

## 1) INTRODUÇÃO

### 1.1) *Matéria Orgânica Dissolvida*

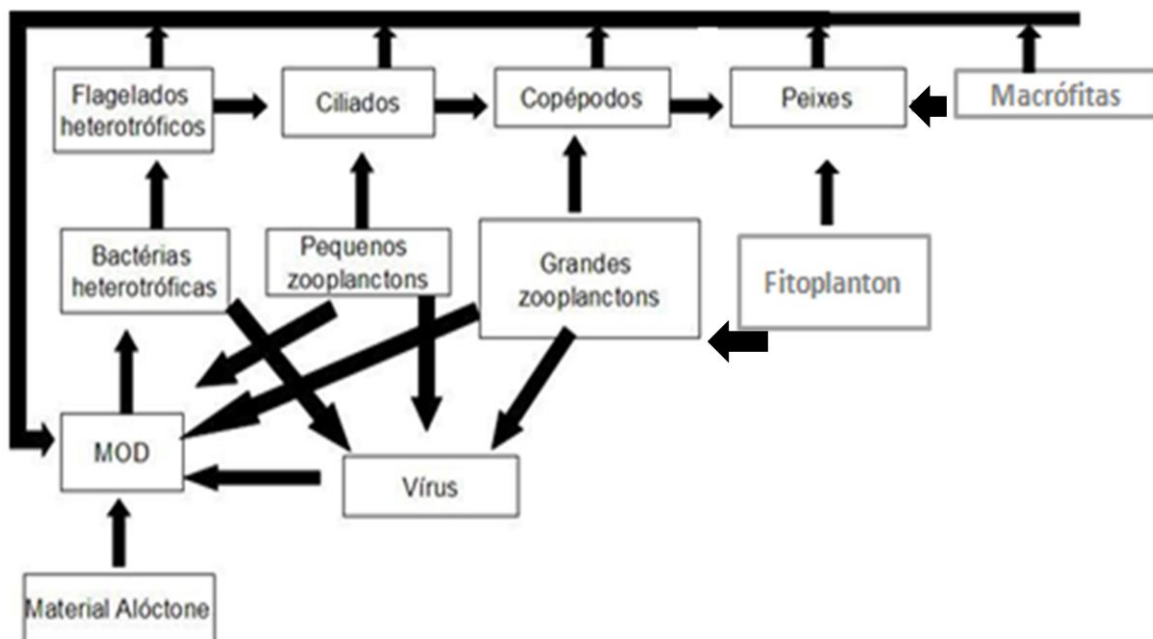
A matéria orgânica dissolvida (MOD) constitui um dos principais estoques globais de C-orgânico bioativo, ecologicamente circulante. Nos oceanos ~97% do C-orgânico se encontra na forma dissolvida. Estimado em ~700Pg C, este estoque é individualmente comparável ao estoque de C-orgânico presente nas plantas terrestres e ao estoque de C-CO<sub>2</sub> atmosférico (Benner, 2002). Estas estimativas, no entanto, resultam de um somatório de processos locais/regionais. No que se refere à MOD, a interface continente-mar de um sistema fluvial representa uma escala apropriada para se investigar processos locais referentes às transformações de *pools* orgânicos dissolvidos, considerando a integração e a conectividade do sistema terra-rio-mar.

Operacionalmente, a MOD pode ser definida como a fração orgânica <0,7 µm (Aitkenhead-Peterson, 2002). Nas águas naturais superficiais, a MOD é, tipicamente, composta por materiais húmicos (~50%), ácidos de baixo peso molecular (25%) (ex. ácido oxálico, cítrico, fórmico e acético), compostos neutros como acúcares/carboidratos (15%) e outras espécies (10%). As principais fontes naturais de MOD derivam da degradação da matéria orgânica morta proveniente de plantas terrestres, macrófitas aquáticas e fitoplâncton. A produção de esgotos domésticos e industriais representa uma fonte antrópica de MOD. Na escala de uma bacia de drenagem, o contexto das paisagens integradas às características físicas, químicas e biológicas do meio aquático deve, portanto, suportar uma variada composição de material orgânico dissolvido nas águas fluviais (Wetzel, 1975).

Num determinado sistema aquático, as contribuições de MOD podem ser de origem externa, alóctone, ou interna, autóctone. A importância relativa das contribuições alóctones e autóctones nos *pools* de MOD é muitas vezes variável, espacialmente e temporalmente. Tipicamente, a MOD de origem alóctone deriva da erosão e lixiviação de material biogênico vascular degradado (ex. produtos de degradação da lignina) (Moran *et al.*, 1991) associado aos solos. Isto é, considerando às características da paisagem natural e os usos da terra, parte da matéria orgânica do solo é arrastada e dissolvida pelas chuvas, sendo transportados aos lençóis freáticos, rios, estuários e ambientes costeiros. Esses processos somados ao lançamento de efluentes domésticos e industriais afetam a qualidade e a quantidade da MOD de origem alóctone em uma bacia de drenagem (Aitkenhead-Peterson *et al.*, 2003; Stedmon *et al.*, 2006). Por sua vez, a MOD autóctone em sua maior parte da degradação de detritos oriundos de algas, fitoplâncton, perifiton e de macrófitas aquáticas. Outra parte deriva da exsudação de compostos

orgânicos liberados por organismos vegetais nos processos de produção primária. Para se ter uma idéia da potencial importância de exsudatos vegetais à formação de *pools* orgânicos dissolvidos em águas naturais, ~50% da produção primária realizada pelo fitoplâncton é liberada dessa forma (Nagata, 2000). Processos fotoquímicos e de degradação microbiana podem também afetar a quantidade e a qualidade da MOD, com efeito sobre as suas propriedades e características físicas e químicas (Burdige *et al.*, 1992).

Vale ressaltar que a MOD participa da estrutura e do funcionamento de ecossistemas aquáticos, afetando a biodisponibilidade de elementos traços, nutrientes, contaminantes e poluentes. Como fonte de matéria e energia, a MOD circula através de redes tróficas, incluindo degradação e consumo microbiano e excretas provenientes do metabolismo heterotrófico de organismos invertebrados e vertebrados (Blough e Del Vecchio, 2002). A Figura 1 ilustra um exemplo de conectividade trófica apoiada no consumo e produção de MOD, considerando a participação de bactérias, vírus, flagelados, ciliados, copépodos, peixes, fitoplâncton e macrófitas aquáticas.



**Figura 1.** Modelo conceitual mostrando uma conectividade trófica entre a matéria orgânica dissolvida (MOD) e organismos associados a um ambiente pelágico, indicando também a contribuição de material alóctone (Modificado de Stedmon).

Como mencionado anteriormente, processos fotoquímicos podem também contribuir para as transformações sofridas pela MOD em função de clareamento, degradação e/ou oxidação de constituintes. Nesse sentido, as transformações físicas e

biológicas da MOD podem refletir importantes processos ecossistêmicos, no tempo e no espaço, e, dessa forma, auxiliar interpretações acerca da estrutura e do funcionamento de ambientes aquáticos.

### 1.1.1) Fração Cromófora da MOD

A matéria orgânica dissolvida cromófora (MODC) — também chamada de colorida, *gelbstoff*, *gilvin*, substâncias húmicas, ou substâncias amarelas —, é um dos principais componentes absorvedores de luz em águas naturais. Do mesmo modo que a fração não cromófora, a fração cromófora da matéria orgânica dissolvida é um complexo *pool* de materiais autóctones, decorrentes da produção de detritos e compostos orgânicos *in situ*, e materiais alóctones, normalmente ricos em substâncias húmicas (Blough e Del Vecchio, 2002).

As propriedades ópticas da MODC são definidas por suas características químicas relacionadas a interações com a luz (ex. absorção, dispersão de fótons). Tipicamente, a MODC é formada por polímeros policíclicos aromáticos, com peso molecular muito variável (aproximadamente entre 30 e 100.000 Da). Contem grupos fenólicos, carboxílicos e alifáticos OH. Os ácidos fúlvicos e húmicos, relativamente menos e mais aromáticos, contribuem de modo importante para a fração cromófora da MOD (Harvey et al 1983). Vale dizer que essas propriedades ópticas afetam a irradiância e a qualidade espectral do campo de luz subaquático (Markager & Vincent, 2000). Nesse sentido, se por um lado a cor das águas contribui para uma maior proteção aos organismos aquáticos ante a exposição à radiação UV, por outro lado, processos fotossintéticos podem ser inibidos devido à absorção da radiação fotossinteticamente ativa (RFA) (Mopper e Kieber, 2002).

Considerando a importância relacional da MOD na biogeoquímica e ciclo do carbono, e nos processos físicos, químicos e biológicos ocorrentes em sistemas aquáticos, assume-se que investigações sobre a distribuição de *pools* orgânicos cromóforos e não cromóforos dissolvidos em águas naturais possam contribuir para a caracterização *in situ* e *ex-situ* (via sensoriamento remoto) de províncias e habitats aquáticos (Tassan 1988; Stedmon & Markager 2001). Como exemplos, as caracterizações de sistemas aquáticos relacionadas a estudos das propriedades ópticas inerentes (POIs) da MODC incluem indicações de participação relativa de fontes orgânicas de origem terrestre e marinha (Stedmon & Markager, 2003; Del Castillo & Coble, 2000; Vodacek *et al.*, 1997), tipos (lábil ou recalcitrante) (Del Castillo *et al.*, 1999) e identificação de massas d'água (Stedmon & Markager, 2003). Monitoramento de acidente

ambiental de matéria orgânica (Pedrosa, 2007) e sensoriamento remoto de águas superficiais (Carder *et al.*, 1989; IOCGG; 2000; Keith *et al.*, 2002) também ilustram aplicações da MODC na caracterização de sistemas aquáticos.

A partir do exposto acima, este estudo assume que as transformações ópticas da MOD possam ser utilizadas como referenciais métricos aplicados ao entendimento da dinâmica de *pools* orgânicos dissolvidos nas águas naturais, no caso, na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul.

### **1.2) Por que estudar a MOD na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul?**

Os rios são sistemas lóticos dinâmicos. Na interface continente-mar, atuam como importantes conectores entre as bacias de drenagem (usos naturais e antrópicos) e a região costeira através da recepção e transferência de materiais particulados e dissolvidos. No que se refere especificamente à MOD, a carga global transportada às regiões costeiras é da ordem de 0,25 Pg C ano<sup>-1</sup>. Muitos autores reportam que grande parte do material orgânico dissolvido em águas fluviais é extensivamente degradado. Nessa situação, é provável que a MOD fosse menos reativa a processos de transformação fotoquímica e microbiana. No entanto, processos físicos e químicos associados à zona de mistura fluvio-marinha em conjunto com a dinâmica fluvial e de maré podem resultar em importantes alterações dos *pools* orgânicos via, p.ex., adsorção, coagulação, floculação e precipitação de compostos, afetando a produção e a remoção da MOD nas águas costeiras.

No RPS estudos sobre a dinâmica do COD e sobre a caracterização óptica da MODC (Krüger *et al.*, 2003; Azevedo 2006; Pedrosa 2007; Fernandes 2008; Brito 2010; Marques 2010) foram desenvolvidos, embora alguns limitados a um ponto de coleta ou a escalas geográficas mais restritas do que o efetivado neste estudo ou levando em consideração outro tipo de abordagem.

## **2) OBJETIVOS**

Um primeiro objetivo deste estudo foi realizar um levantamento exploratório acerca das características ópticas inerentes da matéria orgânica dissolvida cromófora (MODC) na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul, a fim de identificar possíveis gradientes e compartimentalizações, espacial e temporal, de *pools* orgânicos, dissolvidos nas águas doces, salobras e salgadas. Considerando as possíveis transformações ópticas da MODC na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul, um segundo objetivo deste estudo foi explicar a dinâmica local da MOD em relação a processos físicos, químicos e biológicos, quando pertinentes.

### 3) MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1) *Contexto Fluvial: O rio Paraíba do Sul*

O rio Paraíba do Sul nasce na serra da Bocaina, Estado de São Paulo, com o nome de Paraitinga a aproximadamente 1.800 m de altitude, apresentando, neste trecho, uma declividade de  $11 \text{ m.km}^{-1}$  (Ab'Saber & Bernardes, 1958). Seu percurso total é de aproximadamente 1145 km até a sua foz, em Atafona, no município de São João da Barra (RJ), (PLANÁGUA - SEMADS/GTZ, 2001).

A bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul (RPS) tem uma área de aproximadamente  $55.500 \text{ km}^2$ , localiza-se entre os paralelos de  $20^\circ 26'$  e  $23^\circ 38'$  S e os meridianos  $41^\circ 00'$  e  $46^\circ 30'$ . Esse sistema está situado em uma área bastante populosa (3,5% da população brasileira), industrializada e economicamente ativa que participa com 12% do produto interno bruto (PIB) da produção nacional. O RPS fornece água potável para quase seis milhões de pessoas dentro de 180 municípios abastecendo parte dos estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro. Com a transposição para outra bacia hidrográfica (rio Guandu), o rio Paraíba do Sul abastece a cidade do Rio de Janeiro que possui, aproximadamente, oito milhões de habitantes (Costa, 2003).

O povoamento da bacia do rio Paraíba do Sul teve início no século XVII e XVIII. Parte importante para o crescimento populacional foi o processo de criação da capitania dos Campos dos Goytacazes e a cidade de mesmo nome em meados do século XVIII. Por causa do desenvolvimento da cultura canavieira e, alguns anos depois a cultura do café, houve a intensa colonização do entorno. A produção canavieira se destacou de tal forma que se planejava a construção de um porto na embocadura do rio para o escoamento da produção de açúcar realizada nos engenhos por volta do século XIX. No século XX, com o início das atividades industriais e grandes centros urbanos como o município do Rio de Janeiro, o uso da água ampliou-se consideravelmente e passou a servir para o abastecimento, irrigação, geração de energia elétrica e corpo receptor de efluentes industriais e domésticos (Costa, 1994). Atualmente a região constitui-se em uma área ecológica, social e economicamente diferenciada e contrastante em relação a outras regiões do país podendo ser vista, por um lado, como uma região de grande desigualdade socioeconômica e, por outro lado, como a principal bacia petrolífera do Brasil com muitas oportunidades e alta tecnologia em virtude das inúmeras instituições de ensino técnico e superior e à indústria petrolífera (Totti e Pedrosa, 2006).

A bacia do rio Paraíba do Sul pode ser dividida em três macro regiões (CEIVAP, 2001)

- 1) Região do Alto Paraíba: localizada entre as nascentes dos seus principais

formadores, predominantemente montanhosa com vales apertados nos contrafortes das serras da Bocaina e do Mar;

2) Região do Médio Paraíba: entre a confluência dos rios Paratinga e Paraibuna e a região de Itaocara, trecho chamado de Vale do Paraíba, com áreas inundáveis laterais de extensão variável, colinas cristalinas de fundo, vale, encostas e picos montanhosos;

3) Região do Baixo Paraíba: estende-se de Itaocara até o mar, com áreas de baixada dominando a paisagem.

As maiores indústrias da bacia se concentram no alto Paraíba (São José dos Campos, Jacareí, etc) Médio Paraíba (entre Resende e Volta Redonda) e nas sub-bacias dos rios Paraibuna e Pomba, principalmente nos setores metalúrgicos, químico, alimentício e de papel. A densidade populacional acompanha de uma certa forma a distribuição das indústrias, destacando também a região serrana do estado do Rio de Janeiro e a de Campos dos Goytacazes no Norte Fluminense. Por outro lado a agricultura extensiva tem o seu foco no Baixo Paraíba, notadamente na baixada campista e áreas inundáveis do rio Pomba, 2 rios e Muriaé. Com o cultivo irrigado de cana-de-açúcar, arroz, feijão e milho, além da pecuária extensiva que propicia a criação de grandes áreas de pastagens (MME-DNAEE, 1995)

Ainda na região do Baixo Paraíba pode se perceber que esse ambiente é dividido em dois setores fisiograficamente distintos : 1) o estuário principal com uma área maior, formando a principal via de ligação do ambiente fluvial com o marinho, onde o aporte de água do mar é restrito a condições de descarga fluvial e de maré bem específicas e 2) o estuário secundário de menor dimensão, onde o fluxo fluvial minimizado permite o aporte mais freqüente da água do mar.

A maior parte da bacia está submetida a um clima subtropical com temperatura média anual de 23°C. O regime pluviométrico é bem caracterizado, com precipitação média anual de 1100 mm, podendo variar entre 1000 a 3000 mm por ano (Silva, 2000). O regime hidrológico é relativamente regular onde se observa no período de dezembro a fevereiro a estação chuvosa ocasionando grandes vazões 4384m<sup>3</sup>/s. No período de junho a agosto tem-se a estação seca, onde se observa vazões mínimas de 181m<sup>3</sup>/s (ANA/CEIVAP, 2006, Almeida, *et al*, 2007). O regime de maré é semidiurno com micro marés (Carneiro, 1998).

