

# CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS ESTUARINOS DO SUL DA PENÍNSULA IBÉRICA COMO FERRAMENTA PARA O DIAGNÓSTICO AMBIENTAL

Frederico S. da Silva<sup>1</sup>, Lazaro L. M. Laut<sup>2,6</sup>, Sinda Beatriz V. Carvalhal-Gomes<sup>1</sup>, Luiz Francisco Fontana<sup>1</sup>, Virginia A. Martins<sup>3</sup>, Ana Izabel Gomes<sup>4</sup>, Iara M. M. M. Clemente<sup>2,5</sup>, Vanessa M. Laut<sup>1</sup>, Rosa C. C. L. Souza<sup>6</sup>, Mírian A. C. Crapez<sup>6</sup>, Maria Antonieta Conceição Rodrigues<sup>5</sup> e João Graciano Mendonça Filho<sup>1</sup>

## RESUMO

Os depósitos sedimentares registram os processos que ocorrem na coluna d'água e constituem o destino final de acumulação da matéria orgânica autóctone e alóctone. O objetivo central desta investigação é identificar descritores do estado trófico dos sedimentos, usando ferramentas bioquímicas na análise da quantidade e qualidade da matéria orgânica sedimentar. As amostras de sedimentos foram coletadas em cinco estações no rio Arade e dez no rio Guadiana, sul da Península Ibérica - Portugal. Estas amostras foram armazenadas em sacos de polietileno, mantidas em gelo e levadas ao laboratório onde após secas em estufa a cinquenta graus, seguiram para análises de carbono orgânico total (COT), enxofre (S), proteínas (PTN), carboidratos (CHO), lipídios (LIP). O COT variou de 0,09 a 1,88% e a razão C:S variou de 3,88 a 44,96 indicando que todas amostras estavam sob condições aeróbicas e óxicas (C:S > 3). As proteínas variaram de 0,20 a 4,25 mg.g<sup>-1</sup>. Os carboidratos variaram entre 0,41 a 3,39 mg.g<sup>-1</sup>. Os lipídios, por sua vez, 1,11 e 16,29 mg.g<sup>-1</sup>. Nos rios Guadiana e

Arade, os lipídios representam 69% dos biopolímeros presentes nos sedimentos, seguidos de proteínas (17%) e carboidratos (14%). Utilizando as concentrações de proteínas e carboidratos como indicadores do estado de eutrofização em sistemas costeiros, os rios Guadiana e Arade se enquadram como mesotróficos (PTN <1,5 mg/g; CHO <5 mg/g).

**Palavras-chave:** Carbono Orgânico Total, Biopolímeros, Sedimentos, Estuários de Mesomare.

## ABSTRACT

The sediments record the processes occurring in the water column and are the final destination of accumulation of autochthonous and allochthonous organic matter. The central objective of this research is to identify descriptors of trophic status of sediments, using biochemical tools in analyzing the quantity and quality of sedimentary organic matter. The sediment samples were collected at five stations on the Guadiana river and ten in Arade river, south of the Iberian Peninsula - Portugal.

1. Laboratório de Palinofácies & Fácies Orgânicas – LAFO, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Av. Athos da Silveira, 274 - prédio do CCMN, sala J1020, Campus Ilha do Fundão - Cidade Universitária. 21.949-900. Rio de Janeiro, RJ, Brasil (fsobrinho@gmail.com; sinda.carvalhal@gmail.com; lffontana@gmail.com; vanessalaut@hotmail.com; graciano@igeo.ufrj.br).

2. Laboratório de Micropaleontologia – LabMicro, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro – UNIRIO, Av. Pasteur, 458 Prédio IBIO/CCET sala 500 Urca, Rio de Janeiro - RJ - Brasil CEP 22.240-490(lazarolaut@hotmail.com).

3. Unidade de Investigação GeoBioTec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago. 3810-193 Aveiro, Portugal (virginia.martins@ua.pt).

4. Centro de Investigação Marinha e Ambiental - CIMA, Universidade do Algarve – UALG. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Edifício 7, Campus Universitário de Gambelas, 8005-139, Faro, Portugal (aisgomes@ualg.pt).

5. PPG da Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ. Rua São Francisco Xavier, 524 sal 4037F, Maracanã, 20550-013 Rio de Janeiro, Brasil (iarammmc@hotmail.com; tutucauerj@gmail.com).

6. Departamento de Biologia Marinha, Universidade Federal Fluminense– UFF, Cx postal: 100.644, Niterói, RJ – Brasil – 24001-970 (rcclsouza@yahoo.com.br; miriancrapez@id.uff.br).

These samples were stored in polyethylene bags, kept on ice and taken to the laboratory where after dried at fifty degrees, followed for analysis of total organic carbon (TOC), sulfur (S), proteins (NSP), carbohydrate (CHO), lipids (LIP). The TOC varied from 0.09 to 1.88% and the ratio C: S ranged from 3.88 to 44.96 indicating that all samples had been under aerobic conditions and oxic (C: N > 3). The proteins ranged from 0.20 to 4.25 mg.g<sup>-1</sup>. The carbohydrates ranged from 0.41 to 3.39 mg.g<sup>-1</sup>. The lipids, in turn, 16.29 and 1.11 mg.g<sup>-1</sup>. Guadiana and Arade rivers, lipids represent 69% of biopolymers sediment, followed protein (17%) and carbohydrates (14%). Was established using the concentrations of protein and carbohydrates as an indicator of the state of eutrophication in coastal systems: the rivers Guadiana and Arade fall as mesotrophic (PTN <1.5 mg / g, CHO <5 mg / g).

**Key words:** Total organic carbon, biopolymers, sediment, mesotidal estuary

## INTRODUÇÃO

A descarga excessiva de nutrientes oriundos dos esgotos domésticos e industriais, do *run-off* urbano e da agricultura levam ao enriquecimento orgânico e inorgânico das águas costeiras. Esses *inputs* resultam na eutrofização, atualmente o maior fator de estresse dos ambientes marinhos (MEYER-REIL & KOSTER, 2000).

Nos ecossistemas aquáticos, os sedimentos de fundo tem a importante função de ser uma armadilha natural para diversas substâncias (incluindo contaminantes), regulando os processos que ocorrem no fundo oceânico, podendo estocar grande quantidade de matéria orgânica e afetar o oxigênio das águas de fundo. São também fontes de nutrientes para a coluna d'água ligando os grupos bênticos aos pelágicos, influenciando a produtividade primária (JØRGENSEN, 1996). Por ser o destino final da matéria orgânica que é produzida ou introduzida ao sistema, autóctone e alóctone, os sedimentos representam o registro de todos os processos que ocorrem na coluna d'água (FABIANO & DANOVARO, 1994).

A matéria orgânica sedimentar em áreas costeiras é normalmente derivada da produtividade primária e secundária do ecossistema, da entrada de material terrestre e da produtividade bacteriana nos sedimentos.

A importância relativa dessas fontes é determinada por fatores locais como clima, suprimento de nutrientes, condições hidrodinâmicas e ciclos biogeoquímicos das águas. A mudança desses fatores, incluindo os fatores antrópicos, pode refletir na alteração composicional da matéria orgânica sedimentar (PINTURIER-GEISS *et al.*, 2002).

A composição bioquímica dos sedimentos não é apenas uma abordagem válida na determinação da origem da matéria orgânica, mas também uma ferramenta útil para se avaliar apropriadamente a qualidade desse material orgânico (BERNER, 1995; COLOMBO *et al.*, 1996; BORREGO *et al.*, 1998; PAEZ-OSUNA *et al.*, 1998; COTANO & VILLATE, 2006). Pode também ser utilizada como um importante indicador do estado trófico dos ambientes marinhos (FABIANO *et al.*, 1995; DANOVARO *et al.*, 1999; DELL'ANNO, 2002) e transitórios como deltas estuarinos (SILVA *et al.*, 2011a).

Embora essa ferramenta tenha sido aplicada para regiões oceânicas (FABIANO *et al.*, 1995; FABIANO & PUSCEDDU, 1998; PUSCEDDU *et al.*, 1999; DELL'ANNO *et al.*, 2002; PUSCEDDU *et al.*, 2004) poucos estudos foram realizados em regiões estuarinas. Desta forma, o objetivo central desta investigação é avaliar a quantidade e qualidade da matéria orgânica bem como identificar possíveis descritores do estado trófico dos sedimentos nos rios Arade e Guadiana, sul da Península Ibérica – Portugal, através de ferramentas bioquímicas aliadas a análises geoquímicas.

