



**Biopolímeros, Carbono e Enxofre Totais Associados à Atividade Bacteriana dos Sedimentos Superficiais do Delta do Paraíba do Sul, RJ-Brasil**

Biopolymers, Total Organic Carbon and Sulphur Related to Bacterial Activity on Superficial Sediment of Paraíba do Sul Fan, RJ-Brazil

Frederico Sobrinho da Silva<sup>1</sup>, Lazaro Luiz Mattos Laut<sup>2</sup>, Elisamara Sabadini Santos<sup>3</sup>, Vanessa Mattos Laut<sup>4</sup>, Mirian Araújo Carlos Crapez<sup>5</sup> & João Graciano Mendonça Filho<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia, Laboratório de Palinofácies & Fácies Orgânica – LAFO. Av. Athos da Silveira Ramos, 274 - CCMN, sala J1020. Campus Ilha do Fundão - Cidade Universitária. 21.941-916, Rio de Janeiro, RJ - Brasil

<sup>2</sup> Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, Departamento de Ciências da Natureza, Laboratório de Micropaleontologia – LABMICRO. Av. Pasteur, 458 Prédio ECB/CCET sala 504. 22.240-490 Urca - Rio de Janeiro, RJ – Brasil

<sup>3</sup> Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Geoquímica. Rua Outeiro São João Baptista s/n, 24020-141 Niterói, RJ - Brasil

<sup>4</sup> Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, Faculdade de Geologia, Laboratório de Micropaleontologia. Av. São Francisco Xavier, 524, 4º andar, bloco A – sala 4006, Maracanã, 20550-900 Rio de Janeiro, RJ – Brasil

<sup>5</sup> Universidade Federal Fluminense, Departamento de Biologia Marinha, Laboratório de Microbiologia Marinha – MICROMAR. Caixa Postal 100.644, 24001-970 Niterói, RJ – Brasil  
E-mails: fsobrinho@gmail.com; laut@hotmail.com; esabadini@geoq.uff.br; vanessalaut@hotmail.com; mirian.crapez@gmail.com; graciano@geologia.ufrj.br

Recebido em: Aprovado em:

## Resumo

A bacia de drenagem do Rio Paraíba do Sul localiza-se ao longo do eixo Rio de Janeiro-São Paulo, de grande densidade demográfica e intensa industrialização. Este trabalho objetivou analisar quali-quantitativamente a matéria orgânica (biopolímeros, carbono orgânico total e enxofre) e o estado metabólico bacteriano nos sedimentos superficiais estuarino-deltaicos do Rio Paraíba do Sul, relacionando-os a distribuição granulométrica. Em média, 65,5% dos sedimentos foi classificado como arenoso e empobrecidos em carbono e enxofre, cujas concentrações médias foram 0,71% e 0,04%, respectivamente. A razão elementar C:S indica que o ambiente é predominantemente oxidante, coerente com a forte influência fluvial no estuário desse rio de médio porte. Os biopolímeros carboidratos (média de 2075,93 µg C/g), proteínas (média de 25,70 µg C/g) e lipídeos (média de 363,10 µg C/g) também apresentaram concentrações inferiores a outros ambientes. Em função dessas baixas concentrações, pôde-se classificar o ambiente como sendo meso-oligotrófico. A razão CARBOIDRATO:COT identificou o impacto de atividades antrópicas, mais especificamente o aporte de efluentes domésticos ao longo de todo o seu curso e da indústria açucareira fortemente presente no seu baixo curso. A comunidade bacteriana, responsável pela hidrólise da matéria orgânica, é predominantemente anaeróbica e anaeróbica facultativa, implicando em perda de nitrogênio para a atmosfera (desnitrificação) e produção de sulfetos (sulfato-redução) e os baixos valores da razão PROTEÍNA:CARBOIDRATO refletem essa perda de nitrogênio (presente nos compostos protéicos) considerando a ocorrência de bactérias desnitrificantes. Os valores encontrados de carbono bacteriano são elevados (3,29 µg C/g) que também, provavelmente, são devidos aos impactos descritos.

