

COMPOSIÇÃO E FLUXO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM UM CANAL DE MARÉ
NO ECOSISTEMA DE MANGUEZAL DO ESTUÁRIO DO RIO PARAÍBA DO
SUL, COSTA NORTE DO RIO DE JANEIRO

FREDERICO PINTO DE BRITO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - DARCY RIBEIRO
CAMPOS DOS GOYTACAZES-RJ
FEVEREIRO - 2014

COMPOSIÇÃO E FLUXO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM UM CANAL DE MARÉ
NO ECOSISTEMA DE MANGUEZAL DO ESTUÁRIO DO RIO PARAÍBA DO
SUL, COSTA NORTE DO RIO DE JANEIRO

FREDERICO PINTO DE BRITO

Dissertação apresentada ao Centro de
Biotecnologia e Biociências da
Universidade Estadual do Norte
Fluminense - Darcy Ribeiro como parte
das exigências para a obtenção do título
de Mestre em Ecologia e Recursos
Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Rezende

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - DARCY RIBEIRO
CAMPOS DOS GOYTACAZES-RJ
FEVEREIRO - 2014

COMPOSIÇÃO E FLUXO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM UM CANAL DE MARÉ
NO ECOSSISTEMA DE MANGUEZAL DO ESTUÁRIO DO RIO PARAÍBA DO
SUL, COSTA NORTE DO RIO DE JANEIRO

FREDERICO PINTO DE BRITO

Dissertação apresentada ao Centro de
Biotecnologia e Biotecnologia da
Universidade Estadual do Norte
Fluminense - Darcy Ribeiro como parte
das exigências para a obtenção do título
de Mestre em Ecologia e Recursos
Naturais.

Aprovada em 7 de fevereiro de 2014.

Comissão examinadora:

Prof. Dr. Álvaro Ramon Coelho Ovalle - UENF

Prof. Dr. Luiz Antônio Martinelli - USP

Prof. Dr. Marcelo Corrêa Bernardes - UFF

Prof. Dr. Marcelo Gomes de Almeida - Revisor - UENF

Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende - Orientador - UENF

“Dedico este trabalho a minha família (Ricardo, Rosa e Laura) pelo amor incondicional e ao grande amigo José Ricardo Soares Monção (in memoriam) por ser exemplo de humildade e força de vontade”.

*“Mares calmos nunca formaram bons navegadores.”
Autor desconhecido.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar força e saúde pra continuar na batalha diária e cumprir meus objetivos.

A toda minha família, principalmente aos meus pais Ricardo A. de Brito e Rosa Maria de S. P. de Brito e a minha irmã Laura P. de Brito, pelo amor incondicional em todas as fases da minha vida. Meus avós Jorge, Terezinha, José Antônio e Francisca, meus tios, tias, em especial minha tia “Cacá” que me aturou no seu quartinho algumas vezes, e primos.

A Clara Dansa, pelo carinho, companheirismo e compreensão ao longo dessa jornada e ao Luquinhas, não menos importante.

Ao meu orientador Carlos Eduardo de Rezende pela oportunidade, credibilidade, conhecimento transmitido, exemplo de profissionalismo e amizade durante alguns bons anos de convívio. O gafanhoto agradece imensamente.

Ao Álvaro Ramon C. Ovalle pelos inumeráveis esclarecimentos, toda ajuda desprendida nas “batalhas” de campo, incentivo para a realização deste trabalho e a amizade conquistada. Valeu comandante!

Ao Marcelo Gomes de Almeida pela revisão da dissertação, amizade, incentivo, todas análises da composição isotópica e os valiosos ensinamentos, tanto na parte acadêmica como laboratorial.

Aos membros da banca por terem aceitado participar da banca examinadora.

Ao corpo técnico do Laboratório de Ciências Ambientais da UENF.

A todos os amigos e amigas que fazem parte do grupo de pesquisa do professor Carlos Eduardo de Rezende.

Aos amigos da UENF: Bráulio Cherene, Diogo Quitete, Marcos Franco, Fred, Dani, Roger Carvalho, Bianca Liguori, Jayme Júnior e Beatriz Araújo.

Agradeço especialmente aos amigos irmãos: Jomar Marques “Monstrengo”, Thiago “Gordinho” Rangel e Wendel “Guerreiro” por todo apoio nas diversas etapas deste trabalho e pela grande amizade.

Aos grandes amigos: Bruno Masi, Renato Gobo e Igor “Makinha” pelos momentos de descontração vividos nesses anos. Iverson Lopes, Filipe Sena,

Bruno Bastos, Raphael Rangel, Leandro “Caduzinho”, e Luciano “Xurrasco” pela amizade de longa data.

A todos os combatentes que participaram das 3 etapas da “Operação Barra Velha”, que foram verdadeiras batalhas de campo. São eles: Carlos Eduardo de Rezende, Álvaro Ramon C. Ovalle, Sr. Antônio, Jomar Júnior, Thiago Rangel, Diogo Quitete, Jayme Teixeira, Marcos Franco, Bráulio Cherene, Thiago Benevides, Renato Rosa Gobo e Roger Carvalho. Sem vocês seria muito difícil ter realizado este trabalho.

A CAPES pela concessão da bolsa, ao programa de pós graduação em Ecologia e Recursos Naturais da UENF e a secretária Elizabete Costa.

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia sobre a Transferência de Material na Interface Continente – Oceano (CNPq Proc. 573.601/2008-9) e apoio financeiro da FAPERJ (E- 26/102.697/2008; E- 26/112.037-2008); CNPq (Proc. 573.601/2008-9).

Gratidão eterna!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 O ecossistema manguezal.....	1
1.2 Características da matéria orgânica nos ecossistemas aquáticos.....	3
1.3 Concentração e isolamento da matéria orgânica dissolvida.....	5
1.4 Composição elementar e isotópica da matéria orgânica.....	8
1.5 Matéria orgânica na interface continente – oceano: rios e manguezais como principais fontes para os estuários e regiões costeiras adjacentes...	10
1.6 Troca de materiais entre o ecossistema manguezal e as regiões costeiras adjacentes.....	14
2. JUSTIFICATIVA.....	17
3. OBJETIVOS.....	17
3.1. Objetivo Geral.....	17
3.2. Objetivos específicos.....	17
4. ÁREA DE ESTUDO.....	19
4.1 Bacia do rio Paraíba do Sul.....	19
4.2 Porção inferior, estuário e manguezal do rio Paraíba do Sul.....	21
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	24
5.1 Amostragem.....	24
5.2 Determinações físico-químicas e processamento das amostras.....	25
5.3 Análise química do carbono orgânico dissolvido.....	25
5.4 Caracterização da matéria orgânica particulada e dissolvida.....	26
5.5 Composição elementar e isotópica da matéria orgânica particulada e dissolvida.....	26
5.7 Modelos de mistura para dados de composição isotópica.....	30
5.8 Tratamento Estatístico.....	32
6. RESULTADOS.....	33

6.1 Nível de água no canal de maré e parâmetros físico-químicos.....	33
6.2 Concentração do material particulado em suspensão, matéria orgânica particulada e dissolvida.....	39
6.3 Composição elementar e isotópica da MOP e MOD.....	44
6.4 Nível de água, parâmetros físico-químicos, hidroquímica e composição elementar e isotópica da MOP e MOD dos pontos controle (2 e 3) do estuário interno do RPS.....	45
6.5 Fluxo de água e materiais através do canal de maré.....	48
7. DISSCUSSÃO.....	51
7.1 Variação hidrodinâmica e físico-química na região estuarina e canal de maré do manguezal do rio Paraíba do Sul.....	51
7.2 Hidroquímica e origem da matéria orgânica no canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul.....	58
7.3 Transporte de matéria orgânica particulada e dissolvida através do canal de maré.....	68
8. CONCLUSÃO.....	73
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
10. APÊNDICES.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul, região sudeste do Brasil (fonte: Ovalle <i>et al.</i> , 2013).....	19
Figura 2. Média mensal da descarga fluvial ($m^3.s^{-1}$) a montante do estuário do rio Paraíba do Sul no período de janeiro de 2011 a dezembro de 2012. Setas pretas representam as campanhas de amostragem (Fonte: Laboratório de Ciências Ambientais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro).....	20
Figura 3. Estuário interno do rio Paraíba do Sul, região costeira do Norte Fluminense.....	22
Figura 4. Temperatura da água e nível de água na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado em cinza.....	34
Figura 5. Condutividade elétrica e nível de água na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado em cinza.....	35
Figura 6. Valores de pH e nível de água na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado em cinza.....	36
Figura 7. Alcalinidade e nível de água na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado em cinza.....	37
Figura 8. Oxigênio dissolvido e nível de água na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado em cinza.....	38
Figura 9. Material particulado em suspensão (MPS) e nível de água na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado em cinza.....	39
Figura 10. Carbono orgânico particulado (COP) e nível de água na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado em cinza.....	40

Figura 11. Carbono orgânico dissolvido (COD) e nível de água na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado em cinza.....	41
Figura 12. Nitrogênio total particulado (NTP) e nível de água na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado em cinza.....	42
Figura 13. Nitrogênio total dissolvido (NTD) e nível de água na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado em cinza.....	43
Figura 14. Regressão linear entre a condutividade elétrica e o nível de água na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul.....	52
Figura 15. Esquema da entrada de água no canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul.....	55
Figura 16. Regressão linear entre a alcalinidade e a condutividade elétrica e a alcalinidade e o nível de água na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul.....	56
Figura 17. Regressão linear entre o oxigênio dissolvido e o nível de água e o oxigênio dissolvido e a condutividade elétrica na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul.....	57
Figura 18. Regressão linear entre o COD e o nível de água e o COD e a condutividade elétrica na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul.....	59
Figura 19. Composição isotópica do carbono e nitrogênio da MOP na ESQ, ESS e ECS e as fontes de matéria orgânica em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul.....	63
Figura 20. Proporção das fontes de matéria orgânica na ESQ e ESS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul para a fração particulada (MOP).....	64
Figura 21. Proporção das fontes de matéria orgânica na ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul para a fração particulada (MOP).....	64
Figura 22. Composição isotópica do carbono e nitrogênio da MOD na	

ESQ, ESS e ECS e suas respectivas fontes de matéria orgânica em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul.....	65
Figura 23. Proporção das fontes de matéria orgânica na estação seca, maré de quadratura (ESQ) e maré de sizígia (ESS) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul para a fração dissolvida (MOD).....	66
Figura 24. Proporção das fontes de matéria orgânica na estação chuvosa, maré de sizígia (ECS) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul para a fração dissolvida (MOD).....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Média e desvio padrão dos valores de <i>end-members</i> usados nos dois modelos de mistura no presente estudo.....	21
Tabela 2. Média (destacado em cinza), mínimo e máximo da composição elementar, razão atômica e isotópica da MOP e MOD no canal de maré do manguezal do estuário do RPS.....	44
Tabela 3. Parâmetros físico-químicos e hidroquímica da MOP e MOD na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul em distintos momentos da maré (maré baixa e alta).....	46
Tabela 4. Composição elementar, razão atômica e isotópica da MOP e MOD na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul em distintos momentos da maré (maré baixa e alta).....	47
Tabela 5. Nível de água (m), fluxo de água ($\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) e concentração (mg/L) do MPS, MOP e MOD na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Média (X), desvio padrão (DP) e variação (mín – máx) nos diferentes estágios da maré (vazante e enchente). Valores negativos (-) e positivos (+) indicam saída e entrada de água no canal de maré, respectivamente.....	49
Tabela 6. Balanço de massa do nitrogênio total particulado (NTP), nitrogênio total dissolvido (NTD), carbono orgânico particulado (COP), carbono orgânico dissolvido (COD) e material particulado em suspensão (MPS) na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do RPS.....	50
Tabela 7. Composição elementar, razão atômica e isotópica do carbono e nitrogênio das frações da vegetação e sedimento do manguezal do estuário do RPS (Ribas, 2013) e da MOP e MOD na região fluvial do RPS na estação seca e chuvosa (Marques, dados não publicados).....	63

LISTA DE ABREVIATURAS

(C/N)_a – razão atômica de carbono e nitrogênio
COD – carbono orgânico dissolvido
CODU – carbono orgânico dissolvido ultrafiltrado
COP – carbono orgânico particulado
CV – coeficiente de variação
ECS – estação chuvosa sizígia
EFS – extração em fase sólida
ESQ – estação seca quadratura
ESS – estação seca sizígia
MO – matéria orgânica
MOD – material orgânica dissolvida
MODU – matéria orgânica dissolvida ultrafiltrada
MOP – matéria orgânica particulada
MPS – material particulado em suspens
NOD – nitrogênio orgânico dissolvido
NTD – nitrogênio total dissolvido
PPL – poliestireno divinilbenzeno
RPS – rio Paraíba do Sul
UF – ultrafiltração

RESUMO

Os manguezais têm reconhecido papel no ciclo biogeoquímico da matéria orgânica, tendo importância fundamental nos serviços ambientais costeiros das regiões tropicais e subtropicais. No que tange a matéria orgânica, este ecossistema está entre os mais produtivos do planeta, onde a exportação de material é processada através de macro detritos, material particulado (fino e grosso) e dissolvido. O estudo foi desenvolvido em uma das regiões com maior área de mangue do estado do Rio de Janeiro e encontra-se diretamente associado a um importante sistema fluvial da região sudeste do Brasil, o rio Paraíba do Sul. O objetivo do presente estudo foi caracterizar e quantificar a MOP e MOD de um canal de maré no manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul em três situações distintas, estação seca (marés de quadratura e sizígia) e estação chuvosa (maré de sizígia). De acordo com os dados da composição elementar e isotópica foi possível identificar o manguezal como a principal fonte da MOP e MOD para o canal de maré na estação seca, principalmente na maré de sizígia. Na estação chuvosa, a fonte predominante da MOP foi o manguezal. Em relação à fração dissolvida, a MOD fluvial se sobrepôs ao sinal isotópico da vegetação do manguezal na estação chuvosa. Na estação chuvosa e maré de sizígia a MOP foi predominantemente originada do manguezal, enquanto para a MOD houve um predomínio de origem fluvial. O canal de maré do manguezal do estuário do RPS investigado no presente estudo se comportou como exportador de MO em todas as amostragens. A magnitude de exportação do carbono orgânico através do canal de maré foi dependente do tipo de ciclo de maré (quadratura ou sizígia) e da estação do ano (seca ou chuvosa). Durante a estação seca houve maior exportação de materiais na maré de sizígia comparada à maré de quadratura, predominando a MO exportada de origem do manguezal. Sazonalmente, os maiores valores exportados de MO foram encontrados na estação chuvosa, com a maior quantidade de MO exportada de origem fluvial como reflexo do aumento no influxo da MO transportada pelo RPS. Com os resultados obtidos no presente estudo foi possível identificar a importância do manguezal na estação seca, principalmente na maré de sizígia, e maior influência do aporte fluvial durante a estação chuvosa na exportação de MO para a região estuarina e costeira adjacente.

ABSTRACT

Mangroves play a well-known role in the biogeochemical cycling of organic matter and have a fundamental importance for coastal environmental services in tropical and subtropical regions. With respect to organic matter, mangroves are one of the most productive ecosystems on Earth, and matter export is processed through macro debris, particulate (fine and coarse) and dissolved matter. This study was carried out in a region with one of the largest mangrove areas in the state of Rio de Janeiro. This mangrove area is directly associated with a major river system on the southeastern region of Brazil, the Paraíba do Sul River (PSR). The aim of this study was to characterize and to quantify the Particulate Organic Matter (POM) and the Dissolved Organic Matter (DOM) of a tidal creek in the mangrove estuary of PSR in three different periods: dry season (Spring tides and neap tides) and wet season (Spring tide). After analyzing the elemental data and isotopic composition, the mangrove area was identified as the main source of POM and DOM to the tidal creek during the dry season, especially on the Spring tide. In the wet season, the mangrove was the predominant source of POM. In relation to the dissolved fraction, riverine DOM overlapped with the isotopic signal of the mangrove vegetation in the rainy season. POM was predominantly originated from the mangrove in the rainy season and Spring tide, while the riverine source dominated for the DOM. The tidal creek mangrove estuary of the RPS behaved as an exporter of Organic Matter (OM) in all sampling campaigns. The magnitude of export of organic carbon through the tidal creek was dependent on the type of cycle (neap or Spring) and on the season (dry or wet). During the dry season, there was a greater export of materials in the Spring tide compared to the neap tide, OM was mostly exported from the mangrove. The highest export values for OM were found in the wet season, with the greatest amount of organic matter exported from riverine inputs, a fact that reflects an increase in the influx of OM transported by the PSR. The results of this study demonstrate the importance of mangroves during the dry season, especially on the Spring tide, and the greater influence of river inflows during the wet season on the export of organic matter to the estuarine region and to the adjacent coastal areas.

1. INTRODUÇÃO

1.1 O ecossistema manguezal

As florestas de manguezais encontram-se entre os principais ecossistemas que ocorrem ao longo das regiões salobras e marinhas das zonas costeiras, onde estão sujeitas a inundação regular ou ocasional de águas de origem fluvial, estuarina e/ou marinha (Tomlinson, 1986; Kjerfve, 1999). Em geral encontram-se associados a áreas abrigadas como estuários, baías e lagunas (Thom, 1984), entretanto também ocorrem em regiões abertas e em contato direto com o oceano.

A vegetação de mangue possui várias adaptações fisiológicas e morfológicas como, por exemplo, mecanismos de excreção de sais através de glândulas localizadas nas folhas e exclusão ao nível de sistema radicular, raízes laterais de sustentação e estruturas responsáveis por trocas gasosas (Kathiresan & Bingham, 2002). Estas adaptações possibilitam o seu desenvolvimento em condições ambientais severas como elevada salinidade, áreas geralmente inundadas pela ação das marés, substrato inconsolidado e diferentes graus de anoxia (Tomlinson, 1986; Alongi, 2008).

As áreas mais extensas de manguezais são encontradas nas regiões tropicais e subtropicais do globo, entre as latitudes 20° N e 20° S (Tomlinson, 1986; Giri *et al.*, 2011). A sua distribuição global depende de inúmeros fatores como condições climáticas, salinidade, flutuação das marés, tipo e topografia do substrato e energia das ondas (Tomlinson, 1986; Kjerfve, 1990).

De acordo com Giri *et al.* (2011), a área total dos manguezais no ano 2000 foi de aproximadamente 137.760 km² localizados em 118 países e territórios, representando cerca de 0,7% do total das florestas tropicais do mundo. As maiores extensões de manguezais são encontradas na Ásia (42%) seguida pela África (20%), América Central e do Norte (15%), Oceania (12%) e América do Sul (11%). Aproximadamente 75% dos manguezais do mundo estão concentrados em apenas 15 países, onde os quatro primeiros são Indonésia, Austrália, Brasil e México (Giri *et al.*, 2011).

O Brasil ocupa a terceira posição dos países com maior área de manguezal do mundo com 9.626 km², sendo o único representante da América

do Sul que figura entre os 15 países mais representativos (Giri *et al.*, 2011). Os manguezais estão distribuídos na maior parte da zona costeira brasileira, desde o norte do Amapá (Oiapoque 04°30'N) até a cidade de Laguna (28°30'S), em Santa Catarina (Schaeffer-Novelli, 1989). Entretanto, aproximadamente 85% dos manguezais brasileiros são encontrados na região Norte do Brasil, ao longo de 1.800 km de litoral, englobando a costa do Amapá, Pará e Maranhão. No estado do Rio de Janeiro ocupa aproximadamente 160 km², onde se destacam os manguezais das baías de Sepetiba, Guanabara e Angra dos Reis e o manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul, localizado na região Norte Fluminense (Kjerfve & Lacerda, 1993).

As florestas de manguezais fornecem bens e serviços únicos de elevada importância para a sociedade, bem como para os sistemas costeiros e marinhos (Lugo & Snedaker, 1975; Alongi, 2002; Duke, 2007). As comunidades costeiras utilizam diversos tipos de bens dos manguezais. Os mais comuns são à extração de madeira que é utilizada como combustível e na construção civil, além de recursos alimentares (moluscos, crustáceos e peixes) para consumo próprio ou para aquisição de renda familiar através da comercialização destes produtos pesqueiros (Primavera, 2005; Walters *et al.*, 2008).

Em relação aos serviços ecológicos se destacam: importância como refúgios naturais, áreas de alimentação e reprodução para uma variedade de espécies de animais, incluindo as de valor comercial (Primavera, 2005); relevantes produtores e exportadores de matéria orgânica (MO) para o estuário e o ambiente costeiro adjacente sustentando a cadeia trófica costeira (Odum & Heald, 1975); cerca de 10% do carbono orgânico dissolvido são provenientes dos manguezais (Dittmar *et al.*, 2006); ajudam na estabilização da linha de costa e reduzem os impactos de desastres naturais como tsunamis e furacões (Giri *et al.*, 2008); elevada eficiência no sequestro de CO₂ atmosférico pela vegetação e armazenamento do carbono “soterrado” nos sedimentos (Jennerjahn & Ittekkot, 2002; Alongi, 2008); além de atuarem como barreiras biogeoquímicas eficientes aos poluentes metálicos (Lacerda *et al.*, 1993). Com relação a sua valoração, os manguezais possuem valor econômico entre 200.000 e 900.000 dólares por hectare, representando apenas 0,7% das florestas tropicais do mundo (Costanza *et al.*, 1997; UNEP-WCMC, 2006).

Apesar da reconhecida importância sócio-econômica e ecológica, os manguezais vêm sofrendo ao longo das últimas décadas. O contínuo declínio das florestas tem sido causado principalmente pela conversão de suas áreas para agricultura, pastagem, aquicultura e urbanização, além de outros impactos antrópicos como lançamento de efluentes domésticos e industriais, obras de dragagem e barragens a montante dos manguezais e nos canais de maré alterando suas características hidrodinâmicas (Alongi, 2002; Gilman *et al.*, 2008; Giri *et al.*, 2008).

Em torno de 35% dos manguezais mundiais foram perdidos entre os anos de 1980 e 2000, e continuam perdendo área mundialmente a uma taxa de 2,1% ao ano, excedendo as perdas das florestas tropicais chuvosas e recifes de coral (Valiela *et al.*, 2001; Duke *et al.*, 2007). O aumento relativo do nível do mar, mudanças no uso da terra, alterações hidrológicas e as mudanças climáticas também são grandes ameaças aos manguezais remanescentes (Blasco *et al.*, 2001; Gilman *et al.*, 2008). Predições sugerem que entre 30-40% das áreas costeiras úmidas e 100% das florestas de manguezais podem ser perdidas nos próximos 100 anos se as taxa atuais de perda permanecerem (Duke *et al.*, 2007; IPCC, 2007; Giri *et al.*, 2011).

Portanto, os bens e serviços prestados pelo ecossistema de manguezal e o ciclo biogeoquímico de diversos elementos nas áreas costeiras tropicais podem ser alterados drasticamente devido aos impactos antropogênicos citados acima. Desta forma, torna-se necessária à aplicação de medidas de manejo e conservação pelos órgãos competentes e tomadores de decisão, afim de que os manguezais possam desempenhar o seu relevante papel sócio-econômico e ecológico.

1.2 Características da matéria orgânica nos ecossistemas aquáticos

Elementos como carbono e nitrogênio podem ser encontrados em ambientes naturais nas suas formas inorgânica, orgânica, particulada e dissolvida (Bauer & Bianchi, 2011). Nos ecossistemas aquáticos, a MO pode ser operacionalmente dividida em: matéria orgânica particulada (MOP), que é definida como a MO que fica retida no filtro de porosidade entre 0,2–0,7 μm , enquanto a matéria orgânica dissolvida (MOD) é a MO que passa através deste

filtro. Operacionalmente, o material particulado em suspensão é a fração retida em membranas de 0,45 μm de diâmetro. No entanto, não existem membranas de fibra de vidro com esta porosidade e alguns autores justificam o uso de membranas de 0,2 μm de diâmetro porque estariam retendo o bacterioplâncton. Por outro lado, as membranas de 0,7 μm de diâmetro subestimam os valores do carbono orgânico particulado (COP), mas em geral tem sido o mais adotado na literatura internacional. A MOP é basicamente composta de detritos vegetais e animais que são incorporados aos solos e sedimentos, e a MOD é formada de pequenas moléculas orgânicas e substâncias húmicas altamente poliméricas derivadas das mesmas fontes orgânicas (Benner *et al.*, 1992; Aitkenhead-Peterson *et al.*, 2002).

A MOD é a principal forma de MO em quase todos os ecossistemas aquáticos. Ela desempenha papel relevante na cadeia alimentar aquática, é fonte de energia para diversos organismos, atua mediando a disponibilidade de nutrientes e metais, e modificam as propriedades óticas dos corpos d'água (Benner, 2002). A MOD é formada de unidades biologicamente lábeis, que são rapidamente utilizadas por organismos heterotróficos e materiais refratários, que são mais resistentes à degradação.

O carbono orgânico dissolvido (COD) é normalmente a forma mais abundante de MO nos ecossistemas aquáticos, composto pela matéria orgânica verdadeiramente dissolvida e matéria orgânica coloidal (Druffel *et al.*, 1992). Nos rios, o COD tipicamente representa ~60% da carga de carbono orgânico total, enquanto no oceano representa > 95% do carbono na coluna d'água. As concentrações do COD no ambiente fluvial variam normalmente entre 250 a 750 μM e no oceano aberto em geral variam entre 60 e 90 μM , podendo atingir maiores concentrações em regiões estuarinas (Benner, 2002; Bauer & Bianchi, 2011).

O nitrogênio total dissolvido (NTD) consiste da fração inorgânica, composta de amônio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-), e nitrito (NO_2^-), e da fração orgânica, composta de nitrogênio orgânico dissolvido (NOD), que é composto de uréia, aminoácidos dissolvidos, substâncias húmicas e fúlvicas e ácidos nucléicos. Na maioria dos ambientes, a principal forma do NTD é composta pela fração orgânica (Bronk, 2002; Zehr & Ward, 2002). O NTD é encontrado em concentrações substancialmente menores do que o COD. Em geral, as

menores concentrações médias de NTD são encontradas nos oceanos (14 μM), enquanto maiores concentrações são encontradas no ambiente fluvial (61 μM) e estuarino (38 μM) (Bronk, 2002).

A MOD nos oceanos está entre os maiores reservatórios de carbono no planeta, além de ser o principal substrato que sustenta a atividade heterotrófica (Hedges, 1992; McCarthy *et al.*, 1996). A alça microbiana, por exemplo, é responsável por grande parte do carbono e do fluxo de energia nos sistemas aquáticos. Os fatores que influenciam as taxas e transformações da MOD têm um papel central na estrutura e funcionamento dos ecossistemas (Foreman & Covert, 2003). Devido a similaridade no estoque de carbono na MOD oceânica (~700Pg C) e CO_2 atmosférico (~750Pg C), a oxidação líquida de apenas 1% do reservatório da MOD oceânica dentro de 1 ano pode ser suficiente para gerar um fluxo de CO_2 maior do que é produzido anualmente através da queima de combustíveis fósseis (Hedges, 2002).

1.3 Concentração e isolamento da matéria orgânica dissolvida

A caracterização da MOD em sistemas de água doce, estuarinos e marinhos têm sido restringidas ao longo do tempo (Hedges, 1992). A dificuldade em se obter uma fração representativa do reservatório da MOD, além do elevado conteúdo de sal nas amostras estuarinas e marinhas, é o principal desafio na química analítica (Hedges, 1992; Benner, 2002, Dittmar *et al.*, 2008).

Nas últimas quatro décadas, diferentes metodologias têm sido desenvolvidas e empregadas na concentração e isolamento da MOD em águas fluviais, estuarinas e marinhas, possibilitando a obtenção de amostras com baixo conteúdo de sal e considerável eficiência de retenção (Hedges, 2002; Benner, 2002). Duas delas têm sido usadas com mais frequência, incluindo a ultrafiltração ou filtração por fluxo tangencial (Benner *et al.*, 1997; Dai *et al.*, 1998; Guo & Santschi, 1997, Guo *et al.*, 2009) e a extração em fase sólida (EFS) utilizando diferentes tipos de materiais como sorventes (Louchouart *et al.*, 2000; Simjouw *et al.*, 2005; Dittmar *et al.*, 2008; Bianchi *et al.*, 2009).

A ultrafiltração (UF) ou filtração por fluxo tangencial consiste basicamente no fracionamento físico e molecular das frações particuladas,

coloidais e dissolvidas da MO (Benner *et al.*, 1992). O fracionamento ocorre pela diferença de peso molecular em fluxo tangencial utilizando membranas com diferentes tamanhos de poro. Geralmente são usadas membranas com porosidade entre 0,1µm e 1kDa, onde a composição do material obtido através deste fracionamento é denominada matéria orgânica dissolvida ultrafiltrada (MODU) ou matéria orgânica coloidal. A MODU é subdividida em matéria orgânica de alto peso molecular ($< 0,1 \mu\text{m}$ **HMW-DOM** $> 1\text{kDa}$) e a matéria orgânica dissolvida de baixo peso molecular (**LMW-DOM** $< 1\text{kDa}$). O método da UF tem a capacidade de processar grandes volumes de amostra em um tempo relativamente rápido, amostras com baixos teores de sal, além da eficiência em isolar e concentrar materiais tanto na fase particulada como dissolvida (Benner *et al.*, 1997).

Através da UF, Guo & Santschi (1997) e Benner (2002) conseguiram obter uma eficiência de extração entre 20-30% do carbono orgânico dissolvido ultrafiltrado (CODU) em ambientes marinhos e entre 50-60% em ambientes de água doce e estuarinos. Além disso, o método tem a vantagem da obtenção do “resíduo sólido” de COD após a liofilização, similares a MO sedimentar e ao COP, que possibilita a aplicação de diversas técnicas analíticas como análise elementar CHN, espectrômetro de massa e cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) (Bauer & Bianchi, 2011).

Dependendo do ambiente, a fração da matéria orgânica de baixo peso molecular pode variar entre 40-80% do reservatório total de COD (Benner, 2002), sendo que os componentes desta fração não são extraídos através da UF. Outra desvantagem é que podem ocorrer perdas devido à desalinização e posterior liofilização das amostras, além da quebra de ligações por conta do choque entre as partículas, podendo ocasionar a troca de fase entre componentes de diferentes pesos moleculares (Guo *et al.*, 2009).

Outro método amplamente empregado desde a década de 1970 para o isolamento de compostos orgânicos, pesticidas e poluentes metálicos de soluções aquosas é a extração em fase sólida (Liska, 2000). Com o isolamento da MOD através da EFS, elevadas concentrações de material orgânico com baixo conteúdo de sal podem ser obtidas e posteriormente diferentes técnicas analíticas podem ser empregadas nas amostras concentradas.

As resinas Amberlite XAD™ foram os primeiros materiais a serem usados (Dittmar *et al.*, 2008). Lara & Thomas (1994), através da combinação sequencial de diferentes resinas XAD conseguiram aumentar a recuperação da fração total da MOD de águas marinhas, além de reter mais de 65% da MOD derivada do fitoplâncton. Comparando a utilização da EFS com resinas do tipo XAD e C18 entre a técnica da UF para o isolamento e concentração da MOD e posterior extração da lignina dissolvida, Spencer *et al.* (2010) reportaram que ambas as resinas XAD e C18 apresentaram eficiência de recuperação em torno de 80-90% para águas estuarinas e marinhas. Louchouart *et al.* (2000) utilizaram cartuchos pré-empacotados e discos com sorventes do tipo C18 no isolamento da MOD para a posterior extração da lignina dissolvida da água do mar (103% de recuperação), enquanto Dittmar *et al.* (2006) isolaram a MOD de águas estuarinas (39% de recuperação). Simjouw *et al.* (2005) relataram valores de recuperação de 38% da matéria orgânica de baixo peso molecular na baía de Chesapeake usando discos de extração C18.

No entanto, o uso da EFS através da combinação dos diferentes tipos de materiais citados acima é muito laborioso e consome elevado tempo. A desvantagem dos sorventes hidrofóbicos a base de sílica é que eles podem sofrer uma fase de colapso seguido da perda de retenção, e a sua estrutura pode se decompor através da hidrólise ácida ou básica (Liska, 2000; Simjouw *et al.*, 2005). Novos polímeros e materiais a base de sílica para a SPE estão disponíveis atualmente. Resinas altamente polares podem ser particularmente adequadas para a extração eficiente da MOD. Além disso, estes cartuchos são de fácil manipulação e não necessitam de extensa limpeza prévia, o que pode ser vantajoso comparado com as resinas XAD e a UF. O uso de cartuchos pré-empacotados comercialmente com materiais sorventes altamente polares pode oferecer um eficiente método para isolar uma considerável fração da MOD em amostras de água doce, estuarina e marinha (Dittmar *et al.*, 2008).

Dittmar *et al.* (2008), testaram a eficiência de extração através da EFS de diferentes sorventes em amostras de águas salobras e oceânicas da plataforma continental e zona costeira no norte do Brasil, nordeste do Golfo do México e Oceano Sudeste na Antártica, sob influência da MO terrestre e marinha. Os resultados mostraram diferenças significativas entre os tipos de sorventes, com as maiores eficiências de extração do COD obtidas através do

sorvente do tipo **styrene divinyl benzene** ENV, com média de 49%, em particular a resina **PPL** (poliestireno-divinilbenzeno), com média de 62%. Segundo Dittmar *et al.* (2008), as maiores eficiências de extração foram encontradas nas áreas estuarinas para os diferentes tipos de resinas. De acordo com os autores, a provável razão para elevadas eficiências de retenção das resinas de poliestireno-divinilbenzeno é a capacidade destas resinas em extrair ampla variedade de substâncias altamente polares e não polares comparadas com os outros tipos de resinas.

Apesar de apresentarem elevada eficiência de extração, as duas técnicas são baseadas em características peculiares nos mecanismos de isolamento, portanto, podem existir diferenças entre a MOD isolada através da ultrafiltração e da extração em fase sólida (Benner, 2002).

