

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
CENTRO DE ESTUDOS GERAIS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS – GEOQUÍMICA

FERNANDA FREYESLEBEN THOMAZELLI

COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NO GRADIENTE ESTUARINO DA BAÍA  
DE SEPETIBA/RJ

NITERÓI  
2010

FERNANDA FREYESLEBEN THOMAZELLI

**COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NO GRADIENTE ESTUARINO DA  
BAÍA DE SEPETIBA/RJ**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do **Grau Doutor**. Área de concentração: Geoquímica Ambiental.

Niterói  
2010

FERNANDA FREYESLEBEN THOMAZELLI

COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NO GRADIENTE ESTUARINO DA BAÍA  
DE SEPETIBA/RJ

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do Grau Doutor. Área de concentração: Geoquímica Ambiental.

Aprovada em julho de 2010.

BANCA EXAMINADORA

---

Orientador. Prof. Dr. Marcelo Corrêa Bernardes – UFF

---

Prof. Dr. Marcos Sarmet Moreira de Barros Salomão – UENF

---

Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto – UFES

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Ana Luiza Spadano Albuquerque – UFF

---

Prof. Dr. Sambasiva Rao Patchineelam – UFF

Niterói  
2010

## AGRADECIMENTOS

Ao meu amor Artur, meu grande companheiro, que com grande paciência, carinho, amor e dedicação soube compreender essa importante e tumultuada fase da minha vida.

Aos meus queridos e amados pais, pelo amor, dedicação, compreensão sem fim, de uma vida inteira. O exemplo de força e coragem de vocês me faz seguir a diante. Vocês são meu porto seguro.

Ao meu querido e paciente orientador Marcelo, por toda sua orientação, amizade, compreensão e pelo compartilhamento do seu conhecimento. Sei que não foi muito fácil, mas obrigada por ter ido até o fim comigo.

Ao Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira – IEAPM pela permissão em realizar o doutorado e pelo suporte financeiro e de infraestrutura.

Ao INCT – TMCOcean – Transferência de materiais continente-oceano / CNPq Processo nº 573601/2008, pelo suporte na realização das análises orgânicas.

Aos professores doutores Luís Antônio Martinelli e Jean Pierre B. Ometto do CENA-USP, pela realização das análises isotópicas.

Ao professor Carlos Rezende da Universidade Estadual do Norte Fluminense pelas análises de carbono orgânico dissolvido.

Ao professor Emmanoel Vieira Filho da Universidade Federal Fluminense pela análise dos metais traços e pelo apoio inicial no doutorado.

Aos membros da banca Professores Doutores Ana Luiza, Sambasiva, Marcos Salomão e Renato Neto pelo aceite em participar da banca e pelas grandes contribuições.

Ao pessoal da Química, um agradecimento enorme. Não tenho como agradecer tanta ajuda. Todos contribuíram muitíssimo com esse trabalho.

Ao pessoal da Geologia do IEAPM, Lucia e Roberto, pelas análises granulométricas e principalmente pela amizade.

À Dra Eliane e Comte Bentes, pelo apoio, ajuda, incentivo e amizade.

Ao pessoal do laboratório da UFF por toda a ajuda e amizade.

Ao Nivaldo e demais funcionários da secretaria e da biblioteca por toda sua presteza e paciência.

A minha querida irmã Cris, companheira de todas as horas, pessoa iluminada que eu amo tanto.

Aos grandes amigos, Pati e Gua. Serei grata para sempre pela grande ajuda de vocês e pela amizade.

Às minhas grandes amigas Fabi, minha irmã do coração, Tereza, pelas sábias palavras e conselhos e Márcia pela amizade.

À Patrícia Souza e Tati, pela amizade e ajuda.

Aos meus companheiros de doutorado pela amizade.

## RESUMO

Este estudo foi realizado na Baía de Sepetiba, um complexo sistema estuarino de grande importância sócio-econômica e ambiental do Estado do Rio de Janeiro. O principal objetivo deste estudo foi determinar a composição da matéria orgânica em um gradiente estuarino, abrangendo o compartimento fluvial composto pelo Rio e Canal do Guandu, Rio da Guarda e Canal do São Francisco; um gradiente salino no Canal do São Francisco, caracterizando a zona de mistura; e o compartimento estuarino representado pela Baía de Sepetiba. A abordagem utilizada objetivou determinar as principais fontes e processos atuantes na Baía de Sepetiba. A composição da matéria orgânica foi caracterizada através de marcadores elementares (C/N), isotópicos ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ) e moleculares (lignina, esteróis e hidrocarbonetos) em amostras de sedimento e de material particulado em suspensão, sendo que neste último compartimento só foi possível a análise da composição elementar e isotópica da matéria orgânica. Os metais traços também foram determinados a fim de verificar sua correlação com a matéria orgânica ou com os processos existentes na Baía de Sepetiba. Maiores valores da razão C/N e menores de  $\delta^{13}\text{C}$  indicaram que no compartimento fluvial predomina matéria orgânica terrígena proveniente de restos de plantas superiores. No gradiente salino foi verificada mistura de fontes terrestres e marinhas e, na Baía de Sepetiba foi observado um forte predomínio de bactéria e fitoplâncton, evidenciados pelos dados de chl-a e pelas maiores concentrações de esteróis ( $\beta$ -sit., colestanol e colestano). Os hidrocarbonetos apresentaram concentrações elevadas na área de estudo, com valores totais oscilando entre 16 e 488  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , registrados apenas para ambientes costeiros com alta atividade antrópica. Estas elevadas concentrações, associadas à distribuição dos n-alcenos e a presença da mistura complexa não resolvida, indicam uma intensa introdução de hidrocarbonetos petrogênicos. O coprostanol, um esteroide fecal associado ao lançamento de esgoto doméstico não tratado, foi detectado em 81 % das estações, apresentando concentrações entre níveis não detectáveis à 4,0  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , sendo os maiores valores registrados no Rio e no Canal do Guandu e após sua foz, já na Baía de Sepetiba. Os fenóis de lignina apresentaram baixas concentrações na área de estudo, com valores entre 0,05 e 0,72  $\text{mg.100 mg}^{-1}$  e predomínio do grupo siringil, indicando que a Baía de Sepetiba não é um sistema deposicional e que o transporte pela bacia de drenagem não é significativo. A análise de componentes principais (ACP) apresentou 30,1% da variabilidade explicada no eixo 1, o qual agrupou as amostras dos rios caracterizadas como fonte terrígena alóctone. Por outro lado, as amostras do estuário foram caracterizadas por processos autóctones de produção e degradação da matéria orgânica. Inversamente, a ACP ao considerar o eixo 2, teve 51% da variabilidade total explicada, sugerindo que as amostras localizadas na zona de mistura foram influenciadas pelo processo de dragagem do Canal do São Francisco e a entrada de efluente industrial.

**Palavras-chave:** estuários, marcadores geoquímicos, lignina, hidrocarbonetos, esteróis, metais traços, razão C/N, isótopo estável, carbono, nitrogênio.

## ABSTRACT

This study was developed in Sepetiba Bay, a complex estuarine system with high economic, social and environment importance to the Rio de Janeiro State. The main objective of this study was to determine the composition of organic matter in an estuarine gradient, involving the river compartment, consisting of the Guandu River and Channel, Guarda River and São Francisco Channel; a salt gradient in the São Francisco Channel characterizing the mixing zone and the estuarine region represented by Sepetiba Bay itself. This approach was applied in order to determine the main sources and processes acting in the Sepetiba Bay. To assess the composition of organic matter elemental (C/N), isotopic ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ) and molecular (lignin, sterols and hydrocarbons) markers were used in sediment and suspended particulate matter samples. In this last compartment was only possible analysis of elemental and isotopic composition of organic matter. The trace metals were also determined to verify its correlation with organic matter or with existing processes in the Sepetiba Bay. The results of C/N ratio,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  indicate that in the riverine compartment dominates fluvial terrigenous organic matter from higher plants debris. In the salt gradient was observed mixture of terrestrial and marine sources and, in Sepetiba Bay was observed the predominance of bacteria and phytoplankton, corroborated by the ch-a data and the highest concentrations of sterols ( $\beta$ -sit., cholesterol, cholestanone). The hydrocarbon showed high concentrations in the study area, ranging from 16 to 488  $\mu\text{g g}^{-1}$ , recorded for coastal environment with high anthropogenic activity. These high concentrations associated with the distribution of n-alkanes and the presence of unresolved complex mixture, indicate an intense introduction of petrogenic hydrocarbons. The coprostanol, a fecal sterol associated with the release of untreated sewage, was detected in 81% of the stations, with concentrations ranging from undetectable levels to 4.0  $\mu\text{g g}^{-1}$ , and the highest values recorded in the Guandu River and Channel and after its mouth, in Sepetiba Bay. The lignin phenols showed low concentrations in the study area, with values between 0.05 and 0.72  $\text{mg} \cdot 100 \text{ mg}^{-1} \text{ O.C.}$  with syringyl group predominance, indicating that Sepetiba Bay is a depositional system and the transport by watershed is not significant. The principal component analysis (PCA) showed 30.1% of the variability explained on axis 1, which grouped the samples from the rivers characterized as allochthonous terrigenous source. Moreover, samples from the estuary were characterized by processes of autochthonous production and degradation of organic matter. Conversely, the ACP when considering the axis 2, had 51% of the total variability explained, suggesting that the samples located in the mixing zone was influenced by the process of dredging of the Canal of San Francisco and the entry of industrial effluent.

**Keywords:** estuaries, geochemistry markers, lignin, hydrocarbon, sterols, trace metals, C/N ratio, stable isotope, carbon and nitrogen.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição de esteróis, expressa como quantidade relativa de C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , e C <sub>29</sub> , em relação aos organismos fonte e ambientes.....	30
Figura 2 – Visão geral da área de estudo. Localização das estações localizadas no Rio Guandu (GU), Rio da Guarda (GA), Canal do Guandu (CGU) e Canal do São Francisco (CSF). Localização das estações no gradiente salino no Canal do São Francisco (CSF) e na Baía de Sepetiba propriamente dita (BS).....	36
Figura 3 - Mapa vegetação e uso da terra.....	37
Figura 4 – Circulação de água na Baía de Sepetiba.....	39
Figura 5 – Curva de calibração obtida para cálculo dos esteróis.....	50
Figura 6 - Cromatograma dos padrões de fenóis de ligninas utilizados como padrões de identificação, quantificação e recuperação.....	53
Figura 7 – Parâmetros físico-químicos da água do mar: temperatura (°C), pH, salinidade e oxigênio dissolvido (mg.L <sup>-1</sup> ).....	56
Figura 8 – Concentração dos nutrientes: silicato, nitrato, amônia, fosfato (µM) e carbono orgânico dissolvido (mg.L <sup>-1</sup> ) na Baía de Sepetiba.....	58
Figura 9 – Concentração de Cl-a, Cl-b, Cl-c e feoftina (mg.m <sup>-3</sup> ) na Baía de Sepetiba.....	60
Figura 10– Concentração de MPS (mg.L <sup>-1</sup> ) na Baía de Sepetiba.....	61
Figura 11 – Razão C/N no MPS da Baía de Sepetiba.....	62
Figura 12 – Teor de δ <sup>13</sup> C e δ <sup>15</sup> N (‰) do MPS na Baía de Sepetiba.....	63
Figura 13 – Composição granulométrica dos sedimentos (%) nas estações de coleta. Total de grosseiros e finos.....	64
Figura 14 – Razão C/N, δ <sup>13</sup> C e δ <sup>15</sup> N (‰) nos sedimentos da Baía de Sepetiba.....	66
Figura 15 – Concentração de esteróis totais (µg.g <sup>-1</sup> ) na Baía de Sepetiba.....	68
Figura 16 – Concentração (µg.g <sup>-1</sup> ) e distribuição dos esteróis na Baía de Sepetiba.....	69
Figura 17 – Proporção entre os esteróis (%) na Baía de Sepetiba.....	70
Figura 18 – Concentração de HAT por massa de amostra (µg.g <sup>-1</sup> ) e por carbono orgânico (µg.g <sup>-1</sup> COT) na Baía de Sepetiba.....	72
Figura 19 – Proporção entre compostos resolvidos (% Res.) e não resolvidos (% UCM) na Baía de Sepetiba.....	73
Figura 20 – Distribuição dos n-alcanos na Baía de Sepetiba.....	74
Figura 21 – Concentração (µg.g <sup>-1</sup> e µg.g <sup>-1</sup> CO) da UCM na área de estudo.....	77
Figura 22 – Concentração do total de fenóis de lignina (mg.100 mg <sup>-1</sup> CO) na Baía de Sepetiba.....	78
Figura 23 – Proporção entre os fenóis de lignina na Baía de Sepetiba.....	78
Figura 24 – Distribuição e concentração dos grupos de fenóis da lignina (mg.100 mg <sup>-1</sup> CO) na Baía de Sepetiba.....	79
Figura 25 – Concentração de metais traços na área de estudo (mg.Kg <sup>-1</sup> ).....	81
Figura 26 - Concentração de mercúrio da área de estudo (ηg.g <sup>-1</sup> ).....	81
Figura 27 - Concentração de alumínio e ferro na área de estudo (%).....	81
Figura 28 - Projeção espacial da ordenação dos vetores das variáveis de granulometria, composição elementar, isotópica e molecular e de metais traços e das amostras do gradiente estuarino nas duas componentes principais.....	83
Figura 29 – Análise de Cluster entre os parâmetros: temperatura (T), salinidade (S), pH e oxigênio dissolvido (OD).....	86
Figura 30 - Análise de Cluster entre os parâmetros físico-químicos na Baía de	

Sepetiba.....	87
Figura 31 – Índices de esteróis na área de estudo: $5\beta/5\beta+5\alpha$ e Coprostanol/Colesterol.....	97
Figura 32 – Relação entre as razões C/V e S/V na área de estudo.....	104
Figura 33 – Índice diagenético dos fenóis de lignina.....	105
Figura 34 – Relação entre o C/N e $\delta^{13}\text{C}$ para o MPS e sedimento.....	109
Figura 35 - Projeção espacial da ordenação dos vetores das variáveis de granulometria, composição elementar, isotópica e molecular e de metais traços nas duas componentes principais para as amostras do gradiente estuarino.....	113
Figura 36 - Projeção espacial da ordenação dos vetores das amostras do gradiente estuarino nas duas componentes principais para as variáveis de granulometria, composição elementar, isotópica e molecular e de metais traços.	114

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Esteróis utilizados em estudos ambientais.....	29
Tabela 2 – Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem de sedimentos superficiais na Baía de Sepetiba, distância da foz do Canal do São Francisco e apontamento do compartimento amostrado (água e/ou sedimento).....	44
Tabela 3 – Padrões de recuperação e de quantificação dos fenóis oriundos da oxidação da lignina.....	53
Tabela 4 - Cargas das componentes principais indicando as percentagens de explicação da variabilidade das variáveis nos sedimentos da baía de Sepetiba.....	82
Tabela 5 – Grupos, amostras, parâmetros e componentes obtidos na ACP.....	82
Tabela 6 – Matriz de correlação de Pearson entre os parâmetros: temperatura (T), salinidade (S), pH e oxigênio dissolvido (OD).....	85
Tabela 7 – Matriz de correlação de Pearson entre os nutrientes inorgânicos.....	87
Tabela 8 – Concentração de nutrientes inorgânicos ( $\mu\text{M}$ ) e cl-a ( $\text{mg.m}^3$ ) em alguns locais do Brasil.....	88
Tabela 9 – Matriz de correlação de Pearson entre os nutrientes inorgânicos.....	89
Tabela 10 – Matriz de correlação de Pearson entre os nutrientes inorgânicos.....	90
Tabela 11 – Tabela de classificação do estado trófico, por meio das concentrações de nitrogênio e fósforo total (NT e PT)( $\mu\text{M}$ ) e clorofila-a (cl-a)( $\mu\text{g.l}^{-1}$ ).....	91
Tabela 12 - Concentração de coprostanol no Brasil e no mundo ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).....	95
Tabela 13 – Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais em alguns locais do Brasil e do mundo ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).....	98
Tabela 14 – Concentrações de n-alcenos totais em alguns locais do Brasil e do mundo ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).....	99
Tabela 15 – Índices utilizados na avaliação do aporte de hidrocarbonetos na área de estudo.....	102
Tabela 16 – Comparação do total de lignina e índice C/V e S/V com outros trabalhos.....	106
Tabela 17 – Limites da concentração de metais da Res.CONAMA 344/2004 e valores encontrados nesse trabalho ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ).....	107

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Intervalo de valores de $\delta^{13}\text{C}$ para alguns grupos de organismos fotossintetizantes.....	24
Quadro 2 – Grupos resultantes do processo de degradação da lignina e formas químicas.....	32
Quadro 3 – Grupos de plantas, fenóis de lignina predominantes e exemplo de plantas para cada grupo.....	32
Quadro 4 – Índices dos fenóis de lignina e significado ambiental.....	33
Quadro 5 – Eluição das frações do extrato, solventes utilizados e compostos obtidos.....	48
Quadro 6 – Condições cromatográficas para a análise de hidrocarbonetos.....	48
Quadro 7 – Condições cromatográficas para a análise de hidrocarbonetos.....	49
Quadro 8 – Padrões utilizados nas análises de lipídios.....	49
Quadro 9 – Condições cromatográficas para a análise de fenóis de lignina.....	52

## LISTA DE ABREVIATURAS

(Ac/Ad))v	razão entre compostos ácidos e aldeídicos do vanilil (índice diagenético)
5β/5β+5α	razão entre coprostanol e colesterol
ACP	análise de componentes principais
BSTFA	bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamida
C	fenol de lignina cinamil
C/N	razão molar entre carbono e nitrogênio
C/V	razão entre os fenóis de lignina cinamil e vanilil
CG- DIC	cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama
Cl a, b, c	clorofila a, b, c
CO	carbono orgânico
COD	carbono orgânico dissolvido
HAT	hidrocarbonetos alifáticos totais
IPC	índice de preferência de carbono
MPS	material particulado em suspensão
NH <sub>3</sub>	amônia
NO <sub>2</sub>	nitrito
NO <sub>3</sub>	nitrato
OD	oxigênio dissolvido
P	fenol de lignina p-hidroxi
PO <sub>4</sub>	fosfato
RTA	razão entre matéria orgânica terrestre e aquática
S	fenol de lignina siringil
S/V	razão entre os fenóis de lignina siringil e vanilil
SiO <sub>4</sub>	silicato
TRes	hidrocarbonetos resolvidos totais
UCM	mistura complexa não resolvida (Unresolved Complex Mixture)
UCM/Res	razão entre mistura complexa não resolvida e hidrocarbonetos resolvidos totais
V	fenol de lignina vanilil
δ <sup>13</sup> C	razão isotópica de carbono
δ <sup>15</sup> N	razão isotópica de nitrogênio
λ	total dos fenóis de lignina (somatório de cinamil, siringil e vanilil)

## SUMÁRIO

RESUMO NA LÍNGUA VERNÁCULA  
RESUMO NA LÍNGUA ESTRANGEIRA.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS

LISTA DE QUADROS

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2. OBJETIVOS GERAIS</b> .....	17
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
2.2 HIPÓTESE.....	18
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
3.1 PRODUÇÃO, TRANSPORTE, DEGRADAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NA INTERFACE CONTINENTE-OCEANO.....	19
3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MARCADORES GEOQUÍMICOS DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	21
<b>3.2.1 Composição Elementar do Carbono e Nitrogênio (C/N)</b> .....	22
<b>3.2.2 Composição Isotópica do Carbono (<math>\delta^{13}\text{C}</math>)</b> .....	23
<b>3.2.3 Composição Isotópica do Nitrogênio (<math>\delta^{15}\text{N}</math>)</b> .....	25
<b>3.2.4 Lipídios</b> .....	25
3.2.4.1 Hidrocarbonetos.....	26
3.2.4.2 Esteróis.....	29
3.2.5 Lignina.....	31
<b>4. ÁREA DE ESTUDO</b> .....	34
<b>5. METODOLOGIA</b> .....	43
5.1 AMOSTRAGEM E ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS.....	43
5.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA.....	44
5.3 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA DA MATÉRIA ORGÂNICA ( $\delta^{15}\text{N}$ , $\delta^{13}\text{C}$ , C e N).....	45
5.4 DETERMINAÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS.....	45
5.5 DETERMINAÇÃO DOS LIPÍDIOS NOS SEDIMENTOS .....	45
5.6 DETERMINAÇÃO DOS FENÓIS ORIUNDOS DA OXIDAÇÃO DA LIGNINA NOS SEDIMENTOS.....	50
5.7 METAIS TRAÇOS.....	53
5.8 ESTATÍSTICA.....	54
<b>6. RESULTADOS</b> .....	55
6.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA.....	55
<b>6.1.1 Temperatura, Salinidade, Condutividade, pH e Oxigênio Dissolvido</b> ...	55
<b>6.1.2 Nutrientes</b> .....	56
6.2 MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO.....	59
<b>6.2.1 Pigmentos Fotossintéticos</b> .....	59
<b>6.2.2 Material Particulado em Suspensão – MPS</b> .....	60
<b>6.2.3 Composição Elementar e Isotópica da Matéria Orgânica (CO, NT <math>^{13}\text{C}</math> e <math>^{15}\text{N}</math>) no MPS</b> .....	61
<b>6.3 SEDIMENTO</b> .....	63
<b>6.3.1 Análise Granulométrica dos Sedimentos</b> .....	63

6.3.2 Composição Elementar e Isotópica da Matéria Orgânica (CO, NT, $\Delta^{13}\text{C}$ e $\Delta^{15}\text{N}$ ) no sedimento.....	64
<b>6.3.3 Lipídios</b> .....	67
6.3.3.1 Esteróis.....	67
6.3.3.2 Hidrocarbonetos Alifáticos.....	71
<b>6.3.4 Lignina</b> .....	77
<b>6.3.5 Metais Traços</b> .....	79
6.4 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS.....	82
<b>7. DISCUSSÃO</b> .....	84
7.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA COLUNA D'ÁGUA NO GRADIENTE ESTUARINO.....	84
7.2 DISTRIBUIÇÃO DOS MARCADORES GEOQUÍMICOS NO GRADIENTE ESTUARINO.....	91
7.3 FONTE E PROCESSOS NO GRADIENTE ESTUARINO.....	108
<b>8. CONCLUSÃO</b> .....	115
<b>9. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA</b> .....	118
<b>APÊNDICES</b> .....	129

## 1 INTRODUÇÃO

A interface continente-oceano é uma região fundamental no ciclo global do carbono, onde várias transformações biogeoquímicas ocorrem, sendo que os estuários desempenham um papel fundamental nesse sistema.

Os estuários são ambientes de transição entre o continente e o oceano, estando entre os ecossistemas mais produtivos da Terra. Devido as características hidrodinâmicas que retêm os nutrientes inorgânicos, a produtividade primária nos estuários é normalmente maior que a fluvial e marinha adjacentes. Possuem vários habitats vitais para diversas espécies de organismos e, quando somados as águas costeiras, torna-se a área de ocorrência de mais de 75% de peixes de valor comercial.

A importância estratégica das regiões costeiras é um fator contribuinte para o aumento da vulnerabilidade desses ambientes. O desenvolvimento de atividades industriais e urbanas, tem causado grandes alterações nos balanços e na ciclagem natural de seus componentes. As atividades humanas causaram aumentos drásticos no transporte de sedimentos, nutrientes inorgânicos e contaminantes para os ecossistemas estuarinos (HOWARTH et al., 1991), resultando no declínio na qualidade ambiental dos estuários, alterando a abundância e qualidade de carbono disponível para os organismos (ZIMMERMAN e CANUEL, 2000, 2002).

Diante desse contexto, é necessário entender as fontes e ciclagem do carbono orgânico em estuários e sistemas costeiros, como também prever os efeitos futuros do aumento da população no estoque de carbono costeiro (COUNTWAY, 2007).

As regiões estuarinas são locais de misturas complexas de matéria orgânica de diversas origens (CANUEL, 2001; MUNSON e CAREY, 2004), sendo uma região de remoção, troca e transformação desses materiais (CANUEL, 2001; RAYMOND e BAUER, 2001; COUNTWAY, 2007).

As principais fontes de matéria orgânica para os estuários são os rios e o oceano adjacente. A fonte fluvial contribui para a introdução de matéria orgânica terrestre e a fonte marinha derivada de produtores primários, como o fitoplâncton (JOINT, 1978). Em sistemas aquáticos impactados pelas atividades humanas, além das fontes naturais, rejeitos urbanos e industriais são também relevantes na composição da matéria orgânica. Devido à relevância de suas fontes e à potencialidade de impactos no ambiente marinho, pode-se destacar como os grupos mais importantes de agentes poluidores originados pelas atividades humanas os componentes do esgoto doméstico, os compostos oleosos de origem petrogênica e os metais pesados (MELGES-FIGUEIREDO, 1999).

A compreensão dos processos de produção, transporte, acumulação, ciclagem e deposição da matéria orgânica na interface continente-oceano podem ser melhores entendidos por meio da aplicação de marcadores geoquímicos.

Os marcadores geoquímicos são compostos específicos produzidos por determinados grupos de organismos e portanto, de origem específica, cuja identificação em ambientes naturais permite inferências sobre a origem e os processos de evolução da matéria orgânica (ZIMMERMAN E CANUEL, 2000; CANUEL, 2001; JAFFÉ et al., 2001). Estes marcadores podem caracterizar os materiais quanto a sua composição elementar (carbono e nitrogênio), isotópica ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ) e molecular (lignina e lipídios).

A composição elementar da matéria orgânica (razão C/N) é uma ferramenta útil para identificar e diferenciar fontes terrestres e marinhas. Em conjunto com as razões  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  pode fornecer informações sobre a origem e o destino da matéria orgânica nos ambientes costeiros (MEYERS, 1994).

Os fenóis oriundos da lignina, têm sido amplamente utilizados como traçadores de fontes terrestres de matéria orgânica vegetal em sedimentos de ecossistemas estuarinos, costeiros e marinhos (PRAHL et al., 1994; GONI e HEDGES, 1995). Estudos recentes têm aplicado esta análise como ferramenta na avaliação de impactos antrópicos a partir do aumento de restos vegetais depositados em ambientes aquáticos (LOUCHOUARN et al., 1997).

Os lipídios, tais como os esteróis, hidrocarbonetos e ácidos graxos, são compostos orgânicos presentes em todos os organismos e naturalmente presentes nos ecossistemas aquáticos e, portanto, utilizados na identificação de fontes e sumidouros de carbono em diferentes compartimentos dos ecossistemas (WAKEHAM, 1995).

A maioria dos estudos realizados sobre as variações na composição da matéria orgânica e inorgânica em gradientes estuarinos tem abordado o assunto linearmente esperando

obter correlações significativas entre os dados para explicações que devem ser determinísticas mas que nem sempre são encontradas, dificultando a relação causa efeito dos parâmetros ambientais. Assim sendo, a análise estatística multivariada é a ferramenta mais adequada para responder a questões de variabilidade, redução e importância das variáveis. Em estudos ambientais com muitas amostras e variáveis, sejam elas físicoquímicas, biológicas e/ou temporais, que devem ser levadas em consideração, uma das formas de avaliar integradamente um complexo de dados é a metodologia estatística multivariada, onde as variáveis podem ser analisadas em conjunto. Para evitar conclusões indesejáveis, deve-se ter um bom conhecimento a respeito das variáveis em questão, pois a análise multivariada é apenas uma forma exploratória de classificação e ordenação, em suma um instrumento e não um modal epistêmico em si. Uma das vantagens principais da modelagem dos dados em termos da ACP é a facilidade de visualização das principais componentes em mais de duas dimensões.

A Baía de Sepetiba, um complexo sistema estuarino, considerada um dos mais importantes ecossistemas aquáticos do estado do Rio de Janeiro, é um exemplo do que vem acontecendo nas áreas costeiras e estuarinas em todo o mundo. Localizada na região metropolitana do Rio de Janeiro no principal entorno geoeconômico do país, a Baía de Sepetiba sofre com as pressões antrópicas desde a década de 60/70, resultando em alterações de suas características ambientais causadas por impactos gerados na zona costeira e na sua bacia de drenagem como consequência do processo de industrialização e urbanização. Estes processos têm sido responsáveis pela introdução de contaminantes em suas águas, fazendo da região a segunda principal receptora de efluentes do Estado do Rio de Janeiro (AMADO FILHO, 1999).

Em função das pressões existentes na Baía de Sepetiba, diversos estudos vêm sendo realizados, principalmente em relação a contaminação ambiental por metais traços. O Departamento de Geoquímica Ambiental da Universidade Federal Fluminense tem desenvolvido vários trabalhos na Baía de Sepetiba desde a década de 80. No entanto, pouco ainda se conhece sobre a composição da matéria orgânica, fontes e processos envolvidos nesse importante sistema estuarino. Melges-Figueiredo (1999) desenvolveu o primeiro trabalho utilizando os hidrocarbonetos como marcadores das contribuições antrópicas e naturais em alguns pontos na Baía de Sepetiba e da Ilha Grande, publicando seus dados em 2008 (FIGUEIREDO et al). Thomazelli (2005) também realizou um estudo sobre as fontes de hidrocarbonetos (alifáticos e HPAs totais) na Baía de Sepetiba, abrangendo uma área maior ao longo da baía. Carreira e colaboradores (2009) desenvolveram um trabalho envolvendo, além

de hidrocarbonetos, os esteróis como indicadores e destinos de matéria orgânica em sedimentos ao longo da Baía de Sepetiba. Rezende e colaboradores (2010) publicaram o primeiro estudo sobre os fenóis de lignina com o intuito de inferir as fontes de matéria orgânica para a Baía de Sepetiba, tendo como área de estudo alguns dos principais rios da região.

Os trabalhos citados acima tiveram como área de estudo a região marinha da Baía de Sepetiba, com pontos de coletas mais afastados da linha de costa, ou então foram desenvolvidos somente na região fluvial e utilizaram marcadores específicos. A partir deste cenário, torna-se necessária a avaliação da qualidade dos materiais que são gerados, transportados e possivelmente alterados no gradiente estuarino na Baía de Sepetiba por meio do estudo de vários marcadores geoquímicos.

## 2 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo caracterizar as principais fontes e processos que atuam na interface continente–Baía de Sepetiba por meio das composições elementar, isotópica e molecular da matéria orgânica em sedimentos superficiais e em suspensão.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar uma amostragem espacial em um de amostras de sedimento, material em suspensão e água em um gradiente estuarino na Baía de Sepetiba, considerando:
  - Rios (Guandu, Canal do Guandu e Canal da Guarda): região sem influência marinha e com grande aporte continental;
  - Gradiente salino no Canal do São Francisco: caracterizando a zona de mistura
  - Baía de Sepetiba propriamente dita: região estuarina de maior influência marinha
  
- Determinar a composição da matéria orgânica por meio de marcadores elementares (C/N), isotópicos ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ) e moleculares (ligninas, esteróis e hidrocarbonetos) em sedimentos superficiais e no material particulado em suspensão e também de metais traços.
  
- Avaliar a variabilidade na composição orgânica e inorgânica dos sedimentos no gradiente estuarino verificando os agrupamentos e a distribuição entre os parâmetros e as amostras obtidos por meio na análise de componentes principais (ACP);
  
- Identificar e correlacionar quais marcadores melhor evidenciam as fontes e processos nesse gradiente estuarino e quais marcadores melhor distinguem as diferentes regiões do gradiente estuarino.

## 2.2 HIPÓTESE

Na interface continente-Baía de Sepetiba a composição dos sedimentos na região fluvial é predominantemente de material terrígeno natural e antropogênico, em contraste com a região estuarina que possui maior influência da produção primária como consequência da elevada carga orgânica lançada na Baía. A zona de mistura atua como transformadora e processadora dos materiais que são provenientes da região fluvial e estuarina.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 PRODUÇÃO, TRANSPORTE, DEGRADAÇÃO E SEDIMENTAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NA INTERFACE CONTINENTE-OCEANO

O elemento carbono, apesar de contabilizar apenas 0,08 % da litosfera, hidrosfera e atmosfera combinados e ser somente o 12º elemento da crosta terrestre em termos de abundância, é um elemento de extrema importância, pois seus compostos formam a base de toda a vida na Terra. O ciclo do carbono é um processo-chave para o planeta, envolvendo várias transformações biogeoquímicas dentro de dois subciclos, o geológico e o biológico (KILLOPS e KILLOPS, 2005). As entradas e saídas do carbono nesses estoques estão em balanço, resultando no que pode ser considerado um sistema de “*steady state*” (estado estático, sem alteração) (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

A vida nos oceanos consome grandes quantidades de CO<sub>2</sub>, sendo que apenas pequenas quantidades de carbono são acumuladas no fundo do mar após a morte dos organismos. No entanto, após um longo período de tempo, este efeito representa uma significativa remoção de carbono da atmosfera, formando nos oceanos o maior reservatório de carbono na Terra (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

A matéria orgânica sedimentar é uma mistura complexa de compostos orgânicos de diferentes composições químicas, múltiplas fontes e diferentes reatividades (HEDGES et al., 1997; GOÑI et al., 1998; GORDON e GOÑI, 2003; TESI et al., 2007).

As diversas fontes naturais de matéria orgânica para a zona costeira incluem a produção primária fitoplanctônica marinha e estuarina e o material terrestre carregado pelos rios (HEDGES et al., 1997; GOÑI et al., 2003; TESI et al., 2007). Dependendo da região, o aporte de fontes autóctones e alóctones pode ser altamente variável, como

sistemas de grandes rios, regiões de degelo e áreas de ressurgência (VOLKMAN et al., 1987).

O material de origem terrestre é responsável pelo aporte alóctone de substâncias orgânicas e inorgânicas que abastecem a produção de matéria orgânica marinha. Além da matéria orgânica proveniente das bacias de drenagem dos rios, os ecossistemas de mangue que cobrem o litoral das regiões tropicais e subtropicais possuem uma particular importância para a biogeoquímica do ciclo do carbono nas margens continentais.

Altas taxas de produção primária, típico de muitos estuários, contribuem adicionalmente para formas dissolvidas e particuladas de matéria orgânica para a zona costeira (COUNTWAY, 2007). A produtividade estuarina é normalmente maior que a fluvial e a marinha adjacente, devido suas características hidrodinâmicas de circulação que retêm nutrientes, estimulando a produtividade primária.

No estuário, a matéria orgânica é retida antes de sua descarga nas áreas costeiras (COUNTWAY, 2007), podendo ser alterada por processos bióticos e abióticos, tais como respiração microbiana, fotoxidação, floculação e remoção para o sedimento (HEDGES e KEIL, 1995; COUNTWAY, 2007). A mudança no potencial redox, pH e salinidade, por exemplo, podem favorecer os mecanismos de adsorção/desorção, complexação e precipitação de compostos orgânicos e inorgânicos, resultando na retenção ou na produção de materiais.

Adicionalmente às fontes naturais de matéria orgânica, as regiões costeiras têm recebido fontes extras de material orgânico relacionadas ao despejo de efluentes domésticos e industriais, uso de combustíveis fósseis, mudanças no uso do solo e utilização de defensivos agrícolas, resultando em alterações significativas nos fluxos de materiais, com efeitos significativos no ciclo do carbono local (VER et al., 1999; CARREIRA e WAGNER; 2002; ZIMMERMAN e CANUEL, 2000).

A decomposição da matéria orgânica em sedimentos recentes representam dois importantes processos no ciclo do carbono. No ambiente marinho, a matéria orgânica detrital é reciclada por organismos pelágicos na coluna d'água. A pequena quantidade que alcança o sedimento é, em grande parte, reciclada por organismos bentônicos detritívoros. A matéria orgânica detrital que resiste a estas condições pode ser preservada e incorporada aos sedimentos, formando ricos depósitos orgânicos. Estima-se que somente entre 0,1 e 0,01% da produção marinha líquida seja preservada nos sedimentos anualmente (KILLOPS e KILLOPS, 2005). Os fatores que controlam a degradação de um tipo de matéria orgânica não são necessariamente os mesmos que afetam outro tipo de matéria orgânica de diferente composição (GOÑI e HEDGES, 1995).

As margens continentais desempenham um importante papel no ciclo do carbono orgânico, onde mais de 80 % do carbono orgânico é enterrado (HEDGES e KEIL, 1995).

Os sedimentos costeiros atuam como receptores da matéria orgânica alóctone e autóctone (HEDGES e KEIL, 1995), que é transportada da coluna d'água em direção ao fundo oceânico.

A matéria orgânica sedimentar é considerada um dos mais importantes e completos testemunhos de mudanças ambientais, em escala local e global (SUMMONS, 1993). Consiste basicamente de organismos vivos ou mortos, tais como fitoplâncton, zooplâncton, bactérias e fungos, juntamente com fragmentos de plantas superiores e partículas minerais associadas a compostos orgânicos, dentre outras inúmeras origens (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

### 3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MARCADORES GEOQUÍMICOS DA MATÉRIA ORGÂNICA

A investigação sobre o ciclo da matéria orgânica na zona costeira tem estimulado o desenvolvimento de conceitos multidisciplinares, tal como o uso dos marcadores geoquímicos ou biomarcadores.

O termo marcador geoquímico está associado a compostos específicos de uma fonte de matéria orgânica ou processo biogeoquímico (GOÑI e HEDGES, 1995), cuja identificação em ambientes naturais permite inferências sobre a origem e os processos de evolução da matéria orgânica (ZIMMERMAN e CANUEL, 2000; CANUEL, 2001; JAFFÉ et al., 2001), sendo amplamente aplicados na avaliação de processos biogeoquímicos e diagenéticos nos sedimentos (VOLKMAN et al., 1987; VOLKMAN et al., 1998).

Apesar de todos os organismos conter os mesmos grupos de classes químicas, que executam as mesmas funções bioquímicas, pode haver considerável variação nas quantidades relativas de cada classe de compostos entre diferentes grupos de organismos, refletindo variações nas exigências fisiológicas e metabólicas (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

Geoquimicamente, os compostos mais importantes são os carboidratos, proteínas e lipídios. Adicionalmente, plantas superiores contêm significantes quantidades de lignina, o maior componente de seu tecido de suporte.

Os carboidratos funcionam nos organismos como armazenadores de energia e material estrutural. A celulose, o carboidrato mais abundante na natureza, é um dos principais constituintes da parede celular das plantas, utilizada como componente estrutural. Do ponto de vista estrutural, as proteínas são os componentes químicos mais importantes. Compostas de

cadeias de polipeptídios, formam as fibras que servem como estrutura de suporte em tecidos de animais, como peles e ossos (colágeno) e cascos e garras (queratina), além de cumprir funções enzimáticas, hormonais e transportadoras. Os lipídios formam as gorduras nos animais, utilizadas como fontes energéticas, estrutural, isolante térmico e proteção mecânica; nos vegetais, formam os óleos e as ceras com funções protetoras para as folhas (KILLOPS e KILLOPS, 1993).

As plantas terrestres, por exemplo, contem quantidades de celulose e lignina que contabilizam cerca de 75% do material orgânico, enquanto o fitoplâncton não contem esses componentes estruturais (KILLOPS e KILLOPS, 2005). Diatomáceas e dinoflagelados contem aproximadamente 25 a 50 % de proteínas, 5-25 % de lipídios e 40 % de carboidratos; as plantas terrestres contem aproximadamente 5 % de proteína, de 30 a 50 % de carboidratos (principalmente celulose) e 15 a 25 % de lignina (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

Vários métodos têm sido utilizados e integrados para determinar a origem da matéria orgânica por meio dos marcadores geoquímicos. Entre as técnicas utilizadas estão as medidas elementares, isotópicas e moleculares do carbono orgânico (CARREIRA., 2002; GORDON e GOÑI, 2003; DACHS et al., 1999). Como medidas elementares e isotópicas têm-se utilizado a razão entre o carbono orgânico e o nitrogênio total (razão molar C/N) e valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ . Entre as medidas moleculares tem-se utilizado uma variedade de classes lipídicas, tais como ácidos graxos, esteróis e hidrocarbonetos, além dos fenóis de lignina.

### **3.2.1 Composição elementar do carbono e nitrogênio (C/N)**

O carbono constitui cerca de 40 a 50% da matéria orgânica viva, influenciando fortemente o ciclo biogeoquímico de outros elementos importantes, como o nitrogênio e oxigênio (MARTINELLI et al, 2009).

O nitrogênio, juntamente com o fósforo, é um dos maiores limitantes da produção primária, tanto aquática como terrestre (REDFIELD et al., 1963). A fixação de nitrogênio é um processo de grande importância para a dinâmica de ecossistemas naturais, pois é a única forma biológica de transferência do nitrogênio da atmosfera para os sistemas aquáticos ou terrestres (MARTINELLI et al, 2009).

A utilização da razão molar do carbono orgânico em conjunto com o nitrogênio (Razão C/N) tem sido amplamente empregada em amostras ambientais na caracterização do aporte de matéria orgânica para o ambiente aquático (MEYERS, 1997). Esta razão pode

fornecer informações sobre a natureza e origem da matéria orgânica, distinguindo fontes marinhas e terrestres (MEYERS, 1997).

As plantas superiores apresentam em sua composição altos conteúdos de celulose (40 a 60%), e conseqüentemente, altos teores de carbono, enquanto o fitoplâncton é rico em proteínas. Portanto, uma razão C/N maior que 20 pode indicar que as plantas vasculares são as principais fontes de material orgânico para o sistema, enquanto que valores entre 4 e 10 são indicativos de fontes marinhas (REDFIELD et al., 1963; MEYERS, 1994; MEYERS, 1997). Valores intermediários entre 10 e 20 pode caracterizar uma mistura de fontes marinhas e terrestres.

### 3.2.2 Composição isotópica do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ )

O uso de isótopos estáveis em estudos ambientais baseia-se no fato de que a composição isotópica varia de uma forma previsível, conforme o elemento se move entre os compartimentos dos ecossistemas (MARTINELLI et al., 2009).

Na natureza, os isótopos “mais leves”, ou seja, com menor massa atômica, são mais abundantes que os isótopos de maior massa atômica, que são mais raros (MARTINELLI et al., 2009). A abundância relativa de  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$  na natureza é de cerca de 98,89 e 1,11 %, respectivamente (KILLOPS e KILLOPS, 2005; PETERS et al., 2005).

Compostos carbônicos de origem biológica são relativamente enriquecidos no isótopo mais leve, enquanto que o isótopo mais pesado é retido nas formas principais de carbono inorgânico (carbonato, bicarbonato e dióxido de carbono).

A composição isotópica da matéria orgânica é normalmente expressa por valores delta ( $\delta$ ) (por mil ou ‰) em relação a um padrão, normalmente o PDB (Formação Pee dee Belamite) (PETERS et al., 2005; KILLOPS e KILLOPS, 2005), expressa pela relação entre o isótopo raro (mais pesado) e o isótopo mais abundante (mais leve) -  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ .

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \left[ \left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{amostra}} - \left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{padrão}} \right] \times 1000$$

O valor  $\delta$  para o carbono é uma medida conveniente para descrever pequenas variações na abundância relativa do  $^{13}\text{C}$  na matéria orgânica. Por definição, o valor da relação

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  para o PDB é igual a 88,99 e o  $\delta^{13}\text{C}$  é igual a 0‰ (KILLOPS e KILLOPS, 2005). Portanto, um valor  $\delta$  negativo implica que a amostra tem depleção do isótopo pesado em relação ao padrão, já um valor positivo significa que a amostra é isotopicamente enriquecida no isótopo pesado em relação ao padrão (KILLOPS, e KILLOPS, 2005; PETERS et al., 2005).

A variação isotópica natural em seres vivos, resulta do mecanismo de assimilação de carbono durante a fotossíntese. As plantas terrestres, de acordo com seu padrão de fracionamento isotópico, podem ser divididas em 3 grupos fotossintéticos principais:  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$  e CAM.

Plantas com via fotossintética  $\text{C}_3$  (vegetações arbóreas e arbustivas) discriminam o  $^{13}\text{C}$  e incorporam preferencialmente o  $^{12}\text{C}$ , resultando em valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre -38 a -24 ‰. Já as plantas  $\text{C}_4$  (gramíneas) não discriminam o  $^{13}\text{C}$ , apresentando valores de  $\delta^{13}\text{C}$  maiores, entre -15 e -11 ‰ (MARTINELLI et al., 2009). A maioria das plantas do tipo CAM (plantas suculentas - cactáceas e bromeliáceas) apresentam valores de  $\delta^{13}\text{C}$  típicos de plantas  $\text{C}_4$ . Contudo, sob certas condições ambientais e em alguns estágios de desenvolvimento, algumas espécies CAM facultativas podem trocar o modo fotossintético para  $\text{C}_3$ .

Como o fitoplâncton marinho fixa o carbono do meio em que vivem (água do mar, rica em bicarbonato), apresentam geralmente valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre -24 a -18 ‰ (MARTINELLI et al., 2009).