**Palavras-chave:** bactéria, biopolímeros, enxofre, matéria orgânica, sedimento

## Abstract

The Paraíba do Sul River basin is located on the Rio de Janeiro-São Paulo axis, an area of great demographic density and intense industrialization. This work aimed to perform a quali-quantitative analysis of the organic matter (biopolymers, total organic carbon and sulfur) and the bacterial metabolic state in the estuarine-deltaic superficial sediments of the Paraíba do Sul River, relating them to their granulometric distribution. On average, 65.5% of sediments were classified as sandy and poor in carbon and sulfur, with average concentrations of 0.71% and 0.04%, respectively. The C:S element ratio indicates that the environment is predominantly oxidizing, which is coherent with the strong fluvial influence of such a middle-sized river over the estuary. The carbohydrate (average of 2075.93 µg C/g), protein (average of 25.70 µg C/g) and lipid (average of 363.10 µg C/g) biopolymers also presented concentrations lower than those found in other environments. Based on these low concentrations, the environment was classified as meso-oligotrophic. The CARBOHYDRATE:TOC ratio evidenced the impact from anthropic activities, more specifically from the input of domestic effluents along the entire river's course and from the sugar industry, strongly present on its lower course. The bacterial community responsible for organic matter hydrolysis is predominantly anaerobic and facultatively anaerobic, implying in loss of nitrogen to the atmosphere (denitrification) and production of sulfides (sulfate reduction), and the low PROTEIN: CARBOHYDRATE ratios reflect this loss of nitrogen (present in the protein compounds), considering the occurrence of denitrifying bacteria. The bacterial carbon values found are high (3.29 µg C/g) and they are also probably due to the impacts above described

**Keywords:** bacteria, biopolymers, sulphur, organic matter, sediment

## Introdução

A bacia de drenagem do Rio Paraíba do Sul (RPS) possui uma área aproximada de 58.400 km<sup>2</sup> e uma extensão de 1.145 km (DNAEE, 1983; Rosso *et al.*, 1991). Sua bacia está localizada ao longo do eixo Rio de Janeiro-São Paulo, estados de maior produção industrial e demanda hídrica do país (Rosso *et al.*, 1991).

A considerável expansão demográfica e diversificado desenvolvimento industrial ocorridos nas últimas décadas na Região Sudeste, refletem-se na qualidade das águas do Rio Paraíba, podendo citar como fontes poluidoras mais significativas: esgoto de origem industrial e doméstica, resíduos sólidos, assoreamento, atividade de mineração, inundação das áreas urbanizadas e da agropecuária (De Souza Jr., 2004).

Tendo em vista a importância econômica e ecológica que a região deltáica possui e o crescente impacto antropogênico ao longo de toda bacia hidrográfica, a definição de bioindicadores é extremamente importante para os estudos de evolução geológica, monitoramento e manejo ecológico.

A composição bioquímica dos sedimentos não é apenas uma abordagem válida na determinação da origem da matéria orgânica, mais 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). Além disso, a composição bioquímica dos sedimentos também tem sido aplicada na avaliação de estado trófico de sistemas marinhos costeiros (Dell'Anno, 2002). Contudo, foram realizados poucos estudos em deltas brasileiros, apenas em estuários e em regiões oceânicas (Fabiano *et al.*, 1995; Fabiano & Pusceddu, 1998; Pusceddu *et al.*, 1999; Dell'Anno *et al.*, 2002; Pusceddu *et al.*, 2004).

Este estudo objetivou uma análise qualitativa da matéria orgânica (biopolímeros, COT e S) e do estado metabólico bacteriano dos sedimentos da porção deltaica do Rio Paraíba do Sul, relacionando a distribuição destes à granulometria.

## Material e Métodos

### Área de Estudo

O Rio Paraíba do Sul nasce na Serra da Bocaina no Estado de São Paulo, estende-se pelo território de três estados - São Paulo, Minas Gerais e Rio de

Janeiro e sua porção deltaica está localizada na Bacia Sedimentar de Campos – RJ, entre as coordenadas 21°28'S - 41°02'W e 22°01'S - 40°59'W. A geologia dominante de seu baixo curso é de gnaisses-granitóides na região de Itaocara de relevo ondulado, sendo que a partir de São Fidelis, é substituída por depósitos quaternários fluviais e apresenta um relevo plano (RADAMBRASIL, 1983).