1.4 Composição elementar e isotópica da matéria orgânica

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

Trabalhos utilizando a composição elementar e isotópica da MO sedimentar (Goñi *et al.*, 1998; Bianchi *et al.*, 2002; Rezende *et al.*, 2010; Giarrizzo *et al.*, 2011), MOP (Hedges *et al.*, 1986; Rezende *et al.*, 1990; Cifuentes *et al.*, 1996, Tue *et al.*, 2012) e MOD (Hedges *et al.*, 1994; Dittmar *et al.*, 2001; Dittmar *et al.*, 2006; Guo *et al.*, 2009) vêm sendo realizados ao longo do tempo como ferramentas úteis para identificar a origem da MO em ambientes fluviais, estuarinos e marinhos.

A abundância e razões de elementos importantes como carbono e nitrogênio nos ciclos biogeoquímicos fornecem informações básicas sobre a

dinâmica e ciclagem da MO nos ecossistemas naturais (Hedges *et al.*, 1994; Meyers, 1994). A ampla variação da razão atômica do carbono e nitrogênio ((C/N)_a) entre diferentes fontes da MO nos ecossistemas naturais demonstra como estas razões podem fornecer um indicador inicial para determinar informações sobre sua fonte e estados de alteração (Prasad *et al.*, 2010).

A razão (C/N)_a das plantas vasculares, característico de material terrestre, exibe valores maiores do que 20, enquanto valores da razão (C/N)_a entre 4 e 10 indicam material de origem fitoplanctônica (Meyers, 1994; Hedges *et al.*, 1997). Esta diferença é relacionada principalmente às estruturas de sustentação como a celulose e a lignina das plantas vasculares, que ocorrem em maiores porcentagens com relação às proteínas, aumentando os valores da razão (C/N)_a (Hedges *et al.*, 1986). Por outro lado, as algas são empobrecidas em carboidratos por não possuírem estruturas de sustentação, e ricas em proteínas diminuindo os valores da razão (C/N)_a. Razões intermediárias (entre 11 e 20) podem significar a sobreposição de fontes, indicando que outras fontes podem estar contribuindo para o reservatório da MO.

Traçadores químicos como os isótopos estáveis do carbono e nitrogênio têm sido aplicados nos ambientes costeiros para identificar a fonte e o destino da MOP e MOD (Dittmar *et al.*, 2001). As razões isotópicas do carbono são úteis para distinguir entre as fontes da MO, além de identificar os diferentes tipos de plantas terrestres (Meyers, 1994). As plantas terrestres preferencialmente incorporam o isótopo do carbono mais “leve” (¹²C) em detrimento do isótopo mais “pesado” (¹³C), portanto apresentando valores de δ¹³C menores (mais negativos) do que a sua fonte. A fonte de carbono atmosférico para as plantas terrestres é o CO₂ atmosférico, que apresenta valores de δ¹³C de -7 a -8‰.

As plantas terrestres se enquadram em três categorias principais, as plantas C₃ (árvores e arbustos), C₄ (gramíneas em geral) e as plantas CAM (cactáceas e bromeliáceas). Esta distinção é baseada nas diferentes vias fotossintéticas na absorção de carbono pelos três grupos vegetais. As plantas C₃ apresentam composição isotópica mais “leve” (mais negativo) que são empobrecidas em relação ao ¹³C, com valores de δ¹³C entre -30 a -25‰. As plantas C₄ apresentam composição isotópica mais “pesada” (menos negativo)

que são enriquecidas em ^{13}C em relação ao número de átomos de ^{12}C , com um valor de $\delta^{13}\text{C}$ variando entre -15 e -10‰, enquanto as plantas CAM apresentam metabolismo similar às plantas C_3 e C_4 , portanto apresentando um amplo intervalo da composição isotópica do carbono. Por sua vez, a MO marinha (representada pelos organismos fitoplanctônicos) apresenta valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -22 e -20‰ (Meyers, 1994, Martinelli *et al.*, 2009).

A composição isotópica do nitrogênio estável nas plantas não segue um padrão tão bem definido quanto à do carbono. O $\delta^{15}\text{N}$ das plantas depende em grande parte do $\delta^{15}\text{N}$ da fonte de nitrogênio (N_2 atmosférico ou inorgânico). O $\delta^{15}\text{N}$ apresenta ampla variação, devido a mudanças nos valores do $\delta^{15}\text{N}$ da fonte de nitrogênio, causada pelo fracionamento dos isótopos durante os processos biogeoquímicos/biológicos envolvidos durante a sua formação. Estes processos são a fixação de N_2 , desnitrificação, nitrificação e assimilação do nitrato. A desnitrificação leva ao enriquecimento de ^{15}N do nitrato remanescente, enquanto a nitrificação causa o enriquecimento do ^{15}N no reservatório de amônio. Podem ocorrer enriquecimentos de até 20‰ no reservatório remanescente devido à desnitrificação, nitrificação e assimilação de nitrato (Kuramoto & Minagawa, 2001; Kumar *et al.*, 2004). Por estas razões o uso da composição isotópica do nitrogênio não é facilmente utilizado para indicar fontes da MO, mas sim processos biogeoquímicos.

1.5 Matéria orgânica na interface continente – oceano: rios e manguezais como principais fontes para os estuários e regiões costeiras adjacentes

Os sistemas fluviais desempenham importante papel no ciclo global da água, e conseqüentemente contribuem como importantes fontes de materiais particulados e dissolvidos de origem continental oriundos da bacia de drenagem para as regiões estuarinas e marinhas (Milliman & Meade, 1983; Cawet, G., 2002; Dagg *et al.*, 2004). O conteúdo de MO dos rios depende da natureza dos solos e do uso da terra nas bacias de drenagem, resultando em grandes diferenças entre os rios localizados em regiões climáticas distintas e com diversos tipos de uso da terra (Hansell & Carlson, 2002). Grande parte da MO fluvial é derivada da vegetação terrestre e dos solos, que são

transportados para os corpos hídricos a partir do escoamento superficial durante os eventos de precipitação, e possuem em geral características mais refratárias (Hedges *et al.*, 1994). A comunidade fitoplânctônica tem menor contribuição, devido à limitação por luz causada pela elevada carga do material particulado em suspensão (MPS), principalmente nos períodos de maior descarga fluvial. No entanto, em períodos de seca, ocorre maior penetração da luz na coluna d'água devido a diminuição na carga do MPS, possibilitando o aumento na produtividade primária pela comunidade fitoplanctônica. Esta MO autóctone tende a ser mais lábil (Richey *et al.*, 1990; Lobbes *et al.*, 2000).

Os rios mundiais são responsáveis por 378 Tg de carbono orgânico transportados do continente para os oceanos anualmente (Ludwig *et al.* 1996). Segundo os mesmos autores, os fluxos anuais de COP e COD foram de aproximadamente 173 e 205 Tg C, respectivamente, onde as áreas tropicais úmidas representaram 45% do carbono orgânico fluvial transportado para os oceanos. Schlünz & Scheneider (2000) através de re-estimativa mais recente encontraram a média de 434 Tg C.ano⁻¹.

A maioria dos trabalhos tem focado no conhecimento dos processos e estimativas do fluxo de materiais dos rios de grande porte. Os rios de pequeno e médio porte geralmente são negligenciados no cenário dos balanços globais, ocasionando uma subestimativa da carga fluvial de substâncias particuladas e dissolvidas que são transportadas dos rios para o oceano (Milliman & Syvitsk, 1992; Ovalle *et al.*, 1999; Jennerjahn *et al.*, 2008; Wu *et al.*, 2013).

Estudos sobre a entrada fluvial de materiais para o Atlântico Sul são escassos, dando ênfase aos rios São Francisco, La Plata e Negro (Carvalho *et al.*, 2002). Ao longo da costa leste brasileira localizada entre 15° e 22°S, existem pelo menos 25 mil pequenos rios que representam potenciais fontes difusas de MO para as águas da plataforma costeira rasa e que, por sua vez, sustentam em grande parte a produtividade costeira desta região (Ovalle *et al.*, 1999). De acordo com Maciel (2005) e Figueiredo *et al.* (2011) o rio Paraíba do Sul, considerado de médio porte e um dos principais rios da região sudeste, transportou anualmente em média 0,08 Tg de COD. Este valor representa 10% do COD que é transportado para a região costeira leste da América do Sul, evidenciando a importância dos rios de pequeno e médio porte na carga fluvial

de materiais para o oceano Atlântico Sul (Bessa & Paredes, 1990; Figueiredo *et al.*, 2011).

As regiões estuarinas são áreas de transição entre o continente e o oceano, que recebem MO de diversas fontes naturais, incluindo material terrestre alóctone transportado da bacia de drenagem pelos rios, material marinho das áreas oceânicas trazidas pela ação das marés, produção autóctone na coluna d'água pelos organismos fitoplanctônicos e macroalgas, vegetação dos ecossistemas entre marés como manguezais e marismas, além das fontes antrópicas como esgoto doméstico e rejeitos industriais e agrícolas (Goñi *et al.*, 2003; McCallister *et al.*, 2006; Bouillon *et al.*, 2009).

Os estuários são vias de transferência de material particulado e dissolvido do continente para o ecossistema marinho através dos rios, conectando em torno de 87% da superfície terrestre do globo com as áreas costeiras (Hedges *et al.*, 1997; Gattuso *et al.*, 1998). A MO que chega aos estuários pode ser modificada quanto a sua composição e quantidade antes de ser exportada para o oceano através de processos físicos, químicos e biológicos como adsorção/desorção, floculação, coagulação, precipitação, transporte, assimilação biológica e degradação (McCallister & Bauer, 2004; Bouillon & Connolly, 2009).

A MO fluvial pode ser removida das regiões estuarinas através do “soterramento” nos sedimentos, consumo ou mineralização, e novas entradas podem ocorrer, particularmente de sistemas vegetados como marismas e manguezais (Bouillon & Connolly, 2009). A elevada produtividade dos ecossistemas de manguezal e marismas nas regiões entre marés contribui com grandes quantidades de MO presentes nas zonas costeiras (Alongi *et al.*, 1998). Desta forma, os estuários tropicais são considerados ecossistemas altamente produtivos devido, em parte, as extensas áreas das florestas de manguezais. As florestas tropicais são componentes importantes no ciclo global do carbono, podendo representar ~30-40% da produção primária líquida terrestre, onde as florestas de manguezais ocupando apenas 0,7% das florestas tropicais, desempenham papel significativo no balanço global do carbono nas regiões costeiras (Clark *et al.*, 2001, Bouillon *et al.*, 2008).

Apesar de muitos trabalhos focarem em diferentes aspectos da ciclagem da MO nos manguezais (Kristensen *et al.*, 2008), ainda não existe consenso

sobre a magnitude e a partição da produção primária do manguezal e o destino da MO produzida (Bouillon *et al.*, 2008). No ecossistema manguezal os principais produtores primários são os organismos fitoplânctônicos, às macro e microalgas marinhas e a vegetação superior. Diferente de outros ecossistemas, os componentes tróficos são separados espacialmente, com a vegetação terrestre representando a principal parte da produção primária (Wafar, *et al.*, 1997). A produção de serapilheira tem sido o parâmetro mais utilizado para estimar a produtividade dos manguezais (Woodroffe *et al.*, 1988). Alguns trabalhos têm mostrado que a produção de serapilheira representa em torno de 30% da produtividade líquida dos manguezais, podendo ocasionar subestimativas se considerado apenas a produtividade da serapilheira como indicador da produtividade primária líquida dos manguezais (Alongi *et al.*, 2005; Bouillon *et al.*, 2008; Kristensen *et al.*, 2008).

As maiores taxas de produção de biomassa aérea são encontradas nas regiões tropicais, com menores valores ocorrendo em baixas latitudes (Twilley *et al.*, 1992). Através da compilação de dados de diversos estudos, Bouillon *et al.* (2008), encontraram o mesmo comportamento, com valores significativamente maiores de produção de serapilheira nas regiões próximas ao Equador entre 0° e 10°, enquanto menores valores foram encontrados nas regiões abaixo de 30° de latitude. De acordo com Jennerjahn & Ittekkot (2002), a produção total de serapilheira para o ecossistema de manguezal nos diferentes continentes foi de 92 Tg C ano⁻¹, enquanto os resultados estimados por Bouillon *et al.* (2008), foram 26% inferiores aos valores descritos acima (68 Tg C ano⁻¹). Os últimos autores atribuem este resultado de aproximadamente menos 25 Tg C ano⁻¹, devido ao fato da diferença entre a extensão da área global dos manguezais usada nos cálculos da produção de serapilheira. Bouillon *et al.* (2008) usaram o valor da área de extensão das florestas de mangue mundiais de 160.000 km², enquanto o valor usado por Jennerjahn & Ittekkot (2002) foi de 200.000 km².

Estimativas sobre a produção de biomassa lenhosa acima do sedimento são relativamente escassas. Twilley *et al.* (1992), encontraram valores de 128 Tg C ano⁻¹, enquanto Bouillon *et al.* (2008) estimaram que a produção média foi ~67 Tg C ano⁻¹. Estes valores distintos podem estar associados a diferenças metodológicas. Apesar das raízes subterrâneas finas e grossas, pneumatóforos

e raízes escora formarem uma fração substancial da biomassa total do manguezal, estimativas da produção subterrânea são escassas devido a dificuldades metodológicas (Bouillon *et al.*, 2008, Kristensen *et al.*, 2008). Entretanto, estimativas indicam que a biomassa subterrânea pode representar uma considerável fração (10 - 55%) da biomassa total dos manguezais (Silva *et al.*, 1991; Twilley *et al.*, 1992; Matsui *et al.*, 1998; Kristensen *et al.*, 2008). Valores de biomassa subterrânea (estimadas através da produção de raízes finas nos 15 centímetros superiores da camada sedimentar) realizadas por Bouillon *et al.* (2008) foram em média de 82 Tg C ano⁻¹. Silva *et al.* (1991) observaram que as raízes aéreas e subterrâneas contribuíram com cerca de 40% da biomassa total em uma floresta de manguezal na baía de Sepetiba, Rio de Janeiro.

Os estoques de carbono orgânico sedimentar nas florestas de manguezais podem ser elevados, comparados com outras florestas tropicais (Matsui *et al.*, 1998). Donato *et al.* (2011), quantificaram o estoque de carbono da biomassa aérea (árvores vivas e mortas) e subterrânea (para a biomassa subterrânea, foram somadas as raízes nos primeiros 30 centímetros e sedimentos abaixo de 30 centímetros de profundidade) de 25 manguezais ao longo da região do Indo-Pacífico. Os autores concluíram que entre 49 e 98% do carbono dos manguezais estudados estavam estocados na biomassa subterrânea, indicando que os manguezais estão entre as florestas mais ricas em carbono nos trópicos.

A quantidade de MO fornecida pelos sistemas fluviais (Ludwig *et al.*, 1996) e a estimativa da contribuição da vegetação terrestre dos ecossistemas de manguezais (Bouillon *et al.*, 2008) somam 596 Tg C ano⁻¹. Estes valores evidenciam a importância dos rios e manguezais como fontes de MO para as regiões estuarinas e ecossistemas costeiros adjacentes.

1.6 Troca de materiais entre o ecossistema manguezal e as regiões costeiras adjacentes

Grande parte da MO produzida nas florestas de manguezais é reciclada no próprio ecossistema, pode ser remineralizada, “soterrada” nos sedimentos

ou exportada para as regiões costeiras adjacentes. Ao longo do tempo tem sido proposto que os ecossistemas de manguezais desempenham importante papel no balanço do carbono nos ecossistemas costeiros através da exportação de elevadas quantidades de carbono terrestre (11%) para os oceanos e 15% do total de carbono acumulado nos sedimentos marinhos modernos (Jennerjahn & Ittekkot, 2002; Prasad & Ramanathan, 2009). Além disso, grande parte da produtividade costeira é sustentada através da MO exportada dos ecossistemas de manguezais (Lee, 1995).

Devido à inundação regular pelas marés e a drenagem da maior parte das florestas de manguezais, a troca de material com as águas adjacentes pode ser muito eficiente (Kristensen *et al.*, 2008). Grande parte das florestas de manguezais mais produtivas do mundo perde uma fração significativa da sua produção primária líquida para as águas costeiras (Robertson *et al.*, 1992; Jennerjahn & Ittekkot, 2002). Até metade da fração de folhas da serapilheira, por exemplo, pode ser exportada através dos canais de maré para as áreas adjacentes (Robertson *et al.*, 1992). Segundo Bouillon *et al.* (2008), em torno de 20% de todo carbono orgânico produzido pelos manguezais pode ser exportado nas formas de carbono orgânico particulado e dissolvido.

Globalmente, mais de 10% dos fluxos de COP e COD do continente para o oceano são derivados dos manguezais, embora apenas 0,1% dos continentes sejam cobertos por estas florestas entre marés (Jennerjahn & Ittekkot, 2002; Dittmar *et al.*, 2006). Entretanto, alguns estudos demonstraram que em determinados momentos também pode haver importação líquida de materiais orgânicos e inorgânicos nos manguezais (Ovalle *et al.*, 1990; Rezende *et al.*, 1990; Dittmar & Lara, 2001b; Davis *et al.*, 2001; Adame & Lovelock, 2010). Rezende *et al.* (2007) avaliaram o fluxo das 3 formas de carbono orgânico (COD, COP e macrodetritos) através do canal de maré do manguezal na baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. Os autores observaram um predomínio da exportação líquida do COD sob as demais frações do carbono orgânico.

Apesar do importante papel dos manguezais nos ciclos biogeoquímicos das regiões costeiras e marinhas (Rezende *et al.*, 1990; Lee, 1995; Jennerjahn & Ittekkot, 2002; Dittmar *et al.*, 2006), poucos estudos quantitativos têm sido realizados na tentativa de esclarecer a extensão que os manguezais

representam como sumidouro ou fonte significativa de materiais orgânicos e inorgânicos para as águas costeiras adjacentes (Dittmar & Lara, 2001b, Bouillon *et al.*, 2008). Além disso, uma gama de metodologias usadas para determinar a troca de materiais dos manguezais com as zonas costeiras fornece dados em escalas diferentes. Esta variabilidade de abordagens dificulta a comparação entre os diferentes estudos e limita o entendimento do papel dos manguezais nas zonas costeiras (Ayukai *et al.*, 1998; Adame & Lovelock, 2010).

Embora a área coberta pelos manguezais compreenda apenas uma pequena fração das florestas tropicais, sua posição na interface continente – oceano e o seu potencial papel no intercâmbio de materiais com as águas costeiras adjacentes sugerem a importância dos manguezais na contribuição da ciclagem biogeoquímica da MO no oceano costeiro (Twilley *et al.*, 1992, Bouillon *et al.*, 2008). O nível de exportação de materiais particulados e dissolvidos provenientes dos manguezais depende da geomorfologia e amplitude das marés, tendendo a ser maior em manguezais situados em áreas costeiras dominadas por marés ou sob forte influência fluvial (Woodroffe, 1992; Lee, 1995; Twilley *et al.*, 1997).

A compreensão da importância das florestas de manguezais como importadores ou exportadores de MO têm implicações diretas nos serviços que os manguezais fornecem. Se existe a predominância na exportação de MO, os manguezais são importantes para subsidiar a produção costeira. Ao contrário, se a importação de MO é dominante ao longo do ano, os manguezais são essenciais na manutenção da qualidade das águas estuarinas (Adame & Lovelock, 2010), assim como eficientes barreiras biogeoquímicas. Porém, não podemos deixar de ressaltar que mesmo nestes momentos onde ocorre a predominância de importação vários organismos se beneficiam, pois passam parte da sua vida jovem dentro deste ecossistema que oferece alimento e abrigo contra predadores.

2. JUSTIFICATIVA

Diversos estudos foram desenvolvidos no manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul (RPS) como, por exemplo, estrutura da vegetação (Bernini & Rezende, 2004), biogeoquímica da MO sedimentar (Santos, 2004), concentração de nutrientes na fração folhas da serapilheira (Ribas, 2007), dinâmica de plântulas e indivíduos jovens (Silva, 2008), estrutura da cobertura vegetal e produção de serapilheira (Bernini & Rezende, 2010; Bernini & Rezende, 2011), composição química e aporte de nutrientes das folhas de serapilheira (Passareli, 2011), decomposição de folhas senescentes (Matos *et al.*, 2012), caracterização das fontes de MO (Ribas, 2012) e variação de fenóis derivados da lignina ao longo da degradação foliar (Lima, 2013). Entretanto, estudos sobre a caracterização e o fluxo da MOP e MOD em diferentes tipos de marés (quadratura e sizígia) e descarga fluvial (estação seca e chuvosa) no canal de maré do manguezal do estuário do RPS até o momento são inexistentes.

Uma vez ressaltada a importância da MOP e MOD dos manguezais para as regiões entre marés e regiões costeiras adjacentes, são necessários estudos desta natureza, pois a região Norte Fluminense carece de informações neste sentido.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O presente estudo tem como objetivo geral caracterizar e quantificar a MOP e MOD de um canal de maré no manguezal do estuário do RPS em três situações distintas, estação seca (marés de quadratura e sizígia) e estação chuvosa (maré de sizígia).

3.2 Objetivos específicos

- Determinar a composição elementar (porcentagem do C e N e a razão (C/N)_a) e isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) da MOP e MOD a fim de

caracterizar a sua origem nos diferentes períodos de descarga fluvial e momentos da maré;

- Realizar o balanço de massa para quantificar o fluxo (entrada e/ou saída) de materiais (NTP, NTD, COP e COD) através do canal de maré.
- Utilizar o modelo de mistura de fontes para calcular a contribuição das diferentes fontes de MO para o canal de maré do manguezal do estuário do RPS.

4. ÁREA DE ESTUDO

4.1 Bacia do rio Paraíba do Sul

A região sudeste do Brasil corresponde a 42% da população brasileira, sendo os estados de São Paulo (22%), Minas Gerais (10%) e Rio de Janeiro (8%) os mais representativos (IBGE, 2010). Nestes três estados concentram-se as regiões mais industrializadas e economicamente ativas do país. O macro eixo Rio – São Paulo possui grande área que envolve várias regiões metropolitanas que juntas somam mais de 30 milhões de habitantes (AGEVAP, 2011). A bacia de drenagem do RPS tem área aproximada de 57.000 km² e extensão de 1.145 km. A área da bacia (figura 1) corresponde a ~0,7% da área do país e, aproximadamente, a 6% da região Sudeste. No Rio de Janeiro a Bacia abrange 63% da área total do estado, em São Paulo 5% e em Minas Gerais apenas 4% (ANA, 2007).

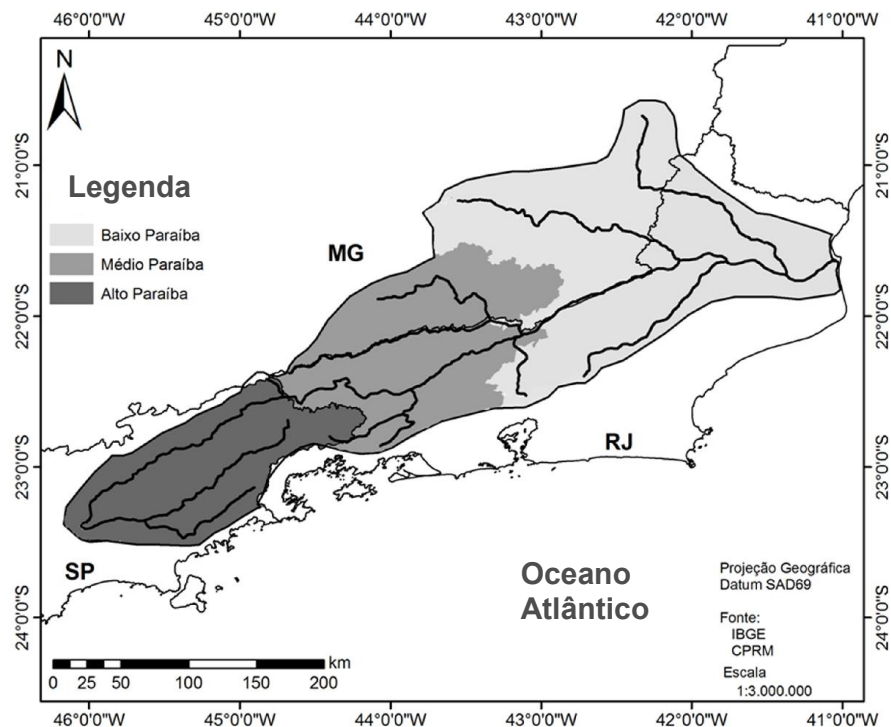


Figura 1. Bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul, região sudeste do Brasil (fonte: Ovalle et al., 2013).

O RPS tem importância fundamental pra estes três estados, particularmente para o Rio de Janeiro. Além da bacia do RPS abranger a maior área total do estado, é também o maior manancial hídrico. Suas águas abastecem diretamente cerca de 14 milhões de pessoas, das quais 4,85 milhões vivem em áreas urbanas na própria bacia e o restante na região metropolitana do Rio de Janeiro. Esta população é abastecida pelas águas do RPS devido a transposição realizada da bacia do RPS para a bacia do rio Guandu, a fim de atender a demanda hídrica da cidade do Rio de Janeiro, com vazão de aproximadamente $50 \text{ m}^3/\text{s}^{-1}$. (ANA, 2006).

O clima na porção inferior do RPS é caracterizado como quente e úmido, com pluviosidade média de 1.100 mm (ANA, 2006). A precipitação pluviométrica na bacia de drenagem é o principal aporte de água para o rio, sendo então o principal fator controlador da descarga fluvial, onde se notam dois períodos distintos de vazão mais marcantes. A estação seca, que ocorre entre os meses de maio a setembro e a estação chuvosa, entre dezembro e março (ANA, 2006). Os valores médios da descarga fluvial (fluxo instantâneo) na região aproximadamente 40 km a montante do estuário do RPS nos anos de 2011 e 2012 são apresentados na figura 2.

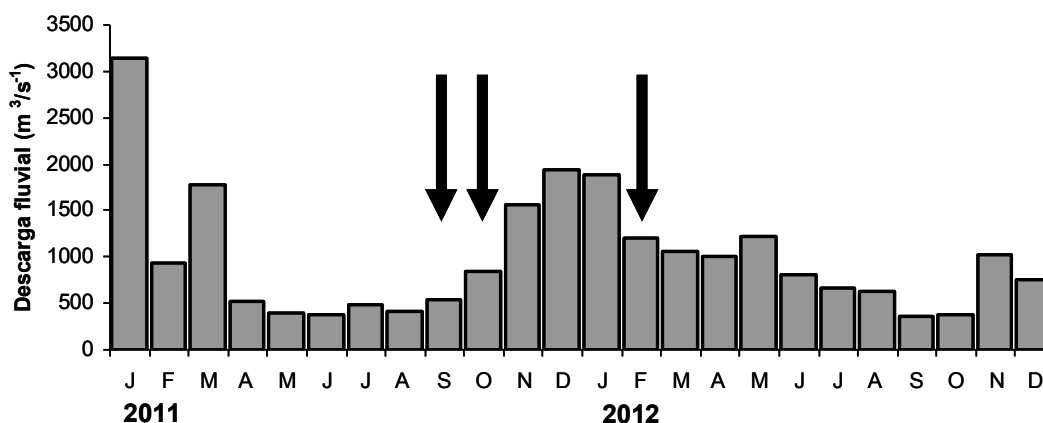


Figura 2. Média mensal da descarga fluvial ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) a montante do estuário do rio Paraíba do Sul no período de janeiro de 2011 a dezembro de 2012. Setas pretas representam as campanhas de amostragem (Fonte: Laboratório de Ciências Ambientais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro).

4.2 Porção inferior, estuário e manguezal do rio Paraíba do Sul

A porção inferior da bacia do RPS estende-se por cerca de 90 km, desde a cidade de São Fidélis, Rio de Janeiro, até a sua foz na praia de Atafona, município de São João da Barra, região norte Fluminense. Neste trecho, é caracterizada geologicamente por rochas metamórficas que predominam e depósitos quaternários fluviais (RADAMBRASIL, 1983).

Ao longo do tempo, a paisagem da região do baixo Paraíba vem sofrendo grandes mudanças. Dentre elas, a retirada de sua cobertura vegetal original para fins agropecuários, onde se destacam o plantio de cana-de-açúcar e pastagens. Estas práticas correspondem atualmente com o total de 85% de cobertura, restando apenas 5% de cobertura florestal como Floresta Ombrófila e Estacional (ANA, 2006).

As atividades industriais que se destacam são as usinas de produção de açúcar e álcool e a indústria de bebidas. Outra atividade importante é o extrativismo mineral e a atividade industrial associada com a extração de argilas dos solos, areias dos sedimentos fluviais e de rochas (Gonçalves, 2003). Outro tipo de impacto antrópico é o despejo de efluentes domésticos e industriais, na sua maior parte sem qualquer tratamento prévio. Atualmente os as águas do RPS são usadas no abastecimento da população, irrigação e geração de energia elétrica (CEIVAP, 2006).

No trecho final da porção inferior da bacia está localizado o estuário do RPS, região costeira no Norte Fluminense (figura 3). Em relação às características geomorfológicas, é classificado como delta em forma de cúspide, onde apresenta a planície formada por faixas com extensas planícies de cristas arenosas (Dias & Silva, 1984; Flexor *et al.*, 1984).

A região estuarina, área que o ecossistema de manguezal se desenvolve, possui duas saídas. Na região de Atafona, cidade de São João da Barra, está localizado o canal principal. Ao norte da desembocadura principal, na região de Gargaú, município de São Francisco do Itabapoana, encontra-se a saída denominada canal secundário. A conexão do RPS com o Oceano Atlântico é mantida através destas duas saídas.

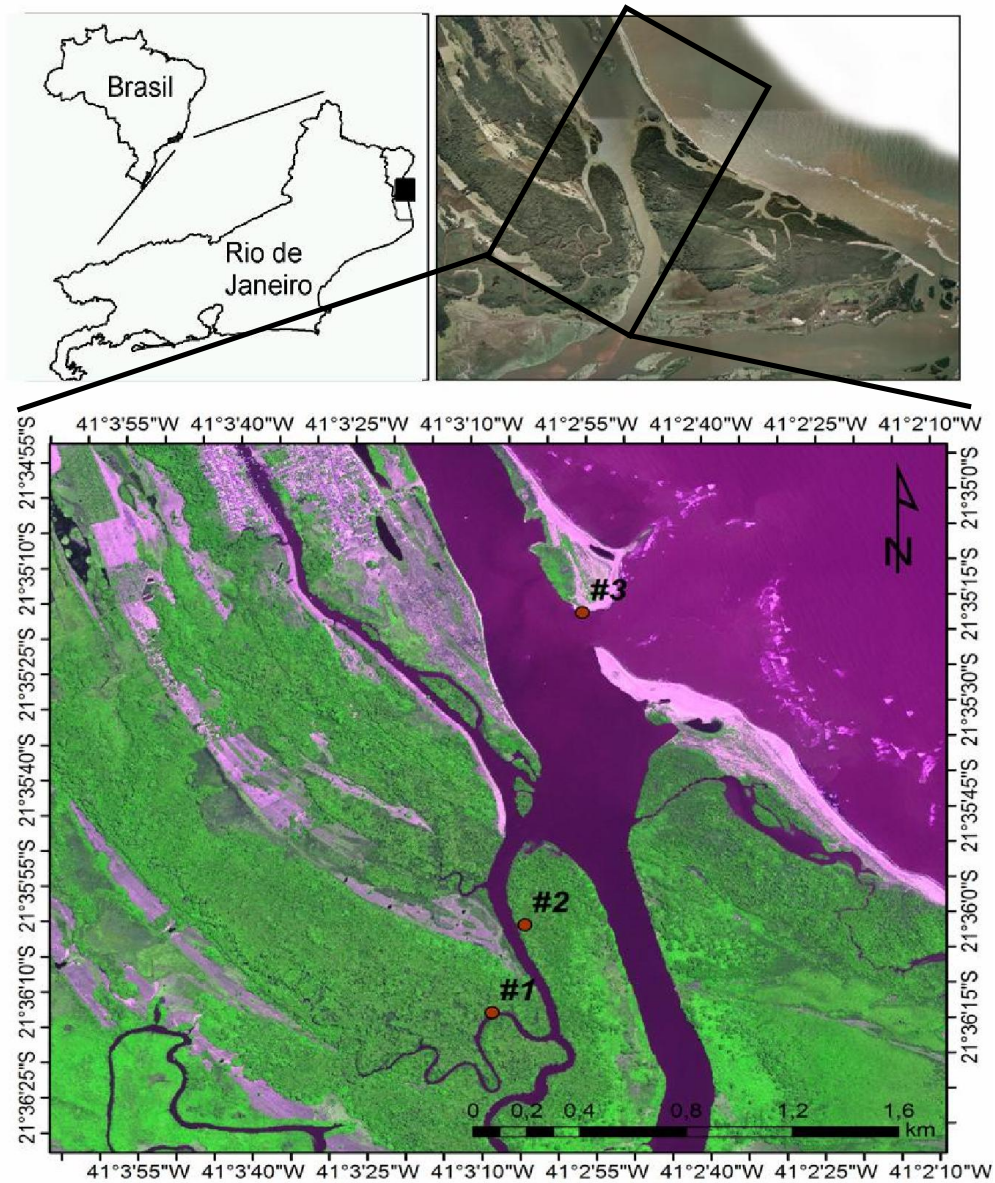


Figura 3. Estuário interno do rio Paraíba do Sul, região costeira do Norte Fluminense.