Sabe-se que a bacia do rio Paraíba do Sul está consideravelmente descaracterizada em relação às suas condições ambientais originais, não só pela devastação quase total da cobertura vegetal, mas também pela expansão urbana e industrial, e pela construção de barragens, que afetam a hidrologia da vazão do rio

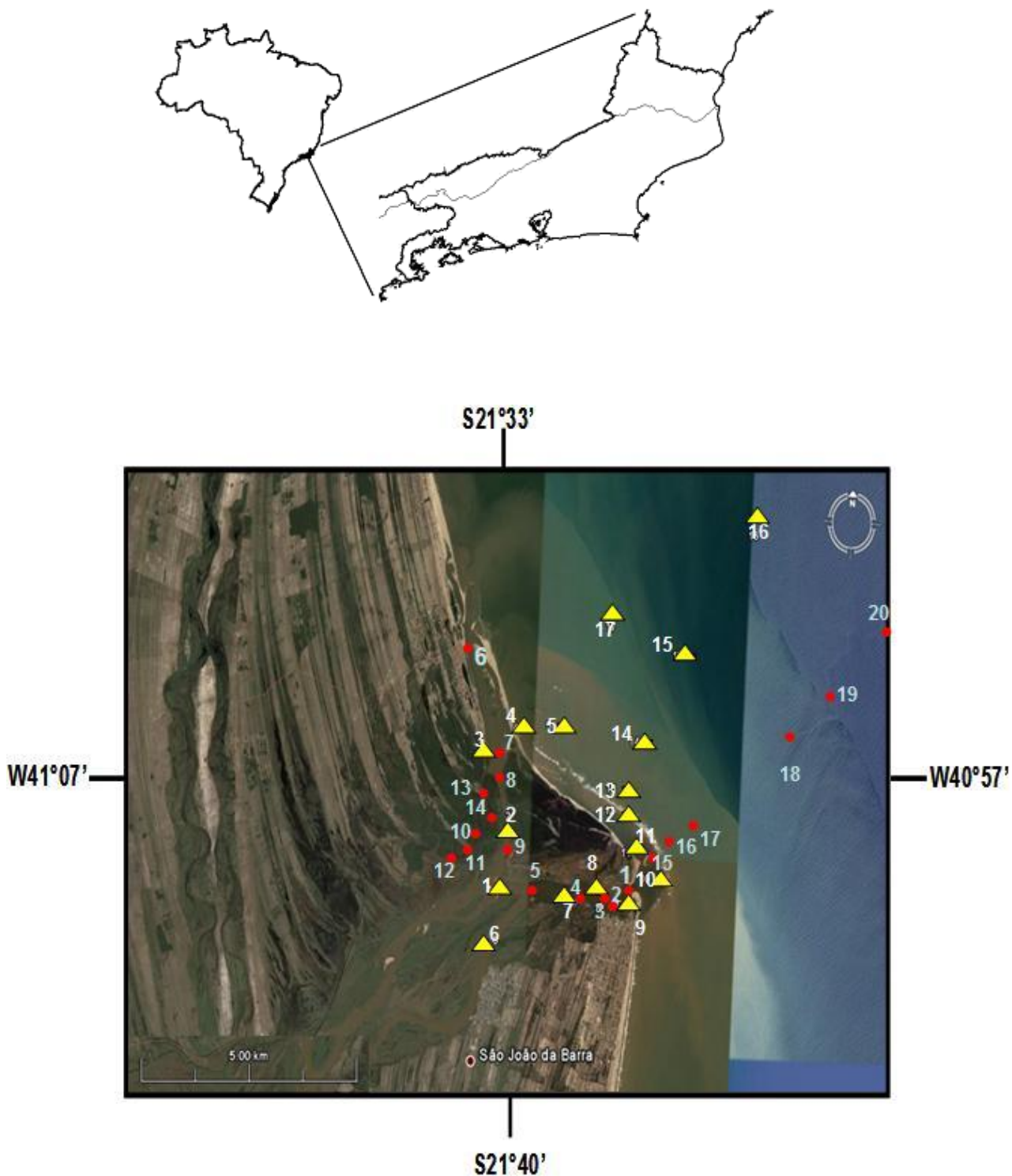
Paraíba do Sul em seu curso superior e médio (Araújo & Nunan, 2005). Em decorrência da poluição, esta bacia tem sofrido com a degradação dos seus recursos hídricos (ANA, 2004).

### **3.2) Amostragens, medidas físico-químicas e classificação das águas**

Na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul, foram coletadas amostras de água em 20 pontos, em fevereiro de 2008 (dia 28), e em 17 pontos, em maio (dias 30 e 31) do mesmo ano (Figura 2, Tabela1). A definição dos pontos e a estratégia de amostragem fizeram parte do projeto Instituto do Milênio Estuários (fomento CNPq).

O posicionamento geográfico dos pontos foi marcado usando um equipamento GPS (*GPSmap 60 CSx, Garmin*). Em todos os pontos foram coletadas águas de subsuperfície. Com o auxílio de uma garrafa de van Dorn (ca. 5 litros), também foram coletadas seis amostras de água de fundo (cerca de um metro acima dos sedimentos de fundo) em águas salgadas-salobras, mas apenas na campanha de fevereiro de 2008. As amostras foram transferidas para garrafas de polietileno (ca. 2 litros) mantidas em gelo e/ou sob refrigeração até serem filtradas em um sistema múltiplo de filtração sob vácuo, a uma pressão 0,35 atm. A fração particulada e dissolvida foi separada usando-se um filtro de fibra de vidro *Whatman GF/F* (25 mm/0,7  $\mu\text{m}$ ). Ao final de cada filtração, a fração dissolvida foi transferida para frascos de polietileno (ca. 30-50 mL) e estocadas em geladeira por não mais que uma semana, até o momento das análises. Em cada coleta e ponto de amostragem foram medidos *in situ*, utilizando equipamentos portáteis, a temperatura, o pH, o oxigênio dissolvido (OD), a condutividade elétrica (CE) e a salinidade. As amostras de água foram classificadas em função das salinidades, de acordo com a resolução CONAMA 357/05, em água doce ( $\leq 0,5$ ), água salobra ( $>0,5$  e  $<30$ ) e água salgada ( $\geq 30$ ).





**Figura 2.** Painel Superior: Mapa do estado do Rio de Janeiro mostrando o rio Paraíba do Sul. Painel inferior: Região deltaica do rio Paraíba do Sul. Os pontos vermelhos e amarelos indicam as coletas realizadas nos meses de fevereiro e maio de 2008, respectivamente.

**Tabela 1.** Localizações dos pontos, em águas superficiais, amostrados nas áreas de estudo, salinidade, carbono orgânico dissolvido (COD) e temperatura. Os pontos marcados com asterisco (\*) indicam também coletas de fundo.

<b>Ponto de Coleta</b>	<b>UTM</b>	<b>UTM</b>	<b>Salinidade</b>	<b>COD (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>°C</b>
<b>Rio Paraíba do Sul baixa vazão</b>					
RPS 1	14770670	7693513	0	1,01	24,7
RPS 2	14769846	7690644	0	1,15	24,6
RPS 3	14771506	7687912	1	1,2	25,3
RPS 4	14769630	7687231	2,2	0,74	24,5
RPS 5	14767862	7687073	13,7	0,78	24,6
RPS 6	14770278	7695439	0	2,07	22,5
RPS 7	14766296	7693960	0,5	1,06	22,6
RPS 8	14764853	7693949	1,3	0,41	22,7
RPS 9	14763902	7693693	2,4	0,74	22,8
RPS 10	14762426	7692707	4,8	0,46	22,5
RPS 11	14763503	7691760	2,1	0,74	22,4
RPS 12	14764442	7690172	4,7	0,55	22,6
RPS 13	14764421	7689334	28,5	1,57	23,4
RPS 14	14763280	7687476	32,6	0,41	23,8
RPS 15	14761120	7684063	33,4	0,37	23,8
RPS 16	14584547	7679272	34,4	0,64	23,9
<b>Rio Paraíba do Sul alta vazão</b>					
RPS 1	291587	7608160	0	3,47	28,9
RPS 2	290937	7607997	0	2,72	29,1
RPS 3	290479	7608068	0	2,92	29
RPS 4	290093	ND	0	2,98	29
RPS 5	289080	7608196	0	3,53	29,5
RPS 6	286553	7614048	0,3	3,55	29,8
RPS 7	288009	7611078	0	2,83	29,3
RPS 8	288021	7610054	0	5,25	29,4
RPS 9	288247	7609298	0	2,50	30,1
RPS 10	287528	7609132	0	5,05	29,5
RPS 11	287428	7608797	0	2,38	30,2
RPS 12	286936	7608815	0	5,17	30,5
RPS 13	287604	7610335	0	5,60	30,7
RPS 14	287848	7609407	0	5,80	30,9
RPS 15*	290898	7562958	0,7	2,73	31,3
RPS 16*	292321	7453722	3,1	3,18	28,7
RPS 17*	293647	7454602	8,4	2,40	29,2
RPS 18*	224352	7565043	16,1	1,50	29,8
RPS 19*	226973	7567859	30,4	1,66	27,9
RPS 20*	230443	7571427	34,9	1,89	27

### 3.3) Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

A determinação do carbono orgânico dissolvido (COD) foi realizada através de um analisador de carbono total (Shimadzu, TOC-5000). Toda a vidraria utilizada para essas análises passou inicialmente por um banho de solução sulfocrômica, seguido por HCl 10 % (~15 minutos cada) para extração de possíveis contaminantes orgânicos.

### 3.4) Óptica Inerente da Matéria Orgânica Dissolvida Cromófora (MODC)

As medidas de absorvância da matéria orgânica dissolvida cromófora (MODC) foram realizadas na fração <0,7 µm das amostras de água, usando um espectrofotômetro de duplo feixe UV-Vis (Shimadzu, modelo 160-A) e cubetas de quartzo de 5 cm de passo óptico referenciadas contra água ultra pura milli-q. Os espectros de absorção integraram o intervalo entre 280 e 700 nm, incluindo, portanto, as regiões do ultravioleta B (UV-B) e A (UV-A) e da radiação fotossinteticamente ativa (RFA). Os coeficientes de absorção,  $a_{MODC}(\lambda)$ , foram calculados de acordo com a Eq. 1.

$$a_{MODC}(\lambda) = 2,303A_{MODC}(\lambda) \times l^{-1} \quad (1)$$

Onde:  $a_{MODC}(\lambda)$  representa coeficientes de absorção,  $A_{MODC}(\lambda)$  é a absorvância e  $l$  é o passo óptico em metros.

Os coeficientes de absorção foram então convertidos em médias ( $\bar{a}_{MODC}$ ), considerando os intervalos espectrais supracitados. Neste estudo, os resultados foram essencialmente ilustrados em função da região do UV<sub>(A+B)</sub>, considerando a melhor condição sinal/ruído quando comparado à faixa da radiação fotossinteticamente ativa.

Os coeficientes de inclinação espectral (S) foram estimados de acordo com Stedmon *et al.* (2000) via ajuste não linear da Eq. 2, usando-se um método iterativo no programa Statistica (StatSoft, Inc. 1984-2000). As estimativas de S foram associadas às regiões do UV-B, UV-A, UV<sub>(A+B)</sub> e RFA, como realizado para  $a_{MODC}$ , além de um intervalo genérico UV-RFA, entre 300-650 nm.

$$a_{MODC}(\lambda) = a_{MODC}(\lambda_0) e^{S(\lambda_0 - \lambda)} + K \quad (2)$$

Onde:  $a_{MODC}(\lambda)$  é o coeficiente de absorção em um dado comprimento de onda, S é o coeficiente de inclinação espectral que define a taxa de decréscimo de  $a_{MODC}(\lambda)$  em função do aumento do  $\lambda$ ,  $\lambda_0$  e  $K$

representam um intervalo espectral definido e  $K$  é uma constante associada a alterações de linha de base não relacionadas ou influenciadas pela matéria orgânica dissolvida (Stedmon *et al.*, 2000).

Para identificar possíveis variações de proporcionalidade entre os coeficientes  $a_{MODC}$  e  $S$ , razões individualizadas foram realizadas considerando os intervalos espectrais UV-B, UV-A e RFA.

As atividades ópticas da MOD foram avaliadas calculando-se os coeficientes de absorção específica,  $\bar{a}^*_{MODC}$  ( $m^2 g^{-1} COD$ ), isto é, normalizando-se os coeficientes  $\bar{a}_{MODC}$  ( $m^{-1}$ ) pela concentração de COD ( $mg L^{-1}$ ) nas amostras de água filtrada.

### 3.5) Organização dos dados

Considerando (i) as campanhas realizadas em fevereiro e maio de 2008, as quais foram associadas a períodos hidrológicos de alta e baixa vazão relativa do rio Paraíba do Sul (item 4.1), (ii) a classificação das águas coletadas em doces, salobras e salgadas, (iii) a presença dos canais primário e secundário na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul, (iv) as amostragens de superfície e fundo, e, (v) os parâmetros analisados, os dados foram agrupados de modo a responder as seguintes perguntas:

- a) *Comparativamente, de que forma os períodos hidrológicos de alta e baixa vazão relativa influenciaram a físico-química e a matéria orgânica dissolvida na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul?*
- b) *Comparativamente, de que forma as águas doces, salobras e salgadas influenciaram a físico-química e a matéria orgânica dissolvida na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul?*
- c) *Comparativamente, de que forma os canais primário e secundário influenciaram a físico-química e a matéria orgânica dissolvida na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul?*
- d) *Comparativamente, de que forma as águas de superfície e fundo (seis pontos de amostragem) influenciaram a físico-química e a matéria orgânica dissolvida na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul?*
- e) *No que se refere à físico-química e à matéria orgânica dissolvida, as águas doces, salobras e salgadas apresentaram um mesmo padrão de variação temporal, considerando os períodos hidrológicos de alta e baixa vazão do rio Paraíba do Sul?*
- f) *No que se refere à físico-química e à matéria orgânica dissolvida, os canais primário*

*e secundário apresentaram um mesmo padrão de variação temporal, considerando os períodos hidrológicos de alta e baixa vazão do rio Paraíba do Sul?*

- g) Considerando os períodos hidrológicos de alta e baixa vazão, como, aparentemente, se dá a mistura de matéria orgânica dissolvida entre as águas doces e salgadas na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul: de modo conservativo ou não conservativo?*

Para responder especificamente a última pergunta (g), foram analisados e comparados dados de campo e de laboratório. No laboratório, alguns extremos de salinidade referentes às águas doces,  $\sim 0$ , e salgadas,  $>30$ , foram misturados de modo a gerar salinidades iguais a 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25 e 30, e os resultados comparados às linhas teóricas de mistura conservativa, de acordo com Stedmon e Makarger (2003). Operacionalmente, amostras de água obtidas na campanha de fevereiro de 2008 foram misturadas: uma amostra do canal primário (ponto 4) com uma amostra de água salgada (ponto 18), esta última com salinidade de 30,4. Uma segunda mistura foi realizada com amostras de água obtidas em maio de 2008, considerando uma amostra de água doce do canal primário (ponto 2) e duas amostras de água salgada, com salinidade de 33,7 (ponto 15) e 33,4 (Ponto 17). Estes pontos foram definidos considerando a maior proximidade geográfica das salinidades extremas (*end members*). O canal primário foi assumido como sendo o principal conector das águas do RPS às águas salgadas adjacentes.

### **3.6) Análises Estatísticas**

Para verificar possíveis correlações entre as variáveis limnológicas e ópticas foram realizados tratamentos de correlação (correlação de Spearman). Correlações com valores de  $p < 0,05$  foram consideradas como significativas. Possíveis diferenças entre os tipos de água, (doce, salobra e salgada), os regimes climáticos (seco e úmido) tipos de canais (primário e secundário) e Superfície e fundo foram avaliadas através de análises de variâncias (one-way anova) e testes a posteriori (teste HSD de Tukey). Todos os testes foram realizados com o auxílio do programa Statistica for Windos 5.0.

## 4) RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1) Sazonalidade Climática

Considerando a influência climatológica sobre as características físicas e hidrológicas do RPS, a Tabela 2 mostra os dados de precipitação pluviométrica, radiação solar e temperatura do ar referentes aos meses de fevereiro e maio de 2008.