## ÁREA DE ESTUDO

Os rios Guadiana e Arade são os principais rios da região do Algarve, sul de Portugal. O rio Arade situa-se no Algarve ocidental e possui 75 km de comprimento. Ele se origina na Serra do Caldeirão e corre para Portimão, drenando uma bacia de 966 km<sup>2</sup> (FLETCHER, 2005). O estuário do Arade, cerca de 15 km de comprimento, atinge a cidade de Silves. Em seu curso superior, o Arade atravessa xistos e grauvacas do carbonífero e no curso inferior atravessa, principalmente, as séries sedimentares triássicas (FLETCHER, 2005), calcários jurássicos e biocalcarenitos miocénicos da Formação Lagos-Portimão, sobrepostos por areias vermelhas plio-pleistocénicas. Sedimentos holocénicos acumulam-se principalmente nos 8 km finais do estuário (Figura 1).

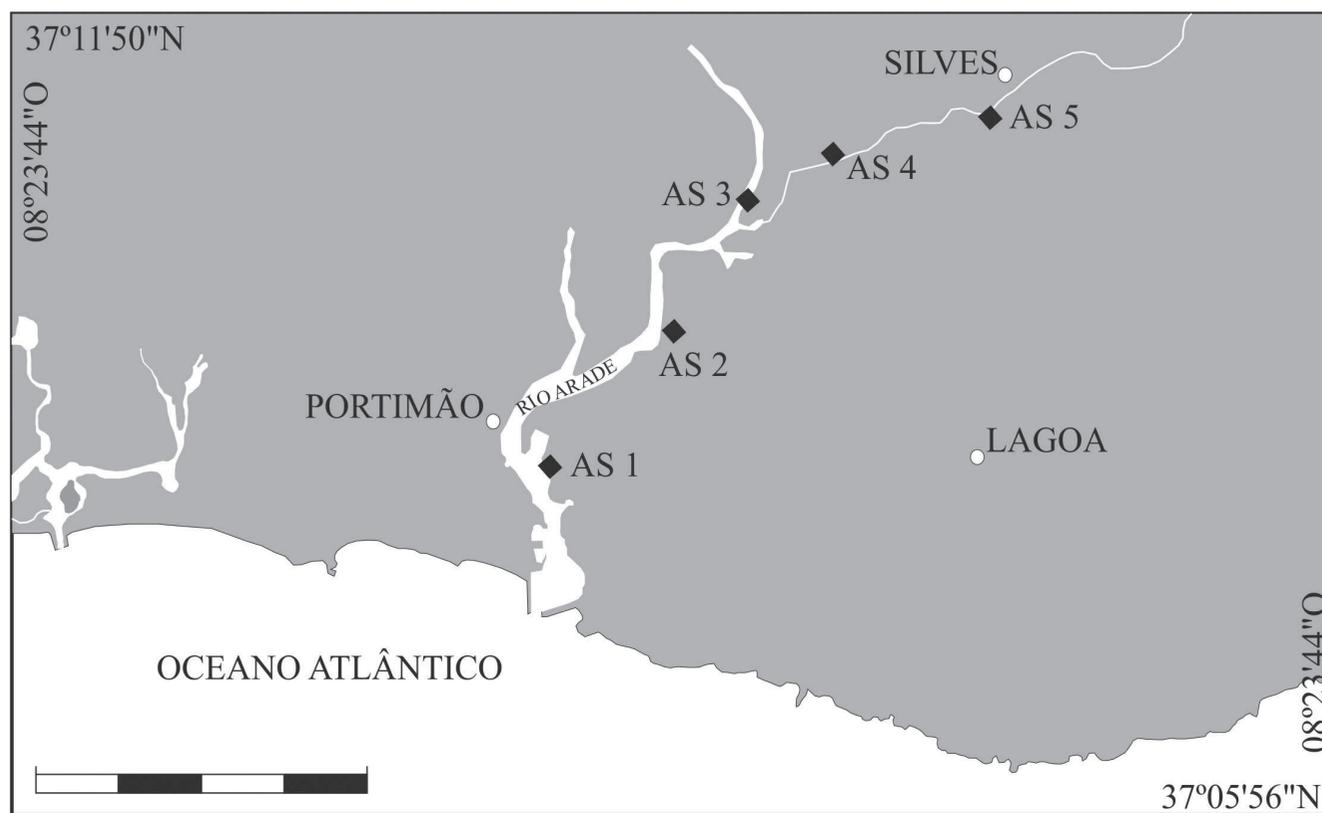


Figura 1: Mapa de localização dos pontos amostrais no Rio Arade, Portugal.

O rio Guadiana possui 810 km de comprimento de Campo de Monteil (Espanha) à montante e Vila Real de Santo António (Portugal) e Ayamonte (Espanha) a jusante, com uma área de influência de 67 000 km<sup>2</sup>. Sua foz é de cerca de 70 km de comprimento (DOMINGUES *et al.*, 2005). Os últimos 200 km do rio formam uma fronteira natural entre Portugal e Espanha. Nesta seção, o leito do rio corta uma camada de xistos e grauwacas do carbonífero, bem como calcários do cretáceo e jurássico nos últimos 5 km (BOSKI *et al.*, 2002). A maior parte dos sedimentos estuarinos / marinhos holocênicos está acumulada neste último trecho do rio (Figura 2).

Ambos os rios estão sob a influência de um clima Termomediterrânico, caracterizado por invernos moderadamente úmidos e verões quentes e secos. Desta forma, registram maior saída de água doce durante o inverno e descarga relativamente baixa durante o verão. O fluxo de água doce é regulado por várias barragens, mais de 40 no rio Guadiana (MORALES, 1997) e duas sobre o Arade. Ambos os estuários experimentam um regime de mesomare semi-diurno com uma amplitude média de 2 m.

## MATERIAL E MÉTODOS

Sedimentos superficiais foram amostrados em quinze estações ao longo dos Rios Arade e Guadiana, na Península Ibérica em setembro de 2010, usando amostrador do tipo Eckman. Do sedimento amostrado foram retiradas alíquotas: 100 ml para análises granulométricas, 2g para carbono orgânico total (COT) e enxofre total (S) e 5g para biopolímeros. Todas as análises foram feitas em triplicata utilizando-se os 2 cm de sedimento superficial.

Na análise granulométrica, as amostras foram lavadas inicialmente com água destilada para a eliminação de sais solúveis, e secas em estufa à temperatura de 50°C. Após esta fase, foram atacadas com peróxido de hidrogênio a 30%, em ambiente natural para eliminação da matéria orgânica. As frações arenosas (>0,062 mm) foram peneiradas, usando-se peneiras com intervalo de 0,5 phi. Para classificação foi utilizada a escala de Wentworth. As frações lamosas (<0,062 mm) foram analisadas utilizando-se o método de pipetagem (SUGUIO, 1973).



Figura 2: Mapa de localização dos pontos amostrais no Rio Guadiana, fronteira entre Portugal e Espanha.

As determinações do carbono orgânico total e enxofre total foram realizadas no aparelho SC 144 da LECO, através dos métodos ASTM D 4239 (*American Society for Testing and Materials - ASTM, 2008*) e NCEA-C-1282 (*United States Environmental Protection Agency - US EPA, 2002*).

Os lipídeos totais foram extraídos com clorofórmio – metanol segundo Bligh & Dyer (1959) e Marsh & Weinstein (1966). Os resultados foram comparados aos padrões equivalentes ao tripalmitato. As proteínas foram analisadas seguindo o método de Hartree (1972), modificado por Rice (1982) compensado com Fenol e expresso com o padrão equivalente ao da albumina bovina. Carboidratos foram analisados, segundo

Gerchacov & Hatcher (1972), e expressos como padrão equivalente a glicose, baseado no princípio do método de Dubois *et al.* (1956) adaptado para sedimentos. As análises bioquímicas foram todas adaptadas para sedimentos e determinadas segundo Pusceddu *et al.* (1999; 2004).

### RESULTADOS

No rio Arade a granulometria variou entre 0 – 2,5% de cascalho, 11 – 83% de areia, 13,9 – 80,4% de silte e 0 – 29,3% argila. Já no Guadiana houve variação de 0 – 3,6% de cascalho, 22,60 – 73,6% de areia, 16,2 – 63,6% de silte e 6,2 – 13,9% argila (Figura 3).