O canal principal constitui a via majoritária de ligação entre o ambiente fluvial e marinho, sendo responsável pelo maior volume de água doce para as áreas costeiras adjacentes, que é mais acentuado nas marés de quadratura e estação chuvosa, onde há predomínio de água doce nesta porção do estuário (Krüger *et al.*, 2003). O canal secundário possui largura mais estreita em relação ao canal principal, além de menor fluxo fluvial, permitindo o maior aporte da água do mar, principalmente em marés de sizígia na estação seca (Brito, 2010) e menor capacidade de transporte de materiais (Yen, 2003).

A área de cobertura dos manguezais no estado do Rio de Janeiro é estimada em 160 km² (Kjerfve & Lacerda, 1993). As maiores áreas de manguezais do estado desenvolvem-se associadas a fundos de baías como a de Guanabara, Sepetiba e Angra dos Reis na região Central e Sul do estado e o manguezal da foz do RPS (Menezes *et al.*, 2000).

O manguezal do estuário do RPS é considerado o maior da região Norte Fluminense, com área total de 725 hectares (Bernini *et al.*, 2010). A floresta é composta principalmente pelas espécies arbóreas *Avicennia germinans* (L.) Stearn., *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn. e *Rhizophora mangle* L. O manguezal do estuário do RPS encontra-se em bom estado de conservação e apresenta melhor desenvolvimento estrutural quando comparado a outros manguezais do litoral fluminense, como os encontrados nas Baías de Guanabara e Sepetiba, estuário do rio São João e rio das Ostras (Bernini & Rezende, 2004).

Áreas de manguezais que são dominadas por sistemas fluviais, como o manguezal do estuário do RPS são mais produtivas, pois recebem elevadas cargas de nutrientes (Lugo & Snedaker, 1974; Woodroffe, 1992). Segundo Bernini (2008), considerando a área total da floresta de mangue do estuário do RPS e assumindo a homogeneidade na produção, são produzidos 9.497 ton.ano⁻¹ de serapilheira. A fração folhas corresponde a maior parte, onde aproximadamente 3.000 ton.ano⁻¹ de material foliar podem ser exportadas para a zona costeira.

A ponto de amostragem (21°36'13" S, 41°3'8" O) está localizado no canal de maré interligado com o riacho dos Macacos, que se conecta ao canal secundário próximo à cidade de Gargaú (ponto 1 da figura 3). Encontra-se localizado no interior das maiores e mais preservadas áreas do manguezal do estuário do RPS (Bernini, 2008). Nesta região foi observado predomínio das espécies arbóreas *Avicennia Germinans* e *Rizophora mangle*. O canal de maré (ponto 1) está situado sob influência direta do manguezal na parte superior do estuário cerca de dois quilômetros de distância em direção a saída do canal secundário para o Oceano Atlântico onde está localizado o ponto 3 (maior influência marinha). Entre o ponto 1 e 3 encontra-se a área de transição no canal secundário (ponto 2).

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Amostragem

As campanhas de amostragem foram realizadas na estação seca e maré de quadratura (ESQ), estação seca e maré de sizígia (ESS) (ambas no período de menor descarga fluvial) e na estação chuvosa e maré de sizígia (ECS) (período de maior descarga fluvial).

- 28/09/2011 – maré de sizígia ← estação seca
- 20/10/2011 – maré de quadratura ← estação seca
- 09/02/2012 – maré de sizígia ← estação chuvosa

Amostras de água sub-superficial ($\pm 0,2\text{m}$) foram coletadas no ponto fixo na porção central da seção transversal na saída do canal de maré (ponto 1). Foram instalados a régua para as medições do nível de água do canal (metros) e o correntômetro, modelo **General Oceanics** (que foi ajustado a altura de 1/3 de profundidade em relação ao fundo do canal conforme o nível de água no momento da coleta) para as medições da velocidade do fluxo de água. As amostras foram coletadas a cada 60 ou 90 minutos, totalizando 13 horas de amostragem, equivalendo ao ciclo completo da maré local, que na área de estudo foi caracterizada do tipo semidiurna e micromarés (Nicolite, 2007).

De acordo com Kjerfve (1990), áreas que apresentam marés do tipo semidiurno, ou seja, onde o ciclo de maré completo dura em média 12,5 horas, a amostragem deve ser realizada pelo menos entre 6 e 8 vezes espaçadas durante o ciclo de maré completo. No presente estudo, as amostragens foram realizadas entre 11 e 14 vezes dentro do ciclo de maré completo, representando uma amostragem satisfatória.

5.2 Determinações físico-químicas e processamento das amostras

In situ foram determinados na sub-superfície ($\pm 0,2\text{m}$) da coluna d'água os seguintes parâmetros físico-químicos: pH (potenciômetro portátil Digimed DM-PV com eletrodo de Ag/AgCl); condutividade elétrica e temperatura (Conduvímeter portátil WTW LF96). No laboratório montado no campo, foram realizadas as análises do oxigênio dissolvido e alcalinidade total logo após a coleta, não ultrapassando o limite de 3 horas para cada determinação. O teor de oxigênio dissolvido foi determinado pelo método de Winkler, descrito em Golterman *et al.* (1978), nas amostras coletadas e previamente fixadas no campo com cloreto de manganês e iodeto de potássio. A alcalinidade total foi realizada em triplicata, por titulação potenciométrica com ácido clorídrico 0,1 N padronizado (Gran, 1952) em titulador automático Mettler DL 21.

Alíquotas das amostradas coletadas (200 mL) foram filtradas no campo utilizando-se filtros de fibra de vidro GF/F ($0,7\mu\text{m}$ de porosidade), previamente calcinados ($350^\circ\text{C}/4\text{h}$). Os filtros foram secos e pesados antes e após a filtração para obtenção do material particulado em suspensão (MPS) por gravimetria e expressos em mg/L. Alíquotas do volume filtrado foram separadas para análise do carbono orgânico dissolvido (COD). As alíquotas foram armazenadas em frascos de vidro âmbar (previamente lavados com solução sulfocrômica e enxaguados com água deionizada e ultra-pura Milli-Q) contendo 5% (v/v) de H_3PO_4 10%, estocadas a 4°C na geladeira até a análise. As alíquotas foram estocadas em duplicatas analíticas.

5.3 Análise química do carbono orgânico dissolvido

As amostras foram acidificadas com HCl 2N, posteriormente purgadas com ar sintético ultra-puro 5.0, durante 5 minutos para retirada da fração inorgânica do carbono (convertida a CO_2 pela acidificação), e então injetada no equipamento. O COD foi determinado pela oxidação catalítica de alta temperatura (680°C) com detector dispersivo de infravermelho, no equipamento Shimadzu TOC-VCPH. Os valores do COD foram expressos em μM e o coeficiente de variação analítico foi inferior a 5%.

5.4 Caracterização da matéria orgânica particulada e dissolvida

Para a caracterização da MOP e MOD, 5 L de amostras (duplicata) foram coletadas a cada 60 ou 90 minutos, dentro da amostragem de 13 horas, para a realização das análises quanto a suas propriedades químicas elementares e isotópicas.

As amostras foram filtradas no equipamento de filtração tangencial (Pellicon 2 - Millipore) em membrana com porosidade de 0,1 μ m para a separação entre a fração particulada e dissolvida. O material concentrado através da filtração tangencial, maior que 0,1 μ m (MOP) foi liofilizado para a realização da caracterização elementar e isotópica. Logo após a ultrafiltração, a fração dissolvida (< 0.1 μ m) foi acidificada com HCl até pH 2. Para o isolamento e concentração da MOD, foi utilizada a extração em fase sólida da MOD (EFS-MOD) descrita por Dittmar *et al.*, (2008).

Em torno de 4 L da amostra dissolvida ultrafiltrada (<0,1 μ m) e acidificada, foram passados através de cartuchos pré-empacotados do tipo PPL (***styrene divinyl benzene polymer***, Varian Bond Elut). Após o isolamento e concentração nos cartuchos, a MOD foi eluída com 8 mL de metanol e o extrato foi armazenado no freezer a -18 °C no escuro. A eficiência de retenção pelos cartuchos, através da EFS-MOD, foi em média 67% (desvio padrão=12% e variação entre 27 e 80%). Posteriormente, foram adicionados 300 μ L do extrato da MOD isolada e concentrada em recipiente de estanho, apropriado para materiais líquidos que foram secos em N₂ gasoso, onde foi obtida massa apropriada para as análises da composição elementar e isotópica.

5.5 Composição elementar e isotópica da matéria orgânica particulada e dissolvida

Para a determinação da composição elementar e dos isótopos estáveis de C e N (razão isotópica ¹³C/¹²C e ¹⁵N/¹⁴N) foram pesados cerca de 5 mg da MOP concentrada através da filtração tangencial e liofilizada e da MOD isolada através da EFS-MOD e seca em N₂ gasoso, em cápsulas de estanho apropriadas para cada tipo de matriz (particulada e dissolvida).

Os teores de carbono e nitrogênio na MOP e MOD foram realizados através do Analisador Elementar Flash 2000 (**Organic elemental analyzer - Thermo Scientific**). A quantificação foi realizada utilizando-se curvas de calibração com padrão fornecido pela **Thermo Scientific** acetanilida. Os valores foram expressos em percentual (%), sendo a precisão obtida com três repetições, realizadas a cada 20 amostras. A reprodutibilidade analítica dentro da mesma amostra foi superior a 95%. Os testes de exatidão para C e N realizados com **Standard OAS/isotope - Low Organic Soil (microelemental microanalysis)** foram realizados e revelaram recuperações acima de 94%. O limite de detecção para C e N foram 0,05%, 0,02%, respectivamente.

As razões isotópicas de C e N ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) foram determinadas através do equipamento Flash 2000 (**Organic Elemental Analyzer - Thermo Scientific**), o qual é acoplado a interface Conflo IV e na sequência ao Delta V Advantage (**Isotope Ratio Mass Spectrometer, IRMS - Thermo Scientific**) em um sistema em linha composto por um forno duplo contendo uma coluna de oxidação a 1020°C e uma coluna de redução a 650°C. Os gases resultantes são quimicamente secos e após separação cromatográfica injetados no espectrômetro de massas para determinação das razões isotópicas. A razão isotópica é obtida como descrito abaixo:

$$\delta^{\text{N}}\text{E} \text{‰} = [(R_{\text{amostras}}/R_{\text{padrão}}) - 1] \times 1000, \quad (1)$$

onde N é o isótopo mais pesado do elemento E (carbono ou nitrogênio) e R é a razão do isótopo mais pesado sobre o mais leve ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) desses elementos.

O padrão para carbono é o Peedee Belemnite limestone (PDB) e para o nitrogênio, o padrão é o N_2 atmosférico, aos quais são atribuídos valores de $\delta^{\text{N}}\text{E}$ de 0 ‰. A precisão obtida através de análises de amostras em triplicatas foi: $\pm 0,2\text{‰}$ for ^{13}C e ^{15}N . As amostras foram mensuradas em relação aos gases dióxido de carbono e nitrogênio 5.0 analítico, calibrados em relação aos padrões isotópicos de trabalho de ureia (**IVA-Meerbusch- Germany**) (Kenedy *et al.*, 2005; Meyers, 1994).

5.6 Medidas da descarga de água e fluxo de materiais através do canal de maré

Para a determinação quantitativa do fluxo de materiais através do canal de maré, ocorreu visita prévia ao campo antes do início das campanhas de amostragem, para que fosse realizada a medição da seção transversal do canal. A profundidade média da seção transversal do canal foi de 1,27 m em relação à sua borda e a largura foi de 5,80 m.

Anteriormente aos cálculos de fluxo dos materiais, foram necessários alguns cálculos para a obtenção dos fluxos da descarga de água pelo canal de maré. A velocidade instantânea (cm/s) em cada intervalo de amostragem foi calculada através do correntômetro que permanecia aberto entre os diferentes tempos de amostragem t_1 e t_2 (60 ou 90 minutos). Com os valores da velocidade instantânea foi calculada a descarga instantânea q ($\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) através da seguinte equação (2),

$$q = v \times a, \quad (2)$$

onde, v é a velocidade instantânea (cm/s) e a é a área da seção transversal do canal (m^2). Para a obtenção da descarga de água Q (dm^3) nos intervalos de amostragem dentro do ciclo de maré, multiplicou-se a descarga instantânea (em $\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, assumidos como constante até a próxima coleta) pelo intervalo de amostragem (Δt) em segundos (3):

$$Q = q \times \Delta t \quad (3)$$

O fluxo de materiais (kg) através do canal de maré no momento da coleta foi calculado como produto da descarga de água e a concentração (mg/L) em intervalos de 60 ou 90 minutos (4) (Woodroffe, 1985):

$$F_{\text{mat}} = Q \times [\text{NTP, NTD, COP ou COD}] \quad (4)$$

O fluxo líquido total de água ($F_{\text{totalágua}}$) (5) e o fluxo líquido total de materiais (F_{totalmat}) (6) em kg durante o ciclo de maré completo foi estimado através do somatório dos fluxos obtidos em cada coleta dentro do ciclo de maré (Woodroffe, 1985):

$$F_{\text{totalágua}} = \sum Q \quad (5)$$

$$F_{\text{totalmat}} = \sum F_{\text{mat}} \quad (6)$$

Diversos estudos (Boto & Bunt, 1981; Ayukai *et al.*, 1998; Dittmar & Lara, 2001b; Rezende *et al.*, 2007) aplicaram a abordagem “Euleriana” nas determinações quantitativas do fluxo de materiais. Este método consiste em medições realizadas em uma estação fixa do canal em função do tempo (Kjerfve, 1990).

Porém, estimativas de fluxos baseadas em medidas diretas da velocidade e área da seção estão sujeitas a erros. Erros no cálculo da área da seção transversal tendem a ser pequenos (Woodroffe, 1985). Durante a inundação do manguezal foi assumido que o fluxo de água ocorria de maneira dominante através do canal de maré, com o fluxo fora da seção sendo negligenciado. Davis *et al.* (2001), encontraram variações na velocidade do fluxo de água em áreas do canal de maré com e sem vegetação. Kjerfve *et al.* (1981) e Woodroffe (1985) observaram erros menores que 3% do fluxo total que ocorre fora da seção de canais de maré em áreas vegetadas.

Woodroffe (1985) estudando canais de maré em um manguezal na Nova Zelândia, similares ao presente estudo, observou que as medidas de velocidade foram relativamente constantes em diferentes profundidades. Também em relação à distribuição vertical da velocidade do fluxo, Reed (1987), medindo a velocidade em três profundidades observou erro médio de apenas 4%. Já em relação à velocidade em diferentes compartimentos da seção transversal do canal de maré, o mesmo autor encontrou erro percentual médio de 3,8% quando comparado com a integração de todas as leituras ao longo da seção transversal. Estes erros são considerados pequenos o suficiente para

justificar o uso de apenas um correntômetro a 1/3 da profundidade do canal no compartimento central da seção transversal. O padrão de distribuição da velocidade na seção estudada não é conhecido, existindo erros associados a estas medições a partir de uma estação apenas.

5.7 Modelos de mistura para dados de composição isotópica

Sob muitas condições, a sobreposição dos sinais isotópicos ou a elevada variação temporal diminui a eficiência dos isótopos como traçadores da MO. Melhoramentos nas análises dos dados têm sido obtidos a partir de modelos de mistura que oferecem meios cada vez mais sofisticados para separar as fontes em situações onde as razões isotópicas são variáveis ou parcialmente sobrepostas e fazer uso de múltiplos marcadores (Finlay & Kendall, 2007).

Para estimar as proporções de cada fonte de MO no canal de maré do manguezal do estuário do RPS, foi utilizado o pacote SIAR (***Stable Isotope Analysis in R***; Parnell *et al.*, 2008) do programa estatístico R. Uma das vantagens do SIAR é a utilização do carbono e nitrogênio no modelo de mistura. Portanto, foi realizado no presente estudo o modelo de mistura SIAR baseado na composição isotópica do carbono e nitrogênio de dois ***end-members*** (fluvial e manguezal).

Na obtenção do ***end-member*** fluvial foram utilizados os dados da composição isotópica (carbono e nitrogênio) da MOP e MOD realizado por Marques (2013, dados não publicados). As amostras foram coletadas na porção fluvial do estuário do RPS sem influência das águas estuarinas e/ou marinhas com o objetivo de se obter o ***end-member*** que representasse a MO de origem fluvial. Como a composição isotópica da MOP e MOD do RPS apresentou variação sazonal, foram utilizadas as amostras coletadas na estação seca (n= 6) e chuvosa (n= 4), uma vez que o objetivo do presente estudo foi caracterizar a MO do canal de maré nos distintos períodos de descarga fluvial (estação seca e chuvosa). O modelo foi executado separadamente com as suas respectivas fontes em cada estação distinta.

Através do trabalho de Ribas (2012) foi obtido o padrão do ***end-member*** do manguezal. Foi utilizada a composição isotópica média (carbono e

nitrogênio) da fração folha senescente (n= 12) das três espécies (*Rhizophora mangle*, *Avicennia germinans* e *Laguncularia racemosa*) de forma que representasse à vegetação do manguezal. A composição isotópica das folhas do manguezal não variou consideravelmente ao longo do ano (Ribas, 2013) e, portanto, foi utilizado o mesmo valor no modelo para todas as amostragens.

Para a abordagem quali-quantitativa, foi usado o modelo de mistura de duas fontes baseado na composição isotópica do carbono de dois **end-members**. A contribuição de cada fonte de MO foi quantificada através da seguinte equação (7) descrita em Rezende *et al.*, (1990):

$$\% \text{ COP ou COD Manguezal} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ amostra} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ fluvial}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ manguezal} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) \text{ fluvial}} \times 100 \quad (7)$$

Os valores dos **end-members** foram os mesmos utilizados no modelo do pacote estatístico SIAR descritos anteriormente, porém apenas para o elemento carbono, pois o nitrogênio não foi usado no segundo modelo descrito em Rezende *et al.* (1990), o qual se utiliza apenas os valores do carbono. Na tabela 1 são apresentados os valores utilizados como **end-members** para os 2 modelos supracitados.

Tabela 1. Média e desvio padrão dos valores de **end-members** usados nos dois modelos de mistura no presente estudo.

End-member	Estação	Fração	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
Manguezal	Seca / Chuvosa	Folhas	-27,9±1,4	5,9±1,7
	Seca	MOP	-19,5±0,3	5,1±0,1
Fluvial	Chuvosa		-23,5±0,2	11,4±0,3
	Seca	MOD	-22,8±0,1	3,0±0,1
	Chuvosa		-25,6±0,1	2,0±0,3

5.8 Tratamento estatístico

A análise de variância (ANOVA) foi usada na comparação entre as amostragens (ESQ, ESS e ECS). A normalidade foi verificada por meio do teste de Kolmogorov-Smirnov e a homogeneidade das variâncias através do teste de Bartlett. Posteriormente, quando necessário, foi utilizado o teste de Tukey para comparações múltiplas, uma vez que este tem a capacidade de detectar pequenas diferenças significativas (Zar, 1996). As análises foram realizadas através do programa Statistica 8.0.

6. RESULTADOS

6.1 Nível de água no canal de maré e parâmetros físico-químicos

Na figura 4 são apresentados os dados de nível de água e temperatura nas três amostragens. Na estação seca e maré de quadratura, o nível de água variou de 1,14 a 1,48 m (CV 9%), com amplitude de maré de apenas 0,34 m, enquanto na estação seca e maré de sizígia, o nível de água variou de 0,24 a 1,75 m (CV 55%), com a amplitude de maré de 1,51 m. Na estação chuvosa e maré de sizígia, o nível de água variou de 0,88 a 2,16 m (CV 32%), com a amplitude de maré de 1,28 m. O nível de água apresentou diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) entre a ESS e ECS (apêndice 1).

Os menores valores médios da temperatura da água e similares entre si (23,3 e 23,8 °C) foram encontrados na estação seca e marés de quadratura e sizígia, respectivamente (figura 4). O maior valor médio (27,4 °C) foi encontrado na estação chuvosa, maré de sizígia. Apesar do coeficiente de variação dentro de cada ciclo de maré ter sido menor que 10% em todas as amostragens, os valores da temperatura da água acompanharam um padrão diário, com menores valores no começo da manhã e a partir das 14 horas, enquanto os maiores valores foram observados entre 11 e 13 horas. A temperatura apresentou diferenças estatisticamente significativas entre a ESQ e ECS ($p < 0,001$) e entre a ESS e ECS ($p < 0,001$) (apêndice 1).

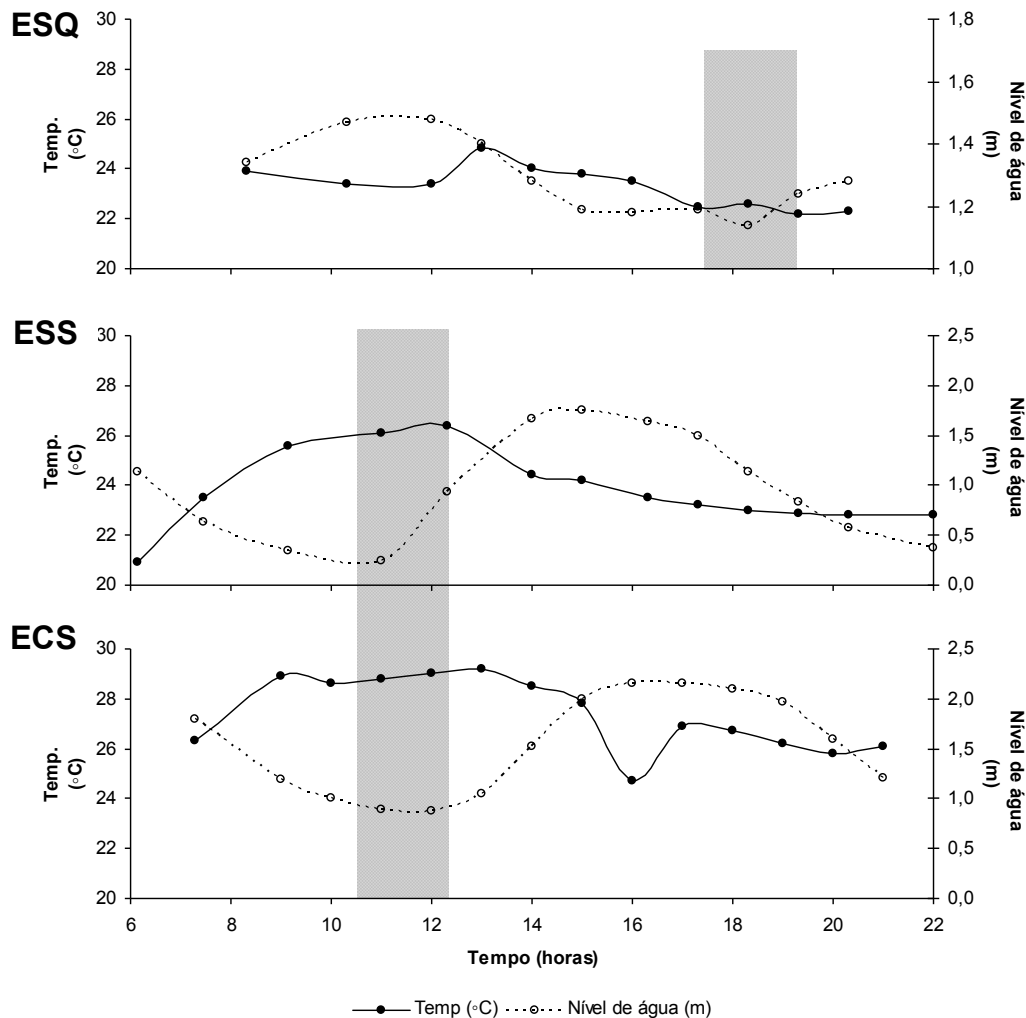


Figura 4. Temperatura da água e nível de água na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado na barra cinza.

Na estação seca e maré de quadratura a condutividade elétrica (figura 5) apresentou menores valores na maré baixa e maiores valores na maré alta, variando de 1.407 a 1.936 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (CV 12%), com valor médio de 1.656 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Na estação seca e maré de sizígia a condutividade elétrica variou de 4.020 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na preamar a 18.450 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na baixa-mar (CV 33%), com o valor médio de 12.176 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Na estação chuvosa e maré de sizígia a condutividade elétrica variou de 69 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ no pico da maré alta a 674 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ no pico da maré baixa (CV 79%), com valor médio de 250 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. A condutividade elétrica apresentou diferenças estatisticamente significativas entre a ESQ e ESS ($p < 0,001$) e entre a ESS e ECS ($p < 0,001$) (apêndice 1).

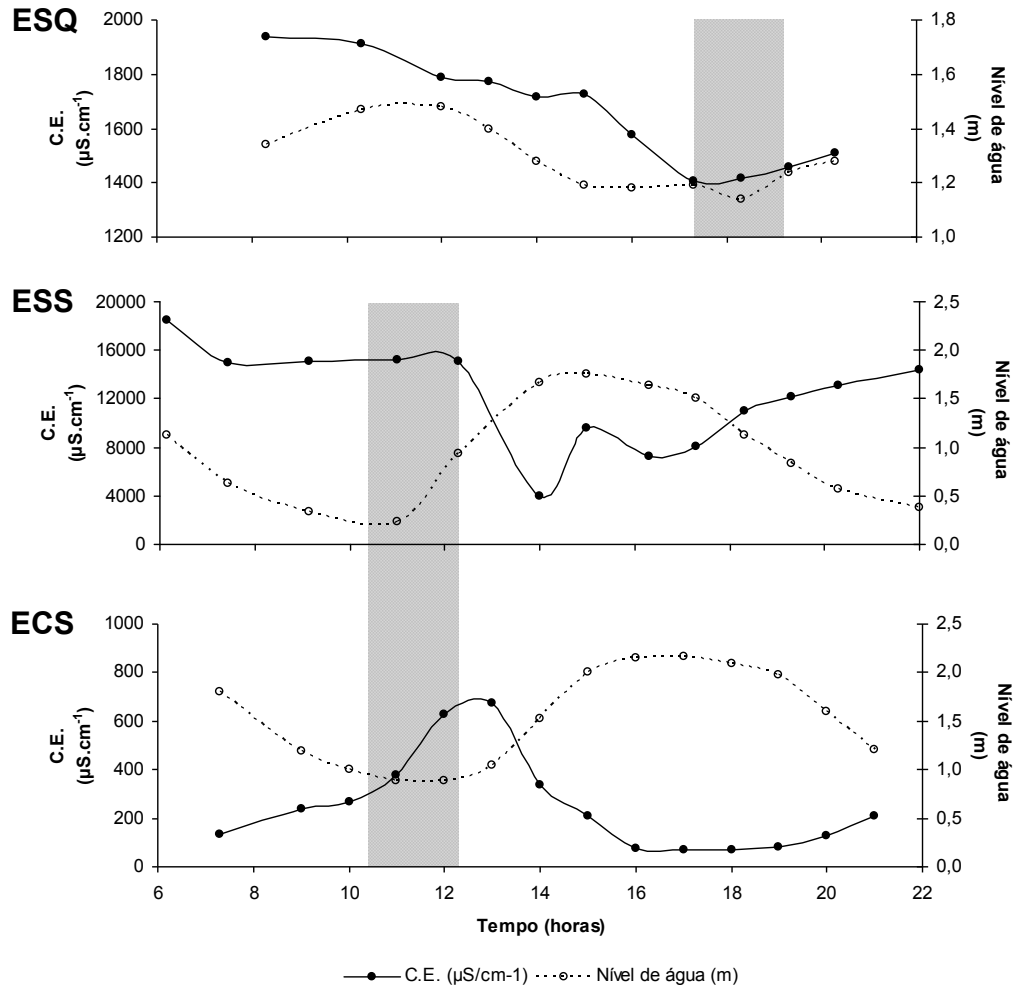


Figura 5. Condutividade elétrica e nível de água na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado na barra cinza.

Na figura 6 são apresentados os valores de pH. Na estação seca e maré de quadratura foi encontrado o maior valor médio (7,3) enquanto na maré de sizígia o valor médio foi de 7,0. Na estação chuvosa e maré de sizígia foi encontrado o menor valor médio (6,9). Em relação ao coeficiente de variação, o pH foi o parâmetro que apresentou as menores variações (CV 3% para as 3 amostragens). O pH apresentou diferenças significativas entre ESQ e ESS ($p < 0,05$) e entre a ESQ e ECS ($p < 0,001$) (apêndice 1).

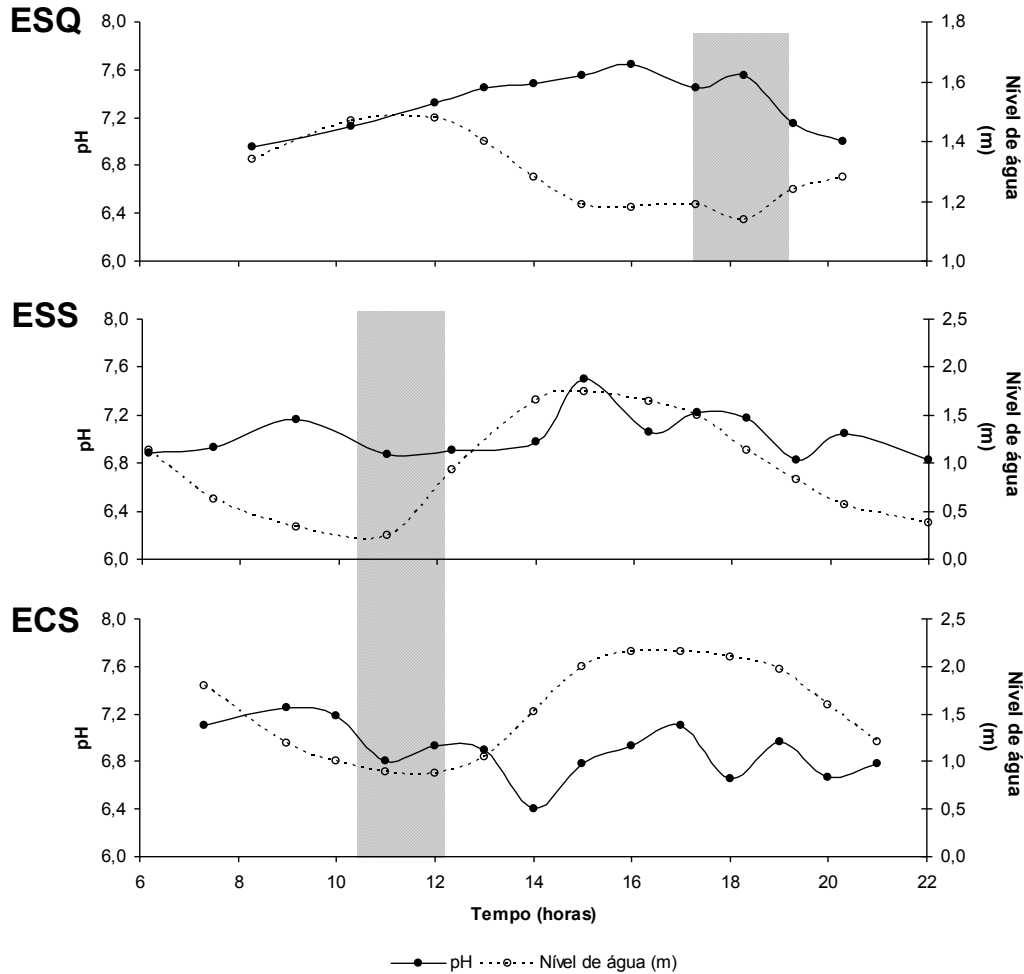


Figura 6. Valores de pH e nível de água na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado na barra cinza.

Os valores da alcalinidade (figura 7) na estação seca e maré de quadratura variaram de 0,53 a 0,73 meq/L (CV < 10%) com o valor médio de 0,62 meq/L. A alcalinidade apresentou o mesmo comportamento da condutividade elétrica, com menores valores no pico da maré alta e maiores valores no pico da maré baixa, tanto na estação seca quanto chuvosa (maré de sizígia). A variação na maré de sizígia foi de 0,64 meq/L na preamar a 1,79 meq/L na baixa-mar (CV 31%) com o valor médio de 1,19 meq/L. Na estação chuvosa e maré de sizígia, a variação foi de 0,43 a 1,06 meq/L (CV 31%) com o valor médio de 0,63 meq/L, similar ao valor médio na maré de quadratura e cerca de duas vezes menor que na maré de sizígia na estação seca. Os valores da alcalinidade apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre a ESQ e ESS ($p < 0,001$) e entre a ESS e ECS ($p < 0,001$) (apêndice 1).