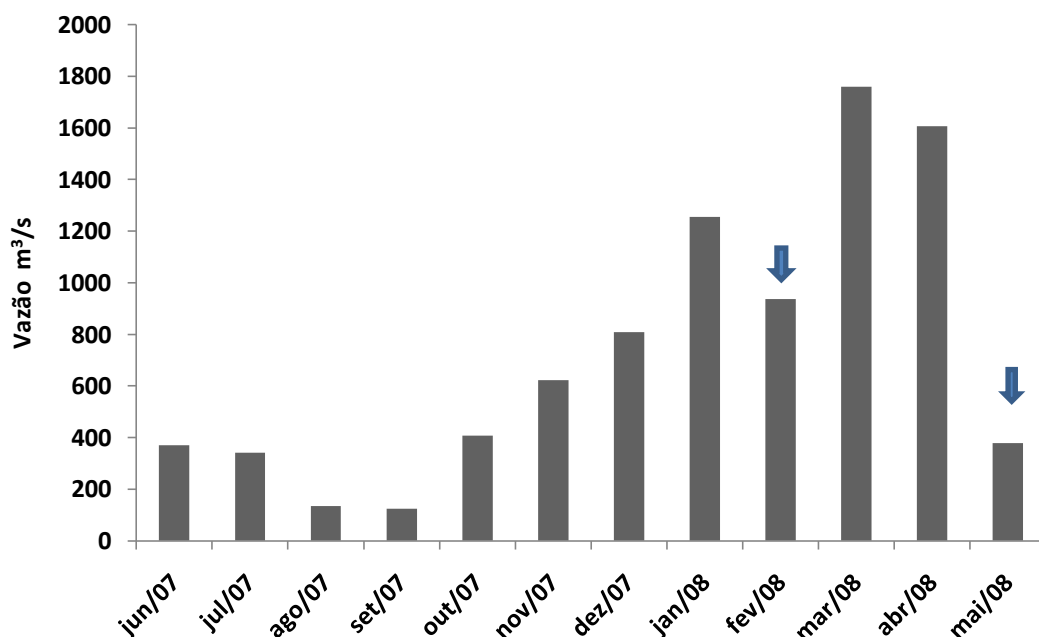
Verificou-se que os períodos são significativamente diferentes para as variáveis precipitação pluviométrica e temperatura do ar. Observa-se também que os valores de radiação solar são consistentemente maiores em fevereiro de 2008 do que em maio de 2008.

**Tabela 2.** Precipitação pluviométrica, radiação solar e temperatura do ar média durante os trinta dias antecessores as coletas em fevereiro e maio de 2008. Fonte: Estação meteorológica da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Os valores marcados com asterisco (\*) indicam diferença estatística significativa (*Tukey*, teste  $< 0,05$ ).

Variáveis	Fevereiro de 2008	Mai de 2008
Precipitação pluviométrica (mm)	136*	11,2*
Radiação solar (kJ m <sup>-2</sup> )	953 ± 1491 (0 -183-9926)	745±1130 (0-0,71-8369)
Temperatura °C	25,5 ± 3,42 * (19,2 - 24,5-35,1)	21,8 ± 3,65 * (14,2 - 21,1 - 31,1)

Do ponto de vista hidrológico, considerando duas medidas quinzenais de vazão instantâneas imediatamente anteriores às campanhas realizadas no RPS, os dados de fevereiro de 2008 foram iguais a 1102 e 1406 m<sup>3</sup>/s, enquanto os de maio de 2008 foram iguais a 373 e 386 m<sup>3</sup>/s (Figura 3). Esses valores correspondem ao observado em dez anos de estudo (1994-2004) no RPS (Salomão 1997; Silva 2000; Almeida 2004). Segundo Almeida *et al* (2007) a distribuição de chuvas é concentrada no período de dezembro a fevereiro. Neste período as vazões registradas chegam a 4384 m<sup>3</sup>/s. No período de junho a agosto tem-se a estação seca, com registro de vazão mínima de 181 m<sup>3</sup>/s. Estes resultados reafirmam o efeito da sazonalidade climática bimodal na área de estudo.

Como um todo, as variações climáticas e de vazão do RPS foram consideradas suficientes para se realizar uma comparação temporal entre as duas campanhas realizadas neste estudo, sendo, a partir deste ponto, identificadas como períodos hidrológicos de alta (fevereiro de 2008) e baixa (maio de 2008) vazão relativa do RPS.



**Figura 3.** Média mensal (registros quinzenais) de um ciclo anual de vazões instantâneas do rio Paraíba do Sul (coordenadas geográficas em UTM: Zona: 24 E: 259587 N: 7592932). As setas indicam as campanhas realizadas nos meses de fevereiro e maio de 2008, sendo referidas neste estudo, respectivamente, como períodos hidrológicos de maior e menor vazão relativa do rio.

#### 4.2) Efeito do período hidrológico na físico-química e o comportamento da matéria orgânica dissolvida na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul.

A Tabela 3 sumariza os resultados referentes às variáveis físico-químicas analisadas neste estudo, considerando os períodos de alta e baixa vazão relativa do RPS. Nota-se que a temperatura da água foi o único parâmetro significativamente maior no período de alta vazão, refletindo, coerentemente, as condições meteorológicas observadas nesse período como maior radiação solar e temperatura do ar (Tabela 2). Ao contrário do observado para a temperatura da água os valores de pH e oxigênio dissolvido (OD) foram significativamente menores no período de alta vazão. Os valores de salinidade também apresentaram o mesmo padrão das variáveis pH e OD embora as diferenças entre as médias não tenham sido estatisticamente significativas.

**Tabela 3.** Valores médios, desvio padrão e entre parênteses os valores mínimos, medianas e valores máximos das variáveis limnológicas analisadas na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul em função dos períodos de alta (fevereiro de 2008) e baixa vazão (maio de 2008).

Variáveis\Vazão	Alta	Baixa
Temperatura	29,5±1,0* (27-29,5-31,3)	23,5±0,9* (22,4-23,6-25,3)
pH	7,1±0,8* (6,2-6,8-8,4)	8,1±0,3* (7,5-8,2-8,5)
OD (mg/L)	6,1±1,4* (3,4-6,8-7,8)	7,6±1,0* (5,7-8,1-8,8)
Salinidade	4,7±10,4 (0- 0- 34,9)	11,5±14,4 (0- 2,4 -34,4)

As variações quantitativas de matéria orgânica dissolvida (MOD) foram investigadas via carbono orgânico dissolvido (COD). Valores de COD significativamente maiores foram encontrados no período de alta vazão. O aumento de COD com o aumento das chuvas é muito recorrente. (Brito, F. P, 2010) também observou um maior aumento de COD na mesma área no período de maior vazão e também associou a uma maior lavagem as camadas superficiais. O mesmo foi observado para os coeficientes ópticos de absorção da MODC. Isto é, os valores médios de  $a_{MODC}$  foram significativamente maiores no período de alta vazão (Tabela 4). Provavelmente esse aumento é indiretamente e positivamente relacionado ao aumento de chuvas, refletindo em um aumento de cromóforos orgânicos durante a maior vazão medida no RPS, devido a uma maior lavagem das camadas superficiais do solo.

Normalmente, espera-se que a MODC derivada de vegetação terrestre (alóctone) possua uma maior aromaticidade em comparação à de origem planctônica (autóctone), o que redundaria em uma maior atividade óptica quando normalizada pela concentração de COD (Stedmon et al., 2000). Os valores de  $a_{MODC}^*$ , mais elevados no período de alta vazão, corroboram a indicação de uma maior entrada de material alóctone neste período, comparativamente ao período de menor vazão. Nas faixas do UV-B e do UV-A as diferenças foram estatisticamente significativas ( $P < 0,05$ ).



Um padrão inverso foi observado para os valores de  $S$ , com menores valores no período de alta vazão e maiores valores no período de baixa vazão. Tipicamente,  $S$  mais baixos são relacionados a moléculas orgânicas com maior atividade óptica, caracterizadas pela presença de polímeros policíclicos aromáticos. Como acima mencionado, estes tendem a ser mais abundantes em águas que recebem uma maior entrada de material orgânico de origem terrestre (Stedmon & Markager, 2001), como sugerido no período de alta vazão. No entanto, é interessante notar que na faixa da RFA e em 300-650nm não foi possível observar diferenças significativas entre os períodos de alta/baixa vazão relativa do RPS. Aparentemente, como evidenciado pelos valores de  $a^*_{MODC}$ , os cromóforos orgânicos foram mais variáveis na região do UV do que na região da RFA entre os períodos de alta/baixa vazão relativa do RPS.

Os descritores estatísticos para razões  $\bar{a}_{MODC}(UVB/UVA, UVB/RFA \text{ e } UVA/RFA)$  indicam as variações encontradas na proporção de cromóforos orgânicos em função das bandas UV e RFA (Tabela 4). Observa-se que no período de baixa vazão, a razão  $\bar{a}_{MODC}(UVB/UVA)$  foi a única que apresentou maior valor médio, embora para um  $P > 0,05$ . Somente houve diferença estatística segundo o teste aplicado (Teste HSD de *Tukey*) para as razões UVA/RFA. No período de alta vazão, as demais razões (UVB/RFA e UVA/RFA) foram ~1,3 vezes maiores. Com efeito, confirma-se para o período úmido uma maior participação relativa de cromóforos orgânicos reativos à região do UV (A e B) do que à região da RFA, quando comparado ao período de menor vazão relativa do RPS.

**Tabela 4-** Valores médios, desvio padrão e entre parênteses os valores mínimos, medianas e valores máximos do COD e parâmetros ópticos analisadas no rio Paraíba do Sul para os períodos de alta e baixa vazão de 2008.

Variável	Vazão	
	Alta	Baixa
COD (mg/L)	3,4 ± 1,3* (1,5 - 3,0 - 5,8)	1,7 ± 0,8* (0,6 - 1,7 - 3,2)
$\bar{a}_{MODC}$ (UV-B) (m <sup>-1</sup> )	25,9 ± 17,3* (1,1 - 24,9 - 59,2)	5,02 ± 2,14* (2,50 - 4,54 - 9,93)
$\bar{a}_{MODC}$ (UV-A) (m <sup>-1</sup> )	13,1 ± 9,2* (0,4 - 13,0 - 30,1)	2,3 ± 1,0* (1,1 - 2,5 - 4,3)
$\bar{a}_{MODC}$ (UV) (m <sup>-1</sup> )	16,8 ± 11,6* (0,6 - 16,4 - 38,6)	3,1 ± 1,3* (1,5 - 3,1 - 6,0)
$\bar{a}_{MODC}$ (RFA) (m <sup>-1</sup> )	1,9 ± 1,5* (0,1 - 1,8 - 5,4)	0,5 ± 0,4* (0,2 - 0,4 - 1,8)
$\bar{a}^*_{MODC}$ (UV-B) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> COD)	7,5 ± 5,6* (0,6 - 6,2 - 24,9)	3,5 ± 1,3* (1,3 - 3,1 - 5,6)
$\bar{a}^*_{MODC}$ (UV-A) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> COD)	3,8 ± 3,0* (0,2 - 3,2 - 12,7)	1,5 ± 0,8* (0,6 - 1,4 - 3,6)
$\bar{a}^*_{MODC}$ (UV) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> COD)	5,0 ± 3,8 (0,3 - 4,1 - 16,2)	2,0 ± 0,9 (0,8 - 1,8 - 4,2)
$\bar{a}^*_{MODC}$ (RFA) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> COD)	0,6 ± 0,5 (0,1 - 0,5 - 1,6)	0,4 ± 0,4 (0,1 - 0,3 - 1,9)
S UV-B (μm <sup>-1</sup> )	9,9 ± 11,0* (0,1 - 7,8 - 41,7)	27,9 ± 7,7* (14,5 - 27,7 - 40,9)
S UV-A (μm <sup>-1</sup> )	8,5 ± 4,0* (3,0 - 7,6 - 15,2)	12,5 ± 4,0* (4,38 - 12,4 - 21,7)
S UV (μm <sup>-1</sup> )	10,9 ± 4,9* (3,0 - 9,5 - 19,6)	18,9 ± 3,3* (13,3 - 18,1 - 25,2)
S RFA (μm <sup>-1</sup> )	14,2 ± 2,0 (8,7 - 14,6 - 19,0)	14,2 ± 4,1 (9,3 - 12,6 - 25,9)
S 300-650 (μm <sup>-1</sup> )	14,8 ± 2,3 (11,2 - 14,0 - 18,3)	13,9 ± 2,4 (9,4 - 14,1 - 17,1)
a UVB/ a UVA	2,1 ± 0,4 (1,2 - 2,0 - 2,7)	2,2 ± 0,2 (1,6 - 2,2 - 2,5)
a UVB/a RFA	15,7 ± 6,1 (6,8 - 14,7 - 30,5)	11,9 ± 5,3 (2,9 - 11,9 - 22,3)
a UVA/a RFA	7,3 ± 1,8* (4,0 - 7,1 - 11,5)	5,3 ± 2,0* (1,9 - 5,3 - 8,9)

#### 4.3) Efeito da salinidade na físico-química e a matéria orgânica dissolvida na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul.

Na Tabela 5 os dados físico-químicos referentes às águas doces, salobras e salgadas integram conjuntamente as coletas realizadas nos períodos de alta/baixa vazão na interface continente-mar do RPS.

Como esperado, os três tipos de água foram estatisticamente diferentes ( $P < 0,05$ ) quanto à salinidade. Estas diferenças são espacialmente relacionadas às características do estuário do RPS. Pode se observar um aumento dos valores de pH, no qual as águas doces < águas salobras < águas salgadas. Se espera que em regiões de maior influência marinha tenham valores de pH mais elevados devido a contribuições de carbonatos e bicarbonatos, enquanto nas águas doces os baixos valores podem estar associados à águas com elevado conteúdo orgânico. Somente as águas doces mostraram diferença estatisticamente significativa em relação às demais águas. Um padrão inverso foi observado para a variável temperatura, no qual as águas doces apresentaram uma média significativamente ( $P < 0,05$ ) maior que as águas salobras e salgadas. No que se refere ao OD, não foi possível verificar um gradiente de valores entre as águas doces e salgadas. Observa-se, no entanto, embora não significativo, um valor médio mais elevado nas águas salobras. Possivelmente, uma provável maior turbulência e consequente aeração das águas salobras foram ocasionadas pela mistura de águas doces e salgadas.

**Tabela 5.** Valores médios, desvio padrão e entre parênteses os valores mínimos, medianas e valores máximos das variáveis limnológicas analisadas no rio Paraíba do Sul para as águas doces salobras e salgadas.

Variáveis/Águas	Doce	Salobra	Salgada
Salinidade	0,1 ± 0,1 <sup>a</sup> (0 - 0 -0,5)	6,8 ± 8,1 <sup>b</sup> (0,7-3,1-29,0)	33,3±1,6 <sup>c</sup> (30,4-33,6-34,9)
pH	7,0±0,8 * (6,2-6,8-8,5)	7,9±0,4 (7,3-8,1-8,3)	8,3±0,1 (8,3-8,4-8,4)
Temperatura (°C)	28,4±2,8 (22,5-29,4-30,9)	25,4±3,2 (22,4-24,5-31,3)	25,0±1,9 (23,6-23,9-27,9)
OD (mg L <sup>-1</sup> )	6,4±1,7 (3,4-6,9-8,8)	7,5±0,8 (6,1-7,5-8,5)	6,4±0,5 (5,6-6,4-7,3)

Os valores de COD, assim como os de  $\bar{a}_{\text{MODC}}$ , apresentaram um padrão semelhante ao observado para a temperatura da água, sugerindo, de um modo geral, um gradiente decrescente na ordem água doce, salobra e salgada. Ainda, entre as águas doces e às demais, foi possível observar uma diferença significativa ( $p < 0,05$ ) para COD e  $\bar{a}_{\text{MODC}}$  (Tabela 6).

Os valores de  $S$  apresentam um padrão inverso ao de  $\bar{a}_{MODC}$  na faixa do UV-B, RFA e em 300-650 nm. Isto é, em relação às águas doces, os maiores valores foram encontrados nas águas salobras-salgadas. Esses resultados sugerem certa compartimentação qualitativa de cromóforos orgânicos dissolvidos nas águas salobras/salgadas em relação às doces, especialmente na região do UV (A, B, A+B) onde os valores de  $P$  foram menores que 0,05.

Os maiores valores de  $\bar{a}^*_{MODC}$  foram encontrados nas águas doces e, secundariamente, nas águas salgadas. Isto é, valores de  $\bar{a}^*_{MODC}$  relativamente baixos foram encontrados nas águas salobras. Esse fato indica uma perda preferencial da fração cromófora da MOD nestas águas.

No que se refere às razões  $\bar{a}_{MODC}$ , verifica-se um aumento da proporção de cromóforos opticamente reativos na região do UV-B em relação às regiões do UV-A e da RFA, e do UV-A em relação à RFA nas águas salobras. Essa observação sugere ou uma perda preferencial de MODC absorvedora de RFA ou uma menor perda de cromóforos reativos ao UV (Tabela 6).

**Tabela 6.** Valores médios, desvio padrão e entre parênteses os valores mínimos, medianas e valores máximos do COD e parâmetros ópticos analisadas no rio Paraíba do Sul para as águas doce, salobra e salgada.