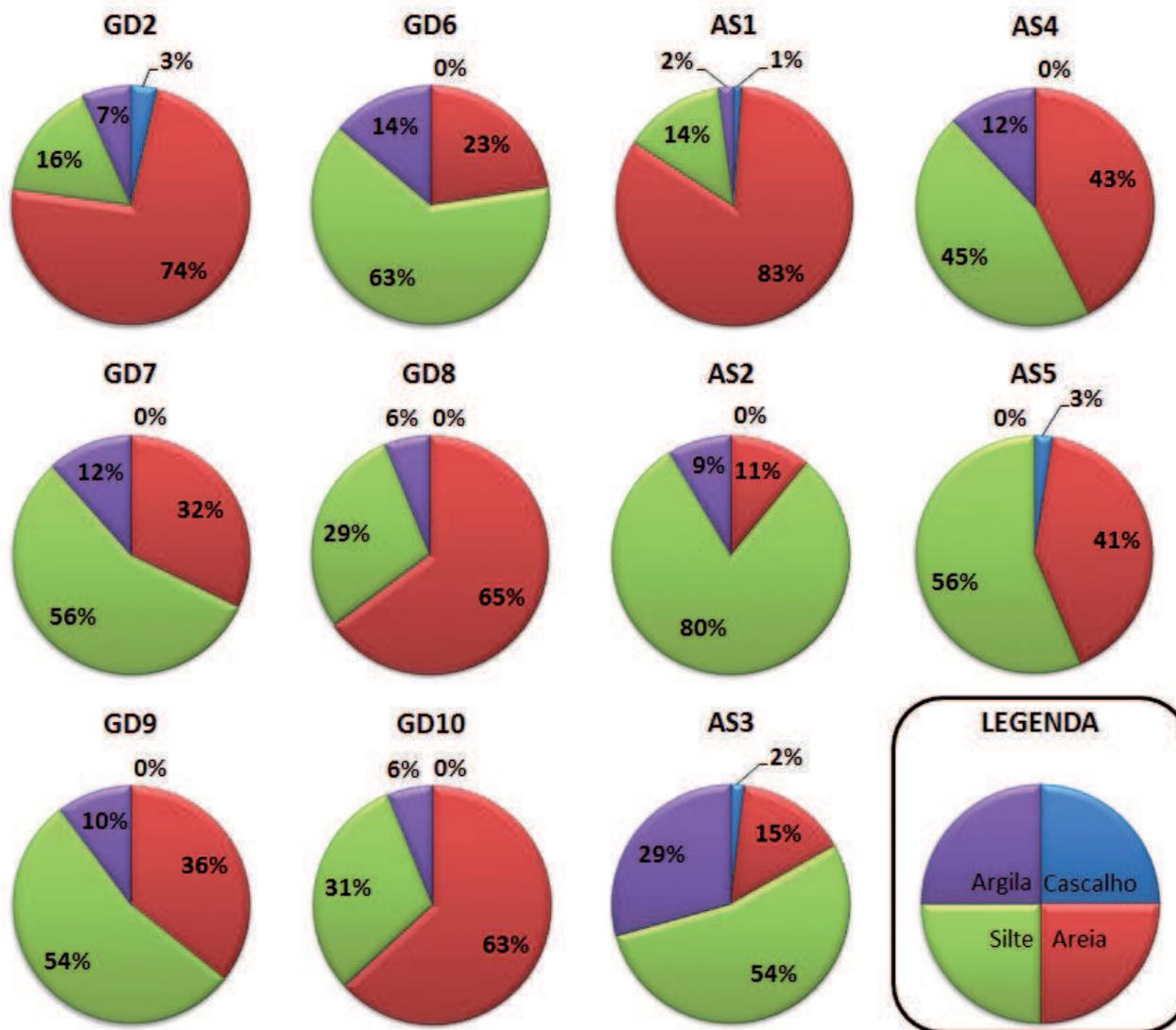


Figura 3: Diagrama das análises granulométricas dos rios Guadiana (GD) e Arade (AS).

O rio Arade apresentou valores de carbono orgânico total (COT) variando entre 0,32 – 1,60% com média de 1,25%, e o enxofre total (S) variando entre 0,08 – 0,29% com média de 0,17%. No rio Guadiana o COT variou entre 0,09 – 1,87% com

média de 1,34%, já o enxofre variou entre 0,01 – 0,11% com média de 0,08%. Nos dois rios a razão C:S variou entre 3,88 – 44,96 com média de 15,01. Sendo os valores mais baixos para essa razão encontrados no rio Arade (Figura 4).

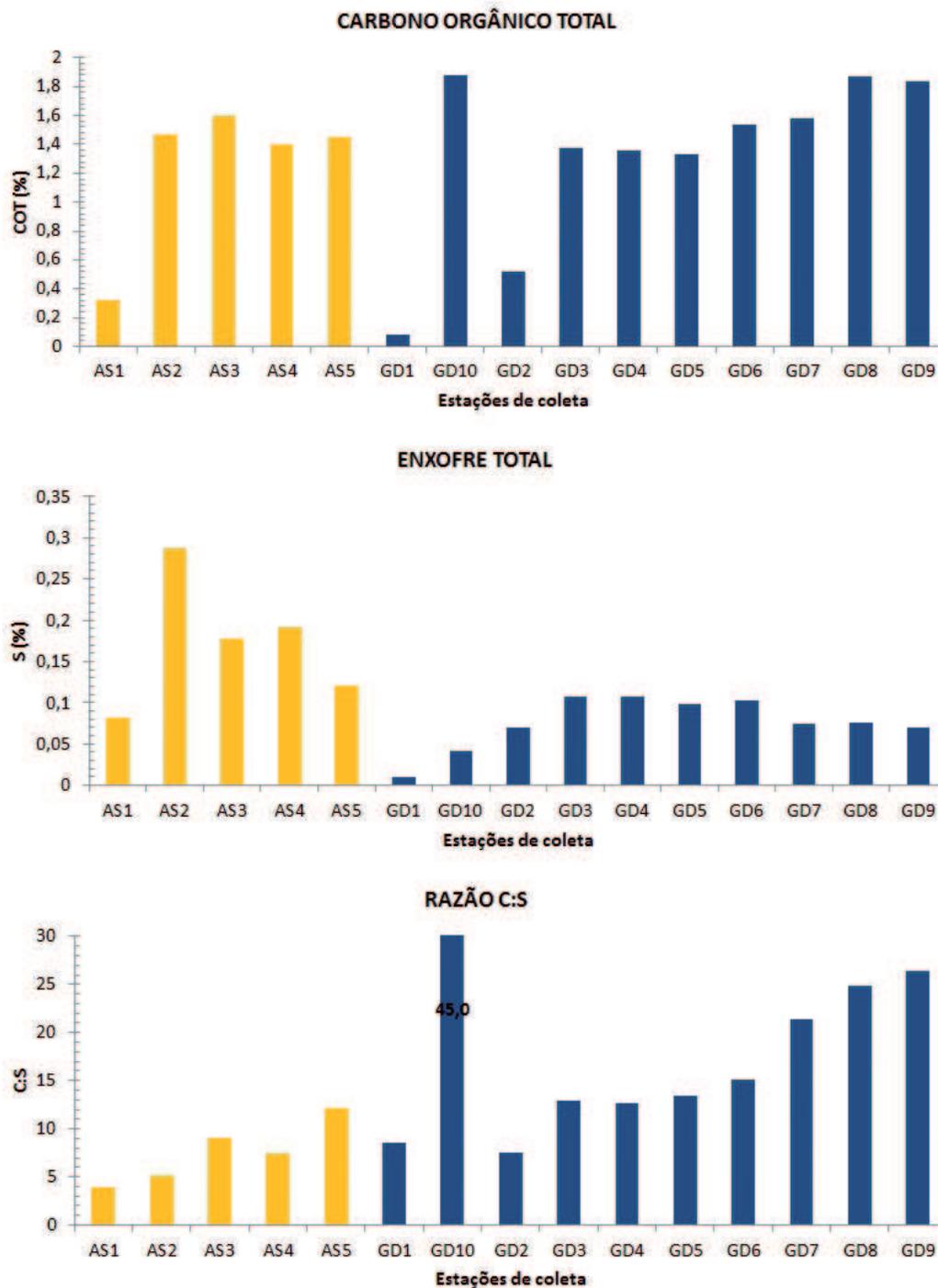


Figura 4: Distribuição da porcentagem de carbono orgânico total (COT), enxofre (S) e razão C:S nas amostras de sedimento dos Rios Arade (AS) e Guadiana (GD).

