou sua eutrofização. Os elementos particulados apresentaram concentrações mínimas e máximas maiores que os valores obtidos nos demais estuários que participaram do Programa RECOS, e semelhantes aos níveis encontrados em outros ambientes aquáticos. Exceção foi encontrada para o valor máximo de NOP no Saco da Mangueira que ficou com concentrações acima dos demais estuários, devido à possibilidade do nitrogênio constituinte do MS ressuspensionado ter uma origem não apenas orgânica, mas também inorgânica. Isso se deve ao longo histórico de efeitos humanos no Saco da Mangueira, com elevados aportes de nutrientes e materiais particulados provenientes da área urbana e industrial da cidade de Rio Grande.

Palavras chaves: Carbono e nitrogênio orgânicos particulados (COP e NOP), material em suspensão (MS) e estuário.

ABSTRACT

In estuaries, the particulate organic carbon and nitrogen (POC and PON) are one of the main constituents of the material in suspension (MS). The organic carbon can come from natural sources in many coastal areas, however it has observed eutrofization processes originated of intense antropic input of POC and PON. Research about the organic fraction of the MS in the estuary of the Patos Lagoon is scarce for carbon and nitrogen. In function of its importance the present work study this subject, being part of the thematic group "Quality Ambient and Biodiversity", that belongs in the project "Use and Appropriation of Recursos Costeiros (RECOS)", of the Institute of the Milênio. The present study has as objective to evaluate the distribution of POC and PON in the Saco da Mangueira (impacted) and Saco do Arraial (less impacted), through the development of the method of elementary analysis CHNS, to evaluate the state of organic contamination of the mentioned embayments and to compare it with other aquatic environments. The present study occurred from outubro/03 to junho/04, in both embayments, with semimonthly collections of surface water in 4 places of each one. The samples were filtered, then the filters were dry at 60°C for 24 hours, exposed to a vapor of HCl and again dried at 60°C for 24 hours. The samples were analyzed for carbon and nitrogen in the equipment Perkin Elmer CHN/S model 2400. The results showed variations in the concentrations of POC and PON in the surface water, with higher values found in dezembro/03 (spring) and fevereiro/04 (summer). The Saco do Arraial showed approximately constant characteristics in the levels of POC (344 the 2354 $\mu\text{g L}^{-1}$) and PON (130 the 836 $\mu\text{g L}^{-1}$), when compared with the Saco da Mangueira, being high concentrations associated with autoctones contributions of primary producers, distinguishing the phytoplankton. However, the Saco da Mangueira presented likely influence of antropic factors in the levels of POC (193 the 2794 $\mu\text{g L}^{-1}$) and PON (72 the 2386 $\mu\text{g L}^{-1}$) being expressive at the end of the spring and summer. In both regions, the average participation of phytoplankton to the POC lesser that 30%, associated to the low values of relation C/N (4-5), confirm the participation of the bacteria with phytoplankton in the levels of POC and PON. The minimum and maximum values of POC were similar between the two study places, but the maximum concentration of PON was approximately three times bigger in the Saco da Mangueira, being the parameter that better characterized its eutrofization. These particulate elements presented minimum and maximum concentrations greater that values of other estuaries, which participated of Program RECOS, and similar to the levels found in other aquatic environments. Exception was found for the maximum value of PON in the Saco da Mangueira that had concentrations higher than other estuaries, due to the nitrogen constituent of the resuspended MS to have not only an organic origin, but also inorganic. This should be due to the long historic of human effect in the Saco da Mangueira, with high inputs of nutrients and particulate materials proceeding from urban and industrial areas of the city of Rio Grande.

Key words: Particulate organic carbon and nitrogen (POC and PON), suspended material (MS) and estuary.

SUMÁRIO

RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
SUMÁRIO.....	v
LISTA DE ABREVIATURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Carbono e nitrogênio orgânicos particulados.....	1
1.2 Programa RECOS.....	7
1.3 Desenvolvimento das técnicas de análises de COP e NOP.....	8
1.4 Analisador elementar CHNS/O.....	11
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo geral.....	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	18
3.1 Área de estudo.....	18
3.2 Procedimento em campo.....	20
3.3 Procedimento em laboratório.....	21
3.3.1 Preparação do material e das amostras.....	21
3.3.2 Análises no equipamento Perkin-Elmer CHNS/O modelo 2400.....	23
3.3.3 Limite de detecção dos métodos CHN e CHNS.....	28
3.3.4 Exatidão e precisão dos métodos CHN e CHNS.....	29
3.3.5 Relação molar do C/N.....	31
3.3.6 COP proveniente do fitoplâncton.....	31

3.3.7 Outros parâmetros ambientais.....	32
3.4 Análise estatística.....	32
4. RESULTADOS.....	33
4.1 Parâmetros meteorológicos.....	33
4.2 Parâmetros físico-químicos.....	35
4.2.1 Temperatura e salinidade da água.....	35
4.2.2 Transparência da água.....	36
4.2.3 MS.....	37
4.2.4 Turbidez.....	38
4.2.5 DBO ₅	39
4.3 Carbono e Nitrogênio orgânicos particulados.....	40
4.3.1 COP.....	40
4.3.2 NOP.....	40
4.3.3 Relação molar do C/N.....	41
4.4 Parâmetros bióticos.....	42
4.4.1 Clorofila <i>a</i>	42
4.4.2 COP proveniente do fitoplâncton.....	43
4.5 Tratamento estatístico dos dados (Correlação de Spearman - ρ).....	44
5. DISCUSSÃO.....	47
5.1 Origens e variações de COP e NOP no Saco da Mangueira e Saco do Arraial.....	47
5.2 Comparação dos níveis de COP e NOP com outros ambientes aquáticos.....	52
5.3 Relação molar do C/N.....	54
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	57
7. REFERÊNCIAS.....	59
ANEXOS.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS

%CO = porcentagem de carbono orgânico no sedimento

C/N = relação molar entre carbono e nitrogênio elementares

CHN = carbono, hidrogênio e nitrogênio

CHNS = carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre

CHNS/O = carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio

DMR = desvio médio relativo

DP = desvio padrão

EMR = erro médio relativo

LD = limite de detecção

MC = teor de COP calculado através da clorofila a proveniente do fitoplâncton ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

MCP = Porcentagem de COP proveniente do fitoplâncton;

MRC = material de referência certificado

%NO = porcentagem de nitrogênio orgânico no sedimento

ppb = concentração do elemento particulado em $\mu\text{g.L}^{-1}$

t = teste t de Student's com n-1 graus de liberdade e 99% de limite de confiança ($t = 3,143$)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Limites de detecção (LD) do carbono orgânico (CO) e nitrogênio orgânico (NO) nos sedimentos (%), e COP e NOP no material em suspensão ($\mu\text{g.L}^{-1}$), (n = 7).....	29
Tabela 2: Valores de EMR e DMR para as análises realizadas, valores médios (%) encontrados e referendados para os materiais de referência certificados (MRC), aceanilida e cisina (n = 7).....	30
Tabela 3: Coeficiente de correlação de Spearman entre os parâmetros analisados na enseada do Saco da Mangueira, incluindo as variáveis meteorológicas (pluviometria acumulada semanal [PAS], velocidade média dos ventos nas semanas que antecederam as coletas [VVMS]), físico-químicas (temperatura da água, salinidade, transparência da água [Secchi], MS, DBO ₅ , COP, NOP, relação C/N) e biótica, clorofila <i>a</i> [Cl <i>a</i>].....	45
Tabela 4: Coeficiente de correlação de Spearman entre os parâmetros analisados na enseada do Saco do Arraial, incluindo as variáveis meteorológicas (pluviometria acumulada semanal [PAS], velocidade média dos ventos nas semanas que antecederam as coletas [VVMS]), físico-químicas (temperatura da água, salinidade, transparência da água [Secchi], MS, DBO ₅ , COP, NOP, relação C/N) e biótica, clorofila <i>a</i> [Cl <i>a</i>].....	46
Tabela 5: Concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$) mínimas e máximas de COP e NOP em estuários, considerando uma área menos impactada e outra impactada, em cada uma das regiões costeiras de três estados que fizeram parte do Programa RECOS – Instituto do Milênio.....	47

Tabela 6: Comparação das concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) mínimas e máximas de COP e NOP entre diversos locais.....	54
Tabela 7: Comparação das relações molares do C/N entre diversos locais.....	56
Tabela 8: Pluviometria acumulada medida a cada hora nos dias de coletas até as 7 horas (PAD = pluviometria acumulada diária) e nas semanas que antecederam as coletas (6 dias anteriores + dia da coleta até as 7 horas), (PAS = pluviometria acumulada semanal), (n=152 para pluviometria acumulada semanal e n= 8 para pluviometria acumulada diária). (Min. = valor mínimo; Max. = valor máximo e dp = desvio-padrão).....	65
Tabela 9: Velocidade média dos ventos, medida a cada hora nas semanas que antecederam as coletas (6 dias anteriores + dia da coleta até as 7 horas), (n=152 para cada mês). (Min. = valor mínimo; Max. = valor máximo; Med = valor médio; dp = desvio-padrão e cv = coeficiente de variação).....	66
Tabela 10: Velocidade média dos ventos, medida a cada hora nos dias das coletas até as 7 horas, (n=8 para cada dia). (Min. = valor mínimo; Max. = valor máximo; Med = valor médio; dp = desvio-padrão e cv = coeficiente de variação).....	67
Tabela 11: Parâmetros físico-químicos e bióticos em cada um dos quatro locais analisados na Enseada Saco da Mangueira durante o período analisado (outubro/03 a junho/04).....	68
Tabela 12: Parâmetros físico-químicos e bióticos em cada um dos quatro locais analisados na Enseada Saco do Arraial durante o período analisado (outubro/03 a junho/04).....	69
Tabela 13: Guia para seleção do tamanho do filtro.....	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais fontes de materiais particulados na água do mar.....	3
Figura 2: Analisador elementar Perkin-Elmer CHNS/O 2400.....	12
Figura 3: Diagrama esquemático do princípio de operação do analisador elementar Perkin-Elmer CHNS/O 2400.....	13
Figura 4: Cromatograma do analisador elementar Perkin-Elmer CHNS/O 2400, modo CHN.....	14
Figura 5: Cromatograma do analisador elementar Perkin-Elmer CHNS/O 2400, modo CHNS.....	15
Figura 6: Locais amostrados nas enseadas Saco do Arraial e Saco da Mangueira (Locais 1, 2, 3 e 4).....	19
Figura 7: Seqüência de operações para dobrar as cápsulas de estanho.....	25
Figura 8: Seqüência de operações para dobrar os filtros.....	28
Figura 9: Precipitação pluviométrica (mm) acumulada nos dias de coleta (□) e nas semanas que antecedem as coletas (■) (6 dias anteriores + dia da coleta até as 7 horas).....	33
Figura 10: Velocidade média do vento ($m.s^{-1}$) registrada nos dias das coletas (□) e nas semanas que antecedem as coletas (■) (6 dias anteriores + dia de coleta até as 7 horas).....	34
Figura 11: Freqüência (%) da direção predominante dos ventos nas enseadas Saco da Mangueira e Saco do Arraial, considerando o conjunto das semanas que antecedem as coletas (6 dias antes + dia de coleta), durante o período estudado (outubro de 2003 a junho de 2004).....	39

Figura 12: Temperatura (□) e Salinidade (●) em cada um dos 4 locais de coleta (locais 1, 2, 3, 4), nas enseadas Saco da Mangueira e Saco do Arraial, durante o período investigado (outubro de 2003 a junho de 2004).....	36
Figura 13: MS (●) em transparência da água (Secchi) (□) em cada um dos 4 locais de coleta (locais 1, 2, 3, 4), nas enseadas Saco da Mangueira e Saco do Arraial, durante o período investigado.....	37
Figura 14: Turbidez da água em cada um dos 4 locais de coleta (locais 1, 2, 3, 4), nas enseadas Saco da Mangueira (●) e Saco do Arraial (□).....	38
Figura 15: DBO ₅ (mg.L ⁻¹) em cada um dos 4 locais de coleta, nas enseadas Saco da Mangueira e Saco do Arraial, durante o período investigado.....	39
Figura 16: Concentração em µg.L ⁻¹ de COP (■), NOP (□) e clorofila <i>a</i> (○) nas enseadas Saco da Mangueira e Saco do Arraial.....	41
Figura 17: Distribuição temporal das relações C/N ao longo do período investigado em ambas enseadas de estudo, tendo como referências às razões estabelecidas por Redfield, <i>et al.</i> (1963) e sendo calculadas com base nos dados de COP e NOP.....	42
Figura 18: COP de origem fitoplanctônica (MCP) durante o período de amostragens nas enseadas Saco da Mangueira e Saco do Arraial.....	43
Figura 19: Correlações entre MS e COP (n = 15, p < 0,05) e entre clorofila <i>a</i> e COP (n = 15, p < 0,05) durante todo o período analisado na enseada do Saco da Mangueira.....	49
Figura 20: Correlações entre clorofila <i>a</i> e COP (n = 15, p < 0,05) e entre clorofila <i>a</i> e MS (n = 15, p < 0,05) durante todo o período analisado no Saco do Arraial.....	50

Figura 21: Preenchimento dos tubos de combustão e redução com reagentes no modo de operação CHNS do analisador Perkin-Elmer 2400.....	71
Figura 22: Preenchimento dos tubos de combustão e redução com reagentes no modo de operação CHN do analisador Perkin-Elmer 2004.....	73

1. INTRODUÇÃO

1.1 Carbono e nitrogênio orgânicos particulados

Os oceanos e estuários do mundo inteiro são os últimos receptores de um vasto aglomerado de substâncias descarregadas deliberada ou acidentalmente via atividades humanas. O impacto imediato e mais severo destas atividades é observado em zonas costeiras, onde ocorre ao longo dos anos, um crescimento da população. Ainda, existem mudanças eminentes na interface terra-oceano, que estão associadas ao crescimento industrial, atividades portuárias, aumento da descarga de esgotos domésticos, demanda de turismo e outros usos do espaço costeiro (Kennish, 1997).

Dentre os poluentes lançados aos oceanos e estuários destacam-se os efluentes ricos em matéria orgânica que, se forem emitidos em quantidades que ultrapassam a capacidade de diluição, absorção, reciclagem e auto depuração do corpo hídrico receptor, podem causar impactos e alterações na composição química natural das águas, gerando desequilíbrios ecológicos, tais como a eutrofização (Baumgarten *et al.*, 1998). Alguns efeitos da eutrofização para a biota são o aumento da biomassa dos produtores primários planctônicos, a substituição de suas espécies e a diminuição da diversidade específica, podendo provocar alterações em toda a trama trófica de um ecossistema (Margalef *apud* Persich *et al.*, 1996).

O material particulado ou material em suspensão (MS) é uma das principais formas em que vários materiais, incluindo nutrientes, micropoluentes orgânicos e metais pesados são transferidos do ambiente hídrico continental para o marinho, passando pelos estuários, que são freqüentemente a conexão para a troca de materiais e processos biogeoquímicos (Suzumura *et al.*, 2004). Estudos relativos à fração orgânica do MS em sistemas estuarinos

tornam-se importantes e permitem melhores estimativas sobre o transporte do material terrígeno e antropogênico para ambientes marinhos (Niencheski *et al.*, 1994).

Os parâmetros físico-químicos e biológicos de águas estuarinas são espacial e temporalmente dinâmicos. Mudanças drásticas na salinidade podem ocorrer durante a mistura entre água doce e salgada, afetando a coagulação da matéria orgânica dissolvida e a adsorção e dessorção de nutrientes. Durante os processos de mistura as atividades da produção primária e secundária se elevam e materiais dissolvidos de origem terrestre, antrópica e marinha podem estar presentes. Quando existe penetração adequada de luz e fontes de nutrientes, a matéria orgânica natural do estuário pode ser produzida por atividades fotossintéticas. Em estuários com elevada turbidez, o MS que se acumula pode hospedar boa parte das atividades bacterianas (Suzumura *et al.*, 2004).

Relativamente pouco é conhecido sobre a composição e o comportamento do MS no que diz respeito à maioria das estruturas químicas, às contribuições quantitativas de materiais terrígenos e antropogênicos, e as transformações envolvidas durante a mistura entre água doce e salgada e relacionadas aos processos biológicos.

Considerando-se a contribuição do MS em ambientes marinhos, suas fontes naturais estão relacionadas com particulados primários (fitoplâncton, microorganismos e bactérias, flocos de materiais orgânicos adsorvidos, particulados inorgânicos) e particulados agregados (conchas, tecas, *pellets* fecais e microagregados), que podem decantar no sedimento e serem, em seguida, resuspensos através de advecção lateral (Karl, 1991) (Figura 1). Já em estuários, existem substâncias orgânicas de fontes naturais ou antrópicas presentes no MS, que podem ser representadas essencialmente por proteínas, carboidratos, lipídios, hidrocarbonetos, ácidos graxos, álcoois graxos, esteróides e polímeros naturais. Os elementos carbono e o nitrogênio estão entre os principais constituintes de muitos destes compostos orgânicos, sendo divididos em duas frações principais: o carbono e o nitrogênio orgânicos

dissolvidos (COD e NOD) fazem parte dos materiais em solução e de componentes coloidais que passam pela membrana de um filtro com 0,70 μ m de porosidade e o carbono e nitrogênio orgânicos particulados (COP e NOP) representam o material que fica retido na membrana do filtro. Contudo, no MS carbono e o nitrogênio podem encontrar-se, também, nas formas inorgânicas.

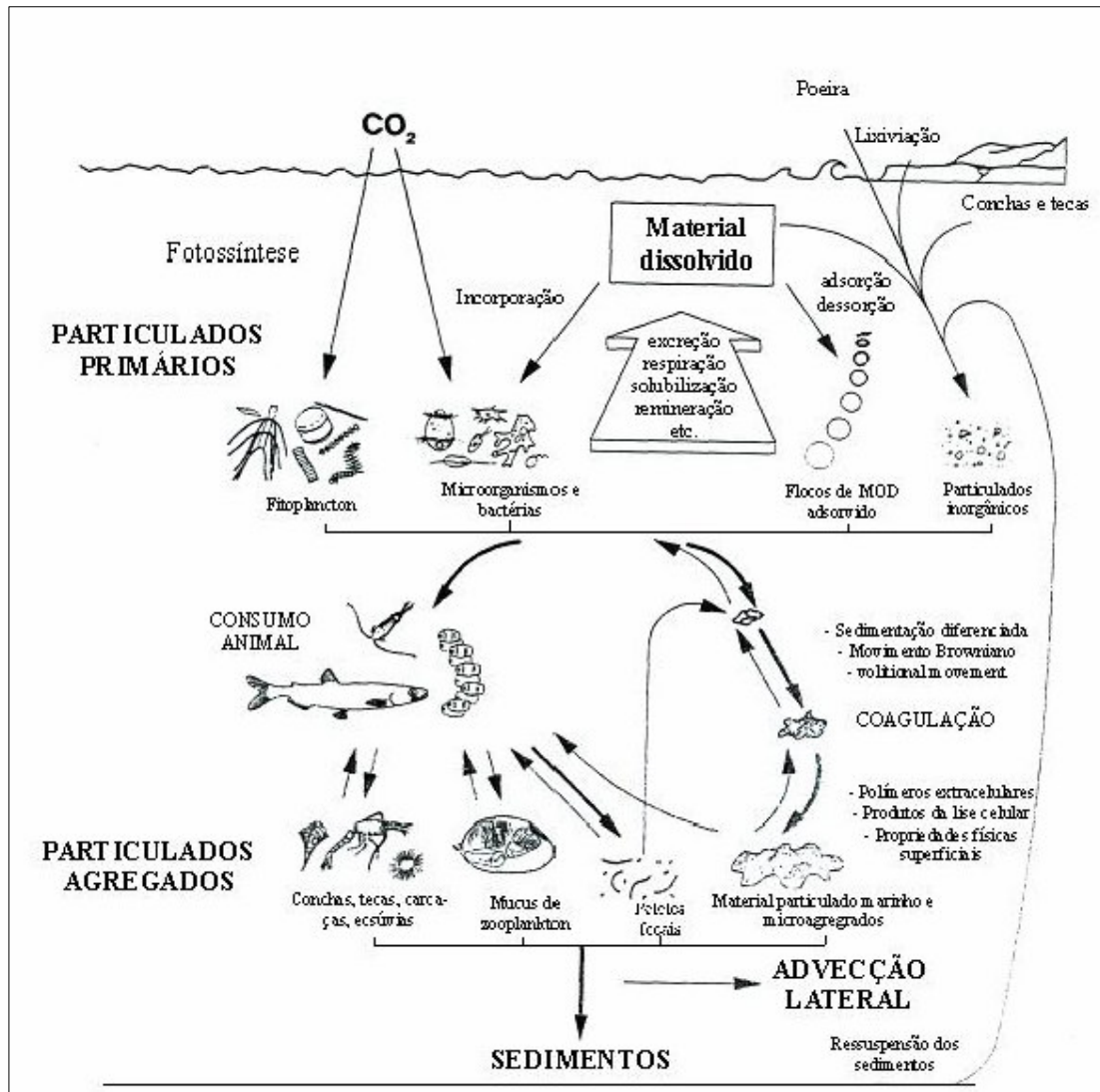


Figura 1: Principais fontes de materiais particulados na água do mar (Fonte: Karl, 1991)

O carbono inorgânico particulado (CIP), é representado basicamente por carbonatos. Sua separação do COP é relativamente fácil e pode ser realizada através da descarbonatação com vapor de ácido clorídrico concentrado (Pike & Moran, 1997).