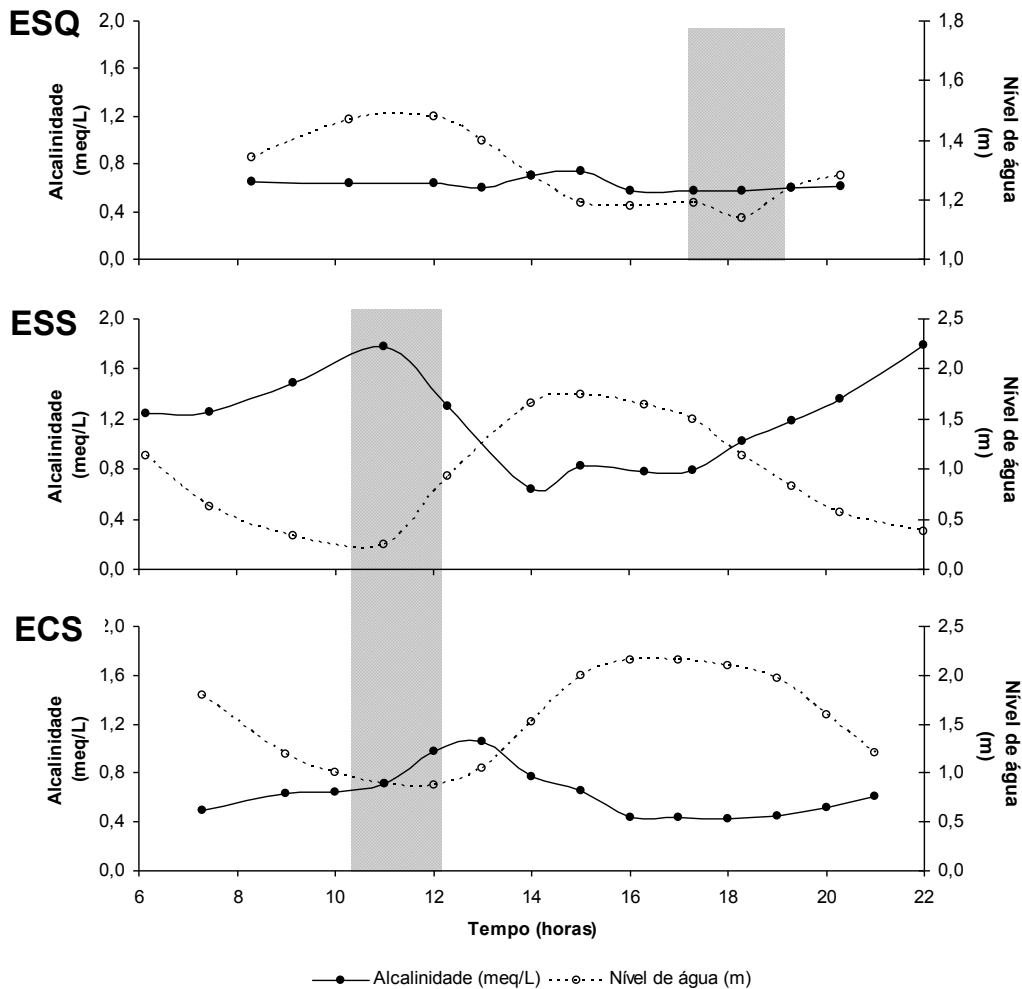


Figura 7. Alcalinidade e nível de água na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado na barra cinza.

Os valores de oxigênio dissolvido mostraram comportamento inverso ao nível de água, alcalinidade e COD. Houve um padrão de acoplamento entre as variações na enchente e na vazante durante o ciclo de maré, ocorrendo à diminuição dos valores na vazante e aumento na enchente. Este comportamento foi similar entre as amostragens nas estações seca e chuvosa, maré de sizígia. Na maré de quadratura foi encontrada menor variação, com maiores valores na vazante ocorrendo comportamento inverso na enchente da maré.

O oxigênio dissolvido (figura 8) na estação seca apresentou a menor variação na maré de quadratura, com valores entre 6,1 e 8,5 mg/L com o valor médio de 7,3 mg/L (CV 10%), enquanto na maré de sizígia ocorreu maior

variação, com valores entre 4,1 mg/L na baixa-mar a 9,1 mg/L na preamar com menor valor médio de 6,5 mg/L (CV 26%). Na estação chuvosa houve variação similar à maré de sizígia na estação seca, variando de 3,0 mg/L na baixa-mar a 7,5 mg/L na preamar, porém com o menor valor médio observado de 5,2 mg/L (CV 27%) em comparação com as demais campanhas. O oxigênio dissolvido apresentou diferença significativa entre a ESQ e ECS ($p < 0,01$) (apêndice 1).

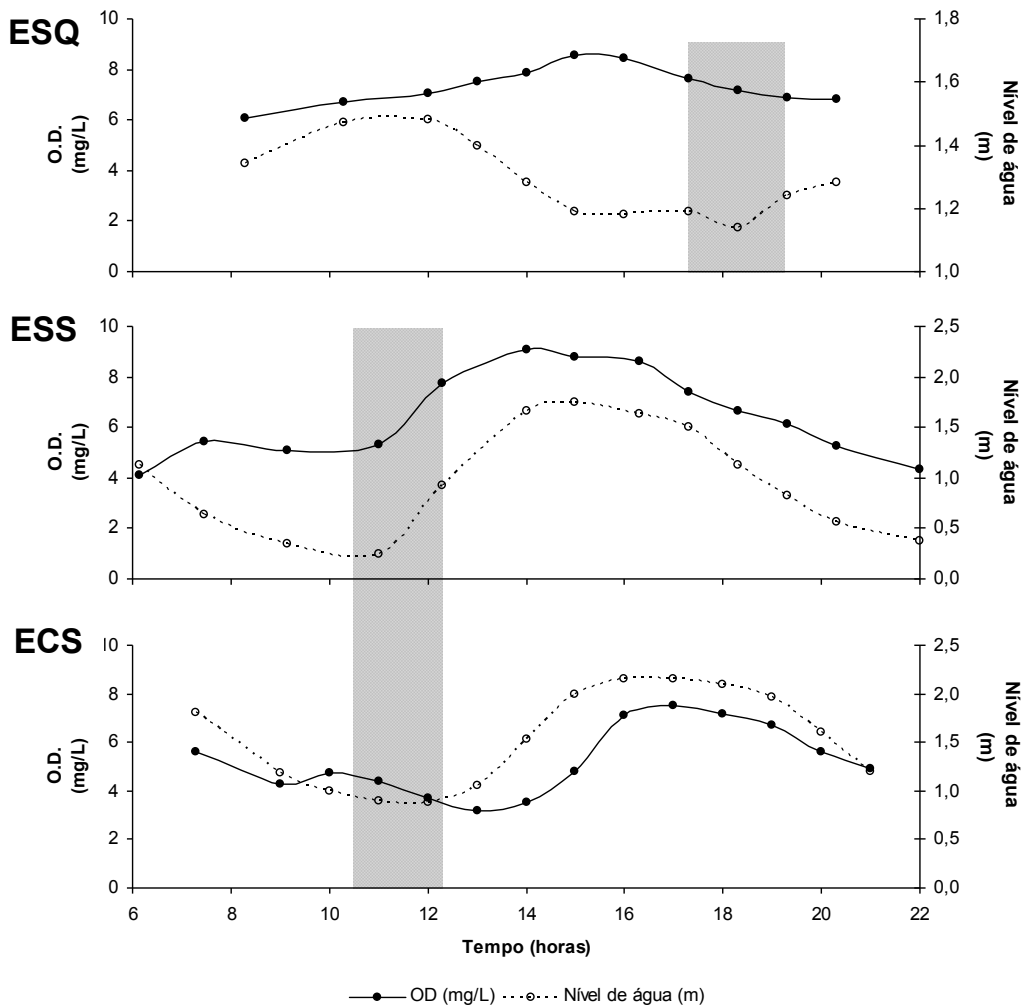


Figura 8. Oxigênio dissolvido e nível de água na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado na barra cinza.

6.2 Concentração do material particulado em suspensão, matéria orgânica particulada e dissolvida

O MPS na estação seca e maré de quadratura (figura 9) variou de 17,9 a 28,8 mg/L com o valor médio de 23,2 mg/L (CV 13%), enquanto na maré de sizígia houve maior variação (CV 37%), com valores entre 12,4 mg/L na maré alta e um pico de 36,7 mg/L na enchente com o valor médio de 22,4 mg/L. Na estação chuvosa e maré de sizígia a concentração do MPS variou de 15 a 103 mg/L, apresentando a maior média, 45,8 mg/L e o maior coeficiente de variação (CV 58%). Um pico de 86,4 mg/L na enchente e outro de 103 mg/L foi observado na vazante. O MPS apresentou diferença significativa entre a ESQ e ESS ($p < 0,01$) e entre a ESS e ECS ($p < 0,005$) (apêndice 1).

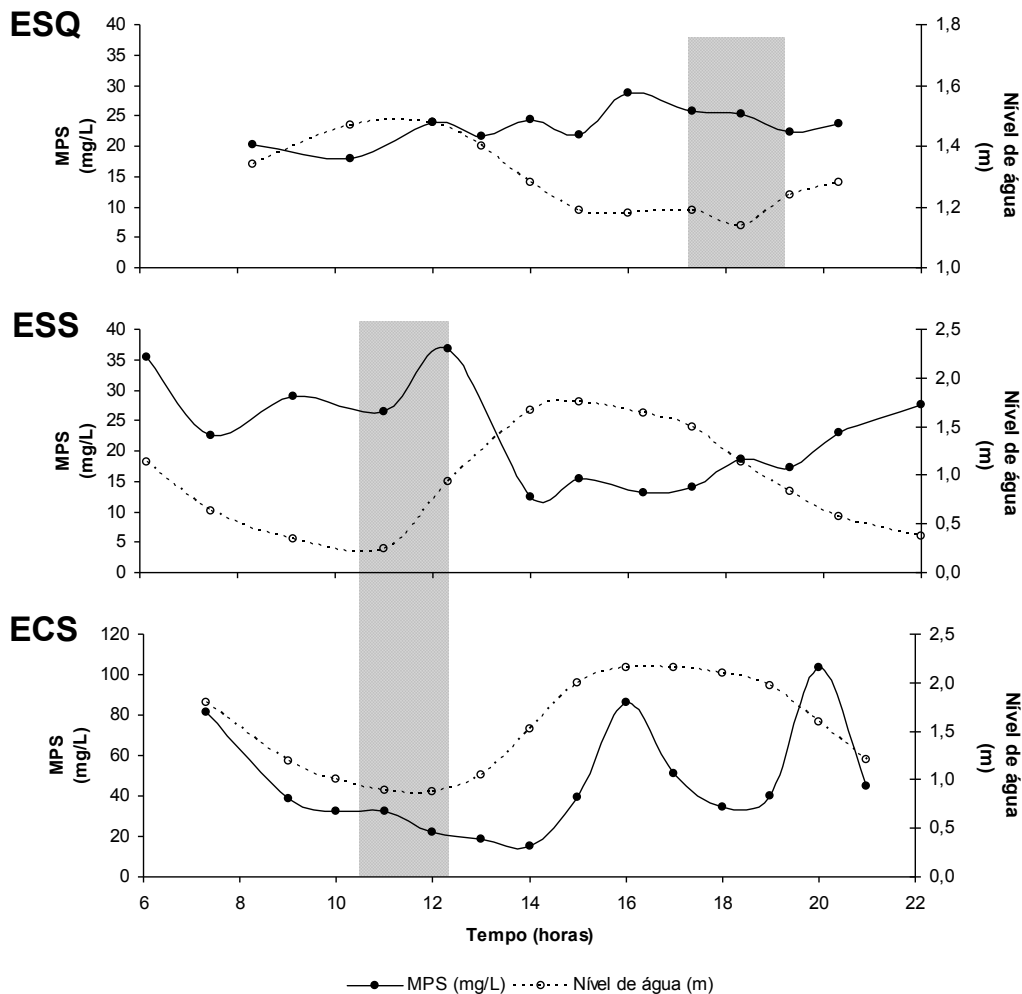


Figura 9. Material particulado em suspensão (MPS) e nível de água na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado na barra cinza.

O COP na estação seca variou de 49 a 141 μM , com o valor médio de 92 μM (CV 33%) na maré de quadratura, enquanto na maré de sizígia foi encontrada a maior variação, onde as concentrações foram de 14 a 116 μM , com o valor médio de 57 μM (CV 60%). Na estação chuvosa e maré de sizígia a concentração do COP variou de 80 a 217 μM , apresentando a maior média, 130 μM (CV 46%) comparado com as duas amostragens na estação seca (figura 10). O COP apresentou diferença significativa entre a ESS e ECS ($p < 0,005$) (apêndice 1).

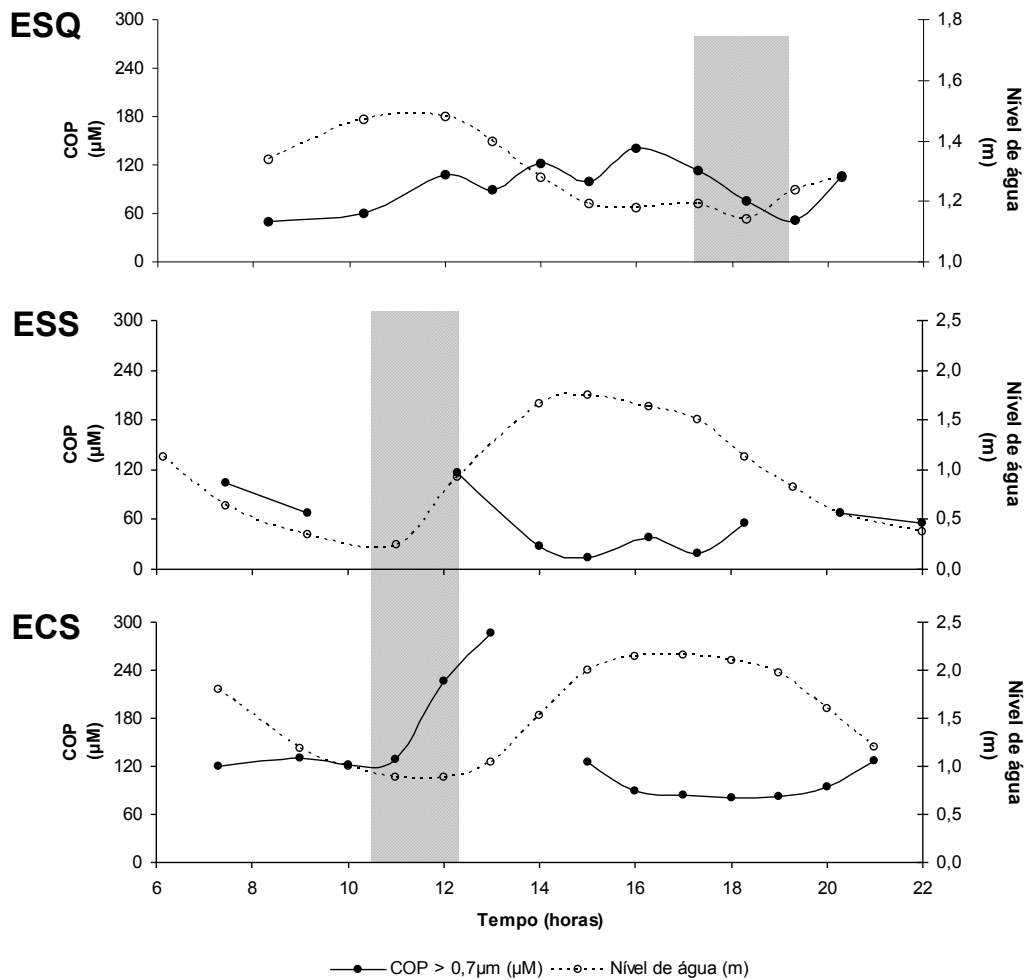


Figura 10. Carbono orgânico particulado (COP) e nível de água na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado na barra cinza.

A concentração média do COD foi cerca de 4 vezes maior que a concentração média do COP nas 3 amostragens (figura 11). A concentração do COD (figura 13) na estação seca variou de 267 a 317 μM , com o valor médio

de 290 μM (CV 5%) na maré de quadratura, enquanto na maré de sizígia houve maior variação (CV 18%) com as concentrações entre 196 e 331 μM , porém com menor valor médio de 255 μM . Na estação chuvosa e maré de sizígia, foi encontrado o maior coeficiente de variação (CV 44%), com a concentração do COD variando de 217 a 833 μM , além do maior valor médio (413 μM). O mesmo padrão foi observado na maré de sizígia para a estação seca e chuvosa, com menores valores de COD na preamar e ocorrendo o contrário na baixa-mar. O COP apresentou diferença significativa entre a ESQ e ECS ($p < 0,005$), entre a ESS e ECS ($p < 0,05$) e entre a ESS e ECS ($p < 0,005$) (apêndice 1).

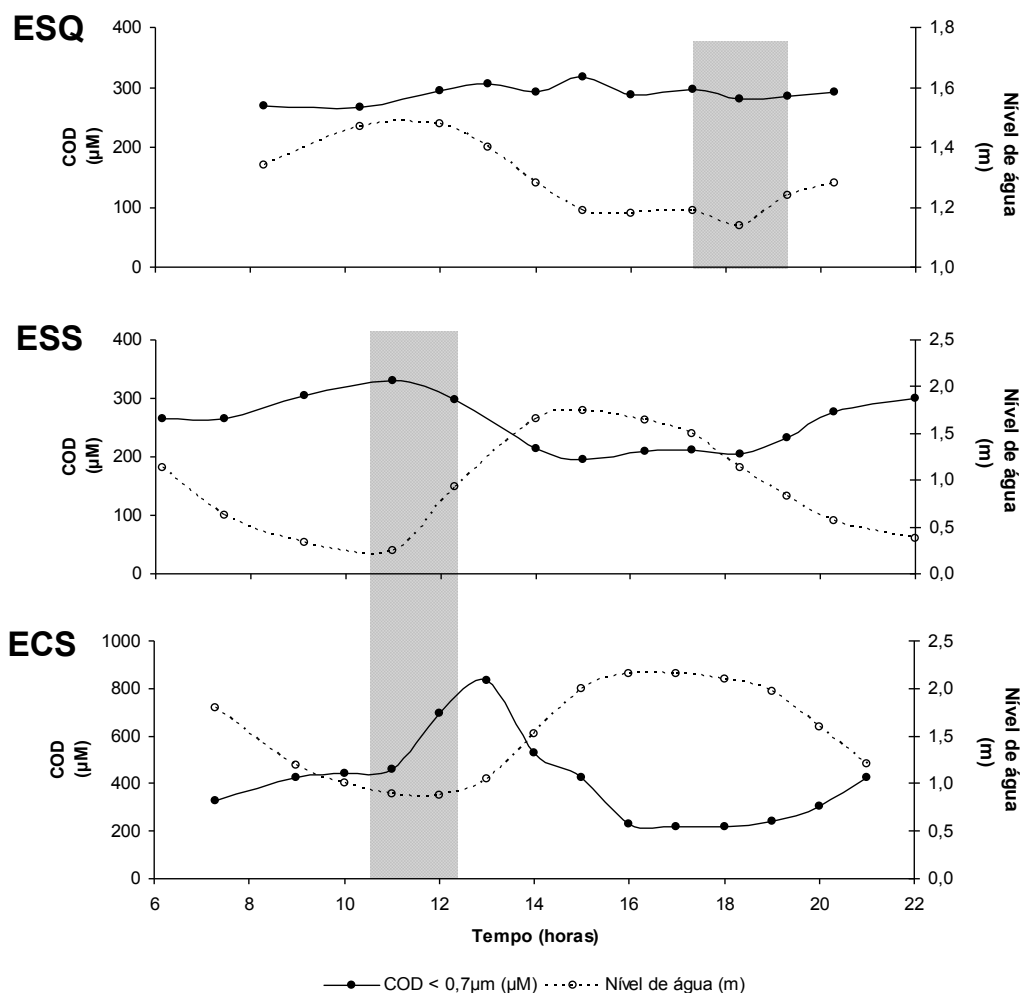


Figura 11. Carbono orgânico dissolvido (COD) e nível de água na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul Baixa-mar destacado na barra cinza.

O NTP na estação seca variou de 7 a 17 μM , com o valor médio de 12 μM (CV 23%) na maré de quadratura, enquanto na maré de sizígia foram

encontradas as menores concentrações, com valores entre 2 e 15 μM , com o valor médio de 9 μM (CV 53%). Na estação chuvosa e maré de sizígia a concentração do NTP variou de 9 a 46 μM , apresentando a maior média, 19 μM (figura 12). Assim como o MPS foram observados dois picos, com o valor de 34 μM na enchente e outro pico na vazante de 46 μM . O NTP apresentou diferença significativa entre a ESS e ECS ($p < 0,05$).

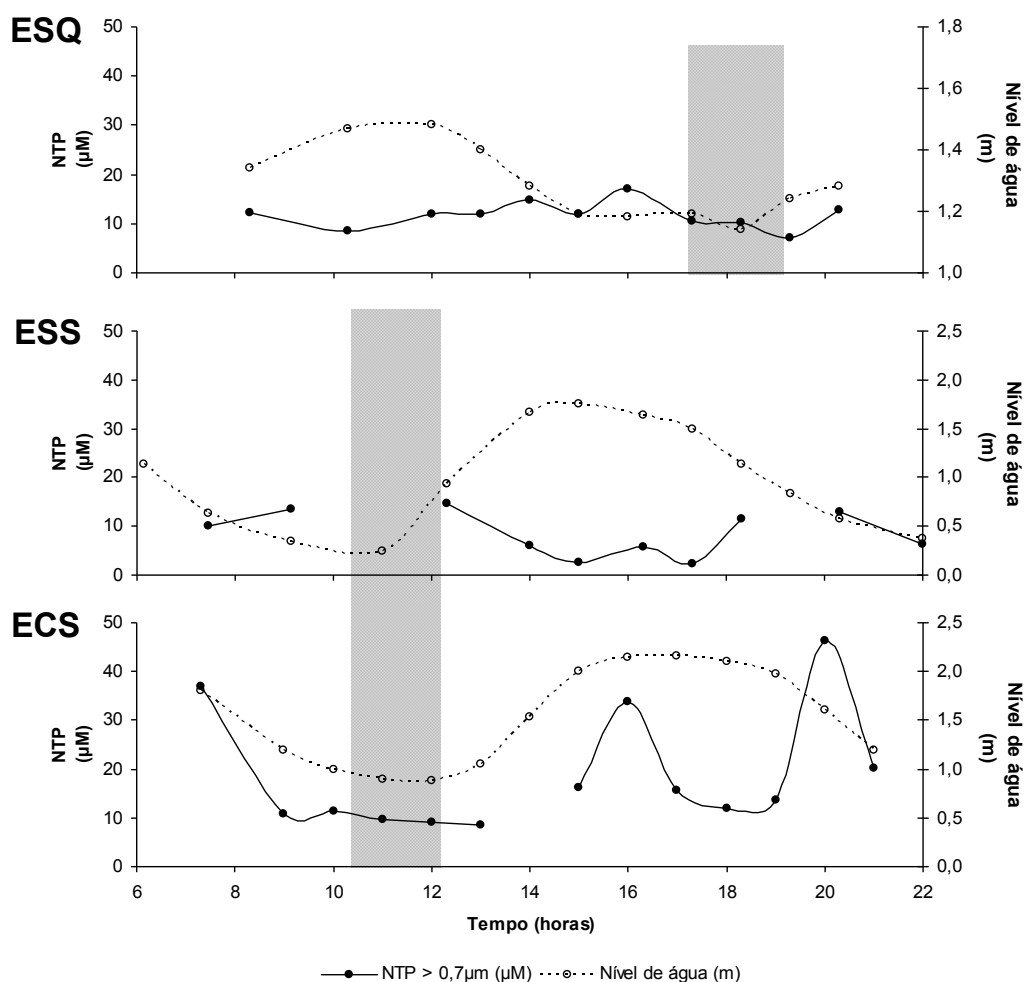


Figura 12. Nitrogênio total particulado (NTP) e nível de água na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado na barra cinza.

A concentração média do NTD foi maior que a concentração média do NTP, com o valor médio cerca de 3 vezes maior que a concentração média do NTP nas 3 amostragens. A concentração do NTD (figura 13) na estação seca e maré de quadratura apresentou os maiores valores, variando de 45 a 55 μM , com o valor médio de 51 μM (CV 7%) enquanto na maré de sizígia a concentração foi de 25 a 35 μM , com menor valor médio de 28 μM (CV 11%).

Na estação chuvosa e maré de sizígia, o coeficiente de variação (CV 12%) foi similar ao mesmo tipo de maré na estação seca, com a concentração do NTD variando de 28 a 39 μM , porém com maior valor médio de 33 μM . O NTP apresentou diferença significativa entre a ESQ e ESS ($p < 0,001$), entre a ESQ e ECS ($p < 0,001$) e entre a ESS e ECS ($p < 0,05$) (apêndice 1).

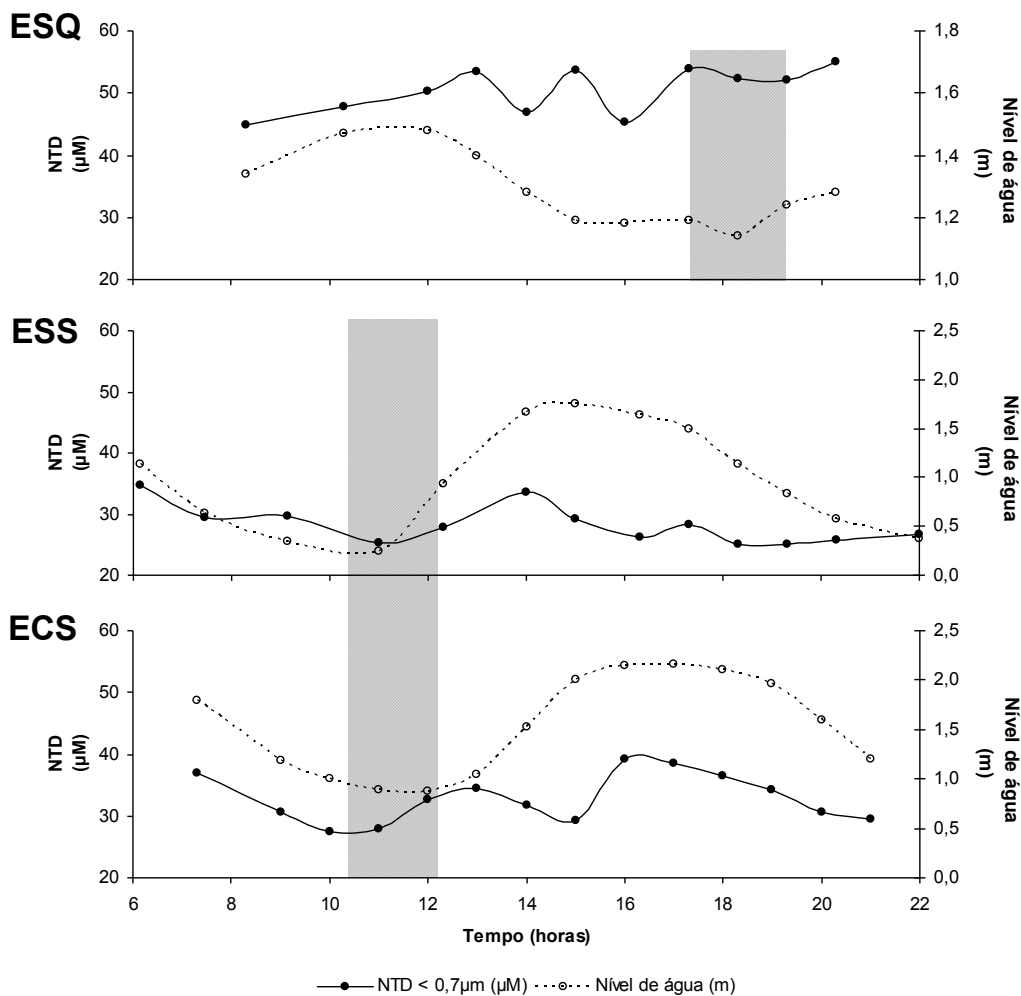


Figura 13. Nitrogênio total dissolvido (NTD) e nível de água na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado na barra cinza.

6.3 Composição elementar e isotópica da MOP e MOD

A composição elementar (%), razão atômica ($C/N_{(a)}$) e isotópica da MOP e MOD no canal de maré no manguezal do estuário do RPS são apresentadas na tabela 2. Na estação seca e maré de quadratura a média para NTP foi de 0,71% (0,45 a 0,86%) e para COP foi de 4,69% (2,82 a 5,98%). Na maré de sizígia a média para NTP foi de 0,56% (0,24 a 0,87%) e COP de 3,06% (1,12 a

5,50%). Na estação chuvosa e maré de sizígia a média para NTP foi de 0,53% (0,39 a 0,64%) e COP de 5,41% (3,48 a 7,67%). A razão atômica média da MOP (C/N)_a na maré de quadratura foi de 7,82 (4,01 a 10,9) e na maré de sizígia foi de 6,65 (4,6 a 10,5). Na estação chuvosa e maré de sizígia a razão atômica média (C/N)_a foi de 11,9 (8,89 a 14,8). Na fração particulada, a composição elementar do carbono apresentou uma diferença estatisticamente significativa entre a ESQ e ESS (p < 0,05) e entre a ESS e ECS (p < 0,001), para o nitrogênio entre a ESS e ECS (p < 0,05) e para a razão (C/N)_a entre a ESQ e ECS (p < 0,001) e entre a ESS e ECS (p < 0,001) (apêndice 2).

Tabela 2. Média (destacado em cinza), mínimo e máximo da composição elementar, razão atômica e isotópica da MOP e MOD no canal de maré do manguezal do estuário do RPS.

		Corg (%)	N-Total (%)	C/N _(a)	δ ¹³ C (‰)	δ ¹⁵ N (‰)	
MOP	Estação seca	Quadratura	4,69	0,71	7,82	-28,2	5,8
			2,82 a 5,98	0,45 a 0,86	4,01 a 10,9	-29,4 a -26,8	2,8 a 10,7
	Sizígia		3,06	0,56	6,65	-27,7	7,0
			1,12 a 5,50	0,24 a 0,87	4,55 a 10,5	-28,9 a -26,7	4,2 a 9,8
	Estação chuvosa	Sizígia	5,41	0,53	11,9	-26,2	5,1
			3,48 a 7,67	0,39 a 0,64	8,89 a 14,8	-27,9 a -24,0	4,0 a 6,3
MOD	Estação seca	Quadratura	55,1	2,73	23,6	-26,0	2,8
			51,4 a 57,6	2,50 a 3,06	21,4 a 26,6	-27,0 a -24,7	1,9 a 3,6
	Sizígia		52,4	2,51	24,9	-27,8	3,3
			51,0 a 55,8	1,85 a 3,11	19,1 a 32,4	-28,3 a -26,3	2,9 a 3,8
	Estação chuvosa	Sizígia	52,4	2,51	24,6	-25,2	2,8
			49,0 a 55,4	2,11 a 3,00	21,6 a 27,9	-26,1 a -24,1	1,5 a 3,6

A composição isotópica média da MOP na estação seca maré e de quadratura para nitrogênio foi de 5,86‰ (δ¹⁵N 2,8 até 10,7‰) e o carbono de -28,2‰ (δ¹³C -29,4 até -26,8‰). Na maré de sizígia o nitrogênio foi de 7,06‰ (δ¹⁵N 4,2 até 9,8‰) e o carbono de -27,7‰ (δ¹³C -28,9 até -26,7‰). Na estação chuvosa e maré de sizígia a composição isotópica média para nitrogênio foi de 5,18‰ (δ¹⁵N 4,09 até 6,31‰) e carbono de -26,2‰ (δ¹³C -27,9 até -24,0‰). Na fração particulada, a composição isotópica do carbono apresentou diferença estatisticamente significativa entre a ESQ e ECS (p < 0,001) e entre a ESS e ECS (p < 0,005) e para o nitrogênio apenas entre a ESS e ECS (p < 0,05) (apêndice 2).

A composição elementar da MOD na estação seca e maré de quadratura para o NTD foi em média 2,73% (2,50 a 3,06%) e para o COD de 55,1% (51,4

a 57,6%). Na maré de sizígia a média para NTD foi de 2,51% (1,85 a 3,11%) e COD foi de 52,4% (51,0 a 55,8%). Na estação chuvosa e maré de sizígia a média para NTD foi 2,51% (2,11 a 3,00%) e COD 52,4% (49,0 a 55,4%). A razão atômica média da MOD $(C/N)_a$ na maré de quadratura foi 23,6 (21,4 a 26,6) e na maré de sizígia foi 24,9 (19,1 a 32,4). Na estação chuvosa e maré de sizígia a razão atômica média $(C/N)_a$ foi 24,6 (21,6 a 27,9). Apenas o carbono apresentou diferença estatisticamente significativa ($p < 0,005$) (apêndice 2).

A composição isotópica média da MOD na estação seca e maré de quadratura para nitrogênio foi 2,8‰ ($\delta^{15}N$ 1,9 até 3,6‰) e para o carbono -26,0‰ ($\delta^{13}C$ -27,0 até -24,7‰). Na maré de sizígia o nitrogênio foi 3,3‰ ($\delta^{15}N$ 2,9 até 3,8‰) e carbono -27,8‰ ($\delta^{13}C$ -28,3 até -26,3‰). Na estação chuvosa e maré de sizígia a composição isotópica média para nitrogênio foi 2,8‰ ($\delta^{15}N$ 1,5 até 3,6‰) e carbono -25,2‰ ($\delta^{13}C$ -26,1 até -24,1‰). Em relação à média, a MOD na estação seca e maré de quadratura e estação chuvosa e maré de sizígia foram mais enriquecidas em ^{13}C comparada com a estação seca e maré de sizígia. Na fração dissolvida, a composição isotópica do carbono apresentou diferença estatisticamente significativa entre as 3 amostragens ($p < 0,001$) (apêndice 2).

6.4 Nível de água, parâmetros físico-químicos, hidroquímica e composição elementar e isotópica da MOP e MOD dos pontos controle (2 e 3) do estuário interno do RPS.

Conforme foi apresentado na área de estudo, o desenho experimental abrangeu 3 regiões distintas que são apresentadas abaixo. As coletas foram realizadas simultaneamente nos momentos da maré baixa e alta, com o objetivo de caracterizar os extremos da influência fluvial, do manguezal e marinha nestas regiões. Os parâmetros que apresentaram a maior variação foram à condutividade elétrica, alcalinidade, oxigênio dissolvido, NTD, NTP, COP, COD e MPS (tabela 3).

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos e hidroquímica da MOP e MOD na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul em distintos momentos da maré (maré baixa e alta).