Os carboidratos variaram entre 0,96 – 3,22 mg.g<sup>-1</sup>, com média de 2,05 mg.g<sup>-1</sup> nos sedimentos do rio Arade. No Guadiana variaram entre 0,41 – 3,39 mg.g<sup>-1</sup> com média de 2,13 mg.g<sup>-1</sup> (Figura 5). A quantificação das proteínas no rio Arade, variou entre 0,84 – 2,9 mg.g<sup>-1</sup> com média de 2,28 mg.g<sup>-1</sup> e no Guadiana entre 0,20 – 4,25 mg.g<sup>-1</sup>, com média

de 2,78 mg.g<sup>-1</sup> (Figura 5). Finalmente os lipídeos (LIP) no rio Arade, variaram entre 3,88 -15,21 mg.g<sup>-1</sup> com média de 9,73 mg.g<sup>-1</sup> e no Guadiana entre 1,11 – 16,29 mg.g<sup>-1</sup> com média de 11,01 mg.g<sup>-1</sup> de sedimento (Figura 5). O carbono biopolimérico variou entre 1,10 – 15,11 mg C.g<sup>-1</sup> com média de 10,05 mg C.g<sup>-1</sup> (Figura. 6).

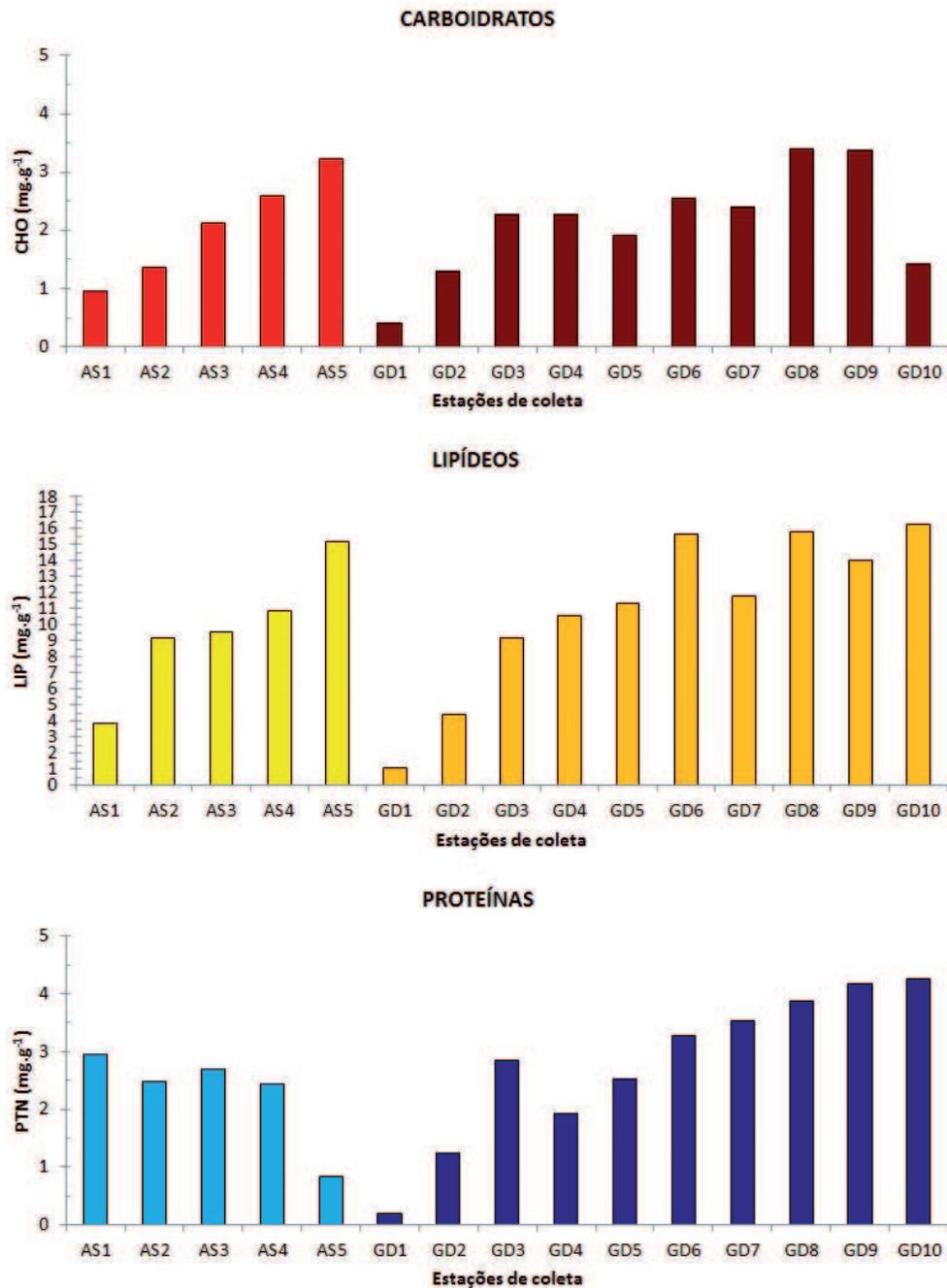


Figura 5: Distribuição das proteínas (PTN), lipídeos (LIP) e carboidratos (CHO) nas amostras de sedimento dos Rios Arade (AS) e Guadiana (GD).

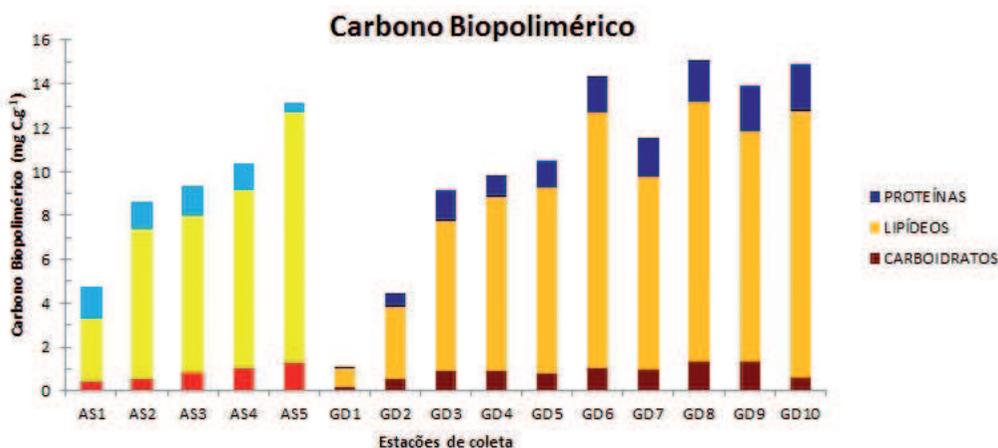


Figura 6: Distribuição do carbono biopolimérico nas amostras de sedimento dos Rios Arade (AS) e Guadiana (GD).

A análise de agrupamento realizada através do método de Ward com distância Manhattan e utilizando as variáveis COT, S, C:S, CHO, PTN e LIP, em 15 amostras gerou 3 grupos. O primeiro com as estações GD1, GD2 e AS1, compondo as amostras do estuário externo com os menores valores de todas as variáveis em questão. É importante salientar que as maiores concentrações de enxofre se encontram nessas amostras do primeiro grupo e diminuem para o interior dos estuários, sem muita

variação do COT. As amostras GD3, GD4, GD5, GD6, AS2, AS3, AS4 e AS5 compõem as amostras do estuário médio, cujos valores dos parâmetros são os resultados intermediários. E o terceiro grupo com as amostras GD7, GD8, GD9 e GD10 localizadas, exclusivamente, no estuário interno do rio Guadiana, os mais altos valores para os parâmetros analisados. A separação dos grupos foi determinada principalmente pela concentração de lipídeos e razão C:S. (Figura 7).