Deste modo, a matéria orgânica apresentará valores de assinatura isotópica de  $\delta^{13}\text{C}$  característica, em função de sua origem (PRAHL et al., 1995), sendo possível a utilização dessa ferramenta como traçador de fonte de carbono. O quadro 1 apresenta resumidamente os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para cada grupo de organismos fotossintetizantes.

<b>Grupo de Vegetais</b>	<b>Grupo Fotossintético</b>	<b>Valores de <math>\delta^{13}\text{C}</math></b>
Vegetações arbóreas e arbustivas	$\text{C}_3$	-38 a -24 ‰
Gramíneas	$\text{C}_4$	-15 e -11 ‰
Suculentas	CAM	-15 e -11 ‰
Fitoplâncton	-----	-24 a -18 ‰

Quadro 1 – Intervalo de valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para alguns grupos de organismos fotossintetizantes.

### 3.2.3 Composição isotópica do nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ )

As variações isotópicas do nitrogênio estável são bem mais complexas que as do carbono. Como o nitrogênio é um elemento limitante na produção primária, ao longo do processo evolutivo, as plantas desenvolveram vários mecanismos para utilizar e explorar diferentes formas e fontes desse elemento (MARTINELLI et al, 2009).

As plantas absorvem do solo principalmente as formas inorgânicas  $\text{NH}_3$  e  $\text{NO}_3$  e, portanto, sua composição isotópica será uma função da composição isotópica dessas formas inorgânicas e também da disponibilidade dessas fontes. Assim, uma mesma espécie de planta pode ter composições isotópicas distintas em função da disponibilidade das formas inorgânicas de nitrogênio e de sua composição isotópica (MARTINELLI et al, 2009). Portanto, o valor isotópico será função da forma de assimilação do nitrogênio e dos processos envolvidos.

Embora o  $\delta^{15}\text{N}$  seja uma ferramenta para o estudo de processos, muitos autores têm utilizado para inferir fontes de matéria orgânica. Em estudo realizado pelo CENA em diversos tipos de vegetações brasileiras, encontraram dois intervalos de valores para o  $\delta^{15}\text{N}$ : -2 a 0 ‰ ( $X = -0,3$  ‰) em plantas de savanas brasileiras; e, 5 a 7 ‰ ( $X = 5,2$  ‰) em florestas (MARTINELLI et al, 2009). Outros valores reportados na literatura sugerem valores na faixa de 5,9 a 15,0‰ para sedimentos e 8,6‰ para o fitoplâncton (MEYERS, 2003).

Devido a complexidade que envolve a composição isotópica do nitrogênio estável nas plantas terrestres, é muito difícil interpretar o significado ecológico desses valores sem informações adicionais sobre o sistema.

### 3.2.4 Lipídios

Os lipídios podem ser definidos como todas as substâncias produzidas por organismos que são efetivamente insolúveis em água, mas são extraíveis por solventes que dissolvem gorduras (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

Os biomarcadores lipídicos podem fornecer importantes informações sobre a fonte, os mecanismos de transporte e as alterações da matéria orgânica devido ao alto potencial de preservação destas moléculas em ambientes aquáticos, quando comparados à outras classes biogeoquímicas (WAKEHAM, 1997).

Uma extração lipídica pode conter mais de 16 subclasses de origem biogênica e antropogênica (PARRISH, 1988 apud ARTS e WAINMAN, 1998), sendo que as mais importantes na caracterização da matéria orgânica sedimentar são as classes dos n-alcenos, ácidos graxos e esteróis, as quais possuem uma boa especificidade em relação à fonte e maior resistência aos processos de degradação bacteriana (VOLKMAN et al, 2007).

#### 3.2.4.1 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são compostos encontrados no ambiente marinho como uma mistura complexa de elementos químicos, derivados de múltiplas fontes, naturais ou antrópicas.

As fontes biogênicas de hidrocarbonetos em sedimentos podem ter origem autóctone, originada da produção primária fitoplanctônica e/ou alóctone, proveniente de plantas superiores terrestres (BOURBONNIERE et al., 1997).

Entre as fontes antropogênicas de hidrocarbonetos, estão os efluentes domésticos e industriais, produtos resultantes da combustão de produtos fósseis, derrames crônicos ou agudos de petróleo e derivados, da produção offshore, transporte marítimo e estocagem de petróleo e derivados (NRC, 1985; UNEP, 1992; VOLKMAN et al., 1992; BOULOUBASSI e SALIOT, 1993; READMAN et al., 2002).

As principais classes de hidrocarbonetos analisados em estudos ambientais são os hidrocarbonetos alifáticos (saturados), compreendendo os n-alcenos, alcenos ramificados e cicloalcenos e, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

Entre os hidrocarbonetos biogênicos, os n-alcenos são os compostos predominantes. Alguns organismos sintetizam hidrocarbonetos aromáticos, mas em concentrações muito baixas, estando sua origem, portanto, associada à fontes antrópicas (LAW e BISCAYA, 1994).

Os n-alcenos de origem biogênica apresentam preferencialmente compostos com cadeias com número ímpar de carbono. Os n-alcenos de origem terrestre são derivados de ceras cuticulares de plantas superiores, constituídas por compostos de cadeias moleculares longas entre 23 e 33 carbonos, predominando os compostos C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub> e C<sub>31</sub> (VOLKMAN et al., 1997; FARRINGTON e MEYERS, 1975).

O fitoplâncton produz hidrocarbonetos com menor peso molecular, com cadeias carbônicas variando entre 15 e 21 carbonos, com predomínio dos compostos C<sub>15</sub> e C<sub>17</sub> (YOUNGBLOOD et al., 1971; NRC, 1985).

Os n-alcenos de origem fóssil apresentam as mais variadas composições, dependente da fonte específica (petróleo bruto ou derivados de petróleo). Os hidrocarbonetos de origem petrogênica apresentam n-alcenos sem predominância de cadeia com número ímpar ou par de carbonos. Portanto, a ausência de predominância ímpar/par é utilizada na geoquímica ambiental para auxiliar na identificação de sedimentos contaminados por petróleo ou derivados (BOURBONNIERE et al., 1997).

Para melhor avaliar a contribuição de fontes de matéria orgânica marinha e terrestre em estudos ambientais, pode-se utilizar alguns índices que indiquem essa origem, tais como a razão RTA (razão entre a matéria orgânica de origem terrestre e aquática) e o ICP (Índice de Preferência de Carbono).

O RTA tem como base a distribuição de n-alcenos de maior e menor peso molecular, onde uma RTA maior que 1 indica o predomínio de matéria orgânica de origem terrestre e uma RTA menor que 1, a predominância de compostos de menor peso molecular, derivadas de fontes aquáticas de matéria orgânica, fitoplanctônica, principalmente (BOURBONNIERE e MEYERS, 1996).

$$RTA = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$$

O ICP é determinado com base na distribuição de n-alcenos pares e ímpares, podendo ser apresentado na forma de 3 expressões. A expressão global incorpora os n-alcenos na faixa do C<sub>15</sub> até o C<sub>35</sub>, considerando os n-alcenos biogênicos de algas aquáticas e plantas terrestres vasculares e do petróleo e derivados. O IPC, sendo calculado somente com a metade mais baixa da série, terá o resultado influenciado por n-alcenos biogênicos de algas e bactérias e produtos mais leves de petróleo, como o óleo combustível. Calculando-se o IPC com os n-alcenos mais altos da distribuição, o resultado será influenciado por fontes naturais de plantas terrestres, assim como produtos pesados do petróleo, como o óleo cru e lubrificantes (BOURBONNIERE et al., 1997).

$$\text{IPC} = \frac{1}{2} (\text{ímpares } C_{15} + \dots + C_{35}) / (\text{pares } C_{14} + \dots + C_{34})$$

Valores de IPC variando entre 4 e 7 refletem a presença de hidrocarbonetos biogênicos, enquanto valores próximos a 1 indicam geralmente contaminação por petróleo (BOULOUBASSI, 1990; UNEP, 1992).

Segundo Volkman e colaboradores (1992), sedimentos não contaminados apresentam concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais (HAT) de até  $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Entretanto, locais onde exista uma significativa introdução de n-alcenos provenientes de plantas superiores, ou sedimentos marinhos ricos em matéria orgânica, podem conter concentração de HAT de até  $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Concentração superior a  $100 \mu\text{g.g}^{-1}$  de HAT pode ser um indicativo da poluição por hidrocarbonetos petrogênicos (VOLKMAN et al., 1992; READMAN et al., 2002). Sedimentos de áreas portuárias, industriais e urbanas podem ter concentração de hidrocarbonetos de petróleo entre 10 e  $1.000 \mu\text{g.g}^{-1}$  (UNEP, 1992).

A presença da mistura complexa não resolvida (UCM - do inglês Unresolved Complex Mixture), observados nos cromatogramas dos hidrocarbonetos alifáticos, pode ser um indicativo da contaminação ambiental por petróleo ou seus derivados. Os hidrocarbonetos petrogênicos, compostos, quando introduzidos no ambiente aquático, podem ser intemperizados por processos físico-químicos e biológicos (NCR, 2003; ITOPF, 2003). O produto da degradação é evidenciada na análise cromatográfica pela UCM, uma elevação na linha de base do cromatograma na forma de um sino (READMAN et al., 2002; VOLKMAN, et al., 1992). A UCM é constituída de uma mistura de hidrocarbonetos estruturalmente complexos, ramificados ou cíclicos, que não podem ser resolvidos pela coluna capilar (VOLKMAN, et al., 1992).

A UCM é considerada um dos indicadores mais evidentes da contaminação por petróleo nas amostras de água ou sedimento (READMAN et al., 2002; VOLKMAN, et al., 1992), sendo que sua presença normalmente está associada a resíduos de petróleo degradados ou intemperizados (FARRINGTON e TRIPP, 1977; BOULOUBASSI e SALIOT, 1993). A concentração absoluta da UCM ou sua importância relativa, expressa como a razão de compostos não resolvidos sobre os resolvidos (UCM/resolvidos), é comumente utilizada como um critério para o diagnóstico de contaminação ambiental. De acordo com este critério, valor de UCM/Res maior que 4, é um indicativo da presença de resíduos de petróleo (MASUREK; SIMONEIT, 1984). Segundo Gogou e colaboradores (2000), concentrações de

UCM menores que  $10. \mu\text{g.g}^{-1}$  estão geralmente associadas a regiões sem contaminação por petróleo.

### 3.2.4.2 Esteróis

Os esteróis são compostos orgânicos pertencentes à classe dos triterpanóides tetracíclicos, sendo biosintetizados em uma grande variedade estrutural que permite sua utilização como marcador molecular no estudo da origem e transformação diagenética da matéria orgânica sedimentar (VOLKMAN, 1986; 2007). Apresentam um esqueleto carbônico constituído de 17 a 30 átomos de carbono e sua classificação é baseada principalmente pela presença de diferentes grupos funcionais em sua estrutura.

A abundância relativa ou as razões entre os diferentes esteróis têm sido aplicados para indicar fontes naturais autóctone e alóctone de matéria orgânica (JAFFÉ et al., 1995 e 1996; WATERSON e CANUEL, 2008; VOLKMAN et al., 1998), bem como fontes antrópicas da contaminação do esgoto doméstico (SHAH et al., 2007; ISOBE et al., 2004). Na tabela 1 são apresentados alguns esteróis utilizados em estudos ambientais da origem da matéria orgânica (SALIOT, 1994; VOLKMAN et al., 1998; KILLOPS e KILLOPS, 2005).

NOME OFICIAL	NOME USUAL	Nº de C	INFORMAÇÃO AMBIENTAL
5 $\beta$ -colestano-3 $\beta$ -ol	Coprostanol	27	Esgoto doméstico
Colest-5-en-3 $\beta$ -ol	Colesterol	27	Fito e zooplâncton
5 $\alpha$ -colestano-3 $\beta$ -ol	Colestanol	27	Diatomáceas; redução química do colesterol
5 $\alpha$ -colestano-3-one	Colestanona	27	Redução química do colesterol
5-colesten-24-metil-3 $\beta$ -ol	Campesterol	28	Plantas superiores; diatomáceas; clorofíceas
5,22-colestadien-24-etil-3 $\beta$ -ol	Estigmasterol	29	Plantas superiores; fitoplâncton
5-colesten-24-etil-3 $\beta$ -ol	Sitosterol	29	Plantas superiores; fitoplâncton

Tabela 1 – Esteróis utilizados em estudos ambientais. Fonte: IUPAC.

Os esteróis naturais, colesterol, colestanol,  $\beta$ -sitosterol, estigmasterol, campesterol e dinosterol, são comumente encontrados em sedimentos não contaminados por esgoto

domésticos. Em locais contaminados, além desses compostos, são encontrados também o coprostanol e o epicoprostanol. Estes compostos, chamados de esteróis fecais, são os mais citados em estudos da contaminação por esgoto domésticos, usados como método alternativo ao invés dos indicadores microbiológicos da contaminação fecal.

O coprostanol, um esterol fecal produzido no sistema digestivo de vertebrados superiores pela redução bacteriana do colesterol, é o esterol prevalecente nas fezes humanas, sendo amplamente utilizado em estudos da contaminação como traçador de esgoto doméstico.

O número de carbonos da molécula de esteróis pode permitir um grau de distinção da contribuição de alguns grupos de organismos (Figura 1). O plâncton em geral contem os esteróis dominantes  $C_{27}$  e  $C_{28}$ , sendo que o fitoplâncton contem em abundância o esterol  $C_{28}$ . O zooplâncton, no qual os crustáceos são a classe dominante, contem em abundância o esterol  $C_{27}$ , particularmente o colesterol (Killops e Killops, 2005). Em plantas superiores, os esteróis mais abundantes são os compostos  $C_{29}$ ,  $\beta$ -sitosterol e estigmasterol (Nishimura, 1982; Volkamn et al., 1998; Saliot et al., 2002; Killops e Killops, 2005), embora o campesterol, um esterol  $C_{28}$ , possa ser abundante (Killops e Killops, 2005

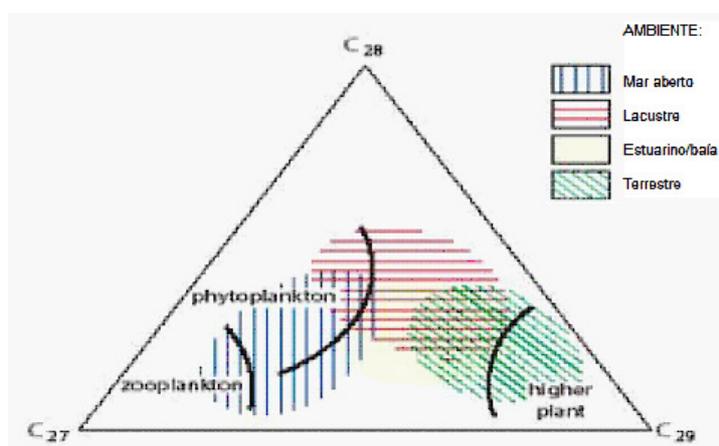


Figura 1 - Distribuição de esteróis expressa como quantidade relativa de  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ , e  $C_{29}$ , em relação aos organismos fonte e ambientes (HUANG E MEINSCHIN, 1970 *apud* KILLOPS E KILLOPS, 2005).

A relação entre alguns esteróis tem sido utilizados com o intuito de determinar as fontes de matéria orgânica para os ambientes aquáticos. Alguns desses índices, utilizam razões entre formas isoméricas de estanois: o coprostanol ( $5\beta$ -colestano- $3\beta$ -ol) e o colestanol ( $5\alpha$ -colestano- $3\beta$ -ol). A razão  $[5\beta/(5\alpha+5\beta)$  estanol] maior que 0,7, indica sedimentos altamente contaminados por esgotos, enquanto valores menores de 0,3 indicam ausência de contaminação (GRIMALT et al, 1990). Para diferenciar a contribuição de esteróis fecais de

origem humana e de origem natural, foi proposta também a razão entre as concentrações de coprostanol e epicoprostanol (cop/e-cop) (VENKATESAN e SANTIAGO, 1989).

### 3.2.5 Lignina

As ligninas são compostos fenólicos de alto peso molecular, encontrados exclusivamente em vegetais superiores (HEDGES e PARKER, 1976), sendo, após a celulose, o segundo composto mais abundante nas plantas e um dos mais abundantes na Terra, contabilizando cerca de 30 % do carbono da biosfera (FENGEL e WEGNER, 1984).

A composição química da lignina varia de acordo com o tipo de planta, tornando possível caracterizar a contribuição dos diferentes grupos de vegetais na composição da matéria orgânica sedimentar por meio da caracterização e abundância dos diferentes fenóis de lignina após sua oxidação, sendo utilizados como biomarcadores de plantas terrestres (HEDGES e ERTEL, 1982).

A determinação e análise dos fenóis da lignina tem sido aplicada para diversos fins em estudos ambientais, tais como: caracterização da origem da matéria orgânica em sedimentos; diferenciação da matéria orgânica de origem alóctone ou autóctone; estudo da dispersão de material terrestre em gradientes salinos e/ou estuarinos; e influência da mudança no uso do solo na composição da matéria orgânica sedimentar (GORDON e GOÑI, 2004; HEDGES e MANN, 1979; HEDGES e PARKER, 1976; GOÑI et al, 1997).

A partir da sua composição, as plantas podem ser divididas em: lenhosas (grande teor de celulose) ou não lenhosas; angiospermas (plantas com flor) ou gimnospermas.

Quando degradada, a lignina é oxidada em moléculas de menor peso molecular, sendo que os principais produtos de degradação podem ser divididos em 4 grupos: Vanilil (V), Siringil (S), Cinamil (C) e o p-Hidroxi. Os fenóis do grupo vanilil, siringil e p-hidroxi estão presentes na forma ácida, aldeídica e cetônica e o grupo cinamil, apenas na 2 formas ácidas (quadro 2) (HEDGES e PARKER, 1976).

GRUPO	FORMAS QUÍMICAS		
	CETONA	ALDEÍDO	ÁCIDO
Vanilil	Acetovanilina	Vanilina	Ác. Vanílico
Siringil	Acetosiringona	Siringaldeído	Ác. Siríngico
Cinamil	-----	-----	Ác. Trans p-Cumárico Ác. Trans-Felúrico
p-Hidroxi	p-Hidroxiacetofenona	p-Hidroxibenzaldeído	Ác. P-hidroxibenzóico

Quadro 2 – Grupos resultantes do processo de degradação da lignina e formas químicas.

Os fenóis do grupo vanilil, como estão presentes em tecidos de todos tipos de plantas, são utilizados como parâmetro normalizador nas análises. Os fenóis do grupo siringil são observados em tecidos de plantas angiospermas lenhosas, enquanto que os fenóis do grupo cinamil estão presentes em quantidades consideráveis somente em plantas angiospermas não lenhosas (quadro 3) (FARELLA et al., 2001; GOÑI e HEDGES, 1992; HEDGES e MANN, 1979).

GRUPO DE PLANTA	COMPOSTOS	PLANTAS
Gimnosperma Lenhosa	<b>Vanilil</b>	Pinheiro (coníferas)
Angiosperma Lenhosa	Vanilil / <b>Siringil</b>	Plantas com flores
Angiosperma Não Lenhosas	Vanilil / Siringil / <b>Cinamil</b>	Gramíneas

Quadro 3 – Grupos de plantas, fenóis de lignina predominantes e exemplo de plantas para cada grupo.

A utilização da razão entre grupos de lignina, tais como siringil e vanilil (S/V) e cinamil e vanilil (C/V), pode auxiliar na identificação dos principais grupos de plantas presentes nos sedimentos, e desta forma, identificar as principais fontes de matéria orgânica alóctone para os ambientes aquáticos (GOÑI e HEDGES, 1990; HEDGES e MANN, 1979; GORDON e GOÑI, 2004). No quadro abaixo estão os índices mais comuns em estudos ambientais que utilizam a lignina como marcador molecular da matéria orgânica de origem terrestre.

ÍNDICE	SIGNIFICADO AMBIENTAL
S	Abundantes em tecidos lenhosos de angiospermas.
C	Abundantes em tecidos não lenhosos de angiospermas.
V	Abundantes em gimnospermas lenhosas e nos demais tipos de tecidos. Utilizado muitas vezes como normalizador.
$\lambda$	Total de fenóis de lignina. Somatório de C + S + V.
$\uparrow S/V \quad \downarrow C/V$	Predomínio de tecidos de angiospermas lenhosas.
$\downarrow S/V \quad \uparrow C/V$	Predomínio de tecidos de angiospermas não lenhosas.
$\downarrow S/V \quad \downarrow C/V$	Predomínio de tecidos de gimnosperma lenhosa.
(Ac/Ad) v, s	Índice diagenético. Valores maiores que 0,4.

Quadro 4 – Índices dos fenóis de lignina e significado ambiental.

A razão entre compostos ácidos e aldeídicos de siringil ((Ac/Ad)s) e vanilil ((Ac/Ad)v) são utilizados como índice diagenético da matéria orgânica (HEDGES e MANN, 1979). A degradação oxidativa de lignina por microorganismos frequentemente produzem razões (Ac/Ad) para o siringil e vanilil acima de 0,4 (GOÑI et al., 1997).

#### **4 ÁREA DE ESTUDO**

A Baía de Sepetiba, compreendida entre as latitudes 22°53'S e 23°05'S e as longitudes 043°35'W e 044°03'W, está localizada na região sudeste do Brasil, no litoral do Estado do Rio de Janeiro, a 60 km da cidade do Rio de Janeiro (Figura 2).

Com o fechamento da Restinga da Marambaia, foi formada a Baía de Sepetiba, um grande corpo de água salinas e salobras, semiconfinado, com aproximadamente 305 km<sup>2</sup> de área e um perímetro de 130 km. A Baía de Sepetiba comunica-se com o Oceano Atlântico por meio de um canal principal entre a ponta de Restinga da Marambaia e a Ilha Grande e outro pela Barra de Guaratiba. Possui 95 pequenas praias insulares e continentais e 49 ilhas. É limitada ao norte pela Serra de Madureira, a nordeste pela Serra do Mar, a sudeste pelo Maciço da Pedra Branca, a oeste pela Baía da Ilha Grande e ao sul pela Restinga da Marambaia.

Um mapa com os tipos de vegetação predominante e uso do solo na bacia de drenagem da Baía de Sepetiba são apresentados na Figura 3.

A Baía de Sepetiba apresenta algumas áreas de mangues e zonas estuarinas, propiciando a criação natural de peixes, crustáceos e moluscos, sendo considerada um dos ecossistemas aquáticos mais importantes do Estado do Rio de Janeiro. A pesca é uma das atividades de maior importância sócio-econômica, existindo na região 3 colônias de pescas, com aproximadamente 3.500 pescadores associados à cooperativas e associações e outros 1.500 pescadores não registrados (SEMADS, 2001).

O tráfego aquaviário na Baía de Sepetiba é bastante intenso, constituído de barcos pesqueiros, navios cargueiros e de embarcações de lazer.

A economia da Baía de Sepetiba tinha como base a pesca e o turismo até a metade do século passado. A partir da década de 60/70, houve uma grande expansão industrial e turística em

toda a região, acompanhada de um grande crescimento populacional, ocasionando uma forte pressão antrópica em toda sua bacia de drenagem, resultando em modificações de suas estruturas espaciais, sócio-econômicas e ecológicas. Como consequência, a Baía de Sepetiba começou a sofrer com os impactos ambientais em decorrência da destruição de seus ecossistemas periféricos, construções irregulares de aterros, lançamento indiscriminado de efluentes urbanos e industriais de fontes variadas, bem como pela mudança no uso do solo.

A Baía de Sepetiba é considerada o segundo principal corpo receptor de efluentes industriais do Estado, principalmente de metais pesados, derivados da indústria minero-metalúrgica e, de despejos urbanos (AMADO FILHO et al. 1999).

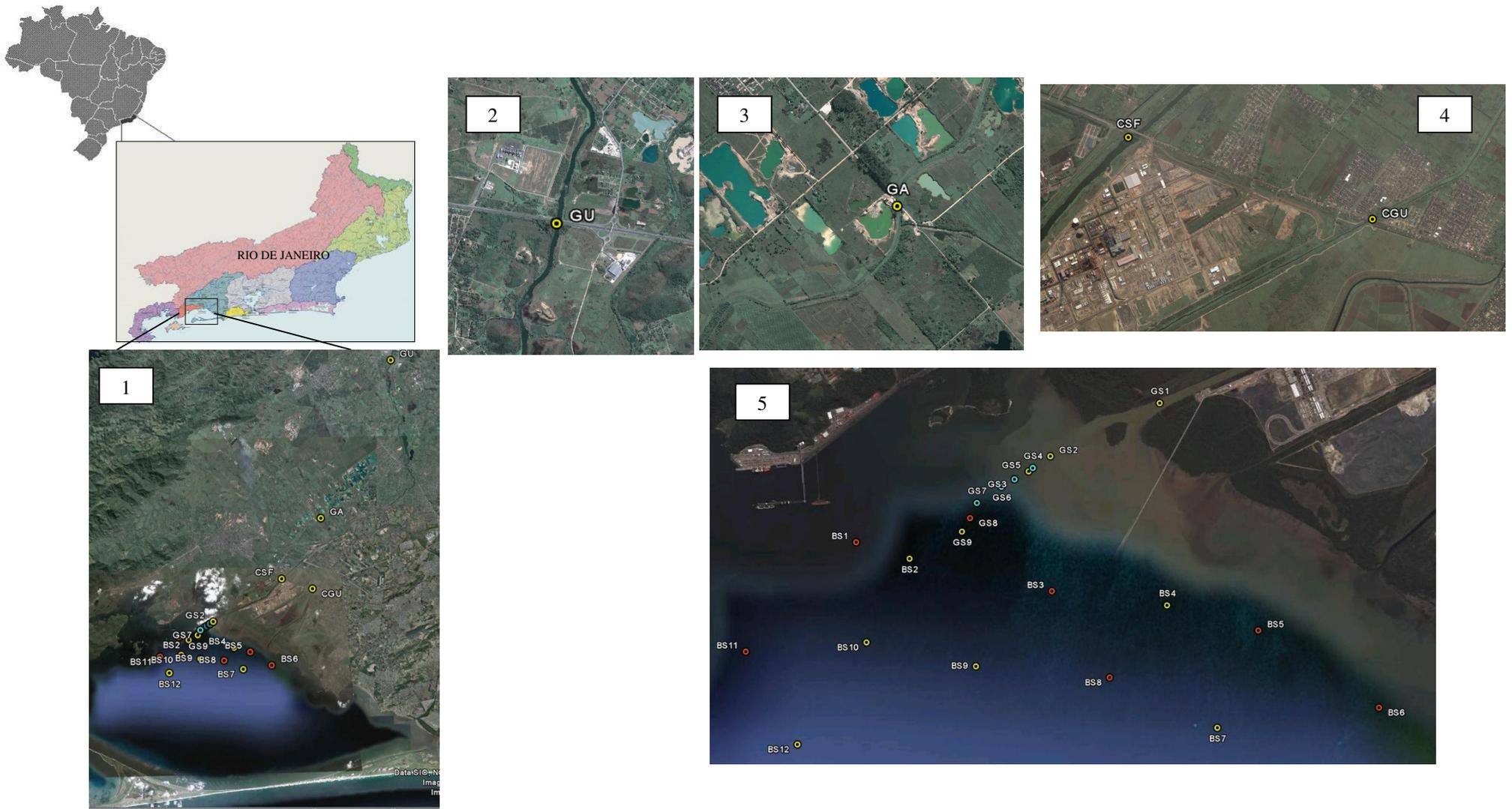


Figura 2 – (1) Visão geral da área de estudo; (2) Rio Guandu (GU); (3) Rio da Guarda (GA); (4) Canal do Guandu (CGU) e Canal do São Francisco (CSF); (5) Gradiente salino no Canal do São Francisco (GS) e estações na Baía de Sepetiba (BS). Ícones amarelos: coleta de água e sedimento. Ícones azuis: coleta de água. Ícone marrom: coleta de sedimentos.

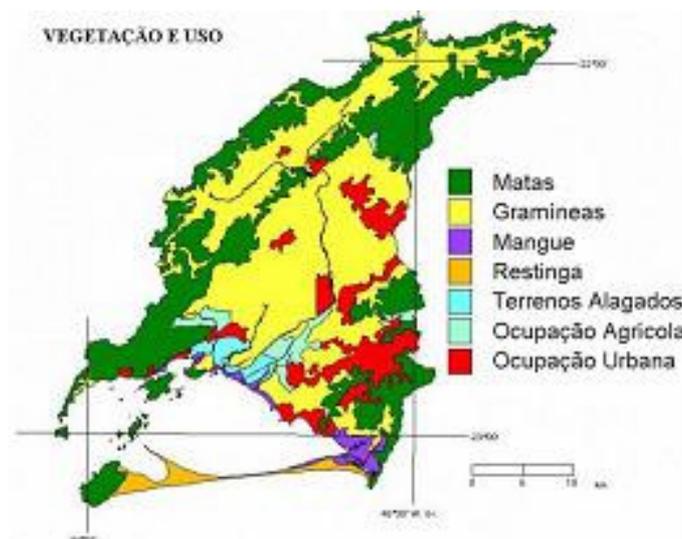


Figura 3 - Mapa vegetação e uso da terra (Fonte: CARTOGEO-NCE; UFRJ (2007)).

### Bacia Hidrográfica

A bacia hidrográfica da Baía de Sepetiba possui 22 sub-bacias hidrográficas, ocupando uma área de aproximadamente 2700 km<sup>2</sup>, abrangendo parcial ou totalmente 12 municípios: Itaguaí, Japeri, Mangaratiba, Paracambi, Queimados e Seropédica totalmente incluídos na bacia; e Engenheiro Paulo de Frontin, Piraí, Rio Claro, Miguel Pereira, Rio de Janeiro e Nova Iguaçu parcialmente incluídos (SEMADS, 2001).

Os rios Mazomba, da Guarda, Guandu, Cação Vermelho, Piraquê, Ita, Porto e Rio Portinho são os principais rios da região. Os rios Guandu e São Francisco, juntamente com o Rio Cação e Piraquê, são responsáveis por 95 % da água doce que entra na Baía de Sepetiba. Alguns desses rios, como o rio São Francisco, da Guarda, Ita e Pedro II, tiveram seus cursos modificados, sofrendo obras de retificação e construções de canais artificiais de drenagem.

O Rio Guandu recebe por transposição uma parcela significativa das águas do Rio Paraíba do Sul, um dos rios mais poluídos no Estado do Rio de Janeiro, que foi desviado do seu curso principal para geração de energia. Para realizar essa transposição foram construídas barragens, usinas e elevatórias. Conseqüentemente, a vazão do Rio Guandu que originalmente era 20 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> passou para 160 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, viabilizando, desta forma, a captação de água para o abastecimento público (FEEMA/GTZ, 2000). O corpo d'água resultante, o Canal de São Francisco, é o maior contribuinte de águas continentais para a Baía de Sepetiba, contabilizando aproximadamente 77% do total das águas de drenagem continental (SEMADS, 2001).

## Características ambientais

Os efeitos orográficos, a proximidade do mar e a direção das massas de ar combinam-se para produzir microclimas e variações de regime pluvial a curtas distâncias. O clima é classificado como do tipo tropical quente e úmido, com inverno seco e verão chuvoso com elevados índices pluviométricos. A temperatura média anual varia entre 20 e 27 °C (SEMADS, 2001). A precipitação anual varia cerca de 1400 mm no litoral leste e até 2300 mm no litoral norte, ao longo da Serra do Mar, com uma evaporação média de 960 mm. Os ventos predominantes são de direção sul/sudoeste (SIGNORINI, 1980; FRAGOSO, 1995).

Geomorfologicamente, a Baía de Sepetiba apresenta dois conjuntos fisiográficos distintos:

- Domínio Serrano: representado por montanhas e escarpas oceânicas da serra do Mar (maciços costeiros da Pedra Branca, Mendanha e Ilha da Marambaia)
- Domínio de Baixada: grande domínio, representado por planícies recortadas por rios que desembocam na Baía de Sepetiba.

A invasão das águas do mar pelas correntes de maré e o aporte fluvial do Canal de São Francisco e do Rio Piracão, tem uma influência significativa na distribuição da salinidade dentro da baía. De forma geral, a salinidade está compreendida entre 35 e 20, sendo que o fundo da baía e as áreas costeiras apresentam salinidade inferior a 30. Na parte central, e próximo ao cordão rochoso da Ilha de Jaguanum a salinidade varia entre 30 e 34‰ (FEEMA/GTZ, 2001).

O principal mecanismo responsável pela geração de correntes na Baía de Sepetiba é a maré (SIGNORINI, 1980; FRAGOSO, 1995), sobrepondo-se a força dos ventos. O sinal de maré nas correntes é bastante evidente, com velocidades máximas da ordem de 1 m.s<sup>-1</sup>.

As correntes marinhas circulam no sentido horário na Baía de Sepetiba. A água fria e densa do oceano penetra na baía como uma corrente de fundo, circula neste sentido, torna-se mais quente e menos densa, subindo e saindo como corrente de superfície (Figura 4) (BORGES, 1998 apud SILVA, 2002).

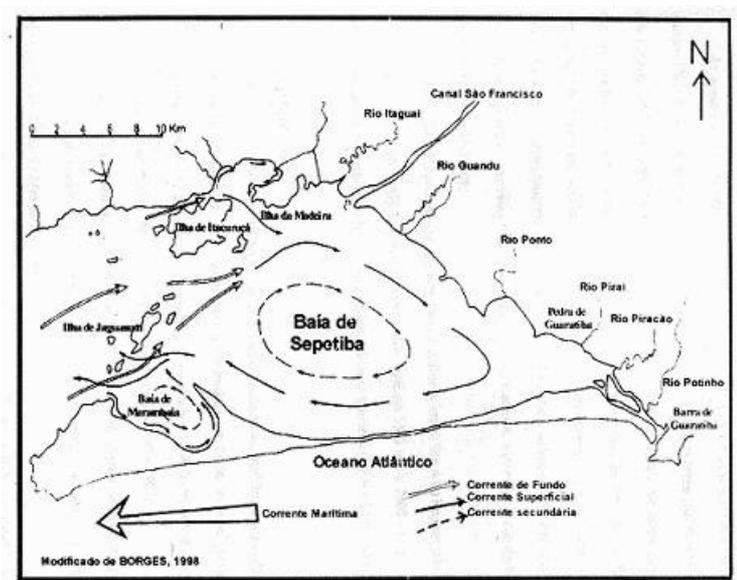


Figura 4 – Circulação de água na Baía de Sepetiba (BORGES, 1998 apud SILVA, 2002)

A batimetria da Baía de Sepetiba está situada entre 2 a 12 metros de profundidade, aumentando gradualmente de leste para oeste. A baía é considerada de águas rasas, uma vez que apresenta uma profundidade média de 6 metros, exceto nos canais onde a profundidade é maior, podendo chegar a 31 metros entre a Ilha Guaíba e a de Marambaia (FEEMA/ GTZ, 2001).

Os sedimentos dominantes na baía são representados pelos clásticos finos, argilo-silticos e areno-silticos, onde cerca de 70% são compostos de silte e argila (FEEMA/GTZ, 2001, 2006). Segundo o relatório FEEMA/GTZ (2001), a sedimentação na Baía de Sepetiba tem mudado nas últimas décadas, sendo observado um extenso assoreamento nas desembocaduras dos rios em direção à Barra da Guaratiba. Em alguns trechos, os sedimentos são arenosos e mais grosseiros, principalmente ao longo da restinga, na entrada da baía e nos canais, onde a hidrodinâmica é maior. Na área oeste, nas proximidades da ilha Guaíba, apresenta um sistema de alta energia, com granulometria mais grosseira, e baixo percentual de argila/silte, já que devido à intensidade das correntes, esse material fino não permanece no fundo por muito tempo. Entre a Ilha de Jaguanum até o interior da baía, existe a predominância de sedimentos mais finos, devido, principalmente, a correntes mais fracas.

A taxa de sedimentação da baía é estimada entre 0,30 a 1,00 cm.ano<sup>-1</sup> (FEEMA/ GTZ, 2001).

Na região da Baía de Sepetiba são encontrados resquícios de vegetação primária de Mata Atlântica na encosta da Serra do Mar, restinga na Marambaia e manguezal no litoral leste da baía (LACERDA *et al.*, 2001).

## **Economia**

A economia da região tem como base o turismo, a pesca, as atividades industriais, as atividades agropecuárias e a extração de areia.

O parque industrial da bacia da Baía de Sepetiba é caracterizado por um conjunto de aproximadamente 400 empresas, constituindo-se, dessa forma, um dos maiores pólos industriais do Estado do Rio de Janeiro. Encontram-se instaladas na região indústrias de metalurgia, de maior relevância econômica, seguida de indústrias químicas, além de indústrias de bebidas, têxtil, minerais não metálicos, editoriais e gráficas. Grande parte das indústrias estão concentradas nos distritos industriais de Queimados, Itaguaí, Campo Grande e Santa Cruz.

Estão instalados na Baía de Sepetiba diversos píeres para atracação de embarcações de pesca e lazer, portos e terminais. Entre os portos e terminais estão o Porto de Itaguaí, antigo Porto de Sepetiba, o Terminal da Ilha Gaíba, o Terminal Marítimo Maximiniano da Fonseca (TEBIG) e, recentemente foi construído o porto da Companhia Siderúrgica do Atlântico (CSA), pertencente a empresa ThyssenKrupp.

O Porto de Itaguaí, inaugurado em 1982, é um porto moderno, de grandes capacidades, estrategicamente situado no continente Sul Americano, no mais importante entorno geo-econômico do país. Possui 10 milhões m<sup>2</sup> de área plana. É um porto singular entre os portos brasileiros e latino-americanos, pois está localizado em águas abrigadas e possui um canal central de acesso marítimo com profundidade natural de 19 a 21 metros que permite receber navios de grande porte e de última geração acima de 6.000 TEUs (toneladas). As cargas movimentadas são de carvão, alumina, contêineres e minério de ferro (CDRJ, 2007). A movimentação de cargas do Porto de Itaguaí demonstrou um incremento de mais de 130 % do ano 2000 para 2007 (de 15.763.10<sup>3</sup> ton. para 38.872.10<sup>3</sup> ton.) (CDRJ, 2007).

O Terminal da Ilha Guaíba, fundado em 1973 pelo grupo Mineradora Brasileira Reunidas (MBR), pertence hoje a Companhia Vale do Rio Doce. É um terminal de exportação de minério de ferro e possui uma movimentação de cargas bem expressiva e similar ao Porto de Itaguaí. De 2001 para 2007 também foi observado um aumento na movimentação de mais 100% (de 22.656.10<sup>3</sup> ton. para 48.847.10<sup>3</sup> ton.) (CDRJ, 2007).

O TEBIG (Terminal de Petróleo da Baía da Ilha Grande); pertencente á Petrobrás (Petróleo Brasileiro S.A.), localizado entre a Baía da Ilha Grande e de Sepetiba, iniciou suas atividades em 1978. A empresa manteve a atividade de embarque e desembarque de óleo de

forma regular desde 1994, sendo que em 2007 foi observado um aumento de mais de 65% na movimentação de cargas, tendência que deve permanecer nos próximos anos (CDRJ, 2007).

O porto da ThyssenKrupp CSA, teve sua construção finalizada em 2009 e deve começar a operar em 2010. A CSA, maior siderúrgica da América Latina, está sendo instalada às margens do Canal São Francisco em uma área de aproximadamente 9 km<sup>2</sup>. A empresa beneficiará o minério retirado no Estado de Minas Gerais pela Companhia Vale do Rio Doce (uma de suas sócias, junto com o grupo ThyssenKrupp, que será controlador) e exportará o produto para Alemanha, Estados Unidos e Japão. O porto da companhia é composto por dois berços: um para o recebimento estimado de 4 milhões de ton./ano de carvão mineral e outro pelo escoamento de 5 milhões de ton./ano de placas de aço (TRYSSSENKRUPP, 2010).

### **Diagnóstico ambiental**

Segundo Lacerda e colaboradores (1988 apud LACERDA et al, 2001) três grupos de poluentes são despejados na Baía de Sepetiba: metais pesados, micropoluentes orgânicos e despejos orgânicos urbanos.

A bacia da Baía de Sepetiba possui uma população estimada de 2 milhões de habitantes, gerando uma produção de esgoto doméstico da ordem de 286.900 m<sup>3</sup>/dia. A carga orgânica produzida na bacia é de 70.000 kg/dia em termos de DBO, lançada, diretamente nos corpos d'água, já que uma parcela muito pouco significativa dos efluentes domésticos sofrem algum tipo de tratamento (SEMADS, 2001).

A Baía de Sepetiba está começando a sofrer problemas de eutrofização das águas, especialmente em pequenas enseadas, nas áreas mais próximas à linha de costa e nas áreas de influência das desembocaduras dos rios, afetadas direta e significativamente pela poluição orgânica (FEEMA/GTZ, 1998).

Segundo o levantamento do lançamento de carga orgânica por bacia contribuinte, realizada durante o Macroplano de Gestão e Saneamento Ambiental da Bacia da Baía de Sepetiba, realizado pelo Governo do Estado do Rio de Janeiro (FFEMA, 1998), pode-se dividir a baía em 3 regiões distintas:

- Região oeste (área externa): baixo lançamento de carga orgânica, ocorrendo lançamentos pontuais, podendo comprometer pequenas faixas litorâneas, não caracterizando um problema de qualidade de água para a região como um todo.

- Região leste (área interna): 34,5 % da carga orgânica total da bacia contribuinte, apresentando baixa circulação e desta forma, pequena e lenta renovação das águas, sendo uma das regiões mais críticas em relação à qualidade das águas.
- Região central: maior lançamento de carga orgânica na baía (64,27%), sendo que os problemas relacionados à qualidade de água só não são maiores em função da alta circulação das águas.

A poluição ambiental mais relevante, associada ao setor industrial, é relacionada à contaminação por metais traços. A Baía de Sepetiba não só recebe o aporte de metais traços via rios, lançados em sua bacia hidrográfica, como também é receptora direta de fontes poluidoras de metais pesados como cádmio, zinco, cobre, chumbo, entre outros. As principais fontes desses metais são as usinas metalúrgicas que utilizam alumínio, ferro e zinco em seus processos, tais como a Companhia Siderúrgica Guanabara (Cosigua), Vale Sul, Casa da Moeda e a Companhia Mercantil Ingá.

A Companhia Mercantil Industrial Ingá, atualmente desativada, é apontada como uma grande fonte de Cd e Zn para a Baía de Sepetiba. A empresa mantém em suas instalações um dos maiores passivos ambientais do Estado do Rio de Janeiro. Desde o seu fechamento em 1998, vários episódios de contaminação têm ocorrido na Baía de Sepetiba em virtude do vazamento de seus diques que armazenam grandes quantidades de rejeitos contendo metais pesados que se encontram até hoje nos terrenos da empresa (FEEMA/GTZ, 2006).

As maiores fontes de hidrocarbonetos antrópicos para a baía são os combustíveis provenientes das embarcações que navegam na baía, a queima de combustíveis fósseis, derrames acidentais e operacionais, descargas de efluentes industriais e domésticos, deposição atmosférica, lixiviação de áreas urbanas e as furnas, entre outras. Outra fonte significativa de hidrocarbonetos para a região, no entanto, de origem biogênica, são os manguezais localizados no entorno da baía e os organismos fitoplanctônicos.

Além dos aspectos relativos à poluição ambiental, tem-se ainda graves problemas associados a mudanças no uso do solo. Para o desenvolvimento da agropecuária, áreas de Mata Atlântica foram desmatadas para criação de área de pasto e plantações. A atividade de extração de areia também tem resultado numa série de impactos ambientais, tais como destruição e descaracterização das margens, aumento da largura dos rios, aprofundamento das calhas, modificações no regime hidráulico, entre outras.

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 AMOSTRAGEM E ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS

Foram coletadas 21 amostras de sedimento e 18 amostras de água em um gradiente estuarino da Baía de Sepetiba, totalizando 25 pontos de coleta (Figura 3 e na Tabela 2). O gradiente estuarino foi caracterizado por amostras coletadas nos seguintes compartimentos: fluvial - Rio e Canal do Guandu, Rio da Guarda e Canal do São Francisco (região sem influência marinha); zona de mistura, caracterizada pelo encontro das águas fluviais e marinhas (gradiente salino no Canal de São Francisco); e marinho - Baía de Sepetiba propriamente dita. A coleta das amostras nos rios foi realizada no mês de agosto de 2007 e a coleta no gradiente salino e na Baía de Sepetiba foram coletadas em janeiro de 2008. A amostragem no gradiente salino ocorreu durante a maré vazante com o intuito de registrar a contribuição da bacia de drenagem para a Baía de Sepetiba.

O sedimento superficial foi coletado com uma draga do tipo VanVeen. A camada superficial de cada amostra de sedimento (0-2 cm) foi retirada com uma colher de aço inox e armazenada em recipientes de alumínio (tipo quentinha). As amostras foram mantidas sob refrigeração após a coleta e congeladas após chegada em laboratório.