A adsorção de nitrogênio inorgânico, na forma de amônio (NH_4^+) foi observada em considerável quantidade de partículas de argila presentes em solos e sedimentos (Müller, 1977). Em ambientes marinhos considera-se que todo o nitrogênio particulado esteja na forma orgânica (NOP), visto que, na coluna da água, a concentração de NH_4^+ é mínima e, ainda, pode ocorrer a competição dos cátions maiores com o NH_4^+ , nos sítios de adsorção das partículas de argila (Karl, 1991; Loh & Bauer, 2000). Em rios muito carregados com MS de origem continental, tais como o Rio Amazonas, geralmente estima-se o nitrogênio particulado como nitrogênio total (NT), incluindo o nitrogênio orgânico e inorgânico particulados (NOP e NIP) (Hedges *et al.*, 1986, 2000). Nos estuários, por serem ambientes dinâmicos, o entendimento desse processo torna-se mais complicado, alguns autores analisam o nitrogênio como NT (Lorrain *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2004) e outros, como NOP (Niencheski & Windom, 1994; Trefry *et al.*, 1994; Pike & Moran, 1997; Suzumura *et al.*, 2004).

Em muitas áreas costeiras, o aporte de carbono orgânico está relacionado com origens naturais (decomposição de plantas vasculares submersas, macro-algas bentônicas e biodepósitos), sendo que nestes sistemas a concentração de detritos orgânicos pode variar de 0,1 a 1 mg.L^{-1} em águas costeiras e 0,5 a 5 mg.L^{-1} em estuários, podendo alcançar nestes últimos até 125 mg.L^{-1} . Já o aporte de carbono proveniente de fontes antrópicas pode causar problemas de eutrofização e, conseqüentemente, decréscimo dos níveis de oxigênio dissolvido em estuários e águas costeiras, principalmente quando há descarga de esgotos domésticos e efluentes industriais, onde os níveis de COP juntamente com COD excedem 100 mg.L^{-1} (Kennish, 1997). Elevadas concentrações de nitrogênio total no MS podem ser associadas a problemas de eutrofização, comuns em estuários e águas costeiras marinhas que recebem

grandes concentrações de nutrientes de várias fontes. Valores aproximados entre 5 e 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de NOP podem ser encontrados em águas estuarinas (Carpenter & Capone, 1983).

Os estuários e os ambientes costeiros são caracterizados como locais de alta prioridade para as populações, comércio e indústria, estando submetidos aos aportes de efluentes urbanos e industriais oriundos de diversas fontes. A zona costeira brasileira apresenta vários estuários e caracteriza-se como uma região densamente povoada, estando sujeita a grandes modificações e conseqüentemente, deterioração ambiental (Diegues, 1999).

Ao sul da Lagoa dos Patos forma-se o estuário, que representa cerca de décima parte dessa Lagoa. Este ambiente apresenta os mesmos problemas mencionados acima e está margeado por enseadas, denominadas “sacos”. O presente estudo foi desenvolvido no Saco da Mangueira e Saco do Arraial, duas importantes enseadas situadas na região sudoeste do estuário, onde destaca-se o Saco da Mangueira por receber lançamentos de efluentes domésticos e industriais sem tratamento adequado, oficiais e clandestinos, oriundos da cidade do Rio Grande e do Distrito Industrial.

Neste estuário, o MS pode provir de diversas fontes, destacando-se os rios que desembocam na parte norte (Jacuí, Sinos, Gravataí, Caí e Taquarí) e central da Lagoa dos Patos (Camaquã), o Canal de São Gonçalo, assim como os processos de erosão e ressuspensão na parte sul. Além disso, as interações entre as feições geomorfológicas do estuário em sua parte sul, que se caracteriza por um estreito canal, e a penetração da água marinha durante fortes ventos do quadrante sul, favorecem a ressuspensão dos sedimentos depositados nesta área e o aumento das concentrações de MS (Niencheski & Windom, 1994). Como resultado, as concentrações de MS dependem fortemente das variações das condições meteorológicas, principalmente o vento (Moller *et al.*, 1991) e precipitação pluviométrica da bacia de drenagem Patos-Mirim (Niencheski & Baumgarten, 1998), sendo prováveis diversas fontes naturais e antrópicas para o COP e NOP presentes no MS deste estuário.

Nas enseadas Saco da Mangueira e Saco do Arraial as fontes naturais para o COP e NOP incluem o aporte de MS de origem continental transportado por rios; a contribuição de partículas vivas como o fitoplâncton, zooplâncton, bactérias aderidas aos detritos que ficam retidas no filtro de 0,70 µm, microalgas bentônicas e partículas mortas em suspensão, tais como peletes fecais. Além disso, deve-se lembrar que o estuário da Lagoa dos Patos é uma região rica em vegetação natural, sendo o detrito liberado pelos bancos de gramíneas, principalmente *Ruppia maritima* e macroalgas uma fonte importante desses elementos particulados. Os pântanos, compostos principalmente por *Spartina sp* e *Juncus sp*, localizados nas margens do estuário também podem contribuir para o COP detrítico (Proença, 1990).

A enseada do Saco da Mangueira está também submetida aos aportes antrópicos de COP e NOP de várias fontes, destacando-se os efluentes urbanos e/ou industriais sem tratamento adequado; ressuspensão de sedimentos locais contendo matéria orgânica detrítica; migração de água intersticial para coluna d'água enriquecida com NH_4^+ resultante dos processos de amonificação (decomposição microbiológica) da matéria orgânica na coluna sedimentar. Além disso, citam-se emissões aéreas de compostos amoniacais originados das indústrias de fertilizantes e ainda; aumento da concentração de compostos nitrogenados após períodos de chuvas, devido à possibilidade das águas das chuvas lavarem as instalações industriais empoeiradas de produtos químicos usados no processo de fabricação de fertilizantes (Baumgarten *et al.*, 2001).

Nesse estuário, estudos relativos à fração orgânica no MS são escassos para o carbono e nitrogênio (Abreu, 1992; Niencheski *et al.*, 1994, Proença *et al.*, 1994). Em função de sua importância, coube apresentar a presente dissertação, que faz parte de um dos grupos temáticos do Programa RECOS – Instituto Milênio, denominado “Qualidade Ambiental e Biodiversidade” e visa contribuir com dados locais de COP e NOP nas enseadas do Saco da Mangueira e Saco do Arraial, para avaliar o estado de contaminação das mesmas.

1.2 Programa RECOS

A Zona Costeira brasileira apresenta vários estuários, lagoas, baías, marismas e franjas de recifes de coral, que estão sobre influência de impactos antrópicos (urbanização, turismo, poluição doméstica, industrial, portuária, agrícola e a pesca desenfreada). Além disso, mesmo em regiões mais desenvolvidas ainda há um desconhecimento sobre a taxonomia das espécies presentes, suas dinâmicas populacionais, relações ecológicas e “saúde” dos ecossistemas.

Assim, nesses locais é fundamental que estudos bioecológicos e levantamentos da biodiversidade sejam integrados de forma multi e interdisciplinar com os conhecimentos gerados em outros ramos da oceanografia, destacando-se a química, para obter diagnósticos e relações de causa e efeito entre variações naturais da biodiversidade e as ações antrópicas.

Com essa finalidade, em 2003 teve início o “Programa RECOS – Uso e apropriação dos recursos costeiros – Instituto do Milênio”, criado para proporcionar pesquisas em áreas estratégicas do País com objetivo de realizar estudos padronizados visando contribuir para o levantamento taxonômico e conservação da biodiversidade, manejo e uso sustentável dos recursos naturais das áreas costeiras dos estados do Pará, Pernambuco, Espírito Santo, Paraná e Rio Grande do Sul, através de um sistema de rede entre 5 universidades: UFPA, UFPE, UFES, UFPR e FURG.

Este Programa se concentrou em torno de quatro grupos temáticos “Modelo gerencial da pesca”; “Maricultura sustentável”; “Monitoramento, modelagem, erosão e ocupação costeira”; “Qualidade e biodiversidade ambiental” que buscaram estabelecer relações da biota com características físicas e químicas do ambiente, incluindo a interferência humana como principal fator alterador das condições naturais, para assim diagnosticar os processos de alteração ambiental da qualidade da água da Zona Costeira. Para isso, em cada região costeira foram realizados estudos numa área impactada e, em outra área sem impactos diretos.

As pesquisas do grupo temático “Qualidade ambiental e biodiversidade” no RS focalizaram estudo das águas em duas enseadas, ao sul do estuário da Lagoa dos Patos, com opostos níveis de impactos ambientais.

Os resultados de COP e NOP apresentados nesta dissertação servem de subsídio para o alcance de um dos objetivos do Programa RECOS, que visa a caracterização ambiental e a comparação entre diferentes “habitats” dentro de cada região enfocada.

1.3 Desenvolvimento das técnicas de análises de COP e NOP

Durante as últimas décadas, as técnicas desenvolvidas para determinar o conteúdo de carbono e nitrogênio elementares em sistemas aquáticos vêm sendo adaptadas e melhoradas, a fim, de evitar alterações nas características originais das amostras, uma vez que muitos estudos oceanográficos requerem amostragens sazonais e estocagens até a análise. Adicionalmente, em certos ambientes, os minerais contendo carbonatos contribuem com uma significativa porção do carbono particulado. Nestas circunstâncias, para determinar o conteúdo de COP no MS e em sedimentos deve-se aplicar técnicas que removam o carbono inorgânico sem alterar a matéria orgânica.

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

O uso da técnica de determinação do carbono orgânico após a combustão de amostras foi abandonado, porque não garantia a eliminação completa das substâncias orgânicas

presentes nos materiais refratários em temperaturas inferiores a 500° C (Hirota & Szyper, 1975).

A acidificação direta de amostras resultava em perdas por dissolução do carbono orgânico durante a solubilização dos carbonatos (Froelich, 1980) e aumento do peso de amostras, pela formação de sais higroscópicos (Hedges & Stern, 1984, Van Iperen & Helder, 1985). Mediante estes inconvenientes, na literatura foram descritos alguns procedimentos para minimizar os problemas durante a acidificação de sedimentos: (i) Análise de carbono orgânico em ambos, sobrenadante e resíduo, após a descarbonatação com solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) (Froelich, 1980); (ii) Determinação seqüencial e direta do rendimento do dióxido de carbono originado do carbono inorgânico, através da acidificação direta de amostras com H_3PO_4 e análise do carbono orgânico por oxidação úmida (Weliky *et al.*, 1983); (iii) Secagem de amostras pós descarbonatação com ácido clorídrico (HCl) para evitar a interferência dos sais higroscópicos (Hedges & Stern, 1984; Van Iperen & Helder, 1985); (iv) Descarbonatação com vapor de ácido clorídrico como procedimento para remover o carbono inorgânico (Hedges & Stern, 1984); (v) Descarbonatação das amostras *in situ* com soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Verardo *et al.*, 1990; Bernasconi *et al.*, 1997) ou HCl (Cutter & Radford-Knoery, 1991; Suzumura *et al.*, 2004).

Estes procedimentos forneceram melhorias substanciais, no entanto, recentemente o uso de HCl diluído ou vapor de HCl concentrado foram padronizados para análises elementares em sedimentos (Faganeli *et al.*, Goering *et al. apud* Lorrain *et al.*, 2003). Muitas pesquisas sobre carbono elementar salientaram que a acidificação direta com HCl diluído mostrou-se insatisfatória, resultando em perdas de 5 a 45% do carbono orgânico durante a solubilização dos carbonatos (Froelich, 1980; Weliky *et al.*, 1983; Nieuwenhuize *et al.* 1994). Em contraste, alguns autores defendem que a descarbonatação com vapor de HCl concentrado

é um método que evita perdas por dissolução da matéria orgânica (Hedger & Stern, 1984; Van Bodungen *et al.*, 1991).

Até o presente, pouco tem sido discutido sobre a descarbonatação de amostras de MS retido em filtros. Recentemente, um estudo investigou a eficiência da descarbonatação com vapor de HCl, expondo filtros contendo baixos teores de carbonatos a diferentes concentrações do ácido e variados períodos de descarbonatação. Em relação as diferentes concentrações de HCl (0,12 N e 12 N), os resultados revelaram que o ácido concentrado foi mais eficiente e ainda, que não houve alteração na concentração de NOP pelo tratamento com o ácido. Quanto ao tempo ideal de exposição das amostras ao ácido, concluiu-se que 4 horas foram suficientes (Lorrain *et al.*, 2003), porém em se tratando de amostras ricas em carbonatos recomenda-se a descarbonatação por períodos de 24 ou 48 horas (Van Bodungen *et al.*, 1991; Pike & Moran, 1997).

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

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

Com o surgimento das técnicas instrumentais desenvolveram-se equipamentos que permitiam a análise simultânea de carbono e nitrogênio elementares. As primeiras determinações instrumentais de carbono e nitrogênio relatadas na literatura ocorreram por

meio do uso de equipamentos manuais, inicialmente Hewlett-Packard e Perkin-Elmer (Karl, 1991). Hoje em dia são disponíveis instrumentos totalmente automatizados (Carlo Erba, Europa, Leco, Leeman, Perkin-Elmer) que se baseiam na técnica de cromatografia gasosa, permitindo a quantificação de baixas concentrações de elementos particulados.

1.4 Analisador elementar CHNS/O

O analisador elementar Perkin-Elmer CHNS/O 2400 é um moderno equipamento dotado de analisador, impressora e ultramicrobalança Perkin-Elmer AD-6 (Figura 2). Este instrumento pode operar nas modalidades CHN, CHNS e oxigênio, proporcionando a rápida determinação de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio em compostos orgânicos constituintes vários tipos de materiais, dentre eles produtos fármacos, poliméricos, químicos e ambientais, incluindo amostras sólidas, líquidas, voláteis e viscosas.

O modo de operação mais utilizado é o CHN por permitir economia de reagentes e facilidades na otimização dos parâmetros de controle da combustão. Nesta modalidade, é possível realizar leituras de aproximadamente 700 amostras e o tempo de análise por amostra é de seis minutos. A modalidade CHNS foi especificamente projetada para proporcionar simultâneas determinações de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Neste modo de operação cada coluna de combustão realiza a análise de aproximadamente 70 amostras e o tempo previsto para a leitura de cada uma é de oito minutos. Quando as amostras possuem baixos níveis de enxofre, recomendam-se cuidados especiais na calibração do equipamento e com a leitura de brancos.

A modalidade do oxigênio foi otimizada para realizar determinações automáticas deste elemento em compostos orgânicos isentos de fosfatos, fluoretos, silicões e cátions de metais

que atuam como interferentes nas análises. O tempo de análise previsto para leitura de cada amostra é de quatro minutos.



Figura 2: Analisador elementar Perkin-Elmer CHNS/O 2400

O princípio de funcionamento do analisador elementar, para todos os modos de operação, compreende quatro zonas principais: combustão, homogeneização dos gases, separação e detecção (Figura 3).

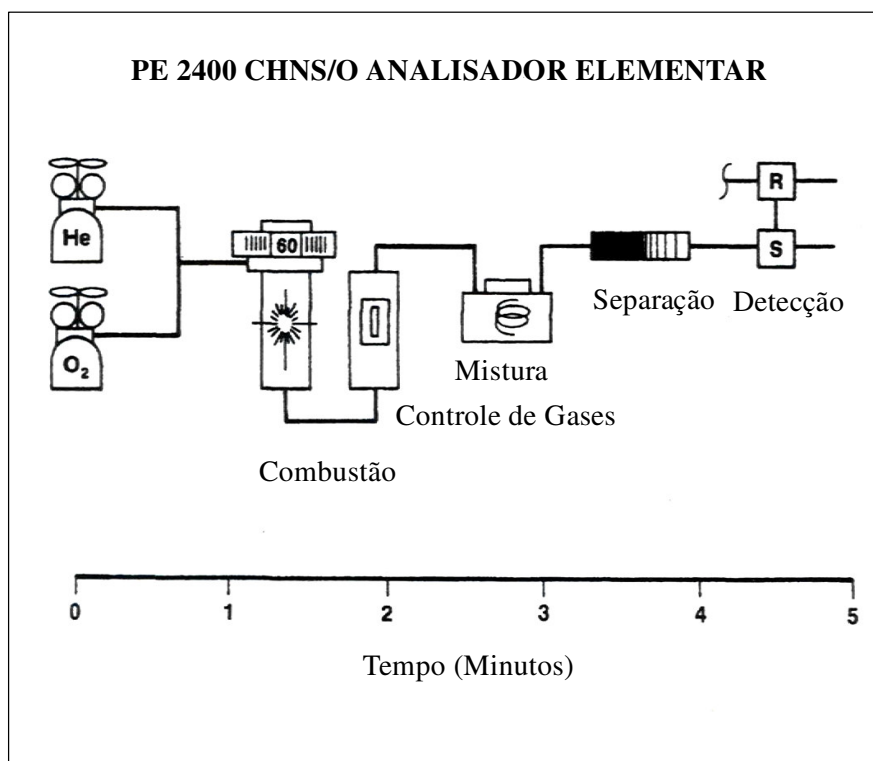


Figura 3: Diagrama esquemático do princípio de operação do analisador elementar Perkin-Elmer CHNS/O 2400

A combustão é a etapa mais crítica ao sucesso do processo e afeta a exatidão e a precisão do resultado final. Nos modos CHN e CHNS, os filtros contendo o material em suspensão são encapsulados em discos de estanho ou alumínio e inseridos automática ou manualmente em um auto-amostrador integrado contendo 60 posições. Em presença de excesso de oxigênio e reagentes de combustão, as amostras sofrem combustão completa sendo reduzidas, respectivamente, aos gases elementares CO_2 , H_2O e N_2 , a 925°C no modo CHN ou CO_2 , H_2O , N_2 e SO_2 , a 975°C no modo CHNS.

No método de determinação do oxigênio, ocorre pirólise de amostras a 1000°C numa atmosfera de hélio/hidrogênio (95%; 5%). Os produtos contendo oxigênio, provenientes da reação são convertidos em monóxido de carbono na presença de um reagente de carbono platinizado e os interferentes são removidos.

Os gases produzidos em ambos modos de operação, CHN ou CHNS, passam para a zona de homogeneização, onde são rapidamente misturados e mantidos em condições controladas de pressão, temperatura e volume. Em seguida, na zona de separação, a câmara de mistura é despressurizada e estes são separados segundo a técnica de cromatografia frontal.

Por último, um detector de condutividade térmica quantifica os gases produzidos em condições estáveis por retenção seletiva de forma que cada sinal vai sendo gradualmente medido por um pico de sinal (Figuras 4 e 5).