Variável	Águas		
	Doce	Salobra	Salgada
COD (mg/L)	3,4 ± 1,4* (1,3 - 3,0 - 5,8)	2,1 ± 0,7 (0,8 - 2,1 - 3,2)	1,2 ± 0,5 (0,6 - 1,0 - 1,9)
$\bar{a}_{MODC}$ (UV-B) (m <sup>-1</sup> )	28,2 ± 16,6 * (6,4 - 30,4 - 59,3)	5,9 ± 2,9 (2,8 - 4,6 - 11,4)	2,9 ± 1,4 (1,1 - 3,0 - 5,2)
$\bar{a}_{MODC}$ (UV-A) (m <sup>-1</sup> )	14,4 ± 8,7* (2,8 - 16,4 - 30,1)	2,5 ± 1,1 (1,3 - 2,5 - 4,4)	1,5 ± 1,0 (0,4 - 1,2 - 3,4)
$\bar{a}_{MODC}$ (UV) (m <sup>-1</sup> )	18,5 ± 11,0* (3,9 - 20,5 - 38,6)	3,5 ± 1,7 (1,7 - 3,1 - 6,4)	1,9 ± 1,1 (0,6 - 1,7 - 3,9)
$\bar{a}_{MODC}$ (RFA) (m <sup>-1</sup> )	2,2 ± 1,3* (0,5 - 2,2 - 5,3)	0,4 ± 0,2 (0,2 - 0,4 - 1,1)	0,5 ± 0,7 (0,1 - 0,2 - 1,8)
$\bar{a}^*_{MODC}$ (UV-B) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> COD)	8,2 ± 5,5* (2,7 - 6,5 - 24,9)	2,9 ± 1,0* (1,3 - 3,0 - 4,8)	3,2 ± 1,9 (0,6 - 3,2 - 5,6)
$\bar{a}^*_{MODC}$ (UV-A) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> COD)	4,3 ± 2,8* (1,2 - 3,6 - 12,7)	1,2 ± 0,4* (0,6 - 1,4 - 2,0)	1,6 ± 1,2 (0,2 - 1,3 - 3,6)
$\bar{a}^*_{MODC}$ (UV) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> COD)	5,5 ± 3,6* (1,7 - 4,6 - 16,2)	1,7 ± 0,6* (0,8 - 1,8 - 2,8)	2,1 ± 1,4 (0,3 - 1,9 - 4,2)
$\bar{a}^*_{MODC}$ (RFA) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> COD)	0,7 ± 0,4* (0,2 - 0,5 - 1,6)	0,2 ± 0,1* (0,1 - 0,2 - 0,6)	0,5 ± 0,7 (0,1 - 0,3 - 1,9)
S UV-B (μm <sup>-1</sup> )	8,2 ± 7,4* (0,1 - 6,4 - 22,7)	27,4 ± 10,2 (11,0 - 28,5 - 41,8)	28,3 ± 9,3 (11,0 - 30,2 - 36,1)
S UV-A (μm <sup>-1</sup> )	7,8 ± 3,7* (2,9 - 7,3 - 17,8)	13,4 ± 3,5 (7,1 - 13,5 - 21,7)	11,4 ± 3,8 (4,4 - 12,6 - 14,6)
S UV (μm <sup>-1</sup> )	9,9 ± 4,6* (2,9 - 8,8 - 20,4)	18,7 ± 3,4 (14,2 - 17,9 - 25,2)	18,2 ± 2,8 (13,3 - 18,6 - 21,7)
S RFA (μm <sup>-1</sup> )	13,6 ± 1,3 (11,4 - 13,5 - 15,5)	13,7 ± 2,6 (8,7 - 14,2 - 18,0)	17,3 ± 5,9 (9,3 - 17,0 - 26,0)
S 300-650 (μm <sup>-1</sup> )	13,3 ± 1,3 (11,0 - 13,5 - 15,9)	15,2 ± 3,0 (9,4 - 16,0 - 18,3)	15,8 ± 2,6 (11,8 - 16,6 - 18,3)
a UVB/ a UVA	2,0 ± 0,2 (1,7 - 2,0 - 2,3)	2,4 ± 0,2 (1,9 - 2,4 - 2,7)	2,3 ± 0,4 (1,6 - 2,4 - 2,7)
a UVB/a RFA	13,1 ± 3,0 (6,8 - 13,1 - 19,3)	16,2 ± 7,2 (4,2 - 18,5 - 30,5)	12,4 ± 8,8 (2,9 - 10,7 - 28,5)
a UVA/a RFA	6,5 ± 1,3 (3,5 - 6,5 - 8,9)	6,7 ± 2,5 (2,3 - 7,3 - 11,5)	5,1 ± 3,0 (1,9 - 4,5 - 10,5)

**4.4) A influência dos canais primário e secundário na físico-química e a matéria orgânica dissolvida na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul.**

A Tabela 7 mostra os valores das variáveis físico-químicas agrupados em função dos canais primário e secundário. Comparativamente ao observado para as águas doces, salobras e salgadas (Tabela 5), o canal primário pareceu sofrer uma maior influência das águas salgadas em relação ao canal secundário, de acordo com os parâmetros salinidade, temperatura e pH. Essa influência pareceu ser mais consistente para a temperatura ( $P < 0,05$ ). As demais variáveis físico-químicas acima mencionadas não apresentaram diferenças significativas.

Com relação ao OD, a média foi significativamente maior no canal primário. É possível que a geomorfologia mais aberta e a menor temperatura das águas neste canal tenham contribuído para a observação de maiores valores de OD no canal primário. Ainda, por estar mais intimamente associado a áreas de manguezais, os quais são tipicamente uma importante fonte de matéria orgânica morta para águas adjacentes (Rezende *et al.*, 1990; Ovalle *et al.*, 1999; Dittmar & Lara, 2001; Dittmar *et al.*, 2001; Dittmar *et al.*, 2006; Kristensen *et al.*, 2008), o OD pode ter sido mais consumido no canal secundário.

**Tabela 7.** Valores médios, desvio padrão e entre parênteses os valores mínimos, medianas e valores máximos das variáveis limnológicas analisadas no rio Paraíba do Sul para as águas do canal primário e secundário.

Variáveis	Canais	
	Primário	Secundário
Temperatura (°C)	25,5±3,4* (22,4 - 22,8 - 29,5)	28,5±2,6* (24,5 - 29,5 - 30,9)
pH	7,4 ± 0,7 (6,5 - 7,7 - 8,2)	7,1±0,9 (6,2 - 6,8 - 8,5)
OD mg/L	7,5 ± 0,8* (6,5 - 7,9 - 8,5)	6,2 ± 2,0* (3,4 - 6,8 - 8,8)
Salinidade	1,0 ± 1,5 (0 - 0 - 5,0)	0,3 ± 0,6 (0 - 0 - 2,2)

Os valores de COD, embora não significativamente maiores, suportam uma maior contribuição de MO no canal secundário (Tabela 8). Também não foi possível evidenciar diferenças significativas para  $S$  e para as razões  $\bar{a}_{\text{MODC}}$  entre o canal primário e secundário, sugerindo certa similaridade entre os *pools* orgânicos cromofóricos

dissolvidos naqueles canais. Um mesmo padrão para os descritores ópticos da análise comparativa para os valores de  $\bar{a}_{\text{MODC}}$  e  $\bar{a}^*_{\text{MODC}}$  indica, respectivamente, uma quantidade um pouco maior de cromóforos orgânicos dissolvidos no canal secundário e, também neste canal, uma maior participação ou contribuição relativa da fração cromófora em relação à fração transparente da MOD em relação ao encontrado no canal primário (Tabela 8). A menor salinidade encontrada no canal secundário sugere uma menor influência marinha em relação ao canal primário, no qual a água do mar tende a ser mais empobrecida em conteúdos cromofóricos. Bernini *et al*, 2003 também encontraram, em área próxima a estudada, baixos valores de sais dissolvidos, confirmando essa menor influência marinha. Esses autores também encontraram maiores valores de matéria orgânica na mesma área estudada, assim, atribuíram a essa importante fonte de material orgânico nas águas do canal secundário, a uma possível maior produção de detritos, possivelmente pela presença de uma floresta mais madura, que por sua vez, ainda pode estar sofrendo uma menor lavagem pelas marés. Assim, sugere (ou confirma) haver uma importante fonte alóctone de material cromofórico no canal secundário. Certamente, essa variação sinaliza a possibilidade de haver processos biogeoquímicos diferenciados nos canais primários e secundários, com efeitos na transferência de solutos orgânicos às águas adjacentes, doces e salgadas no estuário do RPS. Como um todo este resultados mostram o valor complementar das propriedades ópticas inerentes da MODC na caracterização das águas situadas na interface continente-mar do RPS.

**Tabela 8.** Valores médios, desvio padrão e entre parênteses os valores mínimos, medianas e valores máximos do COD e parâmetros ópticos analisadas no rio Paraíba do Sul para as águas doce, salobra e salgada.

Variável	Canais	
	Primário	Secundário
COD (mg/L)	2,6 ± 0,7 (1,3 - 2,6 - 3,5)	3,6 ± 1,6 (1,3 - 3,2 - 5,8)
$\bar{a}_{MODC}$ (UV-B) ( $m^{-1}$ )	16,1±12,9 (3,1 - 7,8- 36,7)	28,1±19,3* (3,2 - 28,9 -59,2)
$\bar{a}_{MODC}$ (UV-A) ( $m^{-1}$ )	8,4±7,6 (1,4 - 3,8 -21,7)	14,0 ± 9,9 (1,5 - 15,5- 30,1)
$\bar{a}_{MODC}$ (UV) ( $m^{-1}$ )	10,7 ± 9,2 (1,9 -5,0-26,5)	18,1 ± 12,6 (2,0 - 19,5- 38,6)
$\bar{a}_{MODC}$ (RFA) ( $m^{-1}$ )	1,6 ± 1,6 (0,2 -1,1-5,4)	1,9 ± 1,2 (0,3 - 2,1- 3,7)
$\bar{a}^*_{MODC}$ (UV-B) ( $m^2 g^{-1}$ COD)	5,6 ± 3,9 (1,3 - 3,4 - 12,0)	8,1 ± 6,3 (1,7 - 6,2 - 25,0)
$\bar{a}^*_{MODC}$ (UV-A) ( $m^2 g^{-1}$ COD)	2,9 ± 2,3 (0,6 - 1,7 - 6,8)	4,0 ± 3,2 (0,8 - 3,4 - 12,7)
$\bar{a}^*_{MODC}$ (UV) ( $m^2 g^{-1}$ COD)	3,7 ± 2,8 (0,8 - 2,2 - 8,5)	5,2 ± 4,1 (1,0 - 4,2 - 16,2)
$\bar{a}^*_{MODC}$ (RFA) ( $m^2 g^{-1}$ COD)	0,5 ± 0,5 (0,1 - 0,5 - 1,5)	0,5 ± 0,4 (0,2 - 0,5 - 1,6)
S UV-B ( $\mu m^{-1}$ )	19,1 ±15,6 (1,6 - 15,4 - 40,9)	9,7 ± 9,3 (0,1 - 6,7 - 27,7)
S UV-A ( $\mu m^{-1}$ )	8,2 ± 3,7 (3,0 - 7,7 - 13,5)	8,6 ± 3,2 (3,1 - 7,9 - 14,0)
S UV ( $\mu m^{-1}$ )	12,4 ± 5,9 (3,0 - 13,2 - 20,0)	11,4 ±5,0 (6,2 - 9,3 -22,0)
S RFA ( $\mu m^{-1}$ )	13,5 ± 1,9 (11,6 - 13,0 -18,0)	14,0 ± 1,3 (11,4-14,4-15,5)
S 300-650 ( $\mu m^{-1}$ )	14,4 ± 2,0 (11,2-14,3-17,0)	13,5 ± 1,4 (10,8-13,5-15,9)
$a_{MODC}$ (UVB/UVA)	2,2 ± 0,2 (2,0 - 2,2 - 2,5)	2,1 ± 0,14 (1,8 - 2,0 - 2,3)
$a_{MODC}$ (UVB/RFA)	13,1 ± 5,1 (7,0 - 12,6 - 22,3)	14,5 ± 3,0 (9,5 - 14,5 -19,5)
$a_{MODC}$ (UVA/RFA)	5,8 ± 1,9 (3,5 - 5,7 - 8,9)	7,0 ±1,3 (4,5 - 6,7 -8,9)



#### **4.5) A influência da profundidade (seis pontos de amostragem) na físico-química e a matéria orgânica dissolvida na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul.**

Uma última compartimentação espacial foi realizada para as águas de superfície e fundo, sendo este tipo de coleta realizado somente na campanha de fevereiro de 2008. No que se refere aos dados físico-químicos (Tabela 9), é possível notar uma clara variação para a salinidade, com valores coerentemente e significativamente maiores nas águas de fundo. Os valores de temperatura também foram significativamente diferentes, sendo ~7°C maior nas águas de superfície. Estes resultados indicam uma estratificação horizontal, termohalina, refletindo uma compartimentação de águas marinhas no fundo, e de águas salobras ou fluvio-marinhas na superfície.

A relação inversa entre salinidade e temperatura da água pode ser explicada pela mistura de águas do RPS, menos densas, e do mar adjacente, mais densa, em associação a uma maior absorção de radiação solar nas águas de superfície.

Já os valores de OD, significativamente maiores nas águas de superfície, podem derivar — além de uma troca de gases mais efetiva na interface ar-água — de balanços P/R (produção/respiração) relativamente mais elevados nestas águas, comparativamente às águas de fundo. Vale lembrar que os aumentos de salinidade e de temperatura afetam negativamente a dissolução física de oxigênio nas águas. Nesse sentido, a menor salinidade observada nas águas de superfície e, por sua vez, a menor temperatura observada nas águas de fundo facilitariam a dissolução de OD.

No que se refere aos valores médios de pH (alcalinos) estes não se mostraram significativamente diferentes entre as águas de superfície e fundo.

**Tabela 9.** Variáveis físico-químicas das águas coletadas na superfície e fundo no mês de fevereiro. Os valores marcados com asterisco (\*) indicam diferença estatística significativa (Teste HSD de Tukey  $p < 0,05$ ).

Variável	Amostras	
	Superfície	Fundo
Temperatura* ( $^{\circ}\text{C}$ )	29,0 $\pm$ 1,50 (27,0 - 28,9 - 31,3)	21,8 $\pm$ 0,48 (21,5 - 21,6 - 22,7)
pH	7,9 $\pm$ 0,49 (7,3 - 8,0 - 8,4)	8,2 $\pm$ 0,40 (7,5 - 8,2 - 8,3)
OD (mg/L)	6,7 $\pm$ 0,56* (6,1 - 6,6 - 7,5)	6,1 $\pm$ 0,13* (5,9 - 6,1 - 6,2)
Salinidade	15,6 $\pm$ 14,3* (0,7 - 12,3 - 34,9)	35,3 $\pm$ 0,71* (33,9 - 35,6 - 35,8)

Com relação ao COD, também não foi possível evidenciar diferença significativa entre as águas de superfície e fundo, sugerindo certa uniformidade nas duas profundidades. Reforçando esta observação, Krüger *et al* (2003) encontraram um comportamento homogêneo na foz do RPS para alguns nutrientes dissolvidos e COD. Os autores também destacaram uma elevada salinidade nas águas do fundo, evidenciando a entrada de águas do mar com valores de COD relativamente constante, onde ocorre o transporte do continente para os oceanos sendo novamente incorporado no estuário através da maré. Ainda assim, de um modo geral, vale observar que a concentração de COD neste estudo tendeu a ser mais alta nas águas de superfície do que nas águas de fundo. Este fato pode estar relacionado à compartimentação das águas salgadas no fundo. Sendo estas, comparativamente às águas doces, mais empobrecidas em MOD.

Os descritores ópticos determinados neste estudo estão listados na Tabela 9. De um modo geral, os valores de  $\bar{a}_{MODC}$  foram significativamente maiores nas águas de superfície, sendo ~5-vezes mais cromóforas do que as águas de fundo.

**Tabela 10.** Valores médios, desvio padrão e entre parênteses os valores mínimos, medianas e valores máximos do COD e parâmetros ópticos analisadas no rio Paraíba do Sul para as águas de superfície e fundo.