A região está inserida na zona de clima tropical úmido com temperatura média de 22°C, variando entre a máxima de 40°C e mínima de 8°C (Nimer, 1989). O regime pluviométrico é caracterizado por uma estação chuvosa no verão e uma seca no inverno, com uma média anual de 1300 mm (Costa, 1994). A descarga máxima deste rio atinge 4.384 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> e ocorre no período do verão (dezembro a fevereiro), enquanto a descarga mínima se dá no inverno (junho a agosto) com 181 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> (Rosso *et al.*, 1991).

No delta, os ventos predominantes são de NE e, os de ventos de SO-S-SE eventualmente ocorrentes, estão relacionados à entrada de frentes frias (Pereira, 1998). Nas adjacências do delta, a variação da maré é de 0,712 m e - 1,538 m, o que classifica a região como sendo de micromaré (Costa, 1994). Também na região deltaica, se desenvolve o maior bosque de manguezais da região Norte Fluminense, com aproximadamente 800 ha, constituído por *Avicenia germinans*, *Laguncularia racemosa* e *Rizophora mangle* (Bernini & Rezende, 2004). Contudo, segundo Bernini *et al.* (2003) as espécies vegetais no manguezal do rio Paraíba do Sul não apresentam um padrão de zonação definidos e nem um desenvolvimento estrutural significativo em relação aos outros manguezais do litoral fluminense.

A porção inferior da sua bacia de drenagem está localizada ao norte e noroeste do Estado do Rio de Janeiro e compreende o trecho entre a cidade de Itaocara e a sua desembocadura, próxima a localidade de Atafona. As principais fontes antrópicas de Hg nessa região, no passado, estavam relacionadas à utilização de fungicidas organomercuriais nas plantações de cana-de-açúcar e, mais recentemente, à ação do garimpo nos rios Pomba e Muriáe. Além disso, a região caracterizada por uma geomorfologia plana, favorece a integração das contribuições advindas da sua bacia de drenagem (Almeida & Souza, 2008).

### Métodos Analíticos

Foram coletadas amostras de sedimento em quatorze estações ao longo do delta do rio Paraíba do