As amostras de água foram coletadas por meio de uma garrafa oceanográfica de Niskin e mantidas sob refrigeração durante a coleta. Em laboratório, subamostras de água foram filtradas sob vácuo com filtros de fibra de vidro (Millipore APF04700 0,7 $\mu$ m) previamente calcinados em mufla por 4 horas a 450°C para a determinação da composição elementar e isotópica da matéria orgânica e MPS. Foram também utilizados

filtros de acetato de celulose (<0,45µm) para determinação dos pigmentos fotossintetizantes.

Subamostras de água foram segregadas para a determinação dos nutrientes inorgânicos e carbono orgânico dissolvido (COD - preservadas com 20µL de ácido fosfórico).

	Estação	Latitude	Longitude	Localização	Dist. foz	Sed.	Água
RIOS	GU	22°43'40.38"S	43°38'26.38"O	Rio Guandu	-26,4	X	X
	GA	22°51'01.77"S	43°42'06.38"O	Rio da Guarda	-12,0	X	X
	CGU	22°54'19.44"S	43°42'34.50"O	Canal do Guandu	-9,9	X	X
	CSF	22°53'50.61"S	43°44'08.64"O	Canal do São Francisco	-6,0	X	X
ZONA DE MISTURA	GS1	22°55'22.2"S	43°46'41.4"O	Gradiente Salino no Canal do São Francisco	-0,8	X	X
	GS2	22°55'48.5"S	43°47'40.6"O		1,1	X	X
	GS3	22°55'59.9"S	43°48'00.0"O		1,8		X
	GS4	22°55'54.3"S	43°47'50.1"O		1,4		X
	GS5	22°55'56.0"S	43°47'52.4"O		1,5	X	X
	GS6	22°56'03.6"S	43°48'07.1"O		2,0		X
	GS7	22°56'11.6"S	43°48'20.4"O		2,4		X
	GS8	22°56'19.09"S	43°48'24.0"O		2,6	X	
	GS9	22°56'25.80"S	43°48'28.50"O		2,5	X	X
ESTUÁRIO	BS1	22°56'31.02"S	43°49'25.80"O	Baía de Sepetiba	4,4	X	
	BS2	22°56'39.18"S	43°48'56.88"O		3,8	X	X
	BS3	22°56'55.26"S	43°47'39.78"O		2,6	X	
	BS4	22°57'02.28"S	43°46'37.44"O		2,7	X	X
	BS5	22°57'14.70"S	43°45'48.00"O		3,7	X	
	BS6	22°57'52.92"S	43°44'42.60"O		5,8	X	
	BS7	22°58'02.88"S	43°46'10.20"O		4,8	X	X
	BS8	22°57'37.98"S	43°47'8.52"O		3,7	X	
	BS9	22°57'32.46"S	43°48'20.94"O		4,2	X	X
	BS-10	22°57'20.58"S	43°49'20.22"O		5,0	X	X
	BS-11	22°57'25.14"S	43°50'25.62"O		6,6	X	
	BS-12	22°58'11.10"S	43°49'57.66"O		6,9	X	X

Tabela 2 – Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem de sedimentos superficiais na Baía de Sepetiba (GG°MM'SS), distância da foz (km) do Canal do São Francisco e apontamento do compartimento amostrado (água e/ou sedimento).

## 5.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA

Foram obtidos *in situ* os valores de oxigênio dissolvido, temperatura, condutividade, salinidade e pH utilizando um multisonda YSI-85.

As análises para determinação dos nutrientes inorgânicos: nitrato, nitrito, amônia, fosfato e silicato, além das clorofilas a, b, c e feofitina foram realizadas segundo método estabelecido por Strickland e Parsons (1968) e Grasshoff (1983), no Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira – IEAPM, Marinha do Brasil.

A análise do carbono orgânico dissolvido (COD) foi realizada pela Universidade Estadual do Norte Fluminense, em aparelho Total Organic Carbon modelo CPH (TOC-V), Shimadzu, seguindo metodologia descrita por Skirrow (1975).

### 5.3 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E ISOTÓPICA DA MATÉRIA ORGÂNICA ( $\delta^{15}\text{N}$ , $\delta^{13}\text{C}$ , C e N)

Para a determinação da composição elementar da matéria orgânica (C, N) e composição isotópica ( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ), as amostras foram descarbonatadas com solução de HCl 0,1 N antes de sua análise. As análises foram realizadas no Centro de Energia Nuclear na Agricultura – Universidade de São Paulo (CENA-USP), por meio de um Analisador Elementar Perkin-Elmer 2400 acoplado ao Espectrômetro de Massas Finigan Delta Plus.

### 5.4 DETERMINAÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS

A análise granulométrica dos sedimentos foi realizada pelo Grupo de Geologia, pertencente ao Departamento de Oceanografia do Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IEAPM), Marinha do Brasil. A metodologia utilizada foi a análise granulométrica total do sedimento, sem descarbonatação, descrito por Folk e Ward (1957). As frações granulométricas foram determinadas de acordo com a escala de Wentworth (1922). Os principais limites destas classes são matacão (>256 mm), calhau (256-64 mm), cascalho (seixo)(64-4 mm), grânulo (4-2 mm), areia (2-0,062 mm), silte (0,062-0,004 mm) e argila (<0,004 mm).

### 5.5 DETERMINAÇÃO DOS LIPÍDIOS NOS SEDIMENTOS

A metodologia para determinação dos lipídios nos sedimentos foi adaptada de Wakeham e Canuel (1988).

## **Descontaminação e tratamento de reagentes, solventes, vidrarias e aparatos**

A descontaminação da vidraria foi realizada pela lavagem com detergente neutro tipo Extran, secagem em estufa e posterior muflagem à 450 °C, por no mínimo 6 horas. O restante do material, tais como vidrarias volumétricas, pinças, espátulas, colheres e tampas, que não puderam ser descontaminados de maneira convencional, foram rinsados sucessivas vezes com diclorometano ou hexano.

A sílica gel 60 (0,063–0,200 mm) e a lã de vidro, utilizados no fracionamento das frações lipídicas, foram descontaminados em aparelho Soxhlet com diclorometano, por aproximadamente 6 horas. Antes de sua utilização, a sílica foi ativada em estufa à aproximadamente 100 °C durante a noite e em seguida, foi desativada na proporção de 5% de água destilada previamente extraída com diclorometano (para cada 2 g de sílica, foi adicionado 0,1ml de água destilada).

O sulfato de sódio anidro foi tratado termicamente à 450 °C em uma mufla, por 6 horas. Os solventes utilizados nas análises foram todos grau pesticida.

## **Extração de amostras**

Os sedimentos foram descongelados e secos em estufa à temperatura de 50 °C até atingir peso constante. Os sedimentos foram macerados em um graal e pistilo de ágata para desagregamento dos grãos e homogeneização da amostra.

Aproximadamente 3 g de sedimento foram pesados. Antes da extração, foram adicionados 2.500 ng dos padrões de recuperação de hidrocarbonetos alifáticos (n-C<sub>16</sub>d e n-C<sub>24</sub>d) e 3.000 ng do padrão de recuperação de esteróis (androstanol).

A extração foi realizada em banho-maria com ultrassom, a 30 °C, utilizando sucessivamente os seguintes solventes, durante 15 minutos cada um: diclorometano; diclorometano:metanol (1:1); e metanol (2x).

Após a extração, o extrato foi centrifugado, concentrado em evaporador rotativo a vácuo e em seguida, concentrado até a secura sob fluxo de nitrogênio.

Os extratos foram então saponificados com o objetivo de separar a fração ácida (ácidos graxos – dados não apresentando nesse trabalho) da fração neutra (esteróis e hidrocarbonetos).

## Saponificação

O extrato foi reeluído e transferido para um tubo de centrífuga. Foram adicionados 3 ml de 0,5 N KOH em metanol e algumas bolinhas de vidro. O pH foi mantido em 14. O tubo foi levado a um banho-maria, à temperatura aproximada de 80 °C, durante 2 horas.

Após o resfriamento do tubo, foram adicionados 2,5 ml de NaCl 5% e realizada a agitação. Foram adicionados 3 ml de hexano e em seguida, efetuado a centrifugação, formando duas fases no extrato (hexano/água-metanol-KOH). O sobrenadante (hexano) foi transferido para outro tubo. Essa operação foi repetida por 2 vezes.

À fração do hexano, foram adicionados 5ml de NaCl 5 %. A solução foi centrifugada e o sobrenadante transferido para novo tubo. Novamente foram adicionados 3 ml de hexano à solução de NaCl 5 %, centrifugado e o sobrenadante transferido. Essa operação foi repetida mais uma vez. Foi adicionado sulfato de sódio para remover a água. Essa fração formou a fração neutra.

Trabalhando com a fase aquosa (água-metanol-KOH), foi ajustado o pH para 2 por meio da adição de HCl 6 N. Foram adicionados 3 ml de hexano, foi realizada a centrifugação e o sobrenadante transferido para outro tubo. Essa operação foi repetida por 2 vezes. À fase orgânica, foram adicionados 5ml de NaCl 5 %, foi realizada a centrifugação e o sobrenadante foi transferido para novo tubo. Novamente foram adicionados 3 ml de hexano à solução de NaCl 5 %, centrifugado e o sobrenadante transferido. Essa operação foi repetida mais uma vez. O produto final formado foi a fração ácida.

Finalmente, as frações ácidas e neutras foram concentradas em um evaporador rotativo à vácuo e em seguida, levados a secura sob fluxo de nitrogênio.

## Fracionamento de extratos

Para a separação das frações de interesse, esteróis e hidrocarbonetos alifáticos, a fase neutra dos extratos sofreu um processo de fracionamento. Para o fracionamento, foram utilizadas micro-colunas cromatográficas (pipetas pasteurs), preenchidas com lã de vidro na base e sílica gel previamente ativada e desativada.

O extrato foi reeluído com solvente e transferido para o topo da coluna. Em seguida, foi iniciada a eluição das frações, conforme o quadro 5. Após o fracionamento, as frações foram concentradas sob fluxo de nitrogênio até a secura.

Fração	Volume	Solvente	Composto
F1	2,5	Hexano	<b>n-Alcanos</b>
F2	2,5	Hexano + Tolueno 50%	-----
F3	2,5	Hexano + Ac. Etila 10%	-----
F4	3,0	Hexano + Ac. Etila 20%	<b>Esteróis</b>

Quadro 5 – Eluição das frações do extrato, solventes utilizados e compostos obtidos.

### Condições cromatográficas de análise

Para a análise dos lipídios foi utilizado um Cromatógrafo à Gás com detector de ionização por chama (GC-DIC), com uma coluna capilar do tipo DB-5, com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme, composta por dimetilpolisiloxano (DB-5). Os gases utilizados na análise, todos de grau analítico (5.0), foram o hélio ou hidrogênio, utilizado como gás de arraste, além do hidrogênio e do ar sintético, utilizados para acendimento e manutenção da chama.

Antes da injeção no GC, as frações de esteróis foram derivatizados com bis(trimethylsilyl)trifluoro-acetamida (BSTFA), substituindo dessa forma os radicais livres por grupos “silanil”, permitindo assim a análise em cromatografia gasosa.

As condições cromatográficas de análise de hidrocarbonetos e esteróis são descritas nos quadros 6 e 7, a seguir:

<b>Hidrocarbonetos</b>		
<b>Condições Cromatográficas</b>		
Pressão da coluna: 20,2 PSI		
Fluxo da coluna: 1,9 ml.min <sup>-1</sup>		
Velocidade linear: 39,8 cm.s <sup>-1</sup>		
Fluxo Total: 64,0 ml.min <sup>-1</sup>		
Temperatura inicial da coluna: 60 °C		
Temperatura do injetor: 300 °C		
Temperatura Detector (FID): 320°C		
Tipo de injeção: <i>splitless</i>		
<b>Rampa de temperatura do forno</b>		
Taxa (°C.min <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Tempo (min)
-----	60	2
6,0	320	10
<b>Tempo total de corrida</b>		<b>55,33</b>

Quadro 6 – Condições cromatográficas para a análise de hidrocarbonetos.

<b>Esteróis</b>		
<b>Condições Cromatográficas</b>		
Pressão da coluna: 5,0 PSI		
Fluxo da coluna: 1,6 ml.min <sup>-1</sup>		
Velocidade linear: 35,0 cm.s <sup>-1</sup>		
Fluxo Total: 40,6 ml.min <sup>-1</sup>		
Temperatura inicial da coluna: 100 °C		
Temperatura do injetor: 280 °C		
Temperatura Detector (FID): 300°C		
Tipo de injeção: <i>split</i> 20:1		
<b>Rampa de temperatura do forno</b>		
Taxa (°C.min <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Tempo (min)
-----	100	3
10,0	215	---
5,0	250	---
2,0	320	---
<b>Tempo total de corrida</b>		<b>56,50</b>

Quadro 7 – Condições cromatográficas para a análise de esteróis.

### Identificação e quantificação dos lipídios

Para identificação dos compostos de interesse, foram injetados soluções conhecidas de padrões certificados de n-alcenos, ácidos graxos e esteróis, verificando assim o tempo de retenção de cada composto (quadro 8). A identificação foi realizada comparando-se os tempos de retenção desses compostos com os compostos obtidos nas amostras. Os tempos de retenção coincidentes foram considerados como sendo os mesmos compostos.

CLASSE	PADRÃO UTILIZADOS NA ANÁLISE
Esteróis	Androstanol <sup>1</sup>
	5 $\alpha$ -colestano <sup>2</sup>
	Coprostanol, Colesterol, Colestanol, Colestanona, Campesterol, Estigmasterol, B-sitosterol <sup>3</sup>
n-Alcanos	9,10- diidroantraceno <sup>1</sup>
	n-C <sub>16</sub> d e n-C <sub>24</sub> d <sup>2</sup>
	n-C <sub>10</sub> ao n-C <sub>40</sub> <sup>3</sup>

Quadro 8 – Padrões utilizados nas análises de lipídios.

<sup>1</sup> – Padrão de Recuperação <sup>2</sup> – Padrão de Quantificação <sup>3</sup> – Padrão de Identificação

Para realizar a quantificação dos hidrocarbonetos foi utilizado o padrão interno cromatográfico 9,10-diidroantraceno. A quantificação dos hidrocarbonetos baseou-se nas áreas dos picos dos analitos com as obtidas para o padrão interno de quantificação, em relação

às suas massas. Para calcular a concentração destes compostos foram feitas algumas relações. Primeiramente, foi calculado o Fator de Resposta Relativo (FRR), obtidos por meio de injeções de soluções com diferentes concentrações dos padrões utilizados para identificação dos compostos e em seguida, retirada a média entre todas as concentrações. Em seguida foi determinada a massa por meio da relação entre a área do composto de interesse e o padrão de quantificação, para então calcular a concentração.

A quantificação dos esteróis foi realizada por meio da construção de uma curva de calibração. Soluções de diferentes concentrações do padrão cromatográfico 5 $\alpha$ -colestano foram injetados no GC-FID. Relacionado-se a área do composto de interesse com a área e a concentração do padrão, obteve-se a concentração do composto (Figura 5). Em seguida, a concentração encontrada foi dividida pela massa da amostra seca.

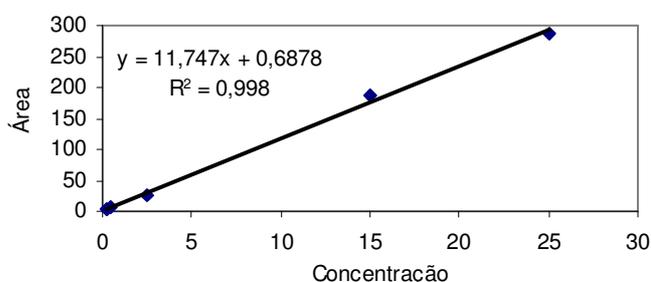


Figura 5 – Curva de calibração obtida para cálculo dos esteróis.

A recuperação analítica média dos padrões de hidrocarbonetos n-C<sub>16</sub>d e n-C<sub>24</sub>d foi de  $62 \pm 5,3 \%$  e  $58 \pm 4,5 \%$ , respectivamente, e para os esteróis, a recuperação do androstanol foi de  $65 \pm 3,8 \%$ , sendo consideradas satisfatórias.

## 5.6 DETERMINAÇÃO DOS FENÓIS ORIUNDOS DA OXIDAÇÃO DA LIGNINA NOS SEDIMENTOS

A metodologia adotada para a caracterização dos fenóis oriundos da oxidação da lignina foi o da degradação oxidativa com óxido de cobre (CuO) sob condições alcalinas, segundo Hedges & Ertel (1982) e modificado por Goñi & Hedges (1990, 1995).

## **Limpeza e descontaminação do material**

Toda a vidraria utilizada foi lavada com detergente neutro tipo Extran e em seguida mantida em mufla a 450 °C durante 6 horas. A lavagem das minibombas foi realizada com ácido clorídrico 10%.

## **Digestão**

De acordo com o teor de carbono presente na amostra, 10 a 200 mg de sedimento foram pesados em mini-bombas de aço inoxidável. Em seguida, foram adicionados 30 mg de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 300 mg  $\text{CuO}$ . Foi adicionado  $\text{NaOH}$  8% e, em seguida, as minibombas foram deixadas sob fluxo de  $\text{N}_2$  por 45 minutos. Em atmosfera de  $\text{N}_2$ , as amostras foram oxidadas a 155°C por 3 horas em forno.

## **Extração**

Após a oxidação, as amostras foram transferidas para um tubo de centrífuga. Em seguida, foram adicionados 25  $\mu\text{l}$  do “9-compound GC recovery standard” (Tabela 3) em cada amostra e os tubos foram centrifugados. O sobrenadante foi transferido para novos tubos de centrífuga e acidificados até atingir um pH de 1 por meio da adição de ácido clorídrico concentrado.

Para a extração das amostras foram adicionados 3 ml de metil éter bidestilado em cada tubo. As amostras foram centrifugadas e o sobrenadante (fase éter) foi transferido para novos tubos de centrífuga. Essa operação foi repetida por 2 vezes.

Em seguida, a fase éter foi passada por uma microcoluna preenchida com sulfato de sódio para remoção da água remanescente e os extratos recolhidos em um vial, sob fluxo de nitrogênio até a secura.

## **Identificação e quantificação dos fenóis oriundos da lignina**

Antes da injeção, os extratos de lignina foram reuídos em piridina e derivatizados com BSTFA.

Os extratos foram injetados em um GC-DIC, com coluna capilar de sílica DB-1 (J&W Scientific), com 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno. As condições cromatográficas e a rampa de temperatura do forno são descritas no quadro 9.

Os gases utilizados foram o hidrogênio como gás carreador, hélio como make up e hidrogênio para queima da chama (H).

A identificação e quantificação dos fenóis de lignina foi realizada por meio da injeção de padrões certificados para verificação do tempo de retenção de cada composto (Tabela 3 e Figura 6). Comparou-se o tempo de retenção dos compostos do padrão com os picos obtidos nas amostras e os tempos de retenção coincidentes foram considerados como sendo os mesmos compostos. A média da precisão analítica para esta análise é de  $\pm 10\%$ . A recuperação dos padrões de fenóis de lignina nas amostras foi de  $67 \pm 20$ .

<b>Condições Cromatográficas</b>		
Pressão da coluna: 5,0 PSI		
Fluxo da coluna: 1,6 ml.min <sup>-1</sup>		
Velocidade linear: 35,0 cm.s <sup>-1</sup>		
Fluxo Total: 88,7 ml.min <sup>-1</sup>		
Temperatura inicial da coluna: 100 °C		
Temperatura do injetor: 270 °C		
Temperatura Detector (FID): 320°C		
Tipo de injeção: <i>split</i> 50:1		
<b>Rampa de temperatura do forno</b>		
Taxa (°C.min <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Tempo (min)
-----	100	---
1,5	160	---
5,0	220	---
3,0	230	---
5,0	300	1
<b>Tempo total de corrida</b>		<b>70,33</b>

Quadro 9 – Condições cromatográficas para a análise de fenóis de lignina.

COMPOSTO	ABREV.	OBS.
<b>Padrões de Recuperação</b>		
Cyclohexanecarboxylic acid	CHXd	Hexahidrobenzoic acid
Cinnamic acid	Cnd	Trans
Ethyl vanillin*	eVl	3-Ethoxy-4-Hydroxybenzaldehyde * Padrão Interno 9-Compostos
3,4 Dimethoxy benzoic acid	3,4MeOBd	Veratric acid
1,11-Undecanedicarboxylic acid	C11DA	
4,4'-Dihydroxybenzophenone	4,4'Bn	
12-Hydroxyoctadecanoic acid	12C18MA	12-Hydroxystearic acid
Tricosanoic acid	C23MA	
Octacosanoic acid	C28MA	Montanic acid
<b>Padrões de Concentração</b>		
Benzoic Acid	Bd	
p-Hydroxybenzaldehyde	pBl	4- Hydroxybenzaldehyde
p-Hydroxyacetophenone	pBn	4'-Hydroxyacetophenone
Vanillin	Vl	4-Hydroxy-3-Methoxybenzaldehyde
m-Hydroxybenzoic acid	MBd	3-Hydroxybenzoic acid
Acetovanillone	Vn	4'-Hydroxy-3'-methoxyacetophenone
p-Hydroxybenzoic acid	pBd	4-Hydroxybenzoic acid
Syringaldehyde	Sl	4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde
Acetosyringone	Sn	3',5'-Dimethoxy-4'hydroxyacetophenone
Vanillic acid	Vd	4-Hydroxy-3-Methoxybenzoic acid
3,5 Dihydroxybenzoic acid	3,5Bd	
Syringic acid	Sd	4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzoic
p-Coumaric acid (trans)	Cd	4-Hydroxycinnamic acid
Ferulic acid (trans)*	Fd	(trans -4-Hydroxy-3-methoxycinnamic acid) * Padrão Interno 16-Compostos
16-Hydroxyhexadecanoic acid	WC16MA	Juniperic acid
Hexadecane-1,16-dioic acid	C16DA	Thapsic acid

Tabela 3 – Padrões de recuperação e de quantificação dos fenóis oriundos da oxidação da lignina.

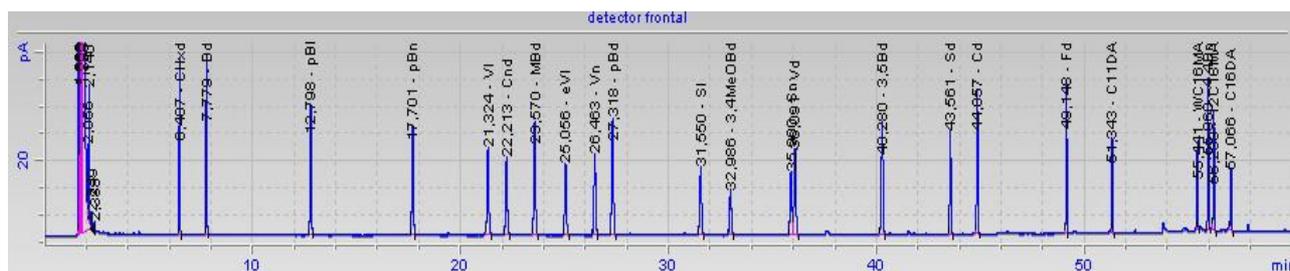


Figura 6 - Cromatograma dos padrões de fenóis de ligninas utilizados como padrões de identificação, quantificação e recuperação.

## 5.7 METAIS TRAÇOS

As determinações de metais traços foram realizadas no Departamento de Geoquímica Ambiental da Universidade Federal Fluminense (UFF).

Foi realizada a extração total dos metais traços, de acordo com a metodologia EPA 3051a (2007), usando uma abertura com HNO<sub>3</sub> e HNO<sub>3</sub> + HCl, com digestão em forno de

microondas e determinação em Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), no aparelho Jobin Yvon (Horiba) - modelo Ultima 2.

Para a determinação do mercúrio total, as amostras foram digeridas pela adição de água régia a 50 % por uma hora a 60 °C em um sistema fechado com erlenmeyer e dedo-frio. A leitura da concentração de mercúrio foi realizada a partir do analisador Bacharach COLEMAN-50D, utilizando a técnica da espectrofotometria de absorção atômica por arraste de vapor frio.

## 5.8 ESTATÍSTICA

Os resultados foram tratados por meio do programa Excel e STATISTICA 5.1 (1997 Statsoft Inc.). O tratamento estatístico adotado foi o não-paramétrico, por meio da análise estatística descritiva e correlação de Spearman com nível de significância de 95% ( $p < 0,05$ ).

Além dessas análises, foi realizada a Análise dos Componentes Principais (ACP). Esta análise de componentes principais é uma técnica estatística robusta que pode ser utilizada para redução do número de variáveis e para fornecer uma visão estatisticamente privilegiada do conjunto de dados. Esta análise fornece as ferramentas adequadas para identificar as variáveis mais importantes no espaço das componentes principais a partir das necessidades de interpretação adequada da matriz de dados.

Para a análise de componentes principais a matriz de dados dos parâmetros dos sedimentos foi transformada para alcançar a normalização dos dados utilizando o inverso do valor na base de log10 ( $1/\log_{10}$ ). Utilizou-se o Statistica 7, aonde outras transformações foram testadas para verificação de possíveis inconsistências desta transformação. A identificação de fontes e processos na Baía de Sepetiba foi projetada especialmente através da ordenação dos vetores das variáveis de granulometria, composição elementar, isotópica e molecular e de metais traços em duas componentes principais para as amostras do gradiente estuarino.

## **6 RESULTADOS**

Para melhor apresentação e interpretação dos resultados, a área de estudo foi dividida em 3 áreas: Rios, Gradiente Salino no Canal do São Francisco e Baía de Sepetiba, conforme distribuição a seguir:

- Rios: GA, CGU, GU, CSF.
- Gradiente Salino: GS1, GS2, GS3, GS4, GS5, GS6, GS7, GS8 e GS9.
- Baía de Sepetiba: BS1, BS2, BS3, BS4, BS5, BS6, BS7, BS8, BS9, BS10, BS11 E BS12.

### **6.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA**

#### **6.1.1 Temperatura, Salinidade, Condutividade, pH e Oxigênio Dissolvido**

Os dados de temperatura, salinidade, condutividade, pH e oxigênio dissolvidos são apresentados na Figura 7 e no Apêndice 1.

As estações dos rios, coletadas no mês de inverno (agosto), apresentaram os menores valores de temperatura ( $21,8 \pm 0,4^{\circ}\text{C}$ ) quando comparadas com as obtidas no GS e na BS. Nesses compartimentos, a amostragem foi realizada no verão (janeiro) e as temperaturas foram mais elevadas, com valores médios de  $24,5 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$  no GS e  $24,7 \pm 0,4^{\circ}\text{C}$ , na BS.

Os valores de pH apresentaram um gradiente crescente das estações dos rios para a BS, com média de  $6,5 \pm 0,3$  nos rios,  $7,7 \pm 0,9$  no GS e  $8,5 \pm 0,1$  na BS.

A salinidade nas águas dos rios foi praticamente nula ( $0,10 \pm 0,05$ ). No GS os valores de salinidade foram se elevando com a proximidade da BS, num gradiente crescente de 0,10 à 29,10 ( $11,3 \pm 11,5$ ). Na BS, a salinidade oscilou entre 22,9 à 30,0 ( $26,5 \pm 3,0$ ).

As estações GA e CGU apresentaram uma insaturação de oxigênio dissolvido, com concentrações de 2,5 e 1,2  $\text{mg.L}^{-1}$  (29% e 14% de saturação, respectivamente). As estações do GU e do CSF apresentaram-se saturados de OD (96 e 99%), com valores de 8,5 e 8,6  $\text{mg.L}^{-1}$ . No GS, foram observadas altas concentrações de OD, com concentrações entre 6,0 e 8,0  $\text{mg.L}^{-1}$  (84 a 112%) e uma supersaturação registrada na BS, com valores entre 7,4 e 9,8  $\text{mg.L}^{-1}$  (102 a 130%).

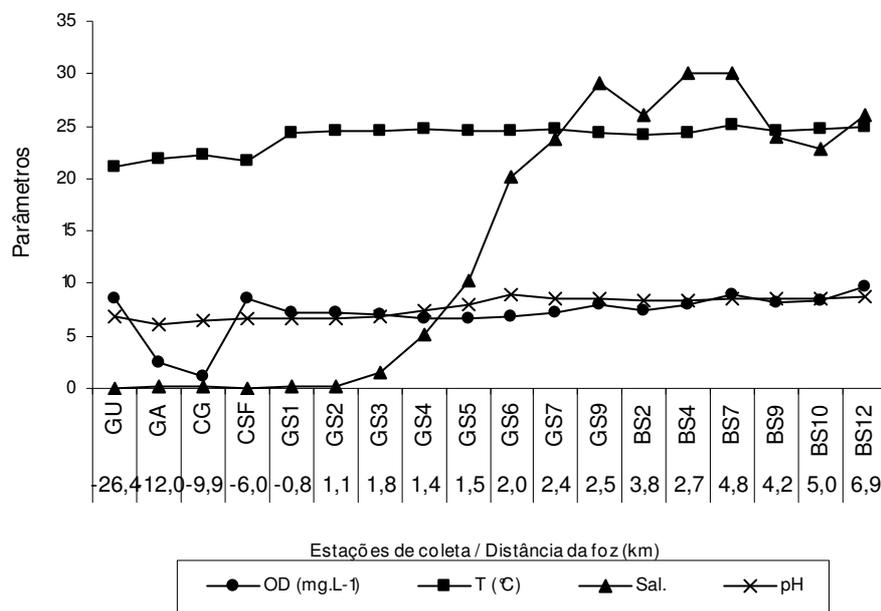


Figura 7 – Parâmetros físico-químicos da água do mar: temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), pH, salinidade e oxigênio dissolvido ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

### 6.1.2 Nutrientes

Os nutrientes analisados neste estudo foram o silicato ( $\text{SiO}_4^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), amônia ( $\text{NH}_3^-$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^-$ ) e carbono orgânico dissolvido (COD) e estão apresentados na Figura 8 e no Apêndice 1.

As maiores concentrações de silicato foram registradas no GS, com valores entre 14,4 e 253,6  $\mu\text{M}$  ( $139,0 \pm 80,6 \mu\text{M}$ ), apresentando concentrações um pouco menores nas estações GS1 e GS2, grande elevação no GS3 e declínio, conforme aumenta a salinidade e a distância da foz. Os rios apresentaram concentrações similares, com valores intermediárias entre 75,4 e

96,5  $\mu\text{M}$  ( $88,3 \pm 10,1 \mu\text{M}$ ) e a BS as menores concentrações, entre 1,91 e 52,02  $\mu\text{M}$  ( $25,6 \pm 22,4 \mu\text{M}$ ).

O fosfato apresentou um comportamento decrescente dos rios em direção à BS, conforme o distanciamento de fontes antrópicas, apresentando altas concentrações nos rios (1,0 a 4,6  $\mu\text{M}$ ), com um grande pico no GA, decrescendo para 0,3 e 0,8  $\mu\text{M}$  no GS e 0,1 e 0,4  $\mu\text{M}$  na BS.

Entre os compostos nitrogenados, o nitrato foi o que apresentou as maiores concentrações ( $17,1 \pm 13,7 \mu\text{M}$ ), perfazendo cerca de 77% do total dos nitrogenados, seguido da amônia ( $4,8 \pm 4,2 \mu\text{M}$ ), contabilizando 22% e o nitrito, apenas 2% ( $0,4 \pm 0,5 \mu\text{M}$ ).

As concentrações de nitrato nas estações dos rios foram uniformes, apresentando valores médios de  $25,4 \mu\text{M} \pm 2,6$ . No GS, houve um aumento na concentração nos pontos GS1 e GS2 e em seguida, um comportamento decrescente com o distanciamento da foz, com valores entre 1,4 e 38,4  $\mu\text{M}$ . Na BS, as concentrações de nitrato oscilaram entre níveis não detectados nas estações BS4 e BS7 até 8,2  $\mu\text{M}$ .

As maiores concentrações de amônia foram registradas nas estações GA e CGU, com concentrações de 15,7 e 15,8  $\mu\text{M}$ . As demais estações apresentaram concentrações similares, entre 1,6 e 5,4  $\mu\text{M}$  e média de  $2,7 \pm 1,4 \mu\text{M}$ .

O nitrito apresentou um declínio nas concentrações das estações dos rios em direção a BS. Assim como a amônia, as maiores concentrações de nitrito foram registradas nos pontos GA e CGU (1,7 e 1,4  $\mu\text{M}$ , respectivamente) e, assim como o nitrato, valores não detectados nas estações BS4 e BS7.

O carbono orgânico dissolvido (COD) apresentou um gradiente crescente de concentração dos rios em direção a BS. As concentrações oscilaram entre 2,32 e 9,87  $\text{mgC.L}^{-1}$ , apresentando uma média de  $6,55 \pm 2,22 \text{mgC.L}^{-1}$ . O GS4 apresentou a concentração máxima de COD (9,87  $\text{mgC.L}^{-1}$ ). As menores concentrações de COD foram registradas nas estações dos rios, nas estações GA (2,34  $\text{mgC.L}^{-1}$ ) e CSF (2,32  $\text{mgC.L}^{-1}$ ).

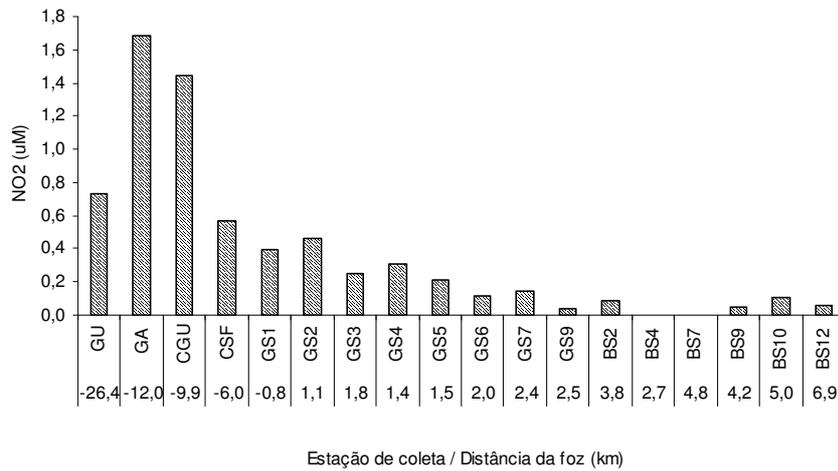
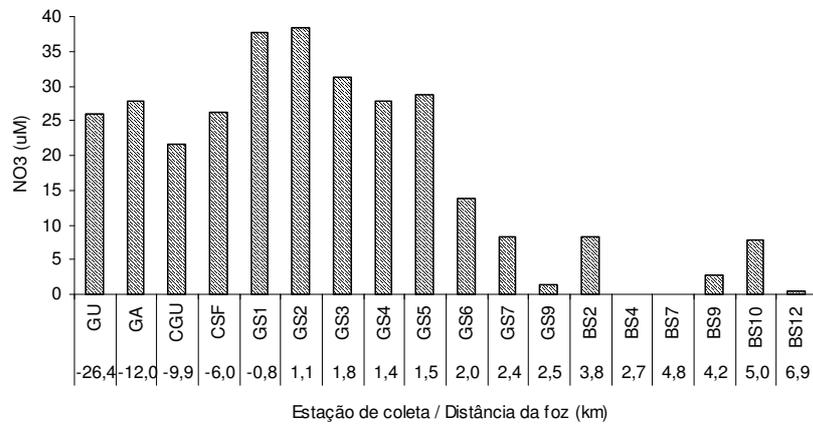
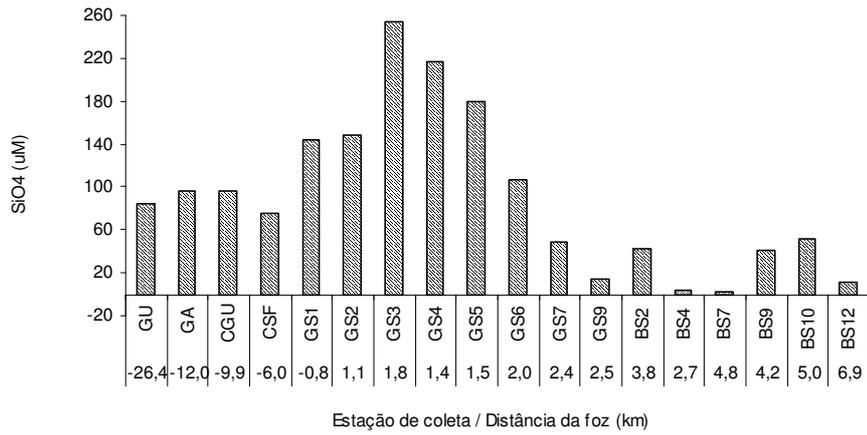


Figura 8 – Concentração dos nutrientes: silicato, nitrato, nitrito, amônia, fosfato ( $\mu\text{M}$ ) e carbono orgânico dissolvido ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) na Baía de Sepetiba.

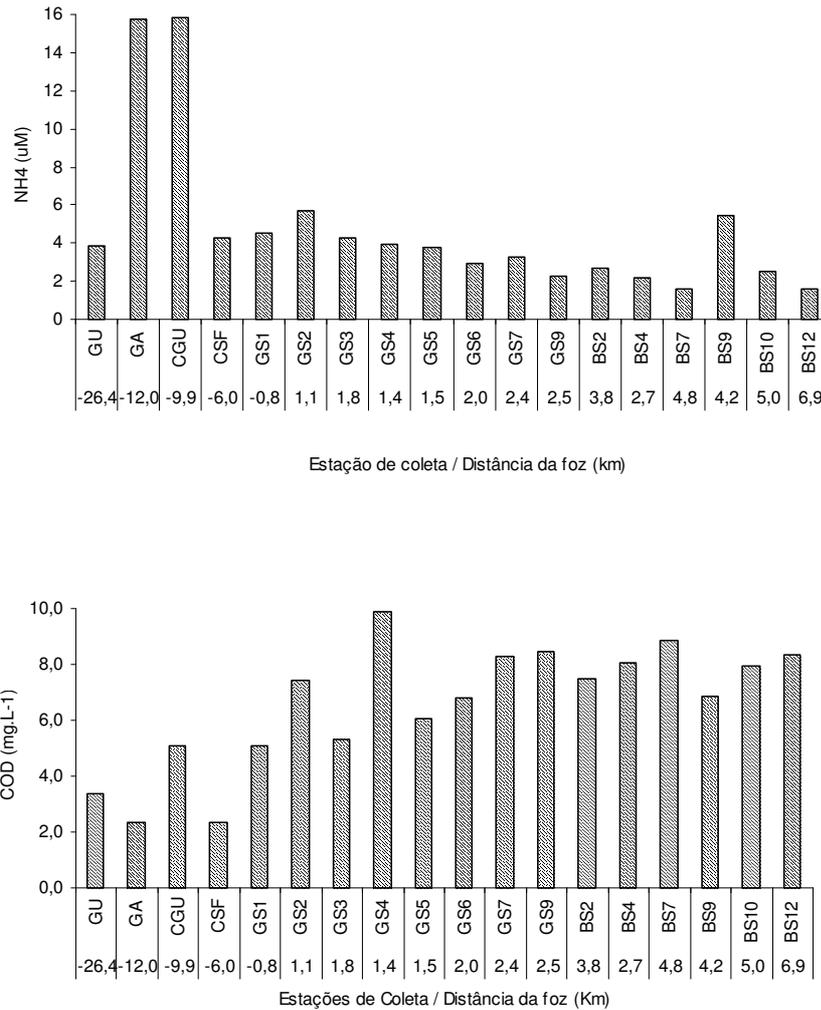


Figura 8 – Concentração dos nutrientes: silicato, nitrato, nitrito, amônia, fosfato ( $\mu\text{M}$ ) e carbono orgânico dissolvido ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) na Baía de Sepetiba (continuação).

## 6.2 MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO

As concentrações dos pigmentos fotossintéticos, de MPS, da composição elementar e isotópica da matéria orgânica estão apresentados no Apêndice 2.

### 6.2.1 Pigmentos fotossintéticos

Entre os pigmentos fotossintéticos, a cl-a foi o único pigmento presente em todas as amostras, apresentando também, as maiores concentrações ( $5,5 \pm 6,5 \text{ mg.m}^{-3}$ ) (Figura 9). O segundo pigmento mais abundante foi a feofitina, um produto da degradação da cl-a, apresentando concentrações médias de  $4,1 \pm 8,4 \text{ mg.m}^{-3}$ . A cl-c também apresentou

concentrações médias expressivas ( $3,0 \pm 3,7 \text{ mg.m}^3$ ), estando presente na maioria das amostras. A cl-b apresentou as menores concentrações ( $0,8 \pm 0,8 \text{ mg.m}^3$ ).

As maiores concentrações de cl-a foram registradas na BS, apresentando valores médios de  $11,4 \pm 7,7 \text{ mg.m}^3$  e concentrações entre 3,18 e 20,83  $\text{mg.m}^3$ . A cl-a apresentou um perfil crescente de concentração no GS, com valores entre 0,2 e 10,5  $\text{mg.m}^3$  ( $3,1 \pm 3,9 \text{ mg.m}^3$ ). As menores concentrações médias foram registradas nos pontos localizados nos rios ( $1,7 \pm 1,2 \text{ mg.m}^3$ ), com concentrações de 0,7  $\text{mg.m}^3$  no GU e CSF, mais distante da foz do Canal do São Francisco e 2,6 e 2,8  $\text{mg.m}^3$  no GA e CGU. De uma forma geral, as maiores concentrações de cl-b e c foram registradas ao final do gradiente salino do CSF e na BS.

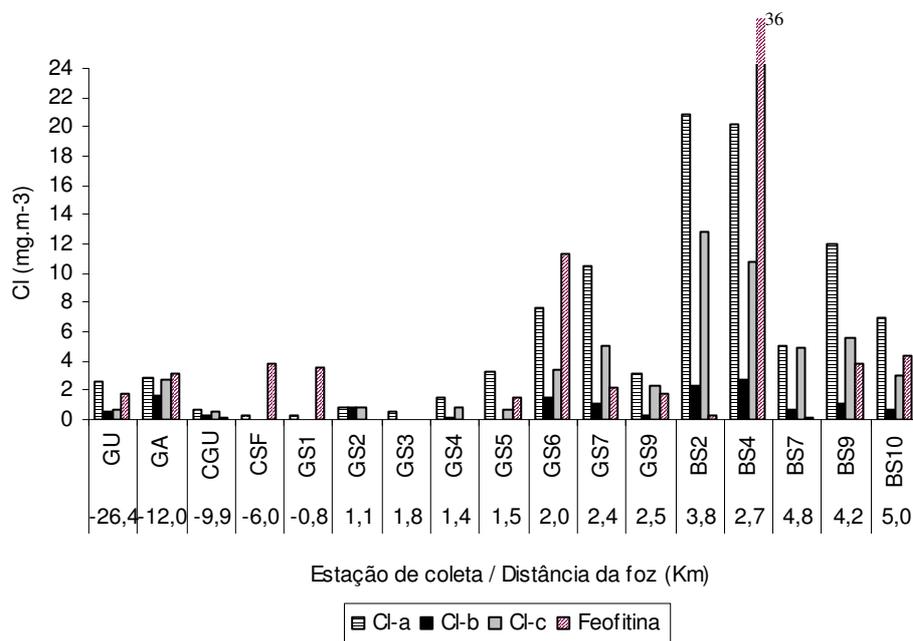


Figura 9 – Concentração de Cl-a, Cl-b, Cl-c e feofitina ( $\text{mg.m}^{-3}$ ) na Baía de Sepetiba.

### 6.2.2 Material Particulado em Suspensão – MPS

As menores concentrações de MPS foram registradas nos rios, apresentando concentrações entre 3,7 e 36,0  $\text{mg.L}^{-1}$  ( $18,0 \pm 16,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ), com as menores concentrações nas estações GU e CSF (Figura 10, Apêndice 2). Foi observado um perfil crescente na concentração de MPS, com valores máximos no ponto BS4 e BS7 (81,5 e 78,2  $\text{mg.L}^{-1}$ ), assim como a cl-a. As concentrações no GS variaram entre 32,4 e 72,9  $\text{mg.L}^{-1}$  ( $47,5 \pm 15,7 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e na BS entre 51,5 e 81,5  $\text{mg.L}^{-1}$  ( $64,8 \pm 12,1 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

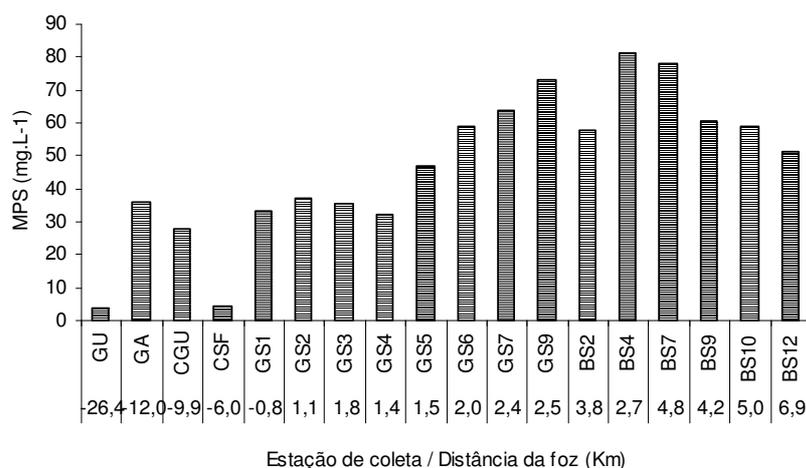


Figura 10– Concentração de MPS (mg.L<sup>-1</sup>) na Baía de Sepetiba.