Variável	Águas	
	Superfície	Fundo
COD (mg/L)	2,2 ± 0,7 (1,5 - 2,2 - 3,2)	2,0 ± 0,7 (1,4 - 1,7 - 3,4)
a MODC (UV-B) (m <sup>-1</sup> )	6,4± 4,0* (1,1- 6,6 11,3)	1,3±1,0* (0,4- 1,0- 3,1)
a MODC (UV-A) (m <sup>-1</sup> )	2,5±1,6* (0,4- 2,53-4,39)	0,5±0,4* (0,2- 0,3-1,2)
a MODC (UV) (m <sup>-1</sup> )	2,47±1,58* (0,4- 2,5-4,4)	0,4±0,4* (0,2- 0,3-1,2)
a MODC (RFA) (m <sup>-1</sup> )	0,3±0,2* (0,1-0,3-0,6)	0,1±0,7* (0,01-0,1-0,2)
a* MODC (UV-B) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> COD)	2,7±1,2* (0,6 - 3,3 - 3,6)	0,7±0,5* (0,2 - 0,6 - 1,7)
a* MODC (UV-A) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> COD)	1,0±0,5* (0,2 -1,3 -1,4)	0,3±0,2* (0,1 - 0,2 - 0,6)
a* MODC (UV) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> COD)	1,0±0,5* (0,2 -1,3 -1,4)	0,4±0,3* (0,1 - 0,3- 1,0)
a* MODC (RFA) (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> COD)	0,1±0,1* (0,1 - 0,1 - 0,2)	0,1±0,04* (0,01- 0,04 - 0,1)
S UV-B (µm <sup>-1</sup> )	21,8±12,7 (11,0 -17,3 -41,8)	38,0 ±26,4 (0,2- 42,8 - 67,9)
S UV-A (µm <sup>-1</sup> )	13,8±1,4 (11,5-14,3-15,6)	18,1±27,9 (2,4 -7,8-13,6)
S UV (µm <sup>-1</sup> )	17,6±1,5 (15,3-17,2-19,5)	18,1±27,9 (2,4-7,8-23,6)
S RFA (µm <sup>-1</sup> )	14,9±3,4 (8,7-15,2-19,0)	29,8 ± 21,9 (10,1-19,9 - 64,5)
S 300-650 (µm <sup>-1</sup> )	17,9 ± 0,4 (17,3-17,8-18,4)	15,7±6,7 (2,3 - 18,5 - 19,7)
a UVB/ a UVA	2,6 ± 0,1 (2,5 - 2,6 -2,7)	2,7 ± 0,4 (1,9 - 2,8 - 3,0)
a UVB/a RFA	21,5 ± 7,3 (10,0 - 20,5 - 30,4)	28, 2 ± 33,7 (4,0 - 33,7 - 95)
a UVA/a RFA	8,3 ± 2,6 (4,0 - 8,1 - 11,5)	9,7 ± 2,1 (5,2 - 10,8 - 31)

**4.6) Padrão de variação temporal da físico-química e da matéria orgânica dissolvida nas águas doces, salobras e salgadas, considerando os períodos hidrológicos de alta e baixa vazão do rio Paraíba do Sul.**

Consistentemente ao observado na integração espacial dos dados, a temperatura da água foi mais elevada no período de alta vazão relativa do RPS nas águas doces, salobras e salgadas (Tabela 11). Entretanto, não foi possível observar um padrão integralmente uniforme de variação temporal no que se refere aos parâmetros salinidade, pH e OD para as águas agrupadas. Por exemplo, as águas doces mostraram menores valores de OD, pH no período de alta vazão relativa do RPS. Neste período, as águas salgadas apresentaram menores valores de salinidade, somente, e as águas salobras menores valores de OD e pH, somente. Essas observações sugerem certas especificidades ou particularidades referentes às respostas físico-químicas das águas doces, salobras e salgadas nos períodos de alta e baixa vazão relativa do RPS.

De um modo geral, os padrões de variação espacial associados ao período de alta vazão tenderam a corresponder aos padrões observados de variação espacial na integração temporal. Menos clara foi, então, a correspondência entre os padrões de variação espacial no período de baixa vazão relativa do RPS e os padrões de variação espacial na integração temporal. Isto sugere uma maior influência do período de alta vazão relativa do RPS sobre os padrões de variação espacial quando os dados foram temporalmente integrados. Por exemplo, a tendência de elevação dos valores de pH com o aumento da salinidade foi clara no período de alta vazão; no período de baixa vazão, no entanto, os dados sugerem certa uniformidade alcalina em todas as águas estudadas. A CE mais elevada nas águas doces e salobras no período hidrológico de baixa vazão também reforça uma maior influência marinha nesse período em que o vetor fluvial é menos pronunciado. Nicolite *et al.* (2009) verificaram no mesmo estuário, em um período hidrológico semelhante, o favorecimento da co-oscilação de maré em uma condição fluvial de baixa vazão.

**Tabela 11.** Variáveis físico-químicas para as águas doces, salobras e salgadas coletadas na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul, e referente aos períodos hidrológicos de alta e baixa vazão relativa. Os valores marcados com asterisco (\*) indicam diferença estatística significativa (Teste Tukey HSD;  $p < 0,05$ ) entre os períodos de coleta, considerando um mesmo tipo de água.

	Água Doce $\geq 0$ e $\leq 0,5$		Água Salobra $> 0,5$ e $\leq 30$		Água Salgada $> 30$	
	Período Hidrológico					
	Alta	Baixa	Alta	Baixa	Alta	Baixa
Salinidade	0	0	5,8	2,4	32,7	33,6
pH	6,7*	8,2*	7,7	8	8,4	8,3
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	29,8 a*	23,6 <sup>a*</sup>	29,8 <sup>b*</sup>	23,4 <sup>b*</sup>	27,5	23,8
OD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	5,9 <sup>a*</sup>	8,5 <sup>a*</sup>	6,7 <sup>b*</sup>	7,8 <sup>b*</sup>	6,5	6,2

No que se refere à MOD, os dados espaços-temporais individualizados de COD seguem os padrões de variação anteriormente assinalados nos dados coletivizados, isto é, uma tendência de queda de valores no sentido alta/baixa vazão relativa do RPS e águas doces/salobras/salgadas, nesta ordem. Este padrão espacial foi, de modo geral, confirmado para os dados de óptica inerente da MODC no período de alta vazão relativa do RPS. Entretanto, no período de baixa vazão relativa do RPS observa-se, especialmente na região da RFA, uma tendência de valores de  $a$  e  $a^*$  mais elevados nas águas salgadas em relação ao período de alta vazão relativa e também em relação às águas doces e salobras. Estes padrões de variação espacial e temporal são opostos ao sugerido pelos dados coletivizados. Nesse sentido, ressalta-se certa compartimentalização de processos entre as águas salgadas e as águas doces/salobras no período de baixa vazão relativa. Os dados coletivizados mostram, portanto, uma maior influência das águas doces nos padrões de comportamento geral de transformação óptica da MODC na interface continente-mar do RPS.

É interessante observar que as variações de MOD decorrentes ou associadas aos efeitos da alta/baixa vazão relativa do RPS foram mais claramente evidenciadas nas águas doces pelos coeficientes  $\bar{a}_{MODC}$  e  $\bar{a}^*_{MODC}$ . Enquanto estes apresentaram diferenças estatisticamente significativas em todas as bandas espectrais, não foi possível observar o mesmo para os valores de COD. Estes resultados sugerem que a fração cromófora da matéria orgânica, dissolvida nas águas do RPS, apresenta uma maior sensibilidade a transformações temporais do que a MOD como um todo, ao menos naquelas águas fluviais.

Quantitativamente, no período de alta vazão relativa as águas doces apresentaram valores de  $\bar{a}_{MODC}$  ~4 a 6 vezes mais altos em relação às águas salobras, as quais, por sua vez, apresentaram o mesmo aumento em relação às águas salgadas (~4-6 vezes) (Tabela 12, Figura 3). Na faixa do UV(A+B), por exemplo, em águas doces, um amplo intervalo de valores de  $\bar{a}_{MODC}$  foi observado. No período de baixa vazão relativa, também foram observadas variações decrescentes de  $\bar{a}_{MODC}$  entre as águas doces, salobras e salgadas — excetuando-se a região da RFA onde os valores entre as águas salobras e salgadas foram semelhantes —, mas as quedas par a par foram menos aparentes, entre ~1,2-1,5 vezes. Estes resultados mostram como pode ser variável a contribuição de cromóforos nas águas fluviais e a cor das águas na interface continente-mar do RPS.

Similarmente ao observado para  $\bar{a}_{MODC}$ , os valores de  $\bar{a}^*_{MODC}$  foram cerca de ~2,6 a 4 vezes mais altos nas águas doces em relação as águas salobras e ~2 a 3 vezes mais altos nas águas salobras em relação as águas salgadas. Esses valores indicam uma maior perda relativa de cromóforos na transição águas doces/salobras do que na transição águas salobras/salgadas, possivelmente relacionada a processos de mistura não conservativa entre as águas doces e salgadas. Os valores descritos neste estudo para os coeficientes de absorção e absorção específica estão dentro das faixas reportadas por Fernandes *et al* (2008) para dados coletados em um ponto fixo do RPS e referentes a um período úmido. Como mencionado anteriormente, no período de baixa vazão relativa do RPS os valores de  $\bar{a}^*_{MODC}$  foram primariamente maiores nas águas salgadas e secundariamente maiores nas águas doces. Essa observação pode estar relacionada a retardos de tempo na transferência de *pools* orgânicos cromofóricos das águas fluviais à região costeira, adjacente ao RPS. Especula-se, no entanto, outra possibilidade, a qual estaria relacionada à menor vazão relativa do rio. Neste caso, o menor volume de águas em conjunto aos efeitos de variação de maré poderia facilitar a mistura ou a ressuspensão de MOD do fundo, associada aos sedimentos, incorporando uma fonte adicional de matéria orgânica à coluna d'água nas águas costeiras.

Definir a origem do material orgânico e as suas principais contribuições relativas em um sistema aquático não é uma questão simples. Torna-se ainda mais complexa, se for considerada as fontes antrópicas decorrentes de rejeitos rurais, domésticos e industriais. Nesse sentido, rios e estuários são recipientes potenciais de múltiplas fontes externas de MO, incluindo, além dos rejeitos antrópicos diretos, detritos e os produtos da degradação de plantas vasculares em solos, e, internamente, de macrófitas aquáticas, algas e microorganismos (Raymond & Bauer, 2000; Leithold & Blair, 2001; Canuel, 2001). Usualmente, altos valores de  $\bar{a}_{MODC}$  tem sido associados aos aportes de materiais de

origem terrestre (alóctone), sendo, muitas vezes, transferidos através das águas fluviais às águas estuarinas e costeiras (Blough and Del Vecchio, 2002). Certamente, em função de processos de diluição e da natureza da produção de MO autóctone menos cromófora, águas mais transparentes são mais comumente relacionadas às águas salgadas.

Os valores de inclinação espectral ( $S$ ) também reforçam uma maior contribuição de cromóforos terrestres no período de alta vazão relativa do RPS. Geralmente, nesse período hidrológico, os menores valores estiveram associados às águas doces, seguidos pelas águas salobras e salgadas, mostrando um padrão inverso ao de  $\bar{a}_{MODC}$  e de  $\bar{a}^*_{MODC}$ . Com exceção da faixa espectral referente à RFA, as demais bandas mostraram um aumento dos valores de  $S$  com o aumento da salinidade. Diferentemente dos coeficientes de absorção, que primariamente se relacionam com a concentração de cromóforos,  $S$  tem sido relacionado a mudanças de composição ou qualidade da MODC (Carder *et al.*, 1989). Ressalta-se que as águas doces, em relação às águas salobras e salgadas, apresentaram diferenças estatísticas significativas na região do ultravioleta. Vários fatores podem afetar a composição dos *pools* de MODC em águas naturais, incluindo a variedade e origem de fontes de MO, os efeitos da degradação bacteriana, fotodegradação ou remoção física via coagulação (Brown, 1977; Gao & zepp, 1998). Em um estudo na mesma área, utilizando técnicas de ultrafiltração em águas superficiais, para caracterização elementar e isotópicas da matéria orgânica, se observou fontes heterogêneas de matéria orgânica com alta contribuição alóctone formada nos solos e de efluentes domésticos, misturada com fontes autóctones, principalmente de origem fitoplanctônica (Marques, 2010).

Complementarmente ao observado para as águas doces, as águas salobras e salgadas, as quais não apresentaram diferença estatística significativa, sugerem uma composição de cromóforos relativamente mais semelhante. Na faixa do  $UV_{(A+B)}$ , por exemplo, os valores reportados para o presente estudo se comparam aos reportados por Astoreca *et al.* (2009). Estes autores encontraram valores de  $S$  na região do ultravioleta próximos a  $18 \mu m^{-1}$  como sendo típico para estuários com salinidades de  $\sim 30$ . Típicamente, esses valores elevados de  $S$ , tem sido associados à MODC com baixo conteúdo aromático e componentes de baixo peso molecular (Blough e Green, 1995). Esses resultados estão de acordo aos encontrados por Marques (2010) onde observou maiores valores de material orgânico de baixo peso molecular marinho e maior diluição de material terrestre.

No período hidrológico de alta vazão relativa, observa-se que as razões  $\bar{a}_{MODC}$  (UVB/UVA, UVB/RFA e UVA/RFA) foram consistentes menores nas águas doces quando

comparada as demais águas. As águas salobras apresentaram maiores valores de  $\bar{a}_{MODC}(UVB/RFA)$  e  $\bar{a}_{MODC}(UVA/RFA)$  do que as demais águas. Estas variações sugerem uma maior remoção relativa de cromóforos na região da RFA do que nas regiões do UVB e do UVA. Normalmente moléculas orgânicas mais íntegras, com maior tamanho/peso molecular, apresentam maior atividade óptica na região espectral da RFA (De Haan, 1972; Huovinen et al., 2003). A observação de razões  $\bar{a}_{MODC}(UVx/RFA)$  mais elevadas nas águas salobras pode, dessa forma, indicar uma perda preferencial de moléculas orgânicas de maior peso molecular na mistura de águas doces e salgadas, sendo refletida em valores de  $S$  relativamente mais altos nas águas salobras e salgadas. No período de baixa vazão relativa do RPS foi, no entanto, observado uma maior proximidade de valores para as razões  $\bar{a}_{MODC}$  entre as águas doces e salobras. Comparativamente a estas águas, as águas salgadas apresentaram as menores razões  $\bar{a}_{MODC}$ . Analisando os valores individualizados de  $\bar{a}_{MODC}$  nas faixas do UVB, UVA e RFA, é razoável supor a existência de uma fonte de cromóforos orgânicos reativos à região da RFA nas águas costeiras no período de baixa vazão relativa do RPS. Neste período, os dados de  $\bar{a}^*_{MODC}$  também suportam uma maior contribuição relativa da fração cromófora da MOD nas águas costeiras, especialmente na região da RFA (Tabela 11). Como mencionado anteriormente, possíveis explicações para o aumento de cromóforos nas águas costeiras (salgadas) no período de baixa vazão relativa do RPS se referem, de modo especulativo ou hipotético, a retardos de tempo e/ou ressuspensão de sedimentos de fundo com MO relativamente mais cromófora.

Como reportado em estudos anteriores realizados em ponto fixo na porção final do rio Paraíba do Sul, há uma tendência de maior atividade óptica da MODC na região da RFA, relativamente às regiões do UVB e do UVA, em situações ambientais relacionadas à entrada de MODC (Pedrosa 2007, Fernandes *et al.* 2008). O aumento relativo de cromóforos orgânicos na região da RFA foi, no primeiro estudo (Pedrosa 2007), associado a um derramamento tóxico de lixívia orgânica por uma indústria de papéis na cidade de Cataguases (MG), no rio Pomba, afluente do RPS, e, no segundo estudo (Fernandes *et al.* 2008), associado a um período úmido em comparação a outro período seco. Em ambos os estudos, os autores sugeriram que as transformações ópticas referentes a uma maior absorção relativa na região da RFA estivessem relacionadas à entrada de cromóforos (suportada pelo aumento dos valores de  $\bar{a}_{MODC}$ ), sendo estes menos degradados no *pool* de MODC do RPS.

No presente estudo, no entanto, menores razões  $\bar{a}_{MODC}(UV_{(A, B)}/RFA)$  não foram relacionadas a maiores valores de  $\bar{a}_{MODC}$  nas águas do RPS. Conforme pode ser



observado na Figura 2, embora a coleta realizada em maio de 2008 tenha ocorrido em uma situação de baixa vazão relativa, observam-se dois picos de vazão nos meses de março e abril de 2008, imediatamente anteriores ao mês da coleta. Esses influxos hídricos subseqüentes ao mês de fevereiro de 2008 podem ter contribuído para a entrada de cromóforos orgânicos relativamente mais reativos na região da RFA (não mensurados neste estudo), sendo, possivelmente refletida nas águas costeiras (salgadas) no período de baixa vazão relativa do RPS. No período de alta vazão relativa, a transferência de cromóforos orgânicos, talvez, já estivesse relacionada à lixiviação de compostos menos íntegros na região cromófora reativa à absorção de RFA. Os processos de degradação da MODC (ex. fotodegradação, decomposição bacteriana) levam muitas vezes ao clareamento das moléculas (Vodacek & Blough, 2002; Moran *et al.*, 2000; Stedmon & Markager, 2001). Embora a coleta realizada em fevereiro de 2008 seja, neste estudo, referida e associada a um período de maior vazão relativa, observa-se que o aumento de vazão no RPS iniciou-se muito antes, em outubro de 2007, estendendo-se progressivamente até janeiro de 2008. E, em fevereiro de 2008, houve uma diminuição ou uma queda de vazão em relação ao registrado no mês anterior à esta coleta, levando, possivelmente, a uma menor entrada de cromóforos orgânicos dissolvidos reativos à absorção de RFA em relação à região do UV. Estes remanescentes cromofóricos associados à região do UV estariam mais susceptíveis a um processo de degradação extensiva ou continuada nos pools de MOD. Reforçando essa hipótese, os dados de  $\bar{a}_{MODC}$  mostram que a diminuição de cromóforos reativos ao UVB foi cerca de 5-vezes do período de alta vazão para o período de baixa vazão relativa do RPS, neste rio. Nesta mesma comparação, a diminuição de cromóforos reativos à RFA foi cerca de 4-vezes. Especificamente ao que se refere às águas salobras, foi observada uma queda de  $\bar{a}_{MODC}$  do período de alta para o período de baixa vazão relativa do RPS apenas nas regiões do UV(A, B). Na região da RFA não foi observada queda de  $\bar{a}_{MODC}$ . Como um todo, esses processos poderiam explicar a inversão dos resultados com relação à expectativa de se encontrar uma menor razão  $\bar{a}_{MODC}(UV_{(A,B)}/RFA)$  quando a quantidade de cromóforos orgânicos dissolvidos nas águas fluviais era relativamente maior.