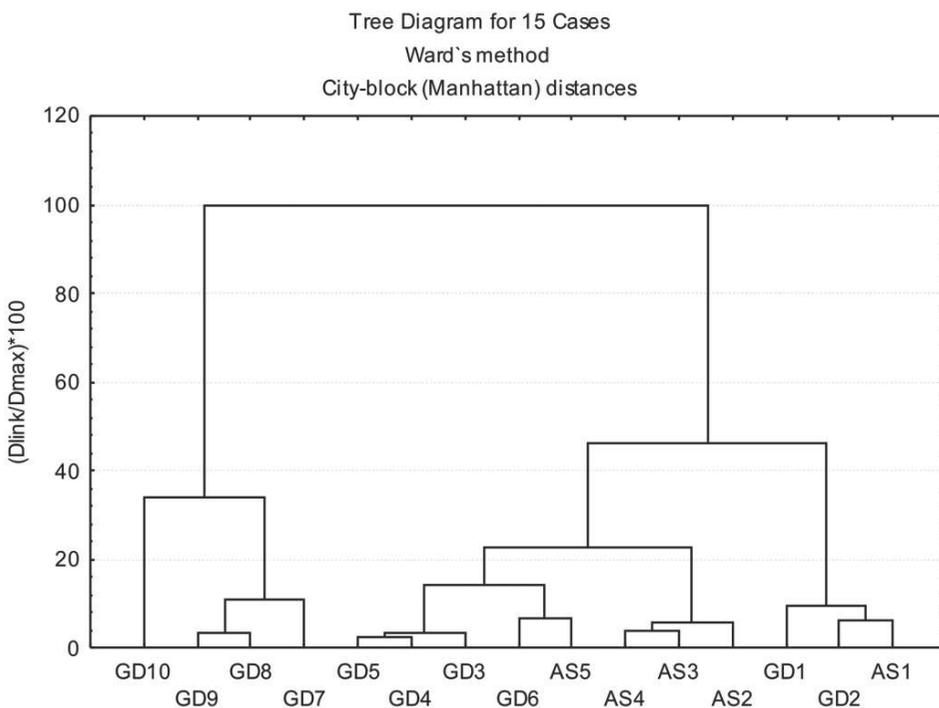


Figura 7: Agrupamento estatístico das estações do Rio Arade (AS) e Guadiana (GD) e agrupamento estatístico dos parâmetros mensurados (LIP – lipídeos, CHO – carboidratos, PTN – proteínas, COT – carbono orgânico total, S – enxofre, C:S – razão carbono-enxofre) com método de Ward e distancia de Manhattan.

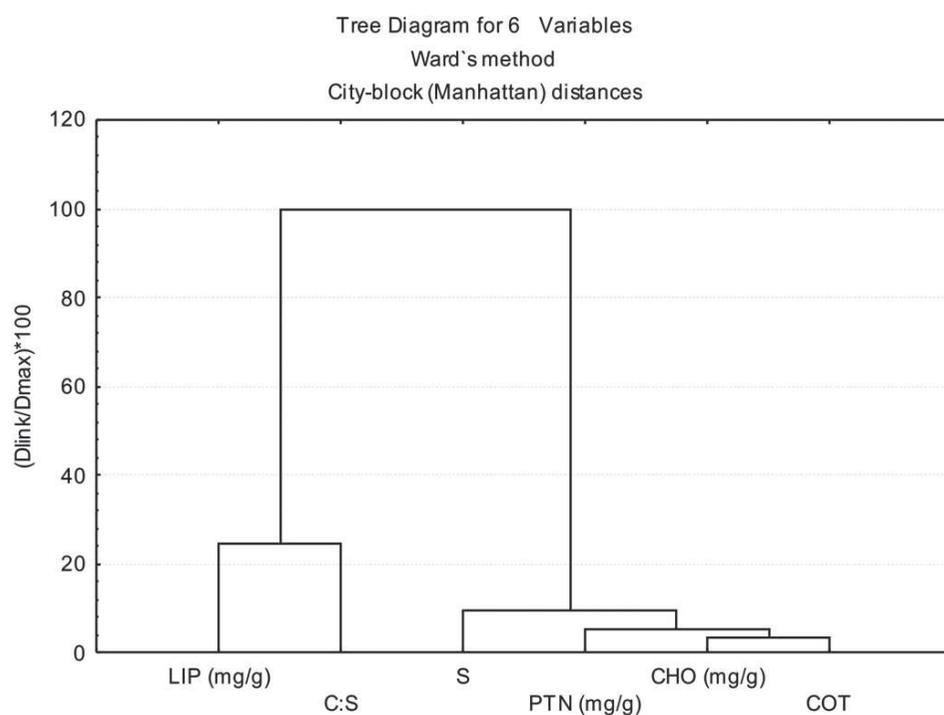


Figura 7: continuação

## DISCUSSÃO

A análise bibliográfica realizada na base de dados do SCIEDIRECT ao curso deste trabalho encontrou mais de 900 artigos referentes aos rios Arade e Guadiana contando com trabalhos realizados desde 1886. Estes trabalhos englobam principalmente pesquisas na coluna d'água e direcionadas para análises de metais pesados, conservação da natureza, qualidade da água, hidrologia, ecologia de populações, microfósseis, filogenia e pesca. Contudo, estudos bioquímicos aliados a análises geoquímicas nos sedimentos são ainda insipientes para estas regiões e por isso fez-se necessário utilizar resultados obtidos em outras regiões do mundo, principalmente do Brasil.

A granulometria encontrada nos dois estuários apresenta a tendência areia < silte < argila como em outros estuários, como descrito por Silva *et al.* (2011a) para o Delta do Paraíba do Sul (areia (65,5%) > silte (32,6%) > argila (1,8%)), ou por Almeida & Souza (2008) que encontraram, também no Rio Paraíba do Sul, a fração arenosa como predominante (77%). Contudo, observaram diferenças na distribuição granulométrica entre o estuário primário [areia (80%) > silte (10%) > argilas (10%)] e secundário [silte (50%)

> areia (30%) > argilas (20%)], além de relação entre a fração fina e o conteúdo orgânico. A granulometria predominantemente arenosa, seguindo a tendência de areia > silte > argilas nos sedimentos superficiais dos estuários, também foi encontrada no delta estuarino do Rio São Francisco (SABADINI-SANTOS *et al.*, 2009) e no Delta do Rio Pearl na China (GAO *et al.*, 2007).

Além das frações mais finas vale ressaltar que nos dois rios ainda ocorre a fração cascalho, que tem sua origem em função das formações rochosas locais.

O valor de carbono orgânico total (COT) entre os dois estuários, Arade e Guadiana, não foi muito diferente, contudo, foi baixo quando comparado com outras regiões estuarinas. No estuário do Paraíba do Sul os valores variam entre 0,04 – 4,7% (SILVA *et al.*, 2011a) e Almeida & Souza (2008) encontraram diferenças nos sedimentos superficiais entre o estuário principal e o secundário (0,55% e 1,69% de COT, respectivamente). No estuário da Baía da Guanabara vários autores encontraram valores em média maiores que os encontrados nos rios Arade e Guadiana, como Eichler *et al.* (2003), que obteve valores entre 0,018 – 5,763%, cujos maiores valores foram em áreas de menor circulação. Ainda na Baía da Guanabara, Vilela *et al.* (2003) encontraram valores de COT variando entre 0,05

- 4,81% e Mendonça Filho *et al.* (2003) determinaram valores entre 0,04 - 6,1%. Estes mesmos autores sugerem, que sedimentos superficiais com COT similar a 4%, são caracterizados como ambiente desóxico-anóxico com alta taxa de preservação. Carreira *et al.* (2004) obtiveram o COT variando entre 2,68% - 4,75%. Fernandez *et al.* (2005) verificaram uma variação entre 0,93% - 5,52%. Sabadini-Santos *et al.* (2008) encontraram teores variando na faixa de 0,12 - 8,55%. Estes teores mais elevados foram encontrados em estações diretamente afetadas por efluentes (7,64% e 8,55 %). Já em estudos realizados em outras baías, como a de Ubatuba/SP, as concentrações de COT encontradas por Burone *et al.* (2003) variaram entre 0,10% e 3,57 %. Ainda no estado de São Paulo, Siqueira *et al.* (2006) verificaram para o estuário de Santos, concentrações de carbono orgânico presentes nas amostras de sedimentos, com variações de 0,09% a 5,78%, com média de  $2,25 \pm 1,53\%$  para toda área estudada. Uehara *et al.* (2007), para a sedimentação estudada no sistema estuarino - lagunar de Cananéia - São Paulo, encontraram COT variando entre 0,08 - 2,56% ligados aos sedimentos mais finos.