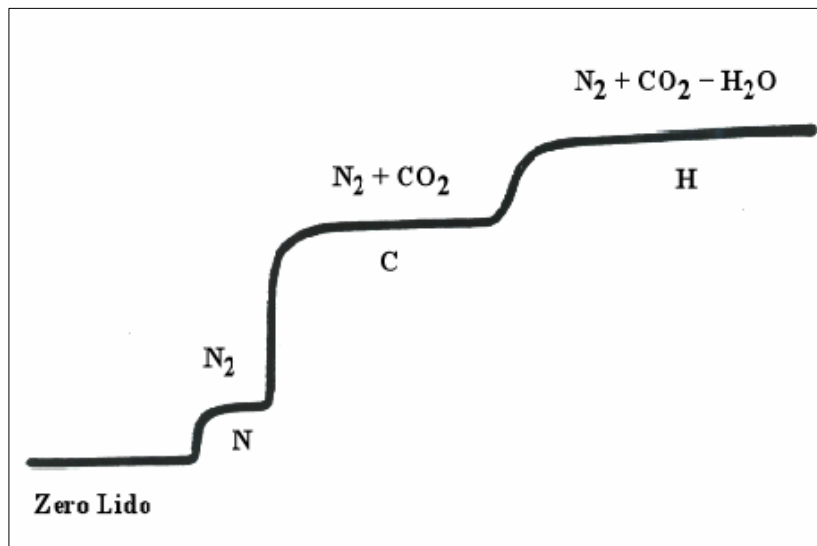


Figura 4: Cromatograma do analisador elemental Perkin-Elmer CHNS/O 2400, modo CHN

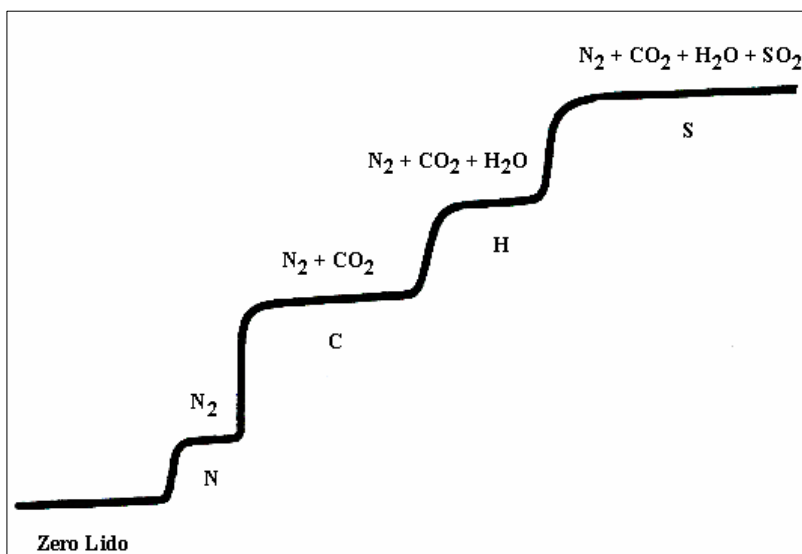


Figura 5: Cromatograma do analisador elementar Perkin-Elmer CHNS/O 2400, modo CHNS

A operação dos gases, nos modos CHN e CHNS inclui oxigênio para a combustão das amostras e um gás carreador, que pode ser hélio ou argônio. Na modalidade do oxigênio utiliza-se hélio quando se trabalha com cápsulas de prata ou uma mistura de hélio/hidrogênio para cápsulas de estanho.

O analisador elementar calcula automaticamente os resultados e expressa-os de várias formas, dependendo da matriz analisada. Em se tratando de amostras de filtros contendo MS, deve-se informar ao equipamento, individualmente para cada, amostras o volume de água filtrado. Quando trabalha-se com amostras de água, insere-se ao aparelho o volume analisado, em μL . Para MS e água os resultados poderão ser emitidos em ppm (mg.L^{-1}) ou ppb ($\mu\text{g.L}^{-1}$). Em casos de materiais sólidos ou viscosos informa-se o peso de cada amostra ao instrumento e este expressa os resultados na forma de uma relação molar entre carbono/nitrogênio (C/N) ou em peso percentual de cada elemento. A exatidão durante a pesagem é fundamental para o sucesso da análise.

A aquisição do analisador elementar Perkin-Elmer CHNS/O 2400 pelo Laboratório de Hidroquímica da FURG viabilizou a quantificação dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio em alguns tipos de matrizes ambientais, incluindo sedimentos, MS, organismos, dentre outros. Até então, nesta instituição somente era possível determinar o carbono elementar, utilizando métodos volumétricos ou gravimétricos, que apresentavam vários inconvenientes e limitações, principalmente quando se trabalhava com amostras contendo baixas concentrações de elementos particulados.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Identificar espaço-temporalmente as origens e variações de COP e NOP em duas regiões do estuário da Lagoa dos Patos com características distintas em termos de aporte antropogênico, através do desenvolvimento do método de análise elementar CHNS.

2.2 Objetivos específicos

- Implantar e adaptar o método CHN/S para análise elementar de carbono e nitrogênio em amostras de sedimentos e material em suspensão no Laboratório de Hidroquímica da FURG para atender futuros estudos relativos à análise elementar;
- Avaliar o estado de contaminação orgânica de duas enseadas no estuário da Lagoa dos Patos e compará-lo com outros estuários, incluindo os do Programa RECOS;
- Contribuir com dados locais de COP e NOP para atingir um dos objetivos do Programa RECOS, identificando as principais fontes de contaminação orgânica das enseadas do Saco da Mangueira e Saco do Arraial.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Área de estudo

No estuário da Lagoa dos Patos, as diversas enseadas denominadas “sacos”, ocupam aproximadamente 28% da área total, diferenciando-se das regiões abertas pela pequena profundidade, condições mais protegidas e menor dinâmica hidrológica (Bonilha, 1996). O presente estudo foi realizado no Saco da Mangueira e Saco do Arraial, duas enseadas localizadas na região sudoeste do estuário, próximos a cidade do Rio Grande (Figura 6).

O Saco da Mangueira é uma enseada semifechada, localizada ao sul da cidade do Rio Grande (cerca de 180.000 habitantes), possui 27 Km² de área, profundidade média de aproximadamente 1 metro. Junto às suas margens, num lado encontra-se a área metropolitana, uma indústria petroquímica e duas indústrias de processamento de pescado, que emitem efluentes contaminados com matéria orgânica e altas concentrações de nutrientes (Baumgarten *et al.*, 2005). Na margem oposta à cidade, existem duas indústrias de fertilizantes e duas de farelo de soja e extração de óleos vegetais, que fazem parte do Distrito Industrial. Até meados de 2004 foram totalizados 27 pontos de lançamentos de efluentes domésticos, industriais e pluviais nesta enseada (Cabreira *et al.*, 2004). Atualmente, existe uma estação de tratamento de esgoto na cidade do Rio Grande, mas esta é responsável pelo tratamento de apenas, cerca de 30 % do efluente urbano. Assim, os elevados níveis de eutrofização no Saco da Mangueira podem ser atribuídos ao lançamento de efluentes domésticos e industriais com tratamento ineficiente.

Na direção oeste de Rio Grande encontra-se o Saco do Arraial, situado numa área caracterizada pela atividade agrícola familiar e pesqueira. Possui profundidade média em

torno de 1,5 m e foi escolhido para o presente estudo em função dos reduzidos aportes antrópicos.

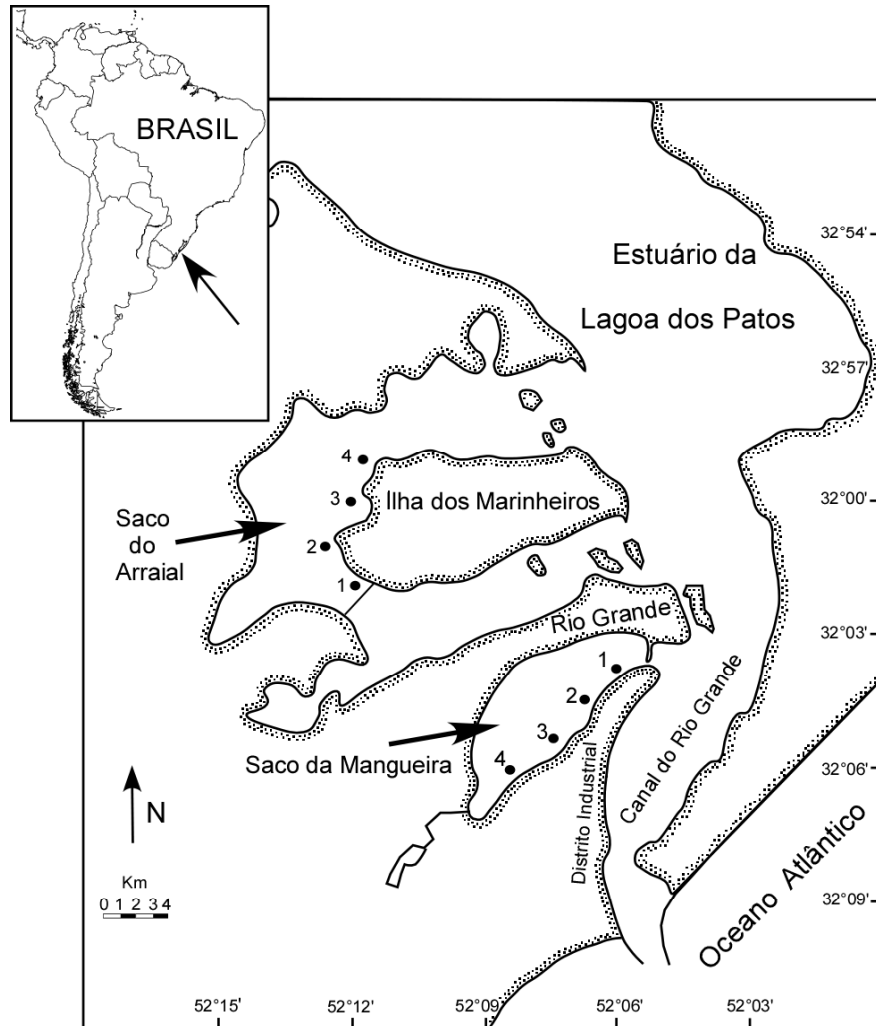


Figura 6: Locais amostrados nas enseadas do Saco do Arraial e Saco da Mangueira (Locais 1, 2, 3 e 4)

As condições climáticas da região de estudo estão sob o controle do centro de alta pressão do anticiclone do Atlântico Sul, predominando ventos provenientes de NE e SW. Ventos do quadrante NE (velocidade média de 5 m.s^{-1}) ocorrem durante 22% do ano, favorecendo a vazante. Os ventos do quadrante sul, inversores de fluxo, principalmente os ventos SW (velocidade média de 8 m.s^{-1}) que ocorrem durante 12% do ano, tendem ser mais

freqüentes durante a passagem de frentes frias, geralmente no outono e inverno. A precipitação pluviométrica anual relaciona-se com a passagem de frentes frias, sendo geralmente maior nos períodos de inverno e primavera. Em função do regime de chuvas, a descarga de água doce apresenta variações sazonais e altos fluxos correspondem ao período de inverno e primavera. A temperatura e salinidade, de maneira geral, encontram-se com valores mais elevados durante o verão, estando relacionadas com os ciclos sazonais de temperatura do ar, padrões de vento e precipitação pluviométrica na região (Mata & Möller, 1993; Garcia, 1998; Klein, 1998).

3.2 Procedimento em campo

O estudo ocorreu durante um período de nove meses, com coletas bimensais na coluna d'água entre outubro/03 e junho/04 nos 4 pontos de cada enseada, Saco do Arraial e Saco da Mangueira, totalizando 5 amostragens em cada ponto, nas seguintes datas: 06-07/10/2003 (primavera); 02-03/12/2003 (primavera); 10-11/02/2004 (verão); 06-07/04/2004 (outono) e 01-03/06/2004 (inverno).

As coletas de amostras de água de superfície foram realizadas com ajuda de um barco, usando garrafas coletoras Niskin. No Saco da Mangueira as coletas ocorreram na margem oposta à cidade, próximo ao Distrito Industrial. As amostragens no local 1 foram próximo ao antigo emissário do efluente urbano da cidade do Rio Grande (enseada da Coroa do Boi), o local 2 situou-se numa região perto das indústrias de fertilizantes, as coletas no local 3 foram nas proximidades da indústria de processamento de grãos e óleos vegetais e o local 4 posicionou-se numa região mais afastada de fontes diretas de poluentes, ao fundo do Saco da Mangueira. No Saco do Arraial, os locais amostrados situaram-se na área oeste da Ilha dos Marinheiros (Figura 6).

As amostras de água foram acondicionadas sob refrigeração em caixas de isopor até a chegada no laboratório, onde foram imediatamente filtradas.

3.3 Procedimento em laboratório

3.3.1 Preparação do material e das amostras

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

Lavagem da vidraria e material de coleta

A análise de COP e NOP exige um cuidado especial com vidrarias e materiais para evitar o contato com o ar, poeira e qualquer fonte de contaminação orgânica. Os materiais e vidrarias utilizados nas análises dos elementos particulados foram lavados abundantemente com água destilada. Em seguida, foram imersos numa solução de HCl de concentração 20% v/v num recipiente de vidro durante cinco dias. Após este período, os materiais foram enxaguados com água Milli-Q e colocados de molho nesta água por três dias, quando novamente foram retirados, enxaguados por três vezes, secos numa capela de fluxo laminar e armazenados em local protegido da poeira. O sistema de filtração foi lavado com solução de ácido clorídrico 0,1 M e enxaguado por três vezes com água Milli-Q.

Preparo dos filtros Vazios

Os filtros de microfibras (Whatman tipo GF/F, 0,70 µm de poro; 25 mm de diâmetro) foram lavados com água Milli-Q, sendo manuseados com uma pinça fina de pontas arredondadas. Na seqüência foram transferidos individualmente para cadinhos de porcelana onde foram secos em estufa a 60 °C por 30 minutos, calcinados em forno de mufla à aproximadamente 475 °C, por 1 hora e 30 minutos e resfriados em dessecador por duas horas. Por último foram acondicionados em embalagens originais.

Filtração das amostras de água para análise do MS

Neste estudo utilizou-se o filtro de 25 mm de diâmetro e filtrou-se um volume de 120 mL de amostras de água estuarina pelo fato desta apresentar elevada concentração de materiais particulados (Anexo 2). Inicialmente, o sistema de filtração foi lavado com água Milli-Q, sendo preparado para operar com vácuo menor que 10 i. de Hg (= pol. Hg), a fim de evitar a ruptura dos filtros. Homogenizou-se as amostras e transferiram-se apenas 50 mL de cada amostra, a cada tempo, para o copo de filtração, até completar um volume de 120 mL, quando obteve-se completa saturação do filtro. Após, deixou-se o vácuo ligado por 30 segundos para secagem dos filtros com ar, visto que a lavagem com água Milli Q não é recomendada, devido ao fato de provocar perdas de COP e NOP (Karl, 1991). Os filtros foram colocados individualmente em papel alumínio, dobrados em duas partes com auxílio de uma pinça, sendo fechados em formato de meia lua e então, congelados a – 20 °C. Para cada lote de amostras filtradas, foram preparados dois filtros brancos, filtrando-se 120 mL de água Milli-Q.

Preparo de amostras de sedimentos

Para a realização dos controles analíticos e instrumentais do método CHNS, utilizou-se uma amostra de material de referência certificado para sedimentos marinhos e estuarinos (MESS-1), proveniente do National Research Council of Canada. Prepararam-se 7 réplicas dessa amostra, transferindo-se 1 grama de cada réplica para placas de Petry, sendo secas em estufa a 60 °C por 24 horas e transferidas para um dessecador.

Descarbonatação das amostras de sedimentos e MS

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

Dentro de uma capela, foram adicionados 250 mL de HCl concentrado a um recipiente de vidro que foi colocado no interior de um dessecador. Sobre o recipiente colocou-se a placa de porcelana, dispondo as amostras em sua superfície e em seguida fechou-se o dessecador. As amostras permaneceram em contato com o vapor do ácido por 24 horas, no escuro. Em seguida foram secas em estufa a 60 °C por mais 24 horas e resfriada em outro dessecador até a análise, por duas horas.

3.3.2 Análises no equipamento Perkin-Elmer CHNS/O modelo 2400

As amostras foram analisadas no modo de operação CHNS, cujo detalhamento do preparo das colunas e do condicionamento do equipamento encontram-se em anexo. No caso

do equipamento funcionar no modo CHN, o preparo das colunas é distinto e encontra-se também descrito em anexo (Anexo 3).

Calibração do equipamento

Antes de cada análise diária, executaram-se as seqüências de operações para ligar e monitorar os sensores, purgar gases e procedimentos de estabilização da temperatura. É importante observar que a pressão dos gases deve estar exatamente regulada, de acordo com os valores fornecidos pelo fabricante.

Após a estabilização da temperatura por 2 horas é seguido um protocolo de calibração do aparelho. Se a coluna de combustão for nova, os reagentes devem ser condicionados, cujo protocolo encontra-se em anexo e se a coluna já se encontra em rotina de análises, existe um protocolo mais simplificado, cuja descrição também está em anexo (Anexo 4). Ambos protocolos de calibração requerem o uso dos materiais de referência certificados, cistina (modo CHNS) e acetanilida (modo CHN), cujos resultados são expressos em sinais e que devem possuir uma reprodutibilidade, conforme oferecido pelo manual do equipamento.

Análise dos materiais de referência certificados

Para os controles analítico e instrumental, utilizaram-se os materiais de referência certificados MESS-1 (sedimento), acetanilida e cistina. Realizou-se a calibração da micro-balança inserida no equipamento, toda vez que o mesmo foi ligado, para depois efetuar as pesagens. As pesagens dos materiais de referência cistina, condicionador ácido sulfâmico (1,5 – 2,0 mg) e sedimentos MESS-1 foram realizadas em cápsulas de estanho. Pesou-se entre 2,5 e 3,0 mg de sedimentos e, para eliminar a interferência de metais, acrescentou-se de 8 a 10 mg

de pentóxido de vanádio (V_2O_5). Após, as cápsulas contendo amostras foram dispostas sobre a superfície de uma placa de Petri e fechadas conforme a Figura 7.

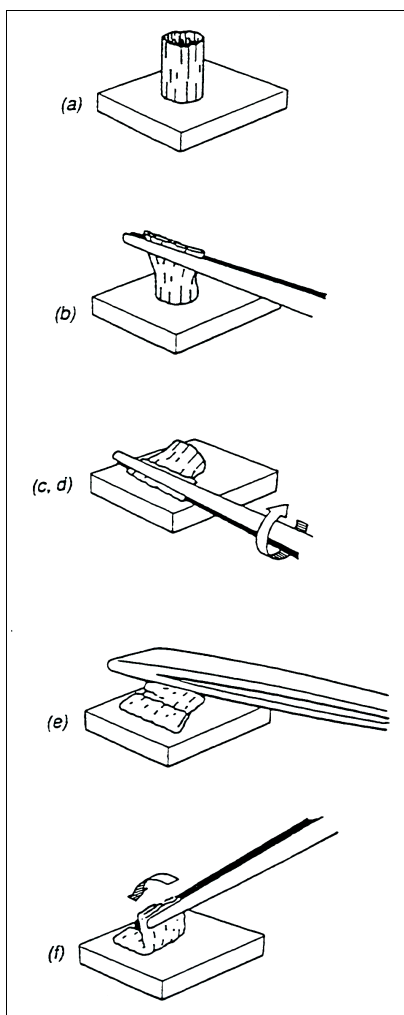


Figura 7: Seqüência de operações para dobrar as cápsulas de estanho

Os resultados dos elementos carbono e nitrogênio no padrão cistina lido como amostra, foram calculados diretamente pelo equipamento, em termos de peso percentual (E KF):

$$E\ KF = \frac{[(ER - ZR) - EB] \cdot 100}{[SW \cdot K\text{-fator}]}$$

Onde:

ER: Elemento lido;

ZR: Zero lido;

EB: Branco do elemento;

SW: Peso da amostra (μg);

K-fator: Concentração teórica do elemento, em porcentagem, na cistina.

Nas amostras do material de referência certificado de sedimentos (MESS-1), os resultados para o carbono foram expressos em peso percentual de carbono orgânico particulado (%COP). Os resultados de nitrogênio referem-se à porcentagem de nitrogênio orgânico no sedimento (%NOP), que é a fração predominante, embora em certos sedimentos possa ocorrer adsorção de nitrogênio na forma de amônio (NH_4^+) em partículas de argila (Müller, 1977). No entanto, para este sedimento em particular não foi observada diferença nos resultados descarbonatando ou não descarbonatando as amostras.

O cálculo realizado pelo equipamento para o sedimento e para amostras sólidas em geral é o seguinte:

$$\%E = \frac{[(ER - ZR) - EB] \cdot 100}{[SW \cdot E\ KF]}$$

Onde:

%E: Peso percentual do elemento

ER: Elemento lido;

ZR: Zero lido;

EB: Branco do elemento;

SW: Peso da amostra (μg);

E KF: Elemento no K-fator.