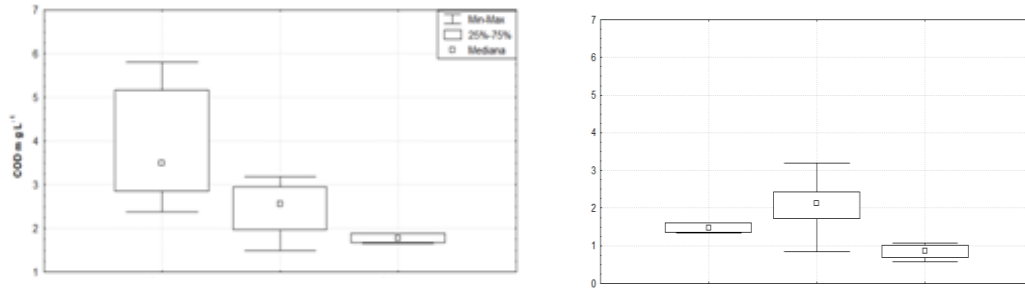
Para as águas salgadas, a diminuição da razão  $\bar{a}_{MODC}(UV_{(A,B)}/RFA)$  no período de baixa vazão relativa do RPS foi coerentemente acompanhada por maiores valores de  $\bar{a}_{MODC}$  e de  $\bar{a}^*_{MODC}$ , sugerindo uma entrada de cromóforos naquelas águas. Considerando a diminuição de cromóforos nas águas fluviais na mesma fase temporal, reafirma-se a possibilidade de retardo de tempo ou ressuspensão de sedimentos, como anteriormente pontuado.

Um outro aspecto importante para interpretar a variação de cromóforos ao longo da conectividade rio-águas costeiras se refere à verificação de mistura conservativa versus não conservativa.

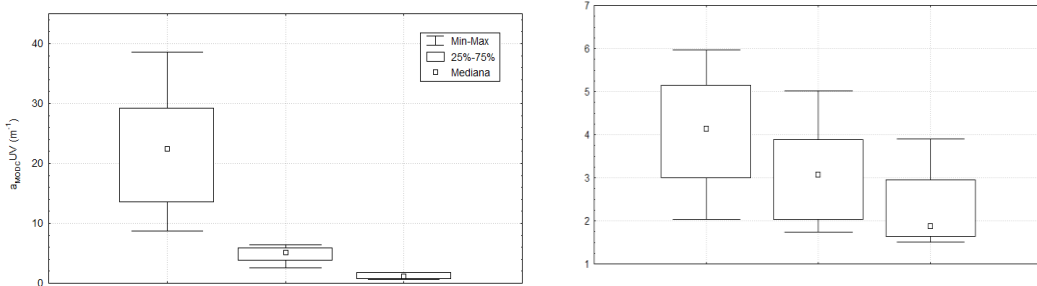
**Tabela 12.** Variáveis ópticas para as águas doces, salobras e salgadas coletadas na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul, e referente aos períodos hidrológicos de alta e baixa vazão relativa. Os valores marcados com asterisco (\*) indicam diferença estatística significativa (Teste Tukey HSD;  $p < 0,05$ ) entre os períodos de coleta, considerando um mesmo tipo de água.

Variáveis	Doce		Salobra		Salgada	
	Alta vazão	Baixa vazão	Alta vazão	Baixa vazão	Alta vazão	Baixa vazão
<b>COD mg L<sup>-1</sup></b>	3,5 (1,2)	2,0 (0,7)	2,6 (0,7)	2,1 (0,7)	1,8 (0,2)	0,9 (0,2)
<b><math>\bar{a}</math> (UV-B) m<sup>-1</sup></b>	34,3*(13,4)	6,9*(0,6)	8,5 (2,9)	4,9 (2,3)	2,1 (1,4)	3,5 (1,2)
<b><math>\bar{a}</math> (UV-A) m<sup>-1</sup></b>	17,6*(6,9)	3,2*(0,5)	3,3 (1,1)	2,2 (1,0)	0,8 (0,5)	1,8 (1,1)
<b><math>\bar{a}</math> (UV) m<sup>-1</sup></b>	22,5*(8,8)	4,3*(0,5)	4,8 (1,6)	3,0 (1,4)	1,2 (0,8)	2, (1,1)
<b><math>\bar{a}</math> (RFA) m<sup>-1</sup></b>	2,6* (1,2)	0,7*(0,3)	0,4 (0,2)	0,4 (0,3)	0,1 (0)	0,7 (0,8)
<b>S (UV-B) <math>\mu\text{m}^{-1}</math></b>	4,9* (4,1)	19,8*(3,0)	21,8(13,7)	29,9 (8,0)	21,8(15,2)	31,6 (5,0)
<b>S (UV-A) <math>\mu\text{m}^{-1}</math></b>	6,3 (2,0)	13,3 (3,2)	13,5 (1,7)	13,3 (4,2)	14,3 (0,4)	9,9 (3,9)
<b>S (UV) <math>\mu\text{m}^{-1}</math></b>	8,1* (2,3)	18,3*(1,4)	17,3 (1,7)	19,3 (4,0)	18,1 (1,2)	18,2 (3,6)
<b>S (RFA) <math>\mu\text{m}^{-1}</math></b>	14,0* (1,2)	12,1*(0,5)	13,9 (3,5)	13,6 (2,3)	17,0 (2,8)	17,4 (7,4)
<b>S (UV-Vis) <math>\mu\text{m}^{-1}</math></b>	13,5 (1,2)	12,9 (1,4)	17,8* (0,4)	14,1*(2,8)	18,1 (0,3)	14,6 (2,4)
<b><math>\bar{a}^*</math>(UV-B) m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> COD</b>	9,6* (5,5)	3,5* (1,1)	3,4 (0,3)	2,6 (1,2)	1,2* (0,9)	4,2* (1,2)
<b><math>\bar{a}^*</math>(UV-A) m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> COD</b>	5,0* (2,8)	1,7* (0,5)	1,3 (0,1)	1,2 (0,5)	0,5 (0,3)	2,2 (1,1)
<b><math>\bar{a}^*</math>(UV) m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> COD</b>	6,4* (3,6)	2,3* (0,6)	1,9 (0,2)	1,6 (0,7)	0,7 (0,5)	2,8 (1,1)
<b><math>\bar{a}^*</math>(RFA) m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> COD</b>	0,8* (0,4)	0,3*(0,1)	0,2 (0,04)	0,2 (0,2)	0,1 (0,01)	0,8 (0,8)
<b><math>\bar{a}</math> (UVB/UVA)</b>	2,0 (0,2)	2,2 (0,2)	2,6 (0,1)	2,3 (0,2)	2,6 (0,1)	2,1 (0,4)
<b><math>\bar{a}</math> (UVB/RFA)</b>	13,4 (3,0)	12,8 (3,0)	20,5 (5,2)	13,4 (6,1)	19,3 (8,3)	9,0 (5,0)
<b><math>\bar{a}</math> (UVA/RFA)</b>	6,8 (1,2)	5,9 (1,3)	8,1 (1,9)	5,4 (2,3)	7,3 (3,0)	4,0 (1,7)

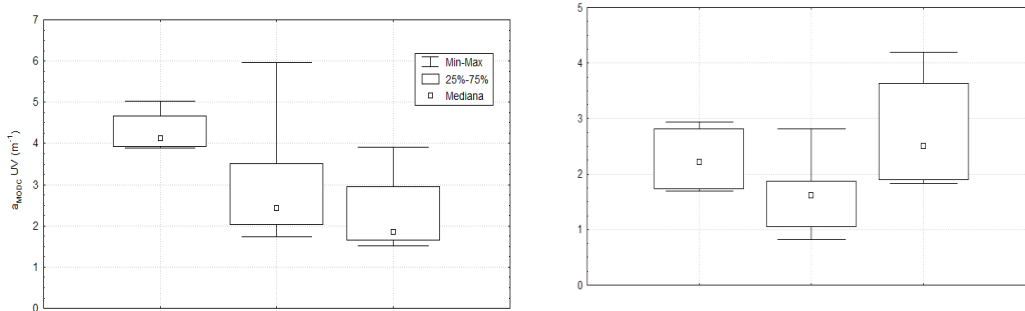
a)



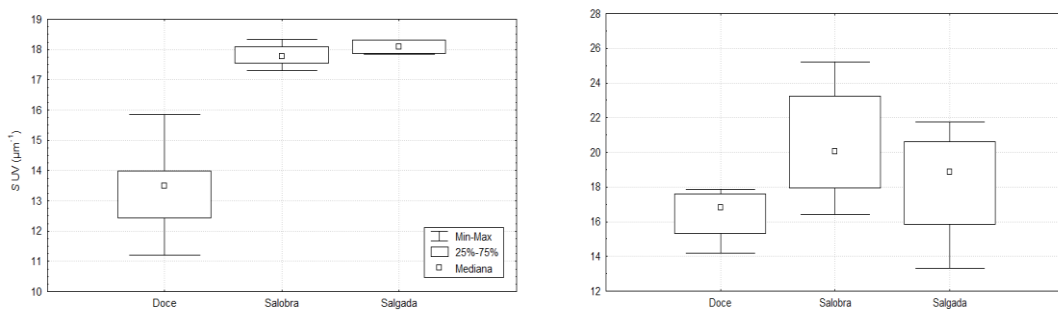
b)



c)



d)



**Figura 4.** Valores mínimo, máximo, mediana e quartis 25-75% referentes aos dados de (a) COD, (b)  $\bar{a}_{MODC}$ , (c)  $\bar{a}^*_{MODC}$  e (d)  $S$  para alta (esquerda) e baixa (direita) vazão relativa do RPS. MODC associada à região do UV(A+B).

**4.7) Padrão de variação temporal dos canais primário e secundário na físico-química e da matéria orgânica dissolvida, considerando os períodos hidrológicos de alta e baixa vazão do rio Paraíba do Sul.**

Os descritores estatísticos para os parâmetros físico-químicos analisados entre os canais para uma mesma campanha estão indicados na tabela 13. Quando comparados, não foi verificado qualquer diferença significativa segundo o teste estatístico empregado (teste HSD de *Tukey*  $p > 0,05$ ) reforçando o fato da vazão ser um fator determinante na qualidade físico-química das águas em questão.

No período de alta vazão, os canais tiveram valores médios de pH muito próximos, com uma média de 6,7 para ambos os canais. A temperatura foi outro parâmetro que demonstrou um padrão de pouca variação entre os canais para essa coleta.

As águas de ambos os canais para o período de alta vazão foram consideradas doces. Os canais tiveram baixa salinidade e CE devido ao efeito de diluição causado em virtude do aumento do escoamento sub-superficial e superficial, característica do período. Krüger (2003) através da medição da salinidade, para o mesmo estuário, observou uma diminuição da penetração de água marinha no sistema, devido ao forte vetor fluvial, indicando que a zona de mistura, onde as águas ficavam mais salgadas, situou-se na parte externa da desembocadura do RPS.

O canal secundário teve um discreto aumento na CE em relação ao canal primário. Esse canal, recebe uma maior influencia do manguezal do entorno, sendo no período de maior vazão relativa que ocorre a maior produção de serrapilheira no rio Paraíba do sul (Bernini & Rezende, 2004). Estima-se que metade da fração de matéria orgânica de origem alóctone nas áreas de manguezais seja exportada para águas adjacentes e oceanos (Dittmar & Lara, 2001; Mfilnge *et al*, 2002). Portanto, possivelmente a mineralização dessa matéria orgânica pode ter liberado íons na coluna d'água aumentando a CE e favorecendo o consumo de OD pois nesse período os valores de OD foram menores no canal secundário.

**Tabela 13.** Variáveis físico-químicas para as águas dos canais primário e secundário coletadas na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul, e referente aos períodos hidrológicos de alta e baixa vazão relativa. Os valores marcados com asterisco (\*) indicam diferença estatística significativa (Teste Tukey HSD;  $p < 0,05$ ) entre os períodos de coleta, considerando um mesmo período.

Período	Alta vazão		Baixa vazão	
	Primário	Secundário	primário	secundário
<b>Salinidade</b>	0	0,03 ± 0,1 (0 - 0 - 0,3)	1,8 ± 1,7 (0 - 1,7 - 4,8)	0,8 ± 1,0 (0 - 0,5 - 2,2)
<b>Temperatura (°C)</b>	29,1 ± 0,23 (29 -29 -30)	30, ± 0,65 (29,-30-31)	23 ± 0,15 (22-22-23)	25 ± 0,36 (24-25-25)
<b>pH</b>	6,7 ± 0,2 (6,5 - 6,7 - 7,0)	6,7 ± 0,7 (6,2 - 6,5 - 8,4)	7,9 ± 0,2 (7,7 -7,9 - 8,2)	8,1 ± 0,4 (7,5 -8,2 - 8,5)
<b>OD mg L<sup>-1</sup></b>	6,8 ± 0,2 (6,5 - 6,8 - 7,0)	5,4 ± 1,7 (3,4 - 4,4- 7,8)	8,2 ± 0,2 (7,9 - 8,3-8,5)	8,1 ± 1,1 (6,5 -8,5 - 8,8)

O COD foi outro parâmetro que, embora não tenha registrado diferença estatística significativa, se mostrou mais elevado no canal secundário. Segundo Rezende *et al* (1990) os manguezais são ecossistemas altamente produtivos e estão constantemente sendo lavados pela maré, contribuindo assim com elevados teores de matéria orgânica. Bernini & Rezende (2004) observaram em sedimentos, na mesma área, uma alta contribuição de matéria orgânica. Os autores atribuíram esse aumento a uma floresta mais madura e/ou a uma área de pouca lavagem pelas marés.

Os valores referentes à  $\bar{a}_{MODC}$  não tiveram diferença estatística significativa para nenhum dos comprimentos de onda analisados (Tabela 14, Figura 5). Apesar dessa homogeneidade numérica, no período de alta vazão o canal secundário obteve os maiores valores médio para quase todas as faixas espectrais analisadas. Somente na faixa da região fotossinteticamente ativa (RFA) que o valor médio no canal secundário foi menor. Em relação aos maiores valores médios para as demais faixas espectrais analisadas, obtidos no canal secundário, possivelmente se devem a uma alta contribuição de matéria orgânica na área adjacente dominada por manguezal.

De maneira similar ao  $\bar{a}_{MODC}$  o  $\bar{a}^*_{MODC}$  e ao contrário do observado pelo padrão geral entre os canais para ambos os períodos, não se verificou diferença estatística significativa entre os canais indicando que nesse período existiu uma proporcionalidade de MODC entre os canais. Os valores de S também não apresentaram diferença

estatística significativa, onde na faixa do UV (A+B) por exemplo, é possível observar valores baixos, geralmente associados a MODC de origem alóctone.