Ponto de Amostragem	Período da maré	Temp. (°C)	C.E. ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	pH	Alcal. (meq/L)	O.D. (mg/L)	COP (μM)	COD (μM)	NTP (μM)	NTD (μM)	MPS (mg/L)	
ESQ	#1	maré baixa	23,5	1575	7,64	0,57	8,42	59,9	267	8,54	47,7	17,9
		maré alta	23,4	1910	7,13	0,64	6,72	141	287	17,1	45,3	28,8
	#2	maré baixa	23,5	1494	7,22	0,57	6,66	36,6	281	8,00	53,0	15,5
		maré alta	23,5	622	7,22	0,53	7,42	109	279	9,13	53,3	21,8
	#3	maré baixa	23,5	452	7,35	0,56	7,49	116	290	8,56	51,8	26,1
		maré alta	23,4	105	7,47	0,48	7,50	206	304	15,1	53,9	57,6
ESS	#1	maré baixa	25,6	15070	7,16	1,49	5,11	68,4	305	13,5	29,8	29,0
		maré alta	24,2	9620	7,50	0,83	8,78	14,3	196	2,62	29,1	15,4
	#2	maré baixa	24,5	21900	7,21	1,11	6,46	72,9	192	11,5	24,2	32,5
		maré alta	24,6	6250	7,39	0,60	9,21	26,4	169	3,98	33,0	11,2
	#3	maré baixa	24	3150	7,83	0,57	8,65	45,6	152	7,94	32,5	24,1
		maré alta	23,6	11460	7,96	0,81	9,09	69,1	170	16,0	27,7	19,9
ECS	#1	maré baixa	28,6	266	7,18	0,64	4,73	159	445	11,4	27,6	32,7
		maré alta	24,7	74,7	6,93	0,44	7,09	301	228	33,9	39,1	86,4
	#2	maré baixa	28,4	169	6,92	0,61	3,61	104	411	8,17	29,4	20,6
		maré alta	28,8	91,1	7,06	0,44	6,09	110	208	13,2	38,2	38,3
	#3	maré baixa	29,0	111	7,32	0,47	6,55	431	239	28,4	36,0	78,5
		maré alta	28,5	234	7,17	0,44	8,15	90,9	219	9,8	40,9	44,5

A condutividade elétrica na estação seca e maré de quadratura foi maior na maré baixa e menor na maré alta nos pontos 2 e 3, diferente do ponto 1. Na estação seca e chuvosa marés de sizígia a condutividade elétrica e a alcalinidade foram maiores na maré baixa e menores na maré alta, enquanto no ponto 3 o comportamento foi inverso. O oxigênio dissolvido apresentou o mesmo comportamento nas amostragens da estação seca e chuvosa marés de sizígia, com menores valores na maré baixa e maiores valores na maré alta para os 3 pontos de coleta.

Em relação à fração particulada o NTP, COP e MPS apresentaram menores concentrações na maré baixa e maiores concentrações na maré alta durante a estação seca e maré de quadratura nos 3 pontos de coleta, entretanto foram observados valores mais elevados do COP e MPS no ponto 3. Na estação seca e maré de sizígia foi encontrado padrão contrário, com as concentrações do NTP, COP e COD maiores na maré baixa e menores na maré alta nos 3 pontos de coleta, com exceção do NTP e COP que foram maiores na maré alta e menores na maré baixa no ponto 3.

A maior variação da razão $(C/N)_a$ foi observada no ponto 2 (maré baixa 4,58 e maré alta 11,9). Na estação seca e maré de quadratura a composição

isotópica do carbono e nitrogênio na fração particulada foram mais pesadas na maré baixa e mais leves na maré alta nos 3 pontos de coletas (tabela 4). Na estação seca e maré de sizígia a composição isotópica do carbono e nitrogênio na fração particulada foi similar entre a maré baixa e maré alta nos respectivos pontos de coleta.

Tabela 4. Composição elementar, razão atômica e isotópica da MOP e MOD na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul em distintos momentos da maré (maré baixa e alta).

Ponto de Amostragem	Período da maré	Fração particulada			Fração dissolvida							
		Corg (%)	N-total (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	C/N _(a)	Corg (%)	N-total (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	C/N _(a)	
ESQ	#1	maré baixa	4,02	0,67	-28,3	6,8	7,02	54,9	2,83	-26,0	2,6	22,6
		maré alta	5,87	0,83	-29,4	3,3	8,27	55,3	2,80	-26,5	2,2	23,1
	#2	maré baixa	2,84	0,72	-25,6	8,8	4,58	55,1	2,45	-26,2	2,5	26,2
		maré alta	6,01	0,59	-28,2	4,7	11,9	55,6	2,73	-25,7	2,4	23,7
	#3	maré baixa	5,35	0,46	-27,9	6,9	13,6	56,1	2,47	-26,3	1,2	26,5
		maré alta	4,29	0,37	-26,7	7,4	13,7	51,4	2,44	-24,0	3,7	24,5
ESS	#1	maré baixa	2,83	0,65	-27,8	6,4	5,08	51,3	1,85	-28,3	3,4	32,4
		maré alta	1,12	0,24	-27,5	6,4	5,44	52,1	2,77	-27,9	3,1	21,9
	#2	maré baixa	2,70	0,50	-27,1	6,4	6,34	50,2	2,64	-27,6	2,8	22,2
		maré alta	2,84	0,50	-27,3	4,9	6,63	52,4	2,97	-27,3	3,8	20,6
	#3	maré baixa	2,27	0,46	-25,5	7,5	5,74	46,7	2,81	-27,1	2,6	19,4
		maré alta	4,18	1,13	-26,7	7,1	4,33	55,4	3,39	-26,6	2,3	19,1
ECS	#1	maré baixa	5,83	0,49	-24,5	4,3	13,9	52,5	2,39	-24,7	3,5	25,7
		maré alta	4,19	0,55	-27,0	5,8	8,89	54,0	2,65	-25,6	2,2	23,7
	#2	maré baixa	6,06	0,56	-25,0	5,4	12,7	52,0	2,59	-24,1	3,6	23,4
		maré alta	3,45	0,48	-23,1	5,6	8,36	55,4	2,89	-25,9	1,9	22,3
	#3	maré baixa	6,59	0,51	-25,4	4,5	15,2	54,5	2,80	-25,6	2,2	22,7
		maré alta	2,45	0,31	-27,5	6,2	9,23	52,9	2,71	-25,7	2,3	22,8

Na estação seca e marés de quadratura e sizígia e estação chuvosa e maré de sizígia a composição isotópica do carbono e nitrogênio na fração dissolvida foi similar entre a maré baixa e maré alta nos respectivos pontos de coleta.

6.5 Fluxo de água e materiais através do canal de maré

Na tabela 5 são apresentadas à média, desvio padrão e mínimo e máximo das variáveis nível de água (m), fluxo de água ($\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) e concentração (mg/L) da MOP, MOD e MPS na coluna d'água agrupados entre os diferentes estágios da maré (vazante e enchente).

Na estação seca e maré de quadratura o nível de água médio na vazante foi menor do que na enchente (1,24 e 1,37 m, respectivamente). O fluxo médio da saída de água do canal (vazante) foi de $-1,27 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, enquanto o fluxo de entrada (enchente) foi de $+0,33 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. As concentrações médias do NTP, NTD, COD e MPS foram similares entre a vazante e enchente, enquanto o COP apresentou a maior variação (0,98 mg/L na enchente e 1,29 mg/L na vazante).

Na estação seca e maré de sizígia o nível de água médio foi de 0,81 m na vazante e 1,45 m na enchente. O fluxo médio de água na vazante foi de $-59,9 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ alcançando o pico de $-510 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, enquanto o fluxo médio de água na enchente foi de $+7,33 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, cerca de 8 vezes menor do que o fluxo médio na vazante, atingindo o pico de apenas $+19,6 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. As concentrações médias do NTP, NTD, COP, COD e MPS foram similares entre a vazante e enchente, porém foram menores do que na maré de quadratura. Os parâmetros que apresentaram maior diferença em comparação a maré de quadratura foram o NTD (0,38 na vazante e 0,43 mg/L na enchente), COP (0,70 mg/L na vazante e 0,63 mg/L na enchente) e o COD (3,12 mg/L na vazante e 2,83 mg/L na enchente).

Na estação chuvosa e maré de sizígia foram encontrados os maiores valores médios para o nível e fluxo de água em comparação com a estação seca, marés de quadratura e sizígia. O valor médio do nível de água foi de 1,35 m na vazante e 1,78 m na enchente. O fluxo médio de água foi maior que as duas amostragens na estação seca. Na vazante foi de $-184 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, variando de $-0,19$ a $-639 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, enquanto na enchente, o fluxo médio de água foi de $+248 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, variando de $+0,08$ a $+873 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Assim como o fluxo de água, as concentrações médias do NTP, COP, COD e MPS na estação chuvosa, maré de sizígia (vazante e enchente) foram maiores do que na estação seca,

marés de quadratura e sizígia. Os parâmetros que apresentaram a maior diferença em comparação com a duas amostragens na estação seca foram o COP (2,25 na vazante e 2,42 mg/L na enchente), COD (4,83 na vazante e 5,36 mg/L na enchente) e o MPS (43,5 na vazante e 42,1 mg/L na enchente).

Tabela 5. Nível de água (m), fluxo de água ($\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) e concentração (mg/L) do MPS, MOP e MOD na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Média (X), desvio padrão (DP) e variação (mín – máx) nos diferentes estágios da maré (vazante e enchente). Valores negativos (-) e positivos (+) do fluxo indicam saída e entrada de água no canal de maré, respectivamente.

(a)	Maré Estágio	Nível de água (m)	Fluxo ($\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	NTP (mg/L)	NTD (mg/L)	COP (mg/L)	COD (mg/L)	MPS (mg/L)
	Vazante							
	X±DP	1,24±0,10	-1,27±0,54	0,18±0,04	0,70±0,06	1,29±0,32	3,51±0,12	25,1±2,64
	mín - máx	1,14 a 1,40	-0,54 a -1,93	0,14 a 0,24	0,63 a 0,75	0,90 a 1,69	3,35 a 3,68	21,5 a 28,8
	Enchente							
	X±DP	1,37±0,13	+0,33±0,26	0,14±0,04	0,72±0,04	0,98±0,36	3,41±0,15	21,9±2,81
	mín - máx	1,24 a 1,48	+0,39 a +0,54	0,10 a 0,18	0,67 a 0,77	0,63 a 1,29	3,20 a 3,53	17,9 a 23,8

(b)	Maré Estágio	Nível de água (m)	Fluxo ($\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	NTP (mg/L)	NTD (mg/L)	COP (mg/L)	COD (mg/L)	MPS (mg/L)
	Vazante							
	X±DP	0,81±0,51	-58,9±169	0,12±0,06	0,38±0,03	0,70±0,32	3,12±0,57	21,3±5,86
	mín - máx	0,24 a 1,64	-0,04 a -510	0,03 a 0,19	0,35 a 0,42	0,22 a 1,25	2,46 a 3,98	13,1 a 29,0
	Enchente							
	X±DP	1,45±0,45	+7,33±10,7	0,11±0,09	0,42±0,04	0,63±0,67	2,83±0,66	21,5±13,2
	mín - máx	0,93 a 1,75	+0,24 a +19,6	0,04 a 0,21	0,39 a 0,47	0,17 a 1,40	2,35 a 3,58	12,4 a 36,7

(c)	Maré Estágio	Nível de água (m)	Fluxo ($\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	NTP (mg/L)	NTD (mg/L)	COP (mg/L)	COD (mg/L)	MPS (mg/L)
	Vazante							
	X±DP	1,35±0,48	-184±238	0,23±0,17	0,44±0,04	2,25±1,50	4,83±1,83	43,6±25,0
	mín - máx	0,88 a 2,10	-0,19 a -639	0,13 a 0,65	0,39 a 0,51	1,35 a 5,82	2,62 a 8,35	22,3 a 103
	Enchente							
	X±DP	1,78±0,48	+248±380	0,21±0,17	0,48±0,06	2,42±0,92	5,36±3,05	42,2±28,9
	mín - máx	1,05 - 2,16	+0,08 a +873	0,12 a 0,47	0,41 a 0,55	1,44 a 3,62	2,61 a 10,0	14,9±86,4

De maneira geral, com exceção do nível e fluxo de água, os demais parâmetros (NTP, NTD, COP, COD e MPS) não mostraram qualquer padrão claro ao longo das amostragens, com valores similares entre a vazante e enchente da maré. No entanto, foi observada clara diferença quando alguns parâmetros são comparados entre os picos da maré baixa e alta sem a divisão do conjunto de dados entre os estágios da maré (vazante ou enchente).

O balanço de massa da MOP, MOD, MPS e água no canal de maré são apresentados na tabela 6. Todos os parâmetros apresentaram fluxo líquido de exportação. O padrão observado foi similar com relação à MOP e MOD, com maiores valores da fração dissolvida sobre a particulada, com exceção do NTP

na estação chuvosa, maré de sizígia (ECS), que apresentou maior valor do que o NTD.

Em relação às diferentes amostragens, a estação chuvosa maré de sizígia (ECS) apresentou os maiores valores de exportação de materiais, exceto para o NTD que foi maior na estação seca e maré de sizígia (ESS). Os menores valores foram encontrados na estação seca e maré de quadratura (ESQ) para todas as variáveis. Os parâmetros que apresentaram os maiores valores totais (Σ) considerando as 3 amostragens foram o MPS (-74,3 kg) seguido pelo COD (-17,6 kg), COP (-6,04), NTD (-1,19 kg) e NTP (-0,56 kg).

Tabela 6. Balanço de massa do nitrogênio total particulado (NTP), nitrogênio total dissolvido (NTD), carbono orgânico particulado (COP), carbono orgânico dissolvido (COD) e material particulado em suspensão (MPS) na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do RPS.

Amostragem	NTP (kg)	NTD (kg)	COP (kg)	COD (kg)	MPS (kg)	Água (m³)
ESQ*	< -0,01	< -0,01	-0,03	-0,06	-0,46	-1671
ESS*	-0,23	-1,01	-1,26	-6,92	-35,8	-274310
ECS*	-0,34	-0,18	-4,75	-10,6	-38,1	-137705
Σ^{**}	-0,56	-1,18	-6,04	-17,6	-74,3	-413686

*Considerando o período do ciclo de maré completo.

**Considerando o resultado da soma do balanço de materiais entre as 3 amostragens.

7. DISCUSSÃO

7.1 Variação hidrodinâmica e físico-química na região estuarina e canal de maré do manguezal do rio Paraíba do Sul

O comportamento do nível de água observado no canal de maré entre as diferentes amostragens está associado principalmente às características físicas dos distintos tipos de marés (quadratura e sizígia) e a descarga fluvial do RPS. Este comportamento evidencia a relevância das marés, principalmente na estação seca, e a importância da descarga fluvial como componentes determinantes na hidrodinâmica estuarina, esta última mais evidente na estação chuvosa, onde a descarga fluvial do RPS aumenta consideravelmente.

A estação seca e maré de quadratura apresentou a menor amplitude de maré (0,34 m). As amostragens durante as marés de sizígia na estação seca e chuvosa apresentaram amplitude de variação similar (1,51 m na estação seca e 1,28 m na estação chuvosa). Entretanto, houve uma elevação média de 0,56 m no nível de água do canal de maré na estação chuvosa e maré de sizígia comparada com a estação seca e maré de sizígia (o nível médio de água na ESS foi 0,98 m e na ECS foi 1,52 m). Nicolite (2007) observou que na estação seca a baixa descarga fluvial do RPS não foi suficiente para alterar o nível de água no estuário interno, sendo a maré a principal responsável pela alteração do nível de água. Por outro lado, na estação chuvosa, com o aumento da descarga fluvial devido a maior precipitação pluviométrica, foi observada a elevação no nível de água no estuário interno, principalmente na baixa-mar.

De acordo com a mesma autora, durante o aumento da descarga fluvial na estação chuvosa o estuário interno do RPS recebe influência tanto da descarga fluvial quanto da maré nas oscilações do nível de água. Durante a amostragem na estação chuvosa e maré de sizígia foi observada a elevação de 0,64 e 0,41 metros no nível de água do canal na baixa-mar e preamar, respectivamente, comparadas com o mesmo momento da maré na estação seca sizígia. Segundo George (1995), a menor elevação do nível de água na preamar ocorre devido a maior acomodação da água nas laterais do canal, reduzindo a variação da altura do nível de água no canal.

Parâmetros físico-químicos como a condutividade elétrica, alcalinidade e oxigênio dissolvido oscilaram regularmente com as marés. Apesar da pequena variação da condutividade elétrica na estação seca e maré de quadratura, foi observada relação positiva entre a condutividade elétrica e o nível de água (figura 14), com menores valores na maré baixa e maiores na maré alta. Na maré de quadratura a condutividade elétrica variou de $1.575 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ no pico da maré baixa até $1.787 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na maré alta. Ovalle *et al.* (1990) e Kitheka (1996) encontram o mesmo comportamento, com maiores valores da salinidade na maré alta e o contrário ocorrendo na maré baixa.

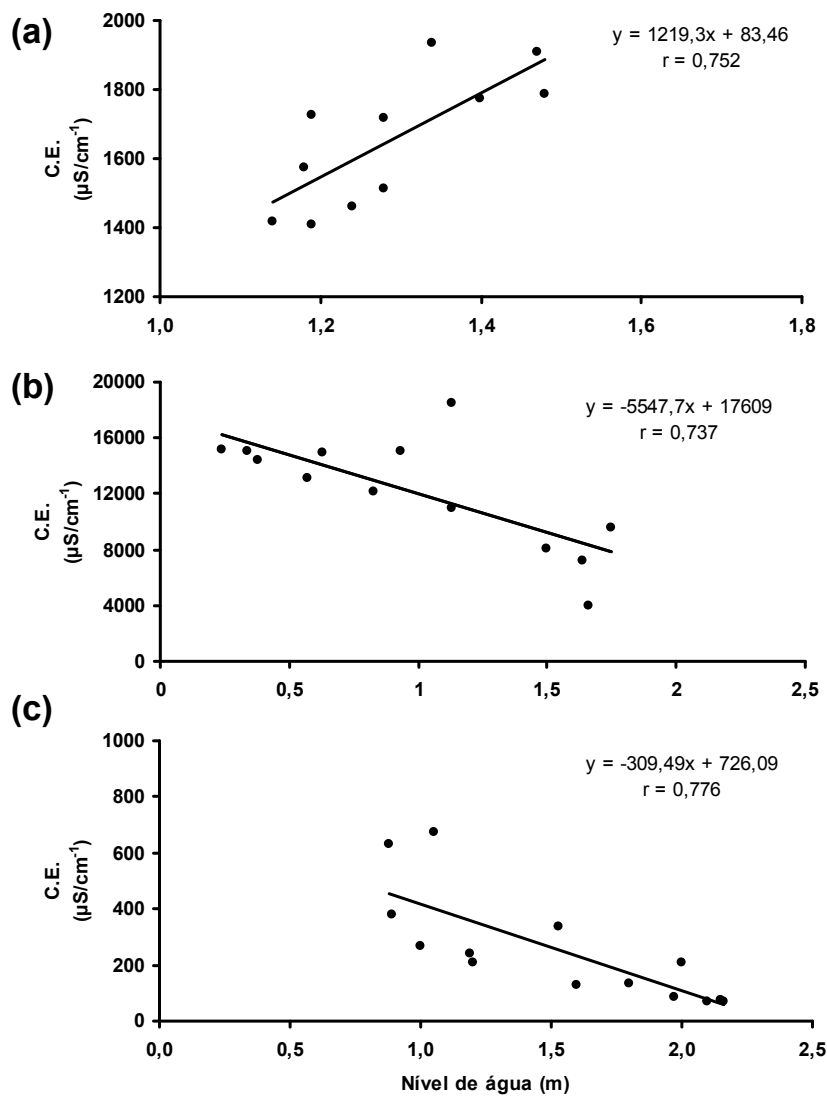


Figura 14. Regressão linear entre a condutividade elétrica e o nível de água na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul.

A estação seca e chuvosa marés de sizígia correlacionaram-se inversamente com o nível de água, apresentando comportamento similar entre si, com menores valores na maré alta e maiores valores na maré baixa. Na estação seca e maré de sizígia o valor médio da condutividade elétrica aumentou 7 vezes ($12.176 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) em comparação com a maré de quadratura ($1.656 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), alcançando o valor de $15.180 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ no pico da maré baixa e $9.620 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na maré alta.

A diferença da condutividade elétrica observada entre as amostragens nas marés de quadratura e sizígia na estação seca pode estar associada à diferença na amplitude de maré. Durante a amostragem na maré de quadratura a variação foi de 0,34 m, muito inferior à maré de sizígia, onde a amplitude foi de 1,54 m. Devido a maior amplitude na maré de sizígia, a elevação do nível médio do mar é maior, fazendo com que a água do mar avance em direção o interior do estuário, refletindo em maiores valores na condutividade elétrica nas marés de sizígia.

Nas estações seca e chuvosa e maré de sizígia o ponto controle 2 apresentou o mesmo comportamento do ponto 1, com os valores da condutividade elétrica menores na maré alta e maiores na maré baixa. Porém, na saída do canal secundário para o mar (ponto 3) a condutividade elétrica na estação seca e maré de sizígia foi de $11.460 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na maré alta e $3.150 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na maré baixa, e na estação chuvosa e maré de sizígia foi de $234 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na maré alta e $111 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na maré baixa. Esta diferença entre os pontos de coleta evidencia que no canal de maré (ponto 1) e na área de transição (ponto 2) o manguezal pode estar exercendo influência direta nos processos que afetam os valores da condutividade elétrica, que são diferentes do ponto de coleta na saída do canal secundário (ponto 3).

Maiores valores da condutividade elétrica na maré baixa e menores valores na maré alta nos pontos 1 e 2 podem ser devidos a migração da água intersticial do manguezal para o canal de maré. A maior variação na amplitude de maré encontrada na sizígia eleva o nível de água no canal, gerando uma diferença no gradiente hidrostático entre a planície de inundação e o canal de maré, ocasionando o escoamento da água intersticial com elevada salinidade durante a vazante, refletindo em maiores valores na maré baixa (Dittmar *et al.*,

2001a; Marchand *et al.*, 2006; Schwendenmann *et al.*, 2006; Bouillon *et al.*, 2007a).

No trabalho realizado por Bouillon *et al.* (2007a) na floresta de manguezal de Ras Dege na Tanzânia, apesar da pequena variação, o canal de maré apresentou relação inversa entre a salinidade e o nível de água no canal na estação seca, alcançando valores tipicamente oceânicos na maré alta (~35), que aumentaram para 38 na maré baixa. A salinidade da água intersticial na camada sedimentar da floresta (0-12 cm) mostrou elevados níveis de salinidade, com média de 40 na boca do canal e 47 na região superior do canal de maré. Marchand *et al.* (2006) encontraram valores da água intersticial excedendo algumas vezes o dobro da salinidade da água do mar, com valores até 70 com o aumento da profundidade do perfil sedimentar. Dittmar & Lara, (2001a) também observaram relação inversa entre a salinidade e o nível de água.

Esta é uma característica em estuários e canais de maré dos manguezais que passam por prolongados períodos de seca com elevadas taxas de evaporação e mínimas entradas de água doce (Wolanski *et al.*, 1992; Ridd & Sieglitz, 2002). Além da elevada taxa de evaporação, principalmente na estação seca, ocorre um acúmulo de sal nas regiões radiculares como resultado da exclusão de sais na absorção de água pelas árvores do manguezal (Sieglitz *et al.*, 2000; Parida & Jha, 2010), elevando a salinidade da água na camada sedimentar em torno das raízes.

A relação inversa entre a condutividade elétrica e o nível de água no canal pode estar associada à estratificação na coluna d'água. Devido a grande quantidade de água doce na região estuarina, pode ocorrer à estratificação, com maiores valores da condutividade elétrica no fundo e menores valores na superfície durante a maré alta.

Apesar da condutividade elétrica na estação chuvosa e maré de sizígia apresentar o mesmo comportamento da estação seca e maré de sizígia, os valores são 50 vezes inferiores na estação chuvosa. Esta diminuição foi ocasionada devido ao aumento na descarga fluvial do RPS. No pico da maré alta a condutividade elétrica alcançou valores característicos da porção fluvial do RPS na estação chuvosa ($69 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) (Brito, 2010; Ovalle *et al.*, 2013). Kitheka (1996) observou o mesmo comportamento no manguezal da baía de

Gazi, no sul do Quênia, onde o valores da salinidade diminuíram de 35 a valores próximos de 0 no período de maior descarga fluvial na região.

No momento da enchente da maré a água marinha avança em direção a parte superior do canal secundário (riacho dos macacos), aumentando o fluxo de água doce do RPS na superfície deslocando a massa d'água salobra para o interior do estuário onde se localiza o canal de maré do manguezal, refletindo em menores valores da condutividade elétrica na maré alta (figura 15).

Na estação seca, a água que chega ao interior do estuário (pontos 1 e 2) consiste na mistura da água doce do rio com a água marinha, apresentando características salobras com valores de condutividade elétrica 3 vezes menores comparado a água do mar, que apresentou valores em torno de $51.000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ na região marinha a 30 km de distância do estuário do RPS na estação seca (Marques, 2013; dados não publicados). Este comportamento ocorreu na estação seca e chuvosa maré de sizígia, porém com diferentes escalas da condutividade elétrica. Na estação seca há predomínio da água mais salobra, enquanto na estação chuvosa a água fluvial prevalece.

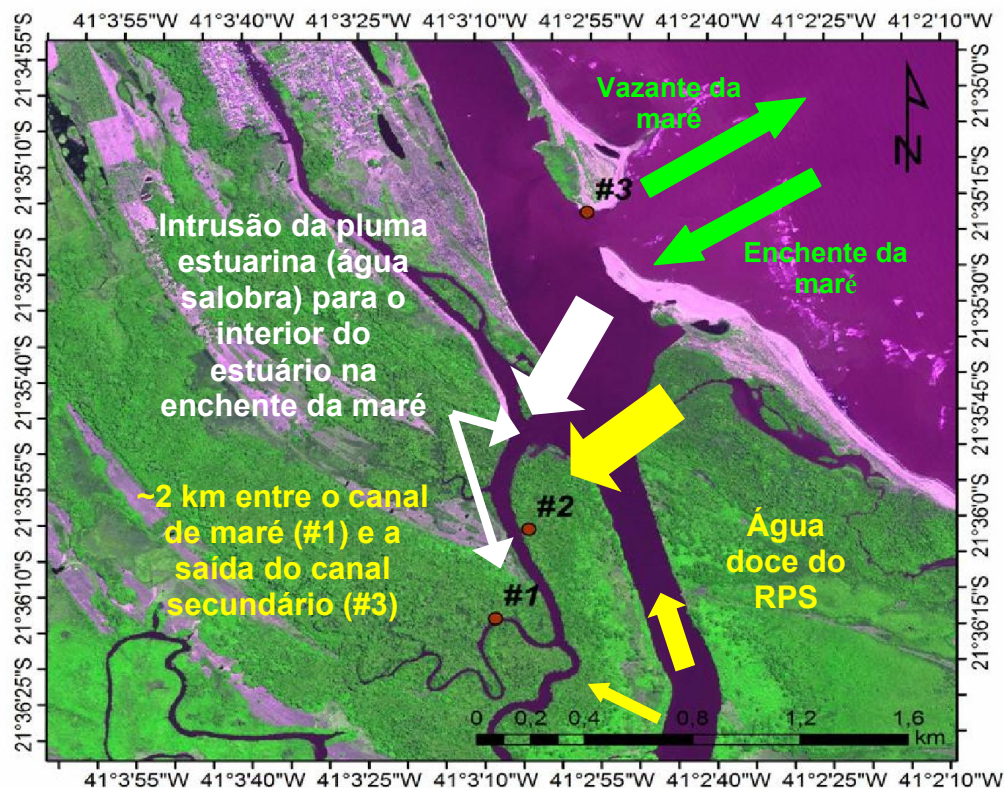


Figura 15. Esquema da entrada de água no canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul.

Assim como a condutividade elétrica, a alcalinidade se relacionou inversamente com o nível de água nas amostragens da estação seca e chuvosa maré de sizígia (figura 16). Os maiores valores foram encontrados na maré baixa e aumentaram com a enchente da maré. Ovalle *et al.* (1990), Borges *et al.* (2003) e Bouillon *et al.* (2007a) observaram o aumento da alcalinidade no canal de maré durante a vazante e na maré baixa, atribuindo esse aumento a entrada da água intersticial com elevados valores da alcalinidade.

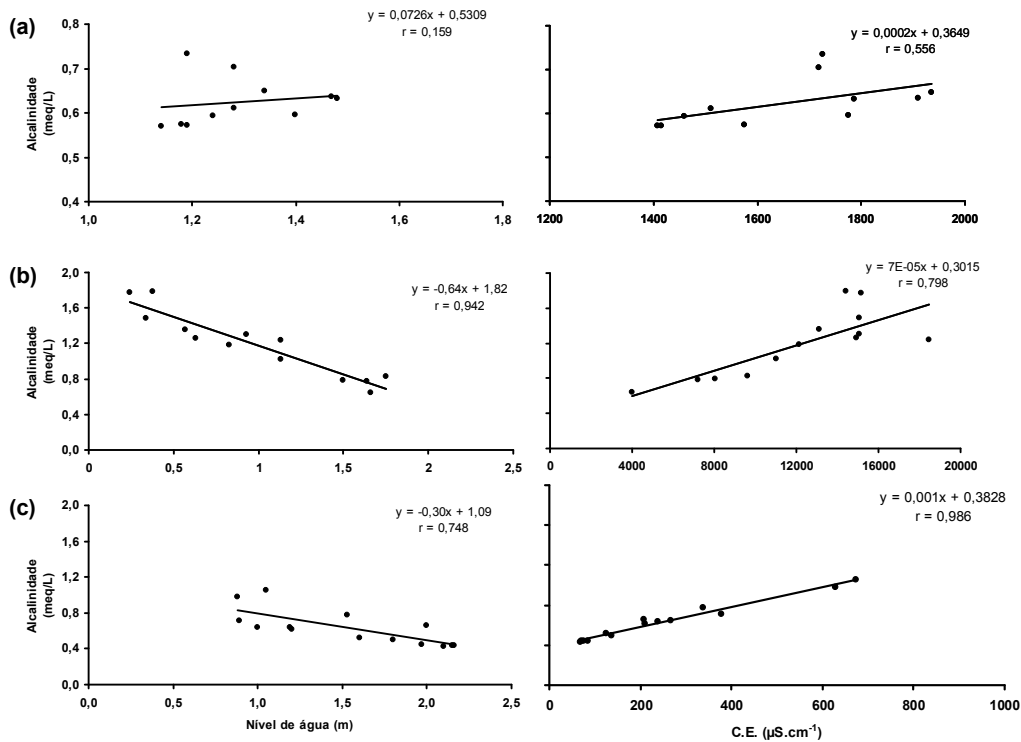


Figura 16. Regressão linear entre a alcalinidade e a condutividade elétrica e a alcalinidade e o nível de água na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul.

O oxigênio dissolvido apresentou relação direta com o nível de água e inversa com a condutividade elétrica na estação seca e chuvosa maré de sizígia (figura 17). Na estação seca e chuvosa maré de sizígia foi observado o mesmo comportamento, com menores valores nos momentos da maré baixa e maiores valores com a subida da maré. Na estação seca maré de quadratura não foi observada uma clara relação entre os parâmetros.

Assim como no presente estudo, Dittmar *et al.* (2001a) e Ovalle *et al.* (1990) observaram o acoplamento entre a variação do nível de água no canal com a concentração do oxigênio dissolvido. Menores valores foram encontrados na maré baixa e aumentaram durante a enchente.

Os autores atribuíram esse comportamento a entrada da água intersticial com menores valores de oxigênio dissolvido. Elevadas taxas de mineralização da MO no manguezal e a constante inundação durante a enchente da maré levam ao empobrecimento do oxigênio dissolvido na água intersticial (Bava & Seralathan, 1999; Kristensen *et al.*, 2008).

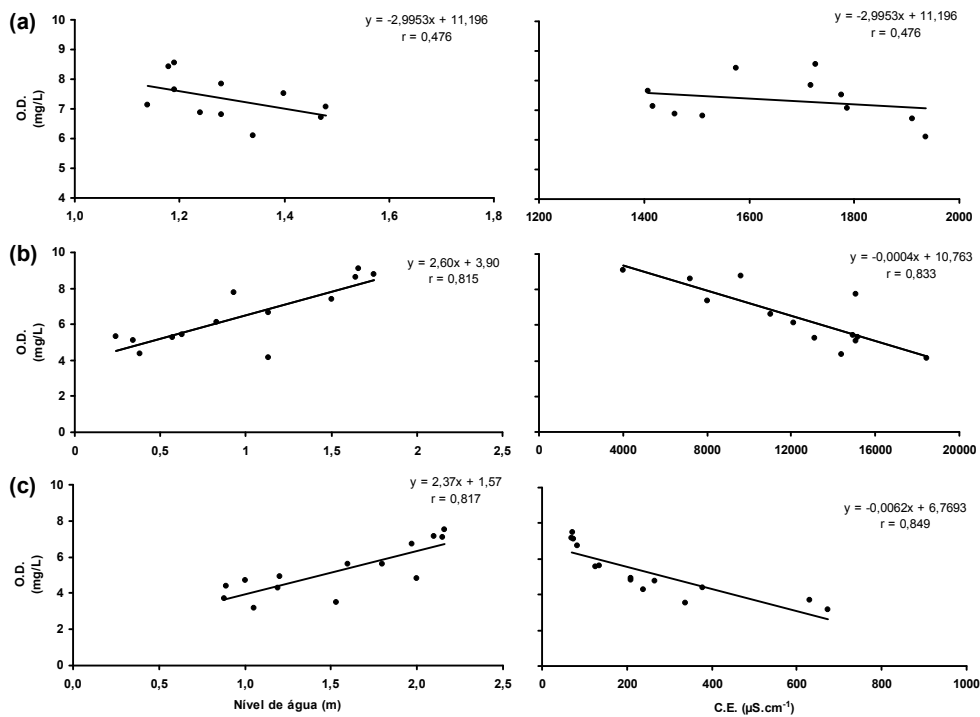


Figura 17. Regressão linear entre o oxigênio dissolvido e o nível de água e o oxigênio dissolvido e a condutividade elétrica na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul.