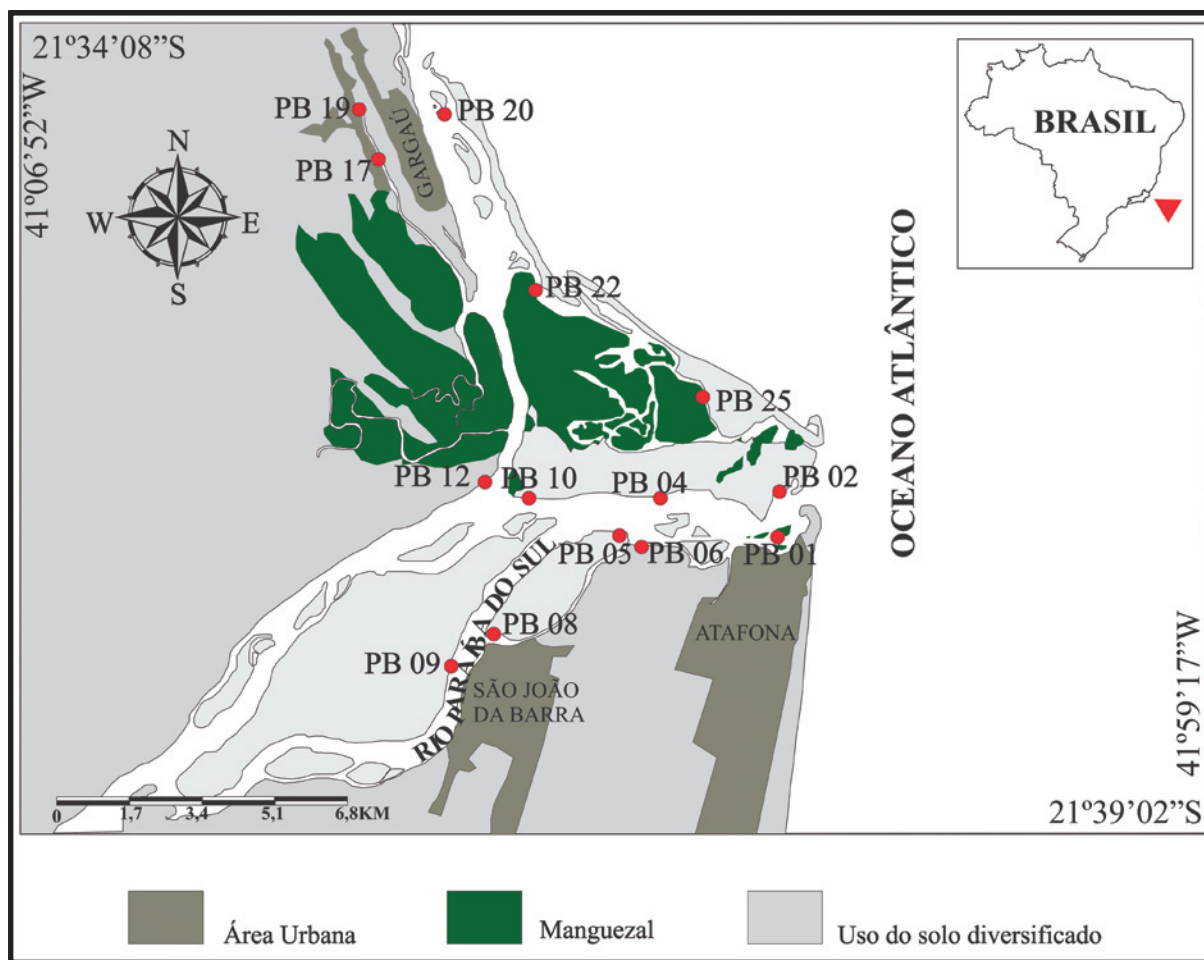


Figura 1 Mapa da área de estudo com a localização das amostras de sedimento superficial no Delta do Paraíba do Sul – RJ.

Sul (1, 2, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 17, 19, 20, 22, 25) em setembro de 2005, usando como amostrador uma draga van Veen (Figura 1).

Do sedimento amostrado, 100 ml foram armazenados em sacos plásticos para as análises granulométricas, carbono orgânico total (COT), enxofre (S) e biopolímeros. E 50 ml foram separados para as análises de atividade respiratória e carbono bacteriano. Todas as análises foram feitas em triplicata utilizando-se os 2 cm de sedimento superficial.

Para análise granulométrica, as amostras foram lavadas 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 oxigênio 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).

A classificação granulométrica adotada foi proposta por Flemming (2000), que é restrita a sedimentos < 2 mm. Nesta classificação é adotado o diagrama triangular também usado por outras classificações (Shepard, 1954; Folk, 1958), porém com mais subdivisões. Este esquema de classificação é prático e fácil de ser empregado em regiões estuarinas onde os sedimentos finos são dominantes.

As determinações do carbono orgânico total e do enxofre foram realizadas nas amostras de sedimento, no aparelho SC 144 da LECO. O método adotado foi o 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 a extração segundo 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 expresso com o padrão equivalente a glicose, baseado no princípio do método de Dubois *et al.* (1956), que não é específico para carboidratos em sedimentos. A fração solúvel do carboidrato sedimentar foi determinada segundo Pusceddu *et al.* (1999; 2004). Lipídeos, carboidratos e proteínas são convertidos em equivalentes de carbono usando os fatores de conversão equivalentes de 0,75, 0,40 e 0,49, respectivamente, em  $\mu\text{gC/g}$  (Fabiano & Pusceddu, 1998).

A atividade respiratória bacteriana foi qualitativo do processo de aerobiose e de fermentação utilizando meio de cultura contendo 2g/L de bactopectona; 15g/L de Agar; em água do mar à 75% e 0,5mL de azul de metileno (solução saturada 1g/25mL água). Na desnitrificação foi utilizado o meio de cultura contendo 0,687g/L de  $\text{NaNO}_2$ ; 2g/L de bactopectona; em água do mar à 75%. Utilizou-se tubo de ensaio rosqueado, com tubo de Durhan. Na sulfato-redução foi utilizado o meio de cultura contendo 4g/L de lactato de sódio; 0,1g/L de ácido ascórbico; 0,2g/L de sulfato de magnésio; 0,01g/L de fosfato dipotássico; 0,2g/L de sulfato ferroso amoniacal; 10g/L de cloreto de sódio; 0,001g/L de resarzurina sódica e 0,4906g/L de cisteína para 1L água deionizada (Silva *et al.*, 2008, modificado de Alef & Nannipieri, 1995).