### 6.2.3 Composição elementar e isotópica da Matéria Orgânica (CO, NT <sup>13</sup>C e <sup>15</sup>N) no MPS

Os teores de carbono orgânico (CO) foram baixos no MPS, com mínimo de 0,25 % e máximo de 3,80 %. Os maiores valores de CO foram registrados nas estações dos rios, entre 1,81 a 3,80 % ( $2,59 \pm 1,06$  %). As demais estações apresentaram teores de CO inferiores a 1%, com valores entre 0,25 e 0,71 % ( $0,57 \pm 0,18$  %) no GS e entre 0,40 e 0,77 % ( $0,50 \pm 0,15$  %) na BS (Figura 11 e Apêndice 2).

Os valores de nitrogênio total (NT) também foram baixos, com valores oscilando entre 0,02 e 0,62 % ( $0,12 \pm 0,16$  %), sendo que os maiores percentuais de NT foram coincidentes com as estações de maiores teores de CO, apresentando valores de 0,62 % no CGU e 0,24 % no GA e CSF. Teores menores que 0,10 % foram encontrados nas demais estações, com valores oscilando entre 0,02 e 0,07 ( $0,06 \pm 0,02$  %) no GS e entre 0,05 e 0,09 % ( $0,06 \pm 0,02$  %) na BS.

Os teores de COT, NT  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  do MPS das estações GU, GS5, GS7 e BS10 ficaram abaixo do limite de detecção do método.

A razão molar entre o CO e o NT, razão C/N, é usualmente utilizada para identificar as fontes de matéria orgânica para o ambiente. Os valores registrados na área de estudo apresentaram pouca variação, apresentando valores médios de  $8,9 \pm 1,2$ . Exceto as estações CGU e CSG que apresentaram uma razão C/N de 6,2 e 7,4, respectivamente, as demais estações apresentaram valores oscilando entre 8,2 e 10,6.

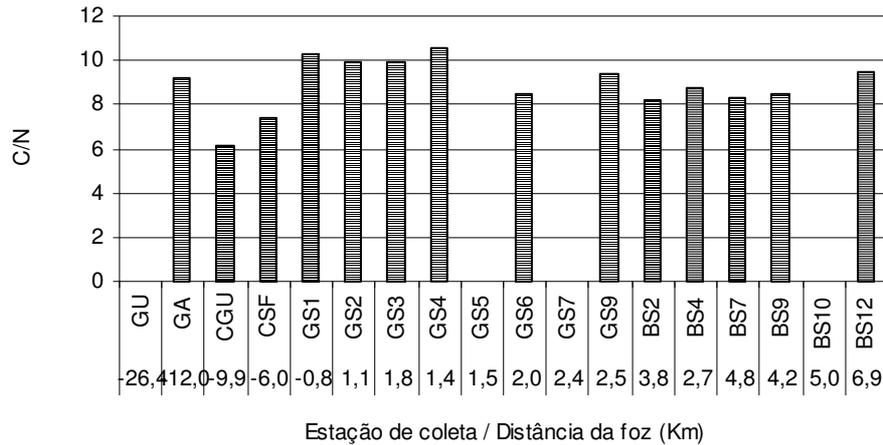


Figura 11 – Razão C/N no MPS da Baía de Sepetiba.

A proporção relativa (‰) entre os isótopos de carbono com massas 12 e 13 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) no MPS, foi ficando mais enriquecido no isótopo mais pesado ( $^{13}\text{C}$ ) dos rios em direção a BS (Figura 12 e Apêndice 2). Nos rios, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  oscilaram entre  $-21,8$  e  $-25,7$  ‰ ( $23,8 \pm 2,0$  ‰) com valores mais leves registrados no CGU. No GS foram registrados valores mais leves, com um ligeiro aumento nas estações GS6 e GS9, com variações entre  $-18,0$  e  $-23,3$  ‰ ( $-21,6 \pm 2,3$  ‰). Na BS foram registrados os valores mais pesados de  $\delta^{13}\text{C}$ , com média de  $-16,9 \pm 0,7$  ‰ e intervalo entre  $-15,8$  e  $-17,7$  ‰.

A proporção relativa (‰) entre os isótopos de nitrogênio com massas 14 e 15 ( $\delta^{15}\text{N}$ ) teve sua média aumentada dos rios em direção a BS, apresentando valores médios de  $7,5 \pm 2,6$  ‰. Os rios apresentaram os menores valores de  $\delta^{15}\text{N}$  para a área de estudo, com valores de  $6,1$  ‰ para o CSF e  $6,7$  ‰ para GA e valor de  $0,3$  ‰ no CGU. No GS, a média registrada foi de  $8,0 \pm 1,4$  ‰ e variação entre  $6,4$  e  $10,3$  ‰, e na BS, média de  $8,8 \pm 1,9$  ‰ e valores entre  $6,7$  e  $11,0$  ‰ (Figura 12 e Apêndice 2).

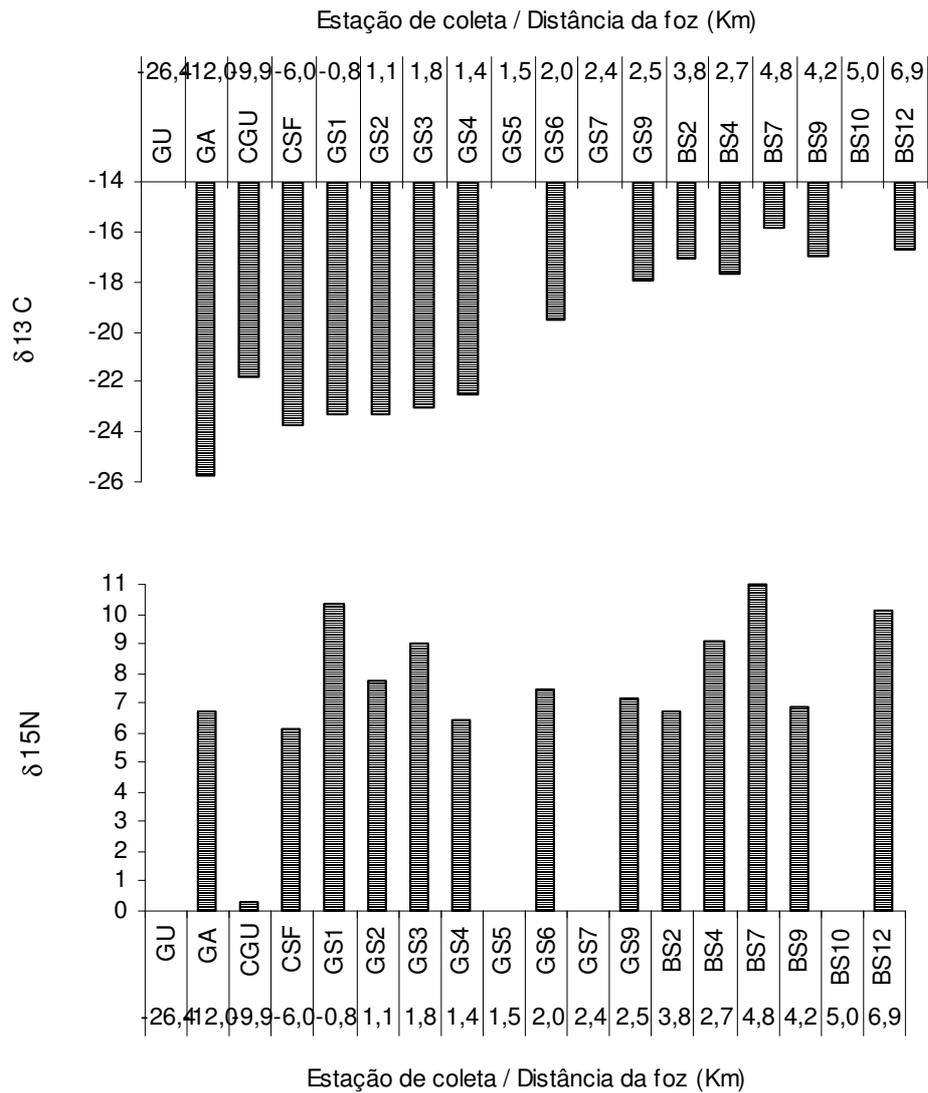


Figura 12 – Teor de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) do MPS no gradiente estuarino.

## 6.3 SEDIMENTO

### 6.3.1 Análise granulométrica dos sedimentos

Os resultados da análise granulométrica dos sedimentos na área de estudo estão descritos na Figura 13 e no Apêndice 3. A granulometria foi dividida em duas frações de acordo com o tipo de sedimento predominante: grosseiros, constituídos por areia e cascalho (seixo); e finos, compostos por silte e argila.

Nas amostras dos rios, a granulometria do sedimento predominante foi do tipo grosseiro, composto de areia, principalmente. No GS, os pontos GS-1 e GS-2, localizados

próximos a foz do rio, apresentaram perfil similar a estes. Entrando na BS, o sedimento predominante foi do tipo fino lamoso (silte e argila), exceto nas estações BS3, BS9 e BS-12 que apresentaram maior percentual de sedimentos grosseiros.

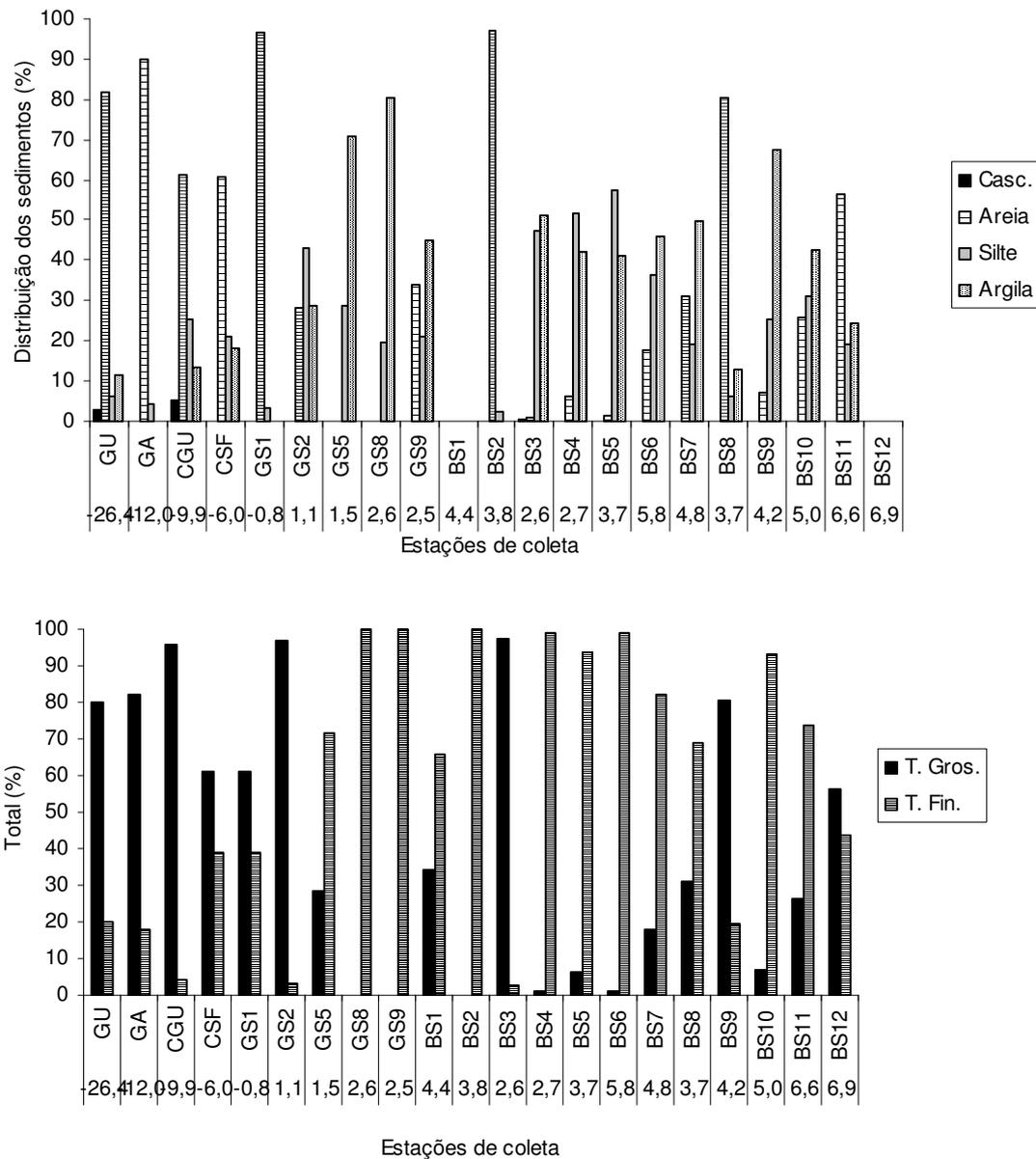


Figura 13 – Composição granulométrica dos sedimentos (%) nas estações de coleta. T.GROS - Total de grosseiros; T.FIN. – total de finos.

### 6.3.2 Composição elementar e isotópica da Matéria Orgânica (CO, NT, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ ) no sedimento

Os valores de CO, NT,  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  estão apresentados na Figura 14 e no Apêndice 4. Os teores de NT apresentaram comportamento crescente dos rios em direção à Baía de

SePETiba, sendo registrados valores médios de  $0,04 \pm 0,01 \text{ ‰}$  nos rios,  $0,09 \pm 0,04 \text{ ‰}$  no GS e  $0,18 \pm 0,05 \text{ ‰}$  na BS. O carbono orgânico apresentou comportamento similar, apresentando os menores teores nos rios ( $0,59 \pm 0,35 \text{ ‰}$ ), valores medianos no GS ( $1,09 \pm 0,52 \text{ ‰}$ ) e maiores valores na BS ( $1,74 \pm 0,42 \text{ ‰}$ ). Não foi possível obter esses valores para as estações GS2 e BS3.

A razão entre o carbono orgânico e o nitrogênio total (C/N) oscilou entre 8,5 e 21,5 em toda a área de estudo. Nos rios, essa razão variou de 11,5 e 12,9, exceto para a estação CGU que apresentou valor de 21,5. No GS, o intervalo foi similar, oscilando entre 10,8 e 13,3 e na BS, essa razão foi menor, com valores entre 8,5 e 10,1, com exceção da estação BS1 que apresentou valor de 11,3. Esta estação está localizada próxima ao continente, perto do Porto de Itaguaí.

A razão isotópica do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) na área de estudo oscilou entre  $-25,9$  e  $-20,5 \text{ ‰}$ . Na estação GA foi registrado o valor isotópico mais leve de toda a área de estudo ( $-25,9 \text{ ‰}$ ) e nas demais estações dos rios, os valores oscilaram entre  $-24,7$  e  $-23,5 \text{ ‰}$ . As razões isotópicas mais pesadas de  $\delta^{13}\text{C}$  foram registradas na BS com valores entre  $-22,6$  e  $-20,5 \text{ ‰}$ , exceto no ponto BS2, estação localizada na seqüência do gradiente salino, que apresentou uma razão isotópica maior ( $-24,3 \text{ ‰}$ ). As estações do GS apresentaram valores intermediários entre os rios e a BS, com razões isotópicas entre  $-23,5$  e  $-22,5 \text{ ‰}$ .

As razões isotópicas de  $\delta^{15}\text{N}$  foram mais leves nos rios, com valores entre 4,6 e 6,9 ‰, valores intermediários no GS (5,5 e 7,0 ‰) e mais pesados na BS (6,7 e 8,4 ‰).

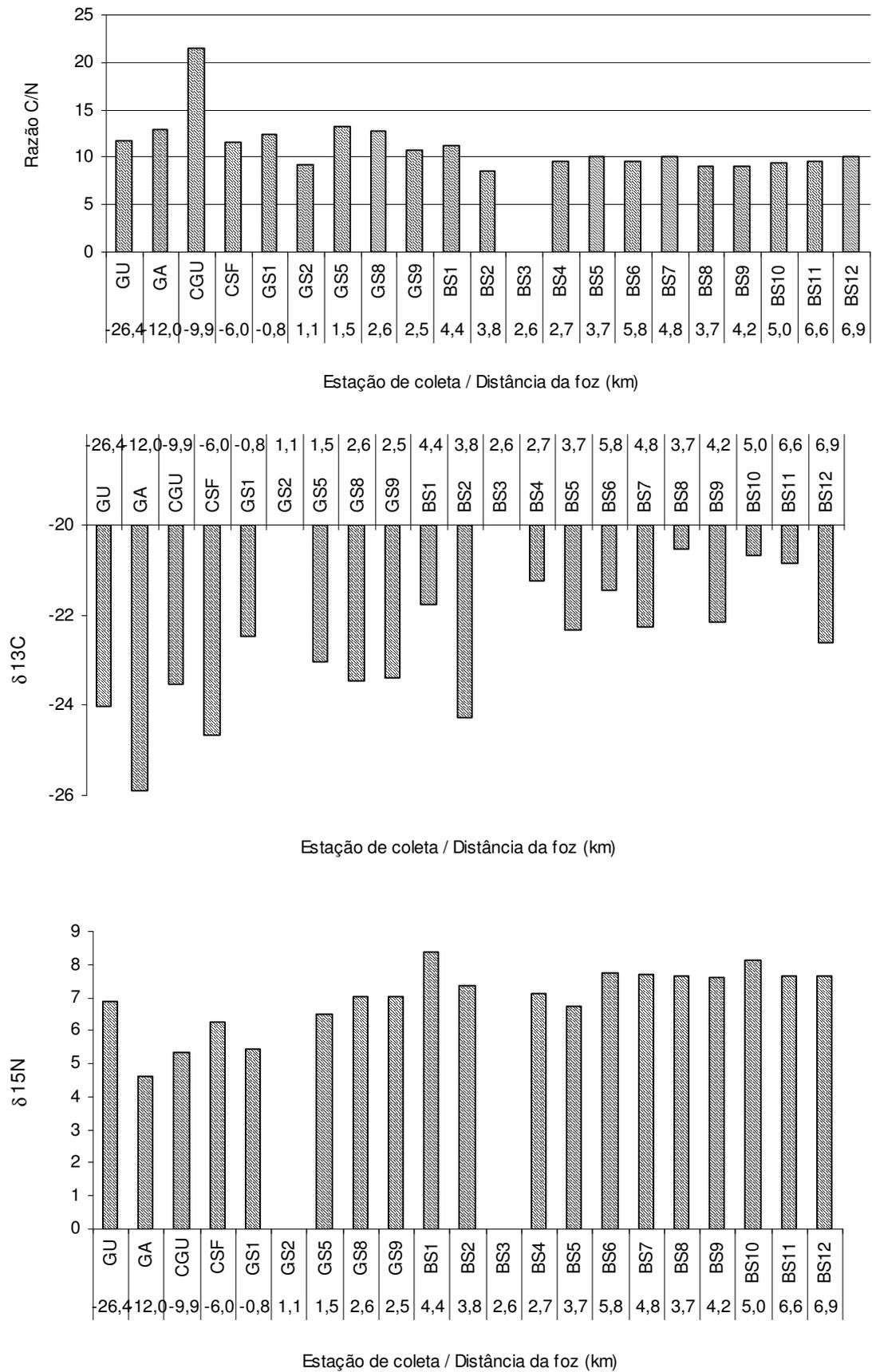


Figura 14 – Razão C/N,  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) nos sedimentos da Baía de Sepetiba.

### 6.3.3 Lipídios

#### 6.3.3.1 Esteróis

A concentração total dos esteróis na Baía de Sepetiba variou entre 0,2 a 57,9  $\mu\text{g.g}^{-1}$  ( $15,3 \pm 16,6 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) (Figura 15 e Apêndice 5). As estações da BS apresentaram as maiores concentrações de esteróis totais, registradas principalmente nas estações BS4, BS6 e BS10.

Os esteróis  $\beta$ -sitosterol, colestanona e colestanol foram os mais abundantes (Figura 16). O  $\beta$ -sitosterol foi o esterol mais abundante e o que apresentou as maiores concentrações em 43 % das amostras, com valores oscilando entre níveis não detectáveis e 18,4  $\mu\text{g.g}^{-1}$  ( $22,2 \pm 25,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ ). As maiores concentrações de  $\beta$ -sitosterol foram registradas na BS, principalmente nas estações BS2, 4, 6 e 10.

A colestanona foi o esteról mais abundante em 24 % das amostras, todas na BS, apresentando a segunda maior concentração da área de estudo, com valores oscilando entre 0,0 e 15,6  $\mu\text{g.g}^{-1}$  ( $3,2 \pm 4,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ ).

O colestanol foi abundante em 19 % das amostras, com concentrações entre níveis não detectáveis e 9,8  $\mu\text{g.g}^{-1}$  ( $2,5 \pm 2,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ ).

O colesterol, juntamente com o coprostanol, foi o esteról menos abundante na área de estudo, apresentando concentrações entre níveis não detectáveis e 3,6  $\mu\text{g.g}^{-1}$  ( $0,8 \pm 1,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ ). As maiores concentrações desse compostos foram registradas na BS.

O coprostanol, apesar de apresentar baixas concentrações, quando comparado com os demais esteróis, foi o esteról mais abundante nas estações GU, e CGU (3,8 e 4,0  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). Na estação GA foi o único esteról registrado, apesar da baixa concentração (0,2  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).

As estações GA, GS9 e BS3 apresentaram as menores concentrações de esteróis totais (0,2, 0,4 e 0,7  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , respectivamente).

Nas estações dos rios, o coprostanól foi o esteról mais abundante em 75 % das amostras. Na BS, o  $\beta$ -sitosterol dominou em 58 % das estações (Figura 17). No GS, o  $\beta$ -sitosterol foi o mais abundante juntamente com a colestanona (40 % cada).

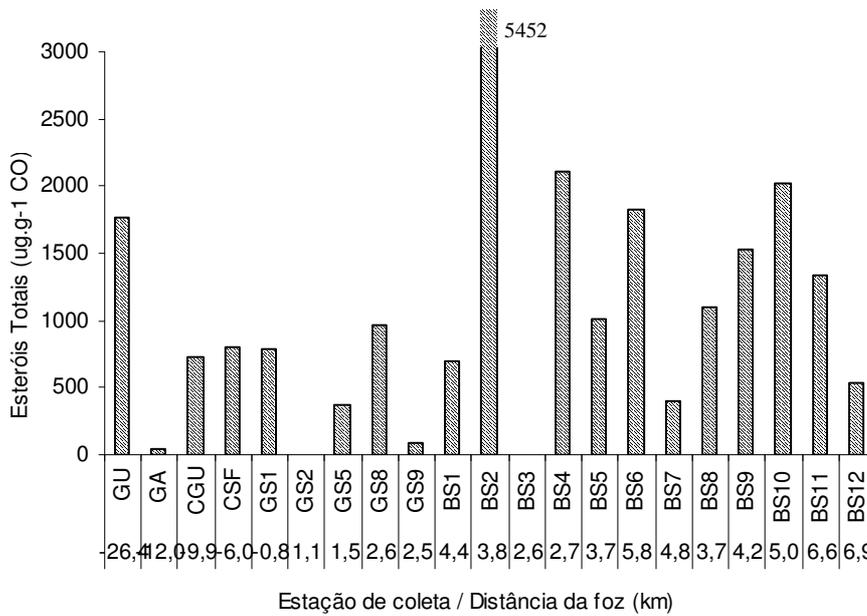
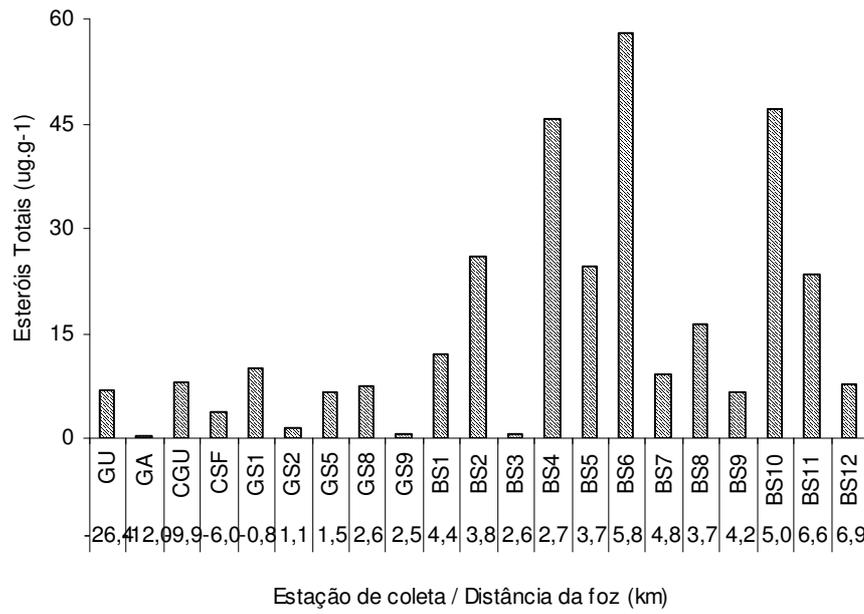


Figura 15 – Concentração de esteróis totais ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) na Baía de Sepetiba.

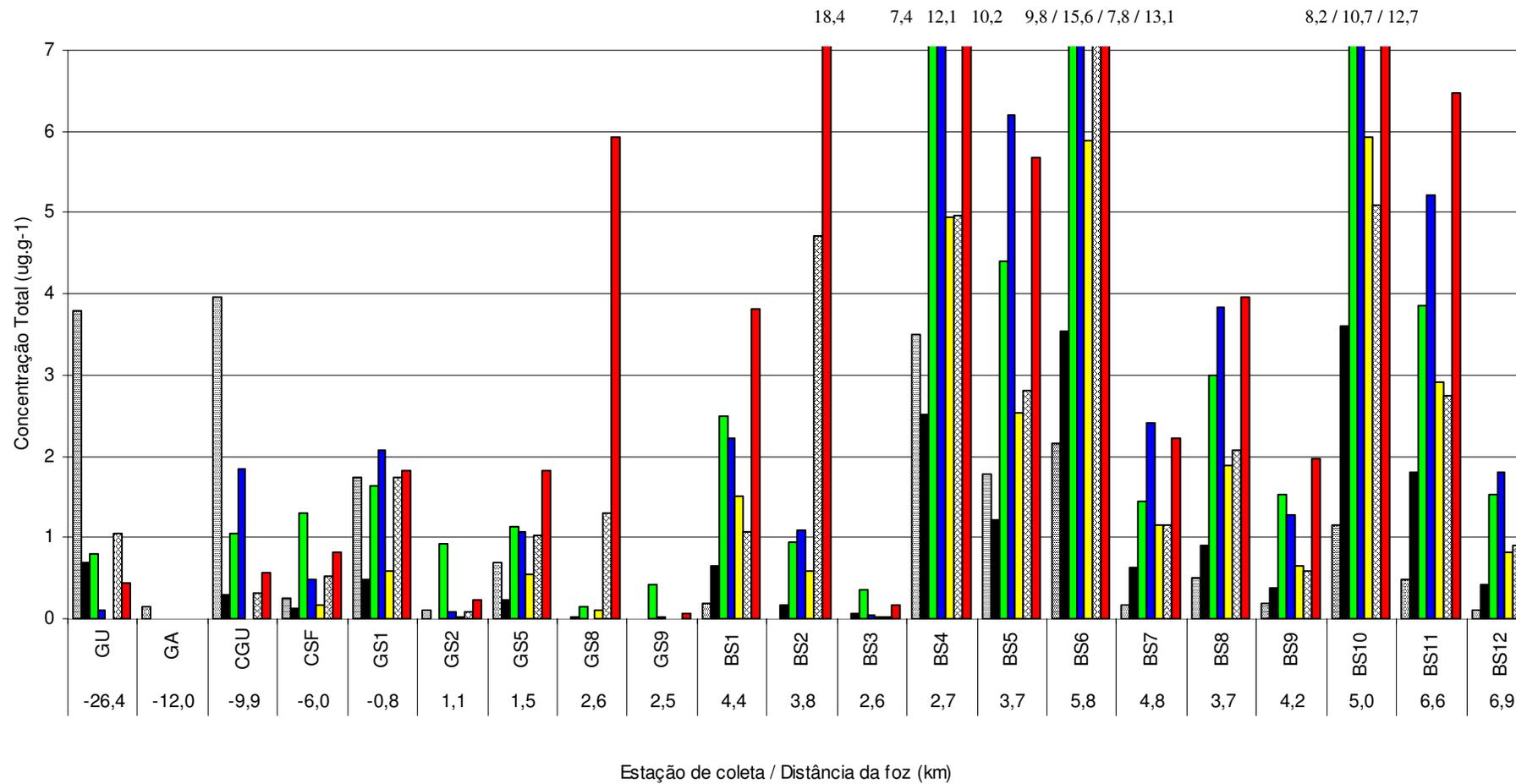


Figura 16 – Concentração ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) e distribuição dos esteróis na Baía de Sepetiba.

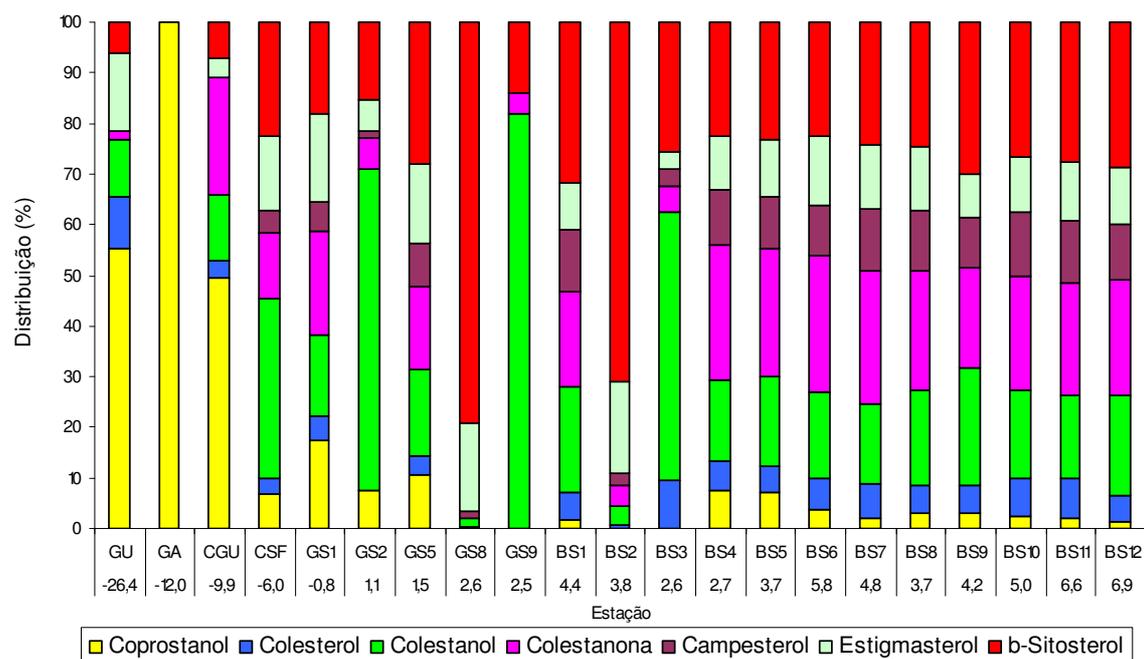


Figura 17 – Proporção entre os esteróis (%) na Baía de Sepetiba.

Os dados de esteróis normalizados para carbono orgânico sofreram algumas variações na área de estudo. A maior concentração de esteról total normalizado para COT foi registrado na estação BS2 (5452  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) e, seguidos desta, as estações BS4 (2108  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), BS6 (1829  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), BS10 (2020  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), que apresentaram também as maiores concentrações por massa de amostra e, a estação GU (1773  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), que apresentou baixa concentração em  $\mu\text{g.g}^{-1}$ .

O  $\beta$ -sitosterol foi novamente o esteról mais abundante na forma normalizada para COT, principalmente na BS. A colestano e o colestanol também apresentaram concentrações elevadas em grande parte das estações. Nas estações GU, GA e CGU, o coprostanól foi o esteról predominante. O estigmasterol apresentou altas concentrações na BS2. Para as estações GS2 e BS3 não foi possível normalizar os resultados, pois os teores de carbono orgânico não foram detectáveis nessas estações.

### 6.3.3.2 Hidrocarbonetos Alifáticos

Os parâmetros utilizados neste trabalho para os hidrocarbonetos alifáticos foram: n-alcenos individuais do C<sub>14</sub> ao C<sub>34</sub>, total de n-alcenos entre o C<sub>14</sub> e C<sub>34</sub>, (Talc), o total de compostos resolvidos pela coluna capilar (TRes), o total de compostos não resolvidos (UCM) e os hidrocarbonetos alifáticos totais (HAT). A UCM é o somatório de todos os compostos que não foram resolvidos pela coluna capilar, obtida a partir da diferença entre o HAT e o TRes.

As concentrações de HAT foram muito variáveis na área de estudo, com valores mínimos e máximos entre 16 e 488 µg.g<sup>-1</sup> ( Apêndice 6). Esses valores extremamente elevados de HAT foram registrados somente nas estações CSF e BS2 (488 e 412 µg.g<sup>-1</sup>). A concentração média para a área de estudo, sem considerar esses dois valores extremos foi de 78 ± 53 µg.g<sup>-1</sup>.

Aproximadamente 29 % das estações apresentaram concentrações elevadas de HAT, acima de 100 µg.g<sup>-1</sup>; 43 % das estações obtiveram valores entre 50 e 100 µg.g<sup>-1</sup> e 29%, concentrações inferiores a 50 µg.g<sup>-1</sup> (Figura 18).

Pode-se observar um gradiente decrescente de concentração no GS, exceto para a estação GS1 que não acompanhou esse padrão. De uma maneira geral, os valores encontrados na BS foram baixos ou então intermediários, oscilando entre 21 e 88 µg.g<sup>-1</sup>, exceto para as estações BS2 e BS4 que apresentaram concentrações acima de 100 µg.g<sup>-1</sup>.

Com o intuito de reduzir as variações nas concentrações dos hidrocarbonetos devido ao material inorgânico (granulometria, por exemplo), os dados de hidrocarbonetos foram normalizados em relação ao carbono orgânico, obtendo-se assim a concentração em µg.g<sup>-1</sup> COT. A distribuição de HAT após a normalização não apresentou diferenças significativas. Assim como para as concentrações de HAT por massa de sedimento, as maiores concentrações de HAT por COT foram registradas para as estações CSF e BS2 (106068 e 86850 µg.g<sup>-1</sup> COT). O Rio Guandu (GU) também apresentou concentração elevada quando normalizada (36671 µg.g<sup>-1</sup> COT). As demais estações apresentaram concentração inferior a 10000 µg.g<sup>-1</sup> COT. Não foi possível estabelecer essa relação nas estações GS2 e BS3, pois não houve detecção na determinação do carbono.

Por meio do Índice de Pearson, não foi observada correlação entre a concentração de HAT e teores de COT, nem para concentrações de HAT por massa de sedimento, nem por COT ( $r = -0,26$  e  $-0,47$ , respectivamente).

Observa-se por meio da figura 19, que o HAT é composto principalmente pela fração de compostos não resolvidos (UCM). Os hidrocarbonetos resolvidos (TRes.) perfazem apenas uma pequena fração do HAT, exceto para a estação GA e para as estações BS1 e BS2 que apresentaram aproximadamente 50% de cada fração.

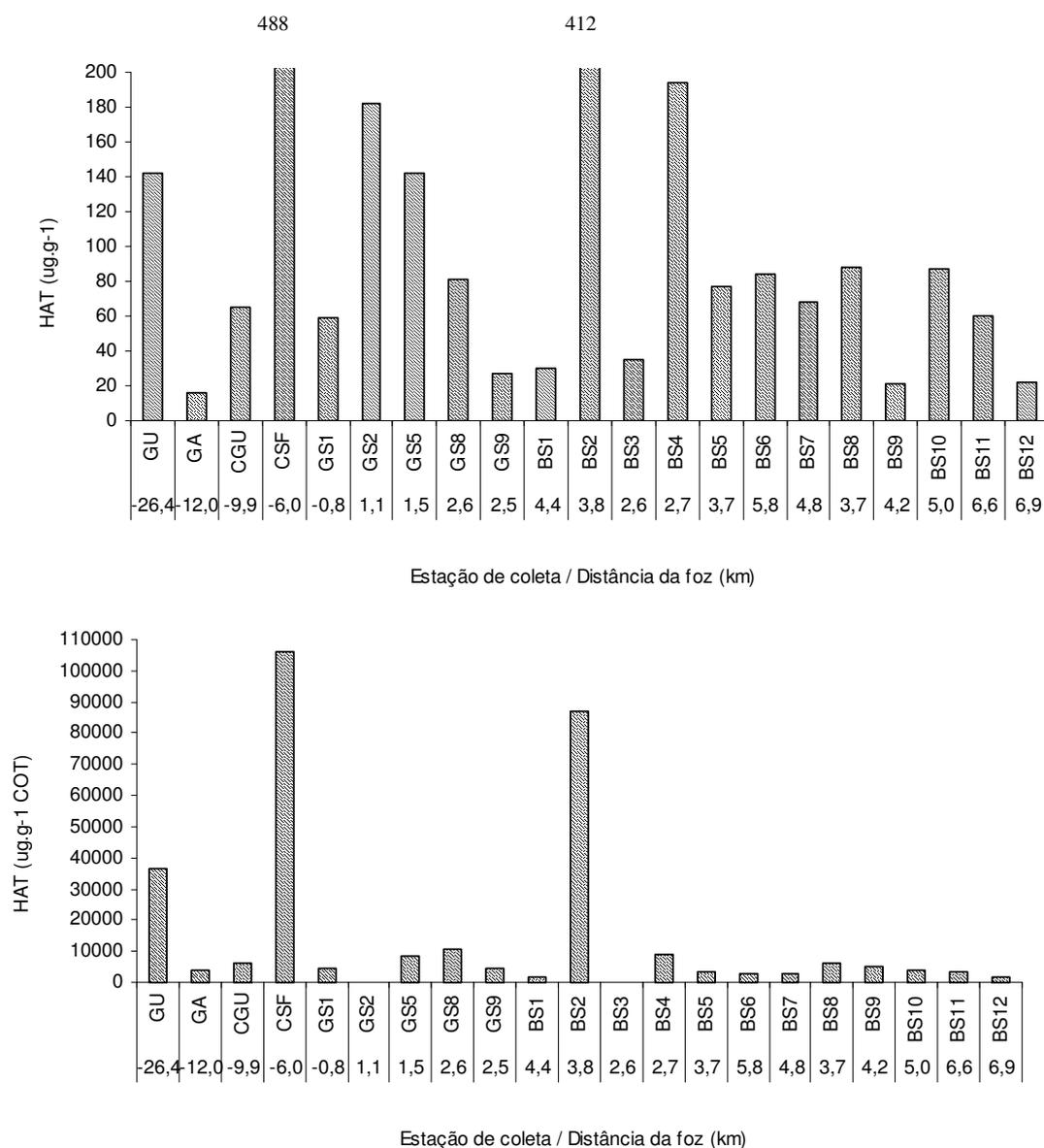


Figura 18 – Concentração de HAT no sedimento por massa de amostra ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) e por carbono orgânico ( $\mu\text{g.g}^{-1}$  COT) na Baía de Sepetiba.

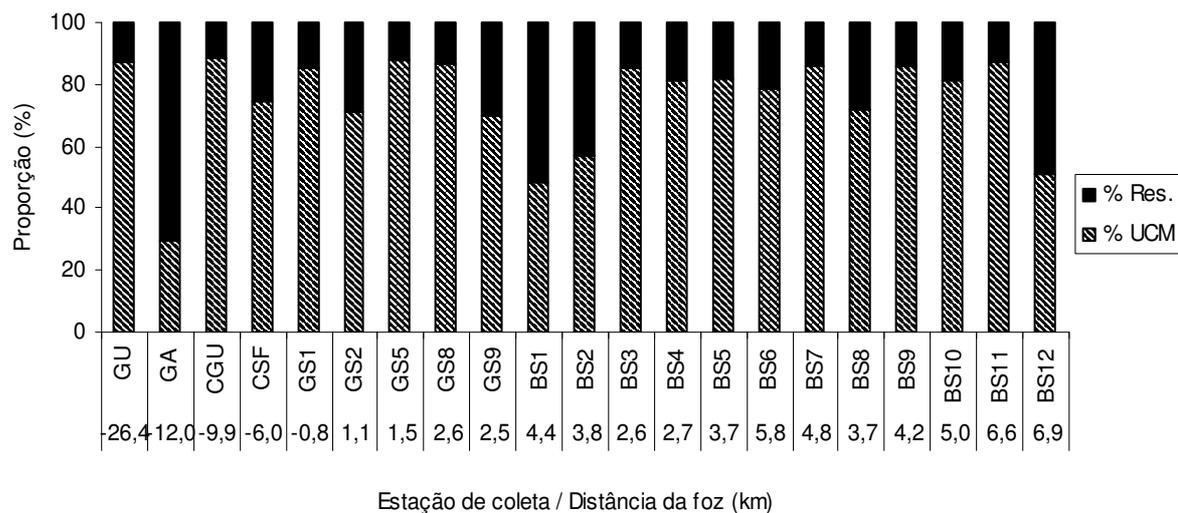


Figura 19 – Proporção entre compostos resolvidos (% Res.) e não resolvidos (% UCM) na Baía de Sepetiba.

A concentração total de n-alcenos (somatório dos n-alcenos do C<sub>14</sub> ao C<sub>34</sub>) variou entre 0,1 e 53,5  $\mu\text{g.g}^{-1}$  em toda a área de estudo, com valores médios de  $8,7 \pm 14,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ . As maiores concentrações de n-alcenos foram registradas nas estações CSF, GS2, BS2 e BS4. Normalizando esses dados para COT, as concentrações encontradas oscilaram entre 31 a 11621  $\mu\text{g.g}^{-1}$  de COT, sendo mantidas as concentrações elevadas nas estações CSF, BS2 e BS4 e aumentando substancialmente as concentrações das estações GU e GS9.

Com base na distribuição dos n-alcenos individuais, observa-se que 57 % das estações apresentam perfil de n-alcenos sem predomínio de compostos ímpares sobre os pares e 43 % com predomínio de compostos ímpares, principalmente os compostos C<sub>29</sub> e C<sub>31</sub>. Não houve um padrão na distribuição dos n-alcenos ao longo das estações (Figura 20). Nos rios, as estações GU e CGU apresentaram leve predomínio dos compostos C<sub>29</sub> e C<sub>31</sub> e, nas demais estações, não foram observadas predominância entre compostos de número par ou ímpar de carbono. Nas estações do GS, também não houve foi observado um padrão típico na distribuição. As estações GS1, GS5 e GS8 apresentaram predominância dos compostos C<sub>29</sub> e C<sub>31</sub>. O mesmo aconteceu na BS, sendo que na maioria das estações não houve predominância entre os compostos, exceto nas estações BS1, BS7, BS9 e BS10.

Na maioria das estações os compostos pesados predominaram (C<sub>25</sub> ao C<sub>31</sub>). No entanto, em outras, os compostos leves foram os mais abundantes, sendo que na maioria

compostos sem dominância entre pares e ímpares. Somente as estações BS7 e BS10 apresentaram maiores picos de  $C_{19}$  ou  $C_{21}$ .