7.2 Hidroquímica e origem da matéria orgânica no canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul

Na estação seca e maré de quadratura os valores do MPS apresentaram a menor variação entre as amostragens (CV= 13%). Na estação seca e maré de sizígia houve um pico na enchente (36,7 mg/L) provavelmente associado à ressuspensão do sedimento na planície de inundação e o decréscimo durante a enchente da maré. Estruturas complexas das raízes da vegetação do manguezal desaceleram a entrada de água durante a inundação pela maré, fazendo com que grande parte do material suspenso na coluna d'água se deposite (Boto & Bunt, 1981; Furukawa *et al.*, 1997). A maior variação foi encontrada na estação chuvosa e maré de sizígia (CV=58%), onde foram observados dois picos na concentração do MPS (86,4 mg/L na enchente e 103,2 mg/L na vazante) associados à velocidade do fluxo de água que atingiu seus valores máximos durante a enchente e a vazante da maré. Este mesmo comportamento foi observado por Boto & Bunt (1981) em um canal de maré no norte da Austrália, Lacerda *et al.* (1991) no manguezal da baía de Sepetiba, Kitekha *et al.* (2002) em um manguezal degradado no Quênia e Bouillon *et al.* (2007a) na Tanzânia.

Na maré de sizígia os valores de COD correlacionaram-se negativamente com o nível de água e positivamente com a condutividade elétrica, tanto na estação seca como na estação chuvosa (figura 18). Na estação seca e maré de quadratura não foi observada esta relação. Na estação seca e chuvosa e marés de sizígia as maiores concentrações do COD foram encontradas na maré baixa e as menores concentrações na maré alta. Este mesmo padrão foi observado por Dittmar & Lara (2001a) e Bouillon *et al.*, (2007a). Com a inundação da floresta de mangue pela água do canal, principalmente nas marés de sizígia, ocorre a migração da água através da camada sedimentar da planície de inundação. Isto acontece, devido em grande parte, aos buracos construídos pelos caranguejos e outros crustáceos que aumentam a permeabilidade hidráulica dos sedimentos facilitando este processo (Ridd, 1996; Stieglitz *et al.*, 2000; Stieglitz *et al.* 2013). Durante o seu armazenamento na camada sedimentar, a composição da água é influenciada

por processos biogeoquímicos nos sedimentos como lixiviação e degradação da MO enriquecendo a água intersticial (Dittmar & Lara, 2001a).

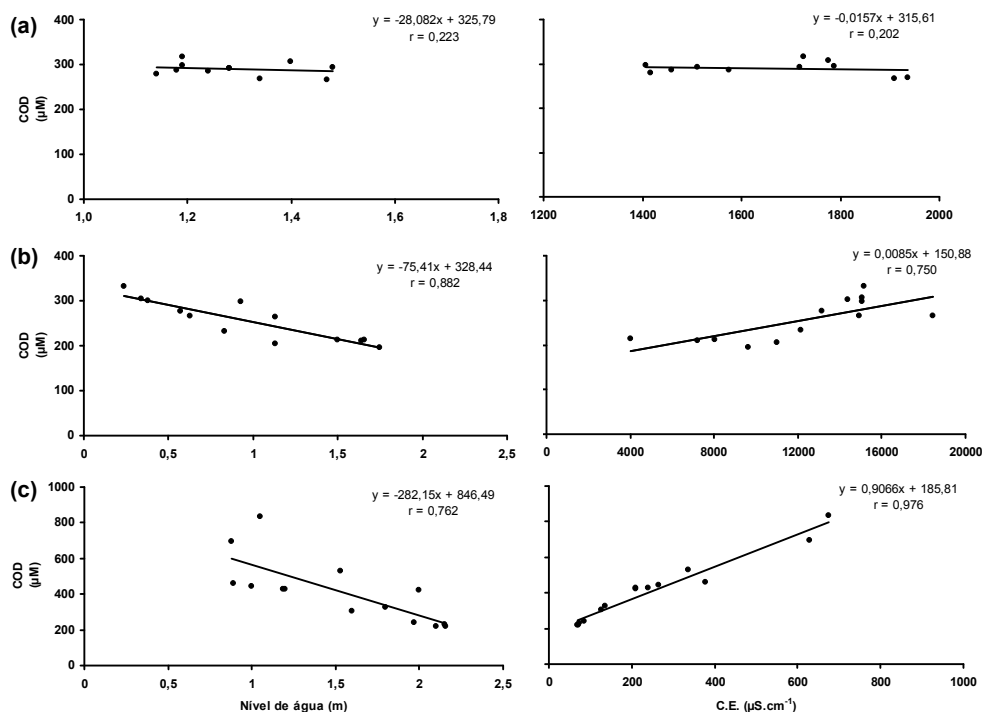


Figura 18. Regressão linear entre o COD e o nível de água e o COD e a condutividade elétrica na ESQ (a), ESS (b) e ECS (c) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul.

A água intersticial rica em nutrientes e MOD (Dittmar & Lara, 2001a; Marchand *et al.*, 2006; Bouillon *et al.*, 2007a) estocada na camada sedimentar pode ser liberada para a coluna d'água do canal de maré principalmente durante os períodos de vazante, refletindo em maiores concentrações. Por exemplo, Alongi *et al.* (1999) encontraram valores menores que 2 mM de COD na água intersticial dos sedimentos no manguezal da ilha de Hinchinbrook na Austrália, enquanto Marchand *et al.* (2006), encontraram concentrações entre 0,7 e 30 mM de COD em um manguezal na Guiana Francesa. Dittmar *et al.* (2006) relataram valores entre 0,6 e 2,7 mM de COD na água intersticial de manguezais na região norte do Brasil, evidenciando o enriquecimento da água intersticial em COD.

Sazonalmente os maiores valores de COD foram encontrados na amostragem realizada na estação chuvosa e maré de sizígia. Os maiores valores das concentrações de COD podem ser devido à combinação da

produção de serapilheira e o padrão de inundação do manguezal. Bernini (2008) observou o aumento no aporte de serapilheira na floresta de manguezal do estuário do RPS no período chuvoso, o que certamente contribui com o aumento das concentrações de COD a partir da lixiviação do material foliar depositado nos sedimentos ou diretamente na coluna d'água.

De acordo com Dittmar *et al.* (2006), >75% do carbono orgânico pode ser perdido durante processos de lixiviação e degradação da serapilheira nos sedimentos ou na coluna d'água dentro das primeiras semanas (Dittmar & Lara, 2001c), e a maioria para o reservatório dissolvido (Benner *et al.*, 1990; Wafar *et al.*, 1997). Matos *et al.* (2012) estudando a decomposição foliar no manguezal do estuário do RPS encontrou valores entre 25 e 40% de perda de massa nas duas primeiras semanas dos experimentos de decomposição foliar.

Os maiores valores de COP e COD podem estar relacionados com o elevado influxo desta MO oriunda da bacia de drenagem transportada pelo RPS (Ovalle *et al.* 2013). Processos hidrológicos incluindo características pluviais e escoamento superficial, fluxo e estocagem do lençol freático, frequência e extensão da área inundada pela maré e o aumento na elevação do nível de água do canal através da descarga fluvial exercem papel central na dinâmica dos processos no ecossistema manguezal (Twilley, 1985; Ovalle *et al.*, 1990).

A razão $(C/N)_a$ da MOP e MOD não apresentou nenhum padrão claro dentro do ciclo de maré (apêndices 3 e 4). Sazonalmente, os maiores valores da razão $(C/N)_a$ na MOP foram encontrados na estação chuvosa e maré de sizígia (média= 11,9 e variação= 8,89 a 14,8) comparada com as amostragens na estação seca e maré de quadratura (média= 7,82 e variação= 4,01 a 10,9) e estação seca e maré de sizígia (média= 6,65 e variação= 4,55 a 10,5). Porém, comparando a fração particulada e dissolvida, a razão $(C/N)_a$ da MOP (ESQ=7,82; ESS= 6,65 e ECS= 11,9) foi em média 3 vezes menor que a razão $(C/N)_a$ da MOD (ESQ=23,6; ESS= 24,9 e ECS= 24,6) . Os valores médios da razão $(C/N)_a$ no presente estudo foram similares aos valores encontrados por Cifuentes *et al.* (1997), Bouillon *et al.* (2007a) e Tue *et al.* (2012) em ecossistemas de manguezais em diferentes regiões.

De acordo com Meyers (1994), através dos valores da razão $(C/N)_a$, a MOP no presente estudo estaria associada à fonte fitoplanctônica que

apresenta uma variação entre 4 e 10. Entretanto, menores valores da razão $(C/N)_a$ na fração particulada podem estar associados ao enriquecimento do nitrogênio através da colonização por microorganismos (Tremblay & Benner, 2006). Wafar *et al.* (1997) observaram o aumento no conteúdo de nitrogênio de 2 a 3 vezes durante a decomposição da serapilheira, com a razão $(C/N)_a$ diminuindo de valores entre 60 e 80 para valores entre 5 e 20. Os autores atribuem essa diminuição provavelmente com o acúmulo de nitrogênio através da colonização por microorganismos. A colonização por populações de fungos e bactérias como parte do envelhecimento dos detritos de plantas vasculares pode representar uma fração significativa do N total devido à baixa razão $(C/N)_a$ das bactérias e fungos, que apresenta valores de 5,7 e 10, respectivamente (Cifuentes *et al.*, 1996; Tremblay & Benner, 2006; Prasad *et al.*, 2010; Bianchi & Bauer, 2011). A colonização por microorganismos pode levar a artificial diminuição da razão $(C/N)_a$, resultando em erros na identificação da origem da MO na ausência de indicadores adicionais como, por exemplo, a composição isotópica.

Hedges *et al.* (1994), geraram o “modelo cromatográfico” regional para a bacia do rio Amazonas, explicando a diferença na razão $(C/N)_a$ da MO entre a fração particulada e dissolvida. De acordo com os autores, antes de alcançar o rio, produtos dissolvidos gerados da decomposição da serapilheira infiltram através das camadas do solo, onde os compostos ricos em nitrogênio são adsorvidos e estabilizados aos minerais dos solos, formando o material particulado fino relativamente enriquecido em nitrogênio, resultando em menores valores da razão $(C/N)_a$.

A MOD apresentou valores da razão $(C/N)_a$ maiores que 20, indicando material de origem terrestre provavelmente em estágio mais avançado de degradação ou geopolimerização. Compostos mais lábeis da MO como alguns açúcares, aminoácidos, proteínas e carboidratos são liberados pela lixiviação ou mineralizados mais rapidamente, em detrimento a compostos mais refratários que são mais resistentes à biodegradação (ex. lignina e celulose), se acumulando no reservatório da MOD elevando a razão $(C/N)_a$ (Benner & Hodson, 1986; Hedges *et al.*, 1994).

Bouillon *et al.* (2007b) identificaram duas principais fontes de carbono orgânico que contribuíram para o COP na coluna d'água na baía de Gazi, no

Quênia. A fonte de carbono derivada do manguezal, com o $\delta^{13}\text{C}$ de $\sim -28\text{‰}$ e o carbono derivado de gramíneas marinhas com o $\delta^{13}\text{C}$ mais enriquecida entre -19 e -11‰ . No manguezal do estuário Curuçá, localizado na região Norte do Brasil, Giarrizzo *et al.* (2011) observaram sobreposição do $\delta^{13}\text{C}$ da MOP em suspensão com as folhas do manguezal, mostrando que os detritos do manguezal foram a fonte de carbono dominante para a MOP. Segundo os autores a MOP foi enriquecida em ^{15}N em relação as principais fontes, com o valor médio do $\delta^{15}\text{N}$ de $7,1\text{‰}$, enquanto o valor médio do $\delta^{13}\text{C}$ foi $-28,2\text{‰}$. O $\delta^{13}\text{C}$ empobrecido em ^{13}C indicou que os detritos do manguezal (valores típicos entre -29 e -26‰) foram a principal fonte de carbono orgânico para a MOP em um canal de maré em Ras Dege, Tanzânia.

O COP em uma floresta de manguezal na baía de Sepetiba apresentou o $\delta^{13}\text{C}$ de $-26,7\text{‰}$ em média, valor próximo à composição isotópica das folhas do manguezal segundo Rezende *et al.* (1990). Por outro lado, Tue *et al.* (2012) observaram em grande parte das regiões amostradas em canais de maré em um manguezal do Vietnã, maior contribuição da MO de origem fitoplanctônica marinha, com o valor médio do $\delta^{13}\text{C}$ de $-23,9\text{‰}$.

O $\delta^{13}\text{C}$ e o $\delta^{15}\text{N}$ da MOP no canal de maré do manguezal do estuário do RPS na estação seca maré de quadratura e sizígia, apresentaram valores mais empobrecidos em ^{13}C e enriquecidos em ^{15}N , próximos aos valores da vegetação do manguezal do estuário do RPS (tabela 7), porém não apresentaram uma tendência dentro de cada amostragem (apêndices 5 e 6).

Tabela 7. Composição elemental, razão atômica e isotópica do carbono e nitrogênio das frações da vegetação e sedimento do manguezal do estuário do RPS (Ribas, 2012) e da MOP e MOD na região fluvial do RPS na estação seca e chuvosa (Marques, dados não publicados).

End-member	Estação	Fração	Corg (%)	N-Total (%)	C/N _(a)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
Manguezal							
<i>A. Germinans</i>			45,1±1,09	1,15±0,09	39,4±2,74	-26,4±0,1	7,7±0,2
<i>R. mangle</i>		Folha	45,1±1,16	0,62±0,16	75,7±15,79	-27,8±0,2	4,1±0,7
<i>L. racemosa</i>			41,4±1,52	0,48±0,03	87,4±8,44	-29,3±0,6	5,9±0,6
Média das folhas			43,9±2,17	0,75±0,36	67,5±25,02	-27,9±1,4	5,9±1,7
		Seca	10,9±0,84	1,61±0,33	8,09±1,02	-19,5±0,3	5,1±0,1
		Chuvosa	3,76±0,43	0,36±0,05	12,3±0,67	-23,5±0,2	11,4±0,3
Fluvial		Seca	56,0±3,29	2,68±0,07	20,0±0,96	-22,8±0,1	3,0±0,1
		Chuvosa	33,6±3,39	2,98±0,39	13,5±2,97	-25,6±0,1	2,0±0,3

Na estação chuvosa e maré de sizígia o valor médio do $\delta^{13}\text{C}$ da MOP foi ligeiramente mais pesado (-26,2‰) e o $\delta^{15}\text{N}$ foi mais leve (5,1‰), porém com valores médios do $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ mais leves que o valor do end-member fluvial na estação chuvosa (figura 19).

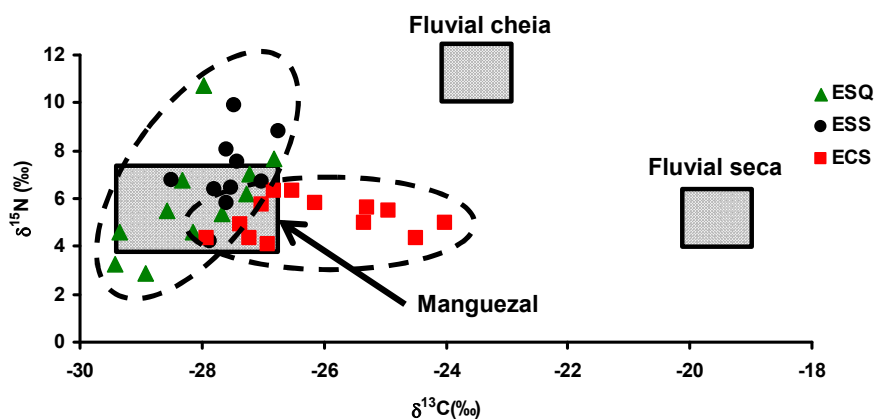


Figura 19. Composição isotópica do carbono e nitrogênio da MOP na ESQ, ESS e ECS e as fontes de matéria orgânica em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul.

De acordo com o modelo de mistura SIAR, a contribuição da MO de origem do manguezal em todas as amostragens foi em torno de 95%, sobressaindo-se a MO de origem fluvial. Apesar do aumento na concentração da MOP na estação chuvosa, a contribuição da MO de origem do manguezal foi maior que a MO fluvial mesmo durante a estação chuvosa (figuras 20 e 21).

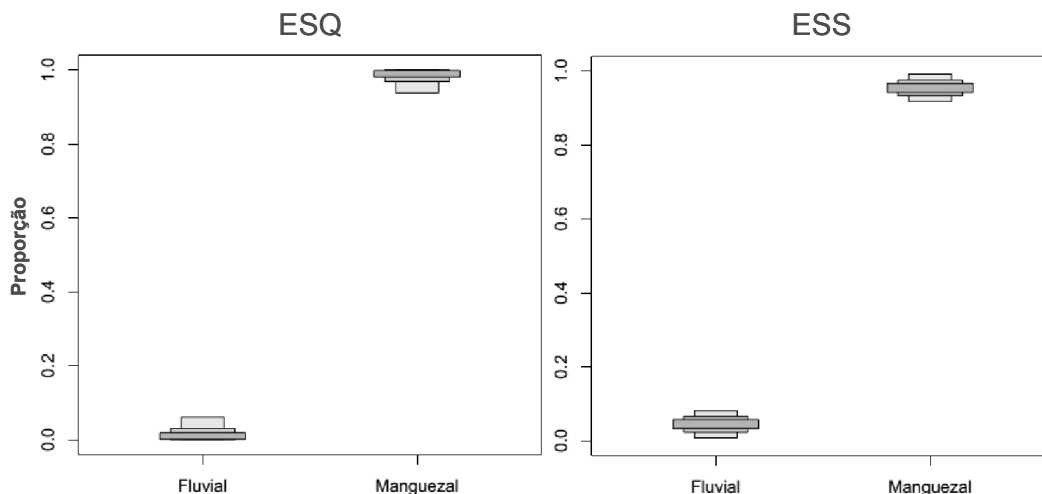


Figura 20. Proporção das fontes de matéria orgânica na ESQ e ESS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul para a fração particulada (MOP).

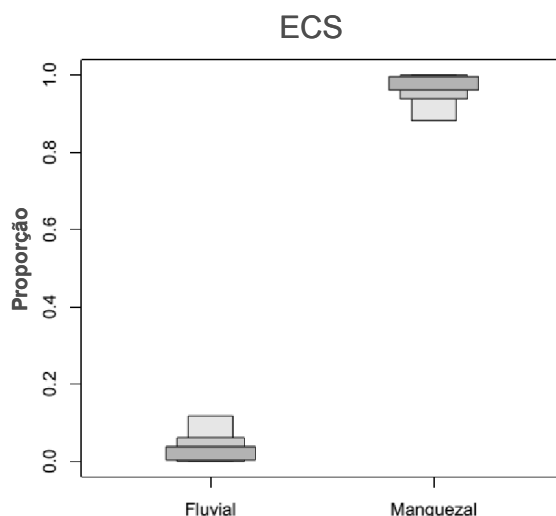


Figura 21. Proporção das fontes de matéria orgânica na ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul para a fração particulada (MOP).

A composição isotópica do carbono e nitrogênio na MOD e as fontes de MO são apresentadas na figura 22. O $\delta^{13}\text{C}$ da MOD na estação seca e maré de quadratura foi em média 1,8‰ mais positivo e o $\delta^{15}\text{N}$ foi em média ligeiramente menor que a maré de sizígia na mesma estação. O valor médio do $\delta^{13}\text{C}$ na estação seca maré de sizígia (-27,8‰) foi similar à vegetação do manguezal (-27,9‰), enquanto o $\delta^{15}\text{N}$ foi 1,9‰ menor. Na maré de quadratura o $\delta^{13}\text{C}$ foi 1,9‰ maior que a vegetação do manguezal. Por outro lado, o $\delta^{13}\text{C}$ foi 3,2‰ mais leve que o $\delta^{13}\text{C}$ do end-member fluvial e o $\delta^{15}\text{N}$ foi bastante similar. Na

estação chuvosa e maré de sizígia o $\delta^{13}\text{C}$ médio foi mais pesado, com a diferença de 2,6‰ que a estação seca maré de sizígia e 0,8‰ maior que a maré de quadratura. O $\delta^{15}\text{N}$ foi similar às duas amostragens. Em comparação com as fontes de MO para o canal de maré do manguezal, o $\delta^{13}\text{C}$ na estação chuvosa foi em média próximo ao $\delta^{13}\text{C}$ de origem fluvial (-25,2‰).

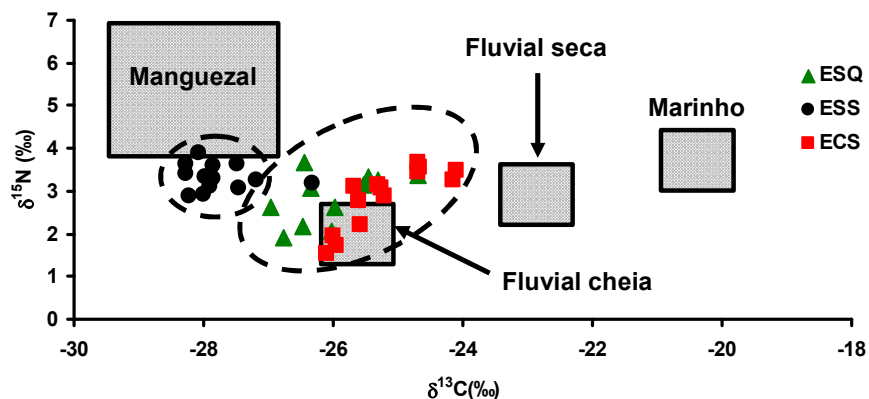


Figura 22. Composição isotópica do carbono e nitrogênio da MOD na ESQ, ESS e ECS e suas respectivas fontes de matéria orgânica em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul.

Durante a estação seca maré de quadratura, a proporção de MOD de origem do manguezal e fluvial foi cerca de 60 e 40%, respectivamente (figura 23). Na maré de sizígia a proporção de MOD de origem do manguezal aumentou para 95% comparada com a MOD de origem fluvial (figura 23). Por outro lado, na estação chuvosa maré de sizígia, a proporção da MOD se inverteu, com 80 e 20% da MO de origem fluvial e do manguezal, respectivamente (figura 24).

Bouillon *et al.* (2007a) mostraram que existem duas fontes predominantes de MOD em um canal de maré do manguezal na Tanzânia, baseado nas análises do $\delta^{13}\text{C}$ do COD durante o ciclo diário. Os autores encontraram ampla variação na composição isotópica do COD com a variação da maré. Foram observados valores do $\delta^{13}\text{C}$ mais empobrecidos na maré baixa e valores mais enriquecidos na maré alta. Entre os dois momentos da maré foi encontrada uma variação de 10‰. Durante a vazante, o $\delta^{13}\text{C}$ foi similar ao end-member do manguezal, com valores próximos a -26,3‰, e durante a enchente

os valores aumentaram para -16‰, atribuídos à entrada de MO dos bancos de gramíneas marinhas (vegetação C₄).

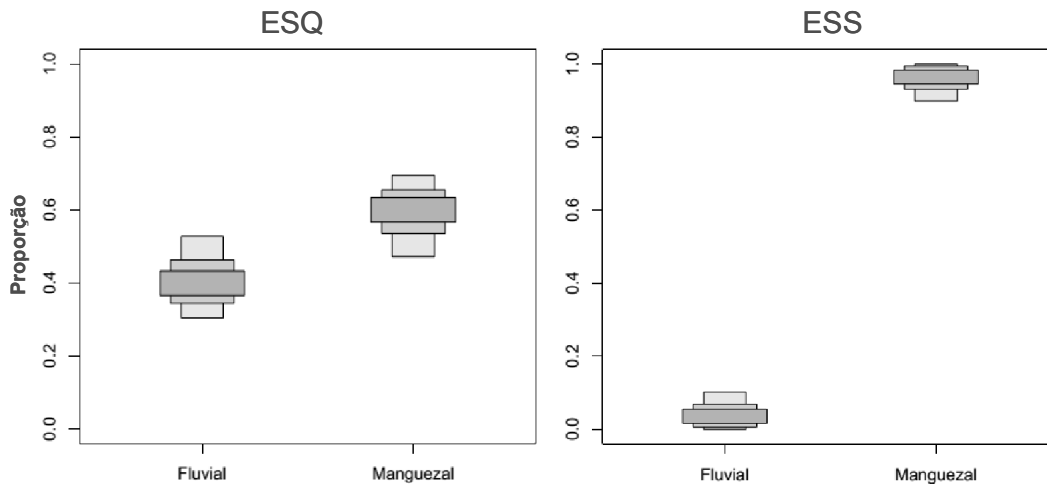


Figura 23. Proporção das fontes de matéria orgânica na estação seca, maré de quadratura (ESQ) e maré de sizígia (ESS) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul para a fração dissolvida (MOD).

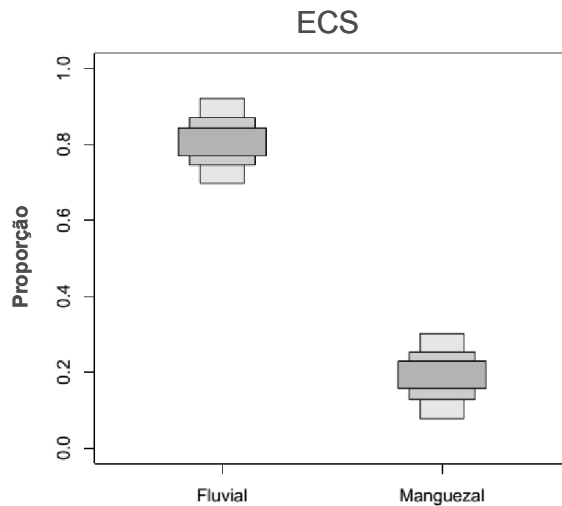


Figura 24. Proporção das fontes de matéria orgânica na estação chuvosa, maré de sizígia (ECS) em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul para a fração dissolvida (MOD).

No presente estudo, não ocorreram variações marcantes do $\delta^{13}\text{C}$ do COD durante os ciclos de maré nas amostragens (apêndices 7 e 8), porém foi observada variação sazonal, onde houve o predomínio da MOD de origem do manguezal na estação seca e de origem fluvial na estação chuvosa. A entrada fluvial do carbono terrestre para os ecossistemas de manguezal é um aspecto não avaliado adequadamente nos balanços do carbono (Bouillon *et al.*, 2008).

Além disso, foram observadas diferenças entre as proporções das fontes do COP e COD no canal de maré do manguezal do estuário do RPS.

Na região do estuário e delta do Tana, norte do Quênia, Bouillon *et al.* (2007b) através da composição isotópica do COP mostraram entradas de quantidades significativas da vegetação C₄ da bacia de drenagem, ressaltando a importância do material terrestre transportado pelo sistema fluvial. Ao contrário, o COD da água intersticial da mesma área de amostragem teve a composição isotópica do carbono mais empobrecida, refletindo a predominância da vegetação C₃ de origem do manguezal.

Ralison *et al.* (2008), no estuário de Betsiboka, noroeste de Madagascar, observaram que a contribuição da vegetação C₄ para o reservatório do COP e COD na região superior do estuário foi maior que a contribuição do manguezal, com 35% para o COP e 45% para o COD. Na região inferior do estuário os autores encontraram a contribuição máxima da vegetação C₄, com valores do COP e COD de 55% e 75%, respectivamente. Esta maior contribuição foi atribuída à entrada lateral de pequenos tributários que drenam áreas dominadas por gramíneas, sugerindo importante contribuição da MO de origem C₄ nesta região do estuário.

Dittmar *et al.* (2001), combinando o uso do $\delta^{13}\text{C}$ com os fenóis derivados da lignina estimaram a contribuição das fontes de MO terrestre, do manguezal e do ambiente marinho para o reservatório do COP e COD no estuário do Caeté, norte do Brasil. Os autores mostraram elevada contribuição da MO terrestre na região superior do estuário e domínio da MO do manguezal (domínio na vazante e maré baixa) e marinha (maior contribuição na enchente) na coluna d'água do canal de maré.

Portanto, a comparação entre os dados da composição isotópica da MOP e MOD mostra como ambos os reservatórios de carbono orgânico podem diferir quanto sua origem. No presente estudo a MOD se comportou de maneira distinta da MOP. A contribuição da MO de origem do manguezal para o reservatório da MOP foi dominante em todas as amostragens, ao contrário da MOD, que durante a estação chuvosa e maré de sizígia foi dominada pelo sinal fluvial do RPS.

7.3 Transporte de matéria orgânica particulada e dissolvida através do canal de maré

Processos hidrológicos incluindo características pluviais e escoamento superficial, fluxo e estocagem do lençol freático, frequência e extensão da área inundada pela maré e elevação do nível de água através da descarga fluvial exercem um papel central na dinâmica dos processos no ecossistema manguezal (Twilley, 1985; Ovalle *et al.*, 1990; Kjerfve *et al.*, 1999). Os canais de maré são considerados os principais elos na troca de materiais particulados e dissolvidos entre as florestas de manguezais e as águas costeiras adjacentes (Wolanski *et al.*, 1992). Os mecanismos do fluxo de água no canal de maré controlam a magnitude da troca de materiais entre a planície de inundação do manguezal e as regiões vizinhas (Mazda *et al.*, 2003).

Uma notável característica hidrodinâmica dos canais de maré dos manguezais é a assimetria entre a velocidade da água na enchente e vazante da maré. Geralmente o tempo de duração da vazante é mais curto, porém com a velocidade da corrente é maior que a enchente (Wolanski *et al.*, 1992; Alongi, 2009). O pico das correntes de vazante em muitos canais de maré cercados por extensas áreas de manguezais são geralmente de 20 a 50% maiores que o pico das correntes de enchente (Woodroffe, 1985; Wolanski *et al.*, 1992). Wolanski *et al.* (1992) relatou que assimetrias entre a vazante e enchente são causadas pela diferença de fase da maré entre a parte superior e a saída do canal. Mazda *et al.* (1995) sugeriram que a assimetria é dependente da diferença de fase da maré entre o canal e a planície de inundação, que está associada à força de arraste e o atrito das estruturas radiculares e pneumatóforos da vegetação do manguezal na planície de inundação com a água.

Na estação seca e maré de sizígia o fluxo médio na vazante foi oito vezes maior que na enchente, alcançando valor máximo de $510 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Assim como no presente estudo, Woodroffe (1985) e Wattayakorn *et al.* (1990) encontraram maiores velocidades da corrente na vazante do que na enchente. A estação chuvosa e maré de sizígia apresentou comportamento contrário, com o valor médio do fluxo maior na enchente comparado a vazante. O pico do fluxo na vazante foi de $639 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, enquanto na enchente foi de $873 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. O

mesmo padrão da estação chuvosa e maré de sizígia foi encontrado por Furukawa *et al.* (1997), que observaram uma assimetria entre os picos da vazante e enchente, com maiores valores sendo observados durante a enchente. Rezende *et al.* (2007) encontraram maiores valores na velocidade da corrente ocorrendo durante a inundação e menores valores na vazante.

Assimetrias geradas nas marés de quadratura e sizígia no estuário do RPS foram observadas por Nicolite (2007), mostrando tempos diferentes entre a subida e descida da maré, principalmente associada a componente da descarga fluvial, indicando que na estação chuvosa a maior parte do estuário funcionou como rio. No canal de maré os maiores valores na velocidade do fluxo de água na enchente, encontrados na amostragem da estação chuvosa e maré de sizígia, podem estar associados com a descarga fluvial do RPS que dobrou, aumentando de $534 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ na estação seca para $1.203 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ na estação chuvosa. Além disso, com o aumento da descarga fluvial foi observada a elevação do nível de água no canal de maré, ocasionando um acúmulo maior de água na planície de inundação do manguezal, conseqüentemente gerando correntes mais fortes.

Assimetrias nos fluxos de maré influenciam as condições ambientais nas áreas dos manguezais como, por exemplo, na manutenção da profundidade do canal nas correntes de vazante através da exportação do sedimento de fundo e maior penetração das águas estuarinas e/ou marinhas na região interna do manguezal, fornecendo materiais inorgânicos e orgânicos além de oxigênio para a biota (Mazda *et al.*, 2003). Por exemplo, Tue *et al.*, (2012) observaram maior velocidade do fluxo durante a vazante, sugerindo que o fluxo da maré pode ser um fator importante na ressuspensão de materiais do fundo do canal e posterior transporte para as águas adjacentes.

O canal de maré do manguezal do estuário do RPS se comportou como exportador de MO em todas as situações de amostragem. A comparação entre os ciclos de maré na estação seca mostrou maior capacidade de transporte na maré de sizígia comparada com a maré de quadratura, enquanto sazonalmente os maiores valores foram encontrados na estação chuvosa e maré de sizígia.

A aplicação do modelo de mistura qualitativo fornece uma ferramenta adequada para avaliar os resultados da estimativa dos fluxos quantitativos (Dittmar & Lara, 2001b). Através dos resultados obtidos no presente estudo

pelo modelo de mistura de duas fontes (Rezende *et al.* 1990) junto com os resultados do balanço de massa foi possível avaliar as porcentagens e a carga da MO transportada pelo canal, identificando a proporção de MO transportada de origem fluvial e de origem do manguezal.

Durante a estação seca e maré de quadratura (tabela 8) a porcentagem do COP exportado de origem fluvial e do manguezal foi de 3% (0,001 kg) e 97% (0,025 kg), respectivamente. Na estação seca e maré de sizígia, 96% (1,22 kg) do COP exportado pelo canal de maré foi de origem do manguezal e 4% (0,05 kg) de origem fluvial. Na estação chuvosa e maré de sizígia a contribuição do COP de origem do manguezal (51% e 2,42 kg) e fluvial (49% e 2,33 kg) foram similares. Em relação à fração dissolvida, na estação seca e maré de quadratura a porcentagem e a carga do COD exportado de origem fluvial e do manguezal foi de 37% (0,022 kg) e 63% (0,038 kg), respectivamente. Na maré de sizígia, 95% (6,58 kg) do COD exportado pelo canal de maré foi de origem do manguezal. Na estação chuvosa e maré de sizígia ocorreu comportamento inverso, com o predomínio de 95% (10,0 kg) da exportação do COD de origem fluvial.