Na numeração de células foi utilizado microscópio de epifluorescência (Zeiss, mod. Axiosp 1) (Kepner & Pratt, 1994) com o cromóforo laranja de acridina. A quantificação do carbono bacteriano ( $\mu\text{g C.g}^{-1}$ ) foi realizada segundo Carlucci *et al.* (1986).

## Resultados

A granulometria dos sedimentos superficiais deltaicos apresentou variação de 1,32 – 90,80% de silte, 0,0 – 8,73% de argilas e 5,15 – 98,68% de areias. Em média, 65,5% dos sedimentos é areia, 32,6% é silte e apenas 1,8% é argila. A classificação com base no grau de selecionamento dos grãos

demonstrou uma predominância de sedimentos arenosos pobremente selecionados (estações 01, 02, 04, 05, 06, 09, 10, 12, 20, 25). A maior concentração de finos foi nas estações 08, 17, 19, 22, onde pode-se identificar uma lama extremamente siltosa, levemente arenosa e bem selecionada (Figura 2).

O COT variou entre 0,04 – 4,7%, e o enxofre (S) entre 0,02 - 0,49%. O valor médio do COT e S foram de 0,71% e 0,04%, respectivamente. Nas estações 17 e 19, perto da cidade de Gargaú, foram observadas as concentrações máximas de COT e S. Elevada concentração de S também foi observada na estação 5, na saída de um afluente do Paraíba do Sul, que vem da cidade de Barra de São João (Figura 3). A razão C/S variou entre 1,80 – 43,20, sendo que os valores menores que 3 foram encontrados nas estações 5, 10 e 12 e valores entre 3 -5 apenas na estação 25.

A quantificação das proteínas variou entre 1,34 - 56,77 $\mu\text{g C/g}$  de sedimento, com média de 25,70  $\mu\text{g C/g}$  de sedimento. O local com maior quantidade de proteínas foi no porto de Gargaú, na estação 17 (56,77 $\mu\text{g C/g}$  de sedimento) (Figura 3).

Os lipídeos (LIP) variaram entre 9,92 - 1537,30  $\mu\text{g C/g}$  de sedimento, com média de 363,10  $\mu\text{g C/g}$  de sedimento. Nas estações erosivas (6, 10 e 12), as concentrações foram baixas, variando entre 9,92 – 21,03  $\mu\text{g C/g}$  de sedimento. A maior quantidade de lipídeos foi encontrada no porto de Gargaú, na estação 17 (1577,30 $\mu\text{g C/g}$  de sedimento) (Figura 3).

Os carboidratos (CHO) variaram entre 124,07 – 4744,44  $\mu\text{g C/g}$  de sedimento, com média de 2075,93  $\mu\text{g C/g}$  de sedimento. A estação 4 apresentou a maior quantidade de carboidratos (4744,44  $\mu\text{g C/g}$  de sedimento) (Figura 3).

Dentre as estações de coleta no delta do Rio Paraíba do Sul, o carbono bacteriano (CB) variou entre 1,31 a 9,46  $\mu\text{g C/g}$  de sedimento. A média do CB foi de 3,29  $\mu\text{g C/g}$  de sedimento (Figura 3). A atividade metabólica bacteriana foi predominantemente anaeróbia nas estações 5, 6 e 9. A atividade fermentativa ou as bactérias aeróbias facultativas, foram presente em todas as estações, estando ausente apenas na estação 5. Os processos metabólicos bacterianos de desnitrificação e sulfato-redução ocorreram em todas as estações, sendo estes processos dominantes em todas as estações no estuário do Paraíba do Sul.