Em outras regiões estuarinas e deltaicas do mundo, o COT varia conforme o encontrado nos estuários brasileiros, diferindo desses dois estuários da Península Ibérica. Ruttenberg & Goñi (1997) encontraram no estuário do Rio Mississippi, uma variação do COT entre 0,34 - 1,53%. Paez-Osuna *et al.* (1998), no sistema lagunar Altata - Ensenada Del Pabellón, no México, encontraram uma variação do COT entre 0,28 - 3,13%. Borrego *et al.* (1998), em seu trabalho com sedimentos superficiais do estuário do Rio Odiel na Espanha, encontraram o COT variando entre 1,66 - 4,51%. Vigure *et al.* (2002), na Baía de Santander na Espanha determinaram COT entre 0,08 - 4,1%. Böttcher *et al.* (2000), trabalhando na planície de lama no estuário no Mar de Wadden na Alemanha - Mar do Norte, encontraram COT variando entre 1,01 - 3,33%. Piotrowski (2004), no estuário do Rio Odra (Noroeste da Polônia) encontraram um COT médio de  $4,80 \pm 2,97\%$ . Gao *et al.* (2007), encontraram no Delta do Rio Pearl, uma variação do COT entre 0,62 - 1,68%. Abdel Gawad *et al.* (2008), na costa dos Estados dos Emirados Árabes, encontraram uma variação entre 0,04 - 17,8%.

Neste trabalho o enxofre (S) variou entre 0,01 - 0,29%, sendo que as maiores concentrações são encontradas no rio Arade, e também apresentam valores

mais baixos que na literatura. No delta do rio Paraíba do Sul os teores de enxofre variam de 0,02 - 0,96% (SILVA *et al.*, 2011a). Fernandez *et al.* (2005) encontraram concentrações de enxofre na Baía de Guanabara variando de 0,07 % na região próxima ao manguezal e na região portuária valores de 1,55%. Na Baía de Ubatuba/SP, Burone *et al.* (2003) verificaram que o enxofre atingiu teores entre 0,01% e 0,48%. Siqueira *et al.* (2006) verificou para o estuário de Santos/SP, que o enxofre foi o elemento que apresentou grandes variações, oscilando entre 0,03% e 47,93%, com média de  $6,03 \pm 11,10\%$ . Uehara *et al.* (2007), para a sedimentação encontrada no estuário de sistema estuarino - lagunar de Cananéia - São Paulo, encontraram S variando entre 0,01 - 1,01%, ligados aos sedimentos mais finos. Na Espanha, em sedimentos superficiais do estuário do Rio Odiel, foi encontrado S variando entre 0,47 - 1,3% (BORREGO *et al.*, 1998).

Os valores das razões C/S acima de 3 indicam ambientes oxidantes, já baixos valores (<3%), indicam ambientes redutores (BERNER, 1995; BORREGO *et al.*, 1998). A razão C/S mostrou-se muito superior a 3 nas amostras, sendo os valores mais baixos encontrados no rio Arade. Condições semelhantes foram encontradas no delta estuarino do Rio Paraíba do Sul por (SILVA *et al.*, 2011a). Siqueira *et al.* (2006), em sedimento superficial do estuário de Santos - São Paulo, encontraram uma razão C/S variando entre 0,09 - 3,90 e média de  $1,86 \pm 1,26$ . Uehara *et al.* (2007), para a sedimentação encontrada no sistema estuarino - lagunar de Cananéia - São Paulo, encontraram a razão C/S entre 1,75 - 5,03, e constataram que a maioria dos sedimentos analisados foi depositada sob condição redutora, excetuando-se os sedimentos do intervalo entre 324 e 290 cm, que apresentam condições mais oxidantes. Esses mesmos autores também atribuem a razão entre 3 - 5 como tendência redutora. Borrego *et al.* (1998), em seu trabalho com sedimentos superficiais no estuário do Rio Odiel na Espanha, encontraram uma razão C/S com variação 2,6 - 7,03 dentro do canal do estuário, margem do canal, pântano salgado e apicum do pântano. Esses mesmos autores associam a predominância de processos redutores à presença de matéria orgânica e disponibilidade de enxofre.

A dosagem de biopolímeros em ambientes marinhos é uma ferramenta bioquímica utilizada para caracterização e interpretação da origem da matéria orgânica acumulada no ambiente, sendo ainda pouco

aplicada em ambientes estuarinos. No presente trabalho, os valores médios encontrados para carboidratos e proteínas, foram menores que os encontrados na literatura para ambientes estuarinos.

Os lipídeos, por sua vez, foram em média maiores que os referidos para estes ambientes. Pinturier-Geiss *et al.* (2002) afirmam que a preservação de lipídios está ligada à condição predominante anóxica dos sedimentos, contudo os dados da razão C:S apontam para uma característica oxidante nos sedimentos dos rios Arade e Guadiana.

Silva *et al.* (2011a) no delta do rio Paraíba do Sul determinaram a fração de carbono dos biopolímeros, onde carboidratos apresentaram uma média de 2075,93  $\mu\text{g C.g}^{-1}$ , proteínas em média de 25,70  $\mu\text{g C.g}^{-1}$  e lipídeos em média de 363,10  $\mu\text{g C.g}^{-1}$ . Silva *et al.* (2011b), na Baía de Guanabara, encontraram nos sedimentos superficiais formas totais de proteínas variando de 0,22-0,111  $\text{mg.g}^{-1}$  ( $0,05 \pm 0,0 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Os carboidratos variando entre 0,219-1,483  $\text{mg.g}^{-1}$  ( $0,92 \pm 0,3 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Os lipídios variando entre 0,064-1,711  $\text{mg.g}^{-1}$  ( $0,60 \pm 0,4 \text{ mg.g}^{-1}$ ). O carbono biopolimérico total apresentou valores entre 0,191-1,684  $\text{mgC.g}^{-1}$ , com uma média de  $0,85 \pm 0,4 \text{ mg.g}^{-1}$ . Fontana *et al.* (2010), estudando o manguezal do rio Suruí encontraram os carboidratos variando entre 398 - 1760  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , mostrando a maior variação quando comparados com proteínas e lipídeos. As proteínas variaram entre 118 - 220  $\mu\text{g.g}^{-1}$  e obtiveram um carbono biopolimérico entre 0,27 - 10,24  $\mu\text{g C.g}^{-1}$ . Pusceddu *et al.* (1999) encontraram 0,76 - 70,53  $\text{mg de carboidratos.g}^{-1}$  de sedimento, 2,16 - 12,1  $\text{mg de proteína .g}^{-1}$  de sedimento e 0,26 - 4,47  $\text{mg de lipídeos .g}^{-1}$  de sedimento na Itália, a oeste do Mar Mediterrâneo. Dell'Anno *et al.* (2002) encontraram, na Costa Apulian (Itália), valores médios de carboidratos, proteínas e lipídios equivalentes a 4,6  $\text{mg.g}^{-1}$ , 0,37 - 2,1  $\text{mg.g}^{-1}$  e  $>1 \text{ mg.g}^{-1}$ , respectivamente. Na Baía de Biscay, nos estuários de Bilbao e Mundaka, Cotano & Villate (2006) encontraram concentrações de proteínas entre 0,00 - 5,61  $\text{g.g}^{-1}$ , lipídios entre 0,03 - 2,54  $\text{g.g}^{-1}$  e carboidratos entre 0,02 - 1,20  $\text{g.g}^{-1}$  de sedimento.

A relação bioquímica representativa da composição orgânica sedimentar dos rios Arade e Guadiana foi LIPÍDEOS > PROTEÍNAS > CARBOIDRATOS, sendo as relações completamente diferentes do apresentado na literatura. A relação bioquímica representativa da composição orgânica sedimentar no

rio Paraíba do Sul é CARBOIDRATOS > LIPÍDEOS > PROTEÍNAS (SILVA *et al.*, 2011a). Silva *et al.* (2011b), na Baía de Guanabara, encontraram os carboidratos (59%) > lipídeos (38%) > proteínas (3%), que já se apresentou diferente dos descritos na literatura em sedimentos superficiais (CARBOIDRATOS > PROTEÍNAS > LIPÍDEOS) (PUSCEDDU *et al.*, 1999; DELL'ANNO *et al.*, 2002). COTANO & VILLATE (2006) encontraram outra relação representativa da composição orgânica dos sedimentos (PROTEÍNAS > LIPÍDEOS > CARBOIDRATOS). Na literatura, concentrações elevadas de lipídeos foram observadas em estuários altamente industrializados. As proteínas e lipídeos são associados à origem antrópica da matéria orgânica, enquanto os carboidratos são mais relacionados à origem fitoplâncton e detritica (COTANO & VILLATE, 2006). Ainda em relação ao papel funcional das proteínas, Dell'Anno *et al.* (2002) relacionam suas altas concentrações à produtividade primária, enquanto Pusceddu *et al.* (1999) as associam ao fator limitante para os organismos bentônicos.