Rezende *et al.* (1990) observaram que durante o ciclo de maré com maior amplitude, a contribuição do manguezal na vazante alcançou 100% do COP transportado, enquanto na enchente a contribuição marinha foi dominante, com o manguezal contribuindo de 2 a 30%. Em média, a contribuição do manguezal na enchente foi de 21%, e durante a vazante a contribuição subiu para 65%. Nos ciclos de menor amplitude, a contribuição do manguezal foi de 49% na enchente e 16% na vazante. Os autores concluíram que a contribuição do manguezal para o COP dependeu, principalmente, da amplitude de maré.

Tabela 8. Partição da carga do COP e COD de diferentes origens (manguezal e fluvial) transportada pelo canal de maré do manguezal do estuário do RPS na ESQ, ESS e ECS calculado de acordo com o modelo de mistura *two end-members*.

Fonte	Fração	ESQ kg	ESS kg	ECS kg	Σ kg
Manguezal		0,025	1,22	2,42	3,67
Fluvial	COP	0,001	0,05	2,33	2,38
Manguezal		0,038	6,57	0,53	7,14
Fluvial	COD	0,022	0,35	10,0	10,4

De maneira geral, dos 23,5 kg de carbono orgânico total exportados através do canal de maré do manguezal do estuário do RPS, 2,38 kg de COP e 10,4 kg de COD foram de origem fluvial, enquanto a MO exportada de origem do manguezal foi 3,67 kg para COP e 7,14 kg para COD.

Na estação seca, as maiores taxas de exportação foram encontradas na maré de sizígia. Wattayakorn *et al.* (1990) encontraram valores vinte vezes maiores na exportação do carbono orgânico na maré de sizígia comparado à quadratura. As taxas de exportação do carbono orgânico no manguezal da baía de Rookery, localizado na Flórida, foram dependentes do volume de água mensal durante a inundação da floresta, que foi influenciada em grande parte pela frequência das marés (Twilley, 1985). Dittmar & Lara (2001b) em um manguezal na região norte do Brasil dominado por um regime de macromarés, não observaram diferenças na direção e quantidade no balanço de materiais. Segundo Ovalle (1992), é durante as marés de média e grande amplitude que ocorrem as principais trocas de materiais entre o manguezal e as áreas costeiras adjacentes.

Na estação seca e maré de quadratura a relação COD:COP foi em média 3,5, enquanto na sizígia foi de 6,1. Na estação chuvosa e maré de sizígia a relação COD:COP diminuiu para 2,5. A porcentagem da contribuição do COD foi de 70%, 84% e 69% na estação seca e maré de quadratura, estação seca e maré de sizígia e estação chuvosa e maré de sizígia, respectivamente.

Estes valores indicam que durante a exportação do carbono orgânico, a fração dissolvida foi dominante sobre a fração particulada em todas as amostragens. Twilley (1985) relatou que aproximadamente 75% do carbono orgânico total exportado de um manguezal na baía de Rookery, sudoeste da Flórida, compreendia a fração dissolvida (COD). No manguezal da ilha de Zanzibar, Machiwa (1999) relatou a exportação líquida do carbono orgânico com o COD representando cerca de 78% do total exportado. Rezende *et al.* (2007), em um manguezal na baía de Sepetiba, encontraram predomínio na exportação líquida de carbono orgânico de 73% na forma de COD após 4 ciclos de maré, com a quantidade de COD aproximadamente 3 vezes maior que a quantidade de COP. Romigh *et al.* (2006) mostraram a exportação líquida anual de COD, apesar da ocorrência de importações em determinadas épocas

do ano, no entanto não foi possível calcular o percentual, pois não foi realizado o fluxo de COP. Por outro lado, Furukawa *et al.* (1997) observaram a importação líquida de carbono pelo manguezal, com o COD representando 85% do total importado.

Sazonalmente, os maiores valores de exportação do COP e COD foram encontradas na estação chuvosa. A presença ou ausência da entrada de água doce para o canal de maré do manguezal parece ser um importante fator que afeta a direção e magnitude do fluxo de materiais (Boto & Wellington, 1988; Ayukai *et al.*, 1998). Os fluxos fluviais nas regiões tropicais geralmente apresentam elevada sazonalidade. Durante os períodos de baixa descarga, os estuários têm tempo de residência mais longo e conseqüentemente maior potencial para que processos biogeoquímicos modifiquem a composição e a quantidade da MO, porém menor capacidade de transporte. Nos períodos de elevada descarga, grandes plumas fluviais são formadas, permitindo que o material do rio seja transportado por grandes distâncias (Bouillon & Connolly, 2009).

Os maiores valores do carbono orgânico de origem fluvial exportados através do canal de maré na estação chuvosa podem estar associados com o aumento da vazão do RPS, que dobrou da estação seca para chuvosa. Na região estuarina do RPS, Souza *et al.* (2010) observaram que durante o período de baixa descarga fluvial do RPS, a água do rio levou aproximadamente 10 dias para alcançar o oceano aberto (salinidade de 35). Durante o período de elevada descarga fluvial este tempo diminuiu para 6 dias. Os autores calcularam que a velocidade de deslocamento da pluma do rio foi de 1,6 km d⁻¹ e 2,6 km d⁻¹ durante os períodos de baixa e alta descarga fluvial, respectivamente.

A elevação do nível de água do canal permite que maiores áreas da planície de inundação do manguezal sejam lavadas, aumentando a capacidade de troca entre o manguezal e o canal de maré (Wolanski *et al.*, 1992; Mazda *et al.*, 2003). Rezende *et al.* (2007) relataram relação positiva entre o fluxo de carbono e a área da floresta inundada. Os autores mostraram que durante o início da enchente quando a área da floresta inundada foi de 3 hectares, a magnitude da variação dos fluxos de carbono foi menor. Quando a área de inundação se estendeu de 3 a 8 hectares, e incluiu grande parte da área da

floresta do manguezal, o carbono transportado através do canal de maré aumentou em resposta a maior área inundada. O aumento da área inundada da floresta de manguezal pode ocorrer principalmente de duas formas. Durante as marés com maior amplitude ou como reflexo do aumento no influxo de água para o interior do estuário em resposta à elevação da descarga fluvial.

Opsahl & Benner (1997) reportaram a detecção de baixas concentrações de lignina, característica da vegetação terrestre, na MOD em amostras coletadas nos oceanos Atlântico e Pacífico, mostrando indícios que a MOD terrestre é distribuída através da coluna d'água pelos oceanos. Dittmar *et al.* (2006) relataram que grande parte do COD originado dos manguezais e presente na plataforma continental da região norte do Brasil é degradada fotoquimicamente, e que esta MOD torna-se refratária à degradação fotoquímica e microbiana, podendo ser distribuída a longas distâncias através das correntes marinhas. Os autores estimaram a exportação anual do COD em aproximadamente $2,2 \times 10^{12}$ mol C. Os manguezais cobrem menos de 1% dos continentes, mas provavelmente representam mais de 10% do fluxo de COD que é transportado globalmente dos continentes para o oceano (Dittmar *et al.*, 2006).

8. CONCLUSÃO

De acordo com os dados da composição elementar e isotópica foi possível identificar a vegetação do ecossistema de manguezal como a principal fonte da MOP e MOD para o canal de maré na estação seca, principalmente na maré de sizígia. Apesar do aumento na contribuição da MO fluvial na maré de quadratura na fração dissolvida, a principal fonte para o canal de maré na estação seca foi à vegetação proveniente da floresta de manguezal do estuário do RPS.

Na estação chuvosa, embora o $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ da MOP tenha ficado mais pesada, a fonte predominante da MOP foi o manguezal. Em relação à fração dissolvida, a MOD fluvial se sobrepôs à composição isotópica da vegetação do manguezal na estação chuvosa. Na fração dissolvida do carbono orgânico foi observado que o $\delta^{13}\text{C}$ ficou mais pesado. De acordo com o modelo de mistura

SIAR, houve predomínio da MOD de origem fluvial. Portanto, na estação chuvosa e maré de sizígia a MOP foi predominantemente originada do manguezal, enquanto para a MOD houve um predomínio de origem fluvial.

O canal de maré do manguezal do estuário do RPS investigado no presente estudo se comportou como exportador de MO em todas as amostragens. A magnitude da exportação do carbono orgânico através do canal de maré foi dependente do tipo de ciclo de maré (quadratura ou sizígia) e da estação do ano (seca ou chuvosa). Durante a estação seca houve maior exportação de materiais na maré de sizígia comparada à maré de quadratura com predomínio da MO exportada de origem do manguezal. Sazonalmente, os maiores valores exportados de MO foram encontrados na estação chuvosa, com a maior quantidade de MO exportada de origem fluvial como reflexo do aumento no influxo da MO transportada pelo RPS. Este comportamento evidencia o aporte fluvial como um fator importante na distribuição das fontes e na magnitude de MO exportada para a região estuarina e costeira adjacente durante diferentes épocas do ano.

O desafio futuro seria identificar o alcance da MO na coluna d'água que é exportada através do manguezal do estuário do RPS para a região estuarina e costeira adjacente, e o impacto que esta MO exerce nas comunidades de organismos aquáticos presentes nestes ecossistemas.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de Águas (ANA) 2006. Disponível em: www.ana.gov.br

Agência Nacional de Águas (ANA) 2007. Relatório: Cobrança pelo uso de recursos hídricos: bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul. Brasília: ANA, SAG, 148.

Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (AGEVAP). 2011. Relatório técnico – bacia do rio Paraíba do Sul – subsídios às ações de melhoria da gestão 2011, 256.

Adame, M.F. & Lovelock, C.E., 2011. Carbon and nutrient exchange of mangrove forests with the coastal ocean. *Hydrobiologia* vol. 663 p 23–50.

Alongi, D.M., Ayukai, T., Brunskill, G.J., Clough, B.F. & Wolanski, E. 1998. Sources, sinks and export of organic carbon through a tropical, semi-

- enclosed delta (Hinchinbrook Channel, Australia). *Mangroves and Salt Marshes*, 2, 237-242.
- Alongi, D. M., Tirendi, F., Dixon, P., Trott, L. A. & Brunskill, G. J. 1999. Mineralization of Organic Matter in Intertidal Sediments of a Tropical Semi-enclosed Delta. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48(4), 451–467.
- Alongi, D.M., 2002. Present state and future of the world's mangrove forests. *Environmental Conservation*, 29, 331-349.
- Alongi, D.M., Clough, B.F. & Robertson, A.I. 2005. Nutrient-use efficiency in arid-zone forests of the mangroves *Rhizophora stylosa* and *Avicennia marina*. *Aquatic Botany*, 82(2), 121–131.
- Alongi, D.M. 2008 Mangrove forests: Resilience, protection from tsunamis, and responses to global climate change. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76, 1-13.
- Alongi, D.M. 2009. The Energetics of Mangrove Forests. *Springer*, Dordrecht, 216.
- Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (AGEVAP). 2011. Relatório técnico – bacia do rio Paraíba do Sul – subsídios às ações de melhoria da gestão 2011, 256.
- Aitkenhead-Peterson, J.A. McDowell, W.H. & Neff, J.C. 2003. Sources, production, and regulation of allochthonous dissolved organic matter inputs to surface waters. Em: Findlay, S.E.G., Sinsabaugh, R.L. (eds.). Aquatic Ecosystems, Interactivity of Dissolved Organic Matter. *Academic Press/Elsevier*, San Diego, CA, 25–70.
- Ayukai, T., Miller, D., Wolanski, E. & Spagnol, S. 1998. Fluxes of nutrients and dissolved and particulate organic matter in two mangrove creeks in northeastern Australia. *Mangroves and Salt Marshes*, 2, 223-230.
- Bauer, J.E. & Bianchi, T.S. 2011. Dissolved Organic Carbon Cycling and Transformation. Em: Wolanski, E. & McLusky, D.S. (eds.) Treatise on Estuarine and Coastal Science. *Waltham: Academic Press*. 5, 7–67.
- Bava, K. & Seralathan, P. 1999. Interstitial water and hydrochemistry of a mangrove forest and adjoining water system, south west coast of India. *Environmental Geology*, 38(June), 47–52.
- Benner, R., Peele, R. & Hodson, E. 1986. Microbial Utilization of Dissolved Organic Matter from Leaves of the Red Mangrove, *Rhizophora mangle*, in the Fresh Creek Estuary, Bahamas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 23, 607–619.
- Benner, R., Weliky, K. & Hedges, J.I. 1990. Early diagenesis of mangrove leaves in a tropical estuary: Molecular-level analyses of neutral sugars

- and lignin-derived phenols. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(5 12), 1991–2001.
- Benner, R., Pakulski, J., McCarthy, M., Hedges, J. & Hatcher, P. G. 1992. Bulk chemical characteristics of dissolved organic matter in the ocean. *Science*, 255, 1561–1564.
- Benner, R., Biddanda, B., Black, B. & McCarthy, M. 1997. Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen isotopic compositions of marine organic matter isolated by tangential-flow ultrafiltration. *Marine Chemistry*, 57, 243–263.
- Benner, R., 2002. Chemical composition and reactivity. Em: Hansell, D.A., Carlson, C.A. (eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press, New York, NY, 59–85.
- 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 Brasilica*, 18(3): 491-502.
- Bernini, E. 2008. Estrutura da cobertura e produção de serapilheira da floresta de mangue do estuário do rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. Tese (Doutorado em Biociências e Biotecnologia) Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 134p.
- Bernini, E. & Rezende, C.E. 2010. Litterfall in a mangrove in Southeast Brazil. *Pan-American Journal of Aquatic Sciences*. 5(4):508-519.
- Bernini, E., Ferreira, R., Silva, F.L.C, Mazurec, A. P., Nascimento, M.T. & Rezende, C. E. 2010. Alterações na cobertura vegetal do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul no período de 1976 a 2001. *Gestão Costeira Integrada*, Número Especial 2, Manguezais do Brasil.
- Bernini, E. & Rezende, C.E. 2011. Vegetation structure in a mangrove forest in Southeastern Brazil. *Pan-American Journal of Aquatic Sciences*. 6(3): 193-209.
- Bessa, M.F, & J.F. Paredes. 1990. Transporte de carbono e do nitrogênio orgânico e inorgânico dissolvidos pelo rio São Francisco, Brasil, Durante um ano hidrológico (1984-1985). *Geochim. Brasil*. 4 (1): 17-31.
- Bianchi, T.S., Mitra, S. & McKee, B. 2002. Sources of terrestrially-derived organic carbon in lower Mississippi River and Louisiana shelf sediments: implications for differential sedimentation and transport at the coastal margin. *Marine Chemistry*, 77(2-3), 211–223.
- Bianchi, T.S., DiMarco, S.F., Smith, R.W. & Schreiner, K.M. 2009. A gradient of dissolved organic carbon and lignin from Terrebonne–Timbalier Bay estuary to the Louisiana shelf (USA). *Marine Chemistry*, 117, 32–41.

- Bianchi, T.S. & Bauer, J.E. 2011. Particulate Organic Carbon Cycling and Transformation. Em: Wolanski, E. & McLusky, D.S. Treatise on Estuarine and Coastal Science, *Waltham: Academic Press*. Vol 5, 69–117.
- Blasco, F., Aizpuru, M. & Gers, C. 2001. Depletion of the mangroves of Continental Asia. *Wetlands. Ecology and Management*, 9, 245–256.
- Borges, A.V., Djenidi, G., Lacroix, J., Théate, B., Delille, B. & Frankignoulle, M. 2003. Atmospheric CO₂ flux from mangrove surrounding waters. *Geophysical Research Letters*, 30(11), 1–4.
- Boto, K.G. & Bunt, J.S. 1981. Tidal export of particulate organic matter from a Northern Australian mangrove system. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 13, 247-255.
- Boto, K.G. & Wellington, J.T. 1988. Seasonal variations in concentrations and fluxes of dissolved organic and inorganic materials in a tropical, tidally-dominated, mangrove waterway. *Marine Ecology Progress Series*, 50, 151–160.
- Bouillon, S., Middelburg, J.J., Dehairs, F., Borges, A.V., Abril, G., Flindt, M., Ulomi, S. & Kristensen, E. 2007a. Importance of intertidal sediment processes and pore water exchange on the water column biogeochemistry in a pristine mangrove creek (Ras Dege, Tanzania). *Biogeosciences*, 4, 311-322.
- Bouillon, S., Dehairs, F., Schiettecatte, L.S. & Borges, A.V. 2007b. Biogeochemistry of the Tana estuary and delta (northern Kenya). *Limnology and Oceanography*, 52(1), 46–59.
- Bouillon, S., Borges, A.V., Castañeda-Moya, E., Diele, K., Dittmar, T., Duke, N.C., Kristensen, E., Lee, S.Y., Marchand, C., Middelburg, J.J., Rivera-Monroy, J.J., Smith, V.H. & Twilley, T.J. 2008. Mangrove production and carbon sinks: A revision of global budget estimates. *Global Biogeochemical Cycles*, 22(2), 1-12.
- Bouillon, S. & Connolly, R.M. 2009. Carbon Exchange Among Tropical Coastal, 45-70. Em: Nagelkerken, I. (eds). *Ecosystems Ecological Connectivity among Tropical Coastal Ecosystems, Springer Netherlands*, 615.
- Bouillon, S., Abril, G., Borges, a. V., Dehairs, F., Govers, G., Hughes, H.J., Merckx, R., Bouillon, S., Meysman, F.J.R., Nyunja, J., Osburn, C. & Middelburg, J.J. 2009. Distribution, origin and cycling of carbon in the Tana River (Kenya): a dry season basin-scale survey from headwaters to the delta. *Biogeosciences*, 6(11), 2475–2493.
- Brito, F.P. 2010. Caracterização espacial e temporal da matéria orgânica particulada e dissolvida na porção fluvial e estuário interno do rio Paraíba do Sul/RJ. Monografia de conclusão de curso. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 65.

- Bronk, R., 2002. Dynamics of organic nitrogen. Em: Hansell, D.A., Carlson, C.A. (eds.), Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. *Academic Press*, New York, NY, 59–85.
- Carvalho, C.E.V, Salomao, M.S.M.B., Molisani, M.M., Rezende, C.E. & Lacerda, L.D. 2002. Contribution of a medium-sized tropical river to the particulate heavy-metal load for the South Atlantic Ocean. *The Science of the total environment*, 284, 85–93.
- Cawet, G., 2002. DOM in the Coastal Zone. Em: Hansell, D.A., Carlson, C.A. (eds.), Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. *Academic Press*, New York, NY, 579-609.
- Comitê para Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (CEIVAP), 2006. Plano de recursos hídricos da bacia do rio paraíba do Sul – Diagnóstico dos recursos hídricos, 201.
- Costanza, R., d'Arge, R., de Groot, R., Farber, S., Grasso, M., Hannon, B., Limburg, K., Naeem, S., O'Neill, R., Paruelo, J., Raskin, R., Sutton, P. & van den Belt, M. 1997. The value of the world's ecosystem services and natural capital. *Nature*, 387, 253-260.
- Dagg, M., Benner, R., Lohrenz, S. & Lawrance, D., 2004. Transformation of dissolved and particulate materials on continental shelves influenced by large rivers: plume processes. *Continental Shelf Research*, 24, 833–858.
- Dai, M., Buesseler, K.O., Ripple, P., Andrews, J., Belastock, R.A., Gustafsson, O. & Moran, S.B. 1998. Evaluation of two cross-flow ultrafiltration membranes for isolating marine organic colloids. *Marine Chemistry*, 62, 117–136.
- Davis, S.E., Childers, D.L., Day J.W., Rudnick, D.T. & Sklar, F.H. 2001. Nutrient Dynamics in Vegetated and Unvegetated Areas of a Southern Everglades Mangrove Creek. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 52, 753–768.
- Dias, G.T.M. & Silva, C.G. 1984. Geologia de depósitos arenosos costeiros emersos – exemplos ao longo do litoral fluminense. Em: Lacerda, L.D., Araujo, D.S.D., Cerqueira, R. & Turcq, B. (Eds). Restingas: origem, estrutura, processos. Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 47-60.
- Dittmar, T., Lara, R.J. & Kattner, G. 2001. River or mangrove? Tracing major organic matter sources in tropical Brazilian coastal waters. *Marine Chemistry*, 73, 253–271.
- Dittmar, T. & Lara, R.J. 2001a. Driving forces behind nutrient and organic matter dynamics in a mangrove tidal creek in north Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 52, 249-259.

- Dittmar, T. & Lara, R.J. 2001b. Do mangroves rather than rivers provide nutrients to coastal environments south of the Amazon River? Evidence from long-term flux measurements. *Marine Ecology and Progress Series*, 213, 67-77.
- Dittmar, T. & Lara, R.J. 2001c. Molecular evidence for lignin degradation in sulfate-reducing mangrove sediments (Amazônia, Brazil). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(9), 1417–1428.
- Dittmar, T., Hertkorn, N., Kattner, G. & Lara, R.J. 2006. Mangroves, a major source of dissolved organic carbon to the oceans. *Global Biogeochemical Cycles*, 20(1), 1–7.
- Dittmar, T., Koch, B., Hertkorn, N. & Kattner, G. 2008. A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPEDOM) from seawater. *Limnol. Oceanogr.: Methods*, 6, 230–235.
- Donato, D.C., Kauffman, J.B., Murdiyarso, D., Kurnianto, S., Stidham, M. & Kanninen, M. 2011. Mangroves among the most carbon-rich forests in the tropics. *Nature Geoscience*, 4(5), 293–297.
- Druffel, E.R.M., Williams, P.M., Bauer, E. & Ertel, J.R. 1992. Cycling of Dissolved and Particulate Organic Matter in the Open Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 97(C10), 15639–15659.
- Duke, N.C., Meynecke, J.O., Dittmann, S., Ellison, A.M., Anger, K., Berger, U., Cannicci, S., Diele, K., Ewel, K.C., Field, C.D., Koedam, N., Lee, S.Y., Marchand, C., Nordhaus, I. & Dahdouh-Guebas, F. 2007. A world without mangroves? *Science*, 317, 5834, 41–42.
- Figueiredo, R.O., Ovalle, A.R.C.; Rezende, C.E. & Martinelli, L.A. 2011. Carbon and Nitrogen in the Lower Basin of the Paraíba do Sul River, Southeastern Brazil: Element fluxes and biogeochemical processes. *Ambi-Água*, Taubaté, 6(2), 7-37.
- Finlay, J.C. & Kendall, C. 2007. Stable isotope tracing of temporal and spatial variability in organic matter sources to freshwater ecosystems. Em: Michener, R. & Lajtha, K. (eds.) *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Blackwell Publishing, Second Edition. 283-333.
- Flexor, J.M., Martin, L., Suguio, K. & Dominguez, J.M.L. 1984. Gênese dos cordões litorâneos da parte central da costa brasileira. Em: Lacerda, L.D., Araujo, D.S.D., Cerqueira, R. & Turcq, B. (Eds). *Restingas: origem, estrutura, processos*. Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 35-46.
- Foreman, C.M. & Covert, J.C. 2003. Linkages between DOM Composition and Microbial Community Structure. Em: Findlay, S.E.G., Sinsabaugh, R.L. (eds.). *Aquatic Ecosystems, Interactivity of Dissolved Organic Matter*. Academic Press/Elsevier, San Diego, CA, 343–362.

- Furukawa, K., Wolanski, E. & Mueller, H. 1997. Currents and Sediment Transport in Mangrove Forests. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 44(3), 301–310.
- Gattuso, J.P., Frankignoulle, M. & Wollast, R., 1998. Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annual Review of Ecology and Systematics* 29, 405–434.
- Giarrizzo, T., Schwamborn, R. & Saint-Paul, U. 2011. Utilization of carbon sources in a northern Brazilian mangrove ecosystem. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 95(4), 447–457.
- George, K. L. 1995. Tides for marine studies. University of Plymouth. Institute of Marine Science (2 ed.), 180.
- Gilman, E., Ellison, J., Duke, N.C. & Field, C. 2008. Threats to mangroves from climate change and adaptation options: a review. *Aquatic Botany*, 89, 2, 237–250.
- Giri, C., Zhu, Z., Tieszen, L.L., Singh, A., Gillette, S. & Kelmelis, J.A. 2008. Mangrove forest distributions and dynamics (1975–2005) of the tsunami-affected region of Asia. *Journal of Biogeography*, 35, 519–528.
- Giri, C., Ochieng, E., Tieszen, L.L., Zhu, Z., Singh, A., Loveland, T., Masek, J. & Duke, N. 2011. Status and distribution of mangrove forests of the world using earth observation satellite data. *Global Ecology and Biogeography*, 20, 154–159.
- Gonçalves, G.M. 2003. Dinâmica e fluxo de metais pesados nas frações particulada e dissolvida no estuário do rio Paraíba do Sul, RJ, sob diferentes condições de maré e vazão. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes. 110p.
- Goñi, M.A., Ruttenger, K.C. & Eglinton, T.I. 1998. A reassessment of the sources and importance of land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(18), 3055–3075.
- Goñi, M.A., Teixeira, M.J. & Perkey, D.W. 2003. Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57(5-6), 1023–1048.
- Guo, L., Coleman, C.H. & Santschi, P.H., 1994. The distribution of colloidal and dissolved organic carbon in the Gulf of Mexico. *Marine Chemistry*. 45, 105–119.

- Guo, L. & Santschi, P.H. 1997. Isotopic and elemental characterization of colloidal organic matter from the Chesapeake Bay and Galveston Bay. *Marine Chemistry*, 59, 1-15.
- Guo, L., White, D.M., Xu, C. & Santschi, P.H. 2009. Chemical and isotopic composition of high-molecular-weight dissolved organic matter from the Mississippi River plume. *Marine Chemistry*, 114, 63-71.
- Hansell, D.A., Carlson, C.A. (eds.), 2002. Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. *Academic Press*, New York, NY, 774.
- Hedges, J., Clark, W., Quay, P., Richey, J., Devol, A. & Santos, U. 1986. Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnology and Oceanography*, 31(4), 717-738.
- Hedges, J.I. 1992. Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Marine Chemistry*, 39(1-3), 67-93.
- Hedges, J., Cowie, G., Richey, J., Quay, P., Benner, R., Strom, M. & Forsberg, B. 1994. Origins and processing of organic matter in the Amazon River as indicated by carbohydrates and amino acids. *Limnology and Oceanography*, 39(4), 743-761.
- Hedges, J., Keil, R. & Benner, R. 1997. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Organic Geochemistry*, 27(5/6), 195-212.
- Hedges, J., 2002. Why dissolved organics matter. Em: Hansell, D.A., Carlson, C.A. (eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. *Academic Press*, New York, NY, 1-33.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). 2010. Uma análise dos resultados do universo do censo demográfico 2010, 149.
- IPCC 2007 Summary for policymakers. Climate Change 2007: impacts, adaptation and vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change(ed. by M.L. Parry, O.F. Canziani, J.P. Palutikof, P.J. Van der Linden & C.E. Hanson), *Cambridge University Press*, Cambridge, 7-22.
- Jennerjahn, T.C. & Ittekkot, V. 2002. Relevance of mangroves for the production and deposition of organic matter along tropical continental margins *Naturwissenschaften*, 89, 23-30.
- Jennerjahn, T.C., Soman, K., Ittekkot, V., Nordhaus, I., Sooraj, S., Priya, R.S. & Lahajnar, N. 2008. Effect of land use on the biogeochemistry of dissolved nutrients and suspended and sedimentary organic matter in the tropical Kallada River and Ashtamudi estuary, Kerala, India. *Biogeochemistry*, 90(1), 29-47.

- Kathiresan, K. & Bingham, B.L. 2001. Biology of mangroves and mangrove ecosystems. *Advances in Marine Biology*, 40 : 81 - 251.
- Kennedy, P., Kennedy, H. & Papadimitriou, S., 2005. The effect of acidification on the determination of organic carbon, total nitrogen and their stable isotopic composition in algae and marine sediment. *Rapid Communication in Mass Spectrometry* 19, 1063-1068.
- Kitheka, J.U. 1996. Water circulation and coastal trapping of brackish water in a tropical mangrove-dominated bay in Kenya. *Limnology and Oceanography*, 41(1), 169–176.
- Kitheka, J.U., Ongwenyi, G. S. & Mavuti, K. M. 2002. Dynamics of suspended sediment exchange and transport in a degraded mangrove creek in Kenya. *Ambio*, 31 (7-8), 580–587.
- Kjerfve, B., Harold, L., Chrzanowski, T.H. & Proehl, J.A. 1981. Estimation of material fluxes in an estuarine: A critical analysis of spatial measurement density and errors' cross section. *Limnology and Oceanography*, 26(2), 325–335.
- Kjerfve, B. 1990. Manual for Investigation of Hydrological Processes in Mangrove Ecosystems. *UNESCO*, 79.
- Kjerfve, B. & Lacerda, L.D. 1993. Mangroves of Brazil. Em: L.D. Lacerda (Ed.). Conservation and Sustainable Utilization of Mangrove Forests in Latin America and Africa Regions. Mangrove Ecosystems technical reports, vol.2, ITTO TS-13 Vol. 1 Project PD114/90 (F), 245-272.
- Kjerfve, B., Lacerda, L.D., Rezende, C.E. & Ovalle, A.R.C. 1999. Hydrological and hydrogeochemical variations in mangrove ecosystems, 71-82. Em: A. Yáñez–Arancibia y A. L. Lara–Domínguez (eds.). Ecosistemas de Manglar en América Tropical. Instituto de Ecología A.C. México, UICN/ORMA, Costa Rica, NOAA/NMFS *Silver Spring* MD USA. 380 p.
- Kristensen, E., Bouillon, S., Dittmar, T. & Marchand, C. 2008. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: A review. *Aquatic Botany*, 89, 201–219.
- Krüger, G.C.T. 2003. Dinâmica e fluxo de nutrientes, MPS e clorofila a nos períodos de baixa e alta descarga fluvial ao longo do ciclo de maré no estuário do rio Paraíba do Sul, RJ. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes. 116p.
- Kumar, S., Ramesh, R., Bhosle, N.B., Sardesai, S. & Sheshshayee, M. S. 2004. Natural isotopic composition of nitrogen in suspended particulate matter in the Bay of Bengal. *Biogeosciences*, 1(1), 63–70.

- Kuramoto, T., & Minagawa, M. 2001. Stable carbon and nitrogen isotopic characterization of organic matter in a mangrove ecosystem on the southwestern coast of Thailand. *Journal of oceanography*, 57, 421–431.
- Lacerda, L.D., Rezende, C.E., Aragon, G.T., Ovalle, A.R.C. 1991. Iron and chromium transport and accumulation in a mangrove ecosystem. *Water, Air and Soil Pollution*, (57-58), 513-520.
- Lacerda, L.D., Carvalho, C.E.V., Tanizaki, K.F., Ovalle, A.R.C. & Rezende, C.E. 1993. The biogeochemistry and trace metals distribution of mangroves rizospheres. *Biotropica*, 25: 252-257.
- Lara, R. J. & Thomas, D. N. 1994. Isolation of Marine Dissolved Organic Matter: Evaluation. *Analytical Chemistry*, 66 (14), 2417–2419.
- Lee, S.Y., 1995. Mangrove outwelling: a review. *Hydrobiologia*, 295, 203-212.
- Lima, E.P.C. 2013. Variação da composição de fenóis derivados da oxidação alcalina (CuO) da lignina ao longo da degradação foliar, em espécies de manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Monografia de conclusão de curso. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 56.
- Liska, I. 2000. Fifty years of solid-phase extraction in water analysis –historical development and overview. *Journal of Chromatography A*, 885, 3–16.
- Lobbes, J.M., Fitznar, H.P. & Kattner, G. 2000. Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(17), 2973–2983.
- Ludwig, W., Probst, J.L. & Kempe, S. 1996. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Global Biogeochemical Cycles*, 10(1), 23 – 41.
- Lugo, A.E. & Snedaker, S.C. 1974. The ecology of mangroves. *Annual Review of Ecology and Systematic*, 5: 39-64.
- Marchand, C., Albèric, P., Lallier-Vergès, E. & Baltzer, F. 2006. Distribution and characteristics of dissolved organic matter in mangrove sediments porewaters along the coastline of French Guiana. *Biogeochemistry*, 81, 59–75.
- Mazda, Y., Kanazawa, N. & Wolanski, E. 1995. Tidal asymmetry in mangrove creeks. *Hydrobiologia*, 295, 51–58.
- Martinelli, L.A, Ometto, J.P.H.B., Ferraz, E.S., Victoria, R.L, Camargo, P.B & Moreira, M.Z. 2009. Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis. São Paulo. *Oficina de Textos*. 144p.