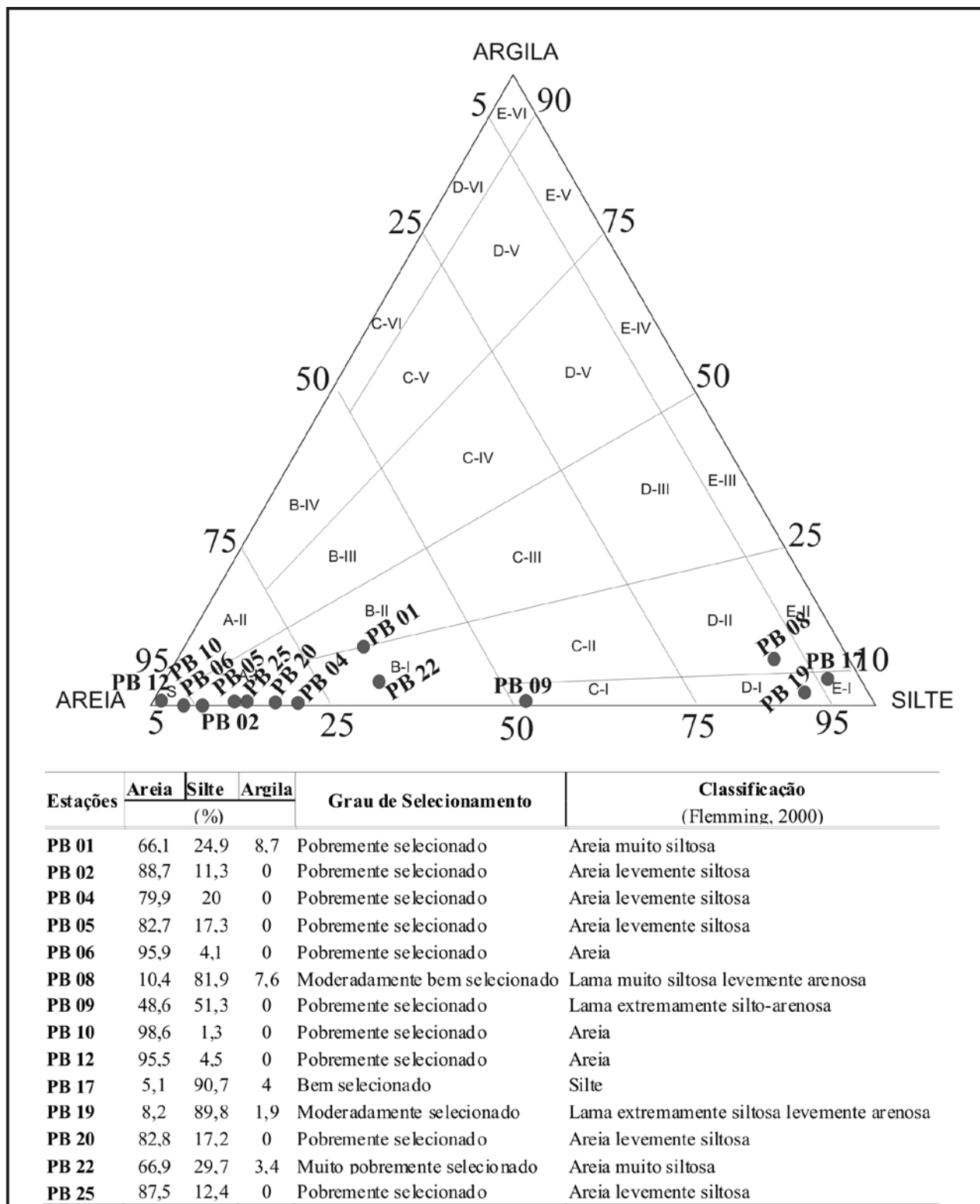


Figura 2 Diagrama ternário das análises granulométricas com a classificação de Flemming (2000) do delta do rio Paraíba do Sul.