Análise de amostras de filtros (MS)

Na análise do MS não se realizou pesagem dos filtros, para evitar a contaminação, seguindo-se o método recomendado por Culmo *et al.* (1988). O equipamento CHNS/O expressa os resultados em termos de concentração em ppm (mg.L^{-1}) ou ppb ($\mu\text{g.L}^{-1}$), sendo apenas necessário informar ao analisador os volumes de água filtrada. Cada um dos filtros secos contendo amostras de MS foi dobrado dentro de discos de estanho (Figura 8), com auxílio de uma pinça, de acordo com as etapas abaixo:

- (a) Dobrou-se o filtro ao meio, transferindo-o para o centro de um disco de estanho;
- (b) Dobrou-se o disco de estanho ao meio (o filtro foi dobrado ao meio);
- (c) Enrolou-se o disco com o filtro no seu interior;
- (d) Dobrou-se o disco na forma de um cilindro.

Os resultados de carbono e nitrogênio orgânicos, no MS, foram calculados em termos de concentração (ppb) e expressos em $\mu\text{g.L}^{-1}$ de elementos particulados.

$$ppb = \frac{\mu\text{g do elemento}}{\text{Volume da amostra filtrada (litros)}}$$

Volume da amostra filtrada (litros)

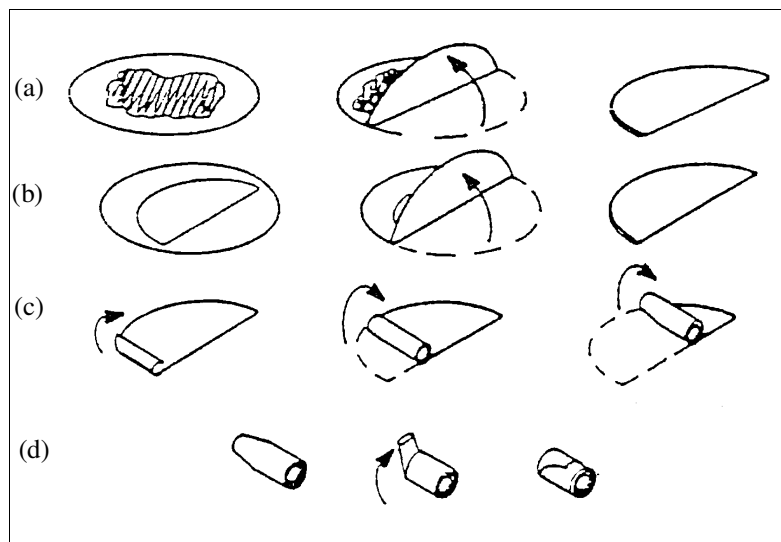


Figura 8: Seqüência de operações para dobrar os filtros

3.3.3 Limite de detecção dos métodos CHN e CHNS

A determinação do limite de detecção para amostras de sedimentos e MS foi realizada através das leituras de 7 réplicas do material de referência (MESS 1) e 7 réplicas de leituras de filtros brancos, que foram preparados filtrando 120 mL de água Milli-Q. Na seqüência, foi determinado o desvio padrão (DP) para os resultados das réplicas do material de referência MESS 1 e filtros brancos, sendo calculado segundo Zimmermann *et al.*, (1997), como indica a equação abaixo:

$$LD = (t).(DP)$$

Onde:

LD: Limite de detecção;

t: teste t de Student's com n-1 graus de liberdade e 98 % de limite de confiança (t = 3,143);

DP: Desvio padrão.

O limite de detecção (LD), encontrado para as amostras de sedimentos e MS, está ilustrado na Tabela 1. Os valores encontrados demonstraram uma boa sensibilidade da técnica para as condições de trabalho.

Tabela 1: Limites de detecção (LD) do carbono orgânico (CO) e nitrogênio orgânico (NO) nos sedimentos (%), e COP e NOP no material em suspensão ($\mu\text{g.L}^{-1}$), (n = 7).

	Sedimento (MESS 1)		Material em suspensão	
	CO	NO	COP	NOP
LD	0,27	0,07	9,68	9,89

3.3.4 Exatidão e precisão dos métodos CHN e CHNS

O manual do equipamento Perkin-Elmer CHNS/O modelo 2400 prevê uma exatidão de $\pm 0,3 \%$ e precisão de $\pm 0,2 \%$ para cada elemento analisado nos modos de operação CHN e CHNS, quando se usa o hélio como gás carreador. Embora se tenham os valores fornecidos pelo manual, realizaram-se os cálculos da porcentagem de recuperação do carbono no material de referência (MESS 1) e os controles analíticos e instrumentais, pelo uso dos padrões fornecidos pela Perkin-Elmer instrumentos, acetanilida e cistina respectivamente, para análises nos modos de operação CHN e CHNS. A exatidão foi determinada através do cálculo do erro médio relativo (EMR) e a precisão por meio do cálculo do desvio médio relativo (DMR), utilizando os referidos padrões (Tabela 2).

Tabela 2: Valores de EMR e DMR para as análises realizadas, valores médios (%) encontrados e referendados para os materiais de referência certificados (MRC), acetanilida e cistina.

	CHN		CHNS	
	Acetanilida (n =7)		Cistina (n =7)	
	% C	% N	% C	% N
EMR	0,86	0,77	0,23	1,37
DMR	0,31	0,32	0,57	2,06
Média (%)	71,70	10,44	30,06	11,82
Valor do MRC	71,09	10,36	29,99	11,66
Fator de Recuperação (MRC)	101%	101%	100,2%	101%

No modo de operação CHNS, os valores médios dos fatores de recuperação da cistina para cada elemento ficaram próximos a 100 %, entretanto quando se realizou a análise das amostras referente ao mês de dezembro de 2003, o fator de recuperação da cistina para o nitrogênio atingiu 110%, tendo provavelmente influenciado nos valores elevados de NOP neste período.

Quando se comparou a exatidão e precisão de cada modo de operação, no modo CHNS observou-se que os resultados de carbono e nitrogênio elementar demonstram maior exatidão do que precisão, enquanto que no modo CHN os resultados de carbono e nitrogênio elementar foram mais precisos do que exatos. Apesar das diferenças, todos os resultados obtidos demonstraram ótima recuperação dos materiais de referência, acetanilida e cistina.

Os valores das porcentagens de recuperação do carbono no material de referência (MESS 1) variaram de 89 a 91 % durante as análises das amostras.

3.3.5 Relação molar do C/N

A relação molar entre carbono e nitrogênio (C/N) no MS foi calculada de acordo com a seguinte equação (Culmo *et al.*, 1988):

$$C/N = \frac{\frac{\mu\text{g/L } C}{\text{massa atômica } C}}{\frac{\mu\text{g/L } N}{\text{massa atômica } N}}$$

3.3.6 COP proveniente do fitoplâncton

A contribuição do fitoplâncton ao COP foi obtida através do produto entre clorofila *a* e um fator de conversão apropriado (Proença et al, 1994), em função de não existirem dados em quantidade suficiente para criar uma equação de primeiro grau específica para este trabalho.

$$MC = (\text{Clor } a) \cdot 48$$

Onde:

Clor a: Concentração de clorofila *a* ($\mu\text{g.L}^{-1}$);

MC: teor de COP calculado através da clorofila *a* ($\mu\text{g.L}^{-1}$) proveniente do fitoplâncton.

A porcentagem de COP de origem fitoplanctônica foi calculada de acordo com (Proença *et al.*, 1994), como mostra a equação:

$$MCP = MC.100.COP^{-1}$$

Onde:

MCP: Porcentagem de COP proveniente do fitoplâncton;

3.3.7 Outros parâmetros ambientais analisados

Os dados físico-químicos e bióticos utilizados neste trabalho fazem parte do Programa RECOS sendo obtidos em estudos simultâneos às análises das amostras de COP e NOP no MS. Os parâmetros temperatura da água, salinidade, transparência da água (disco de Secchi), turbidez, MS e demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) foram obtidos em Baumgarten *et al.* (2005). Os dados de pluviometria (mm), velocidade do vento (m.s⁻¹) e direção predominante do vento foram fornecidos pela Praticagem do Porto de Rio Grande (DHN). Os dados de pluviometria foram apresentados como acumulados diários (até as 7 horas do dia de cada coleta) e acumulados semanais (6 dias anteriores + dia da coleta, até as 7 horas), a velocidade do vento foi apresentada como médias diárias (até as 7 horas do dia da coleta) e médias semanais (6 dias anteriores + dia da coleta até as 7 horas). Os dados da biomassa fitoplanctônica (concentração de clorofila *a*) foram fornecidos pelo laboratório de Ecologia do Fitoplancton e Microorganismos Marinhos, da FURG.

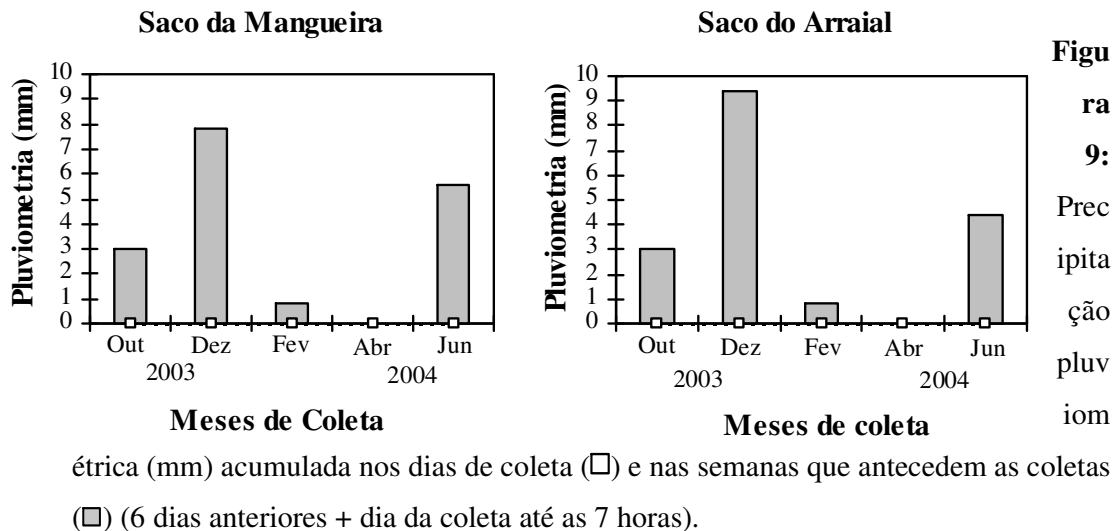
3.4 Análise estatística

Foi aplicada uma análise estatística não paramétrica para verificar a existência de correlação (coeficiente de correlação de Spearman = ρ ; com nível de significância $p < 0,05$) entre os parâmetros meteorológicos, físico-químicos e biológicos, sendo empregado o programa STATISTICA® for Windows, v 5.0, Stat Soft. A opção pela aplicação de uma análise não paramétrica foi tomada tendo em vista o fato da inexistência de alguns dados e pelo não cumprimento de pré-requisitos para análises paramétricas.

4. RESULTADOS

4.1 Parâmetros meteorológicos

Durante o período investigado nas enseadas do Saco da Mangueira e Saco do Arraial (outubro de 2003 a junho de 2004), a precipitação pluviométrica acumulada nos seis dias que antecederam as coletas, inclusive no dia da coleta, variou de nula ou inferior a 1 mm a 9,4 mm, sendo as precipitações pluviométricas acumuladas mínimas, registradas nos meses de fevereiro e abril de 2004, e a máxima observada em dezembro de 2003. Nos dias de coletas a precipitação pluviométrica acumulada foi nula em ambas enseadas (Figura 9 e Tabela 8, Anexo 1).



As médias das velocidades do vento nas semanas que antecederam as coletas revelam pequenas oscilações, quando se compara a enseada do Saco da Mangueira com o Saco do Arraial (Figura 10). Tomando por base essas médias semanais, a mínima registrada no período de coleta no Saco da Mangueira foi $4,25 \text{ m.s}^{-1}$ (junho/04) e a máxima $8,75 \text{ m.s}^{-1}$

(fevereiro/04). No Saco do Arraial as velocidades médias variaram de 5,50 m.s⁻¹ (junho/04) a 8,31 m.s⁻¹ (abril/04), (Tabela 9, Anexo 1).

Nos dias de coletas, a velocidade média do vento variou, no Saco da Mangueira, de 2,80 m.s⁻¹ (dezembro/03) a 9,07 m.s⁻¹ (outubro/03) e no Saco do Arraial, de 2,23 m.s⁻¹ a 8,68 m.s⁻¹ (fevereiro/04), (Tabela 10, Anexo 1).

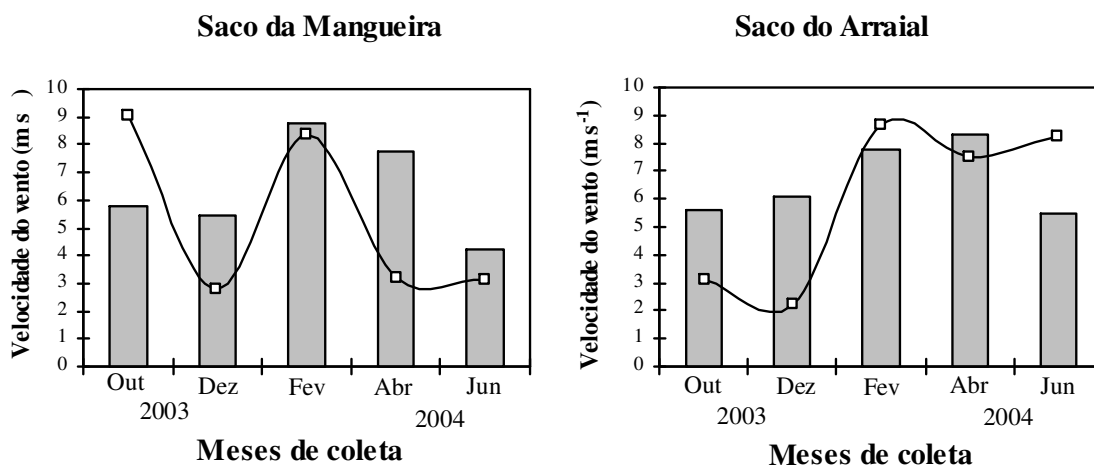


Figura 10: Velocidade média do vento (m.s⁻¹) registrada nos dias das coletas (□) e nas semanas que antecedem as coletas (■) (6 dias anteriores + dia da coleta até as 7 horas)

Em relação à direção do vento, nota-se que, durante o período de estudo, os ventos de NE assumem a predominância, seguidos dos ventos E, em ambas enseadas (Figura 11). Considerando as semanas que antecedem as coletas, predominam os ventos dos quadrantes norte e leste nos meses de primavera (outubro e dezembro/03), verão (fevereiro/04) e outono (abril/04) e os ventos dos quadrantes sul e oeste no mês de inverno (Junho de 2004), em ambas enseadas (Anexo 5).

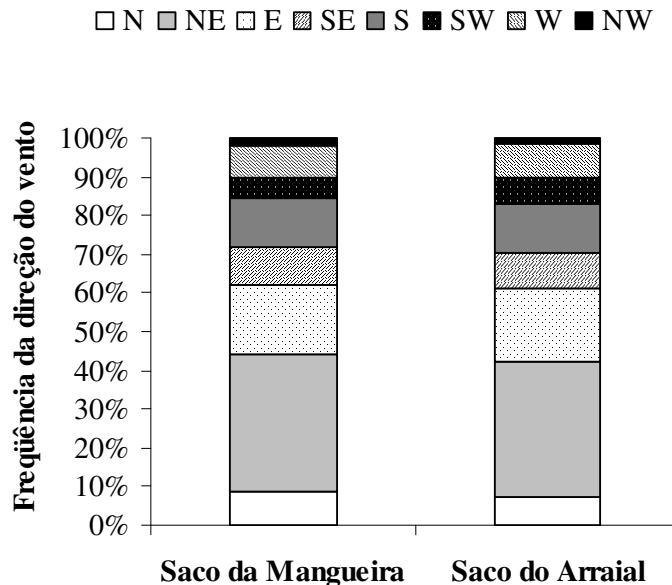


Figura 11: Frequência (%) da direção predominante dos ventos nas enseadas Saco da Mangueira e Saco do Arraial, considerando o conjunto das semanas que antecedem as coletas (6 dias antes + dia de coleta até as 7 horas), durante o período estudado (outubro de 2003 a junho de 2004)

4.2 Parâmetros físico-químicos

4.2.1 Temperatura e salinidade da água

A temperatura da água observada durante os dias de coletas, em cada um dos 4 locais, variou no Saco da Mangueira de 15 °C (junho/04) a 25,5 °C (fevereiro/04), enquanto que no Saco do Arraial, as variações foram de 16 °C (junho/04) a 25 °C (dezembro/03 e fevereiro/04). Como esperado, as temperaturas máximas foram registradas no final da primavera (dezembro/03) e verão (fevereiro/04) e as mínimas no inverno (junho/ 04), havendo temperaturas semelhantes, em ambas enseadas, em cada mês de coletas (Figura 12, Tabelas 11 e 12, Anexo 1).

Nos dias de coletas, a salinidade registrada nos 4 locais de cada enseada variou, no Saco da Mangueira, de 1,99 (fevereiro/04) no local 1 a 17,39 (junho/04) no local 4, e no Saco do Arraial de 1,80 (outubro/03) no local 3 a 19,37 (fevereiro/04) no local 4. Em ambas enseadas, foram registrados baixos valores de salinidade (< 3) no mês de outubro de 2003, entretanto os picos ocorreram em períodos diferentes, no Saco da Mangueira, em junho de 2004 e no Saco do Arraial, em fevereiro do mesmo ano (Tabelas 11 e 12, Anexo 1). As curvas de variação temporal da salinidade e de temperatura da água apresentaram padrões semelhantes, durante os meses de outubro, dezembro/03 e abril/04 no Saco da Mangueira e em outubro/03 e junho/04, no Saco do Arraial (Figura 12).

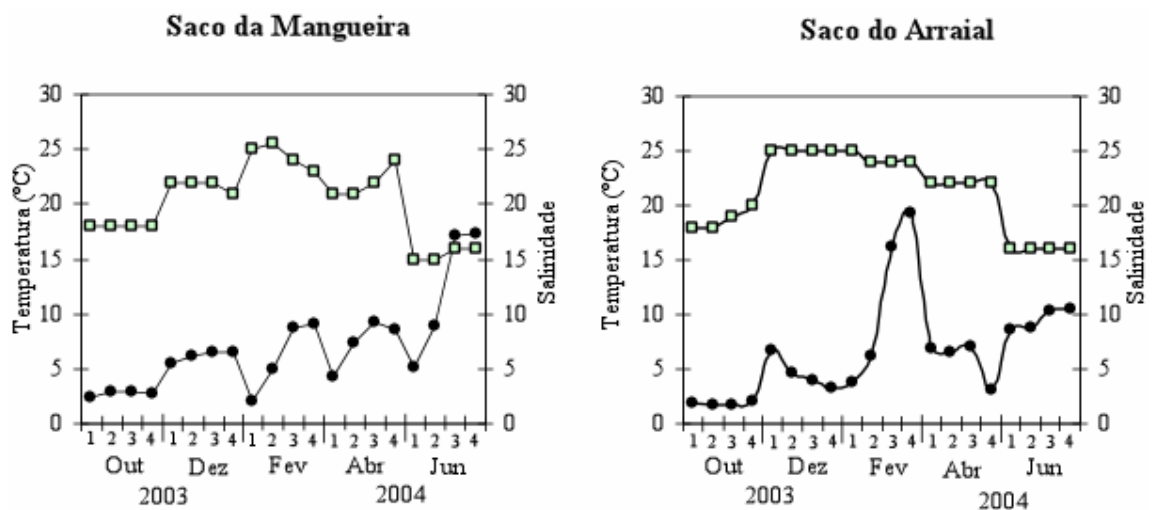


Figura 12: Temperatura (□) e salinidade (●) em cada um dos 4 locais de coleta (locais 1, 2, 3, 4), nas enseadas do Saco da Mangueira e Saco do Arraial, durante o período investigado (outubro de 2003 a junho de 2004)

4.2.2 Transparência da água

Os valores mínimos e máximos da transparência da água, medidos nos locais de coleta, permaneceram semelhantes entre as duas enseadas, com transparência menor que 0,8 m na maior parte do período. No Saco da Mangueira, a transparência mínima (0,20 m) foi

registrada nos locais 2 e 4 (outubro/03) e a máxima (1,00 m) nos locais 1 e 2 (dezembro/03), enquanto que no Saco do Arraial, a mínima (0,20 m) foi registrada no local 4 (outubro/03) e nos locais 3 e 4 (abril/04), sendo a máxima (1,20 m) no local 1 (dezembro/03) (Figura 13, Tabelas 11 e 12, Anexo 1).