Segundo Pusceddu *et al.* (1999) e Dell'Anno *et al.* (2002), a relação entre proteína e carboidrato, pode servir como indicador dos níveis tróficos dos sistemas costeiros que são: meso-oligotrófico (proteínas  $<1,5 \text{ mg.g}^{-1}$ ; carboidratos  $<5 \text{ mg.g}^{-1}$ ), eutrófico (proteínas  $<1,5 - 4 \text{ mg.g}^{-1}$ ; carboidratos  $5 - 7 \text{ mg.g}^{-1}$ ) e hiper-trófico (proteínas  $>4 \text{ mg.g}^{-1}$ ; carboidratos  $>7 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Ao utilizar esse indicador dos níveis tróficos de sistemas costeiros, o delta estuarino do Rio Paraíba do Sul, se enquadra como um ambiente meso-oligotrófico (SILVA *et al.*, 2011a). Os valores encontrados nos rios Arade e Guadiana os enquadram como mesotróficos (PTN  $<1,5 \text{ mg.g}^{-1}$ ; CHO  $<5 \text{ mg.g}^{-1}$ ).

É comum também encontrar na literatura diversas razões entre os biopolímeros, que são ferramentas elucidativas na avaliação da origem da matéria orgânica sedimentar. Dentre elas, destacam-se as razões PROTEÍNA:CARBOIDRATO e CARBOIDRATO:COT. A razão PROTEÍNA : CARBOIDRATO está diretamente ligada a importância da fração nitrogenada na matéria orgânica (FABIANO *et al.*, 1999; MARTIN *et al.*, 1987). Áreas produtivas, como os ambientes estuarinos e regiões costeiras, tendem a ter altos valores das razões de PROTEÍNAS:CARBOIDRATOS, como foi encontrado no estudo do estuário de Biscay (COTANO & VILLATE, 2006). Nos estuários do rio

Arade a razão variou entre 0,26 – 3,06, demonstrando que há um aporte maior de compostos nitrogenados. Já no rio Paraíba do Sul, esta razão variou entre 0,01 – 0,02, que são valores bem baixos (SILVA *et al.*, 2011a).

A razão CARBOIDRATO:COT é usada na distinção qualitativa ou semi-qualitativa da matéria orgânica de origem autóctone e alóctone, como efluentes agrícolas e domésticos. Paez-Osuna *et al.* (1998) sugerem que, valores inferiores a 20 indicam matéria orgânica de origem natural (marinha ou terrestre), enquanto que valores superiores, indicam aporte de efluentes da indústria de cana-de-açúcar. Os mesmos autores dizem ainda que valores em torno de 30 indicam aporte de esgoto. Em lagunas tropicais mexicanas, impactadas por atividades agrícolas, as concentrações máximas da razão CARBOIDRATO:COT foram encontradas nos canais (25±7%) que recebem efluentes agrícolas, enquanto que as menores concentrações ocorreram na laguna (17±4%) com maior comunicação com o mar (PAEZ-OSUNA *et al.*, 1998). Nos estuários dos rios Arade e Guadiana a razão foi de 0,008 – 0,048, que é considerada de origem natural e sem aportes orgânicos. No estuário do Paraíba do Sul as razões encontradas, foram superiores a 19, desta forma, os sedimentos estuarinos do Rio Paraíba do Sul são identificados como impactados por atividades antrópicas, tanto por aporte de esgoto doméstico como de efluente da indústria açucareira - fortemente presente no seu baixo curso (SILVA *et al.*, 2011a).

## CONCLUSÃO

Os sedimentos superficiais dos sistemas estuarinos dos rios estudados foram classificados como de granulometria predominantemente arenosa e, empobrecidos em carbono e enxofre, quando comparados aos de outras regiões estuarinas no Brasil e no mundo. A razão elementar C:S indica que o ambiente é predominantemente oxidante, coerente com a forte influência fluvial no estuário de médio porte. Os carboidratos, proteínas e lipídeos também apresentaram concentrações inferiores a outros ambientes. Em função dessas baixas concentrações, pode-se classificar o ambiente como mesotrófico (PTN <1,5 mg/g; CHO <5 mg/g). A razão CARBOIDRATO:COT não identificou o impacto de atividades antrópicas. As técnicas bioquímicas vêm

sendo muito utilizadas para definir indicadores de estado trófico em sedimentos e coluna d'água, tanto na costa da Itália como no Brasil, por grupos isolados e foi aplicado nos sedimentos destes dois estuários da Península Iberica para se testar as ferramentas de diagnóstico ambiental. Em função da drástica diferença nos resultados comparando com outros locais, novos estudos devem ser conduzidos e executados, pois a carência de resultados na área de estudo ainda é grande, necessitando de um refinamento das técnicas para o local.

## AGRADECIMENTO

Ao projeto FAPERJ nº E-26/110.473/2010, por ter dado apoio financeiro. E ao Laboratório de Palinofácies e Fácies Orgânica da Universidade Federal do Rio de Janeiro pelo apoio analítico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL GAWAD, E. A.; AL AZAB, M. & LOTFY, M. M. 2008. Assessment of organic pollutants in coastal sediments, UAE. *Environmental Geology*, 54: 1091-1102.
- ALMEIDA, M. G. & SOUZA, C. M. M. 2008. Distribuição espacial de mercúrio total e elementar e suas interações com carbono orgânico, área superficial e distribuição granulométrica em sedimentos superficiais da bacia inferior do Rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 22 (3): 140-158.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). 2008. *Standard test methods for Sulfur in the analysis sample of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion methods ASTM D 4239*.
- BERNNER, R. A. 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis-a comment. *Marine Chemistry*, 49: 121-122.
- BLIGH, E. G. & DYER, W. J. 1959. A rapid method for total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, 37: 911-917.
- BORREGO, J.; LOPEZ, M., PEDON, J. G. & MORALES, J. A. 1998. C/S ratios in estuarine

- sediments of the Odiel River-mouth, S.W. Spain. *Journal of Coastal Research*, **14** (4): 1276-1286
- BOSKI, T., MOURA, D., VEIGA-PIRES, C., CAMACHO, S., DUARTE, D., SCOTT, D. & FERNANDES S. 2002. Postglacial sea-level rise and sedimentary response in the Guadiana Estuary, Portugal/Spain border. *Sedimentary Geology*, **150**: 103–122.
- BÖTTCHER, M. E.; HESPENHEIDE, B.; LLOBET-BROSSA, E.; BEARDSLEY, C.; LARSEN, O.; SCHRAMM, A.; WIELAND, A.; BÖTTCHER, G.; BERNINGER, U-G. & AMANN, R. 2000. The biogeochemistry, stable isotope geochemistry, and microbial community structure of a temperate intertidal mudflat: an integrated study. *Continental Shelf Research*, **20**: 1749-1769.
- BURONE, L., MUNIZ, P., PIRES-VANIN, A.M. & RODRIGUES, M. 2003. Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay (Southeastern – Brazil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **75** (1): 77-90,
- CARREIRA, R. S., WAGENER, A. L. R., READMAN, J.W., FILEMAN, T.W., MACKO, S.A. & VEIGA, A. 2044. Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space-time variations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **60** (4): 587-598.
- COLOMBO, J. C.; SILVERBERG, N. & GEARING, J. N. 1996. Biogeochemistry of organic matter in the Laurentian Through, II. Bulk composition of sediments and relative reactivity of major components during early diagenesis. *Marine Chemistry*, **51**: 295-314.
- COTANO, U. & VILLATE, F. 2006. Anthropogenic influence on the organic fraction of sediments in two contrasting estuaries: A Biochemical approach. *Marine Pollution Bulletin*, **52**: 404-414.
- DANOVARO, R., MARRALE, D., DELLA CROCE, N., PARODI, P., FABIANO, M. 1999. Biochemical composition of sedimentary organic matter and bacterial distribution in the Aegean Sea: trophic state and pelagic–benthic coupling. *Journal of Sea Research*, **42**: 117–129.
- DELL'ANNO, A., MEI, M.L., PUSCEDDU, A & DANOVARO, R. 2002. Assessing the trophic state and eutrophication of coastal biochemical composition of sediment organic matter. *Marine Pollution Bulletin*, v. 44, p. 611-622.
- DOMINGUES, R.; BARBOSA, A. & GALVÃO, H. 2005. Nutrients, light and phytoplankton succession in a temperate estuary (the Guadiana, south-western Iberia). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **64**: 249-260.
- DUBOIS, M., GILLES, K., HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A., SMITH, F. 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, **28**: 350–356.
- EICHLER, P. P. B.; EICHLER, B. B.; MIRANDA, L. B.; PEREIRA, E. R. M.; KFOURI, P. B. P.; PIMENTA, F. M.; BÉRGAMO, A. L. & VILELA, C. G. 2003. Benthic foraminiferal response to variations in temperature, salinity, dissolved oxygen and organic carbon, in the Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ*, **26**: 36-51.
- FABIANO, M. & PUSCEDDU, A. 1998. Total and hydrolyzable particulate organic matter (carbohydrates, proteins and lipids) at a coastal station in Terra Nova Bay (Ross Sea, Antarctica). *Polar Biology*, **19**: 125–132.
- FABIANO, M.; DANOVARO, R. & FRASCHETTI, S. 1995. Temporal trend analysis of the elemental composition of the sediment organic matter in subtidal sandy sediments of the Ligurian Sea (NW Mediterranean): a three years study. *Continental Shelf Research*, **15**: 1453–1469.
- FABIANO, M.; POVERO, P.; DANOVARO, R. & MISIC, C. 1999. Particulate organic matter composition in a semi-enclosed Periantartic system: the Strait of Magellan. *Scientia Marina*, **63** (1): 89–98.
- FERNADEZ, M. A.; WAGENER, A. L. R.; LIMA VERDE, A. M.; SCOFIELD, A. L.; PINHEIRO, F. M. & RODRIGUES, E. 2005. Imposed and surface sediment speciation: A combined approach to evaluate organotin contamination in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Marine Environmental Research*, **59**: 435–452.
- FLETCHER, W. 2005. *Holocene landscape history of southern Portugal*. 2005. Thesis (Ph.D. thesis) - University of Cambridge. 317 p.
- FONTANA, L. F.; SILVA, F. S.; FIGUEIREDO, N.; BRUM, D. M.; PEREIRA NETTO, A. D.; FIGUEIREDO JR., A. G. & CRAPEZ, M. A.