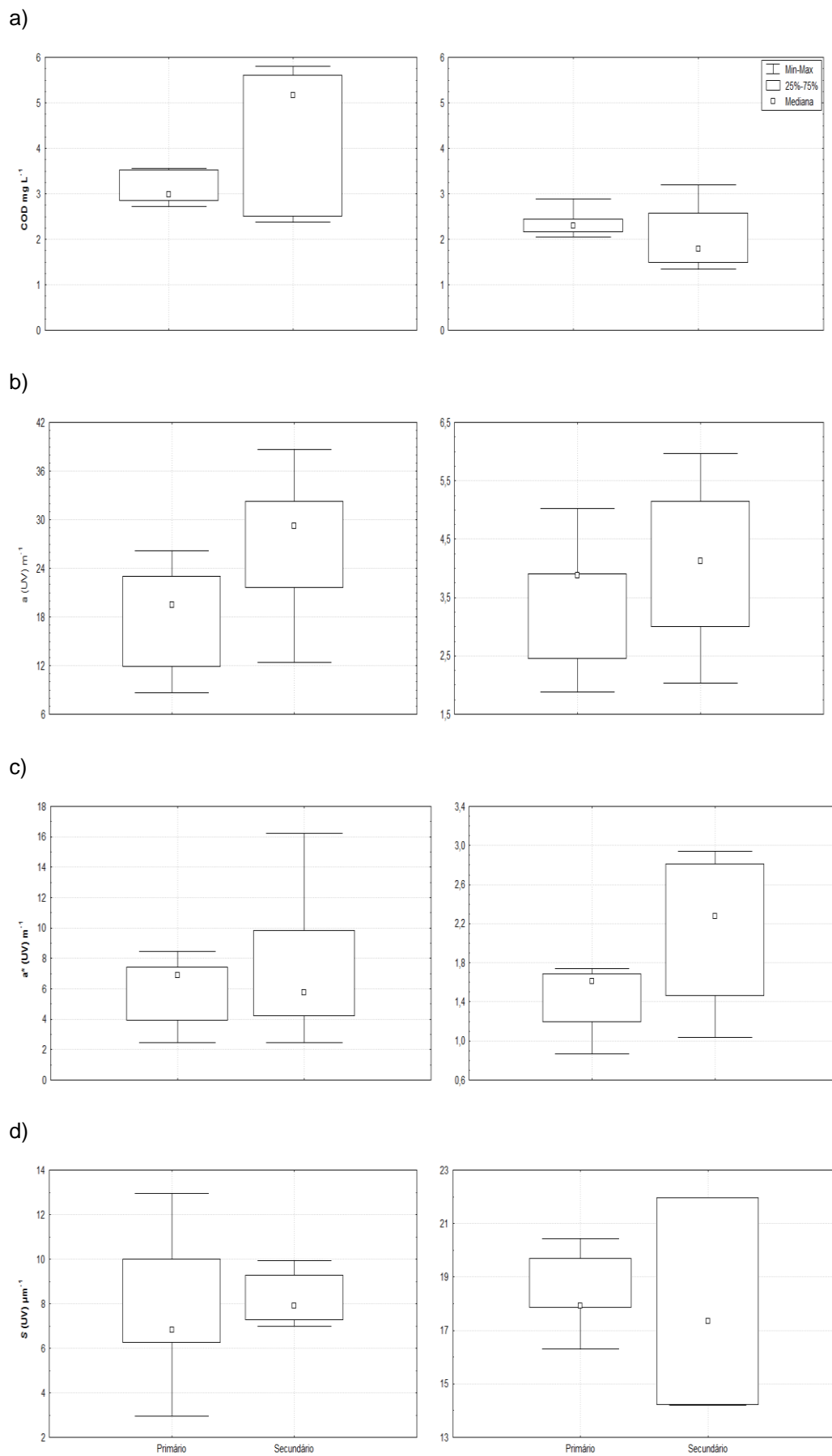
As razões (UVB/RFA e UVA/RFA) foram os únicos descritores estatísticos que apresentaram diferenças significativas. Os valores no canal secundário entre as razões foram maiores, o que retrata uma maior perda de cromóforos na faixa da RFA. É possível que, como a área de manguezal se encontra mais sombreada do que as áreas do canal primário sugere se que tenha existido uma entrada de material cromóforo que tinha sofrido pouca ação foto-oxidativa e se tornou mais disponível a degradação. Tremblay *et al.*, (2007) verificaram, através de análises moleculares que composto refratários são gerados após a uma atividade microbiológica e/ ou fotolítica.

Para o período de baixo influxo os valores físico-químicos se comportaram de modo análogo ao descritos para período de alta vazão, embora em escalas diferentes. O pH por exemplo foi bastante homogêneo para ambos os canais. Esse aumento Pode estar relacionado a entrada de águas marinhas no estuário, visto que as águas passaram a ter valores maiores salinidade. As águas tiveram um perfil de mediana referente as águas salobras. A salinidade foi maior no canal primário, possivelmente pelo canal secundário ser melhor protegido da entrada de maré.

A temperatura se mostrou um pouco mais elevada no canal secundário, o que pode ter sofrido uma influencia relacionada à hora das coletas que foram distintas. Os valores de OD foram muito semelhantes.

Embora também não tenha existido diferença estatística significativa, os padrões referentes ao COD foram distintos do padrão de alta vazão. O canal secundário passou a ter menor valor de mediana em relação ao canal primário, embora essa diferença ter sido bastante discreta.

Nesse período o canal secundário também apresentou maiores valores de  $\bar{a}_{MODC}$  e  $\bar{a}^*_{MODC}$ , confirmando que o canal secundário parece ser mais cromóforo quando comparado com primário. Os valores de S a faixa do UV (A+B) foram bastante semelhante, sugerido uma homogeneidade qualitativa de cromóforos entre os canais. Os valores para esses descritores ópticos, também indicam que, a exposição do canal primário faz com que ele sofra maiores efeitos da maré, resultando em águas mais salgadas, com valores de S mais elevados e empobrecidas em MODC. Para esse período os descritores numéricos para as razões não apresentaram diferença estatística significativa, onde a perda relativa nas faixas espectrais analisadas foi proporcional.



**Figura 5** Valores mínimo, máximo, mediana e quartis 25-75% referentes aos dados de (a) COD, (b)  $\bar{a}_{MODC}$ , (c)  $\bar{a}^*_{MODC}$  e (d) S para alta (esquerda) e baixa (direita) vazão relativa do RPS.

**Tabela 14.** Variáveis ópticas para as dos canais primário e secundário coletadas na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul, e referente aos períodos hidrológicos de alta e baixa vazão relativa. Os valores marcados com asterisco (\*) indicam diferença estatística significativa (Teste Tukey HSD;  $p < 0,05$ ) entre os períodos de coleta, considerando um mesmo tipo de período.

Variáveis	Alta Vazão		Baixa Vazão	
	Primário	Secundário	Primário	Secundário
<b>COD mg/L<sup>-1</sup></b>	3,0 ± (0,4)	5,1 ± (1,4)	2,1 ± (0,8)	1,7 ± (0,9)
<b>ā (UV-B) m<sup>-1</sup></b>	32,3 ± (8,3)	39,7 ± (15,0)	6,4 ± (2,0)	6,7 ± (2,7)
<b>ā (UV-A) m<sup>-1</sup></b>	17,4 ± (5,5)	18,4 ± (7,7)	2,5 ± (1,0)	3,0 ± (1,2)
<b>ā (UV) m<sup>-1</sup></b>	21,2 ± (6,3)	24,3 ± (9,8)	3,8 ± (1,3)	4,1 ± (1,6)
<b>ā (RFA) m<sup>-1</sup></b>	2,8 ± (1,6)	2,8 ± (0,9)	0,4 ± (0,4)	0,5 ± (0,1)
<b>S (UV-B) μm<sup>-1</sup></b>	4,2 ± (3,8)	3,4 ± (4,2)	31,6 ± (10,4)	21,9 ± (5,5)
<b>S (UV-A) μm<sup>-1</sup></b>	4,3 ± (2,4)	7,1 ± (1,8)	12,2 ± (3,5)	12,9 ± (1,6)
<b>S (UV) μm<sup>-1</sup></b>	7,2 ± (3,1)	8,5 ± (2,0)	18,1 ± (1,7)	17,8 ± (3,2)
<b>S (RFA) μm<sup>-1</sup></b>	13 ± (5,0)	14,5 ± (0,9)	12,6 ± (2,3)	13,0 ± (1,6)
<b>S (UV-Vis) μm<sup>-1</sup></b>	12,8 ± (4,9)	13,5 ± (1,2)	15,6 ± (2,2)	13,4 ± (1,8)
<b>ā*(UV-B) m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> COD</b>	10,4 ± (2,9)	9,0 ± (6,6)	2,6 ± (1,5)	2,2 ± (1,0)
<b>ā*(UV-A) m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> COD</b>	5,9 ± (1,8)	4,5 ± (3,3)	1,1 ± (0,6)	1,0 ± (0,4)
<b>ā*(UV) m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> COD</b>	7,3 ± (2,1)	5,8 ± (4,3)	1,6 ± (0,9)	1,4 ± (0,6)
<b>ā*(RFA) m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> COD</b>	1,0 ± (0,5)	0,6 ± (0,4)	0,2 ± (0,1)	0,2 ± (0,04)
<b>ā (UVB/UVA)</b>	1,8 ± (0,1)	2,0 ± (0,1)	2,4 ± (0,1)	2,2 ± (0,1)
<b>ā (UVB/RFA)</b>	11,5 ± (2,6)*	14,9 ± (2,4)*	16,5 ± (4,1)	13,8 ± (4,2)
<b>ā (UVA/RFA)</b>	6,2 ± (1,1)*	7,5 ± (1,0)*	7,0 ± (1,4)	5,9 ± (1,7)



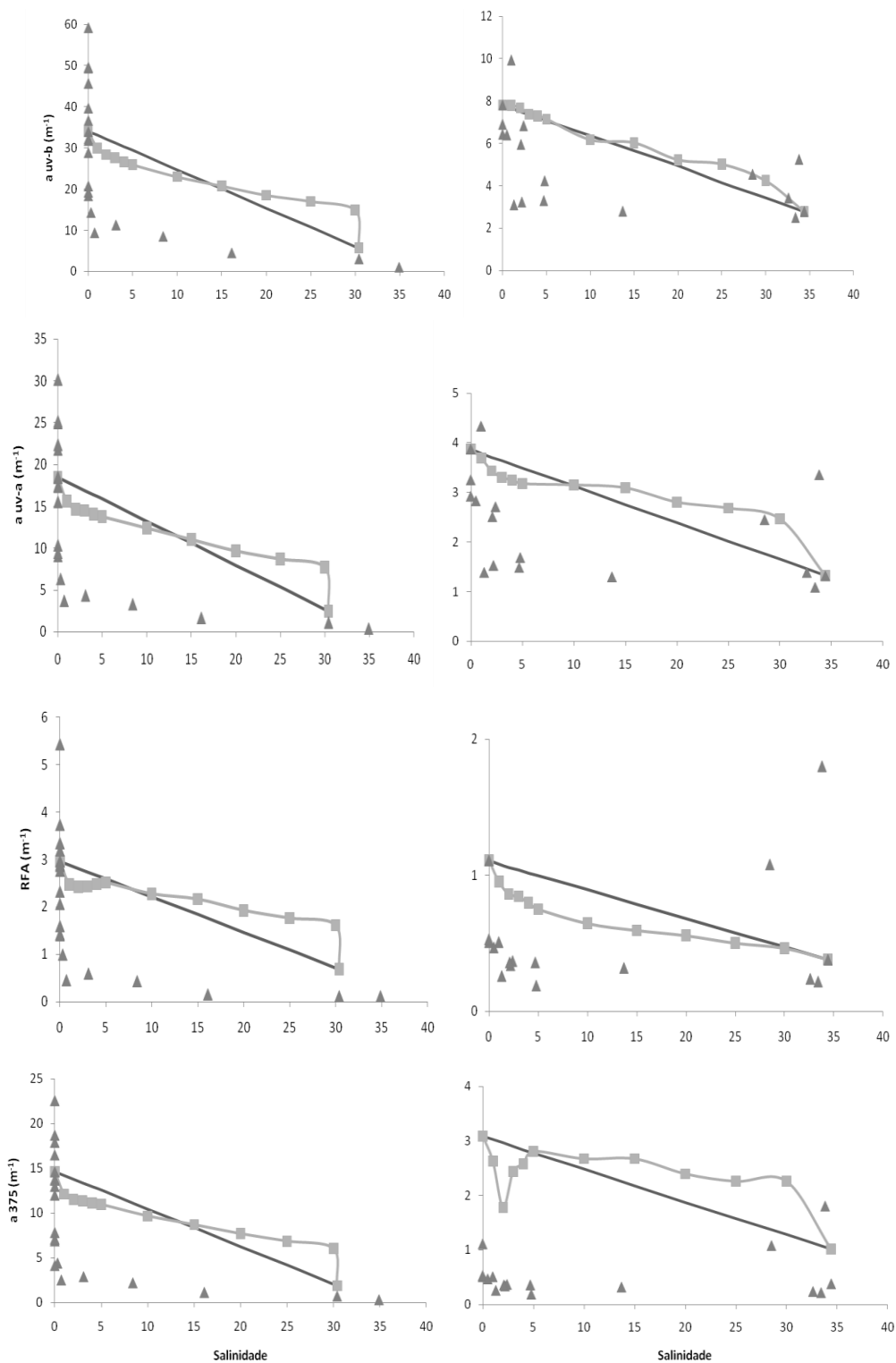
**4.8) Mistura de matéria orgânica dissolvida entre as águas doces e salgadas na interface continente-mar do rio Paraíba do Sul, considerando os períodos hidrológicos de alta e baixa vazão.**

De um modo geral os coeficientes de absorção para UVB, UVA, RFA e  $a_{375}$  sugerem certa participação de processos não conservativos em relação à linha de mistura conservativa, tanto experimentalmente em laboratório como pelos dados de campo (Figura 6). No período de alta vazão e referente aos dados de laboratório, todas as faixas analisadas apresentaram um padrão semelhante. Em relação à linha teórica de mistura conservativa, houve uma queda de cromóforos num primeiro contato da água doce com a salgada e depois um aumento de cromóforos à medida que aumentou a salinidade. Na faixa do UVB, por exemplo, o valor de absorção sofreu uma queda até a salinidade 15. Na faixa do UVA e em  $a_{375}$  o ponto de queda foi até salinidade 10. A partir desse ponto, o valor de absorção aumentou além da linha representativa da mistura conservativa. Na faixa da RFA houve uma queda inicial como as demais faixas analisadas, mas na salinidade entre ~5 e 10 a mistura se comportou de forma conservativa. A partir da salinidade 10 ocorreu um aumento de cromóforos, assim como observado para as demais bandas espectrais analisadas. No que se refere aos dados de campo, é interessante notar uma clara tendência de perda ou diminuição de cromóforos a partir da iniciação da mistura das águas doces com as águas salgadas, o que equivale à transição fluvio-marinha. Coerentemente, estudos realizados em estuários reportam a remoção de ácidos húmicos das soluções em razão da formação de colóides durante a floculação (Sholkovitz *et al.*, 1978) o que poderia explicar a maior remoção de cromóforos nas análises avaliada especialmente para essa campanha. Chen *et al.*, (2004) também registraram uma perda de cromóforos de até 50% em águas com salinidade ~16. Também é reportado na literatura que a presença de substâncias orgânicas hidrofóbicas em estuários pode ser outro fator de remoção de cromóforos da fase dissolvida devido à capacidade de adsorção com as partículas existentes. Outros autores também têm citados processos como floculação e precipitação em sedimentos como transformador (produção/remoção) de MODC (Uher *et al.*, 2001).

No período de baixa vazão, na faixa do UVB, e, considerando os dados de laboratório, foi possível observar um padrão de mistura conservativa entre as salinidades de zero a 10. A partir desse ponto, como observado anteriormente, pareceu haver um aumento de cromóforos, além do esperado para mistura conservativa. Por sua vez, na faixa da RFA os dados de laboratório mostraram uma diminuição de cromóforos ao longo

do intervalo de salinidades extremas. Na faixa do UVA e em  $a_{375}$  o padrão de variação de cromóforos em função das salinidades foi semelhante ao observado para o período de alta vazão, com uma queda inicial de absorção em um primeiro contido entre os *end-members* e, a medida que a salinidade aumentou, ocorreu um aumento do valor de absorção a partir da salinidade ~10 e ~5, respectivamente. No que se refere aos dados de campo para o período de baixa vazão relativa do RPS, houve uma tendência de queda de cromóforos nas águas salobras, particularmente, como observado no período de alta vazão relativa do RPS.

De um modo geral, os resultados experimentais confirmam parcialmente o observado no campo. Isto é, houve uma tendência de queda de cromóforos, além do esperado pelas misturas conservativas, com o aumento de salinidade até ~5-15, dependendo da faixa espectral analisada. Entretanto o aumento de cromóforos além do indicado pelas misturas conservativas, a partir de ~5-15 de salinidade não foram confirmadas no período de alta vazão relativa do RPS. No período de baixa vazão relativa do RPS, no entanto, foi possível observar aumentos pontuais de MODC, além do esperado teórico, nas águas salgadas, especialmente. Nesse período, os dados de laboratório para RFA fugiram ao padrão de aumento observado para as águas salgadas no campo (valor médio). Isto é, não se observou experimentalmente aumento de cromóforos reativos à região da RFA em relação à mistura conservativa nas águas salgadas. Esta verificação contrapõe a observação para os dados de campo de aumento de MODC nessa região espectral, o qual, aliás, foi relativamente maior do que o observado na região UV. Essa variação entre os dados de campo e de laboratório reforça a participação de processos locais específicos, após a zona de mistura entre as águas doces e salgadas, provavelmente ligados a suspensões pontuais de sedimentos nas águas salgadas (costeiras).



**Figura 6.** Coeficientes de absorção nas faixas do UVB, UVA, RFA e  $a_{375}$  em função da salinidade. As linhas sem marcadores representam misturas conservativas entre extremos de salinidade para pares de amostras selecionadas (ver métodos) e referentes aos períodos de alta (painel esquerdo) e baixa (painel direito) vazão relativa do rio Paraíba do Sul. A linha com marcadores representa os valores resultantes das misturas (amostras filtradas, GFF) realizadas no laboratório. Os triângulos representam os valores reais, resultantes das amostras de campo.