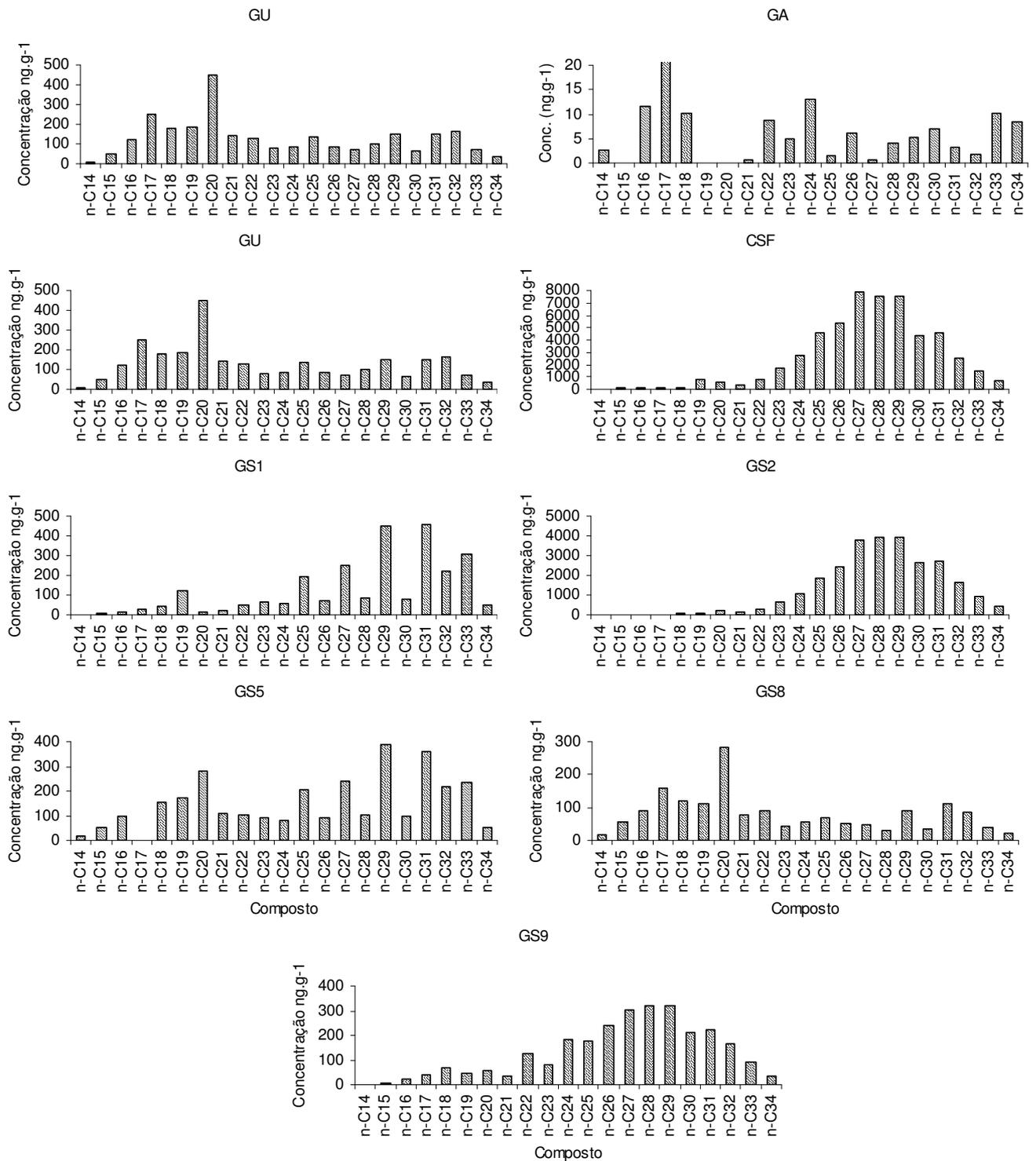


Figura 20 – Distribuição dos n-alcenos na Baía de Sepetiba.

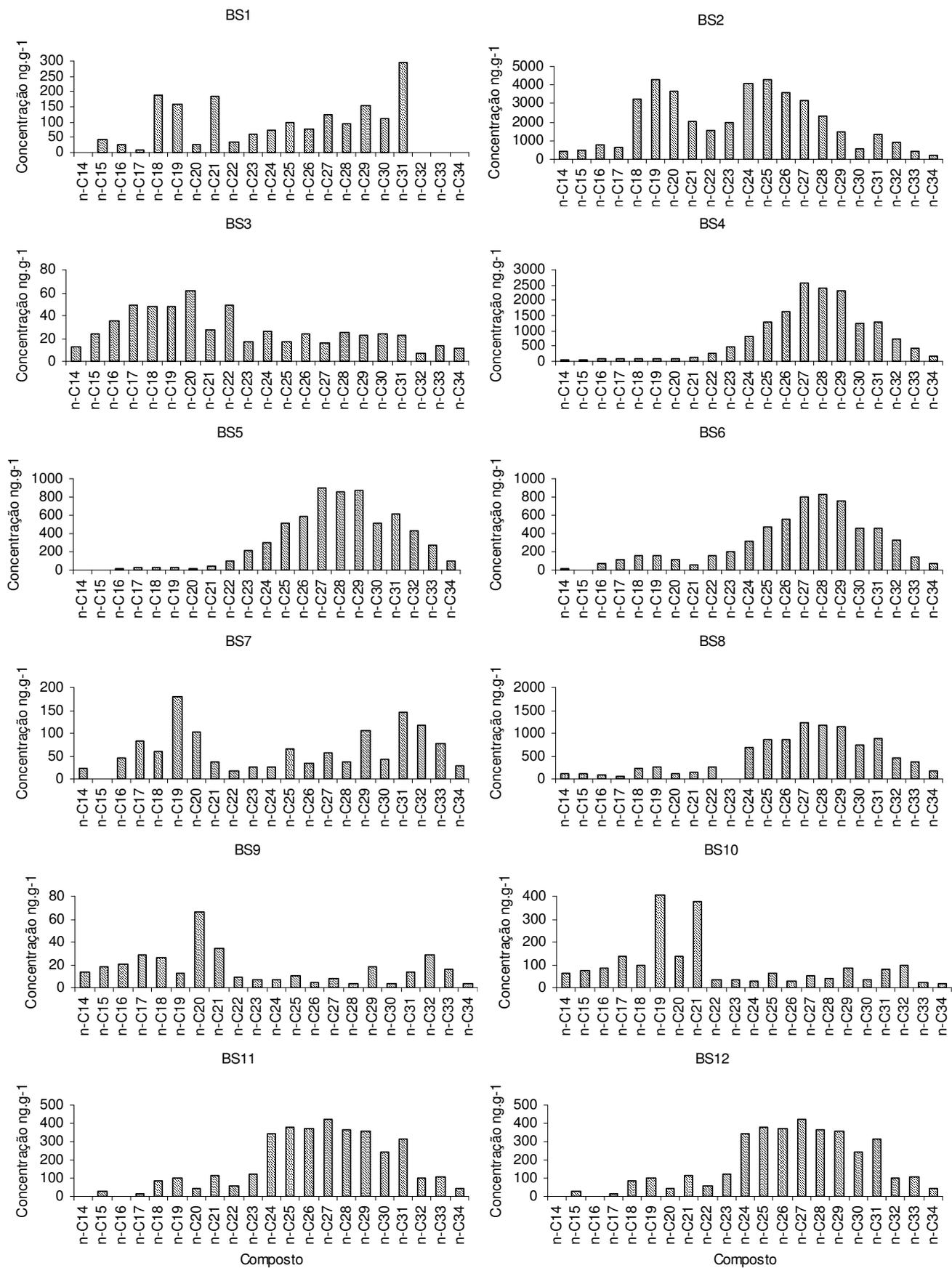


Figura 20 – Distribuição dos n-alcenos na Baía de Sepetiba (continuação).

As concentrações da UCM variaram entre 5 e 365  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , com uma média de  $85 \pm 85 \mu\text{g.g}^{-1}$ , sendo que os maiores valores foram registrados novamente para as estações CSF e BS2, apresentando uma UCM bem acentuada (Figura 21). As estações GU, GS2, GS5 e BS4 também apresentaram altas concentrações de UCM (valores superiores a  $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ ). As menores concentrações foram registradas nas estações GA, GS9 e BS 1, 9 e 12. Na BS, com exceção das estações BS 2 e 4 que apresentaram altas concentrações de UCM, as demais estações apresentaram concentrações intermediárias, entre 21 e  $88 \mu\text{g.g}^{-1}$ . No GS a concentração variou entre 27 e  $182 \mu\text{g.g}^{-1}$  e nos rios, entre  $16 \mu\text{g.g}^{-1}$  na estação GA e  $488 \mu\text{g.g}^{-1}$  no CSF.

As concentrações de UCM normalizadas para COT variaram entre 756 e 79321  $\mu\text{g.g}^{-1}$  COT, com uma média de  $11636 \pm 20413 \mu\text{g.g}^{-1}$  de COT (Figura 21). As maiores concentrações foram mantidas para as estações GU, CSF e BS2. A exceção foi a estação BS4 que reduziu drasticamente sua concentração. As demais estações apresentaram comportamento similar.

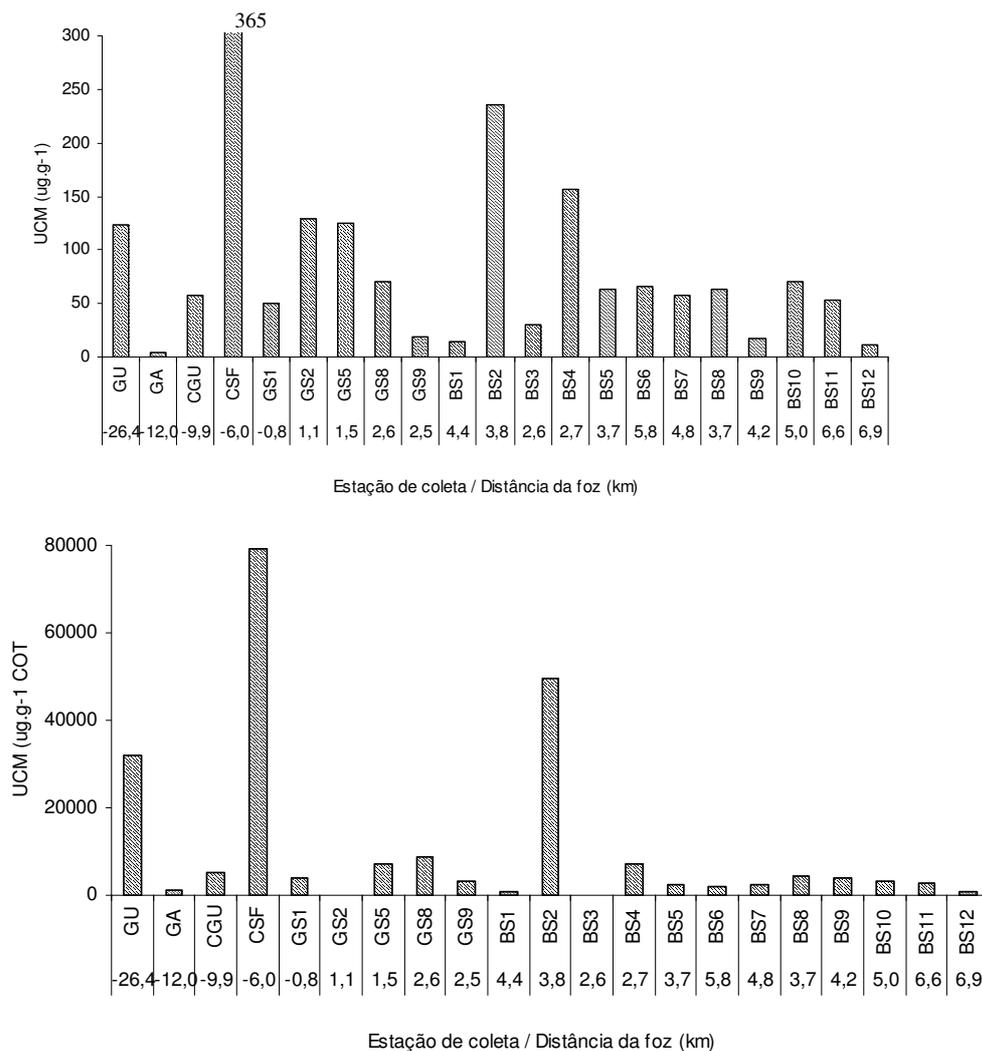


Figura 21 – Concentração da UCM ( $\mu\text{g.g}^{-1}$  e  $\mu\text{g.g}^{-1}$  CO) na área de estudo.

### 6.3.4 Lignina

O somatório dos principais grupos de lignina, siringil (S), cinamil (C) e vanilil (V), representado pela letra lambda ( $\lambda = V + S + C$ ), oscilou entre 0,048 e 0,720  $\text{mg.100 mg}^{-1}$  CO ( $0,184 \pm 0,183 \text{ mg.100 mg}^{-1}$  CO) na área de estudo (Figura 22 e no Apêndice 7). As maiores concentrações foram registradas no GS, principalmente nas estações GS1 e GS5 (0,72 e 0,65  $\text{mg.100 mg}^{-1}$  CO), exceto para a estação GS9 que apresentou menores concentrações. As estações dos rios também apresentaram altas concentrações, excetuando-se o CGU que apresentou concentrações menores. De uma forma geral, a BS apresentou as menores concentrações. No entanto, as estações BS4 e BS5, próximas

à linha de costa, de áreas com manguezais e desembocadura dos rios, apresentaram concentrações mais elevadas.

Entre os grupos de fenóis de lignina, o S e o V foram os fenóis mais abundantes em todas as estações, exceto para a estação BS3 onde o cinamil foi o esteról mais abundante (Figura 23). O C e o P (p-hidroxi) estiveram presentes em todas as amostras, no entanto, em menores concentrações.

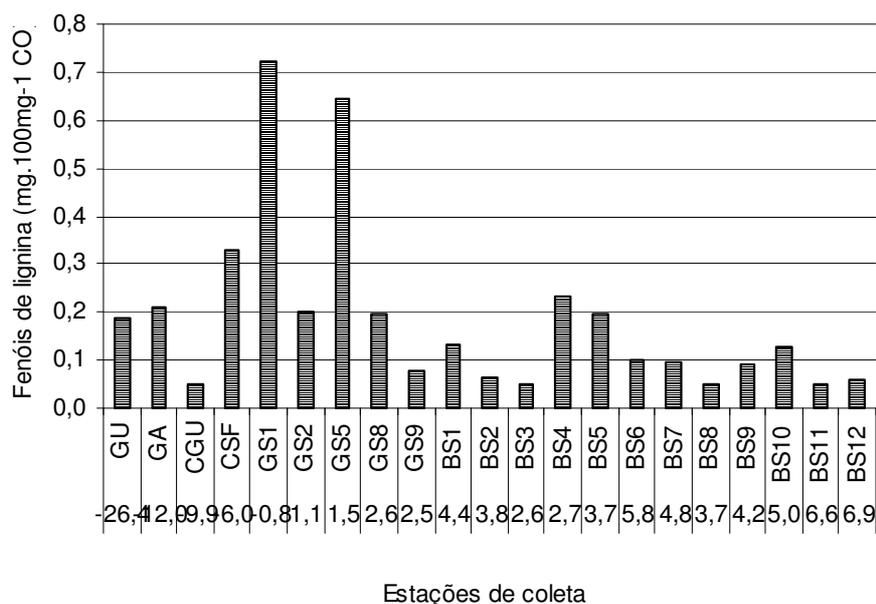


Figura 22 – Concentração do total de fenóis de lignina (mg.100 mg<sup>-1</sup> CO) na Baía de Sepetiba.

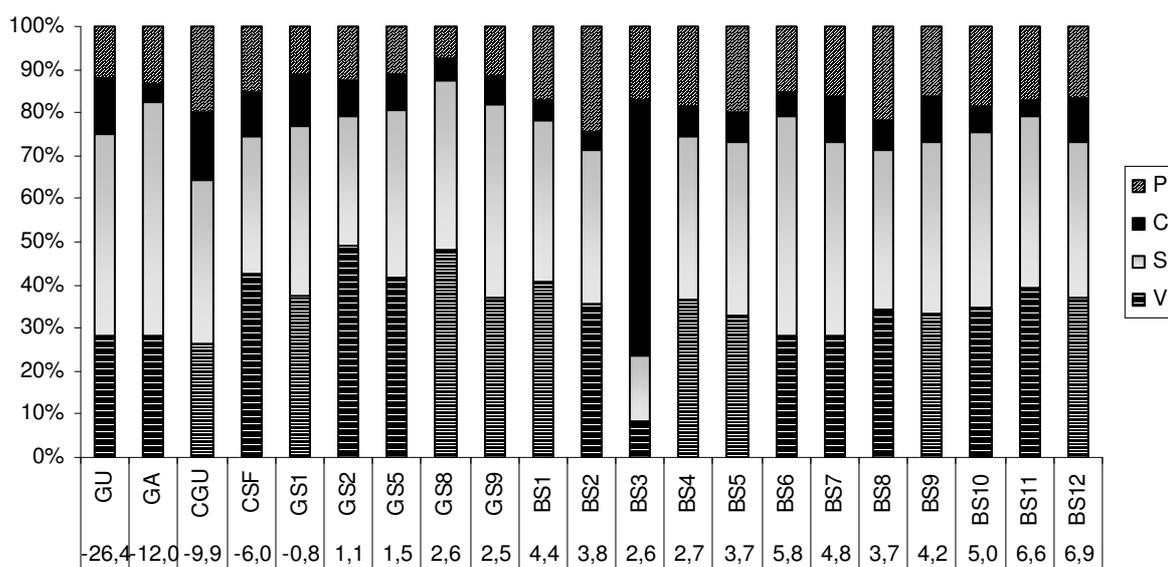


Figura 23 – Proporção entre os fenóis de lignina na Baía de Sepetiba.

De uma forma geral, a distribuição dos fenóis de lignina apresentou concentrações intermediárias nas estações dos rios, maiores concentrações no GS em direção a BS e menores concentrações na BS, exceto para as estações BS4, BS5 e BS6 que apresentaram concentrações mais elevadas. Como já foi dito anteriormente, estas estações estão bem próximas da linha de costa (Figura 24).

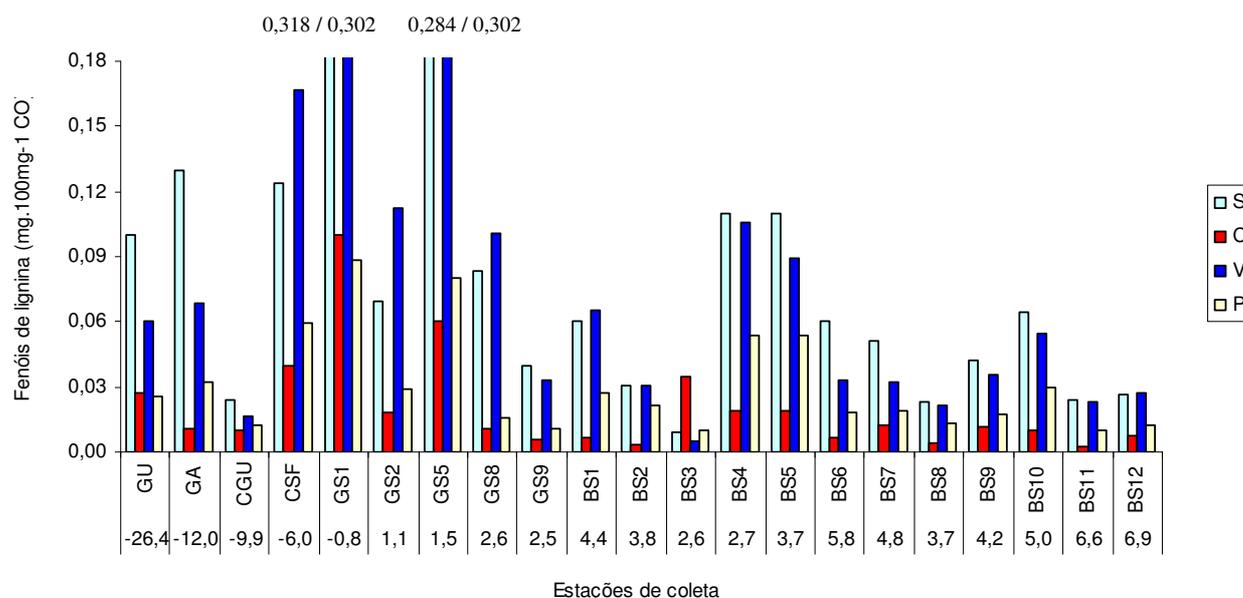


Figura 24 – Distribuição e concentração dos grupos de fenóis da lignina (mg.100 mg<sup>-1</sup> CO) na Baía de Sepetiba.

### 6.3.5 Metais traços

Foram determinadas as concentrações dos seguintes metais traços: Cádmiu (Cd), Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Mercúrio (Hg), Níquel (Ni) e Zinco (Zn).

As maiores concentrações de metais traços foram registradas para o Zn e Cr na maioria das estações, com concentrações entre 3,7 e 102,4 mg.Kg<sup>-1</sup> para o Zn ( $36,4 \pm 33,8$  mg.Kg<sup>-1</sup>) e 1,9 e 70,5 mg.Kg<sup>-1</sup> para o Cr ( $37,3 \pm 20,7$  mg.Kg<sup>-1</sup>) (Figura 25 e Apêndice 8). O Pb também apresentou concentrações elevadas em algumas estações, com valores oscilando entre 3,5 e 29,8 mg.kg<sup>-1</sup> ( $17,2 \pm 7,1$  mg.Kg<sup>-1</sup>).

Os rios apresentaram as menores concentrações de metais traços na área de estudo, sendo que o Cr, com valores entre 5,2 a 34,4 mg.Kg<sup>-1</sup> ( $17,8 \pm 13,3$  mg.Kg<sup>-1</sup>), e o Pb, com 5,5 a 19,0 mg.Kg<sup>-1</sup> ( $12,8 \pm 5,5$  mg.Kg<sup>-1</sup>) predominaram em todas as estações. O

CGU está entre as estações que apresentaram as menores concentrações de metais traços.

No GS, foi observado um gradiente crescente de concentração para a maioria dos metais, tendo o Cr as maiores concentrações, com valores oscilando entre 9,0 a 70,5 mg.Kg<sup>-1</sup> (43,7 ± 23,3 mg.Kg<sup>-1</sup>).

Na BS foram observadas as maiores concentrações de metais traços, apresentando um aumento gradativo de concentração até um máximo na BS7 e posterior decréscimo. As estações BS3 e BS9 foram exceções nesse padrão, apresentando baixas concentrações para todos os metais, sobretudo a BS3 que apresentou as menores concentrações. Na BS foram registrados as maiores concentrações de Zn, com valores oscilando entre 6,8 e 102,4 mg.Kg<sup>-1</sup> e concentração média de 50,6 ± 35,6 mg.Kg<sup>-1</sup>.

A concentração de Hg na área de estudo oscilou entre 251,3 e 1694,7 ηg.g<sup>-1</sup>, com valores médios de 898,1 ± 461,0 ηg.g<sup>-1</sup>. As maiores concentrações foram registradas na BS e também no CGU, GS5 (Figura 26).

A distribuição da concentração de Al na área de estudo foi uniforme, com valores oscilando entre 0,7 e 4,9 % e valores médios de 2,9 ± 1,0 %, sendo observado um ligeiro aumento na concentração na BS e valor um pouco mais elevado no GS9. O Fe apresentou concentrações entre 0,1 e 3,8 % e média de 2,3 ± 1,2 %. Nos rios, apresentou concentrações mais elevadas nas estações dos rios GU e CSF e menores concentrações no GA e CGU. O GS apresentou concentrações intermediárias e a BS as maiores concentrações médias (Figura 27).

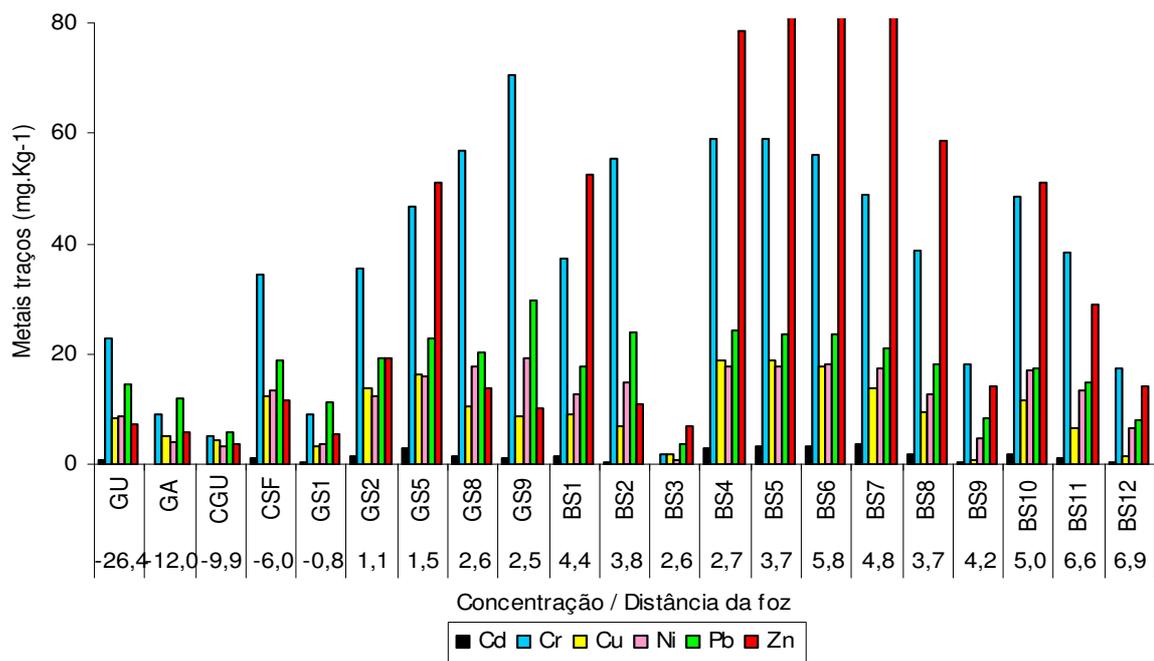


Figura 25 – Concentração de metais traços na área de estudo ( $\text{mg.Kg}^{-1}$ ).

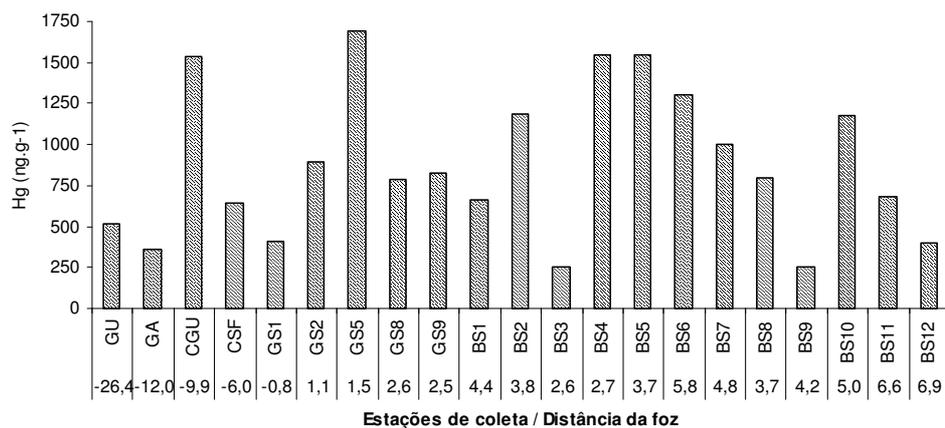


Figura 26 - Concentração de mercúrio da área de estudo ( $\text{ng.g}^{-1}$ ).

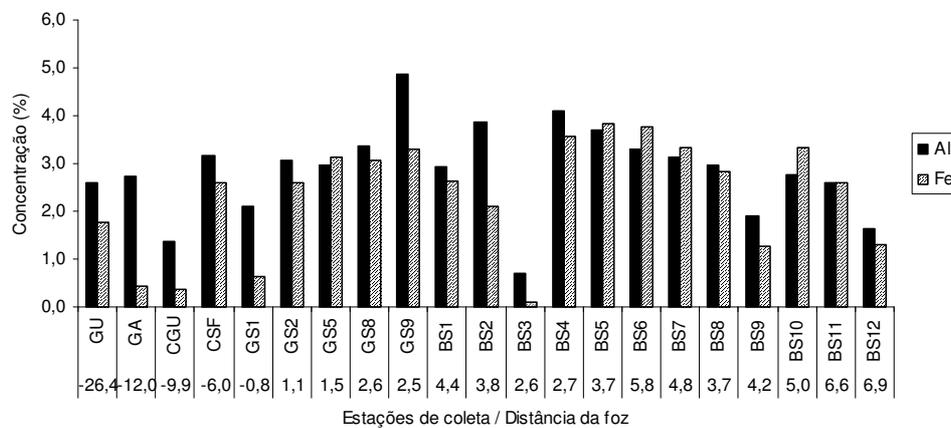


Figura 27 - Concentração de alumínio e ferro na área de estudo (%).

#### 6.4 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

O resultado da ACP, obtida somente para as amostras de sedimento, demonstrou as principais forçantes que controlam a variabilidade dos parâmetros que determinam os processos e as fontes de matérias para a Baía de Sepetiba. A componente 1 teve 30,1 % da variabilidade dos dados explicadas e a componente 2, 20,9 %, totalizando 51 % dos dados explicados por essas duas componentes. Os 49 % restantes foram distribuídos entre 16 outras componentes, aonde não foram destacadas explicabilidades discordantes das duas primeiras (Tabela 4).

PARAMETRO	COMPONENTE 1	COMPONENTE 2
% da Variabilidade explicada	30,1	20,9
Total da variabilidade explicada	30,1	51

Tabela 4 - Cargas das componentes principais indicando as percentagens de explicação da variabilidade das variáveis nos sedimentos da baía de Sepetiba.

A projeção polar das cargas das variáveis associadas às duas primeiras componentes mostra a ordenação dos vetores das variáveis no espaço, destacando grupamentos distintos por quadrante (Figura 28). A projeção dos escores das duas componentes principais mostra a ordenação dos pontos de amostragens, indicou nitidamente a formação de quatro grupos ordenados, sendo um primeiro localizado à esquerda do eixo 1, para as amostras de rio (GA, GU, CGU e GS1). O segundo, localizado abaixo do eixo 2, para as amostras situadas na zona de mistura (GS5, GS8, GS9, BS2 E BS9), incluindo neste grupo, mas próximo ao primeiro o CSF. O terceiro grupo, à direita do eixo 1, foram agrupados os pontos sob influência da pluma originada da zona de mistura do Canal do São Francisco (BS4, BS5, BS7, BS8, BS10 e BS11). No quarto e último grupo, no quadrante acima do eixo 2, foram agrupados os pontos mais distantes da pluma do Canal do São Francisco (BS1, BS6 e BS12) (Tabela 5).

GRUPO	AMOSTRA	PARÂMETRO	COMPONENTE
1	GA, GU, CGU e GS1	C/N, lignina, cascalho, plantas C3	Esquerda do eixo 1
2	GS5, GC8, GS9, BS2, BS9 e CSF	Hidrocarbonetos e metais traços	Abaixo do eixo 2
3	BS4, BS5, BS7, BS8, BS10 e BS11	Esteróis, teor de finos, 15N	Direita do eixo 1
4	BS1, BS6 e BS12	Areia e coprostanol	Acima do eixo 2

Tabela 5 – Grupos, amostras, parâmetros e componentes obtidos na ACP.

Para as variáveis ambientais medidas nos sedimentos dessas amostras destacamos a projeção dos escores também em quatro grupos que foram relacionados ao agrupamento das amostras. No primeiro, nas amostras de rios destacamos maiores valores de lignina, C/N,  $\delta^{13}C$ . No segundo, próximo a foz do Canal do São Francisco, a presença de hidrocarbonetos e metais traços. Nas amostras do terceiro, foram registradas as maiores concentrações de esteróis, teor de finos e  $\delta^{15}N$ , e no quarto grupo, encontramos tanto os maiores teores de coprostanol como de areia.

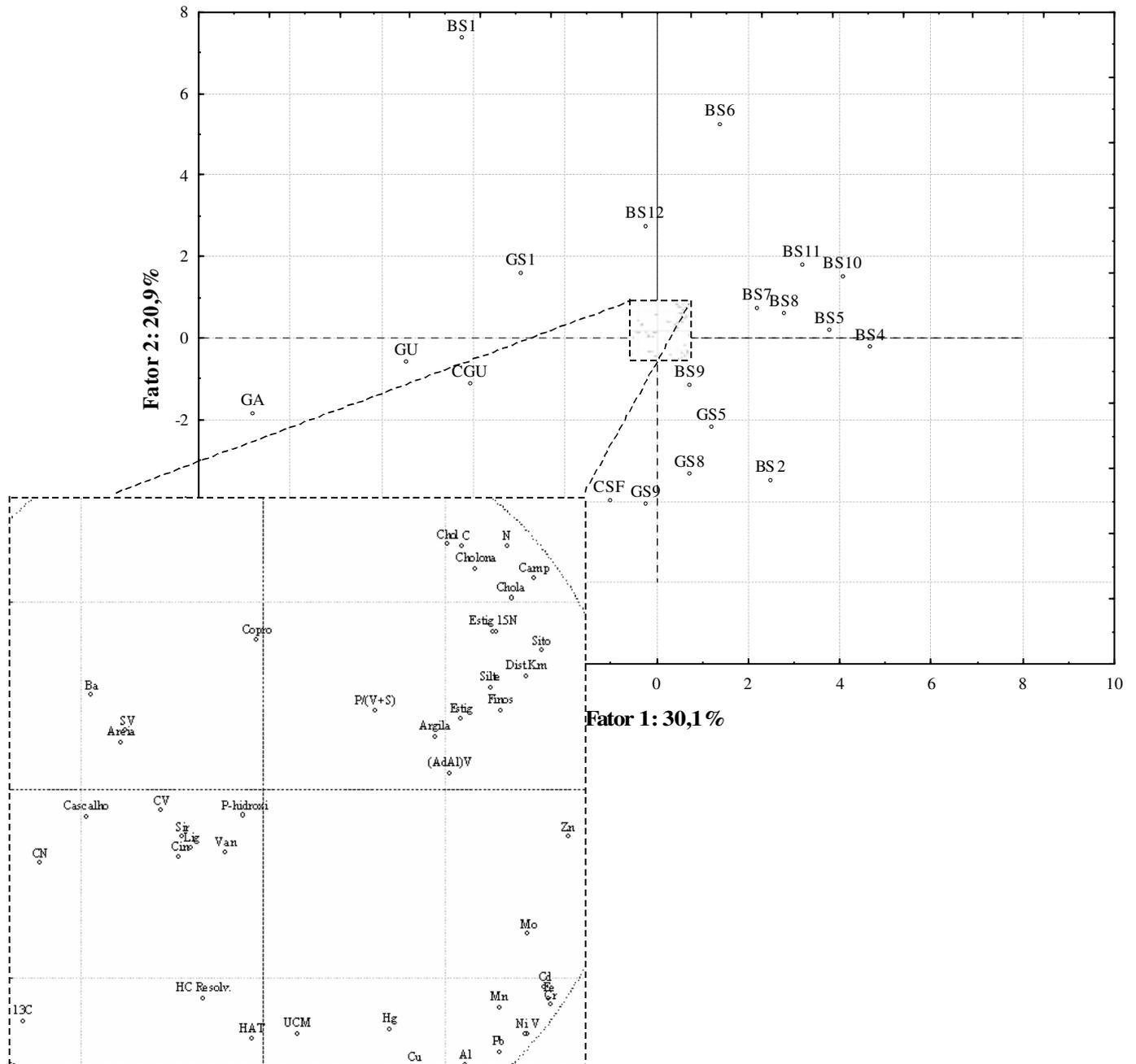


Figura 28 - Projecção espacial da ordenação dos vetores das variáveis de granulometria, composição elementar, isotópica e molecular e de metais traços e das amostras de sedimento do gradiente estuarino nas duas componentes principais.

## 7 DISCUSSÃO

### 7.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA COLUNA D'ÁGUA NO GRADIENTE ESTUARINO

Neste item serão abordados os parâmetros físico-químicos da água com o intuito de caracterizar a área de estudo (Figura 7 e 8).

A variação de temperatura das águas superficiais dos rios em relação às amostras do gradiente salino (GS) e da Baía de Sepetiba (BS) ocorreu provavelmente pela variação sazonal entre as coletas, que foram realizadas durante o inverno nos rios e apresentaram menores temperaturas e no verão (dezembro) no GS e BS com temperaturas mais elevadas. Não foi observada variação diurna na temperatura durante a coleta.

A salinidade apresentou valores crescentes das estações dos rios em direção a BS, com valores próximos a zero na foz do Canal do São Francisco. A coleta no GS ocorreu durante o período da maré vazante.

Foi observada uma variação nos valores de pH entre o ambiente fluvial, a zona de mistura representada aqui pelo GS e o ambiente marinho (BS), apresentando um gradiente crescente nos valores de pH nesse sentido. O pH da água do mar é maior devido a presença de íons bicarbonatos, principalmente, tornando a água mais alcalina. O pH apresentou correlação direta com a salinidade, com “r” igual a 0,98 % ( $p < 0,005$ ).

O oxigênio dissolvido (OD) é uma das variáveis mais importantes na caracterização ambiental. Sua concentração pode ser utilizada como indicadora da qualidade da água, onde baixos valores podem indicar poluição ou degradação. A concentração de OD na água depende de fatores físicos (temperatura, salinidade e pressão) e biológicos (fotossíntese, respiração e oxidação da matéria orgânica).

Tanto a estação do Rio da Guarda (GA) como do Canal do Guandu (CGU) apresentaram uma subsaturação nos teores de oxigênio dissolvido. No local de coleta da estação GA, este rio é apenas um pequeno córrego, de águas quase paradas, de baixíssima profundidade, com valores de transparência da água, obtidas por meio do lançamento do Disco de Secchi, em torno de 26 cm, a menor da área de estudo, com muita vegetação aquática e marginal no seu córrego, localizadas na região de extração de areia. A amostra do Canal do Guandu (CGU) foi coletada em um bairro residencial de casas populares, sendo observado o despejo direto de esgoto doméstico, baixa vazão das águas do rio e baixa transparência de água (aproximadamente 33 cm).

A pequena profundidade da lâmina de água, a baixa circulação, a baixa transparência da água, a presença de esgoto doméstico e/ou industriais ou de compostos inorgânicos (sedimentos em suspensão, por exemplo) podem reduzir os níveis de oxigênio dissolvido no ambiente, resultando em uma baixa saturação do OD nessas águas.

A estação do Rio Guandu (GU), localizada à montante das demais estações, e a estação do Canal do São Francisco (CSF), à jusante, próxima a foz do Canal do São Francisco, apresentaram valores de OD bem próximas a saturação. Nesses locais, a vazão e o volume dos rios são maiores, favorecendo a solubilidade de OD e, conseqüentemente, um aumento de sua concentração na água. Além disso, a estação do CSF está à aproximadamente 6 km da foz da foz do canal, recebendo duas vezes por dia a influência da maré (maré semidiurna), o que também pode ter contribuído para o aumento da concentração do OD nessa área, tanto pela renovação das águas como também por uma maior produção primária. Segundo a SEMADS (2001), a influência da maré é sentida no Canal de São Francisco até cerca de 1 km à montante do cruzamento com a BR 101, situado a 7 km de sua foz. As estações do GS e da BS apresentaram saturação de OD, provavelmente a maior circulação da água e produção primária.

Conforme demonstra a análise de correlação de Pearson (Tabela 6), a temperatura, a salinidade, o pH e o OD apresentaram correlação entre eles e, segundo a análise de Cluster, o pH e a salinidade tiveram uma maior aproximação, seguido da temperatura (Figura 29). O OD ficou mais distante dos demais parâmetros nessa abordagem.

Variáveis	T	S	pH
S	<b>0,60</b>		
pH	<b>0,68</b>	<b>0,94</b>	
OD	<b>0,56</b>	<b>0,69</b>	<b>0,73</b>

Tabela 6 – Matriz de correlação de Pearson entre os parâmetros: temperatura (T), salinidade (S), pH e oxigênio dissolvido (OD). Dados marcados em negrito/italico apresentaram significância de correlação, com  $p < 0,05$  e  $n = 18$ .

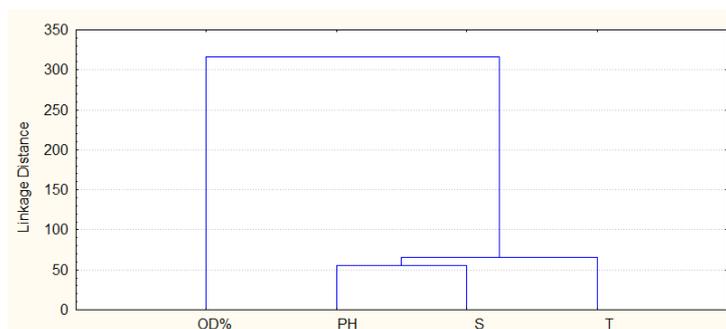


Figura 29 – Análise de Cluster entre os parâmetros: temperatura (T), salinidade (S), pH e oxigênio dissolvido (OD).

Os nutrientes inorgânicos são compostos fundamentais para a produção primária no ambiente aquático, sendo considerados fatores limitantes à mesma. Entre estes compostos, limitantes à produção primária, estão os compostos nitrogenados (nitrato- $\text{NO}_3$ , nitrito- $\text{NO}_2$  e amônia- $\text{NH}_3$ ), o fosfato- $\text{PO}_4$  e o silicato ( $\text{SiO}_4$ ). A maior fonte de nutrientes inorgânicos para o ambiente costeiro é o aporte continental, decorrente do escoamento superficial do intemperismo das rochas, do despejo de efluentes domésticos e industriais e da utilização de fertilizantes. Além dessas fontes, pode haver também a remineralização desses compostos por bactérias no próprio ambiente, contribuindo para a produção primária regenerada.

O  $\text{NO}_3$  é a forma oxidada do nitrogênio, sendo o último produto do processo de nitrificação, isto é, quando o nitrogênio, em forma de amônia se transforma em nitrito e este em nitrato. Em função deste processo, altas concentrações de  $\text{NO}_3$  podem indicar um aporte de nitrogênio processado. A  $\text{NH}_3$  é a forma reduzida do nitrogênio em águas naturais, sendo um indicador de aporte recente de poluição orgânica. Muitos organismos preferem assimilar esta forma de nitrogênio, pois o gasto energético é muito menor. No entanto, sua concentração no ambiente é normalmente baixa em função da sua transformação em nitrato e pelo seu consumo pelos organismos fotossintéticos. O  $\text{NO}_2$  é o produto intermediário no processo de oxidação da amônia à nitrato (processo de nitrificação) sendo a forma de nitrogênio mais instável, encontrada, portanto, em baixas concentrações.

O  $\text{PO}_4$ , juntamente com o  $\text{NO}_3$ , está entre os principais nutrientes limitantes da produção primária. As principais fontes desses nutrientes para o ambiente aquático são os esgotos domésticos e industriais e os fertilizantes, além do aporte natural resultante do intemperismo de rochas.

O  $\text{SiO}_4$  é um nutriente limitante para organismos que utilizam a sílica na construção de suas carapaças, principalmente as diatomáceas. O silicato é introduzido nas áreas costeiras pelo intemperismo das rochas, sendo os rios os maiores carreadores desses compostos para a

zona costeira. São utilizados, em alguns casos, como traçadores de fontes terrígenas, pois sua origem está intimamente associada à fontes terrestres.

As maiores concentrações dos nutrientes  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{PO}_4$  foram registrados nas estações GA e CGU, entre os locais mais impactados da área de estudo (Figura 8). As menores concentrações foram encontradas no GS e na BS, provavelmente devido ao distanciamento das fontes desses nutrientes ou consumo ou transformação desses compostos ao longo da zona de mistura entre águas fluviais e marinhas. O  $\text{SiO}_4$  e o  $\text{NO}_3$  apresentaram maiores concentrações no GS, valores intermediárias nos rios e menores concentrações na BS, exceto para as estações BS2 e BS10, que são uma continuidade do GS, caracterizando a pluma de exportação do CSF. O aumento da concentração de  $\text{NO}_3$  no GS talvez seja resultado da oxidação da amônia. O nitrato foi o composto nitrogenado predominante.

Os nutrientes apresentaram boa correlação com a salinidade, mas de forma inversa (valores negativos). O  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  e o  $\text{PO}_4$  apresentaram distribuição similar na área de estudo e boa correlação entre si ( $r > 0,84$ ;  $p < 0,05$ ) (Tabela 7). O mesmo ocorreu com o  $\text{SiO}_4$  e  $\text{NO}_3$  ( $r = 0,83$ ;  $p < 0,05$ ). Por meio da análise de Cluster, foi verificada uma maior proximidade entre o  $\text{PO}_4$  e  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , pH e salinidade (Figura 30).

Variáveis	T	S	pH	OD	$\text{SiO}_4$	$\text{PO}_4$	$\text{NO}_2$	$\text{NO}_3$	$\text{NH}_3$
$\text{SiO}_4$	-0,01	<b>-0,72</b>	<b>-0,54</b>	-0,45	1,00	0,09	0,22	<b>0,83</b>	0,20
$\text{PO}_4$	<b>-0,65</b>	<b>-0,51</b>	<b>-0,66</b>	<b>-0,74</b>	0,09	1,00	<b>0,90</b>	0,37	<b>0,84</b>
$\text{NO}_2$	<b>-0,78</b>	<b>-0,70</b>	<b>-0,80</b>	<b>-0,90</b>	0,22	<b>0,90</b>	1,00	<b>0,51</b>	<b>0,94</b>
$\text{NO}_3$	-0,37	<b>-0,94</b>	<b>-0,83</b>	<b>-0,58</b>	0,83	0,37	<b>0,51</b>	1,00	0,39
$\text{NH}_3$	<b>-0,59</b>	<b>-0,57</b>	<b>-0,68</b>	<b>-0,93</b>	0,20	<b>0,84</b>	<b>0,94</b>	0,39	1,00

Tabela 7 – Matriz de correlação de Pearson entre os nutrientes inorgânicos. Dados marcados em negrito/italico apresentaram significância de correlação, com  $p < 0,05$  e  $n = 18$ .