- Matos, T.B., Bernini, E., & Rezende, C. E. 2012. Decomposition of mangrove leaves in the estuary of Paraíba do Sul River Rio de Janeiro, Brazil. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 40(2), 398–407.
- Mazda, Y., Wolanski, E. & Ridd, P.V. 2003. The Role of Physical Processes in Mangrove Environments. Em: Manual for the Preservation and Utilization of Mangrove Ecosystems. *Terrapub*, Tokyo, 598.
- McCallister, S. & Bauer, J. 2004. Assessing sources and ages of organic matter supporting river and estuarine bacterial production: A multiple-isotope ($\delta^{14}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{15}\text{N}$) approach. *Limnology and Oceanography*, 49(5), 1687–1702.
- McCallister, S.L., Bauer, J.E., Ducklow, H.W. & Canuel, E. 2006. Sources of estuarine dissolved and particulate organic matter: A multi-tracer approach. *Organic Geochemistry*, 37(4), 454–468.
- McCarthy, M., Hedges, J., & Benner, R. 1996. Major biochemical composition of dissolved high molecular weight organic matter in seawater. *Marine Chemistry*, 55(3-4), 281–297.
- Menezes, L.F.T., Peixoto, A.L. & Maciel, N.C. 2000. A riqueza ameaçada dos manguezais. *Ciência Hoje*, 27 r(158): 63-67.
- Meyers, P. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114, 289-302.
- Milliman J.D. & Meade R.H. 1983. Worldwide delivery of river sediment to the oceans. *The Journal of Geology*, 93(1), 1-21.
- Milliman, J.D. & Syvitski, J.P.M. 1992. Geomorphic/Tectonic Control of Sediment Discharge to the Ocean: The Importance of Small Mountainous Rivers. *The Journal of Geology*, 100, 525-544.
- Nicolite, M. 2007. Caracterização do nível de água do baixo estuário do rio Paraíba do Sul, RJ. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 67.
- Odum E.P. & Heald, E.J. 1975. The detritus bases food web of an estuarine mangrove community. Em: L.E Cronin (Ed.). Estuarine research. *Academic Press*, New York, 265–286.
- Opsahl, S. & Benner, R. 1997. Distribution and cycling of terrigenous dissolved organic matter in the ocean. *Nature*, 386, 480–482.
- Ovalle, A. R. C., Rezende, C. E., Lacerda, L. D. & Silva, C. A. R. 1990. Factors Affecting the Hydrochemistry of a Mangrove Tidal Creek, Sepetiba Bay, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 31, 639–650.

- Ovalle, A.R.C., 1992. Hidroquímica de um Canal de Maré em um Manguezal de Itacurussá, Baía de Sepetiba, RJ. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo 159.
- Ovalle, A.R.C., Rezende, C.E., Carvalho, C.E.V, Jennerjahn, T C. & Ittekkot, V. 1999. Biogeochemical characteristics of coastal waters adjacent to small river-mangrove systems, East Brazil. *GeoMarine Letters*, 19(3), 179–185.
- Ovalle, A.R.C., Silva, C.F., Rezende, C.E., Gatts, C.E.N., Suzuki, M.S. & Figueiredo, R.O. 2013. Long-term trends in hydrochemistry in the Paraíba do Sul River, southeastern Brazil. *Journal of Hydrology*, 481, 191–203.
- Passareli, L. S. 2011. Composição química e aporte de nutrientes das folhas de serapilheira em um manguezal do Norte do Estado do Rio de Janeiro. Monografia de conclusão de curso. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 43.
- Parida, A.K. & Jha, B. 2010. Salt tolerance mechanisms in mangroves: a review. *Trees*, 24(2), 199–217.
- Parnell, A., Inger, R., Bearhop, S. & Jackson, A.L. 2008 *siar: Stable Isotope Analysis in R*. Disponível em: <http://cran.r-project.org/web/packages/siar>
- Prasad, M.B.K. & Ramanathan, A.L. 2009. Organic matter characterization in a tropical estuarine-mangrove ecosystem of India: Preliminary assessment by using stable isotopes and lignin phenols. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84(4), 617–624.
- Prasad, M.B.K., Dittmar, T. & Ramanathan, A.L. 2010. Organic Matter and Mangrove Productivity p. 175-193. Em: Ramanathan, A.; Bhattacharya, P.; Dittmar, T.; Prasad, B.; Neupane, B.A. (eds.). Management and Sustainable Development of Coastal Zone Environments, *Springer Netherlands*, 230.
- Primavera, J.H. 2005. Mangroves, fishponds, and the quest for sustainability. *Science*, 310, 57–59.
- Pugh, D., 2004. Changing sea levels: Effects of Tides, Weather and Climate. *Cambridge: Univ. Press*. 265
- RADAMBRASIL, 1983. Projeto RADAMBRASIL: Levantamento de Recursos Naturais, vol. 32, Série II; Ministério de Minas e Energia.
- Ralison, O. H., Borges, A. V., Dehairs, F., Middelburg, J. J. & Bouillon, S. 2008. Carbon biogeochemistry of the Betsiboka estuary (north-western Madagascar). *Organic Geochemistry*, 39(12), 1649–1658.
- 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.
- Rezende, C.L., Lacerda, L.D., Ovale, A.R.C. & Silva, C.A.R. 2007. Dial organic carbon fluctuations in a mangrove tidal creek in Sepetiba bay, Southeast Brazil. *Brazilian Journal of Biology*, 67, 673–680.
- Rezende, C.E., Pfeiffer, W.C., Martinelli, L.A., Tsamakis, E., Hedges, J.I. & Keil, R.G. 2010. Lignin phenols used to infer organic matter sources to Sepetiba Bay – RJ, Brasil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 87(3), 479–486.
- Ribas, L.M. 2007. Concentração e aporte de elementos de serapilheira do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul, estado do Rio de Janeiro, Brasil. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 67.
- Ribas, L.M. 2012. Caracterização de fontes de matéria orgânica do estuário do rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. Tese de doutorado em Ecologia e Recursos Naturais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 114.
- Richey, J.E.; Hedges, J.I.; Devol, A.H.; Quay, P.D.; .Victoria, R., Martinelli, L.A. & Forsberg, B.R. 1990. Biogeochemistry of carbon in the Amazon River. *Limnology and Oceanography*, 35: 352-371.
- Ridd, P.V. 1996. Flow Through Animal Burrows in Mangrove Creeks. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 43, 617–625.
- Ridd, P. V. & Stieglitz, T. 2002. Dry Season Salinity Changes in Arid Estuaries Fringed by Mangroves and Saltflats. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54(6), 1039–1049.
- Santos, D.O. 2004. Biogeoquímica da matéria orgânica e suas relações com as matrizes sedimentares em um ecossistema de manguezal no delta do rio Paraíba do Sul, RJ. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes. 153.
- Schlünz, B. & Schneider, R. R. 2000. Transport of terrestrial organic carbon to the oceans by rivers: re-estimating flux- and burial rates. *International Journal of Earth Sciences*, 88(4), 599–606.
- Silva, C.A.R, Lacerda, L.D., Silva, L.F.F., & Rezende, C.E. 1991. Forest structure and biomass distribution in a red mangrove stand in Sepetiba Bay , Rio de Janeiro. *Revta brasil. Bot.* 14, 21-25.
- Silva, E. G. 2008. Dinâmica de plântulas e indivíduos jovens no manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Monografia de conclusão de curso. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 51.

- Simjouw, J.P., Minor, E.C., & Mopper, K. 2005. Isolation and characterization of estuarine dissolved organic matter: Comparison of ultrafiltration and C18 solid-phase extraction techniques. *Marine Chemistry*, 96(3-4), 219–235.
- Souza, T.A., Godoy, J.M., Godoy, M.L.D.P., Moreira, I., Carvalho, Z.L., Salomão, M.S.M.B., & Rezende, C.E. 2010. Use of multitracers for the study of water mixing in the Paraíba do Sul River estuary. *Journal of environmental radioactivity*, 101(7), 564–70.
- Spencer, R.G.M., Aiken, G.R., Dyda, R.Y., Butler, K.D., Bergamaschi, B.A., Hernes, P.J. 2010. Comparison of XAD with other dissolved lignin isolation techniques and a compilation of analytical improvements for the analysis of lignin in aquatic settings. *Organic Geochemistry*, 41, 445–453.
- Stieglitz, T., Ridd, P.V. & Hollins, S. 2000. A small sensor for detecting animal burrows and monitoring burrow water conductivity. *Wetlands Ecology and Management*, 8, 1–7.
- Stieglitz, T.C., Clark, J.F. & Hancock, G.J. 2013. The mangrove pump: The tidal flushing of animal burrows in a tropical mangrove forest determined from radionuclide budgets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 102, 12–22.
- Schwendenmann, L., Riecke, R. & Lara, R.J. 2006. Solute dynamics in a North Brazilian mangrove: the influence of sediment permeability and freshwater input. *Wetlands Ecology and Management*, 14(5), 463–475.
- Thom, B.G. 1984. Coastal landforms and geomorphic process. Em: S.C. Snedaker & J.G. Snedaker (eds.). The mangrove ecosystem: research methods. *UNESCO*, Paris, 3-17.
- Tomlinson, P.B. 1986. The botany of mangroves. New York: *Cambridge University Press*, 170.
- Tremblay, L. & Benner, R. 2006. Microbial contributions to N-immobilization and organic matter preservation in decaying plant detritus. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 133–146.
- Tue, N.T., Quy, T.D., Hamaoka, H., Nhuan, M.T. & Omori, K. 2012. Sources and Exchange of Particulate Organic Matter in an Estuarine Mangrove Ecosystem of Xuan Thuy National Park, Vietnam. *Estuaries and Coasts*, 35(4), 1060–1068.
- Twilley, R.R. 1985. The exchange of organic carbon in basin mangrove forest in a southwestern Florida estuary. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 20, 543–557.
- Twilley, R.R., Chen, R.H., & Hargis, T. 1992. Carbon sinks in mangroves and their implications to carbon budget of tropical coastal ecosystems. *Water, Air, and Soil Pollution*, 64, 265–288.

- Twilley, R.R., Pozo, M., Rivera-monroy, V.H., Zambrano, R. & Bodero, A. 1997. Litter dynamics in riverine mangrove forests in the Guayas River estuary, Ecuador. *Oecologia*, 111, 109–122.
- Walters, B.B, Rönnbäck, P., Kovacs, J.M., Crona, B., Hussain, S.A., Badola, R., Primavera, J.H., Barbier, E., Dhadouh-Guebas, F. 2008. Ethnobiology, socio-economics and management of mangrove forests: A review. *Aquatic Botany*, 89, 220–236.
- Wafar, S., Untawale, A.G., & Wafar, M. 1997. Litter Fall and Energy Flux in a Mangrove Ecosystem. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 44, 111–124.
- Wattayakorn, G., Wolanski, E. & Kjerfve, B. 1990 Mixing, trapping and outwelling in the Klong Ngao mangrove swamp Thailand. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 31, 667–688.
- Wolanski, E., Mazda, Y. & Ridd, P. 1992. Mangrove hydrodynamics. Em: A.I. Robertson & D.M. Alongi (Eds.), “Coastal and Estuarine Studies : Tropical Mangrove Ecosystems”. *American Geophysical Union*, Washington, DC., USA, 43 - 62.
- Woodroffe, C. D. 1985. Studies of a mangrove basin, Tuff Crater, New Zealand: II. Comparison of volumetric and velocity-area methods of estimating tidal flux. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 20, 431–445.
- Woodroffe, C.D., Bardsley, K.N., Ward, P.J. & Hanley, J.R. 1988. Production of Mangrove Litter in a Macrotidal Embayment, Darwin Harbour, N.T., Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 26, 581–598.
- Woodroffe, C.D. 1992. Mangrove sediments and geomorphology. Em: Robertson, A.I. & Alongi, D.M. (eds.) *American Geophysical Union*, Washington, De, USA, 7–41.
- Wu, Y., Bao, H.Y., Unger, D., Herbeck, L. S., Zhu, Z.Y., Zhang, J. & Jennerjahn, T. C., 2013. Biogeochemical behavior of organic carbon in a small tropical river and estuary, Hainan, China. *Continental Shelf Research*, 57, 32–43.
- Valiela, I., Bowen, J.L., & York, J.K. 2001. Mangrove Forests: One of the World's Threatened Major Tropical Environments. *BioScience*, 51(10), 807-815.
- Yen, T.J. 2003. Transport and sedimentation of organic matter in the estuary of Paraíba do Sul River, Brazil. Dissertação de Mestrado. University of Bremen, Faculty for Biology & Chemistry. Bremen, 37.
- Zar, J. H. 1996. Biostatistical Analysis. *Prentice Hall*, New Jersey. 662 p.
- Zehr, J. & Ward, B. 2002. Nitrogen cycling in the ocean: new perspectives on processes and paradigms. *Applied and Environmental Microbiology*, 68(3), 1015–1024.

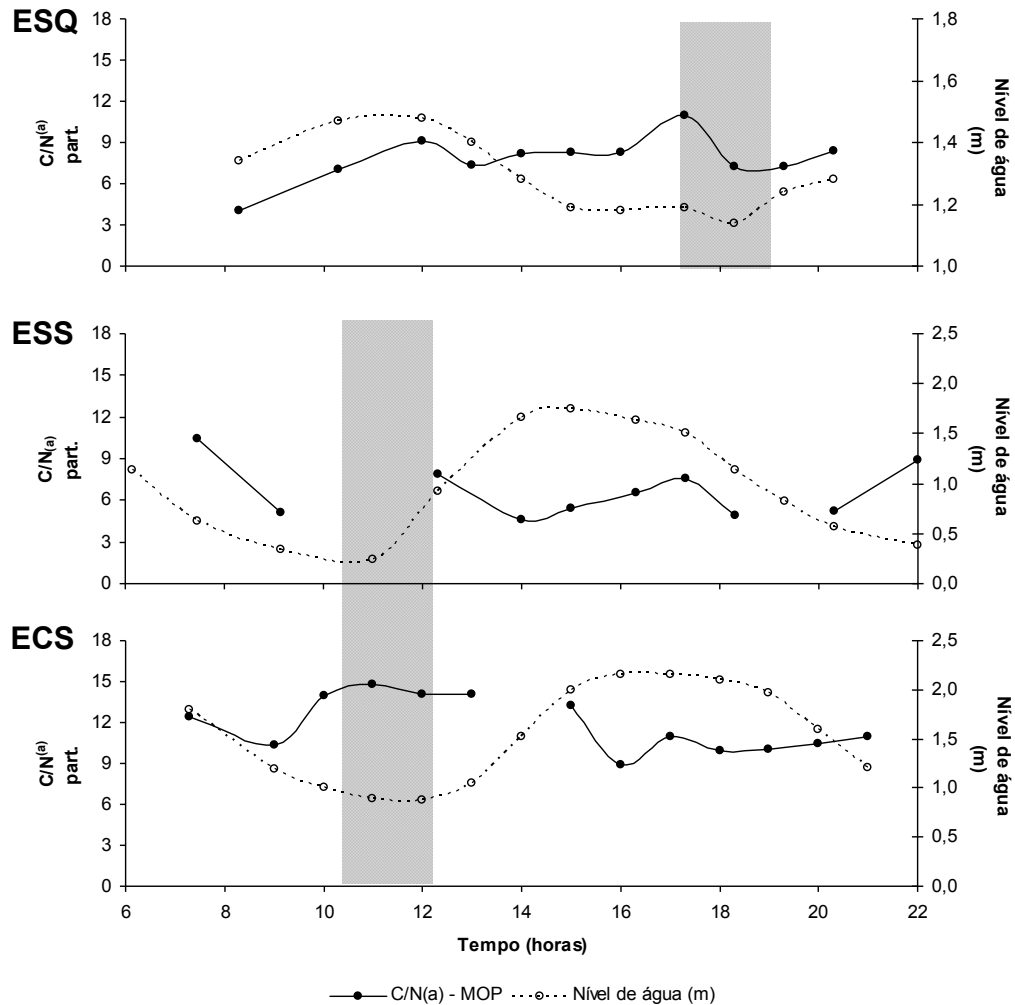
10. APÊNDICE

Apêndice 1. Média e desvio padrão dos parâmetros físico-químicos e hidroquímicos no canal de maré do manguezal do estuário do RPS na ESQ, ESS e ECS. Letras a, b e c indicam diferenças entre as amostragens.

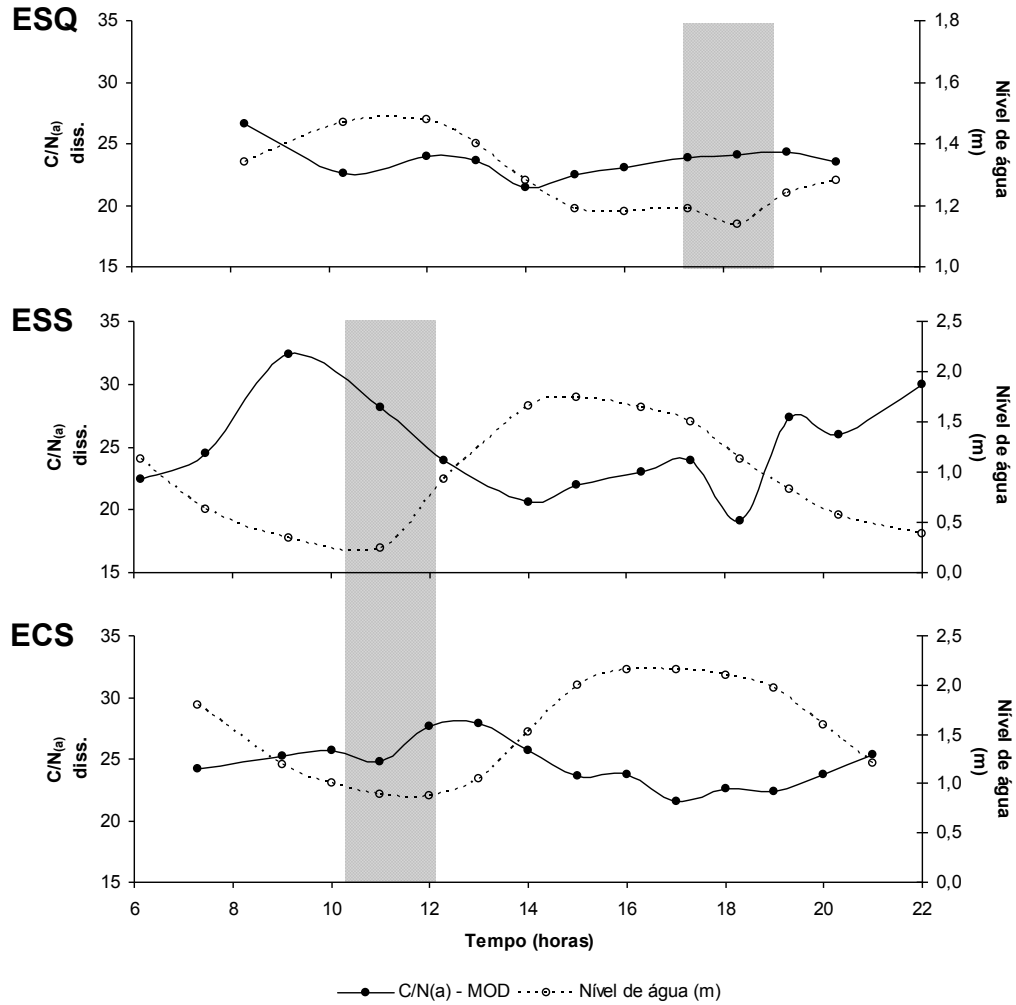
Amostragem	Temp. (°C)	C.E. ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH	Alcal. (meq/L)	O.D. (mg/L)	NTD (μM)	NTP (μM)	COD (μM)	COP (μM)	MPS (mg/L)
ESQ	23,3±0,82 a	1656±192 a	7,33±0,24 a	0,62±0,05 a	7,33±0,75 a	50,5±3,71 a	11,7±2,74 ab	290±14,9 a	92,1±30,0 ab	23,2±2,95 a
ESS	23,8±1,53 a	12176±4029 b	7,03±0,20 b	1,19±0,37 b	6,46±1,71 ab	28,2±3,13 b	8,58±4,51 a	255±45,8 a	56,7±34,1 a	22,4±8,21 a
ECS	27,4±1,46 b	250±197 a	6,89±0,23 b	0,63±0,20 a	5,22±1,43 b	32,8±3,84 c	18,8±12,3 b	413±183 b	213±126 b	45,8±26,5 b

Apêndice 2. Média e desvio padrão da composição elementar e isotópica da MOP e MOD no canal de maré do manguezal do estuário do RPS na ESQ, ESS e ECS. Letras a, b e c indicam diferenças entre as amostragens.

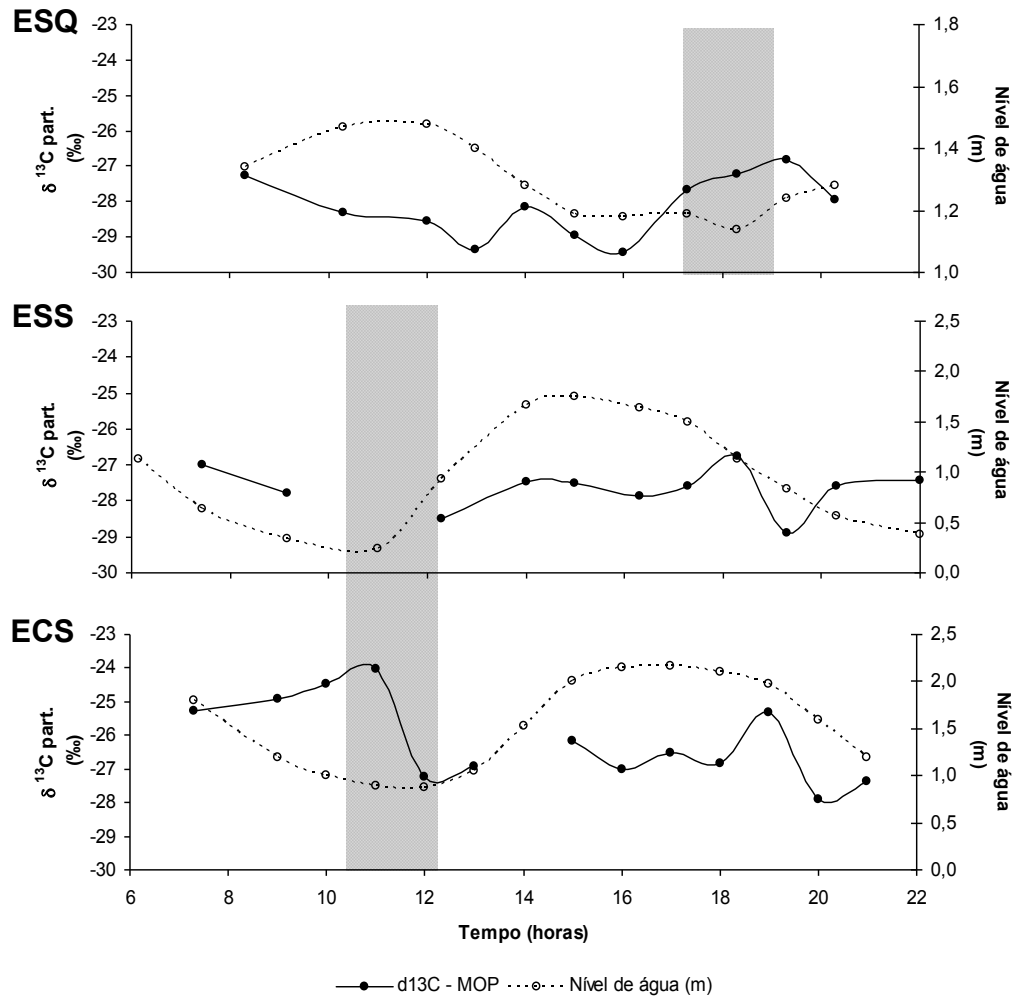
Amostragem	Fração particulada			Fração dissolvida		
	Corg (%)	N-total (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Corg (%)	N-total (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
ESQ	55,1±2,05 a	2,73±0,19 a	-26,0±0,69 a	4,69±1,16 a	0,71±0,13 a	-28,2±0,87 a
ESS	52,4±1,60 b	2,51±0,38 ab	-27,8±0,54 a	3,06±1,24 b	0,56±0,22 b	-27,7±0,61 b
ECS	52,4±1,89 a	2,51±0,26 b	-25,2±0,66 b	5,41±1,33 b	0,53±0,09 b	-26,2±1,22 c



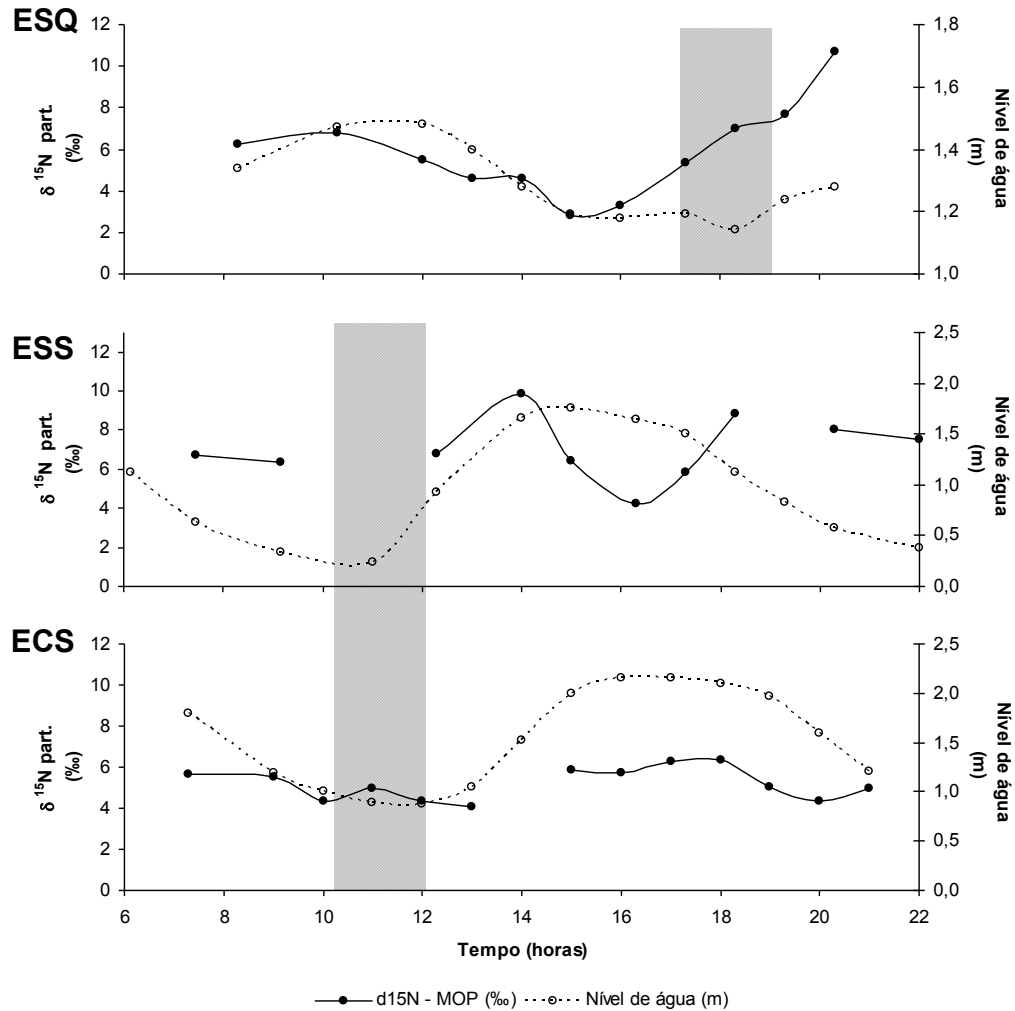
Apêndice 3. Composição elementar (razão C/N_(a)) da fração particulada e nível de água na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado na barra cinza.



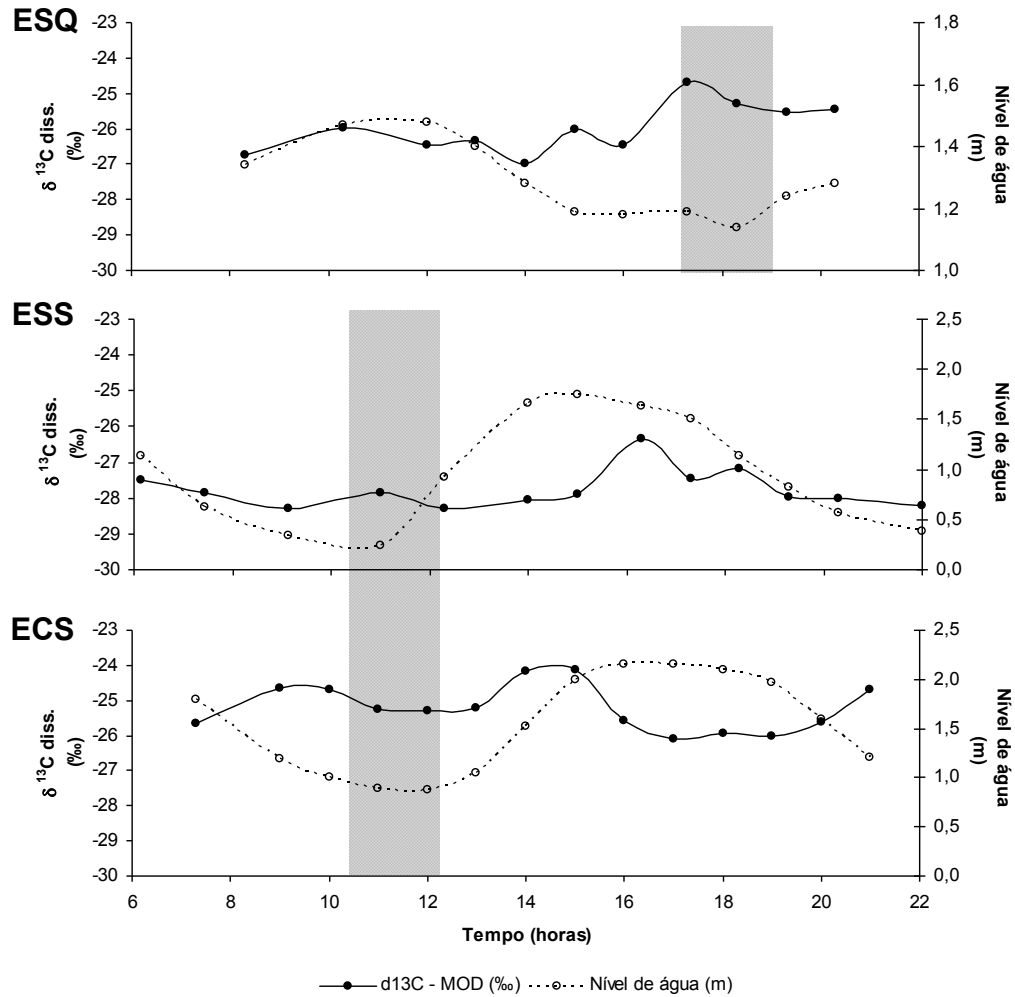
Apêndice 4. Composição elementar (razão C/N_(a)) da fração dissolvida e nível de água na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado na barra cinza.



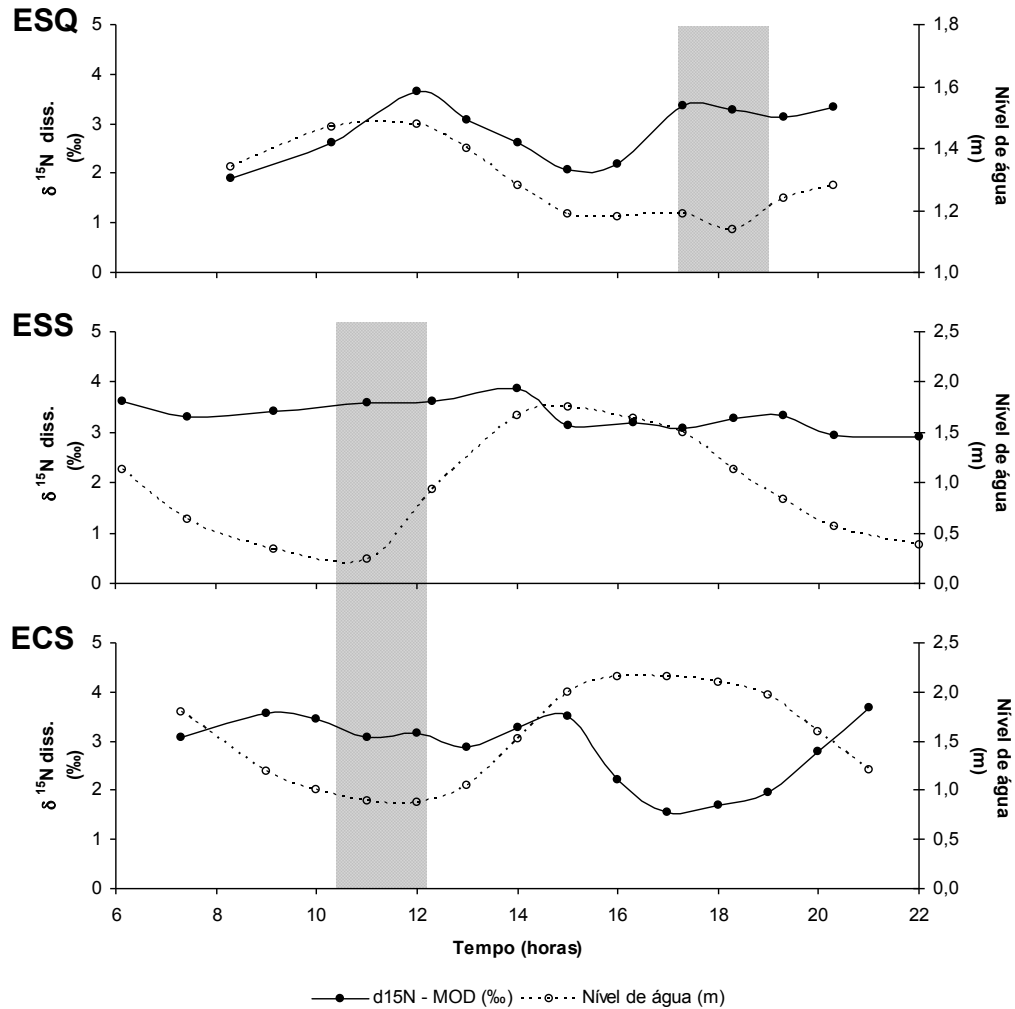
Apêndice 5. Composição isotópica do carbono da fração particulada e nível de água na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado na barra cinza.



Apêndice 6. Composição isotópica do nitrogênio da fração particulada e nível de água na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado na barra cinza.



Apêndice 7. Composição isotópica do carbono da fração dissolvida e nível de água na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado na barra cinza.



Apêndice 8. Composição isotópica do nitrogênio da fração dissolvida e nível de água na ESQ, ESS e ECS em um canal de maré do manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul. Baixa-mar destacado na barra cinza.