## 5) CONCLUSÃO

### 5) CONCLUSÃO

Este estudo mostra que a matéria orgânica dissolvida (MOD) presente no estuário do rio Paraíba do Sul é passível de grande variação espacial e temporal. A caracterização óptica da matéria orgânica dissolvida cromófora (MODC) contribuiu para discriminar qualitativamente as variações sofridas pelos *pools* orgânicos dissolvidos nas águas na região de interface continente-mar do RPS. De certo modo, os tipos de água (doce, salobra e salgada) e os efeitos dos períodos úmido e seco sobre a MOD puderam ser relacionados e avaliados por uma análise conjunta de carbono orgânico dissolvido (COD) e MODC. Estas respostas relacionais parecem ser importantes para o acompanhamento e entendimento de processos ambientais em águas naturais.

Temporalmente, os maiores valores de MOD total e cromófora (COD e MODC), bem como os menores valores de  $S$  foram encontrados no período de maior vazão do RPS, sugerindo um importante papel das chuvas (período úmido) na entrada de material orgânico alóctone.

Em uma escala espacial, a MOD, assim como  $a_{MODC}$ , apresentou, claramente, um gradiente crescente, e  $S$  um gradiente decrescente, com a diminuição da salinidade. Indicando que a óptica pode ser usada para caracterização de certas definições de compartimentação de ecossistemas. Foi possível também, verificar menores valores de  $a^*_{MODC}$  em águas salobras, indicando haver perda preferencial da fração cromófora da MOD nessas águas.

Para uma escala temporal foi possível observar que ambos os canais contribuem de maneira equitativa para o conteúdo de MODC e MOD além de haver semelhança qualitativa entre os *pools* orgânicos observados.

Com relação às águas de superfície e fundo, as primeiras apresentaram uma tendência a maiores valores de MOD. Esta tendência foi mais claramente evidenciada pelos valores de  $a_{MODC}$ , os quais foram ~1-3 vezes maiores do que os valores de fundo. Estas variações certamente refletem certa influencia do RPS nas águas de superfície e das águas marinhas, as águas de fundo, além de revelar mais claramente certa estratificação na coluna d'água referente a fração cromófora e a  $S$ , o que através do COD não foi possível observar.

De um modo geral, espaço-temporalmente, houve indicação de gradientes e compartimentação de *pools* orgânicos na interface continente-mar do RPS. As variações encontradas pareceram relacionadas a vários processos referentes à entrada de material

orgânico alóctone no período úmido (de maior vazão), misturas conservativas e não conservativas entre as águas doces e salgadas, certa estratificação orgânica entre as águas de superfície e fundo, integrações fotooxidativas e metabólicas em cada tipo de água. Ressalta-se que a fração cromófora da MOD foi sistematicamente mais sensível a variações espaço-temporais quando do que o verificado pela análise COD. Os dados de campo, bem como as misturas simuladas entre as águas do RPS, para ambos os períodos se comportaram de forma parcialmente conservativas, onde foi possível verificar uma queda de cromóforos e MOD além do esperado pelas misturas conservativas.

Portanto, fica patente que, do ponto de vista hidrológico, espaço-temporal, a união de medidas quantitativas de COD e das propriedades ópticas inerentes da MODC, certamente, contribui ao mapeamento e monitoramento de *pools* orgânicos, com efeito sobre a dinâmica e o comportamento da matéria orgânica dissolvida em sistemas estuarinos. Finalmente, considerando os amplos e variados papéis relacionais entre a matéria orgânica dissolvida e processos físicos, químicos e biológicos ocorrentes em águas naturais, é possível que o desenvolvimento de uma mais ampla malha de amostragem e extensa sistematização de estudos e resultados associados à óptica inerente de cromóforos orgânicos dissolvidos em sistemas aquáticos possa agregar valor pragmático ao reconhecimento e à delimitação de habitats e províncias aquáticas, considerando variadas escalas de tempo e de espaço.

## 6) Referências Bibliográficas

Ab'saber, A, N e Bernardes, N (1958): Vale do Paraíba, Serra da Mantiqueira e Arredores de São Paulo. Rio de Janeiro: Conselho Nacional de Geografia, 303p

Agência Nacional de Águas (ANA) 2006. Disponível em: [HYPERLINK http://www.ana.gov.br](http://www.ana.gov.br).

Almeida, M. G. (2004): Conteúdo, mobilidade e migração de Hg no canal fluvial do Rio Paraíba do Sul (Bacia Inferior). Tese (Doutorado em Biociências e Biotecnologia) Campos dos Goytacazes, RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense UENF, 128 p.

Almeida, M.G; Rezende, C.E; Souza, C.M.M. (2007): Variação temporal, transporte e partição de Hg e carbono orgânico nas frações particulada e dissolvida da coluna d'água da bacia inferiro do rio Paraíba, RJ, Brasil. *Geoquímica Brasiliensis*, vol. 21, 111-129p

Aitkenhead-Peterson J., W.H. McDowell and J.C. Neff (2002). Sources, production and regulation of allochthonous dissolved organic matter. In (S. Findlay and R. Sinsabaugh, Eds.), *Aquatic Ecosystems, interactivity of dissolved organic matter*. Academic Press, Amsterdam, pp 26-70.

Aitkenhead-Peterson, J.A.; Mcdowell W.H. & Neff, J.C. (2003). Sources, production and regulation of allochthonous dissolved organic matter inputs to surface waters. Pp. 25–70. *In: S. Findlay & R.E. Sinsabaugh (eds.). Aquatic Ecosystems: Interactivity of Dissolved Organic Matter*. Academic Press, San Diego. 512p

Araújo, J. R. S. & G. W. Nunan (2005): Ictiofauna do rio Paraíba do Sul: danos ambientais e sociais causados por barragens, hidrelétricas e poluição no trecho fluminense. Rio de Janeiro, CPDMA-ALERJ, 59p.

Astoreca R, V Rousseau, C Lancelot (2009): Coloured dissolved organic matter (CDOM) in Southern North Sea waters: Optical characterization and possible origin, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 85, 633–640

Azevedo, W.C. de Sá. (2006). Óptica inerente de cinco sistemas aquáticos continentais da região Norte Fluminense: um avaliação intersistêmica. Dissertação (Mestrado em Biociências e Biotecnologia) Campos dos Goytacazes, RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, 118 p.

Benner, R., 2002. Chemical composition and reactivity. In: Hansell D., Carlson, C.(Eds.), Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. Academic Press, p. 59–90.

Bernini, E. & Rezende, C.E. (2004) - Estrutura da vegetação em florestas de mangue do estuário do rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. Acta Botanica Brasílica, 18,: 491-502.

Blough. V. e. Green S. A. (1995): Spectroscopic characterization and remote sensing of non-living organic matter, p. 23-45. In R. G. Zepp and C. Sonntag [eds.] The role of non-living organicmatter in the earth's carbon cycle. John Wiley & Sons.

Blough N.V. and Del Vecchio R. (2002) Chapter 10: Chromophoric DOM in the coastal environment. In Hansell D.A. and Carlson C.A. (Eds.). Biogeochemistry of marine dissolved organic matter Academic Press pp. 509–546

Brown, M. (1977): Transmission spectroscopy examinations of natural waters. Estuar. Coast. Mar. Sci. 5: 309–317

Burdige, D. J., M. J. Alperin, J. Homstead, and C. S. Martens. (1992): The role of benthic fluxes of dissolved organic carbon in oceanic and sedimentary carbon cycling. Geophys. Res. Lett. 19: 1851-1854.

Canuel, E.A.,(2001): Relations between river flow, primary production and fatty acid composition of particulate organic matter in San Francisco and Chesapeake Bays: a multivariate approach. Organic Geochemistry 32, 563 e 583.

Carder, K. L., R. G. Steward, G. R. Harvey, & P. B. Ortner (1989): Marine humic and fulvic acids: Their effects on remote sensing of ocean chlorophyll. Limnol. Oceanogr. 34: 68–81.

Carneiro M.E.R, (1998): Origem, transporte e destino da matéria orgânica no estuário do Rio Paraíba do Sul. Tese (Doutorado em Geociências) Niterói, RJ: Universidade Federal Fluminense UFF, 210 p.

CEIVAP (2001): Bacia do Rio Paraíba do Sul: Livro da Bacia. Brasília: Projeto PROAGUA/MMA/ANA/Banco Mundial/UNESCO.

Chen, R.F., Bissett, P., Coble, P., Conmy, G., Gardner, B., Moran, M.A., Wang, X., Wells, M.L., Whelan, P., Zepp, R.G., (2004): Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) source characterization in the Louisiana Bight. *Mar. Chem.* 89, 257–272.

Costa, G. (1994): Caracterização histórica, geomorfológica e hidráulica do estuário do rio Paraíba do Sul. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, RJ, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 97p

Costa, F. J .L. da (2003): Estratégias de Gerenciamento de Recursos Hídricos no Brasil: Áreas de Cooperação com o Banco Mundial (1a Edição, 204p) Banco Mundial, Brasília, DF.

De Haan, H. (1972): Molecule-size distribution of soluble humic compounds from different natural waters. *Freshwater Biology*, 2, 235–241.

Del Castillo, C.E. Coble, P.G., Morell, J.M., López, J.M., Corredor, J.E.(1999): Analysis of the optical properties of the Orinoco River plume by absorption and fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry*, Amsterdam, v. 66, p. 35–51, 1999

Del Castillo, C.E., Gilbes, F., Coble, P.G., Muller-Karger, F.E. (2000): On the dispersal of riverine colored dissolved organic matter over the West Florida Shelf. *Limnology and Oceanography*, Waco, v. 45, e. 6, p. 1425 -1432, 2000.

Dittmar, T., Lara, R.J., Kattner, G., (2001): River or Mangrove? Tracing major organic matter sources in tropical Brazilian coastal waters. *Mar. Chem.* 73, 253–271.

Dittmar T, Hertkorn N, Kattner G, Lara (2006): Mangroves, a major source of dissolved organic carbon to the oceans. *Global Biogeochemical Cycles* 20: GB1012, doi:



10.1029/2005GB002570 ELISON AM (2008) Managing mangroves with benthic biodiversity in mind: Moving beyond roving banditry. *Jour. of Sea Res.* 59: 2-15

DNAEE (1995): Inventário das estações fluviométricas. MME-DNAEE, Brasília

Fernandes, T. B. (2008) *Materia orgânica dissolvida cromófora em cinco sistemas aquáticos: avaliações ópticas limnológicas (intersistêmicas, polissistêmicas e sazonais)*. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais), Campos dos Goytacazes, RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense UENF, 93p.

GAO, H. Z., AND R. G. ZEPP. (1998):. Factors influencing photoreactions of dissolved organic matter in coastal river of the southern United States. *Environ. Sci. Technol.* 32: 2940–2946

Harvey, G. R., D. A. Boran, L. A. Cheasl and J. M. Tokar. (1983): The structure of marine fulvic and humic acids. *Marine Chemistry* 12: 119–132.

Huovinen, P. S., Penttilä, H., & Soimasuo, M. R. (2003): Spectral attenuation of solar ultraviolet radiation in humic lakes in central Finland. *Chemosphere*, 51, 205–214.

IOCCG (2000): Remote sensing of ocean colour in coastal, and other optically-complex waters, Report Number 3. In: STUART V. (Ed.). Report of the international ocean-colour coordinating group. Dartmouth: MacNab Print, 139 p. ISSN (1098-6030).

Keith, D.J.; Yoder, J.A. & Freeman, S.A. (2002): Spatial and temporal distribution of coloured dissolved organic matter (CDOM) in Narragansett Bay, Rhode Island: Implications for phytoplankton in coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55: 705-717.

Kristensen, E., Bouillon, S., Dttmar, T. & Machand, C. (2008). Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: A review. *Aquatic Botany in press*. doi: 10.1016/j.aquabot.2007.12.005.

Krüger, G.C.T, Caralho, C.E.V, Ferreira, A.G, Gonçalves, E.G, Truccolo, E.C & Schettini, C.A.F (2003): Dinâmica de carbono orgânico dissolvido no estuário do Rio Paraíba do Sul, RJ, sob diferentes condições de maré e descarga fluvial. *Atlântica*, 25(1): 27–33.

Leithold, E.L., Blair, N.E., (2001): Watershed control on the carbon loading of marine sedimentary particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 2231e 2240

Markager, S., & W. Vincent. (2000). Spectral light attenuation and the absorption of UV and blue light in natural waters. *Limnol. Oceanogr.* 45: 642–650.

Mfilinge, P. L., N. Atta and M. Tsuchiya (2002): Nutrient dynamics and leaf litter decomposition in a subtropical mangrove forest at Oura Bay, Okinawa, Japan. *Trees-Struct. Funct.*, **16**, 172–180.

Mopper, K., Kieber, D.J., (2002): Photochemistry and the cycling of carbon, sulfur, nitrogen and phosphorus. In: Hansell, D.A., Carlson, C.A. (Eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press, Amsterdam, pp. 456– 507.

Moran, M.A., Sheldon Jr., W.M., Zeep, R.G. (2000): Carbon loss and optical property changes during long-term photochemical and biological degradation of estuarine dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.*, 45(6): 1254-1264.

Nagata, T. (2000): Production mechanisms of dissolved organic matter, p. 121–152. In D. L. Kirchman [ed.], *Microbial ecology of the oceans*. John Wiley.

Nicolite, M, Trucolo, E.C, Schettini, C.A.F, Carvalho, C.E.V, (2009). Oscilação do nível de água e a co-oscilação da maré astronômica no baixo estuário do rio Paraíba do Sul-RJ. *Revista Brasileira de Geofísica* (2009) 27(2): 225-239

Rezende, C.E., Lacerda L.D., Ovalle, A.R.C., Silva, C.A.R., Martinelli, L.A., (1990): Nature of POC Transport in a Mangrove Ecosystem - A Carbon Stable Isotopic Study. *Estuarine Coastal And Shelf Science* ;30; 6; 641-645

Pedrosa, P (2007). Optical resilience of the Paraíba do Sul River (Brazil) during a toxic spill of a wood-pulping factory: the Cataguazes accident. *Environ. Monit. Assess.*, 129:137-150.

PLANÁGUA - SEMADS/GTZ (2001). Bacias Hidrográficas e Rios Fluminenses. *Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável - RJ*, p. 73.

Raymond, P.A., Bauer, J.E., (2000). Bacterial consumption of DOC during transport through a temperate estuary. *Aquatic Microbial Ecology* 22, 1e12

Salomão, M. S. M. B. (1997): *Dinâmica do Material Particulado em Suspensão e de Metais Pesados na Porção Inferior do Rio Paraíba do Sul*. Monografia. Laboratório de Ciências Ambientais, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ

Sholkovitz, E.R., E.A. Boyle and N.B. Price, (1978): The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 4, 77-86.

Silva, C. F. (2000). Hidrogeoquímica fluvial da porção inferior do rio Paraíba do Sul, RJ Dissertação de Mestrado (Biociências e Biotecnologia) Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense UENF, 65 p.

Stedmon, C. A., Markager S., e. Kaas, H (2000): Optical properties and signatures of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Danish coastal waters. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 51: 267–278

Stedmon, C.A., Markager, S. (2001). The optics of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Greenland sea: An algorithm for differentiation between marine and terrestrially derived organic matter. *Limnology oceanography*, 46(8): 2087:2093

Stedmon, C.A., Markager, S. (2003). Behaviour of the optical properties of coloured dissolved organic matter under conservative mixing. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57: 973-979

Stedmon, C.A., Markager, S.S., Søndergaard, M., Vang, T., Laubel, A.R., Borch, N.H. & Windelin, A. (2006): Dissolved Organic Matter (DOM) Export to a Temperate Estuary: Seasonal Variations and Implications of Land Use. - *Estuaries and Coasts* 29(3): 388-400.

Tassan, S. (1988): The use of the thematic mapper for coastal water analysis. *Proceedings of the XV ISPS*, Kyoto, julho, 1988, p VII-564-575 1988.

Tremblay, L. B., Dittmar, M., Marshall, A. G., Cooper, J.W., Cooper, T. W (2007) Molecular characterization of dissolved organic matter in a North Brazilian mangrove porewater and mangrove-fringed estuaries by ultrahigh resolution Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance mass spectrometry and excitation/emission spectroscopy, *Marine Chemistry* 105 (2007) 15–29

Totti, M.E.F., Pedrosa, P. Região Norte Fluminense: terra de contrastes. In. *formação histórica e econômica da Região Norte Fluminense* (Orgs. Carvalho, A.M., Totti, M.E.F.). Editora Garamond, Rio de Janeiro. *Water Resources*

*Uher, G., Hughes, C., Henry, G., Upstill-Goddard, R.C., 2001. Nonconservative mixing behavior of colored dissolved organic matter in a humic-rich, turbid estuary. Geophysical Research Letters* 28 (17), 3309–3312.

Vodacek, A. *et al* (1997): Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: terrestrial inputs and photooxidation. *Limnology and Oceanography*, Waco, v. 42, e. 4, p. 674– 686.

Wetzel, R.G (1975): *Limnology*. Philadelphia, W.B. Saunders, 743p.