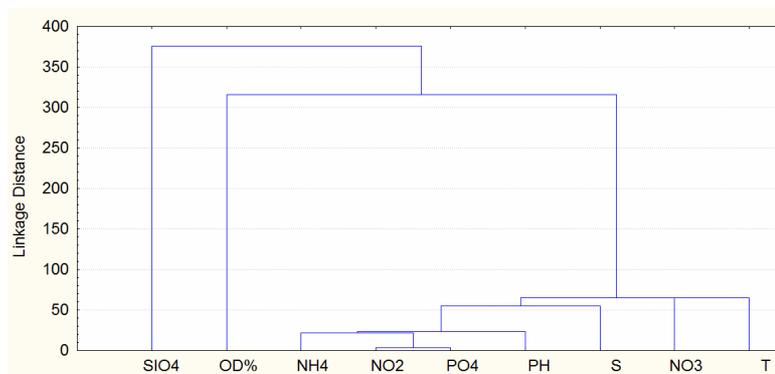


Figura 30 - Análise de Cluster entre os parâmetros físico-químicos na Baía de Sepetiba.

De acordo com Silva (2004), a água do mar apresenta de 1 a 200  $\mu\text{M}$  de  $\text{NO}_3$ ; 0,1 a 50 $\mu\text{M}$  de  $\text{NO}_2$ ; 1 a 50  $\mu\text{M}$  de  $\text{NH}_3$ ; 2  $\mu\text{M}$  de  $\text{PO}_4$  e 175  $\mu\text{M}$  de  $\text{SiO}_4$ . Quando comparado com outros trabalhos, a Baía de Sepetiba apresentou concentrações semelhantes as registradas na Lagoa de Jacuecanga, em Angra dos Reis por UFF, 2009 (Tabela 8). Carvalho (2000) e Guerra (2008) que estudaram sistemas eutrofizados encontraram valores menores nas suas áreas de estudo.

Local	Nutrientes inorgânicos						Referência
	$\text{NO}_3$	$\text{NO}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{PO}_4$	$\text{SiO}_4$	Cl-a	
Baía de Sepetiba	17,1 $\pm 13,7$	0,4 $\pm 0,5$	4,8 $\pm 4,2$	0,8 $\pm 1,0$	89,9 $\pm 73,7$	5,5 $\pm 6,5$	Este trabalho
Arraial do Cabo	-----	0,19 $\pm 0,18$	1,49 $\pm 0,85$	0,42 $\pm 0,27$		1,03 $\pm 1,41$	Carvalho, 2000
Lagoa de Araruama	1,93	0,26	0,86	0,12	66,81	0,45	Guerra, 2008
Jacuecanga: Rios	14,3 $\pm 8,6$	0,71 $\pm 0,21$	3,92 $\pm 2,86$			---	UFF, 2009
Água salobra	10 $\pm 1,43$	0,86 $\pm < 0,07$	4,5 $\pm 0,14$			---	

Tabela 8 – Concentração de nutrientes inorgânicos ( $\mu\text{M}$ ) e cl-a ( $\text{mg.m}^3$ ) em alguns locais do Brasil.

O carbono está presente nos ambientes costeiros sob a forma inorgânica e orgânica. O carbono orgânico pode compor a fração viva (organismos) ou não viva da matéria orgânica (detritos de organismos e *pellests fecais*) (HEDGES, 1992).

O carbono orgânico total (COT) é constituído pelo carbono orgânico dissolvido (COD), perfazendo de 80 a 95 % do COT na água do mar e, do carbono orgânico particulado (COP), de 1 a 10% do COT.

O COD é resultante de processos metabólicos do fito e do zooplâncton, bem como de processos de mineralização da matéria orgânica particulada, constituído de biopolímeros e por produtos de sua decomposição, como açúcares, aminoácidos, proteínas e fenóis.

As maiores concentrações de COD no ambiente marinho são encontradas em águas superficiais, de maior temperatura (HANSEL e WATERHOUSE, 1997), onde a maior parte da matéria orgânica é sintetizada. Foi observada uma correlação positiva entre a temperatura da água e o COD ( $r=0,84$ ;  $p<0,005$ ).

As águas de rios podem conter até 20  $\text{mgC. L}^{-1}$  de origem natural, proveniente da lixiviação de material orgânico dos solos (DANIEL, 2000). Esse COD pode ser precipitado quando entra no estuário. Os efluentes domésticos e industriais também contribuem com o

aporte de MO para as regiões costeiras, sendo oxidadas facilmente por bactérias. Porém, essa fonte de COD é pequena, predominando as fontes autóctones, como resultado da decomposição de organismos mortos e produtos de excreção de animais.

Os valores de COD registrados nesse trabalho foram elevados quando comparados com trabalhos pretéritos e com as concentrações médias de águas marinhas, que situam-se na faixa entre 0,5 e 1,5 mgC. L<sup>-1</sup> (DUURSMA e DAWSON, 1981). Goñi *et al.* (2003) encontrou valores de COD semelhantes em Winyah Bay.

Foi observado um gradiente crescente de concentração do COD dos rios em direção a BS, devido provavelmente a maior produtividade primária dessas áreas e conseqüente remineralização da matéria orgânica produzida. A boa correlação do COD com a temperatura, OD e Cl-a confirma essas informações (Tabela 9). Foi observado um comportamento mais conservativos do COD nos rios e não conservativo no GS e BS.

Segundo Rezende e colaboradores (2010), altas concentrações de COD na Baía de Sepetiba se devem a circulação interna deste ambiente semi-aberto e a contribuição de matéria orgânica oriunda de manguezais, já que estes são abundantes na região estudada e contribuem para dinâmica do carbono nas áreas costeiras adjacentes.

Variáveis	T	OD	Cl-a	Cl-b	Cl-c	Feofitina	MPS
<b>COD</b>	<b>0,84</b>	<b>0,54</b>	<b>0,51</b>	0,34	0,47	0,33	<b>0,73</b>

Tabela 9 – Matriz de correlação de Pearson entre os nutrientes inorgânicos. Dados marcados em negrito/italico apresentaram significância de correlação, com  $p < 0,05$  e  $n = 18$ .

Os organismos fotossintetizantes são compostos de vários pigmentos diferentes, entre eles a clorofila a, b, c e feopigmentos. A quantificação da clorofila permite estimar a biomassa da população fitoplanctônica e indiretamente, estimar a produção primária. Por meio da análise qualitativa de pigmentos fotossintéticos é possível estimar os grupos de fitoplâncton dominantes e, desta forma, utiliza-los como bioindicadores para avaliar o estado trófico e da qualidade ambiental de ambientes aquáticos (JEFFREY, 1997).

A Cl-a é um importante componente no processo da fotossíntese, estando presente em todos os grupos vegetais. É comumente utilizado como biomarcador de organismos fitoplanctônicos, pois são os pigmentos encontrados em maior concentração nesses organismos, sendo utilizado também para determinar sua biomassa e desta forma, obter uma estimativa da produção primária local.

A cl-b está presente em maior concentração em plantas superiores e em algas verdes (clorófitas) e, a cl-c está presente principalmente em algas cromófitas, tais como diatomáceas e dinoflagelados (JEFFREY, 1997).

As maiores concentrações de clorofila foram registradas na Baía de Sepetiba (Figura 9). Em uma região onde existe um sistema fluvial, de mistura e marinho, a condição ideal para o crescimento fitoplanctônico ocorre nesse último, onde existe nutrientes disponíveis provenientes dos outros sistemas, maior transparência de água e camada fótica.

As concentrações de clorofila foram elevadas na área de estudo, indicando uma alta biomassa de organismos fitoplanctônicos.

Altas concentrações de clorofila normalmente estão associadas a elevadas fontes de nutrientes inorgânicos. No entanto, não foi observada uma correlação positiva com o nutriente na área de estudo (Tabela 10). Contrariamente, os pigmentos fotossintetizantes demonstraram correlação negativa com o  $\text{SiO}_4$  e  $\text{NO}_3$  e nenhuma correlação com o  $\text{PO}_4$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{NH}_3$ . Isto pode ser conseqüente da assimilação dos nutrientes pelo fitoplâncton. Apresentaram correlação positiva com o MPS, justificando o elevado valor deste parâmetro associado ao material fitoplanctônico.

<b>Variáveis</b>	<b><math>\text{SiO}_4</math></b>	<b><math>\text{PO}_4</math></b>	<b><math>\text{NO}_2</math></b>	<b><math>\text{NO}_3</math></b>	<b><math>\text{NH}_3</math></b>	<b>MPS</b>
<b>Cl-a</b>	<b>-0,69</b>	-,023	-0,42	<b>-0,78</b>	-0,35	<b>0,78</b>
<b>Cl-b</b>	<b>-0,56</b>	-0,08	-0,14	<b>-0,63</b>	-0,04	<b>0,59</b>
<b>Cl-c</b>	<b>-0,68</b>	-0,25	-0,40	<b>-0,77</b>	-0,28	<b>0,75</b>

Tabela 10 – Matriz de correlação de Pearson entre os nutrientes inorgânicos. Dados marcados em negrito/italico apresentaram significância de correlação, com  $p < 0,05$  e  $n = 18$ .

Carlson (1977) e Rast e colaboradores (1989) relacionaram os teores de nutrientes com o estado trófico do meio. No entanto, a caracterização trófica tem sido diferente para cada parâmetro específico como o documentado na tabela 11. Neste estudo, os rios foram classificados como Oligotróficos segundo os teores de NT e Cl-a, mas Eutrófico a partir da concentração do PTI. O GS foi classificado como Oligotrófico a partir do NT mas Mesotrófico segundo as concentrações médias de PTI e Cl-a. Já a BS apresentou baixos valores de NT e PTI, conforme apresentado anteriormente, sendo classificado como Oligotrófico. No entanto, a partir das elevadas concentrações de Cl-a pode ser classificado como Eutrófico.

Apesar das discrepâncias entre os parâmetros balizadores das classes tróficas, concluímos que para este ambiente de transição, o fósforo ganha importância nos rios e no

gradiente salino, e a cl-a na baía, reforçando o papel dos estuários como ambientes altamente produtivos (KENNISH, 1991).

O pigmento fotossintético mais abundante foi a cl-a, seguido da cl-c; esses pigmentos são característicos de microalgas. A feoftina, um produto da degradação da cl-a, também foi abundante em algumas estações. Como é um produto resultante da degradação da cl-a, espera-se que os maiores valores de COD na BS estejam relacionados com a degradação da biomassa fitoplanctônica. No entanto, a correlação entre eles foi fraca ( $r = 0,33$ ;  $p < 0,05$ ).

Par.	Classificação			Este trabalho					
	X	$\Delta$	Est. Tróf.	X ( $\Delta$ )			Est. Tróf.		
				R	GS	BS	R	GS	BS
NT	47,2	22,0-116,4	O	36,5 (30,5-45,2)	27,5 (3,7-44,5)	5,9 (1,6-11,0)	O	O	O
	53,7	25,8-99,1	M						
	134,0	28,1-435,7	E						
	----	----	H						
PT	0,25	0,09-0,55	O	2,1 (1,0-4,6)	0,5 (0,3-0,8)	0,3 (0,1-0,4)	E	M	O
	0,83	0,34-2,99	M						
	2,64	0,51-12,10	E						
	----	----	H						
Cl-a	1,7	0,3-4,5	O	1,7 (0,7-2,8)	3,1 (0,2-10,5)	11,4 (3,2-20,8)	O	M	E
	4,7	3,0-11,0	M						
	14,3	2,7-78,0	E						
	----	100-150	H						

Tabela 11 – Tabela de classificação do estado trófico, por meio das concentrações de nitrogênio e fósforo total (NT e PT)( $\mu\text{M}$ ) e clorofila-a (cl-a)( $\mu\text{g.l}^{-1}$ ).

Par. – parâmetro

Est. Tróf. – Estado Trófico

X – média

O – oligotrófico

$\Delta$  - valor máximo e mínimo

M - mesotrófico

E - eutrófico

H - hipertrofico

## 7.2 DISTRIBUIÇÃO DOS MARCADORES GEOQUÍMICOS NO GRADIENTE ESTUARINO

A razão C/N, utilizada para identificar fontes terrestres e marinhas de matéria orgânica, registrou valores no MPS entre 6,2 e 10,6 em toda a área de estudo (Figura 11). Segundo Meyers (1994; 1997), um valor de C/N entre 4 e 10 é um indicativo maior de fontes marinhas de matéria orgânica para o sistema, uma vez que o fitoplâncton é rico em proteínas, aumentando, desta forma, o teor de N. Estes dados são coerentes com as altas concentrações de clorofila registradas nas amostras de água da BS.

Os valores de C/N entre 10,8 e 13,3 nos sedimentos indicam uma mistura entre fontes marinhas e terrestres para a matéria orgânica nos rios e no GS, exceto para a estação CGU que apresentou alta razão de C/N, maior que 20, indicando uma forte contribuição de fonte terrestre oriunda de plantas superiores (Figura 14) (REDFIELD et al., 1963; MEYERS, 1994; MEYERS, 1997).

Na BS, assim como para o MPS, a razão C/N é coerente com os resultados de clorofila, apontando para fontes marinhas de MO, excetuando-se por uma mistura de fontes na estação BS1 que, devido sua maior proximidade com a linha de costa, pode estar sendo influenciada também pelo aporte continental.

O sinal isotópico de  $^{13}\text{C}$  apresentou um comportamento tendendo a crescente dos rios em direção a BS, tanto no MPS como sedimento, ou seja, apresentando um sinal isotópico mais leve nos rios e tendendo ao mais pesado (menor depleção) em direção à Baía de Sepetiba (Figura 12 e 14).

As estações dos rios, tanto no MPS quanto no sedimento, apresentaram um sinal isotópico de  $\delta^{13}\text{C}$  mais leves (menores que  $-21,8\text{‰}$ ), característicos de plantas com via fotossintética do tipo  $\text{C}_3$  (vegetações arbóreas e arbustivas), resultando em valores de  $\delta^{13}\text{C}$  com maior depleção. Esse resultado pode estar indicando um sinal de vegetais superiores provenientes da Mata Atlântica remanescente ou que um dia estiveram presentes ao longo da bacia de drenagem da Baía de Sepetiba.

A contribuição de fontes marinhas fitoplanctônicas para a MO no MPS e no sedimento do GS e da BS é corroborada com a razão C/N e Cl-a. Esses locais apresentaram sinal isotópico mais pesado (maior depleção de  $\delta^{13}\text{C}$ ), com valores entre  $-24$  a  $-16\text{‰}$ , característico de MO proveniente predominantemente do fitoplâncton marinho (MARTINELLI et al, 2009). Em algumas estações da BS foram registrados ainda valores entre  $-16$  e  $-17$  para  $\delta^{13}\text{C}$  o que poderia estar indicando uma diluição desses valores em função de alguma entrada de plantas do tipo  $\text{C}_4$ , como gramíneas, plantas de pântanos, tipo marismas, que apresentam valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre  $-15$  e  $-11\text{‰}$  (MARTINELLI et al., 2009).

A diferença no sinal isotópico entre o sistema fluvial e o marinho pode ser também decorrência do processo assimilação de carbono. No sistema fluvial, os valores mais pesados de  $\delta^{13}\text{C}$  pode ser decorrente da assimilação do carbono atmosférico, enquanto que os valores mais leves entre o gradiente salino e a Baía de Sepetiba podem ser proveniente do bicarbonato.

Os valores da razão isotópica  $\delta^{15}\text{N}$  maiores que 5 podem indicar uma assimilação de nitrogênio proveniente do nitrato, enquanto que o baixo  $\delta^{15}\text{N}$  na amostra do Canal do Guandu no MPS pode ser resultado da assimilação da amônia, em alta concentração nessa estação (Figura 12 e 14) (ALTABET e FRANÇOIS, 1994).

Os valores da razão isotópica  $\delta^{15}\text{N}$  na água e no sedimento foram mais leves nas estações de rios, predominando um maior aporte de fontes terrígenas e um menor processamento do nitrogênio disponível. No GS e na BS esses sinais foram variáveis, caracterizando uma maior complexidade de fontes e processos. Para o fito, são reportados valores médios de 8,6‰ (MEYERS, 2003) e para plantas terrestres de 5 a 7 ‰ ( $X = 5,2$  ‰) em florestas tropicais (Martinelli et al, 2009). No entanto, a variabilidade encontrada pode estar relacionada não somente a fonte mas à diferentes intensidades na utilização do nitrogênio.

A concentração total de esteróis quantificados nesse estudo, com valores entre 0,2 a 57,9  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , foi aproximadamente cinco vezes maior que os reportados por Carreira *et al.* (2009) na Baía de Sepetiba, que registrou valores entre 0,77 a 9,24  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (Figura 15). Nos dois estudos foram determinados os mesmos esteróis, exceto o dinosterol que foi determinado apenas por Carreira *et al.* (2009) e a colestanona que foi determinada apenas nesse estudo.

As concentrações e variedades de esteróis deve-ser provavelmente a multiplicidade de fontes de matéria orgânica para esse ambiente, tais como fontes autóctones e alóctones, terrestres e marinhas, naturais e antropogênicas, sobretudo na BS.

O  $\beta$ -sitosterol (5-colesten-24-etil-3 $\beta$ -ol), foi o esteról mais abundante na área de estudo, principalmente nas estações da Baía de Sepetiba (Figura 16 e 17). Este esterol, juntamente com o campesterol (5-colesten-24-metil-3 $\beta$ -ol) e estigmasterol (5,22-colestadien-24-etil-3 $\beta$ -ol), são produzidos normalmente por vegetais superiores, estando associados, portanto, à fontes terrestres de MO (VOLKMAN, 1986). No entanto, a origem do sitosterol pode ser dúbia, pois este esterol pode ser produzido também pelo fitoplâncton (BARRETT et al., 1995 apud VOLKMAN et al., 1998; PRATT e LEEMING, 2008).

A correlação entre estes três esteróis resultou nas seguintes relações ( $p < 0,05$ ): positiva entre sitosterol x estigmasterol ( $r=0,68$ ); sem correlação entre sitosterol x campesterol ( $r=0,09$ ); e positiva, mas baixa correlação entre campesterol e estigmasterol ( $r=0,45$ ).

Importantes fontes de esteróis para os sedimentos marinhos são os dinoflagelados e diatomáceas (BARRETT et al., 1995 apud VOLKMAN et al., 1998). Os esteróis podem ainda

ter origem diagenética, já que constituem a via natural da redução bacteriana do colesterol (NISHIMURA e KOYAMA, 1977; WAKEHAM, 1987; GRIMALT et al., 1990).

A colestanona ( $5\alpha$ -colestan-3-one) e o colestanol ( $5\alpha$ -colestan-3 $\beta$ -ol) estiveram presentes em praticamente todas as estações, com maiores concentrações na BS. Estes esteróis têm origem biogênica ou em alterações diagenéticas (FERNANDES, 1999). O colestanol provém da redução bacteriana do colesterol (COSTA; CARREIRA, 2005), indicando nessa região intensa atividade microbiana.

O colesterol (colest-5-en-3 $\beta$ -ol) é normalmente o esteról mais abundante em ambientes aquáticos, pois sua origem está associada ao fito e zooplâncton (VOLKMAN et al., 1998). No entanto, este padrão não foi observado na Baía de Sepetiba, pois o colesterol foi um dos esteróis menos abundantes na área de estudo. Apesar disso, como era esperado, as maiores concentrações foram registradas na BS.

Foi observado que a concentração do colesterol foi menor que a do colestanol, sugerindo que talvez o colesterol tenha sido convertido em colestanol, já que este é um estanol derivado da degradação do colesterol. Com base nessa conclusão foi realizada a correlação de Pearson esperando uma correlação inversa entre esses dois esteróis, entretanto, nenhuma correlação foi observada ( $r=-0,02$ ;  $p<0,05$ ). Carreira e colaboradores (2009) registraram o mesmo padrão na Baía de Sepetiba, com concentrações maiores de colestanol em relação do colesterol, apresentando concentrações um pouco menores ( $0,07$  e  $1,02 \mu\text{g.g}^{-1}$ ). Cordeiro (2006) também registrou esse tipo de comportamento no sistema estuarino Iguaçú-Sarapuí, no noroeste da Baía de Guanabara.

A principal via de degradação do colesterol acontece por meio de sua oxidação anaeróbica em estenona, reduzida em seguida em estanona, como a coprostanona e a colestanona (ARTS, 1998).

O coprostanol, esterol fecal mais utilizado em estudos ambientais como traçador de esgoto doméstico (VENKATESAN e KAPLAN, 1990; JENG e HAN, 1996; JENG et al, 1996; CARREIRA et al., 2004), apresentou baixas concentrações em comparação com outros esteróis. Carreira et al (2009), registrou o mesmo padrão e baixas concentrações de coprostanol. No entanto, esteve presente em 81% das estações, o que já indicaria a introdução de esteróis fecais oriundos do esgoto doméstico na Baía de Sepetiba. Nas estações do Rio Guandu (GU, CGU) e no Rio da Guarda (GA), o coprostanol fez mais de 49% de todos os esteróis, sendo o único esteról encontrado em GA. As águas do Rio Guandu provem do Rio Paraíba do Sul, um dos rios mais poluídos (poluição orgânica por esgoto doméstico) no estado do Rio de Janeiro. Além disso, esses rios recebem também grande carga de esgoto doméstico

ao longo de sua bacia de drenagem, principalmente o CGU. As estações BS4, BS5 e BS6, localizadas próximas a linha de costa, na desembocadura de outros rios da região, apresentaram também concentrações maiores de coprostanol.

Quando comparado com o trabalho realizado por Carreira et al (2009), único artigo que contempla esteróis na Baía de Sepetiba, as concentrações registras nesse estudo foram altas. Porém, no trabalho citado acima, as amostras foram coletadas há quase 10 anos e em pontos mais afastados da linha de costa, longe das fontes desses compostos. Essas concentrações, quando comparadas com outros locais do Brasil e do mundo, estão nos mesmos padrões ou então em menores concentrações, quando comparados com locais altamente poluídos, como é o caso da Baía de Guanabara no Brasil e Barcelona na Espanha (Tabela 12).

<b>Local</b>	<b>Coprostanol (<math>\mu\text{g.g}^{-1}</math>)</b>	<b>Referência</b>
<b>Brasil</b>		
Baía de Sepetiba	n.d. - 4,0	Este estudo
Baía de Sepetiba	0,01 – 0,43	Carreira et al., 2009
Estuário do Rio Capibaribe	0,5 – 7,3	Fernandes et al., 1999
Baía de Guanabara	0,33 – 40,0	Carreira et al., 2004
Baía de Guanabara	1,4 – 105	Costa e Carreira, 2005
Araruama	238,0 – 287,0	
São Pedro da Aldeia	n.d. – 79,1	Guerra, 2008
Cabo Frio	16,4 – 10,5	
<b>Exterior</b>		
Bacia de Santa Mônica – EUA	0,5 – 5,1	Venkatesan e Kaplan, 1990
Porto de Boston - EUA	0,26 – 12,0	Eganhouse e Sherblom, 2001
Baía de Havana - Cuba	0,41 – 1,10	Grimalt et al., 1990
Baía de Tóquio – Japão	0,02 – 0,24	Chaloux et al., 1995
Barcelona – Espanha	1,0 – 390,0	Grimalt e Albaiges, 1990

Tabela 12 - Concentração de coprostanol no Brasil e no mundo ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).

n.d. – não detectado

Nos rios, as concentrações de esteróis foram as mais baixas, havendo um maior predomínio do esterol fecal coprostanol, que apresentou concentrações mais elevadas. No GS do Canal do São Francisco houve uma mistura de fontes, sendo observados os esteróis sitosterol, colestanol, colestanona, estigmasterol em maiores concentrações. Na BS houve uma grande abundância do sitosterol, seguido de colestanona e de colestanol.

Foi registrada uma correção positiva entre o total de esteróis e as frações finas do sedimento, silte e argila ( $r=0,57$  e  $0,44$ , respectivamente;  $p<0,05$ ), e uma correlação negativa

com a fração areia ( $r = -0,51$ ;  $p < 0,05$ ). Isto significa que os esteróis têm maior afinidade com os sedimentos finos e estão presentes em maior quantidades em ambientes deposicionais.

A razão  $5\beta/5\beta+5\alpha$  (coprostanol/(coprostanol+colestanol) vem sendo utilizada como indicativo da contaminação fecal, onde valores superiores a 0,7 indicam alta contaminação por esgoto e, valores inferiores a 0,3 indicam ausência de contaminação (Apêndice 5) (GRIMALT et al., 1990). As estações dos rio GU, CGU e GA apresentaram valores dessa razão superior a 8, comprovando a contaminação por esgoto domésticos nesses locais (Figura 31). Excetuando as estações GS1 e GS5 que apresentaram valores intermediários (0,5 e 0,40), as demais estações do GS e da BS apresentaram valores inferiores a 0,3, demonstrando, de uma forma geral, que a concentração diminui com o afastamento da fonte. A razão coprostanol/colesterol também indicou maior contaminação de esgoto nos rios, com valores maiores que 1 e diluição em direção à BS.

Foi observada uma grande variabilidade na distribuição e concentração de hidrocarbonetos na área de estudo, como resultado das múltiplas fontes desses compostos. A concentração do total de hidrocarbonetos alifáticos (HAT) é apresentada por alguns autores como indicativo ou não da contaminação por petróleo e/ou derivados em sedimentos costeiros (VOLKMAN et al., 1992; UNEP, 1992; READMAN et al., 2002). Segundo alguns autores, a concentração de HAT superior a  $100 \mu\text{g.g}^{-1}$  pode ser um indicativo da poluição por hidrocarbonetos petrogênicos (VOLKMAN et al., 1992; READMAN et al., 2002). São considerados como não contaminados os sedimentos que apresentam concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais (HAT) de até  $10 \mu\text{g.g}^{-1}$  ou então concentrações de até  $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ , em locais com grande concentração de matéria orgânica ou com significativa introdução de n-alcenos provenientes de plantas superiores (VOLKMAN et al., 1992).

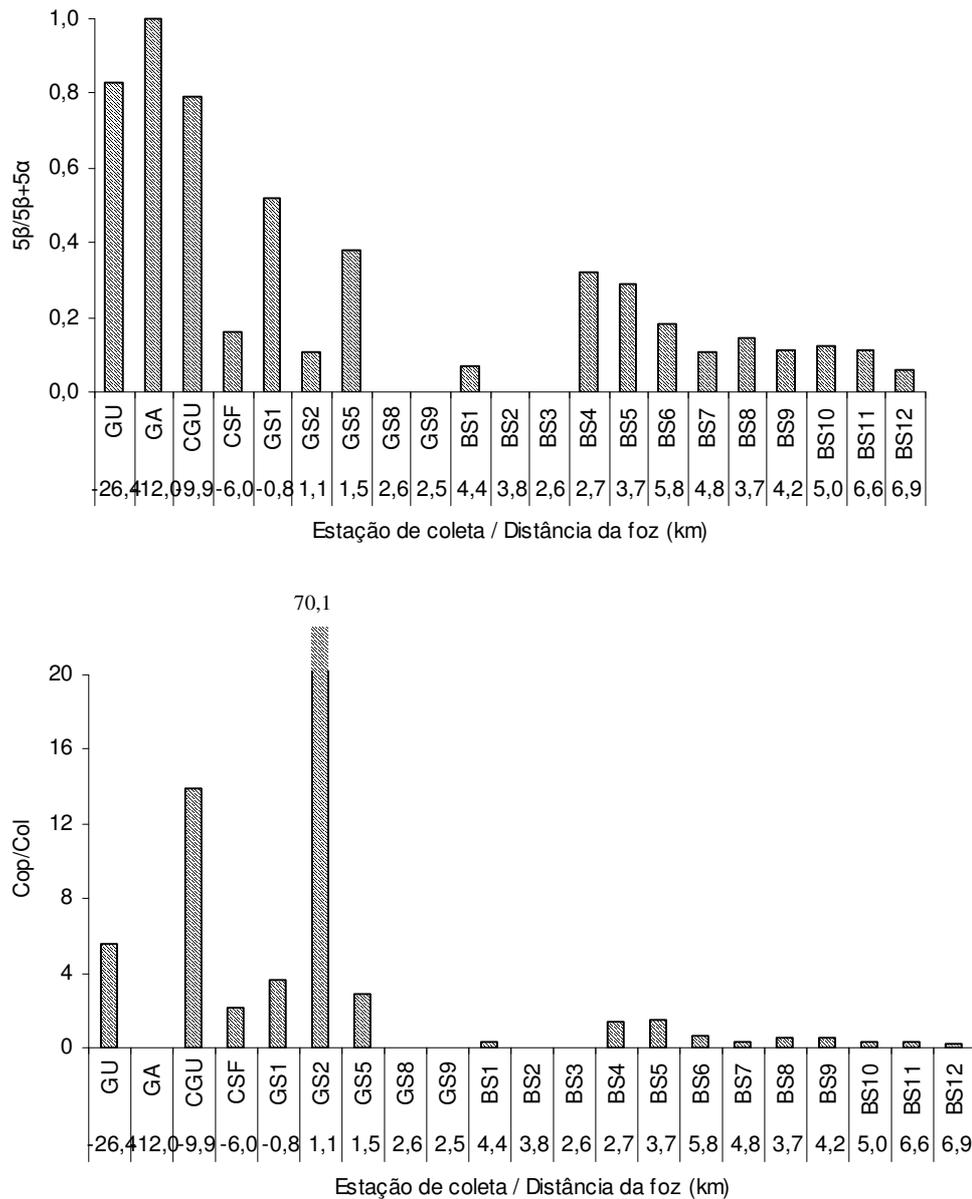


Figura 31 – Índices de esteróis na área de estudo:  $5\beta/5\beta+5\alpha$  e Coprostanol/Colesterol.

Com base nessas referências, a Baía de Sepetiba apresenta diferentes níveis de contaminação, com locais pontuais com altas concentrações de HAT, concentrações intermediárias e baixas concentrações, sem uma distribuição bem definida entre locais de alta e baixa contaminação.

Nas estações CSF e BS2 foram registradas concentrações com valores extremos de HAT em torno de  $400 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , elevando os valores médios (Figura 18). Esses valores podem ser resultantes de um efeito sinérgico entre as múltiplas fontes de hidrocarbonetos ou então estar relacionadas a algum impacto pontual como por exemplo, o efeito da dragagem, bastante

intenso nessa área. As estações GU, GS2, GS5 e BS4 apresentaram altas concentrações de HAT, acima de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Esses valores foram refletidos nas concentrações dos demais parâmetros de hidrocarbonetos (n-Alcanos, Resolvidos e UCM).

Nas demais estações, não foram observados padrões definidos da distribuição das concentrações, sendo que a maioria das estações apresentaram concentrações entre 50 e  $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Esses valores podem indicar ou não contaminação, dependendo do teor de matéria orgânica do local e da entrada input de fontes de hidrocarbonetos biogênicos. Porém, não foi observada correlação entre HAT e CO ( $r=-0,26$ ;  $p>0,05$ ), sendo necessárias outras ferramentas.

As concentrações registradas nesse estudo são consistentes com valores de sedimentos de áreas portuárias, industriais e urbanas, que podem ter concentração de hidrocarbonetos de petróleo entre 10 e  $1.000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (UNEP, 1992).

Comparando esses resultados com estudos prévios na Baía de Sepetiba e em Santos, as concentrações de HAT foram semelhantes, se os resultados extremos forem desconsiderados (Tabela 13). Wakeham (1996) e Readman (2002) encontraram valores similares no Mar Negro relacionado a atividades portuárias e de navegação.

Local	HAT ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Referência
Baía de Sepetiba	16 a 194	Este estudo (sem extremos)
Baía de Sepetiba	16 a 488	Este estudo (com extremos)
Baía de Sepetiba - RJ	2,5 – 194	Figueiredo, 2008
Baía de Sepetiba	0,9 – 102	Thomazelli, 2005
Santos – SP	0,2 - 108	Medeiros, 2000
Delta Rhone – Mediterrâneo	21,2 - 16	Bouloubassi e Saliot, 1993
Mar Negro	10 - 153	Wakeham, 1996
Mar Negro	3 - 340	Readman et al., 2002

Tabela 13 – Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais em alguns locais do Brasil e do mundo ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

Foi observada uma correlação positiva entre as concentrações de HAT e a fração de silte dos sedimentos ( $r=0,50$ ;  $p<0,05$ ) e baixa correlação com a fração de areia e argila ( $r=0,23$  e  $0,17$ , respectivamente;  $p<0,05$ ).

As concentrações do total de n-alcanos (somatório dos n-alcanos do  $C_{14}$  ao  $C_{34}$ ) foram altas na área de estudo quando comparada com outros estudos na Baía de Sepetiba, considerando os valores extremos citados também para o HAT (Tabela 14). Eliminando os valores extremos, as concentrações continuam elevadas, mas são reduzidas pela metade e tornam-se comparativas com outros locais, como as concentrações encontradas em Santos (MEDEIROS, 2000) e no Delta Rhone no Mediterrâneo (BOULOUBASSI e SALIOT, 1993)

e, menores que os encontrados em Alexandria, no Egito (ABOUL-KASSIM e SIMONEIT, 1996). Em Cananéia, uma região com baixa atividade antropogênica e cercada por densos manguezais, apresentaram concentrações entre 4,4 e 157,9  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (NISHIGIMA et al., 2001).

Local	n-Alcanos Totais ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Referência
<b>Brasil</b>		
Baía de Sepetiba – RJ	0,1 - 53,5	Este estudo (com extremos)
Baía de Sepetiba – RJ	0,1 – 26,4	Este estudo (sem extremos)
Baía de Sepetiba – RJ	0,3 - 2,7	Silva, 2002
Baía de Sepetiba – RJ	0,2 - 8,6	Figueiredo, 2008
Baía de Sepetiba – RJ	0,3 – 2,7	Carreira et al., 2009
Baía de Guanabara – RJ	0,9 – 6,5	Hamacher, 1996
São Sebastião – SP	0,2 – 4,1	Zanardi et al., 1999
Cananéia – SP	4,7 – 157,9	Nishigima et al., 2001
Santos – SP	0,1 – 14,6	Medeiros, 2000
São Sebastião – SP	0,03 – 4,8	
Santos – SP	1,8 – 4,3	Nishigima et al., 2001
Litoral do Estado do Rio de Janeiro	<0,007 – 3,2	Taniguchi, 2001
Cabo Frio – RJ*	1,87	Lourenço, 2003
São Sebastião	0,03 – 4,8	Medeiros e Bicego, 2004
<b>Exterior</b>		
Delta Rhone – Mediterrâneo	2,0 – 12,1	Bouloubassi e Saliot, 1993
Alexandria – Egito	7,1 – 142,8	Aboul-Kassim e Simoneit, 1996
Mar de Creta – Mediterrâneo	0,08 – 0,9	Gogou et al., 2000
Mar Negro	0,1 – 3,4	Readman et al., 2002
Baía de Sepetiba	0,09 – 7,55	Este trabalho

Tabela 14 – Concentrações de n-alcanos totais em alguns locais do Brasil e do mundo ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

\* 1ª camada do testemunho (0 a 2 cm).

Os hidrocarbonetos, no ambiente transaccional marinho, pode ser originado de fontes naturais e antropogênicas. As fontes naturais podem ser alóctones, originadas a partir de plantas terrestres ou autóctones, provenientes de organismos fitoplantônicos (BOURBONNIERE et., 1997). As fontes antropogênicas de hidrocarbonetos são vinculadas ao lançamento de esgoto doméstico e de compostos de petróleo e/ou derivados (NRC, 1985; UNEP, 1992; VOLKMAN et al., 1992; BOULOUBASSI e SALIOT, 1993; READMAN et al., 2002).

Existem algumas formas de verificar a origem dos hidrocarbonetos por meio de compostos ou índices específicos, que serão discutidos a seguir.

A distribuição e o predomínio de n-alcenos individuais podem fornecer indícios das fontes de hidrocarbonetos para o ambiente: biogênica ou antropogênica; terrestre ou marinha (Figura 20). Os hidrocarbonetos de origem biogênica apresentam uma distribuição de n-alcenos formados por cadeias moleculares com número ímpar de carbono. N-alcenos formados por cadeias carbônicas de maior peso molecular, entre  $C_{23}$  e o  $C_{33}$ , são característicos de hidrocarbonetos biogênicos terrestres, derivados de ceras cuticulares de plantas superiores, com predomínio dos compostos n- $C_{27}$ , n- $C_{29}$  e n- $C_{31}$  (FARRINGTON e MEYERS, 1975; NRC, 1985; VOLKMAN et al., 1997). Hidrocarbonetos de menor peso molecular, entre o n- $C_{15}$  e n- $C_{21}$ , com predomínio do n- $C_{15}$  e o n- $C_{17}$  são típicos do fitoplâncton (NRC, 1985; YOUNGBLOOD et al., 1971). Os hidrocarbonetos antropogênicos (petrogênicos), em seu processo de formação sofrem modificações na distribuição dos n-alcenos, produzindo n-alcenos sem predominância no número de átomos de carbono (VOLKMAN et al., 1992). Portanto, esta é uma ferramenta útil em estudos ambientais na identificação de sedimentos contaminados por petróleo ou derivados (BOURBONNIERE et al., 1997).

A distribuição dos n-alcenos individuais na Baía de Sepetiba não apresentou um padrão bem definido ao longo das estações, apenas algumas tendências. Os compostos de maior peso molecular, entre o  $C_{27}$  e o  $C_{31}$ , foram os mais abundantes na maioria das estações, sem predomínio de compostos com número ímpar/par de carbono em algumas estações e com predominância em outras.

Nas estações dos rios, não foi observada predominância entre compostos ímpares/pares de carbono, indicando uma maior contribuição antropogênica de hidrocarbonetos. Nas estações do GS e da BS, não houve foi observado um padrão na distribuição dos hidrocarbonetos, sendo observados n-alcenos biogênicos e antropogênicos.

A melhor forma para descrever a relação entre compostos ímpares e pares é por meio do Índice de Preferência de Carbono (IPC). Os valores obtidos do IPC global (n- $C_{15}$  n- $C_{33}$ ), indicam uma forte ausência de predominância ímpar/par na área de estudo, indicando origem petrogênica, exceto para as estações GS1 e BS10 que apresentaram valores entre 2 e 3, característicos de mistura de fontes (Tabela 15). Para o IPC de menor peso molecular (n- $C_{15}$  n- $C_{23}$ ), somente a BS10 apresentou valores de mistura de fontes novamente. As demais estações apresentaram valores em torno de 1, de origem petrogênica. Na BS foi observado o mesmo padrão, com diferenças somente nas estações GS1, GS5 e BS10 que apresentaram valores característicos de mistura de fontes.

Por meio da razão RTA (razão terrestre/aquático), foi verificado uma mistura entre fontes terrestres e aquáticas para os sedimentos, mas com forte predominância terrestre, com valores de RTA superior a 1 (BOURBONNIERE e MEYERS, 1996) (Tabela 15).

Segundo alguns autores, a presença da mistura complexa não resolvida (UCM) é o melhor indicador da contaminação por petróleo e derivados (READMAN et al., 2002; VOLKMAN, et al., 1992) e sua presença é associada a resíduos de petróleo degradados ou intemperizados (FARRINGTON; TRIPP, 1977; BOULOUBASSI e SALIOT, 1993).

Os valores de UCM foram altos na área de estudo e esteve presente em todas as amostras (Figura 21). Salienta-se que na maioria dos trabalhos envolvendo determinação de HAT, o extrato final da amostra é avolumado a 1 mL antes da injeção no CG. Neste trabalho, como foi priorizada a busca pela detecção dos compostos, o volume utilizado para avolumar o extrato foi de 50  $\mu$ L, ou seja, houve uma concentração do extrato. De fato, as áreas obtidas nas duas abordagens são equivalentes. A diferença, no entanto, sobrecai sobre a presença ou não da UCM. Uma maior diluição da amostra resulta numa diminuição e suavização da elevação da linha de base formada pela UCM; o contrário também é verdadeiro. Portanto, conclui-se que houve uma superestimada da UCM neste trabalho. Em um trabalho comparativo com as duas abordagens, observa-se nitidamente essa diferença, onde uma amostra em 1 mL não apresenta UCM, enquanto que, avolumado para 50  $\mu$ L a UCM estará presente.

Em função do fato citado acima, as concentrações encontradas neste estudo foram maiores aos registrados nos demais trabalhos realizados na Baía de Sepetiba, porém ainda na mesma ordem de grandeza (concentração com valor extremo:  $\Delta = 4,7$  e  $365 \mu\text{g.g}^{-1}$  -  $X = 85 \pm 85 \mu\text{g.g}^{-1}$ ; concentração sem valor extremo:  $\Delta = 4,7$  a  $156,9 \mu\text{g.g}^{-1}$  -  $X = 62,3 \pm 43,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ ). Thomazelli (2005) encontrou valores de UCM entre 0,8 a  $84,4 \mu\text{g.g}^{-1}$  ( $X = 22,8 \pm 20,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ ); Figueiredo (2008), registrou valores de 2,0 a  $179,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Segundo este último autor, os altos valores de UCM são indicativos de um substancial entrada local de hidrocarbonetos associados ao petróleo e derivados através do Rio Guandu e Canal do São Francisco. Carreira e colaboradores (2009) registraram os menores valores, entre níveis não detectáveis a  $17,4 \mu\text{g.g}^{-1}$  e média de  $10,5 \pm 4,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Deve-se considerar ainda que os demais autores realizaram seus trabalhos em locais mais afastados da linha de costa, o que pode diminuir a influência antropogênica, principalmente trazidas pelos rios.

Estação	Dist. Foz*	IPC	IPC < 23	IPC > 24	UCM/Res	RTA
GU	-26,4	0,9	0,7	1,0	6,7	0,8
GA	-12,0	0,7	0,8	0,5	0,4	0,3
CGU	-9,9	0,9	0,8	0,9	7,9	1,1
CSF	-6,0	1,1	0,5	1,1	3,0	21,0
GS1	-0,8	2,6	1,2	2,8	5,9	7,5
GS2	1,1	1,1	0,4	1,1	2,4	66,9
GS5	1,5	1,3	0,5	2,2	7,2	4,5
GS8	2,6	0,9	0,6	1,4	6,3	0,8
GS9	2,5	0,9	0,3	1,0	2,3	10,1
BS1	4,4	1,6	1,2	1,8	0,9	1,3
BS2	3,8	0,9	0,6	1,1	1,3	1,1
BS3	2,6	0,8	0,7	0,8	5,7	0,5
BS4	2,7	1,1	0,4	1,1	4,2	24,9
BS5	3,7	1,1	0,5	1,1	4,5	38,8
BS6	5,8	1,0	0,5	1,0	3,7	7,5
BS7	4,8	1,5	1,3	1,5	6,0	1,2
BS8	3,7	1,2	0,4	1,4	2,5	7,3
BS9	4,2	0,9	0,7	1,2	6,0	0,7
BS10	5,0	2,1	2,5	1,2	4,4	0,4
BS11	6,6	1,0	0,8	1,3	6,9	0,9
BS12	6,9	1,0	0,6	1,0	1,0	7,8
<b>X</b>		1,2	0,8	1,3	4,2	9,8
<b>s</b>		0,5	0,5	0,5	2,3	16,4
<b>Mín</b>		0,7	0,3	0,5	0,4	0,3
<b>Máx</b>		2,6	2,5	2,8	7,9	66,9

Tabela 15 – Índices utilizados na avaliação do aporte de hidrocarbonetos na área de estudo.  
\* Km

A UCM, isoladamente, não pode ser conclusiva, devendo ser melhor avaliada realizando um relação entre a mesma e o total de hidrocarbonetos resolvidos (razão UCM/Res) onde valores maiores que 4 indicam a presença de resíduos de petróleo (Tabela 15) (MASUREK e SIMONEIT, 1984). Por meio dessa razão, aproximadamente 57% das estações estariam contaminadas e 43 % não, dentre elas o CSF e a BS2, as estações que apresentaram os maiores valores de HAT, n-alcanos e UCM, observando-se que altas concentrações de hidrocarbonetos podem não ser oriundas apenas de hidrocarbonetos petrogênicos, podendo estar havendo um efeito sinérgico entre as fontes

Os fenóis da lignina têm sido utilizados como traçadores de fontes vegetais terrestres para a matéria orgânica de sedimentos costeiros e marinhos (HEDGES e MANN, 1979; READMAN et al., 1986; HEDGES et al., 1988; GONI e HEDGES, 1992; PRAHL et al., 1994).