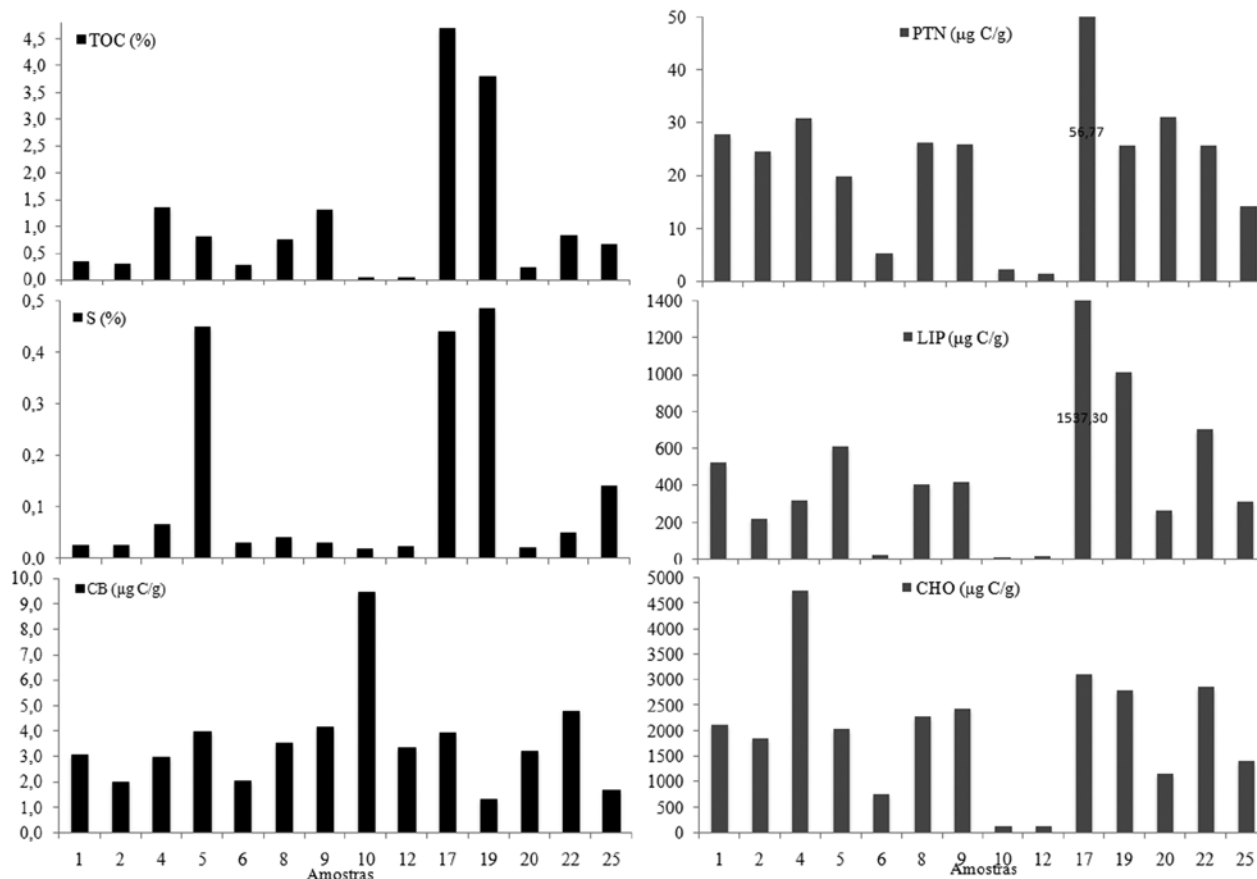


Figura 3 Distribuição da porcentagem de carbono orgânico total (COT), enxofre (S), carbono bacteriano (CB), proteínas (PTN), lipídeos (LIP) e carboidratos (CHO) nas amostras de sedimento do Paraíba do Sul.

## Discussão

A granulometria média no Delta do Paraíba do Sul foi de areia (65,5%) > silte (32,6%) > argila (1,8%), que corrobora com Almeida & Souza (2008), que encontraram 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 correlação positiva entre a fração fina e o conteúdo orgânico. A diferenciação granulométrica dos estuários proposta por Almeida & Souza (2008) provavelmente, pode ser feita em função de uma malha amostral muito superior, que abrangia também os rios da bacia hidrográfica. A granulometria predominantemente arenosa, seguindo a tendência de areia > silte > argilas nos sedimentos superficiais do estuário, também foram encontradas no delta estuarino do Rio São Francisco (Sabadini-

Santos *et al.*, 2009) e no Delta do Rio Pearl na China (Gao *et al.*, 2007).