4.2.3 MS

As concentrações médias de MS mais elevadas foram encontradas no Saco da Mangueira, entretanto nas duas enseadas predominaram valores mais elevados de MS durante os períodos de primavera e verão, com picos no mês de fevereiro de 2004, na maioria dos locais amostrados. No Saco da Mangueira, as concentrações de MS variaram de 4,2 mg.L⁻¹ no local 4 (junho/04) a 138 mg.L⁻¹ no local 1 (fevereiro/04). No Saco do Arraial, as variações foram de 4,0 mg.L⁻¹ no local 4 (junho/04) a 226,80 mg.L⁻¹ no local 1 (fevereiro/04). Como pode se observar na Figura 13 houve grandes variações nas concentrações de MS nas enseadas de estudo (Tabelas 11 e 12, Anexo 1).

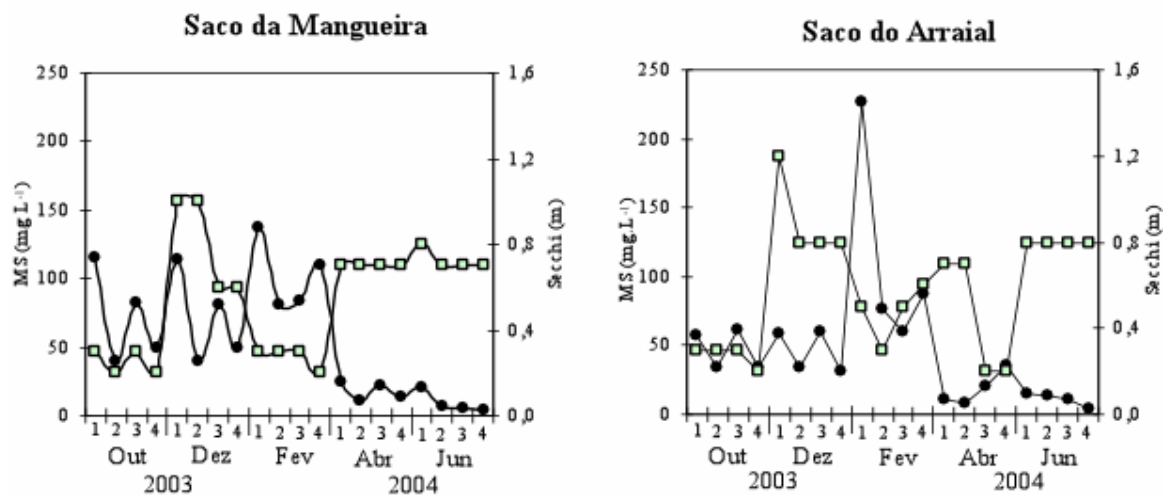


Figura 13: MS (●) e transparência da água (Secchi) (□) em cada um dos 4 locais de coleta (locais 1, 2, 3, 4), nas enseadas Saco da Mangueira e Saco do Arraial, durante o período investigado

4.2.4 Turbidez

A enseada do Saco da Mangueira apresentou turbidez média da água mais elevada que a enseada do Saco do Arraial, contudo nas duas enseadas predominaram valores mais elevados durante os meses de outubro/03 (primavera) e fevereiro/04 (verão). No Saco da Mangueira as concentrações variaram de 1,20 NTU nos locais 1, 2 e 3 (dezembro/03) a 48,80 NTU no local 1 (fevereiro/04). No Saco do Arraial, as variações foram de 4,20 NTU no local 3 (junho/04) a 31,50 NTU no local 2 (outubro/03). Observa-se que as curvas de variação temporal da turbidez apresentaram padrões semelhantes em ambas enseadas, na maior parte do período (Figura 14, Tabelas 11 e 12, Anexo 1).

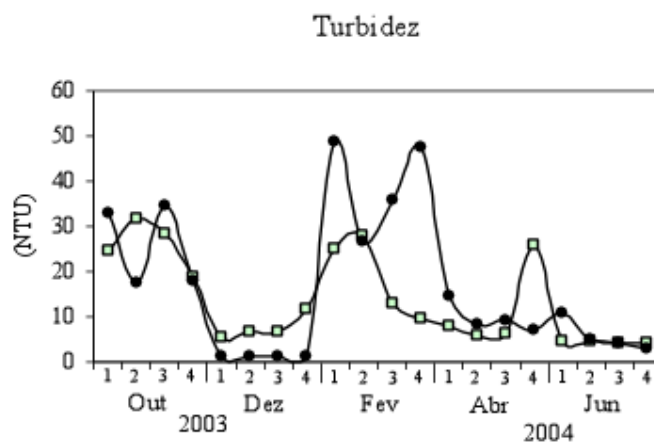


Figura 14: Turbidez da água em cada um dos 4 locais de coleta (locais 1, 2, 3, 4), nas enseadas Saco da Mangueira (●) e Saco do Arraial (□), durante o período investigado

4.2.5 DBO₅

Na maior parte do período analisado, os valores de DBO₅ encontrados no Saco da Mangueira foram relativamente baixos e semelhantes aos valores encontrados no Saco do Arraial, com exceção dos picos registrados em fevereiro/04, nos 4 locais analisados.

Os resultados de DBO₅ apresentaram variações nas enseadas de estudo, com maiores oscilações registradas no Saco da Mangueira (Figura 15). Neste ambiente, as concentrações variaram de 0,32 mg.L⁻¹ (abril/04) no local 4 a 8,65 mg.L⁻¹ (fevereiro/04), no local 2. No Saco do Arraial as variações foram de 0,16 mg.L⁻¹ nos locais 1 e 3 (outubro/03) e no local 2 (abril/04) a 4,32 mg.L⁻¹ (junho/04), no local 4 (Tabelas 11 e 12, Anexo 1).

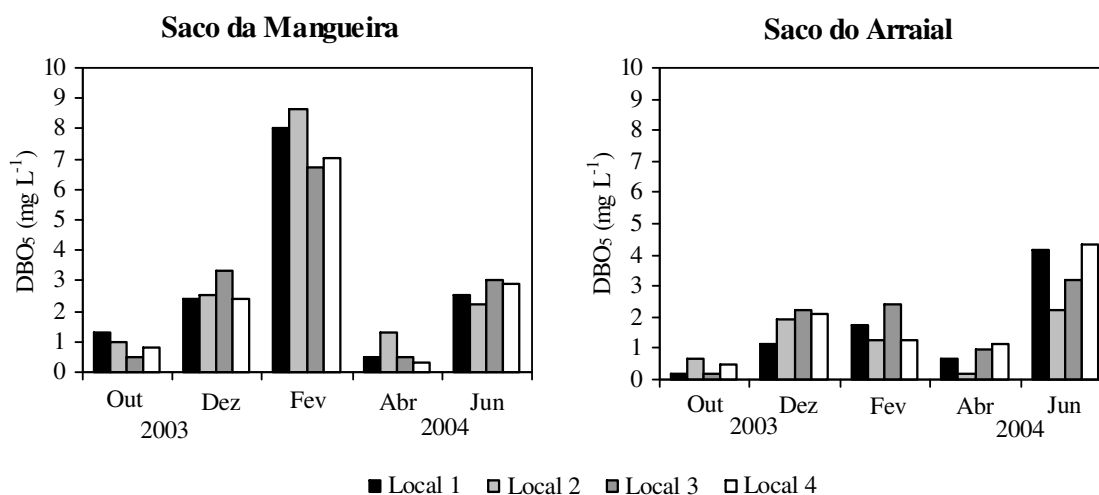


Figura 15: DBO₅ (mg.L⁻¹) em cada um dos 4 locais de coleta, nas enseadas Saco da Mangueira e Saco do Arraial, durante o período investigado

4.3 Carbono e nitrogênio orgânicos particulados

4.3.1 COP

As concentrações mais elevadas de COP foram registradas nos períodos de primavera (dezembro/03) e verão (fevereiro/04), nos dois ambientes. Comparando as duas enseadas, observa-se que os níveis mais elevados de COP foram registrados no Saco da Mangueira, exceção feita ao mês de fevereiro de 2004, no local 2 onde foi possível constatar níveis de COP mais elevados no Saco do Arraial (Figura 16).

No Saco da Mangueira as concentrações mínimas e máximas de COP foram respectivamente, $193 \mu\text{g.L}^{-1}$ no local 2 (junho/04) e $2794 \mu\text{g.L}^{-1}$ no local 1 (dezembro/03). No Saco do Arraial, a concentração mínima foi de $344 \mu\text{g.L}^{-1}$ no local 3 (junho/04) e a máxima de $2354 \mu\text{g.L}^{-1}$ no local 2 (fevereiro/04) (Tabelas 11 e 12, Anexo 1).

4.3.2 NOP

As concentrações mais elevadas de NOP, em ambas enseadas, foram observadas durante a primavera, com picos no mês de dezembro/03. A enseada do Saco da Mangueira apresentou níveis de NOP mais elevados que o Saco do Arraial em grande parte do período analisado, entretanto na enseada do Saco do Arraial predominaram níveis elevados de NOP, durante os meses de abril/04 no local 4 e junho/04, nos locais 1 e 2 (Figura 16).

No Saco da Mangueira, as concentrações de NOP variaram de $72 \mu\text{g.L}^{-1}$ no local 2 (junho/04) a $2386 \mu\text{g.L}^{-1}$ no local 4 (dezembro/03). No Saco do Arraial, as variações das concentrações de NOP foram de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ no local 4 (fevereiro/04) a $836 \mu\text{g.L}^{-1}$ no local 4 (dezembro/03) (Tabelas 11 e 12, Anexo 1).

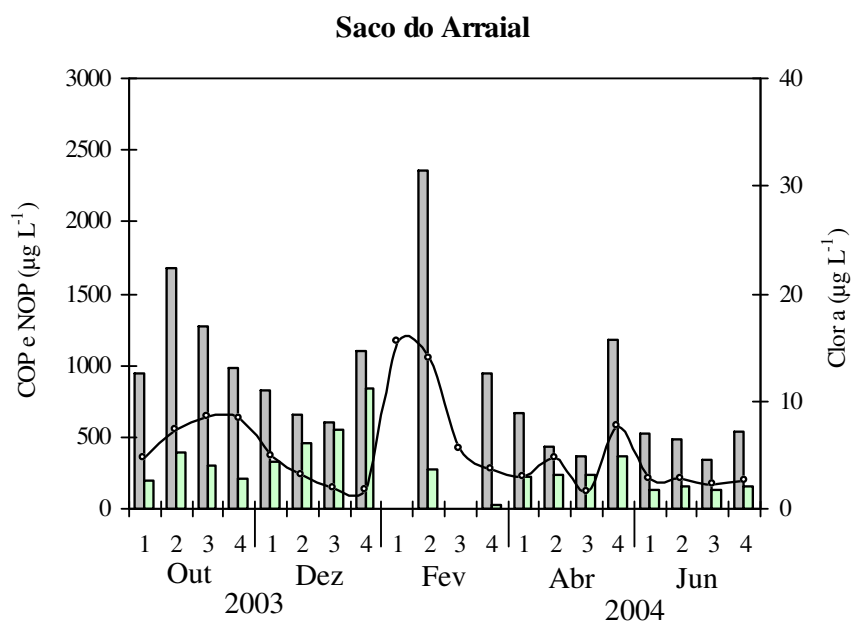
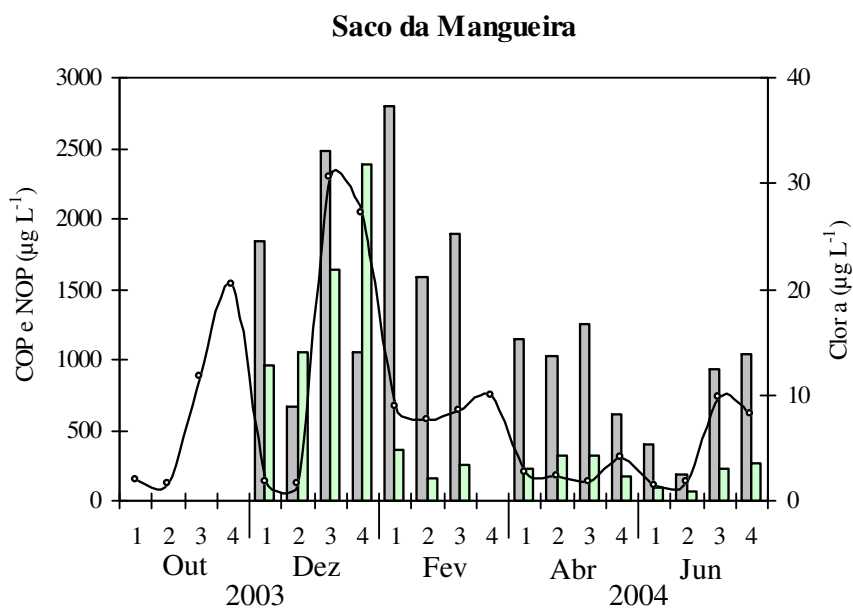


Figura 16: Concentrações em $\mu\text{g.L}^{-1}$ de COP (\square), NOP (\blacksquare) e clorofila *a* (\circ) nas enseadas Saco da Mangueira e Saco do Arraial

4.3.3 Relação molar do C/N

Na maior parte do período investigado, as relações entre C/N mantiveram-se abaixo da relação de Redfield (6,63) nas duas enseadas de estudo (Redfield *et al.*, 1963). Em

dezembro/03, observou-se relação mínima entre C/N de 0,51 (local 4) no Saco da Mangueira e 1,28 (local 3) no Saco do Arraial correspondendo às situações em que foram registradas elevadas concentrações de NOP, principalmente no Saco da Mangueira. A relação máxima entre C/N encontrada no Saco da Mangueira foi 12 (local 2) e no Saco do Arraial 9,8 (local 2), ambas em fevereiro/04, culminando com as elevações nos níveis de COP nas duas enseadas (Figura 17).

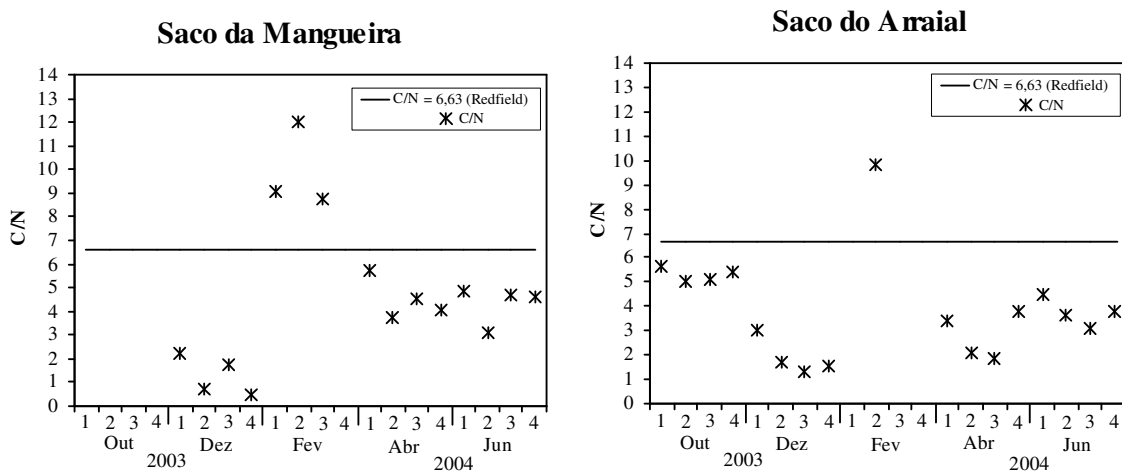


Figura 17: Distribuição temporal das relações C/N ao longo do período investigado em ambas enseadas de estudo, tendo como referências às razões estabelecidas por Redfield, *et al.* (1963) e sendo calculadas com base nos dados de COP e NOP

4.4 Parâmetros bióticos

4.4.1 Clorofila *a*

Ao comparar as duas enseadas, observam-se maiores concentrações de clorofila *a* no Saco da Mangueira nos períodos de inverno e primavera. Esta diferença foi marcante em dezembro/03 (primavera). De maneira contrária, no período de verão e outono a biomassa fitoplantônica foi maior no Saco do Arraial (Figura 16).

No Saco da Mangueira, as concentrações de clorofila *a* variaram de 1,45 $\mu\text{g.L}^{-1}$ no local 1 (junho/04) a 30,52 $\mu\text{g.L}^{-1}$ no local 3 (dezembro/03). No Saco do Arraial, as variações foram de 1,60 $\mu\text{g.L}^{-1}$ no local 3 (abril/04) a 15,55 $\mu\text{g.L}^{-1}$ no local 1 (fevereiro/04) (Tabelas 11 e 12, Anexo 1).

4.4.2 COP proveniente do fitoplâncton

Em ambas enseadas de estudo, o fitoplâncton contribuiu com teores inferiores a 40% do COP na maior parte do período investigado. No Saco da Mangueira, houve grandes oscilações nos dados obtidos, sendo que a maior contribuição do fitoplâncton ao COP (59 %) ocorreu no local 3 (dezembro/03) coincidindo com o pico de clorofila *a*, e a menor contribuição (4 %) foi registrada no local 1, neste mesmo período (dezembro/03). Na enseada do Saco do Arraial, o teor máximo de COP proveniente do fitoplâncton (52 %) foi observado no local 2 (abril/04) e o teor mínimo (8 %) no local 4 (dezembro/03) (Figura 18).

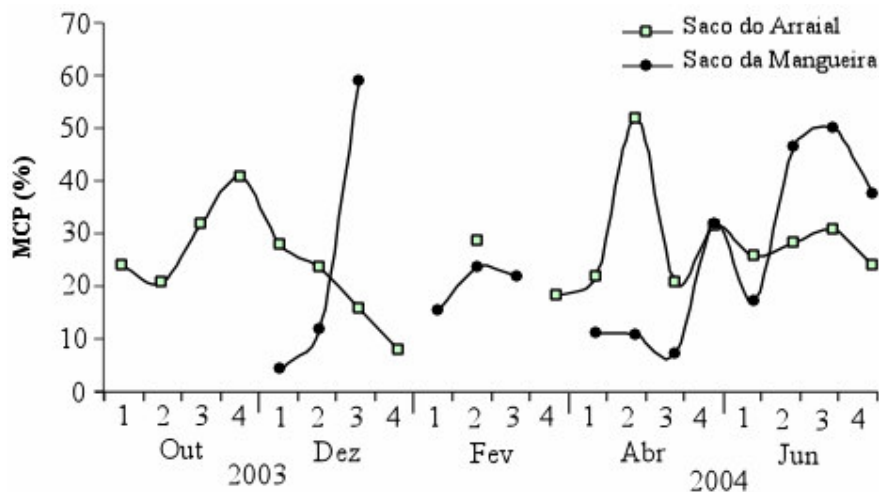


Figura 18: COP de origem fitoplanctônica (MCP) durante o período de amostragens nas enseadas Saco da Mangueira e Saco do Arraial

4.5 Tratamento estatístico dos dados (Correlação de Spearman - ρ)

Os resultados da análise de correlação não paramétrica (coeficiente de Spearman) entre as variáveis meteorológicas, físico-químicas e bióticas para cada uma das enseadas de estudo encontram-se apresentados nas Tabelas 3 e 4.

A matriz resultante da análise de correlação não paramétrica entre variáveis meteorológicas, físico-químicas e bióticas (12 x 12) para a enseada do Saco da Mangueira apontou 20 correlações estatisticamente significativas e para a enseada do Saco do Arraial, 27.

No Saco da Mangueira, tiveram destaque as correlações significativas e positivas entre velocidade média semanal do vento com os parâmetros temperatura da água e turbidez; turbidez com relação molar C/N; COP com MS; havendo também nesta enseada correlações significativas e negativas da velocidade média semanal do vento com pluviometria acumulada semanal; e entre turbidez e temperatura da água.

No Saco do Arraial, as melhores correlações significativas e positivas ocorreram entre transparência da água e pluviometria acumulada semanal; COP e turbidez; clorofila *a* com COP e com turbidez; existindo também excelentes correlações significativas e negativas entre velocidade média semanal do vento com pluviometria acumulada semanal e da turbidez com salinidade e com a transparência da água.