A concentração do total de lignina ( $\lambda = V + S + C$ ), somatório dos grupos siringil (S), cinamil (C) e vanilil (V), foram baixos na área de estudo, quando comparados com outras

regiões do Brasil e do mundo ( $\Delta = 0,05$  a  $0,72 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mg}^{-1} \text{CO} - \text{X} = 0,18 \pm 0,18 \text{ mg} \cdot 100 \text{ mg}^{-1} \text{CO}$ ) (Figura 22). O único trabalho realizado abordando os fenóis de lignina na Baía de Sepetiba foi realizado por Rezende *et al.*, (2010), com amostragem realizada entre 1990 e 1991, ou seja aproximadamente 20 anos atrás. Estes autores encontraram valores maiores de  $\lambda$  entre 0,17 a 4,91  $\text{mg} \cdot 100 \text{ mg}^{-1} \text{CO}$  no leito fluvial e 0,85 e 2,53  $\text{mg} \cdot 100 \text{ mg}^{-1} \text{CO}$  na BS. Como esperado, em função da maior fonte de plantas terrestre nas estações dos rios e GS, foi observado um gradiente decrescente em direção à BS.

Compostos orgânicos estão geralmente associados a determinadas frações de sedimento. No entanto, não foi verificada correlação entre o sedimento e os marcadores orgânicos utilizados nesse estudo.

A composição da lignina num determinado ambiente reflete os padrões do uso de terra na bacia de drenagem (HEDGES *et al.*, 2000). Os fenóis siringil (S) e vanilil (V) foram os mais abundantes na área de estudo (Figura 23 e 24). O siringil é mais abundante em tecidos lenhosos de angiospermas, enquanto que o vanilil está presente em gimnospermas lenhosas, não encontradas comumente na área de estudo, e também nos demais tipos de tecidos vegetais, sendo utilizado, portanto, como agente normalizador (FARELLA *et al.*, 2001; GOÑI e HEDGES, 1992; HEDGES e MANN, 1979). O cinamil (C), um fenol derivado de angiospermas não lenhosas (gramíneas) foi abundante somente na estação BS3. Este fenól, juntamente com o p-hidroxi (P) estiveram presentes em menores proporções nas amostras.

A utilização do p-hidroxi como traçador de fontes terrígenas de matéria orgânica pode ser prejudicada, pois o mesmo pode ser encontrado também em macroalgas e no fitoplâncton (KILLOPS e KILLOPS, 2005), podendo mascarar os resultados. Como as concentrações mais elevadas de p-hidroxi foram, de uma forma geral, encontradas na BS, existe uma grande probabilidade que a principal fonte desse composto seja realmente o fitoplâncton, uma vez que foi verificada em outros marcadores forte predominância desses organismos como fontes de MO.

Relacionando os fenóis de lignina, pode-se obter algumas razões utilizadas para identificação de fontes de matéria orgânica terrestre, tais como a razão S/V e C/V (GOÑI e HEDGES, 1990; HEDGES e MANN, 1979). A razão S/V foi bem maior que a C/V em todas as estações, exceto na estação BS3 onde essas razões são semelhantes (Apêndice 7). Esta informação reafirma a anterior de que as principais fontes de matéria orgânica terrestre para o ambiente aquático são as plantas do tipo angiospermas lenhosas. Relacionando as razões S/V versus C/V, podemos inferir quais os principais grupos de vegetais predominantes na área de estudo (HEDGES *et al.*, 1988). O resultado obtido, confirma a informação acima, onde

maiores valores da razão S/V e baixos de C/V são derivados de angiospermas lenhosas (Figura 32).

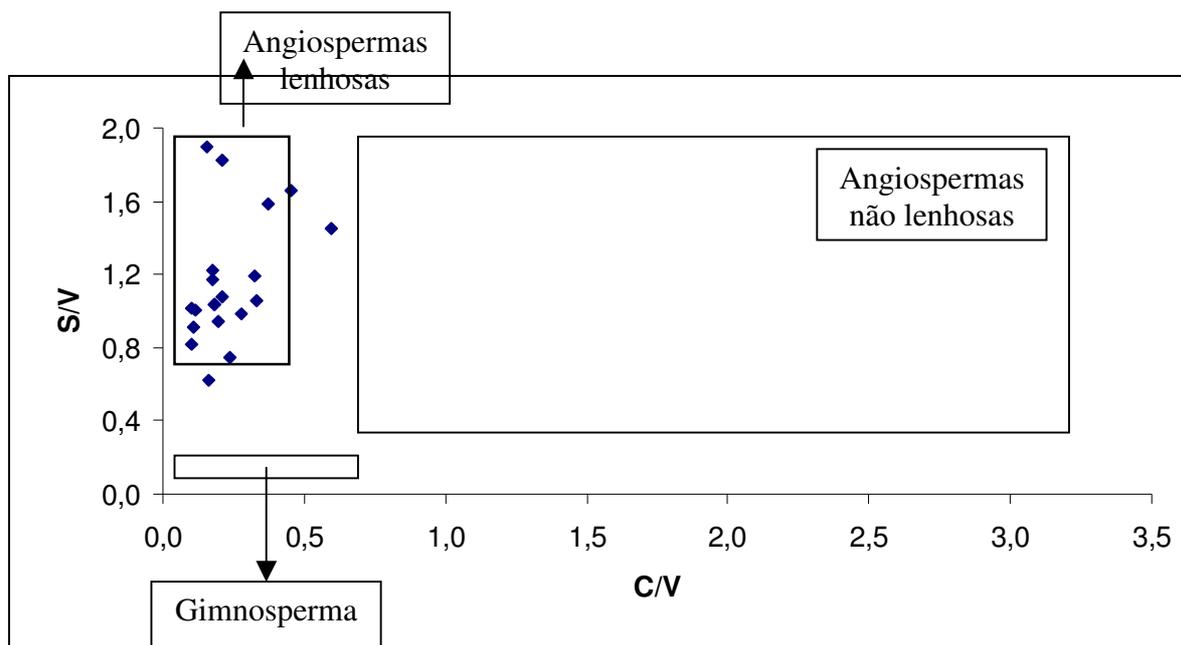


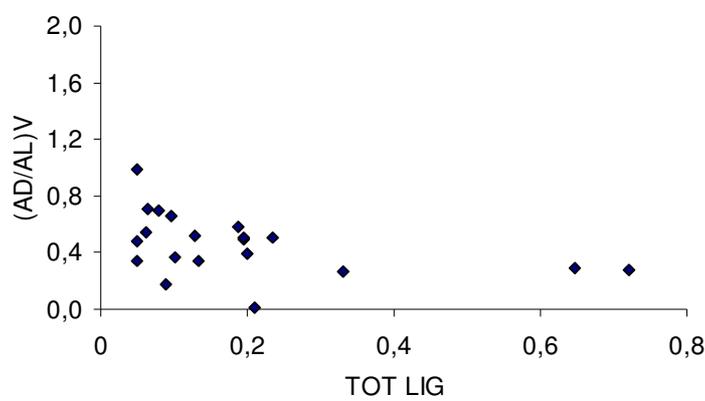
Figura 32 – Relação entre as razões C/V e S/V na área de estudo.

Rezende *et al.* (2010), descreve muito bem a paisagem da bacia de drenagem da Baía de Sepetiba, atual e pretérita. Estes autores indicam que a bacia de drenagem era dominada pela Mata Atlântica no interior e por manguezais na região costeira, áreas que hoje estão altamente fragmentadas, restando apenas pequenas faixas de Mata Atlântica em algumas regiões mais elevadas. Atualmente, a bacia de drenagem é dominada por pasto e plantações de banana, batata, e mandioca. Nas sub-bacias de drenagem dos Canais do São Francisco e Guandu, os usos da terra predominantes são a agricultura, pasto e urbanização. Nos sistemas de rios, a vegetação aquática é dominada por *Egeria Densa* (capim d'água), alterniflora *Typha sp.* e *Spartina* (pântanos de água doce e salgada, respectivamente) no interior do estuário e, por áreas de manguezais fragmentadas ao longo da margem costeira, em que as espécies dominantes são a *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* e *Avicennia schaueriana*.

Os altos valores de S/V encontrados nesse trabalho podem ser resultantes da vegetação de Mata Atlântica que um dia predominou na bacia de drenagem da Baía de Sepetiba ou então das árvores de mangues. A baixa razão C/V indica que as práticas atuais do uso da terra ainda não estão refletidas na matéria orgânica sedimentar (REZENDE *et al.*, 2010).

Com o intuito de avaliar o grau de degradação da matéria orgânica na área de estudo, foi utilizado o índice diagenético (Ac/Ad)<sub>v</sub>, isto é, a razão entre a forma ácida e aldeídica do fenol vanilil, que no processo oxidativo de degradação da lignina produz principalmente a

forma ácida desse fenol (HEDGES et al., 1988; HEDGES e PRAHL, 1993). Por meio dessa razão, é demonstrado que os fenóis de lignina estão fortemente degradados na área de estudo pois, em aproximadamente 60 % das estações, a razão (Ac/Ad)<sub>v</sub> foi maior que 0,4, o que caracteriza a degradação diagenética (Figura 33 e Apêndice 7) (GOÑI et al., 1993; GOÑI et al., 1997; GORDON e GOÑI, 2004). O GU e o CGU apresentaram alta degradação, enquanto que a estação do rio GA e o CSF não. Com a proximidade da BS, o valor desse índice aumenta, devido provavelmente ao retrabalhamento da matéria orgânica no processo de transporte, confrontada com os menores teores de lignina.



Local	Lignina			Referência
	$\lambda$	C/V	S/V	
Baía de Sepetiba:				
Média Geral	0,2	0,3	1,2	
Rio Guandu	0,2	0,5	1,7	
Canal do Guandu	0,05	0,6	1,4	Este trabalho
Canal do São Francisco	0,3	0,2	0,7	
Rio da Guarda	0,2	0,2	1,9	
Baía de Sepetiba	0,1	0,3	1,2	
Baía de Sepetiba:				
Canal do Guandu	1,1	0,3	1,6	
Canal do São Francisco	1,6	0,3	1,2	Rezende et al., 2010
Rio da Guarda	0,9	0,4	0,8	
Rio Cação	1,9	0,3	1,0	
Laguna Mundaú-Manguaba – Al	1,0-3,1	0,6-9,6	0,6-2,0	Nazário, 2008
Lagoa do Caçó – Ma	3,8	0,3	0,9	Zocatelli, 2005
Est. Rio São Francisco	37	0,05	0,8	Santos, 2007

Tabela 16 – Comparação do total de lignina e índice C/V e S/V com outros trabalhos.

Os metais são componentes naturais da atmosfera, litosfera, hidrosfera e biosfera. Entretanto, as diferentes atividades humanas têm causando um aumento significativo de suas concentrações no ambiente. A toxicidade de metais pesados para a biota aquática, no entanto, é bastante variável e vai depender das características intrínsecas de cada metal, como sua essencialidade em processos metabólicos, sua disponibilidade para incorporação biológica, sua concentração e forma química no meio (REZENDE, 1988).

O complexo de indústrias, centros urbanos e agricultura ao longo da porção nordeste da bacia da Baía de Sepetiba, faz dessa área a mais crítica em termos de contaminação ambiental do sudeste do Brasil (LACERDA et al., 1987 *apud* LACERDA et al., 2001).

As atividades econômicas que mais contribuem com a entrada de metais traços para a Baía de Sepetiba são os processos de fundição de Fe, Al e Zn; fábricas de papel, de produtos químicos, metalurgia, plástico e borracha, processamento de alimentos; e portos e navegação (BARCELLOS e LACERDA, 1994 *apud* LACERDA et al., 2001).

Os maiores *inputs* de metais para a BS ocorrem por meio dos rios, principalmente pelos Rios Guandu, Guarda e Canal do São Francisco.

O Zn, Pb e o Cd são considerados os maiores contaminantes para a baía (BARCELLOS 1995; BARCELLOS e LACERDA, 1994 *apud* LACERDA et al., 2001). O Hg também tem sido apontado recentemente como um contaminante para a baía, provenientes de fontes difusas.

As maiores concentrações de metais nesse estudo foram registradas para o Zn, Cr e Pb (Figuras 25, 26 e 27). As maiores fontes de Zn para a baía são as fundições e para o Pb, a produção de ferro e aço. A produção de papel e plástico é também significativa fonte de Zn e Pb. Outra fonte importante de Zn e Cd para a Baía de Sepetiba, são os rejeitos industriais da desativada Companhia Mercantil Industrial Ingá, que apresenta em suas instalações o maior passivo ambiental do Estado do Rio de Janeiro, um reservatório de resíduos que foi gerado durante no processo de obtenção de Zn.

Com base na Resolução CONAMA nº 344/2004 (dispões sobre procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado), única resolução brasileira que estabelece concentrações limite de alguns poluentes em sedimento, de as concentrações de Pb e Hg, metais traços preocupantes sob o ponto de vista ambiental, apresentaram concentrações que excedem o limite estabelecido pela legislação (Tabela 17). Os demais metais apresentaram concentrações dentro do limite permissível pela legislação, mesmo o Cd e o Zn, apontados como os principais contaminantes para a Baía de Sepetiba, além do Pb.

Metais	CONAMA				ESTE ESTUDO		
	Água Doce		Água salobra-salina		Rios	GS	BS
	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2			
Cd	5,9	17	8,2	70	0,0-1,2	0,3-2,8	0,0-3,7
Pb	0,6	3,5	1,2	9,6	<b>6-19</b>	<b>11-30</b>	<b>4-24</b>
Cu	35,7	197	34	270	4-12	3-16	1-19
Cr	37,3	90	81	370	5-34	9-71	2-59
Hg	0,17	0,486	0,15	0,71	<b>0,4-1,5</b>	<b>0,4-1,7</b>	<b>0,2-1,6</b>
Ni	18	35,9	20,9	51,6	3,2-14	4-19	1-18
Zn	123	315	150	410	3,7-12	6-51	7-102

Tabela 17 – Limites da concentração de metais da Res.CONAMA 344/2004 e valores encontrados nesse trabalho ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ).

Foi observado um valor crescente na concentração de metais dos rios em direção à BS. Os metais, carregados para a BS por meio do aporte fluvial, sofrem vários processos físico-químicos ao longo do estuário, resultando em sua deposição na BS após a dispersão da pluma. Outro fator importante que deve ser considerado é o processo de dragagem que ocorreu no Canal do São Francisco nos últimos anos para a implantação do porto da CSA Siderúrgica do Atlântico. O processo de dragagem pode ter remobilizado os metais que estavam sedimentados, processo favorecido no ambiente estuarino, sendo carregados e depositados na BS.

Todos os metais, com exceção do Hg e Cd, apresentaram correlação positiva com a fração fina do sedimento, argila ou silte, com valores de  $r < 0,54$  ( $p < 0,05$ ).

### 7.3 FONTE E PROCESSOS NO GRADIENTE ESTUARINO

As fontes de matéria orgânica para o ambiente aquático podem ser divididas entre antrópica e natural, alóctone e autóctone e ainda em terrestre e marinha/aquática.

Essa distinção é possível por meio dos marcadores orgânicos, tais como os utilizados nesse trabalho. Com base nesses marcadores, será realizada uma análise no intuito de inferir as fontes e processo que ocorrem na Baía de Sepetiba.

De acordo com os marcadores elementares e isotópicos da MO (C/N,  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ), no compartimento fluvial, como esperado, foi o local com maior contribuição de fontes terrestres, observados pelos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ .

No gradiente salino do Canal do São Francisco, começa a ser observada uma mistura maior entre fontes terrestres e marinhas, predominando o sinal fitoplanctônico no MPS e uma maior mistura entre fontes marinhas e terrestres no sedimento. Esses resultados podem estar indicando que o MPS está refletindo as condições mais atuais de uso da terra na Baía de Sepetiba e o sedimento preserva ainda sinais da matéria orgânica de plantas terrestres da Mata Atlântica ou então dos mangues presentes na linha de costa.

Na BS, o predomínio de MO de origem fitoplanctônica é evidente, tanto para o MPS como para o sedimento, sendo confirmado pelos dados de clorofila, C/N  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  e esteróis.

Uma melhor forma de apresentar essas informações é por meio da correlação entre o  $\delta^{13}\text{C}$  e C/N, de acordo com a figura 34. No MPS, essa relação indica uma maior contribuição de MO de origem fitoplanctônica, com menores valores de C/N e valores intermediários de  $\delta^{13}\text{C}$ . Algumas amostras da BS apresentam valores de  $\delta^{13}\text{C}$  um pouco mais diluídos, podendo estar representando uma introdução de MO proveniente de gramíneas ou marismas, diluindo a contribuição fitoplanctônica.

No sedimento são observados dois grupos: o primeiro com razão de C/N e  $\delta^{13}\text{C}$  menores, caracterizando contribuição fitoplanctônica para a MO; o outro grupo apresenta razões maiores de C/N e  $\delta^{13}\text{C}$ , indicando uma introdução de fontes terrestres de plantas superiores, observados nos rios.

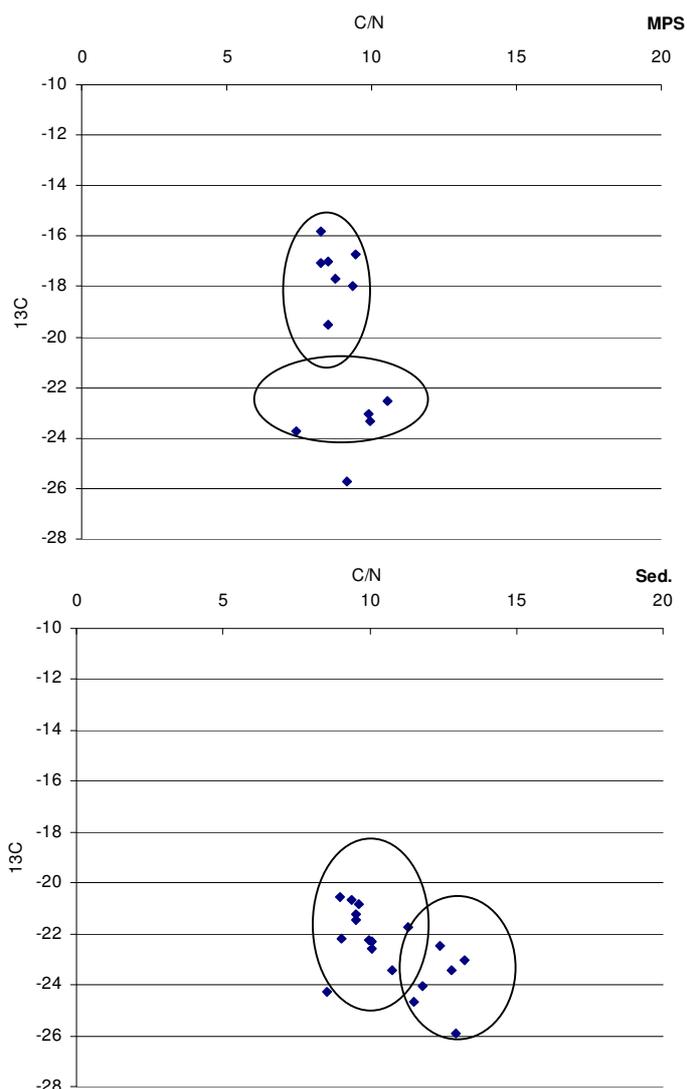


Figura 34 – Relação entre o C/N e  $\delta^{13}\text{C}$  para o MPS e sedimento.

Entre os esteróis, o composto predominante na área de estudo foi o  $\beta$ -sitosterol, sobretudo na BS. Este esteról ( $\text{C}_{29}$ ) é indicativo de fonte terrestre de MO oriundo de plantas superiores (VOLKAMAN, 1986), no entanto, pode ser produzido também por organismos fitoplanctônicos (BARRETT et al., 1995 apud VOLKMAN et al., 1998; PRATT e LEEMING, 2008). Como as razões elementares e isotópicas da MO apontam para maior contribuição de fontes fitoplanctônicas para a área de estudo, torna-se importante o uso de ferramentas que auxiliem na interpretação dos dados e permita uma avaliação mais correta da origem desse composto.

Volkman (1986) propôs razões entre os esteróis que poderiam ser indicativos de fontes de MO de origem terrestre: campesterol, estigmasterol e sitosterol, onde uma razão campesterol:sitosterol (C:S) entre 1:4,0 e 1:6,0 e campesterol:estigmasterol (C:E) entre 1:1,4 e

1:1,6 são indicativos de origem continental do sitosterol, enquanto uma menor razão pode ser atribuída ao fitoplâncton marinho.

Nos rios, a ausência de um outro composto permitiu apenas a análise para CSF, que apresentou razões superiores a essas, indicando maior contribuição de fonte terrestre de plantas superiores para essa região (C:S = 1:5,1 e C:E = 1:3,3). No GS, foi observada uma mistura entre fontes terrestres e marinhas para a razão C:S, com valores entre 1:3,1-58,9 e fontes terrestres para a razão C:E (1:1,9-12,8). Corroborando com os dados analisados anteriormente, essas razões reforçam a origem marinha fitoplanctônica como principal fonte de MO para a BS, apresentando razão C:S de 1:1,0-3,0, exceto para BS 2 e 3 que apresentaram valores maiores (1:31,7 e 1:8,0, respectivamente) e razão C:E de 1:0,7-1,3, excetuando-se novamente a estação BS2 que novamente apresentou sinal terrestre (1:8,2).

Com base nessa abordagem observa-se uma maior contribuição terrestre de esteróis nos rios, uma forte predominância dessa fonte também no GS, sendo observada também alguma mistura entre fontes e origem predominantemente fitoplanctônica para a BS.

A colestanona e o colestanol, muito abundantes na BS, podem ter origem biogênica (microorganismos) ou origem em processos diagenéticos (Fernandes, 1999) como resultado da redução bacteriana do colesterol (COSTA; CARREIRA, 2005; NISHIMURA e KOYAMA, 1977; WAKEHAM, 1987; GRIMALT et al., 1990). Considerando que a presença de colesterol é atribuída a organismos planctônicos (VOLKMAN et al., 1998), observa-se uma associação na presença desses compostos em maior quantidade na BS. A menor concentração de colesterol em detrimento do colestanol e colestanona, pode representar um processo diagenético nessa MO.

O coprostanol foi um evidente marcador de MO de origem fecal (VENKATESAN e KAPLAN, 1990; JENG e HAN, 1996; JENG et al., 1996; CARREIRA et al., 2004) nas amostras do Rio e Canal do Guandu, reconhecidamente como um dos rios com maior carga orgânica proveniente do despejo de esgoto doméstico nessas áreas. Nas estações da BS à leste da foz do Canal do São Francisco, próximos da foz do Canal Guandu e Itá apresentaram também altas concentrações de coprostanol, indicando a influência de fonte antropogênica e a contaminação dessas áreas por esteróis fecais. De uma forma geral, foi observada uma diluição da fonte antropogênica dos rios em direção à BS, exceto para as estações citadas acima.

Altas concentrações de HAT pode ser um indicativo de contribuição de fontes antrópicas de MO para o sedimento (VOLKMAN et al., 1992; UNEP, 1992; READMAN et al., 2002). De uma forma geral, toda a área de estudo recebe alguma contribuição de fontes

antropogênicas de hidrocarbonetos em menor ou maior grau. As principais fontes desses hidrocarbonetos para a Baía de Sepetiba são os efluentes industriais e domésticos, lixiviação de áreas urbanas, queima de combustíveis fósseis contribuindo com o aporte atmosférico e atividades envolvendo o uso e transporte de petróleo e derivados.

A distribuição dos n-alcenos sem predominância de compostos ímpares sobre os pares registradas pelo ICP reforça a contribuição de hidrocarbonetos antropogênicos para a MO. No entanto, com base na observação da distribuição dos n-alcenos nos cromatogramas e com a razão RTA, mesmo em menores proporções, é possível verificar uma contribuição de hidrocarbonetos biogênicos originados principalmente de plantas superiores terrestres e também uma mistura de fontes em algumas estações. A razão UCM/Res indica uma introdução de hidrocarbonetos antropogênicos em algumas estações, mas que também pode estar havendo um efeito sinérgico entre fontes antropogênicas e biogênicas de hidrocarbonetos. Ao contrário dos demais marcadores, foi observada uma pequena contribuição de hidrocarbonetos oriundos do fitoplâncton para a área de estudo.

Entre os fenóis de lignina, traçadores de fontes vegetais terrestres para a matéria orgânica sedimentar (HEDGES e MANN, 1979; READMAN et al., 1986; HEDGES et al., 1988; GONI e HEDGES, 1992; PRAHL et al., 1994), os compostos do grupo siringil e vanilil foram os mais abundantes em toda a área de estudo, não sendo observadas diferenças de fontes entre os compartimentos. Os compostos do grupo siringil estão presentes em maior quantidades em tecidos de angiospermas lenhosas, ou seja, árvores com flores (GOÑI e HEDGES, 1992; HEDGES e MANN, 1979). O vanilil, como está presente em todos os grupos vegetais, foi utilizado apenas como agente normalizador, não caracterizando alguma fonte específica. A predominância de fontes de MO proveniente de angiospermas lenhosas foi comprovada pelos altos valores da razão S/V e baixos valores da razão C/V e da relação entre estas duas razões.

Baixos valores dos compostos do grupo cinamil, presentes em gramíneas, pode indicar que as práticas atuais do uso da terra, onde há predomínio de pastagem ou agricultura, ainda não estão refletidas na matéria orgânica sedimentar (REZENDE et al., 2010).

Podem existir duas fontes principais de angiospermas lenhosas para a Baía de Sepetiba: as árvores de manguezais fragmentados que predominam na costa da Baía de Sepetiba - esse tipo de vegetal não é encontrado nas regiões mais a montantes dos rios, apenas em regiões estuarinas ou marinhas; ou então, árvores da Mata Atlântica remanescente ou, principalmente, restos vegetais desse ecossistema que um dia predominou na bacia de drenagem.

Blair e colaboradores (2004 *apud* REZENDE et al.,2010) sugerem que em uma bacia de drenagem que apresenta mudanças gradativas, tal como o desmatamento que ocorre ao longo de várias décadas, apresenta seu sinal lentamente em locais deposicionais ao longo de décadas também; e que isto contrasta com bacias de drenagem que sobrem mudanças drásticas, as quais são imediatamente refletidas no registro sedimentar.

A presença do fenol p-hidroxi em maior quantidade na BS pode ser um indicativo de fontes fitoplanctônicas (KILLOPS e KILLOPS, 2005), considerando o forte predomínio desses organismos como fontes de MO, confirmadas por meio dos outros marcadores elementares e moleculares.

A complexidade dos ecossistemas estuarinos, no qual esta inserida a baía de Sepetiba nos faz buscar técnicas que possibilitem uma análise conjunta das informações ecológicas e suas interações, nos rios na zona de mistura e no estuário. Com isto, a ACP torna-se uma ferramenta estatística muito interessante que se mostrou adequada para estudar a composição do material em sedimentos Baía de Sepetiba.

A ordenação das variáveis nos dois vetores principais explica 51 % da variabilidade dos dados, sendo 30,1 % para o eixo 1 e 20,9 % para o eixo 2. Parâmetros com localização distante num mesmo eixo indicam uma correlação negativa entre eles (Figura 35). No eixo 1 foram destacados processos internos ao estuário (ex.: produção autóctone), como processos externos (ex.: entradas alóctones). O eixo 2 pode ser relacionado à variabilidade dos processos, destacando a distinção entre fontes naturais da bacia de drenagem ou do estuário, das atividades antropogênicas.

Na figura 35, os processos alóctones são destacados pela entrada de maiores teores de lignina, C/N e influência de plantas C3 pelos rios.

Inversamente, os processos autóctones são destacados pelos maiores teores de esteróis e 15N em amostras com maior percentual de finos. O parâmetro indicador para o esgoto doméstico (coprostanol), se distanciou dos demais esteróis por ter como fonte tanto alguns rios como através das margens do estuário.

A presença de metais traços correlacionados inversamente com as fontes terrígenas, sugere a presença desses elementos relacionada à intensa atividade de dragagem nesta região, historicamente alvo de contaminação por atividades relacionadas à produção e transporte de minérios. Os maiores teores de hidrocarbonetos encontrados entre os processos alóctones e autóctones indicam uma mistura de fontes que podem ter como origem a intensa atividade de dragagem na região da foz do Canal do São Francisco ocorrido no período anterior à amostragem.

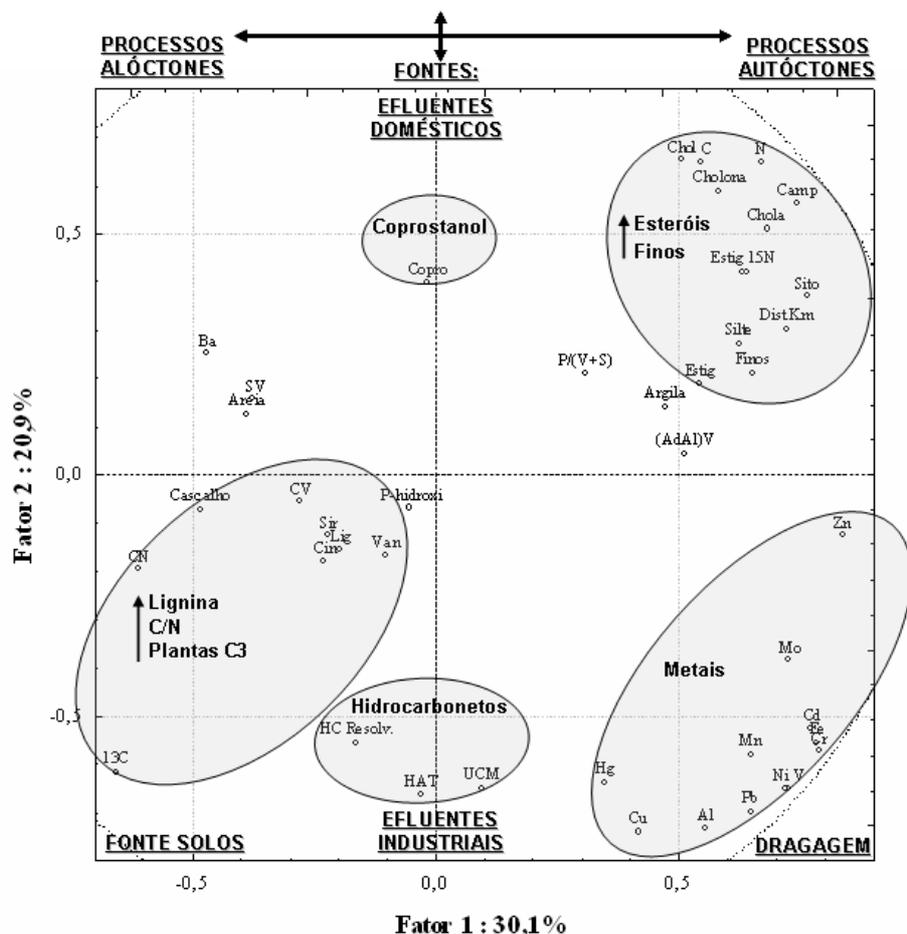


Figura 35 - Projecção espacial da ordenação dos vetores das variáveis de granulometria, composição elementar, isotópica e molecular e de metais traços nas duas componentes principais para as amostras do gradiente estuarino.

Entre os tipos de estuários existentes, a Baía de Sepetiba se classifica como retentora e, apesar de possuir uma pequena bacia de drenagem, recebe elevada carga de sedimentos enriquecidos por efluentes industriais e domésticos. Noventa por cento do fluxo fluvial de água doce ocorre pelo Canal São Francisco, recebendo também contribuições pelo Rio da Guarda e Canal do Guandu, este último extremamente contaminado por efluente doméstico (MOLISANI *et al.*, 2006).

A partir desta configuração geomorfológica e de múltiplos usos, fica nítida a zonação da Baía de Sepetiba em regiões sob diferentes condições físico-químicas e ecológicas sem, no entanto, ter claramente o limite entre uma região e outra. Adicionado a isso, o regime de marés semidiurnas faz com que a zona de mistura não tenha também a sua região bem definida.

Buscando entender essa zonação, foi realizada a ordenação das amostras nos dois vetores principais aonde destacaram-se 4 grupos que se relacionaram ao agrupamento das variáveis (Figura 36). A interpretação dessa associação entre amostra e variável nos permitiu identificar as fontes e processos, que ocorrem nas diferentes zonas do gradiente estuarino, a saber, rio – zona de mistura – estuário – mar.

O sinal continental ficou evidente nas amostras dos rios e os processos estuarinos localizados nas amostras sob influência da pluma, após a zona de mistura.

Um quarto grupo foi caracterizado por amostras distantes da zona de mistura com amostras próximas a margem e ao centro da Baía de Sepetiba.

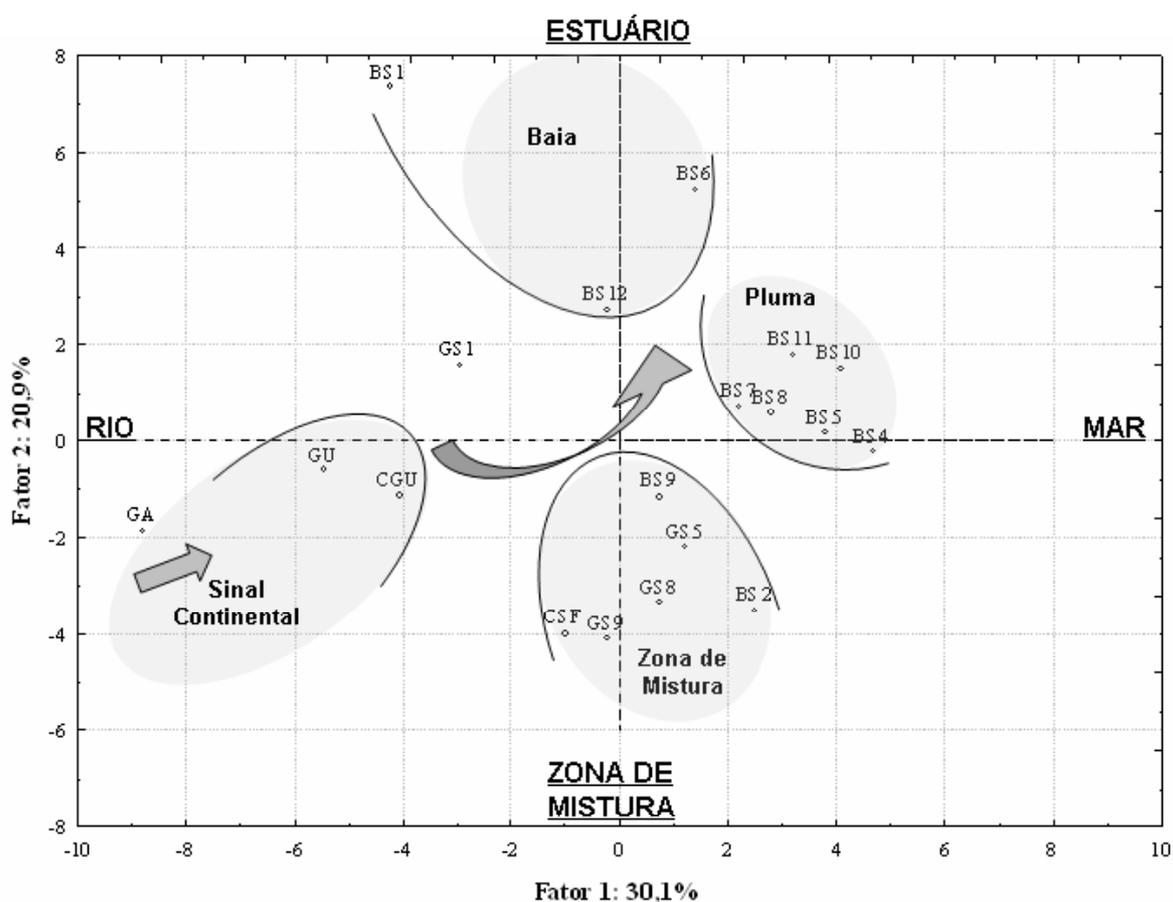


Figura 36 - Projeção espacial da ordenação dos vetores das amostras do gradiente estuarino nas duas componentes principais para as variáveis de granulometria, composição elementar, isotópica e molecular e de metais traços.

## 8 CONCLUSÃO

Os marcadores elementares (C/N), isotópicos ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ) e moleculares (hidrocarbonetos, esteróis e lignina) demonstraram que a matéria orgânica originada no gradiente estuarino da Baía de Sepetiba é proveniente de múltiplas fontes (naturais ou antropogênicas).

O compartimento fluvial apresentou marcante contribuição de fontes terrestres, enquanto que o gradiente salino do Canal do São Francisco (GS), como esperado para uma zona estuarina (de mistura), apresentou uma combinação de fontes terrestres e marinhas. No compartimento marinho (BS), a fonte de matéria orgânica foi predominantemente fitoplanctônica, resultado confirmado por vários parâmetros analisados, principalmente pela clorofila-a, C/N,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  e esteróis, confirmando o papel dos estuários como um ambiente altamente produtivo e de reciclagem de matéria orgânica.

Em relação aos marcadores moleculares da matéria orgânica, o  $\beta$ -sitosterol, a colestanona e o colestanol foram os esteróis mais abundantes na área de estudo, sobretudo no compartimento marinho da Baía de Sepetiba, indicando uma forte contribuição de matéria orgânica de microorganismos (fitoplâncton e bactérias). Nos rios, os esteróis indicaram maior contribuição de fontes terrestres, além das antropogênicas.

Entre os fenóis de lignina, importantes traçadores de fontes vegetais terrestres, o composto do grupo siringil foi o mais abundante, caracterizando um transporte de matéria orgânica proveniente de tecidos de angiospermas lenhosas, provenientes da Mata Atlântica remanescente ou da floresta que um dia predominou na bacia de drenagem. Em função do índice diagenético e da distribuição espacial da concentração dos fenóis de lignina ao longo do gradiente estuarino, acredita-se que os sinais de angiosperma lenhosa são derivados de restos vegetais da floresta de Mata Atlântica predominantemente em relação aos manguezais.

As baixas concentrações dos fenóis de lignina na área de estudo indicam que o ambiente não é deposicional e/ou que esta fonte já não é mais tão importante para a matéria orgânica sedimentar. A predominância do grupo siringil também podem indicar que as gramíneas, presentes nos pastos (entre os principais formas de usos do solo atual), ainda não imprimiram seu sinal nos sedimentos transportados pelos rios.

Entre as fontes antropogênicas de matéria orgânica pode-se destacar o coprostanol, os hidrocarbonetos e os metais traços.

O coprostanol, um esteroide fecal preocupante sobre o ponto de vista sanitário, esteve presente em quase todas as estações, indicando a existência de contaminação por esgoto doméstico na área de estudo, sobretudo no Rio e Canal do Guandu, considerado como o sistema mais impactado da região.

Para os hidrocarbonetos, apesar da fonte biogênica de plantas superiores terrestres também estar presente, neste estudo esteve vinculado principalmente à fontes antropogênicas, originadas provavelmente de petróleo e/ou derivados, como resultado de atividades portuárias e de navegação, industriais e urbana. Não foi observado um padrão bem definido na distribuição espacial desses compostos.

Entre os metais traços, uma atenção especial é dada ao chumbo e ao mercúrio, que apresentaram concentrações excedentes aos estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 344/2004, ambos originados a partir de atividades antropogênicas. As maiores concentrações dos metais traços foram registradas na Baía de Sepetiba, apresentando-se como uma área deposicional desses compostos.

Através ACP discriminou a formação de quatro grupos baseados nas seguintes variáveis: lignina, esteróis, metais traços e hidrocarbonetos. Através da ordenação dos escores, a ACP sugere que as características das amostras dos rios quanto a sua composição são diferentes das amostras do estuário localizadas sob influência da pluma estuarina e da zona de mistura. A primeira caracterizada por fonte terrígena alóctone e a segunda por processos autóctones de produção e degradação da matéria orgânica.

As amostras localizadas na zona de mistura foram agrupadas pela ACP conforme a distribuição dos hidrocarbonetos e metais, sugerindo a influência do processo de dragagem e a entrada de efluente industrial.

Os pontos localizados distantes da zona de mistura e próximas as margens, apresentaram características distintas, provavelmente reflexo de seu entorno, como por exemplo, a influência do lançamento de efluentes domésticos (coprostanol).

Desta forma a ACP mostrou ser uma ferramenta estatística de extrema importância em estudos sob a composição química dos sedimentos, pois possibilita uma investigação conjunta das variáveis consideradas, permitindo também inferir sobre a ação das variáveis na ordenação e discriminação das regiões na interface continente-mar e suas características associadas.

Infelizmente, não foi possível a utilização dos ácidos graxos como marcadores moleculares geoquímicos, pois não foi obtido sucesso na identificação de seus compostos. Portanto, é recomendado a identificação desses compostos com o intuito de melhor caracterizar as fontes de matéria orgânica e processos para a Baía de Sepetiba.

Não foi obtido sucesso na análise de marcadores moleculares no MPS, pois os níveis encontrados ficaram abaixo do limite de detecção do método, não sendo possível a identificação e quantificação dos compostos de interesse.

## 9 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABOUL-KASSIM, T.A.T.; SIMONEIT, B.R.T. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons - characterization and sources. **Marine Chemistry**, v.54, p.135-158. 1996.

ALTABET, M.A.; FRANCOIS, R. Sedimentary nitrogen isotopic ratio as a recorder for surface ocean nitrate utilization. **Global Biogeochemical Cycles**, v.8, n. 1, 103-116, 1994.

AMADO FILHO, G. N.; REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D. Poluição da Baía de Sepetiba já ameaça outras áreas. **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v.25, n.149, p. 46-48, maio, 1999.

ARTS, M.T.; WAINMAN, B.C. **Lipids in Freshwater Ecosystems**. New York: Springer-Verlag, 1998.

BERNARDI, J.V.E.; FOWLER, H.G.; LANDIM, P.M.B. Um estudo de impacto ambiental utilizando análises estatísticas espacial e multivariada. **Holos Environmental**, v.1, p.162-172, 2001.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAAH). **Ocean. Acta**, v.16, n.2, p.145-161, 1993.

BOURBONNIERE, R.A. et al. Biogeochemical Marker Profiles in Cores of Dated Sediments from Large North American Lakes. In: EGANHOUSE, R.P. (Ed.). **Molecular Markers in Environmental Geochemistry**. Washington, DC: American Chemical Society, cap. 9, p.133-150. 1997.

BOURBONNIERE, R.A. & MEYERS, P. A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario. **Limnology and Oceanography**. v. 41, n.2, p. 352-359, 1996.

CANUEL, E.A. Relations between river flow, primary production and fatty acid composition of particulate organic matter in San Francisco and Chesapeake Bays: a multivariate approach. **Organic Geochemistry**, v.32, p.563-583. 2001.

CARLSON, R.E. A trophic state index for lakes. **Limnology and Oceanography**, v.23, p.361-369, 1977.

CARREIRA, R.S.; RIBEIRO, P.V.; SILVA, C.E..M. 2009. Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destinos de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. **Química Nova**, v.32, n.7, p.1805-1811, 2009.

CARREIRA, R. S.; WAGENER, A. L. R.; READMAN, J. W. Sterol as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brasil): space-time variations. **Estuarine Coastal Shelf Science**, v. 60, p. 587-598. 2004.

CARREIRA, R. S.; et al. Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brasil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. **Marine Chemistry**. v.79, p. 207-227, 2002.

CARVALHO, W.F. **Produção bacteriana e fitoplanctônica da região de ressurgência de Arraial do Cabo, RJ**. Niterói, 2000. 138f. (Dissertação de Mestrado) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2000.

CARTOGEO-NCE.UFRJ, 2007. Disponível em: <<http://www.cartogeo-nce.ufrj.br>> Acesso em 13 de agosto de 2007.

CHALAUX, N.; TAKADA, H.; BAYONA, J. M. Molecular markers in Tokyo bay sediments: sources and distribution. **Marine Environmental Research**, v.40, p.77-92, 1995.

COMPANHIA DOCAS DO RIO DE JANEIRO. Disponível em: <<http://www.portosrio.gov.br>> Acesso em 17 de novembro de 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução 344, de 25 de março de 2004. Dispõe sobre as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências, 2004.

CORDEIRO, L.G.M.S. **Esteróis como marcadores moleculares da contaminação fecal no sistema estuarino Iguaçú-Sarapuí, noroeste da Baía de Guanabara, RJ**. Rio de Janeiro, 2006. 170f. (Dissertação de Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

COSTA, R. L.; CARREIRA, R. S. A comparison between faecal sterols and coliforme counts in the investigation os sewage contamination in sediments. **Brazilian Journal of Oceanography**. v. 53, n. 3, p, 157-167. 2005.

COUNTWAY, R.E; CANUEAL, E.A.; DICKHUT, R.M. Souces of particulate organic matter in surface waters of the York River, VA estuary. **Organic Geochemistry**, v.38, p.365-389, 2007.