- C. 2010. Superficial distribution of aromatic compounds and geomicrobiology of sediments from Suruí Mangrove, Guanabara Bay, RJ, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **82** (4): 1013-1030.
- GAO, X.; CHEN, S.; XIE, X.; LONG, A. & MA, F. 2007. Non aromatic hydrocarbons in surface sediments near the Pearl River estuary in the South China Sea. *Environmental Pollution*, **148**: 40-47.
- GERCHACOV, S. M. & HATCHER, P. G. 1972. Improved technique for analysis of carbohydrates in sediment. *Limnology and Oceanography*, **17**: 938-943.
- HARTREE, E.F. 1972. Determination of proteins: a modification of the Lowry method that give a linear photometric response. *Analytical Biochemistry*, **48**: 422-427.
- JØRGENSEN, B.B., Material flux in the sediment. In: JØRGENSEN, B.B., RICHARDSON, K. 1996. (Eds.), *Eutrophication in Coastal Marine Ecosystems*. American Geophysical Union, Washington, DC, p. 115-135.
- MARSH, J.B. & WEINSTEIN, D.B. 1966. A simple charring method for determination of lipids. *Journal of Lipids Research*, **7**: 574-576.
- MARTIN, J. H.; KNAUER, G. A.; KARL, D. M. & BROENKOW, W. W. 1987. Carbon cycling in the Northeast Pacific. *Deep-Sea Research*, **34** (2a): 267-285.
- MENDONÇA FILHO, J.G., MENEZES, T.R., OLIVEIRA, A. & IEMMA, M.B. 2003. Caracterização da contaminação por petróleo e seus derivados na Baía de Guanabara: aplicação de técnicas organogeoquímicas e organopetrográficas. *Anuário do Instituto de Geociências-UFRJ*, **26**: 69-78.
- MEYER-REIL, L-A. AND KOSTER, M. 2000. Eutrophication of marine waters: effects on benthic microbial communities. *Marine Pollution Bulletin*, **41**: 255-263.
- MORALES, J. 1997. Evolution and facies architecture of the mesotidal Guadiana River delta (S. W. Spain-Portugal ). *Marine Geology*, **138**: 127-148.
- PAEZ-OSUNA, F.; BOJÓRQUEZ-LEYVA, H. & GREEN-RUIZ, C. 1998. Total carbohydrates: organic carbon in lagoon sediments as an indicator of organic effluents from agriculture and sugar-cane industry. *Environmental Pollution*, **102**: 321-326.
- PINTURIER-GEISS, L., MEJANELLE, L., DALE, B. & KARLSEN, D. A. 2002. Lipids as indicators of eutrophication in marine coastal sediments. *Journal of Microbiological Methods*, **48**: 239-257.
- PIOTROWSKI, S. 2004. Geochemical characteristics of bottom sediments in the Odra River estuary – Roztoka Ordżanska (North-west Poland). *Geological Quaterly*, **48**: 61-76.
- PUSCEDDU, A., DELL'ANNO, A., FABIANO, M. & DANOVARO, R. 2004. Quantity and biochemical composition of organic matter in marine sediments. *Biologia Marina Mediterranea*, **11**, (1): 39-53.
- PUSCEDDU, A.; SARA, G.; ARMENI, M.; FABIANO, M. & MAZZOLA, A. 1999. Seasonal and spatial changes in the sediment organic matter of a semi-enclosed marine system (W-Mediterranean Sea). *Hydrobiologia*, **397**: 59-70.
- RICE, D.L. 1982. The detritus nitrogen problem: new observation and perspectives from organic geochemistry. *Marine Ecology Progress Series*, **9**: 153-162.
- RUTTENBERG, K. C. & GOÑI, M. A. 1997. Phosphorous distribution, (C:N:P) ratios, and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC}}$  in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: Tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. *Marine Geology*, **139**: 123-145.
- SABADINI-SANTOS, E.; CARREIRA, R. S. & KNOPPERS, B. A. 2008. Sedimentary sterols as indicators of environmental conditions in southeastern Guanabara Bay, Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, **56** (2): 97-113.
- SABADINI-SANTOS, E.; KNOPPERS, B. A.; OLIVEIRA, E. P.; LEIPE, T. & SANTELLI, R. E. 2009. Regional geochemical baselines for sedimentary metals of the tropical São Francisco estuary, NE-Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **v. 58**: 601-606.
- SILVA, F. S.; LAUT, L. L. M.; SABADINI-SANTOS, E.; LAUT, V. M.; CRAPEZ, M. A. C. & MENDONÇA FILHO, J. G. 2011a. Biopolímeros, Carbono e Enxofre Totais Associados à Atividade Bacteriana dos Sedimentos Superficiais do Delta do Paraíba do Sul, RJ-Brasil. *Anuário do Instituto*

- de Geociências-UFRJ*, **34** (1): 33-45.
- SILVA, F. S.; BITENCOURT, J. A. P.; SAVERGNINI, F.; GUERRA, L. V.; BAPTISTA-NETO, J. A. & CRAPEZ, M. A. C. 2011b. Bioavailability of Organic Matter in the Superficial Sediment of Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil, **34** (1): 52-63.
- SIQUEIRA, G. W.; BRAGA, E. S.; MAHÍQUES, M. M. & APRILE, F. M. 2006. Determinação da matéria orgânica e razões C/N e C/S em sedimentos de fundo do estuário de Santos- SP/ Brasil. *Arquivos de Ciências do Mar-Fortaleza*, **39**: 18-27.
- SUGUIO, K. 1973. *Introdução a Sedimentologia*. São Paulo: Edgard Blucher, 317 p.
- UEHARA, R. S.; DULEBA, W.; PETRI, S.; MAHIQUES, M. M. & RODRIGUES, M. 2007. Micropaleontologia e sedimentologia aplicadas à análise paleoambiental: um estudo de caso em Cananéia, São Paulo, Brasil. *Revista Brasileira de Paleontologia*, **10** (3): 137-150.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S.EPA). 2002. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. In: NCEA-C-1282, *Ecological Risk Assessment Support Center*. Las Vegas: Office of Research and Development, 23 p.
- VIGURI, J.; VERDE, J. & IRABIEN, A. 2002. Environmental assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Santander Bay, Northern Spain. *Chemosphere*, v. **48**: 157-165.
- VILELA, C. G.; SANJINES, A. E. S.; GHISELLI-JR., R. O.; MENDONÇA FILHO, J. G.; BAPTISTA NETO, J. A. & BARBOSA, C. F. 2003. Search for bioindicators of pollution in the Guanabara Bay: integration of ecologic patterns. *Anuário do Instituto de Geociências-UFRJ*, **26**: 25-35.