Tabela 3: Coeficiente de correlação de Spearman entre os parâmetros analisados na enseada do Saco da Mangueira, incluindo as variáveis meteorológicas (pluviometria acumulada semanal [PAS], velocidade média dos ventos nas semanas que antecederam as coletas [VVMS]), físico-químicas (temperatura da água, salinidade, transparência da água [Secchi], MS, Turbidez, DBO₅, COP, NOP, relação C/N) e biótica, clorofila *a* [Clor *a*]. Valores em negrito e vermelho representam significância em nível de p<0,05.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
A. PAS	1,0000											
B. VVMS	-0,800	1,0000										
C. Temp. água	-0,3934	0,7774	1,0000									
D. Salinidade	0,0306	-0,2269	-0,0630	1,0000								
E. Secchi	0,2785	-0,5190	-0,1886	0,3664	1,0000							
F. MS	0,0153	0,4938	0,5278	-0,5784	-0,5144	1,0000						
G. Turbidez	-0,6202	0,7062	0,2366	-0,4202	-0,7245	0,4919	1,0000					
H. DBO ₅	0,2859	0,0738	0,3191	0,1606	-0,1366	0,2941	0,0966	1,0000				
I. COP	-0,0018	0,6062	0,6510	-0,3214	-0,5908	0,7811	0,2222	0,4924	1,0000			
J. NOP	0,4661	0,0792	0,2394	-0,0964	-0,0454	0,4450	-0,5125	0,1110	0,4964	1,0000		
K. C/N	-0,5822	0,4680	0,2793	-0,2286	-0,4355	0,1108	0,8746	0,4118	0,2678	-0,5714	1	
L. Clor <i>a</i>	0,0490	0,1594	0,1861	0,0466	-0,5061	0,2429	0,1506	0,2503	0,4750	0,3071	0,0893	1

Tabela 4: Coeficiente de correlação de Spearman entre os parâmetros analisados na enseada do Saco do Arraial, incluindo as variáveis meteorológicas (pluviometria acumulada semanal [PAS], velocidade média dos ventos nas semanas que antecederam as coletas [VVMS]), físico-químicos (temperatura da água, salinidade, transparência da água [Secchi], MS, Turbidez, DBO₅, COP, NOP, relação C/N) e biótica, clorofila *a* [Clor *a*]. Valores em negrito e vermelho representam significância em nível de p<0,05.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
A. PAS	1,0000											
B. VVMS	-0,7000	1,0000										
C. Temp. água	0,0624	0,6113	1,0000									
D. Salinidade	-0,0368	0,0000	-0,1224	1,0000								
E. Secchi	0,7156	-0,3783	0,1046	0,4484	1,0000							
F. MS	-0,0644	0,2576	0,5731	-0,2723	-0,3074	1,0000						
G. Turbidez	-0,3680	0,3067	0,2533	-0,7063	-0,7247	0,6494	1,0000					
H. DBO ₅	0,4828	-0,3844	-0,0445	0,6214	0,6076	-0,1482	-0,5428	1,0000				
I. COP	-0,1181	0,1519	0,2739	-0,6863	-0,4417	0,6495	0,9024	-0,3938	1,0000			
J. NOP	0,2425	0,3817	0,6601	-0,6594	0,0011	0,3087	0,4584	-0,1907	0,4469	1,0000		
K. C/N	-0,3923	-0,2236	-0,4103	-0,0836	-0,4953	0,3552	0,4471	-0,2622	0,5046	-0,5067	1,0000	
L. Clor <i>a</i>	-0,3618	0,1778	0,1323	-0,4586	-0,5280	0,5972	0,7281	-0,4623	0,7152	0,1104	0,6533	1,0000

5. DISCUSSÃO

5.1 – Origens e variações de COP e NOP no Saco da Mangueira e Saco do Arraial

A fração orgânica do MS nas enseadas do Saco da Mangueira e Saco do Arraial pode ser oriunda de uma complexa matriz de materiais orgânicos terrígenos, bactérias agregadas ao material detritico, células vivas de microorganismos planctônicos, e detritos autóctones incluindo microorganismos mortos, deste modo, podem existir diversas fontes para o COP e NOP nestes ambientes.

Na enseada do Saco da Mangueira ocorreram dois aumentos nas concentrações de COP em dezembro/03 (final da primavera) e fevereiro/04 (verão), enquanto, que o NOP apresentou seus maiores valores apenas em dezembro/03. As elevações de ambos parâmetros em dezembro/03 coincidiram com o aumento da concentração de clorofila *a*, sendo que, neste período a participação da clorofila *a* proveniente do fitoplâncton ao COP atingiu 58,9%. No entanto, ressalta-se que em estudos pretéritos no estuário da Lagoa dos Patos, ao sul da Ilha dos Marinheiros, essa participação chegou a ser de 85%, durante o mês de janeiro de 1989 quando foi observada a mais alta concentração de clorofila *a* ($49 \mu\text{g.L}^{-1}$) (Proença, 1990). Embora no presente estudo tenham sido encontradas elevadas concentrações de clorofila *a* ($30,52 \mu\text{g. L}^{-1}$ e $27,21 \mu\text{g. L}^{-1}$, locais 3 e 4) registradas próximo ao fundo do Saco da Mangueira, em dezembro/03, estes valores encontraram-se abaixo de $76,8 \mu\text{g. L}^{-1}$, observado por Persich *et al.*, (1996) no mesmo local. Os altos níveis nas concentrações de clorofila *a* observados nos locais 3 e 4 podem estar relacionados com a baixa circulação das águas no fundo do Saco da Mangueira e com a disponibilidade de nitrato fornecidos, principalmente, pela oxidação do amônio produzido na coluna sedimentar, já que estes locais ficam afastados de fontes diretas de poluição (Baumgarten *et al.*, 2001). Isso reforça o provável efeito dos

nutrientes sobre a comunidade fitoplanctônica desta enseada, reduzindo a diversidade específica e favorecendo o crescimento de poucas espécies formadoras de florações (com o risco de efeitos tóxicos) (Souza & Garcia, comunicação pessoal). Além disso, o alto tempo de residência dessa área pode resultar em um aumento da biomassa de fitoplâncton devido à redução das perdas por exportação (Persich *et al.*, 1996).

Os altos níveis de NOP ($957 - 2386 \mu\text{g.L}^{-1}$) no período de dezembro, em todos os locais amostrados no Saco da Mangueira, possivelmente pode ter relação com a presença de bactérias agregadas ao MS que atuaram na decomposição da matéria orgânica, sendo favorecida pelo aumento da temperatura nessa época sazonal, destacando-se os locais 3 e 4 por, normalmente, apresentarem abundante vegetação submersa em decomposição durante a primavera (Day *et al. apud* Baumgarten *et al.*, 2001). Por outro lado, a incidência dos ventos NE deve ter favorecido a ocorrência de correntes advectivas na coluna d'água neste mesmo período, ressuspensando o sedimento possivelmente constituído por bactérias e microzoobentos, os quais possuem até 80% de proteínas (Bordowskiy *apud* Müller, 1977). Portanto isso pode contribuir com o acréscimo de nitrogênio na coluna d'água.

Neste período, ainda observou-se a ocorrência de precipitação pluviométrica, o que pode ter intensificado o aporte de matéria orgânica oriunda do Arroio Vieira e das margens, conseqüentemente, colaborando também para as elevações nos níveis de COP e NOP.

Nesta enseada a elevada temperatura e o longo período de estiagem em fevereiro/04 (verão), em conjunto a ressuspensão dos sedimentos locais provocada pelos fortes ventos NE, ocasionaram o aumento do MS, elevações na DBO_5 e nos níveis de COP. A influência do vento na ressuspensão dos sedimentos e no aumento nos níveis de MS e COP na enseada do Saco da Mangueira foi confirmada pelas correlações diretas e significativas entre velocidade do vento com MS e com o COP (Tabela 3), e também entre MS e COP (Figura 19) durante todo o período estudado, cujos dados sustentam a suposição, de que, neste ambiente existe

uma grande influência do COP de origem detrítica na composição do MS. Em função deste efeito ocorreu a inexistência de correlação significativa entre clorofila *a* e COP (Figura 19).

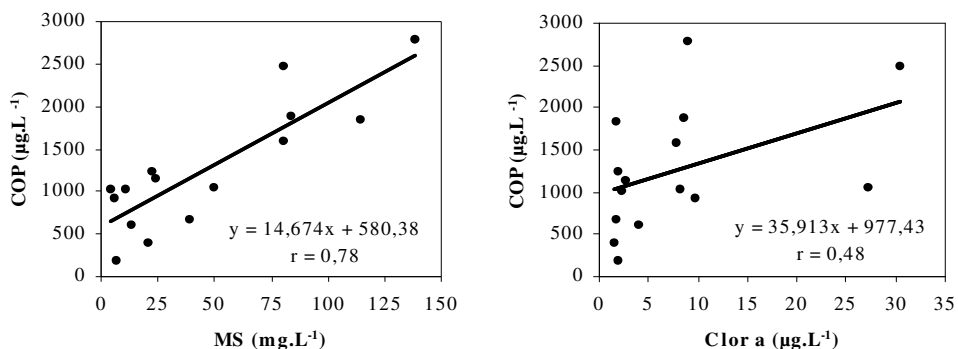


Figura 19: Correlações entre MS e COP ($n = 15$, $p < 0,05$) e entre Clorofila *a* e COP ($n = 15$, $p < 0,05$) durante todo o período analisado na enseada do Saco da Mangueira

Durante todo o período de estudo no Saco da Mangueira, a ressuspensão dos sedimentos do local 1, enriquecidos com matéria orgânica, foi favorecida pela alta hidrodinâmica, elevando os níveis de MS e COP. Uma vez que, nas proximidades deste local existia o antigo emissário do efluente urbano, na enseada da Coroa do Boi, próximo a desembocadura do Saco da Mangueira, tendo sido desativado no início de 2004.

No Saco do Arraial, as concentrações de COP e NOP apresentaram-se aproximadamente constantes em função dos reduzidos aportes antrópicos e ausência de efluentes industriais. Exceção ocorreu no mês de fevereiro/04 quando foi encontrada uma alta concentração do COP (2354 µg. L⁻¹), possivelmente oriunda do detrito planctônico autóctone devido ao aumento da concentração de clorofila *a* (14,1 µg. L⁻¹). Neste período, as variações nos parâmetros meteorológicos foram semelhantes ao observado no Saco da Mangueira, o que acarretou a ressuspensão dos sedimentos elevando a concentração do MS (77 mg.L⁻¹). Neste ambiente, as correlações positivas e estatisticamente significativas da clorofila *a* com o COP e

com o MS (Figura 20) e os valores baixos de DBO ($< 5 \text{ mg.L}^{-1}$) revelaram o possível enriquecimento do MS com fitoplâncton, sendo que este contribui de forma significativa para o COP.

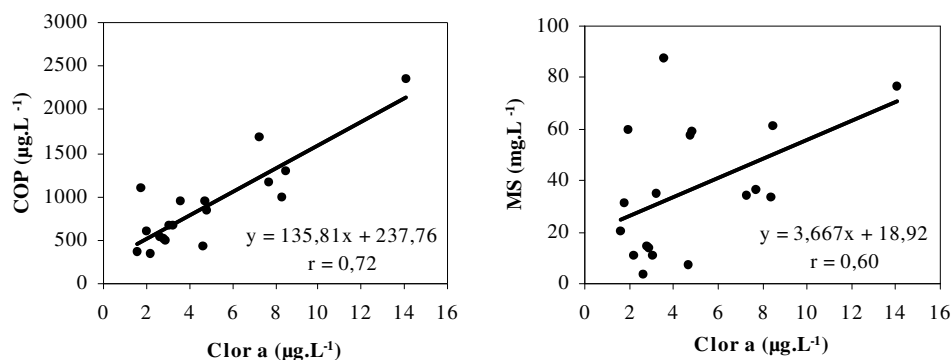


Figura 20: Correlações entre clorofila *a* e COP ($n = 15$, $p < 0,05$) e entre clorofila *a* e MS ($n = 15$, $p < 0,05$) durante todo o período analisado no Saco do Arraial

Em outros estuários e áreas costeiras caracterizadas por receber contínuas contribuições de organismos vivos e materiais detriticos, foram observadas excelentes correlações entre COP e clorofila *a* (Suzumura *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2004; Yamaguchi *et al.*, 2003); demonstrando um comportamento semelhante ao observado no presente estudo e evidenciando a importância do fitoplâncton nas variações sazonais de COP em ambientes costeiros produtivos, tais como a enseada do Saco do Arraial.

As concentrações de elementos orgânicos no MS foram influenciadas pela salinidade, com menores concentrações em períodos de maior salinidade, como pode ser constatado pelas correlações inversas e significativas obtidas entre salinidade e MS no Saco da Mangueira (Tabela 3) e da salinidade com turbidez, COP, NOP e clorofila *a* no Saco do Arraial (Tabela 4).

Ao comparar os níveis de COP nas duas enseadas de estudo, observou-se que as concentrações mantiveram-se um pouco maiores na enseada do Saco da Mangueira com

relação ao Saco do Arraial, provavelmente devido ao elevado aporte de detritos de origem antropogênica. Porém, as concentrações mais elevadas de COP registradas nos locais 3 e 4 do Saco da Mangueira, durante o mês de dezembro, estiveram associadas ao aumento da concentração de clorofila *a*.

Embora se tenha registrado picos na contribuição do fitoplâncton ao COP de 59 % no Saco da Mangueira (local 3, dezembro/03) e 52 % no Saco do Arraial (local 2, abril/04), o fitoplâncton representou em média menos de 30% do COP, na maior parte do período pesquisado para os dois ambientes. Tais resultados estão de acordo com investigações pretéritas no estuário da Lagoa dos Patos e região costeira adjacente, as quais demonstraram uma contribuição significativa de bactérias junto com a clorofila *a* para o balanço de carbono na teia alimentar estuarina sendo, que em conjunto, bactérias e fitoplâncton podem representar aproximadamente 58% do COP (Abreu, 1992).

Quanto aos níveis de NOP, da mesma forma que para o COP, as áreas estudadas do Saco do Arraial se mostraram com características mais constantes e com menores concentrações, quando comparado com o Saco da Mangueira, em função da ausência de aportes de nitrogênio oriundos de efluentes urbanos e industriais.

Niencheski e Windom (1994) observaram elevados níveis de nitrogênio inorgânico no Saco da Mangueira e encontraram um excesso de nitrogênio e fósforo inorgânico dissolvido, conforme cálculos do estoque anual de nutrientes no estuário da Lagoa dos Patos, e consideraram que este excesso foi resultante das contribuições antrópicas neste local, com destaque para as indústrias de fertilizantes.

Outros estudos envolvendo análises de isótopos estáveis de carbono e nitrogênio em produtores e consumidores primários igualmente confirmam que o Saco da Mangueira é um ambiente impactado, revelando que não houve diferenças estatísticas na composição isotópica de $\delta^{13}\text{C}$, quando se comparou o Saco da Mangueira com o Saco do Justino. Entretanto a

composição isotópica de $\delta^{15}\text{N}$ nesses organismos foi estatisticamente maior no Saco da Mangueira, indicando que as diferentes formas de nitrogênio inorgânico dissolvido influenciaram na produção primária deste ambiente (Abreu *et al.*, 2006).

Observando as variações de COP e NOP nas enseadas do Saco da Mangueira e Saco do Arraial durante o presente estudo, constatou-se que o COP apresentou níveis mínimos e máximos semelhantes, enquanto, que a concentração máxima de NOP foi aproximadamente três vezes maior na enseada do Saco da Mangueira sendo, portanto, o parâmetro que melhor caracterizou a eutrofização deste local.

5.2 – Comparação dos níveis de COP e NOP com outros ambientes aquáticos

As concentrações mínimas e máximas de COP e NOP obtidas no presente estudo para as enseadas do Saco do Arraial (local 1) e Saco da Mangueira (local 2), no estuário da Lagoa dos Patos (RS), apresentaram-se acima dos níveis encontrados para as regiões costeiras de outros estados que também fizeram parte do Programa RECOS - Instituto Milênio (Tabela 5). Entretanto, estes resultados podem ocorrer devido à alta hidrodinâmica do estuário e ao elevado aporte de materiais particulados e nutrientes oriundos da Lagoa dos Patos (Niencheski & Windom, 1994), em conjunto a contribuições locais provenientes da área urbana e industrial da cidade de Rio Grande.

Tabela 5: Concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$) mínimas e máximas de COP e NOP em estuários, considerando uma área menos impactada e outra impactada, em cada uma das regiões costeiras de três estados que fizeram parte do Programa RECOS – Instituto do Milênio.

Estado	COP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		NOP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	
	Menos impactado	Impactado	Menos impactado	Impactado
Paraná	402-849	303-2021	71-190	36-297
Espírito Santo	678-918	415-1124	97-97	39-122
Rio Grande do Sul	344-2354	193-2794	20-836	72-2386

As enseadas do Saco da Mangueira e Saco do Arraial apresentaram concentrações de COP e NOP semelhantes se comparados com resultados pretéritos no estuário da Lagoa dos Patos e em outros ambientes aquáticos, com exceção do valor máximo de NOP detectado no Saco da Mangueira, que se apresentou acima dos níveis encontrados em outros ambientes estuarinos e límnicos (Tabela 6). Contudo, Niencheski *et al.* (1994) demonstrou ter encontrado uma concentração máxima de COP ao longo do estuário da Lagoa dos Patos, maior que o encontrado no presente estudo para o Saco da Mangueira, provavelmente por tais autores terem realizado apenas uma estimativa da concentração. O valor máximo de COP obtido por Abreu (1992) assemelha-se mais aos resultados obtidos no presente estudo.

Comparando-se os dados com áreas oceânicas, considerou-se que as concentrações máximas de COP e NOP nas enseadas do Saco do Arraial e do Saco da Mangueira foram bem mais elevadas, que os valores publicados para tais áreas (Loh *et al.*, 2000), como já era esperado, devido aos reduzidos aportes de matéria orgânica nos ambientes oceânicos.

Tabela 6: Comparação das concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) mínimas e máximas de COP e NOP entre diversos locais.

Local	COP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	NOP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Fonte
Enseada do Saco da Mangueira (Lagoa dos Patos) – Brasil	193 - 2794	72 - 2386	Presente estudo
Enseada do Saco do Arraial (Lagoa dos Patos) – Brasil	344 – 2354	20 – 836	Presente estudo
Eastern North Pacific	1,08 – 69	0,17 – 13	Loh <i>et al.</i> , 2000
Southern Oceans	0,6 – 42	0,06 – 7	Loh <i>et al.</i> , 2000
Arakawa River – Japão	236 – 2148	63 – 421	Suzumura <i>et al.</i> , 2004
Pontchartrain Lake – EUA	200 – 4200	9 – 326	Bianchi <i>et al.</i> , 1997
Galveston Bay – EUA	85 – 2232	–	Guo <i>et al.</i> , 1997
Mississippi River – EUA	456 – 3960	60 – 350	Trefry <i>et al.</i> , 1994
Estuário da Lagoa dos Patos* - Brasil	317 – 4480	–	Niencheski <i>et al.</i> , 1994
Estuário da Lagoa dos Patos* - Brasil	456 – 2117	–	Abreu, 1992

* Limite norte: Canal de São Gonçalo.

5.3 – Relação do C/N

A relação C/N é freqüentemente utilizada para caracterizar os diversos tipos de matéria orgânica presente em ambientes aquáticos, tendo como base a relação de 6,63, conforme sugerida por Redfield *et al.* (1963).

Os valores encontrados desta relação para o Saco da Mangueira e o Saco do Arraial estão provavelmente relacionados com diferentes épocas sazonais estudadas, assim, como

com as oscilações nas concentrações de clorofila *a*, MS, temperatura da água, variações na taxa de precipitação e velocidade do vento.

Durante todo o período investigado, a média das relações C/N esteve com 4,7 para o Saco da Mangueira e 3,8 para o Saco do Arraial. Segundo Ruttenberg & Goñi (1997), as bactérias apresentam relações C/N entre 4 e 6, portanto os dados médios obtidos para a relação C/N neste estudo reforçam a importante contribuição das bactérias ao MS do estuário da Lagoa dos Patos.

Em ambas enseadas, as maiores variações da relação C/N foram encontradas nos meses de dezembro/ 03 e fevereiro/ 04. Os baixos valores observados em dezembro no Saco da Mangueira (0,51 – 2,26) e no Saco do Arraial (1,28 – 3,00), associados aos elevados níveis de NOP, foram atribuídos à elevação da temperatura, que provavelmente favoreceu a atividade bacteriana e os processos advectivos de ressuspensão do sedimento. Suzumura *et al.* (2004) também obtiveram uma relação C/N mínima (0,61) inferior a relação de Redfield em estudos num ambiente estuarino impactado com esgotos domésticos e industriais. Portanto, as relações C/N bem menores que a relação de Redfield (6,63), encontradas neste período, no presente estudo, levaram-nos a considerar que o nitrogênio possa ter sido originado dos detritos com bactérias aderidas e da contribuição dos efluentes urbanos e industriais, com destaque para o Saco da Mangueira.