DUURSMA, E.; DAWSON, R. **Marine Organic Chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 1981.

EGANHOUSE, R.P., SHERBLOM, P.M.. Anthropogenic organic contaminants in the effluent of a combined sewer overflow: impact on Boston Harbor. **Marine Environmental Research**, v.51, p.51-7, 2001.

FARELLA, N., LUCOTTE, P., LOUCHOUARN, P., ROULET, M. Deforestation modifying terrestrial organic transport in the Rio Tapajós, Brazilian Amazon. **Organic Geochemistry**, v.

32, p. 1443-1458, 2001.

FARRINGTON, J.W.; TRIPP, B.W. Hydrocarbons in Western North Atlantic surface sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 41, p.1627-1641, 1977.

FARRINGTON, J.W.; MEYER, P.A. Hydrocarbons in the marine environment. In: EGLINTON, G. (Ed.). **Environmental Chemistry**. London: Chemical Society. p.109-136. 1975.

FEEMA/GTZ. **Bacias Hidrográficas e Recursos Hídricos da Macroregião 2 – Bacia da Baía de Sepetiba**. Rio de Janeiro, 2001. 178p.

FEEMA/GTZ. **Avaliação da qualidade da água da bacia da Baía de Sepetiba**: outubro 95/julho 98. Rio de Janeiro: FEEMA. CD-ROM. (Relatório do Projeto de Cooperação Técnica Brasil – Alemanha), 2000.

FEEMA/GTZ. **Avaliação da qualidade da água da bacia da Baía de Sepetiba - 1995-1998**. Rio de Janeiro, (Relatório de Resultados)1998. 178p.

FENGEL, D.; WEGNER, G. **Wood, chemistry ultrastructure, reactions**. New York: Walter de Gruyter, p. 167-181. 1984.

FERNANDES, M.B. et al. Sedimentary 4-desmethyl sterols and n-alkanols in an eutrophic urban estuary, Capiberibe River, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v.231, p.1–16, 1999.

FIGUEIREDO, L.H.M. et al. Non-Aromatic Hydrocarbons in Recent Sediments of Sepetiba and Ilha Grande Bays, Brazil. **Journal Brazilian Chemical Society**, v.19, n.3, p.516-527, 2008.

FRAGOSO, M.R. **Estimativa do padrão de circulação da Baía de Sepetiba (RJ) a través de modelagem numérica**. Rio de Janeiro, 1995. 84f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Oceanografia), Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995.

GOGOU, A.; BOULOUBASSI, I.; STEPHANOUS, E.G. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. **Marine Chemistry**, v.68, p. 265-282, 2000.

GOMES, M.B. Determinação de Componentes Principais. **Ciência e Cultura**, v.37, p.10-12, 1985.

GOÑI, M.A., TEIXEIRA, M.J., PERKLEY, D.W. Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v.57, p.1023–1048, 2003.

GOÑI, M.A., RUTTENBERG, K.C., EGLINTON, T.I. A reassessment of the sources and importance of land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.62, p.3055–3075, 1998.

GOÑI, M.A.; RUTTENBERG, K.C.; EGLINGTON, T.I. Sources and contribution of terrigenous organic carbon to surface sediments in the gulf of Mexico. **Nature**: London, v.389, p.275-278, 1997.

GOÑI, M.A.; HEDGES, J.I. Potential application of cutin-derived CuO reaction for discriminating vascular plant sources in natural environments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.54, p.3073-3081, 1995.

GOÑI, M. A., et al. Fungal degradation of wood lignins: geochemical perspectives from CuO-derived phenolic dimers and monomers. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.57, p.3985-4002. 1993.

GOÑI, M.A.; HEDGES, J. I. Lignin dimers: structures, distribution and potential geochemical applications. **Geochimica et Chosmochimica Acta**, v.56, p.4025-4043, 1992.

GOÑI, M.A.; HEDGES, J. I. Cutin-derived CuO reaction products from purified cuticles and tree leaves. **Geochimica et Chosmochimica Acta**, v.54, p.3065-3072, 1990.

GORDON, E.S.; GOÑI, M.A. Controls on the distribution and accumulation of terrigenous organic matter in sediments from the Mississippi and Atchafalaya river margin. **Marine Chemistry**, v.92, n.1-4, p.331-352, 2004.

GORDON, E.S.; GOÑI, M.A. Sources and distribution of terrigenous organic matter delivered by the Atchafalaya River to sediments in the northern Gulf of Mexico. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.67, n. 13, p.2359-2375, 2003.

GRASSHOFF, K., ERHARDT, M., KREMLING, K. **Methods of Seawater Analysis**. 2.ed., Verlag Chemie, Weinheim. 1983.

GREEN, G.; NICHOLS, P. D. Hydrocarbons and sterols in marine sediments and soils at Davis Station, Antarctica: a survey for human-derived contaminants. **Antarctic Science**, v.7, n. 2, pp. 137-144, 1995.

GRIMALT, J.O. et al. Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. **Environmental Science and Technology**, v.24, p.357-363, 1990.

GRIMALT, J.O., ALBAIGES, J. Characterization of the depositional environments of the Ebro Delta (Western Mediterranean) by the study of sedimentary lipid markers. **Marine Geology**, v.95, p.207-224, 1990.

GUERRA, L.V. **Processos microbiológicos e composição da matéria orgânica relacionados à eutrofização de uma lagoa costeira hipersalina, L. Araruama, RJ**. Niterói, 2008. 108f. (Dissertação de Mestrado) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2008.

HAMACHER, C. **Determinação de hidrocarbonetos em amostras de água e sedimento da Baía de Guanabara**. Rio de Janeiro, 1996. 103f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.

HANSEL, D.; WATERHOUSE, T. Controls on the distributions of organic carbon and nitrogen in the eastern Pacific Ocean. **Deep-Sea Research**, v. 44, n.5, p.843-857. 1997.

HEDGES, J.I. Organic matter in bolivian tributaries of the Amazon River: a comparison to the lower mainstream. **Limnology and Oceanography**, v.45, 1449-1466. 2000.

HEDGES, J. L.; KEIL, R.G., BENNER, R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? **Organic Geochemistry**, v.27, p.195–212, 1997.

HEDGES, J. I., KEIL, R.G. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. **Marine Chemistry**, v. 49, p. 81-115. 1995.

HEDGES, J. L.; PRAHL, F.G. Early diagenesis: Consequenses for applications fo molecular biomarkers. In: ENGEL, M. MACKRO, S.A. (Eds.). **Organic Geochemistry: principles and applications**. New York: Plenum Press, p.237-253, 1993.

HEDGES, J.L. Global biogeochemical cycles: progress and problems. **Marine Chemistry**, v.39, p.67-93, 1992.

HEDGES, J.L.; CLARK, W.A.; COWIE, G.L. Organic Matter sources to the column and surficial sediments of a marine bay. **Limnology and Oceanography**, v.33, p.1116-1136, 1988.

HEDGES, J. I.; ERTEL, J.R. Characterization of lignin by capillary gas chromatography of cupric oxide oxidation products. **Analytical Chemistry**, v.54, p.174-178, 1982.

HEDGES, J. I.; MANN, D.C. The caracterization of plant tissues by their lignin oxidation products. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.3, p.1803–1807, 1979.

HEDGES, J.I; PARKER, P.L. Land derived organic matter in surface sediments from Gulf of Mexico. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.40, p.1019–1029, 1976.

HOWARTH, R.W.; et al. Inputs of sediment and carbon to an estuarine ecosystem: influence of land use. **Ecological Application**, v. 1, p.27-39, 1991.

ISOBE, K. O. et al. Effect of environmental factors on the relationship between concentrations of coprostanol and fecal indicator bacteria in tropical (Mekong Delta) and temperate (Tokyo) freshwaters. **Applied Environmental Microbiology**, v. 70, n. 2, p. 814-821, 2004.

ITOPF-International Taker Owner Pollution Federation. **Fate e Effects**. Disponível em: <http://www.itopf.org/menu>. Acessado em 23 de maior de 2003.

JAFFÉ, R. et al., Origin and transport os sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study. **Organic Geochemistry**, v.32, p.507-526, 2001.

JAFFÉ, R. et al. The biogeochemistry of lipids in rivers from the Orinoco basin. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.59, p.4507-4522, 1995.

JEFFREY, S.W. Application of pigment methods to oceanography. In: JEFFREY, S. W.; MANTOURA, R. F. C. et al (Ed.). **Phytoplankton pigments in oceanography: guidelines to modern methods**. Paris: SCOR - UNESCO, p.127-166, 1997.

JENG, W.L.; WANG, J.; HAN, B.C. Coprostanol distribution in marine sediments off Southwestern Taiwan. **Environmental Pollution**, v.94, p.47-52, 1996.

JENG, W.-L., HAN, B.C.. Coprostanol in a sediment core from the anoxic Tan-Shui estuary, Taiwan. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.42, p.727-735, 1996.

KENNISH, M. J. **Ecology of estuaries: anthropogenic effects**. Boca Raton, FL: CRC Press, 1991

KILLOPS, S.D.; KILLOPS, V.J. **An Introduction to Organic Geochemistry**. Oxford: Blackwell Publishing, 2 ed., 2005.

KVALHEIM, O.M. Interpretation to latent-variable for projection methods and their use and aims in the interpretation of multicomponent spectroscopic and chromatographic data. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.4; p.11-15, 1988.

LACERDA, L.D. et al..River basin activities, impact, and management of anthropogenic trace metal and sediment fluxes to Sepetiba Bay, southeastern Brazil. In: BODUNGEN, B.; TURNER, R.K. **Science and Integrated Coastal Management**. Dahlem University Press. cap. 13, p.213-. 2001.

LANDIM, P.M.B. **Análise estatística de dados geológicos multivariados**. Lab. Geomatemática, DGA,IGCE,UNESP/Rio Claro, Texto Didático 03, 128 pp. Disponível em <<http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/textodi.html>>. Acesso em 5 de abril de 2010.

LAW, R. J.; BISCAYA, J. L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. **Marine Pollution Bulletin**, v.29, p.235-241, 1994.

LOUCHOARN, P. et al. Souces and early diagenesis of lignin and bulk organic matter in the sediments of lower St. Lawrence estuary and Saguenay fjord. **Marine Geochemistry**, v.58, p.3-26, 1997.

LOURENÇO, R.A. **Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos – Hidrocarbonatos Alifáticos e Aromáticos, Esteróis e Alquenonas**. São Paulo, 2003. 101f. (Dissertação de Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

LUDWIG; REYNOLDS. **Statistical Ecology: A primer on methods and computing**. Wiley Interscience Publication, New York. 1988.

MARTINELLI, L.A. et al. **Desvendando questões ambientais em isótopos estáveis**. São Paulo: Oficina de Textos, 2009.

MASUREK, M.A.; SIMONEIT, B.R.T. Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas. In: KEITH, L.H. (Ed.).

**Identification and Analysis of Organic Pollutants in Air.** Boston: Ann. Arbor Science, 1984. p. 353-370.

MEDEIROS, P.M.; BÍCEGO, M.C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. São Sebastião, SP-Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v.49. p.892-899, 2004.

MEDEIROS, P. M. **Avaliação da origem de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos de Santos e São Sebastião, utilizando-se hidrocarbonetos marcadores geoquímicos.** São Paulo, 2000. 102f. (Dissertação de Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

MELGES-FIGUEIREDO, L. H. **Investigação das contribuições orgânicas antrópicas e naturais em sedimentos costeiros utilizando-se hidrocarbonetos marcadores.** Rio de Janeiro, 1999. 194f. (Tese de Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

MEYERS, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. **Organic geochemistry**, v.34, p.261-289, 2003.

MEYERS, P.A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic process. **Organic Geochemistry**, v.27, p.213-250, 1997.

MEYERS, P.A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, v.144, p.289-302, 1994.

MOLISANI, M.M. et al. Water discharge and sediment load to Sepetiba Bay from an anthropogenically-altered drainage basin, SE Brazil. **Journal of Hydrology**, v. 331, p.425-433. 2006.

MUNSON, S.A.; CAREY, A.E. Organic Matter and transport in an agriculturally dominated temperate watershed. **Applied Geochemistry**, v.19, p.1111-1121, 2004.

NAZÁRIO, M.G. **Origem e destino da matéria orgânica do Sistema Lagunar Mundaú-Manguaba – Al, Brasil:** sinais de cana de açúcar. Niterói, 2008. (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2008.

NISHIGIMA, F. N.; WEBER, R. R.; BICEGO, M. C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v.42, p.1064-1072. 2001.

NISHIMURA, M.; KOYAMA, T. The occurrence of stanols in various living organisms and the behavior of sterols in contemporary sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.41, p.379-385, 1977.

NISHIMURA, M.  $5\beta$ -isomers of stanols and stanones as potential markers of sedimentary organic quality and depositional paleoenvironments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.46, p. 423-432. 1982.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Oil in the sea, inputs, fates and effects**. Washington D. C: National Academy Press, 1985. 602p.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Oil in the sea III: Inputs, fates and effects**. Washington D.C: National Academy Press, 2003. 257p. Disponível em: <<http://www.nap.edu/about/availpdf.phtml>> Acesso em 13 de junho de 2005.

ODDEN, W.; KVALHEIM, O.M. Application of multivariate modelling to detect hydrocarbon components for optimal discrimination between two source rock types. **Applied Geochemistry**, v.15, p.611-627, 2000.

PETERS, K. E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. **The biomarker guide: Biomarkers and isotopes in the environment and human history**. Cambridge: University Press, 2005.

PRADO, P. I.; et al., **Ordenação Multivariada na Ecologia e seu Uso em Ciências Ambientais."** **Ambiente e Sociedade**, Campinas, SP: p. 69-83, 2002.

PRAHL, F.G.; et al. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v.58, p.3035-3048, 1994.

PRAHL et al., 1995.

PRATT, C.; LEEMING, R. Degradation and responses of coprostanol and selected sterol biomarkers in sediments to a simulated major sewage pollution event: A microcosm experiment under sub-tropical estuarine conditions. **Organic Geochemistry**, v.39, p.353-369, 2008.

RAST, W.; HOLLAND, M.; RYDING, S. **Eutrophication management framework for the policymaker**. MAB digest., UNESCO, Paris,83p.

RAYMOND, P.A.; BAUER, J.E. DOC cycling in a temperate estuary: a mass balance approach using natural  $^{14}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$  isotopes. **Limnology and Oceanography**, v.46, p.655-667, 2001.

READMAN, J.W. et al. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v.44., p.48-62, 2002.

READMAN, J.W. et al. The use of pollutant and biogenic markers as source discriminants of organic inputs to estuarine sediments. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v.27, p.29-54, 1986.

REDFIELD, A.C.; KETCHUM, B.H.; RICHARDS, F.A. The influence of organisms on the composition of seawater, In: M.N. HILL. **The sea**. NY: Interscience. 1963. v. 2, p. 26-77.

REZENDE, C.E. et al., Lignin phenols used to infer organic matter sources to Sepetiba Bay e RJ, Brasil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 87, p.479-486, 2010.

SALIOT, A. **Marine Organic Geochemistry**. *Oceanis*, v.20, n.1-2, 197 p., 1994.

SANTOS, E.A. **Aplicação de marcadores geoquímicos para a avaliação dos impactos das barragens nos sedimentos do estuário do Rio São Francisco (AL/SE)**. Niterói, 2007. 151f. Tese (Tese de Doutorado), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2007.

SEMADS. **Bacias Hidrográficas e Recursos Hídricos da Macrorregião Ambiental 2 – Bacia da Baía de Sepetiba**. Rio de Janeiro. Projeto PLANAGUA SEMADS/GTZ. Cooperação Técnica Brasil-Alemanha. 79 f., 2001.

SHAH, V. G.; et al. Evaluating potential applications of faecal sterols in distinguishing sources of faecal contamination from mixed faecal samples. **Water Research**, v.41, p.36-91, 2007.

SIGNORINI, S.R. A study of the circulation in Bay of Ilha Grande and Bay of Sepetiba. Part I – A survey of the circulation based on experimental field data. **Boletim I.O.**, v.29, n.1, p.41-55, 1980.

SILVA, C.A.R. **Análises Físico-químicas de sistemas marginais marinhos**. Ed. Interciência. 2004.

SILVA, C. E. M. **Estudo sobre a distribuição de hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos da Baía de Sepetiba**. Rio de Janeiro, 2002. 56f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Oceanografia), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

STRICKLAND, J. D. H.; PARSON, T. R. **A Practical Handbook of Seawater Analysis**. 1st ed., J. Fish. Res. Bd. Can., bull. nº 135, 1968.

SUMMONS, R. E. Biogeochemical cycles: a review of fundamental aspects of organic matter formation, preservation and composition. In: ENGEL, M. H.; MACKO, S. A. (Eds.) **Organic Geochemistry**. New York: Plenum Press, v. 11, p. 3-21. 1993.

TANIGUCHI, S. **Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e organoclorados em diferentes compartimentos do ambiente marinho do estado do Rio de Janeiro**. São Paulo, 2001. 160f. (Tese de Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

TESI, T. et al. Source, transport and fate of terrestrial organic carbon on the western Mediterranean Sea, Gulf of Lions, France. **Marine Chemistry**, v.105, p.101–117, 2007.

TESI, T. et al. Organic matter origin and distribution in suspended particulate materials and surficial sediments from the western Adriatic Sea (Italy). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.73, p. 431-446, 2007,

THOMAZELLI, F.T. **Hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos totais em sedimentos da Baía de Sepetiba/RJ**. Niterói, 2005. 132f. (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.

THYSSENKRUPP CSA SIDERÚRGICA DO ATLÂNTICO. Disponível em <<http://www.thyssenkrupp-csa.com.br>> Acesso em 09 de março de 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE. **Projeto: Avaliação Ambiental da Bacia do Rio Jacuacanga – Angra dos Reis (RJ). Caracterização da área Geográfica e Relatório Integrado da 1ª Campanha.** UFF/PUC/Aplysia Tecnologia para o Meio Ambiente. Nov, 2009.

UNEP/IOC/IAEA. **Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments.** Methods for Marine Pollution Studies n.20. 1992. 75p.

VENKATESAN, M.I.; KAPLAN, I.R. Sedimentary coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica Basin, Southern California. **Environmental Science Technology**, v.24, p.208-214, 1990.

VENKATESAN, M. I.; SANTIAGO, C. A. Sterols in the ocean sediments: novel tracers to examine habitats of cetaceans, pinnipeds, penguins and humans. **Marine Biology**, v.102, pp. 431-437, 1989.

VER, L. M. B.; MACKENZIE, F. T.; LERMAN, A. Carbon cycle in the coastal zone: effects of global perturbations and change in the past three centuries. **Chemical geology**, v.159, pp. 283-304, 1999.

VOLKMAN, J. K. et al. Sources of organic matter in sediments from the Ord River in tropical northern Australia. **Organic Geochemistry**, v.38, p.1039-1060, 2007.

VOLKMAN, J.K.; REVILL, A.T.; MURRAY, A.P. Applications of biomarkers for identifying sources of natural and pollutant hydrocarbons en aquatic environments. In: EGANHOUSE, R.P. (Ed.). **Molecular Markers in Environmental Geochemistry.** Washington, DC: American Chemical Society, cap. 8, p.110-132. 1997.

VOLKMAN, J. K.; et al. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments **Organic Geochemistry**, v.29, p.1163-1179, 1998.

VOLKMAN, J. K. et al. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Science of the Total Environmental**, v.112, p.203-219, 1992.

VOLKMAN, J.K; FARRINGTON, J.W.; GAGOSIAN, R.B. Marine and terrigenous lipids in coastal sediments from the Peru upwelling region at 15°S: Sterols and triterpene alcohols. **Organic Geochemistry**, v.11, p.463-477. 1987.

VOLKMAN, J. K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Organic Geochemistry**, v.9, n.2, p.83-99, 1986.

WANG, F.K.; DU, T.C.T. Using principal component analysis in process performance for multivariate data. Omega. **The International Journal of Management Science**, v.28, p.185-194, 2000.

WAKEHAM, S.G.; et al. Compositions and transport of lipid biomarkers through the water column and superficial sediments of the equatorial Pacific Ocean. **Deep-Sea Research**, v.44, p.2131-2162. 1997.

WAKEHAM, S.G. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. **Marine Chemistry** v.53, p.187-205, 1996.

WAKEHAM, S.G. Lipid biomarkers for heterotrophic alteration of suspended particulate organic matter in oxygenated anoxic water columns of the ocean. **Deep-Sea Research**, v.42, p.1749-1771, 1995.

WAKEHAM, S. G.; CANUEL, E. A. Organic geochemistry of particulate matter in the eastern tropical north pacific ocean. Implications for particle dynamics. **Journal of Marine Research**, v.46, n.1, p.183-213, 1988.

WAKEHAM, S. G. Steroid geochemistry in the oxygen minimum zone of the eastern tropical North Pacific Ocean. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.51, p.3051-3069, 1987.

WATERSON, E. J.; CANUEL, E. A. Sources of sedimentary organic matter in the Mississippi River and adjacent Gulf of Mexico as revealed by lipid biomarker and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$  analyses. **Organic Geochemistry**, v.39, p.422-439, 2008.

WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal component analysis. In: KVALHEIM, O.M. (ed.) **Proceedings of the Multivariate Statistical Workshop for Geologists and Geochemists**, v. 2, Chemolab, p. 37-52, 1987.

YOUNGBLOOD, W.W.; et al. Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine algae. **Marine Biology**, v.8, p.190-201, 1971.

ZANARDI, E. et al. Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediments in Sao Sebastian, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 8, n.4, p.261-267, 1999.

ZIMMERMAN, A. R.; CANUEL, E. A. Historical progression of eutrophication in the mesohaline Chesapeake Bay: a sediment geochemical record. **Limnology and Oceanography**, v.47, p.1084-1093, 2002.

ZIMMERMAN, A. R.; CANUEL, E. A. A geochemical record of eutrophication and anoxia in Chesapeake Bay sediments: anthropogenic influence on organic matter composition. **Marine Chemistry**, v.69, p.17-137, 2000.

ZOCATELLI, R.O. **Composição da matéria orgânica em função de eventos paleoclimáticos na Lagoa do Caçó, Maranhão, Brasil**. Niterói, 2005. 106f. (Dissertação Mestrado) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.

## **APÊNDICE**

Apêndice 1 – Parâmetros físico-químicos da água na Baía de Sepetiba.

Estação	Dist.foz*	T (°C)	Sal.	pH	OD (%)	OD (mg.L-1)	Cond (uS)	SiO4 (µM)	PO4 (µM)	NO2 (µM)	NO3 (µM)	NH4 (µM)	COD (mgC/L)
GU	-26,4	21,2	0,1	6,8	96	8,5	99	85,0	1,0	0,7	25,9	3,9	3,36
GA	-12,0	21,9	0,1	6,1	29	2,5	232	96,5	4,6	1,7	27,7	15,7	2,34
CG	-9,9	22,2	0,2	6,4	14	1,2	268	96,2	1,7	1,4	21,7	15,8	5,09
CSF	-6,0	21,7	0,1	6,6	99	8,6	96	75,4	1,1	0,6	26,3	4,3	2,32
GS1	-0,8	24,4	0,1	6,7	88	7,3	102	144,5	0,7	0,4	37,8	4,5	5,10
GS2	1,1	24,5	0,1	6,6	85	7,1	163	148,3	0,8	0,5	38,4	5,7	7,41
GS3	1,8	24,5	1,6	6,9	85	7,0	3007	253,6	0,4	0,3	31,3	4,2	5,31
GS4	1,4	24,7	5,2	7,3	84	6,7	9130	216,1	0,4	0,3	27,8	3,9	9,87
GS5	1,5	24,6	10,3	8,0	84	6,6	17510	179,2	0,4	0,2	28,7	3,7	6,03
GS6	2,0	24,5	20,1	8,9	93	6,9	32190	107,0	0,3	0,1	13,8	2,9	6,78
GS7	2,4	24,7	23,7	8,5	100	7,3	37400	49,0	0,3	0,1	8,2	3,3	8,29
GS9	2,5	24,3	29,1	8,5	112	8,0	45010	14,4	0,3	0,0	1,4	2,2	8,45
BS2	3,8	24,1	26,0	8,3	102	7,4	40650	42,8	0,3	0,1	8,2	2,7	7,49
BS4	2,7	24,4	30,0	8,4	115	8,0	46160	3,1	0,4	0,0	0,0	2,2	8,08
BS7	4,8	25,2	30,0	8,6	130	9,0	46310	1,9	0,4	0,0	0,0	1,6	8,83
BS9	4,2	24,6	23,9	8,5	112	8,2	37720	41,5	0,1	0,0	2,8	5,4	6,85
BS10	5,0	24,7	22,9	8,5	115	8,4	36240	52,0	0,3	0,1	7,8	2,5	7,94
BS12	6,9	24,9	26,1	8,7	127	9,8	40730	12,0	0,3	0,1	0,5	1,6	8,33
<b>X</b>		24,0	13,9	7,7	93	7,1	21834	89,9	0,8	0,4	17,1	4,8	6,55
<b>s</b>		1,2	12,7	1,0	30	2,1	19706	73,7	1,0	0,5	13,7	4,2	2,22
<b>Mín</b>		21,2	0,1	6,1	14	1,2	96	1,9	0,1	0,0	0,0	1,6	2,32
<b>Máx</b>		25,2	30,0	8,9	130	9,8	46310	253,6	4,6	1,7	38,4	15,8	9,87

X – média

S – desvio padrão

\* Km

Mín - mínimo

Máx – máximo

Apêndice 2 – Concentração de clorofila (a, b, c e feoftina), material particulado em suspensão (MPS), teores de COT, NT e  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  na fração particulada da Baía de Sepetiba.

Estação	Dist.foz*	Clorofila (mg/m <sup>3</sup> )				MPS (mg.L-1)	<sup>15</sup> N (‰)	N (%)	MPS		
		a	b	c	Feof.				<sup>13</sup> C (‰)	C (%)	C/N
GU	-26,4	0,72	0,18	0,26	0,42	3,7					
GA	-12,0	2,63	0,51	0,74	1,76	36,0	6,7	0,24	-25,7	2,16	9,2
CGU	-9,9	2,83	1,64	2,79	3,12	28,0	0,3	0,62	-21,81	3,80	6,2
CSF	-6,0	0,71	0,28	0,49	0,14	4,4	6,1	0,24	-23,7	1,81	7,4
GS1	-0,8	0,26	0,00	0,00	3,75	33,4	10,3	0,02	-23,30	0,25	10,3
GS2	1,1	0,24	0,00	0,00	3,53	37,3	7,8	0,07	-23,3	0,66	10,0
GS3	1,8	0,81	0,80	0,84	0,00	35,4	9,0	0,07	-23,0	0,71	9,9
GS4	1,4	0,50	0,00	0,00	0,00	32,4	6,4	0,07	-22,5	0,71	10,6
GS5	1,5	1,55	0,14	0,80	0,00	46,9					
GS6	2,0	3,26	0,00	0,68	1,55	59,2	7,4	0,05	-19,5	0,44	8,5
GS7	2,4	7,65	1,54	3,42	11,27	64,0					
GS9	2,5	10,46	1,09	4,98	2,24	72,9	7,2	0,07	-18,0	0,62	9,4
BS2	3,8	3,18	0,28	2,37	1,79	58,0	6,7	0,05	-17,1	0,40	8,2
BS4	2,7	20,83	2,37	12,83	0,32	81,5	9,1	0,09	-17,7	0,77	8,7
BS7	4,8	20,12	2,77	10,72	35,96	78,2	11,0	0,06	-15,8	0,47	8,3
BS9	4,2	5,11	0,65	4,97	0,12	60,8	6,9	0,05	-17,0	0,42	8,5
BS10	5,0	12,07	1,14	5,61	3,84	59,0					
BS12	6,9	6,89	0,70	2,99	4,36	51,5	10,1	0,05	-16,7	0,44	9,5
X		5,55	0,78	3,03	4,12	46,8	7,5	0,1	-20,4	1,0	8,9
s		6,47	0,83	3,69	8,40	22,4	2,6	0,2	3,3	1,0	1,2
Mín		0,24	0,00	0,00	0,00	3,7	0,3	0,0	-25,7	0,3	6,2
Máx		20,83	2,77	12,83	35,96	81,5	11,0	0,6	-15,8	3,8	10,6

X – média

S – desvio padrão

\* Km

Mín – mínimo

Máx – máximo

Apêndice 3 - Granulometria dos sedimentos nas estações de coleta (%), percentagem total de sedimentos grosseiros e finos e classificação de Shepard.

<b>Estação</b>	<b>Dist. Foz</b>	<b>Casc.</b>	<b>Areia</b>	<b>Silte</b>	<b>Argila</b>	<b>T. Gros.</b>	<b>T. Fin.</b>	<b>Clas. Shep.</b>
GU	-26,4	3	77	14	6	80	20	Areia
GA	-12,0	0	82	6	12	82	18	Areia
CGU	-9,9	5	90	4	0	96	4	Areia
CSF	-6,0	0	61	25	14	61	39	Areia com lama
GS1	-0,8	0	61	21	18	61	39	Areia com lama
GS2	1,1	0	97	3	0	97	3	Areia
GS5	1,5	0	28	43	29	28	72	Lama com areia
GS8	2,6	0	0	29	71	0	100	Lama
GS9	2,5	0	0	20	80	0	100	Lama
BS1	4,4	0	34	21	45	34	66	Lama com areia
BS2	3,8	*	*	*	*	0	100	Lama
BS3	2,6	0	97	2	0	98	2	Areia
BS4	2,7	0	1	48	51	1	99	Lama
BS5	3,7	0	6	52	42	6	94	Lama
BS6	5,8	0	1	57	41	1	99	Lama
BS7	4,8	0	18	36	46	18	82	Lama
BS8	3,7	0	31	19	50	31	69	Lama com areia
BS9	4,2	0	80	6	13	80	20	Areia
BS10	5,0	0	7	25	68	7	93	Lama
BS11	6,6	0	26	31	43	26	74	Lama com areia
BS12	6,9	0	56	19	24	57	43	Areia com lama
<b>X</b>		0,5	42,7	24,2	32,6	43,2	56,8	
<b>s</b>		1,3	35,6	16,4	24,7	36,2	36,2	
<b>Mín</b>		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
<b>Máx</b>		5,5	97,2	57,4	80,3	97,5	99,9	

Casc. – cascalho; T.Gros. – total de sedimentos grosseiros (somatório de cascalho e areia); T.Fin. – total de sedimentos finos (somatório de silte e argila); \* houve floculação da amostra durante a análise - sedimento extremamente fino; Class.Shep. – classificação por Sheppard.

X – média

Mín - mínimo

S – desvio padrão

Máx – máximo

\* Km

Apêndice 4 – Teores de COT, NT e  $\delta^{15}\text{N}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  dos sedimentos da Baía de Sepetiba.

<b>Estação</b>	<b>Dist. foz (km)</b>	<b>N (%)</b>	<b>C (%)</b>	<b>C/N</b>	<b><math>^{13}\text{C}</math> (‰)</b>	<b><math>^{15}\text{N}</math> (‰)</b>
GU	-26,4	0,03	0,4	11,8	-24,0	6,9
GA	-12,0	0,03	0,4	12,9	-25,9	4,6
CGU	-9,9	0,05	1,1	21,5	-23,5	5,4
CSF	-6,0	0,04	0,5	11,5	-24,7	6,3
GS1	-0,8					
GS2	1,1	0,10	1,3	12,4	-22,5	5,5
GS5	1,5	0,13	1,7	13,3	-23,0	6,5
GS8	2,6	0,06	0,8	12,8	-23,5	7,0
GS9	2,5	0,05	0,6	10,8	-23,4	7,0
BS1	4,4	0,15	1,7	11,3	-21,8	8,4
BS2	3,8	0,06	0,5	8,5	-24,3	7,4
BS3	2,6					
BS4	2,7	0,23	2,2	9,5	-21,3	7,1
BS5	3,7	0,24	2,4	10,1	-22,3	6,7
BS6	5,8	0,33	3,2	9,5	-21,5	7,8
BS7	4,8	0,23	2,3	10,0	-22,3	7,7
BS8	3,7	0,16	1,5	9,0	-20,5	7,7
BS9	4,2	0,05	0,4	9,1	-22,2	7,6
BS10	5,0	0,25	2,3	9,4	-20,7	8,1
BS11	6,6	0,18	1,8	9,6	-20,9	7,6
BS12	6,9	0,14	1,4	10,1	-22,6	7,7
<b>X</b>		0,13	1,4	11,2	-22,7	7,0
<b>s</b>		0,09	0,8	2,9	1,4	1,0
<b>Mín</b>		0,03	0,4	8,5	-25,9	4,6
<b>Máx</b>		0,33	3,2	21,5	-20,5	8,4

X – média

S – desvio padrão

\* Km

Mín - mínimo

Máx – máximo

Apêndice 5 – Concentração dos esteróis individuais ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), concentração total por massa de amostra ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), concentração total por COT ( $\mu\text{g.g}^{-1}$  CO), razão entre coprostanol e colestanol ( $5\beta/5\beta+5\alpha$ ) e razão entre coprostanol e colesterol (Cop/Col) na Baía de Sepetiba.

Estação	Dist.Foz	Coprostanol	Colesterol	Colestanol	Colestanona	Campesterol	Estigmasterol	b-Sitosterol	Total	Total/CO	$5\beta/5\beta+5\alpha$	Cop/Col
GU	-26,4	3,8	0,7	0,8	0,1	0,0	1,1	0,4	6,8	1773	0,8	5,5
GA	-12,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	38	1,0	
CGU	-9,9	4,0	0,3	1,0	1,8	0,0	0,3	0,6	8,0	725	0,8	13,9
CSF	-6,0	0,2	0,1	1,3	0,5	0,2	0,5	0,8	3,7	795	0,2	2,1
GS1	-0,8	1,7	0,5	1,6	2,1	0,6	1,7	1,8	10,1	788	0,5	3,6
GS2	1,1	0,1	0,0	0,9	0,1	0,0	0,1	0,2	1,5		0,1	70,1
GS5	1,5	0,7	0,2	1,1	1,1	0,5	1,0	1,8	6,5	375	0,4	2,9
GS8	2,6	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	1,3	5,9	7,5	958	0,0	
GS9	2,5	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,1	0,5	91	0,0	
BS1	4,4	0,2	0,7	2,5	2,2	1,5	1,1	3,8	12,0	693	0,1	0,3
BS2	3,8	0,0	0,2	1,0	1,1	0,6	4,7	18,4	25,9	5452	0,0	0,0
BS3	2,6	0,0	0,1	0,4	0,0	0,0	0,0	0,2	0,7		0,0	0,0
BS4	2,7	3,5	2,5	7,4	12,1	5,0	5,0	10,2	45,7	2108	0,3	1,4
BS5	3,7	1,8	1,2	4,4	6,2	2,5	2,8	5,7	24,6	1007	0,3	1,5
BS6	5,8	2,2	3,5	9,8	15,6	5,9	7,8	13,1	57,9	1829	0,2	0,6
BS7	4,8	0,2	0,6	1,4	2,4	1,1	1,1	2,2	9,2	403	0,1	0,3
BS8	3,7	0,5	0,9	3,0	3,8	1,9	2,1	4,0	16,1	1106	0,1	0,6
BS9	4,2	0,2	0,4	1,5	1,3	0,6	0,6	2,0	6,6	1533	0,1	0,5
BS10	5,0	1,1	3,6	8,2	10,7	5,9	5,1	12,7	47,3	2020	0,1	0,3
BS11	6,6	0,5	1,8	3,9	5,2	2,9	2,7	6,5	23,5	1336	0,1	0,3
BS12	6,9	0,1	0,4	1,5	1,8	0,8	0,9	2,2	7,8	539	0,1	0,2
<b>X</b>		1,0	0,8	2,5	3,2	1,4	1,9	4,4	15,3	1241	0,3	5,8
<b>s</b>		1,3	1,1	2,8	4,4	1,9	2,1	5,1	16,6	1194	0,3	16,4
<b>Mín</b>		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	38	0,0	0,0
<b>Máx</b>		4,0	3,6	9,8	15,6	5,9	7,8	18,4	57,9	5452	1,0	70,1

X – média

S – desvio padrão

\* Km

Mín - mínimo

Máx – máximo

Apêndice 6 – Concentração do total de n-alcenos (Talc), total de resolvidos (Res), mistura complexa não resolvida (UCM), hidrocarbonetos alifáticos totais por grama de sedimento ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e por carbono orgânico ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  COT) na Baía de Sepetiba.

Estação	Dist. foz (km)	Talc ( $\mu\text{g/g}$ )	Res. ( $\mu\text{g/g}$ )	UCM ( $\mu\text{g/g}$ )	HAT ( $\mu\text{g/g}$ )	Talc ( $\mu\text{g/g COT}$ )	Res. ( $\mu\text{g/g COT}$ )	UCM ( $\mu\text{g/g COT}$ )	HAT ( $\mu\text{g/g COT}$ )
GU	-26,4	2,66	18,5	123,1	141,6	688	4791	31879	36671
GA	-12,0	0,12	11,4	4,7	16,0	31	2845	1175	4020
CGU	-9,9	1,24	7,4	58,0	65,4	112	665	5237	5902
CSF	-6,0	53,46	123,0	364,9	487,9	11621	26747	79321	106068
GS1	-0,8	2,54	8,6	50,4	58,9	198	670	3928	4598
GS2	1,1	26,39	53,1	129,1	182,2				
GS5	1,5	3,09	17,3	125,1	142,4	177	993	7179	8172
GS8	2,6	1,66	11,0	70,1	81,1	213	1413	8971	10384
GS9	2,5	2,71	8,1	19,1	27,3	472	1420	3334	4754
BS1	4,4	1,84	15,2	14,4	29,5	106	879	833	1711
BS2	3,8	41,12	177,3	235,2	412,5	8659	37326	49523	86850
BS3	2,6	0,57	5,2	29,8	35,1				
BS4	2,7	16,13	37,1	156,9	194,0	744	1711	7238	8949
BS5	3,7	6,34	14,0	62,8	76,9	259	575	2570	3144
BS6	5,8	6,16	18,1	66,3	84,4	195	571	2094	2665
BS7	4,8	1,29	9,7	58,1	67,7	57	425	2551	2976
BS8	3,7	9,17	25,0	63,4	88,4	628	1712	4344	6057
BS9	4,2	0,35	3,0	17,7	20,6	82	691	4121	4812
BS10	5,0	1,99	16,2	70,9	87,2	85	694	3032	3725
BS11	6,6	1,00	7,7	52,7	60,3	57	436	2994	3429
BS12	6,9	3,78	10,6	10,9	21,5	261	731	756	1487
<b>X</b>		8,74	28,45	84,93	113,38	1297	4489	11636	16125
<b>s</b>		14,36	42,89	85,25	123,37	3163	9921	20413	29499
<b>Mín</b>		0,12	2,96	4,69	16,05	31	425	756	1487
<b>Máx</b>		53,46	177,26	364,88	487,91	11621	37326	79321	106068

X – média

S – desvio padrão

\* Km

Mín - mínimo

Máx – máximo

Apêndice 7 - Concentração individuais dos principais grupos de fenóis de lignina, concentração total dos fenóis de lignina ( $\text{mg} \cdot 100 \text{ mg}^{-1} \text{ CO}$ ), razão cinamil e vanilil (C/V), razão siringil e vanilil (S/V) e razão compostos ácidos e aldeídicos de vanilil (Ac/Ad)v).

<b>Estação</b>	<b>Dist. Foz*</b>	<b>V</b>	<b>S</b>	<b>C</b>	<b>P</b>	<b>Total</b>	<b>C/V</b>	<b>S/V</b>	<b>[Ad/Al]v</b>
GU	-26,4	0,06	0,10	0,03	0,03	0,19	0,5	1,7	0,6
GA	-12,0	0,069	0,130	0,011	0,033	0,21	0,2	1,9	0,0
CGU	-9,9	0,017	0,024	0,010	0,012	0,05	0,6	1,4	1,0
CSF	-6,0	0,167	0,124	0,039	0,060	0,33	0,2	0,7	0,3
GS1	-0,8	0,302	0,318	0,100	0,089	0,72	0,3	1,1	0,3
GS2	1,1	0,113	0,069	0,018	0,029	0,20	0,2	0,6	0,4
GS5	1,5	0,302	0,284	0,060	0,080	0,65	0,2	0,9	0,3
GS8	2,6	0,101	0,083	0,011	0,016	0,19	0,1	0,8	0,5
GS9	2,5	0,033	0,040	0,006	0,010	0,08	0,2	1,2	0,7
BS1	4,4	0,066	0,060	0,007	0,027	0,13	0,1	0,9	0,3
BS2	3,8	0,030	0,031	0,004	0,021	0,06	0,1	1,0	0,7
BS3	2,6	0,005	0,009	0,035	0,010	0,05	1,8	2,1	
BS4	2,7	0,106	0,110	0,019	0,054	0,23	0,2	1,0	0,5
BS5	3,7	0,089	0,110	0,019	0,054	0,20	0,2	1,0	0,5
BS6	5,8	0,033	0,061	0,007	0,018	0,10	0,2	1,8	0,4
BS7	4,8	0,032	0,051	0,012	0,019	0,10	0,4	1,6	0,7
BS8	3,7	0,021	0,023	0,004	0,014	0,05	0,2	1,1	0,5
BS9	4,2	0,035	0,042	0,011	0,017	0,09	0,3	1,2	0,2
BS10	5,0	0,055	0,064	0,010	0,029	0,13	0,2	1,2	0,5
BS11	6,6	0,023	0,024	0,002	0,010	0,05	0,1	1,0	0,3
BS12	6,9	0,027	0,027	0,008	0,012	0,06	0,3	1,0	0,5
<b>X</b>		0,081	0,084	0,020	0,031	0,18	0,3	1,2	0,5
<b>s</b>		0,086	0,082	0,024	0,024	0,19	0,4	0,4	0,2
<b>Mín</b>		0,005	0,009	0,002	0,010	0,05	0,1	0,6	0,0
<b>Máx</b>		0,302	0,318	0,100	0,089	0,72	1,8	2,1	1,0

X – média

S – desvio padrão

\* Km

Mín - mínimo

Máx – máximo

Apêndice 8 – Concentração de metais traços na Baía de Sepetiba ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ). Al e Fe (%).

Estação	Dist. Foz*	Al	Fe	Hg	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
GU	-26,4	2,6	1,8	0,51	0,78	22,6	8,3	8,8	14,4	7,1
GA	-12,0	2,7	0,4	0,36	0,10	9,0	5,0	3,9	12,0	5,7
CGU	-9,9	1,4	0,4	1,54	0,05	5,2	4,4	3,2	5,8	3,7
CSF	-6,0	3,2	2,6	0,64	1,20	34,4	12,1	13,5	19,0	11,7
GS1	-0,8	2,1	0,6	0,41	0,32	9,0	3,1	3,8	11,2	5,5
GS2	1,1	3,1	2,6	0,89	1,49	35,5	13,8	12,3	19,1	19,2
GS5	1,5	3,0	3,1	1,69	2,81	46,9	16,3	15,9	22,9	51,0
GS8	2,6	3,4	3,1	0,79	1,61	56,7	10,4	17,9	20,4	13,9
GS9	2,5	4,9	3,3	0,83	1,18	70,5	8,8	19,0	29,8	10,0
BS1	4,4	2,9	2,6	0,66	1,49	37,3	9,1	12,8	17,8	52,4
BS2	3,8	3,9	2,1	1,19	0,39	55,3	7,0	14,7	23,9	10,9
BS3	2,6	0,7	0,1	0,25	< 0,01	1,9	1,8	0,8	3,5	6,8
BS4	2,7	4,1	3,6	1,54	2,75	59,0	18,9	17,7	24,2	78,6
BS5	3,7	3,7	3,8	1,55	3,11	59,1	18,9	17,9	23,7	90,8
BS6	5,8	3,3	3,8	1,31	3,14	56,2	17,9	18,3	23,6	97,7
BS7	4,8	3,1	3,3	1,00	3,74	48,8	13,6	17,3	21,2	102,4
BS8	3,7	3,0	2,8	0,80	1,84	38,9	9,3	12,8	17,9	58,6
BS9	4,2	1,9	1,3	0,25	0,40	18,1	0,9	4,8	8,2	14,2
BS10	5,0	2,8	3,3	1,18	1,88	48,5	11,7	17,0	17,5	51,0
BS11	6,6	2,6	2,6	0,68	1,07	38,5	6,6	13,4	15,0	29,1
BS12	6,9	1,6	1,3	0,40	0,42	17,3	1,4	6,5	7,8	14,3
X		2,9	2,3	0,90	1,52	37,3	9,6	12,2	17,2	36,4
s		1,0	1,2	0,46	1,14	20,7	5,8	6,0	7,1	33,8
Mín		0,7	0,1	0,25	0,00	1,9	0,9	0,8	3,5	3,7
Máx		4,9	3,8	1,69	3,74	70,5	18,9	19,0	29,8	102,4

X – Média

Min – valor mínimo

S – Desvio padrão

Max – valor máximo

\* Km