As elevadas relações C/N obtidas em fevereiro/04 no Saco da Mangueira (8,8 – 12) e no Saco do Arraial (9,8) concomitantes com os picos de concentrações de COP, provavelmente foram influenciadas pelos fenômenos, tais como o forte vento NE e a ausência de chuvas, favorecendo o enriquecimento da coluna da água com MS rico em carbono orgânico.

Nas duas enseadas deste estudo, esta relação demonstrou um comportamento semelhante, mas apresentando valores distintos à relação de Redfield e a relação C/N

encontrada para toda a região estuarina da Lagoa dos Patos (8,45) (Niencheski & Window, 1994). Embora a relação de Redfield seja uma referência, a mesma tende a variar em função das características da área estudada, como observado no presente estudo e em outros estudos em ambientes estuarinos e límnicos (Tabela 7).

Tabela 7: Comparação das relações molares C/N entre diversos locais.

Local	Relação C/N Média (min.-máx.)	Fonte
Enseada do Saco da Mangueira (Lagoa dos Patos) - Brasil	4,7 (0,51 – 12)	Presente estudo
Enseada do Saco do Arraial (Lagoa dos Patos) – Brasil	3,8 (1,28 – 9,8)	Presente estudo
Arakawa River – Japão	6,63 (0,61 –15,1)	Suzumura <i>et al.</i> , 2004
Rio Mississippi - EUA	8,5 (8,8 – 10,4)	Trefry <i>et al.</i> , 1994
Estuário da Lagoa dos Patos - Brasil	- 8,45	Niencheski & Window, 1994

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados do presente estudo revelaram variações nas concentrações de COP e NOP na coluna d'água nas enseadas do Saco da Mangueira e Saco do Arraial, com maiores valores encontrados durante o final da primavera (dezembro/03) e verão (fevereiro/04).

A enseada do Saco do Arraial mostrou características mais constantes nos níveis de COP e NOP, quando comparado com o Saco da Mangueira, sendo que concentrações mais elevadas estão associadas a contribuições autóctones de produtores primários. Porém, a enseada do Saco da Mangueira apresentou influência provável de fatores antrópicos nos níveis de COP e NOP, sendo mais expressivos no final da primavera e no verão.

Em ambas regiões estudadas, a participação do fitoplâncton ao COP menor que 30% na maior parte do período, associado aos baixos valores médios de relação C/N (4 –5), confirmam a existência de uma importante contribuição das bactérias juntamente com o fitoplâncton para os níveis de elementos particulados no MS do estuário da Lagoa dos Patos (RS).

Os níveis mínimos e máximos de COP foram semelhantes nas enseadas do Saco da Mangueira e Saco do Arraial, indicando que o aumento da concentração desse elemento particulado no MS pode ser resultante de aportes naturais e/ou antrópicos. Entretanto, a concentração máxima de NOP foi aproximadamente três vezes maior no Saco da Mangueira, sendo o parâmetro que melhor caracterizou a eutrofização desta enseada.

Em ambos locais estudados, as concentrações mínimas e máximas de COP e NOP apresentaram-se semelhantes, quando comparadas com resultados pretéritos no estuário da Lagoa dos Patos (RS) e em outros ambientes aquáticos, mas, ficaram acima dos níveis encontrados para os outros estados que fizeram parte do Programa RECOS – Instituto Milênio. Percebe-se ainda que, ao comparar os níveis máximos de NOP, os valores

encontrados no Saco da Mangueira estiveram acima dos níveis máximos registrados em outros ambientes aquáticos, levantando-se a hipótese que, em condições de alta produtividade e ressuspensão do sedimento, o nitrogênio no MS possa ter uma origem não apenas orgânica, mas também inorgânica. Isso pode ser considerado, em função do longo histórico de efeitos humanos no Saco da Mangueira, com elevados aportes de nutrientes e materiais particulados provenientes da área urbana e industrial da cidade de Rio Grande, destacando-se as indústrias de fertilizantes na região.

Sugere-se que futuros estudos sejam realizados junto às fontes pontuais de despejos urbanos e industriais para se determinar melhor as origens do NOP no Saco da Mangueira. Em novos estudos de COP e NOP na região do estuário da Lagoa dos Patos e demais regiões do Brasil, recomendam-se uma maior periodicidade das coletas, com duas amostragens por local e a pesagem dos filtros, de modo a poder se identificar melhor as variações entre os distintos locais e períodos de coleta.

Este trabalho forneceu os primeiros dados locais de COP e NOP, obtidos com o analisador elementar CHNS, nas enseadas do Saco da Mangueira e Saco do Arraial, servindo como subsídio para caracterização ambiental do estuário da Lagoa dos Patos (RS) e comparação com as demais regiões que fizeram parte do Programa RECOS – Instituto do Milênio. O método CHNS indicou ter vantagens por ser rápido e multi-elementar, e não oferecendo um custo tão elevado, quando comparado com outras técnicas analíticas aplicadas para a análise de outros tipos de elementos.

7. REFERÊNCIAS

- ABREU, P.C. (1992). Phytoplankton production and the microbial food web of the Patos Lagoon estuary, Southern Brazil. Tese de Doutorado. Universität Bremen, Alemanha, 100p.
- ABREU, P.C., COSTA, C., BEMVENUTI, C., ODEBRECHT, C., GRANÉLI, W. & ANESIO, A.M. (2006). Eutrophication processes and trophic interactions in a Shallow Estuary: Preliminary results based on stable isotope analysis ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{14}\text{N}$). *Estuaries and Coasts*, v.29, p.279-287.
- BAUMGARTEN, M.G.Z., AZNAR, C.E., ROCHA, J.M., ALMEIDA, M.T. & KINAS, P.G. (1998). Contaminação Química das águas receptoras do principal efluente doméstico da Cidade do Rio Grande (RS). *Revista Atlântica*, v.20, p. 35-54.
- BAUMGARTEN, M.G.Z., NIENCHESKI, L.F.H. & VEECK, L. (2001). Nutrientes na coluna da água e na água intersticial de sedimentos de uma enseada rasa estuarina com aportes de origem antrópica (RS, Brasil). *Revista Atlântica*, v.23, p.101-116.
- BAUMGARTEN, M.G.Z., NIENCHESKI, L.F.H. & WALLNER-KERSANACH, M. (2005). Aspectos hidroquímicos de duas enseadas no estuário da Lagoa dos Patos: Impactada e natural. II Congresso Brasileiro de Oceanografia, UFES, Vitória, Espírito Santo.
- BERNASCONI, S.M., BARBIERI, A. & SIMONA, M. (1997). Carbon and nitrogen isotope variations in sedimenting organic matter in Lake Lugano. *Limnology and Oceanography*, v.42, n.8, p.1755-1765.
- BIANCHI, T.S. & ARGYROU, M.E. (1997). Temporal and spatial dynamics of particulate organic carbon in the Lake Pontchartrain Estuary, Southeast Louisiana, U.S.A. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, v.45, p.557-569.

- BODUNGEN, B.V., WUNSCH, M. & FÜRDERER, H.. Sampling and Analysis of suspended and sinking particles in the Northern North Atlantic. In: HURD, D.C. & SPENCER, D.W.(Ed.) (1991). *Marine Particles: Analysis and Characterization*. Geophysical Monograph 63, American Geophysical Union, p.47-53.
- BONILHA, L. E. C. (1996). Modelo ecológico da coluna d'água do estuário da Lagoa dos Patos (RS, Brasil) MELP: Uma abordagem sistêmica e integrada. Rio Grande. Tese de Mestrado. Fundação Universidade do Rio Grande, Brasil, 274 p.
- CABREIRA, LC; BAUMGARTEN, M.G.Z.; MILANI, ICB; DELARROCHA, S; NIENCHESKI, LFH & LAGO, CF (2004). Enseada estuarina Saco da Mangueira (Lagoa dos Patos-RS): águas que deveriam ser preservadas, mas estão sendo contaminadas. Painel apresentado no Congresso Brasileiro de Oceanografia e XVI Semana Nacional de Oceanografia. UNIVALI-Itajaí (SC). Outubro. Resumo 4152, página 386.
- CARPENTER, E.J. & CAPONE, D. J. (1983). Nitrogen in the marine environment stony Brook. Marine Sciences Research Center. 900p.
- CULMO, R.F., SWANSON, K.J. & BRENNAN, W.P. (1988). Calculation of Molar Elemental Ratios, Perkin-Elmer Publication EAN-7.
- CUTTER, G.A. & RADFORD-KNOERY, J.. Determination of carbon, nitrogen, sulfur, and inorganic sulfur species in marine particles. In: HURD, D.C. & SPENCER, D.W.(Ed.) (1991). *Marine Particles: Analysis and Characterization*. Geophysical Monograph 63, American Geophysical Union, p.57-63.
- DIEGUES, A.C., (1999). Human populations and coastal wetlands: Conservation and management in Brazil. *Ocean & Coastal Management*, 42: 187-210.
- FROELICH, P.N. (1980). Analysis of organic carbon in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, v.25, n.3, p.564-572.

- GARCIA, C.A.E. (1998). Características hidrográficas. In: SEELIGER, U., ODEBRECHT, C. & CASTELLO, J.P. (Ed.). Os Ecossistemas Costeiros e Marinhos do Extremo Sul do Brasil. Rio Grande: Ecoscientia. Clima Regional, p. 20.
- GUO, L. & SANTOSCHI, P. H. (1997). Isotopic and elemental characterization of colloidal organic matter from the Chesapeake Bay and Galveston Bay. *Marine Chemistry*, v.59, p.1-15.
- HEDGES, J.I. & STERN, J.H. (1984). Carbon and nitrogen determination of carbonate containing soils. *Limnology and Oceanography*, v.29, n. 4, p 756 - 763.
- HEDGES, J.I., QUAY, P.D., RICHEY, J.E., DEVOL, A.H. & SANTOS, U.M. (1986) . Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnology and Oceanography*, v.31, n. 4, p 717 - 738.
- HEDGES, J.I., MAYORGA, E., TSAMAKIS, E., McCLAIN, M.E., AUFDENKAMPE, A., QUAY, P, RICHEY, J.E., BENNER, R., OPSAHL, S., BLACK, B., PIMENTEL, T., QUINTANILLA, J. & MAURICE, L. (2000). Organic matter in Bolivian tributaries of the Amazon River: A comparison to the lower mainstream. *Limnology and Oceanography*, v.45, n. 7, p 1449 - 1466.
- HIROTA, J. & SZYPER, J.P. (1975). Separation of total particulate carbon into inorganic and organic components. *Limnology and Oceanography*, v.20, p.896-900.
- KARL, D.M. (1991). Major bioelements workshop report. In: HURD, D.C. & SPENCER, D.W.(Ed.). *Marine Particles: Analysis and Characterization*. Geophysical Monograph 63, American Geophysical Union, p.57-63.
- KENNISH, M.J. (1997). *Practical handbook of estuarine and marine pollution*. CRC Press, 524 p.
- KLEIN, A.H.F. Clima Regional. In: SEELIGER, U., ODEBRECHT, C. & CASTELLO, J.P. (Ed.) (1998). *Os Ecossistemas Costeiros e Marinhos do Extremo Sul do Brasil*. Rio Grande: Ecoscientia. Clima Regional, p. 6

- LOH, A.N. & BAUER, J.E. (2000). Distribution, partitioning and fluxes of dissolved and particulate organic C, N and P in the eastern North Pacific and Southern Oceans. *Deep-Sea Research*, v.47, p.2287-2316.
- LORRAIN, A., SAVOYE, N., CHAUVAUD, L., PAULET, Y.& NAULET, N. (2003). Decarbonation and preservation method for the analysis of organic C e N contents and stable isotope ratios of low-carbonated suspended particulate material. *Analytica Chimica Acta*, v.491, p.125-133.
- MATA, M.M. & MÖLLER O. JR. (1993). Sobre o tempo de descarga do estuário da Lagoa dos Patos (RS, Brasil). *Revista Atlântica*, v.15, p.37-48.
- MOLLER, O. JR., PAIM, P.S. & SOARES, I. (1991). Facteurs et mecanismes de la circulation des eaux dans l'estuaire de Lagune dos Patos (RS, Bresil). *Bull. Inst. Geol. Bassin d'Aquitaine, Bordeaux*, v. 49, p. 15-21.
- MÜLLER, P.J. (1977). C/N ratios in Pacific deep-sea sediments: Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.41, p.765-776.
- NIENCHESKI, L.F. & WINDOM, H. (1994). Nutrient flux and budget in Patos Lagoon estuary. *The Science of the Total Environment*, v.149, p. 53-60.
- NIENCHESKI, L.F., WINDOM, H. & SMITH R. (1994). Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon Estuary (Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, v. 28, n. 2, p. 96 – 102.
- NIENCHESKI, L.F. & BAUMGARTEN, M.G.Z. Química Ambiental. In: SEELIGER, U., ODEBRECHT, C. & CASTELLO, J.P. (Ed.) (1998). Os Ecossistemas Costeiros e Marinheiros do Extremo Sul do Brasil. Rio Grande: Ecoscientia. Clima Regional, p. 24.
- NIEUWENHUIZE, J., MAAS, Y.E.M. & MIDDELBURG, J.J. (1994). Rapid analysis of organic carbon and nitrogen in particulate materials. *Marine Chemistry*, v.45, p.218.

- PERSICH, G.R., ODEBRECHT, C. & ABREU, P.C. (1996). Eutrofização e Fitoplâncton: Comparação entre duas enseadas rasas no estuário da Lagoa dos Patos. *Revista Atlântica*, v.18, p. 27-41.
- PIKE, S.M. & MORAN, S.B. (1997). Use of poretics[®] 0,7 μ m pore size glass fiber filters for determination of particulate organic carbon and nitrogen in seawater and freshwater. *Marine Chemistry*, v.57, p.355-360.
- PROENÇA, L.A.O. (1990). Ciclo anual da produção primária, biomassa do fitoplâncton e carbono orgânico particulado em área rasa da porção sul da Lagoa dos Patos. Dissertação de Mestrado. Universidade do Rio Grande, Brasil. 81 p.
- PROENÇA, L.A.O., HAMA, L.L. & ODEBRECHT, C. (1994). Contribution of microalgae to particulate organic carbon in the shallow area of Lagoa dos Patos Estuary, Southern Brazil. *Revista Atlântica*, v.16, p. 191-199.
- REDFIELD, A.C., KETCHUM, B.H., RICHARD, F.A., (1963). The influence of organisms on the composition of sea-water. In: Hill, N. (Ed.), *The Sea*. Interscience, New York, p. 26-77.
- RUTTENBERG, K.C. & GOÑI M.A. (1997). Phosphorus distribution, C:N:P ratios, and $\delta_{13}C_{oc}$ in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. *Marine Geology*, v.139, p.123-145.
- SUZUMURA, M., KOKUBUN, M. & ARATA, N. (2004). Distribution and characteristics of suspended particulate matter in a heavily eutrophic estuary, Tokyo Bay, Japan. *Marine Pollution Bulletin*, v.49, p.496-503.
- TREFRY, J.H., NELSEN, T.A., TROCINE, R.P. & EADIE, B.J. (1994). Transport of Particulate Organic Carbon by the Mississippi River and its Fate in the Gulf of Mexico. *Estuaries* v.17, p.839-849.
- VAN IPEREN, J. & HELDER, W. (1985). A method for the determination of organic carbon in calcareous marine sediments. *Marine Geology*, v.64, p. 179 -187.

- VERARDO, D.J., FROELICH, P.N. & MCINTYRE, A. (1990). Determination of organic carbon and nitrogen in marine sediments using the Carlo Erba NA-1500 Analyzer. *Deep-Sea Research*, v.37, n.1, p.157-165.
- WANG, X., CHEN, R. & GARDNER, G. (2004). Source and transport of dissolved and particulate organic carbon in the Mississippi River estuary and adjacent coastal waters of the northern Gulf of Mexico. *Marine Chemistry*, v. 89, p.241-256.
- WELIKY, K., MÜLLER, P.J., FISCHER, K. & SUESS, E. (1983). Problems with accurate carbon measurements in marine sediments and particulate matter in seawater. A new approach. *Limnology and Oceanography*, v.28, p.1252-1259.
- YAMAGUCHI, H., MONTANI, S., TSUTSUMI, H., HAMADA, K. & UEDA, N. (2003). Estimation of particulate organic carbon flux in relation to photosynthetic production in a shallow coastal area in the Seto Inland Sea. *Marine Pollution Bulletin*, v. 47, p.18-24.
- ZIMMERMANN, C. F., KEEFE, C.W.& BASCHE, J. (1997). Determination of carbon and nitrogen in sediments and particulates of estuarine/coastal waters using elemental analysis. U.S. Environmental Protection Agency, Method 440.0, p.9.

ANEXO 1: Resultados e estatística descritiva para os parâmetros analisados nas enseadas do Saco da Mangueira e Saco do Arraial.

Tabela 8: Pluviometria acumulada medida a cada hora, nos dias de coletas até as 7 horas (PAD = pluviometria acumulada diária) e nas semanas que antecederam as coletas (6 dias anteriores + dia da coleta até as 7 horas), (PAS = pluviometria acumulada semanal). Os dados foram agrupados em meses de coleta (n=152 para pluviometria acumulada semanal e n=8 para pluviometria acumulada diária). (Min. = valor mínimo; Max. = valor máximo).

Pluviometria (mm)										
Saco da Mangueira						Saco do Arraial				
	out/03	dez/03	fev/04	abr/04	jun/04	out/03	dez/03	fev/04	abr/04	jun/04
PAD	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PAS	3,00	7,80	0,80	0,00	5,60	3,00	9,40	0,80	0,00	4,40
Min	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Max	0,60	1,60	0,40	0,00	0,00	0,60	1,60	0,40	0,00	1,80

Velocidade média do vento (m.s ⁻¹)										
Saco da Mangueira						Saco do Arraial				
	out/03	dez/03	fev/04	abr/04	jun/04	out/03	dez/03	fev/04	abr/04	jun/04
Min.	0,46	0,46	1,80	1,34	0,00	0,46	1,34	1,80	3,60	0,00
Max.	12,96	14,77	13,89	12,50	9,83	12,96	14,77	13,43	13,89	15,23
Méd.	5,81	5,44	8,75	7,76	4,25	5,60	6,08	7,80	8,31	5,50
dp	2,84	2,83	2,43	2,21	2,41	2,78	2,73	2,66	2,19	3,93
cv	48,95	51,98	27,80	28,46	56,72	49,71	44,88	34,06	26,31	71,47

Praticagem do Porto de Rio Grande (DHN).

Tabela 9: Velocidade média dos ventos, medida a cada hora, nas semanas que antecederam as coletas (6 dias anteriores + dia da coleta até as 7 horas). Os dados foram agrupados em meses de coletas (n=152 para cada mês). (Min. = valor mínimo; Max. = valor máximo; Med = valor médio; dp = desvio-padrão e cv = coeficiente de variação).

Fonte: Praticagem do Porto de Rio Grande (DHN).

Tabela 10: Velocidade média dos ventos, medida a cada hora, nos dias das coletas até as 7 horas. Os dados foram agrupados em dias de coletas (n=8 para cada dia). (Min. = valor mínimo; Max. = valor máximo; Med = valor médio; dp = desvio-padrão e cv = coeficiente de variação).

Velocidade média do vento (m s ⁻¹)										
Saco da Mangueira						Saco do Arraial				
	07/out/03	03/dez/03	11/fev/04	07/abr/04	03/jun/04	06/out/03	02/dez/03	10/fev/04	06/abr/04	01/jun/04
Mínimo	8,08	1,34	8,08	1,34	0,88	1,80	1,34	7,61	6,28	6,69
Máximo	9,83	4,48	8,95	5,35	5,81	5,35	4,01	9,83	9,41	8,95
Média	9,07	2,80	8,39	3,18	3,13	3,13	2,23	8,68	7,50	8,27
dp	0,57	1,04	0,30	1,38	1,84	1,28	0,98	0,75	1,17	0,68
cv	6,29	37,26	3,63	43,34	58,94	41,01	44,09	8,61	15,64	8,23

Fonte: Praticagem do Porto de Rio Grande (DHN).

TABELA 11: Parâmetros físico-químicos e bióticos em cada um dos quatro locais analisados na Enseada Saco da Mangueira durante período analisado (outubro/03 a junho/04).

Data	Ponto	T.água (°C)	Sal	Secchi (m)	MS (mg.L ⁻¹)	Turbidez (NTU)	DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	COP (µg.L ⁻¹)	NOP (µg.L ⁻¹)	C/N	Clor <i>a</i> (µg.L ⁻¹)	MC (µg.L ⁻¹)	MCP %
07/out/03	1	18,00	2,40	0,30	115,20	33,10	1,28	-	-	-	1,98	95,04	-
	2	18,00	3,00	0,20	39,60	17,40	0,96	-	-	-	1,55	74,40	-
	3	18,00	2,91	0,30	82,00	34,70	0,48	-	-	-	11,75	564,00	-
	4	18,00	2,82	0,20	49,20	17,90	0,80	-	-	-	20,36	977,28	-
03/dez/03	1	22,00	5,46	1,00	114,00	1,20	2,40	1842,00	957,00	2,26	1,71	82,08	4,46
	2	22,00	6,16	1,00	39,20	1,20	2,56	670,00	1049,00	0,75	1,64	78,72	11,75
	3	22,00	6,57	0,60	80,80	1,20	3,36	2485,00	1634,00	1,77	30,52	1464,96	58,95
	4	21,00	6,49	0,60	50,00	1,30	2,40	1049,00	2386,00	0,51	27,21	1306,08	-
11/fev/04	1	25,00	1,99	0,30	138,00	48,80	8,01	2794,00	362,00	9,03	8,93	428,80	15,35
	2	25,50	5,02	0,30	80,80	26,70	8,65	1584,00	156,00	12,00	7,73	371,20	23,43
	3	24,00	8,75	0,30	84,00	35,80	6,73	1890,00	251,00	8,75	8,62	413,60	21,88
	4	23,00	9,12	0,20	109,60	47,50	7,05	-	-	-	10,03	481,60	-
07/abr/04	1	21,00	4,36	0,70	24,40	14,40	0,48	1144,00	232,00	5,75	2,61	125,44	10,97
	2	21,00	7,34	0,70	10,80	8,20	1,28	1022,00	321,00	3,71	2,28	109,28	10,69
	3	22,00	9,28	0,70	22,20	9,30	0,48	1248,00	320,00	4,55	1,85	88,64	7,10
	4	24,00	8,58	0,70	13,60	7,00	0,32	617,00	179,00	4,02	4,08	196,00	31,77
03/jun/04	1	15,00	5,10	0,80	21,00	10,70	2,56	405,00	97,00	4,87	1,45	69,60	17,19
	2	15,00	8,98	0,70	6,60	4,80	2,24	193,00	72,00	3,13	1,86	89,28	46,26
	3	16,00	17,12	0,70	5,80	4,20	3,04	930,00	233,00	4,66	9,69	465,12	50,01
	4	16,00	17,39	0,70	4,20	3,10	2,88	1037,00	264,00	4,58	8,12	389,76	37,59
Mínimo		15,00	1,99	0,20	4,20	1,20	0,32	193,00	72,00	0,51	1,45	69,60	4,46
Máximo		25,50	17,39	1,00	138,00	48,80	8,65	2794,00	2386,00	12,00	30,52	1464,96	58,95

TABELA 12: Parâmetros físico-químicos e bióticos em cada um dos quatro locais analisados na Enseada Saco do Arraial durante o período analisado (outubro/03 a junho/04).

Data	Ponto	T.água (°C)	Sal	Secchi (m)	MS (mg.L ⁻¹)	Turbidez (NTU)	DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	COP (µg.L ⁻¹)	NOP (µg.L ⁻¹)	C/N	Clor <i>a</i> (µg.L ⁻¹)	MC (µg.L ⁻¹)	MCP (%)
06/out/03	1	18,00	1,90	0,30	57,60	24,70	0,16	948,00	194,00	5,64	4,72	226,56	23,90
	2	18,00	1,81	0,30	34,40	31,50	0,64	1682,00	392,00	5,00	7,27	348,96	20,75
	3	19,00	1,80	0,30	61,20	28,40	0,16	1285,00	295,00	5,09	8,48	407,04	31,68
	4	20,00	2,05	0,20	33,60	18,70	0,48	986,00	213,00	5,45	8,34	400,32	40,60
02/dez/03	1	25,00	6,64	1,20	58,80	5,58	1,12	831,00	327,00	3,00	4,82	231,36	27,84
	2	25,00	4,67	0,80	34,80	6,60	1,92	660,00	455,00	1,69	3,22	154,56	23,42
	3	25,00	3,88	0,80	60,00	6,60	2,24	597,00	547,00	1,28	1,97	94,56	15,84
	4	25,00	3,26	0,80	31,60	11,70	2,08	1105,00	836,00	1,53	1,79	85,92	7,78
10/fev/04	1	25,00	3,87	0,50	226,80	25,10	1,76	-	-	-	15,55	746,40	-
	2	24,00	6,14	0,30	76,80	28,00	1,28	2354,00	277,00	9,8	14,05	674,40	28,65
	3	24,00	16,18	0,50	60,40	13,10	2,40	-	-	-	5,52	264,80	-
	4	24,00	19,37	0,60	87,60	9,66	1,28	946,00	-	-	3,58	172,00	18,18
06/abr/04	1	22,00	6,84	0,70	11,00	7,90	0,64	671,00	228,00	3,43	3,05	146,40	21,82
	2	22,00	6,47	0,70	7,60	5,90	0,16	429,00	241,00	2,08	4,63	222,24	51,80
	3	22,00	6,99	0,20	20,20	6,40	0,96	371,00	233,00	1,86	1,60	76,80	20,70
	4	22,00	3,13	0,20	36,20	25,90	1,12	1175,00	364,00	3,77	7,72	370,56	31,54
01/jun/04	1	16,00	8,64	0,80	14,60	4,50	4,16	528,00	137,00	4,50	2,82	135,50	25,66
	2	16,00	8,75	0,80	14,20	4,40	2,24	488,00	157,00	3,63	2,88	138,10	28,30
	3	16,00	10,28	0,80	11,00	4,20	3,20	344,00	130,00	3,09	2,20	105,67	30,72
	4	16,00	10,47	0,80	4,00	4,30	4,32	533,00	163,00	3,82	2,66	127,75	23,97
Mínimo		16,00	1,80	0,20	4,00	4,20	0,16	344,00	130,00	1,28	1,60	76,80	7,78
Máximo		25,00	19,37	1,20	226,80	31,50	4,32	2354,00	836,00	9,80	15,55	746,40	51,80

ANEXO 2: Guia para seleção do tamanho do filtro.

O volume de água coletado depende na natureza de cada amostra e do diâmetro do filtro utilizado. A Tabela 13 fornece um guia para vários tipos de matrizes de água.

Tabela 13: Guia para seleção do tamanho do filtro.

Amostra	Diâmetro do filtro		
	47 mm	25 mm	13mm
	Volume de amostra a ser filtrada		
Água oceânica	2000 mL	500 mL	100 mL
Água costeira	1000 mL	400-500 mL	100 mL
Água estuarina (Baixa concentração de particulados)	500-700 mL	250-400 mL	50 mL
Água estuarina (Alta concentração de particulados)	100-400 mL	75-200 mL	25 mL

Fonte: Zimmermann *et al.*, 1997.

ANEXO 3: Preparo das colunas de combustão e redução nos modos CHNS e CHN

1. Modo CHNS

Neste modo de operação, aproximadamente a cada 70 amostras analisadas, devem ser preparados novos tubos de combustão e redução. O tubo de combustão deve ser preparado adicionando os reagentes nas quantidades apresentadas na Figura 21, sendo preenchido de forma invertida, para evitar a contaminação pelos reagentes em sua parte superior. Entretanto, o tubo de redução não deve conter reagentes, apenas lã de vidro. Antes de encaixar os tubos no equipamento, deve-se realizar a limpeza da parte externa dos mesmos com álcool etílico, e introduzir o tubo de quartzo no interior do tubo de combustão para protegê-lo durante a combustão das amostras.

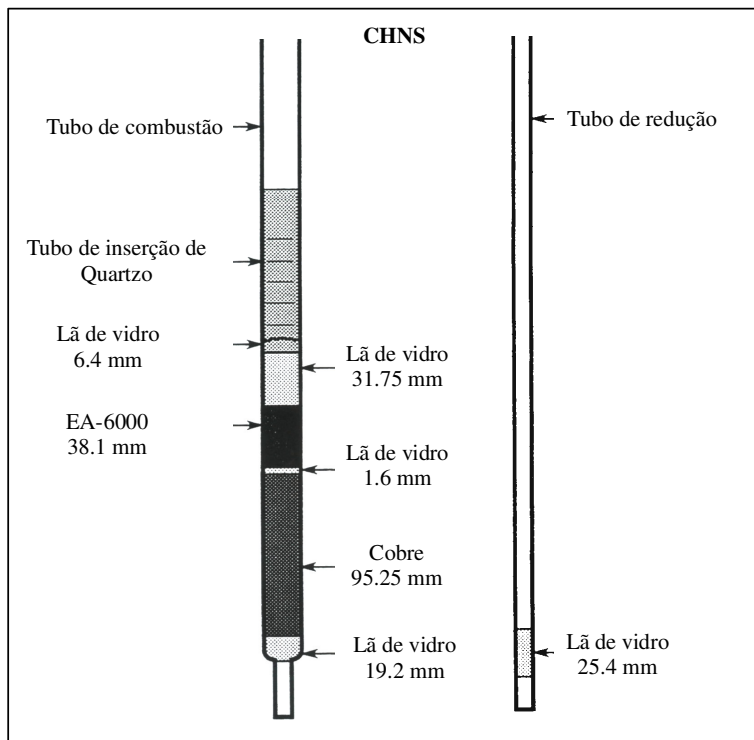


Figura 21: CHNS - Preenchimento dos tubos de combustão e redução com reagentes no modo de operação CHNS do analisador Perkin-Elmer 2400

O tubo de combustão atinge uma temperatura de 975 °C e é preenchido com os seguintes reagentes:

- Tubo de inserção de quartzo: É usado para proteger o tubo de combustão de resíduos de amostras e da cápsula de estanho;
- Lã de vidro: Tem a função de separar os reagentes;
- EA 6000: É uma mistura de óxidos de tungstênio (WO_3) e óxido de zircônio (ZrO_2). Oxidar a matéria orgânica, não reagindo com óxidos de enxofre.
- Cobre metálico: Atua na redução dos óxidos de enxofre a dióxidos de enxofre e também remove o excesso de oxigênio no tubo de combustão.

2. Modo CHN

O equipamento no modo de operação CHN utiliza o tubo de combustão e de redução com um formato diferente dos tubos e do tipo de reagentes a serem usados no modo CHNS. No modo de operação CHN, aproximadamente a cada 700 amostras, deve-se preparar novos tubos de combustão e redução. Embora as amostras do presente estudo tenham sido analisadas no modo de operação CHNS, a seguir encontram-se os detalhes do modo de operação CHN, mostrando as diferenças entre ambos.

Os tubos de combustão e redução para CHN devem ser preparados adicionando os reagentes nas quantidades apresentadas na Figura 22, sendo preenchidos também de forma invertida para evitar contaminação na sua parte superior. Após o preenchimento dos tubos deve-se limpá-los em sua parte exterior com álcool etílico para evitar contaminação.

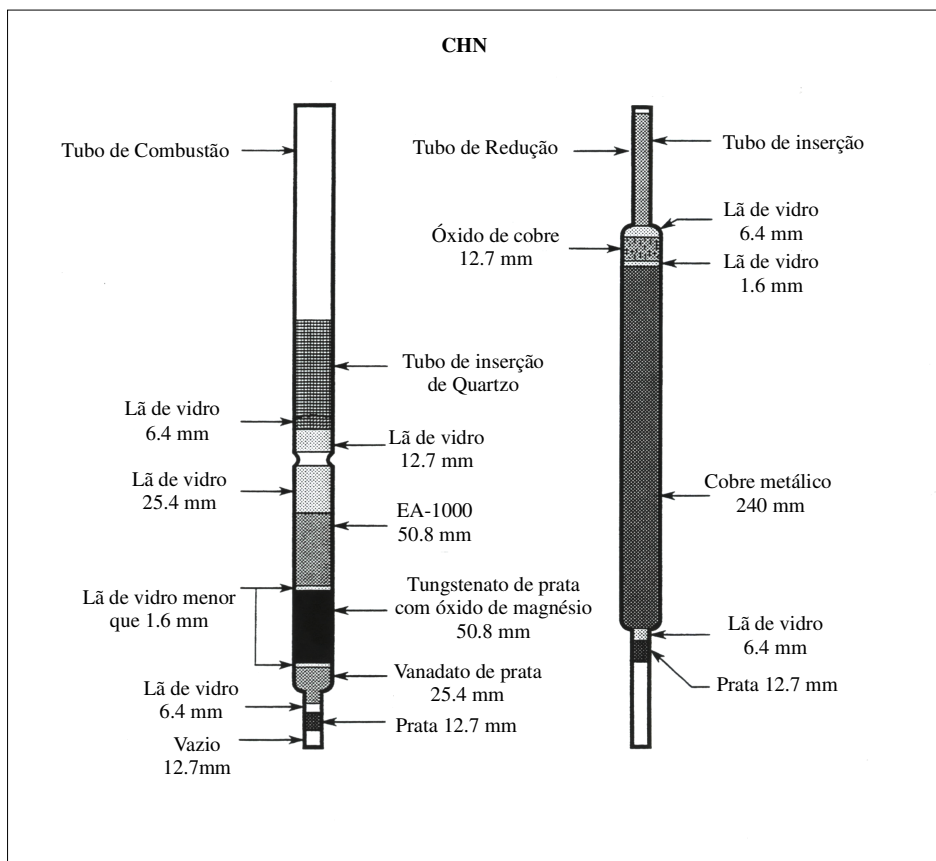


Figura 22: Preenchimento dos tubos de combustão e redução com reagentes no modo de operação CHN do analisador Perkin-Elmer 2400

O tubo de combustão atinge uma temperatura de $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ e é preenchido com os seguintes reagentes:

- Tubo de inserção de quartzo: É usado para proteger o tubo de combustão de resíduos de amostras e da cápsula de estanho;
- Lã de vidro: Tem a função de separar os reagentes;
- EA 1000: É uma mistura de óxidos de níquel e cromo (Cr_2O_3). Tem a função de oxidar as amostras;

- Tungstenato de prata e óxido de magnésio (Ag_2WO_4 e MgO): Ajuda na oxidação das amostras, para formar produtos gasosos e eliminar interferentes. O enxofre e os halogênios são interferentes que devem ser efetivamente eliminados;
- Vanadato de prata (AgVO_3) Este reagente também ajuda na oxidação de amostras e na eliminação de interferentes, incluindo enxofre e halogênios, com exceção do flúor.
- Prata: A prata atua como um catalisador na reação de combustão.

O tubo de redução atinge a temperatura de 640°C e é preenchido com os seguintes reagentes:

- Lã de vidro: Separa os reagentes;
- Cobre: Proporciona a redução dos óxidos de nitrogênio (NO_x) a N_2 que é a forma que o oxigênio é medido. Também remove o excesso de oxigênio que não foi utilizado na combustão de amostras;
- Óxido de cobre: Garante que o carbono existente no tubo fique na forma de CO_2 e não na forma de CH_4 .

ANEXO 4: Protocolos de calibração do analisador elementar Perkin-Elmer CHNS/O 2400 nos modos de operação CHN e CHNS.

Branco

Os valores dos brancos devem ser empregados para checar a integridade do instrumento, sendo realizada a leitura dos seguintes tipos de brancos: Branco instrumental, que se refere ao equipamento; branco analítico que está relacionado com a leitura de amostras e o branco sem enxofre que é atribuído a acetanilida, um material de referência certificado sem enxofre utilizado para amostras com baixas concentrações de enxofre (10% em menor concentração). Ana, isto não está claro, não quis reescrever, pois achei confuso o final desta frase. Não sei se as baixas concentrações se referem as acetanilida ou a cistina. Seria bom deixar claro em que modo de operação se utiliza cada material de referência cistina (Modo CHNS, quando for analisado o S) e a acetanilida (Modo CHN, quando não analisar o S).

Os brancos instrumentais são reproduzíveis dentro dos seguintes limites: Carbono (± 30), hidrogênio (± 100), nitrogênio (± 16) e enxofre (± 20). Devem ser lidos brancos adicionais sempre que os resultados obtidos não ficaram dentro destes limites. Os brancos analíticos são obtidos pela leitura de filtros.

Pré-condicionamento das colunas de combustão e redução

Sempre que novos tubos de combustão e redução são adicionados no equipamento, efetua-se o pré-condicionamento, onde as seqüências de análises são:

- Purga de gases: 600 segundos para o He e 60 segundos para o O₂;
- Dois brancos instrumentais, com a válvula de oxigênio desligada;

- Leitura da série de condicionadores, brancos e padrões na seqüência:

1. Condicionador, ácido sulfâmico;
2. Condicionador, ácido sulfâmico;
3. Condicionador, ácido sulfâmico;
4. Branco instrumental, com a válvula de oxigênio ligada;
5. K fator, cistina, 1,5 – 2,5 mg;
6. Branco instrumental;
7. K fator, cistina, 1,5 – 2,5 mg;
8. Branco instrumental;
9. K fator, cistina, 1,5 – 2,5 mg;
10. K fator, cistina, 1,5 – 2,5 mg;
11. K fator, cistina, 1,5 – 2,5 mg;
12. Amostra, padrão cistina como amostra;
13. Leitura de amostras.

Seqüência de análises diárias recomendadas

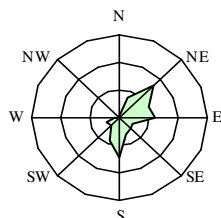
Nas análises em que não é necessário instalar e condicionar novos tubos de combustão e redução segue-se as seguintes etapas analíticas:

- Purga de gases: 600 segundos para o He e 60 segundos para o O₂;
- Dois brancos instrumentais, com a válvula de oxigênio desligada;
- Leitura da série de condicionadores, brancos e padrões na seqüência:
 1. Condicionador, cistina;
 2. Branco instrumental, com a válvula de oxigênio ligada;
 3. Cistina, 1,5 – 2,5 mg;

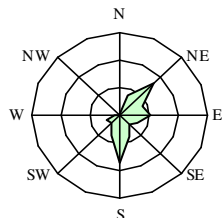
4. Cistina, 1,5 – 2,5 mg;
5. Cistina, 1,5 – 2,5 mg;
6. Padrão cistina como amostra, 1,5 – 2,5 mg;
7. Leitura de amostras.

ANEXO 5: Direções dos ventos nas semanas que antecederam as coletas (6 dias anteriores + dia de coleta, até as 7 horas), nas enseadas de estudo.

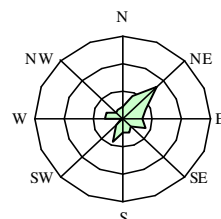
Direção do Vento



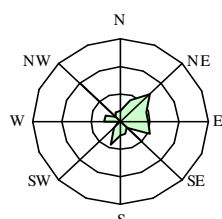
30/09 a 07/10/03



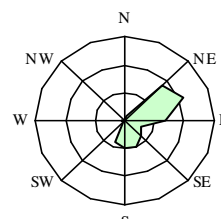
29/09 a 06/10/03



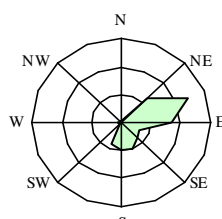
26/11 a 03/12/03



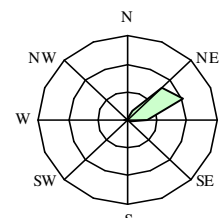
25/11 a 02/12/03



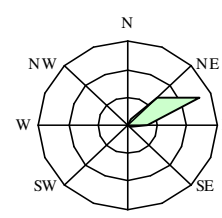
04/02 a 11/02/04



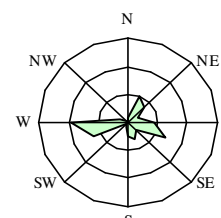
03/02 a 10/02/04



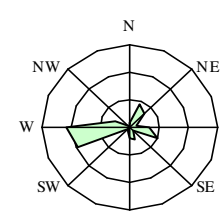
31/03 a 07/04/04



30/03 a 06/04/04



27/05 a 03/06/04



25/05 a 01/06/04

Saco da Mangueira

Saco do Arraial