O valor de carbono orgânico total (COT) foi entre 0,04 – 4,7%, similares aos valores de sedimento superficial encontrado na literatura. Almeida & Souza (2008), no Paraíba do Sul, encontraram diferenças nos sedimentos superficiais do estuário principal para o secundário, com relação a média do COT (0,55% e 1,69%, respectivamente). No estuário da Baía de Guanabara vários autores encontraram valores semelhantes, como Eichler *et al.* (2003) que obteve valores entre 0,018 – 5,763%, cujos os maiores valores foram em áreas de menor circulação. Vilela *et al.* (2003) acharam valores de COT variando entre 0,05 - 4,81%. Mendonça Filho *et al.* (2003) determinaram o COT entre 0,04 - 6,1%. Os mesmos autores sugerem, que o sedimento superficial 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 de COT variando na faixa de 0,12 - 8,55%. Os teores mais elevados encontrados foram em estações diretamente afetadas por efluentes (7,64% e 8,55 %). Através dos resultados pode-se concluir que este ambiente estuarino é bastante diversificado do ponto de vista geomorfológico-hidrodinâmico-geoquímico, com significativos aportes de efluentes domésticos e industriais de maneira difusa. 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 presente nas amostras de sedimentos com variações de 0,09% a 5,78%, com média de  $2,25 \pm 1,53\%$  para toda área estudada. O teor mais elevado nas áreas sob influência dos canais de Santos e São Vicente, possivelmente esteja associado à carga poluidora orgânica que afluiu para esses setores nos últimos anos. Com base nesse resultado, Siqueira *et al.* (2006) concluíram que os contínuos despejos de origem doméstica e industrial contribuíram para o aumento das concentrações de compostos orgânicos no estuário de Santos. 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 variou conforme o encontrado no estuário do Paraíba do Sul. 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 0,02 - 0,96%, concentrações de acordo com a média da literatura. Fernandez *et al.* (2005) encontraram concentrações de enxofre na Baía de Guanabara variando de 0,07 %, na região próxima ao manguezal a 1,55%, na região portuária. Resultado semelhante foi observado nesse trabalho. 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  $6,03 \pm 11,10\%$ . Desta forma, os sedimentos superficiais do estuário estariam apresentando condições redutoras, devido aos teores de enxofre total encontrados nas áreas amostradas. Duas possíveis fontes foram apontadas por Siqueira *et al.* (2006). A primeira pelo provável aumento do enxofre decorrente da formação e acumulação de sulfeto, de origem da redução do enxofre liberado pelas indústrias. É válido lembrar, do complexo siderúrgico de Cubatão próximo ao estuário. Outra provável rota de introdução de sulfeto pode ser via manguezal, já que é um ecossistema que acumula muito sedimento, por se encontrar numa área de deposição onde as águas perdem a capacidade de transporte e acumulam partículas finas. Os menores teores de enxofre total foram encontrados na Baía de Santos, dada à ligação com o mar aberto. 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 no delta estuarino do Rio Paraíba do Sul mostrou-se muito superior a 3 na maioria das amostras, apresentando um potencial extremamente oxidante, devido a baixa concentração de enxofre. Apenas na estação 5 é que se observa um enriquecimento deste elemento em relação ao carbono. Nas estações 10 e 12, a razão C/S é inferior a 3 entretanto, não se pode classificá-las como redutoras considerando que as concentrações de carbono e enxofre são extremamente baixas, próximas do limite de detecção (Fig.4). Siqueira *et al.* (2006), no sedimento superficial do estuário de



Santos – São Paulo, encontraram uma razão de 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 estuário de sistema estuarino - lagunar de Cananéia - São Paulo, encontraram a razão de 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 mesmo autores também atribuem a razão entre 3 – 5 como tendência redutora. O delta estuarino do rio Paraíba do Sul também apresentou essa tendência redutora na estação 25. 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. No Paraíba do Sul, a relação C:S (Figura 4), foi semelhante a encontrada no pântano salgado de Borrego *et al.* (1998).

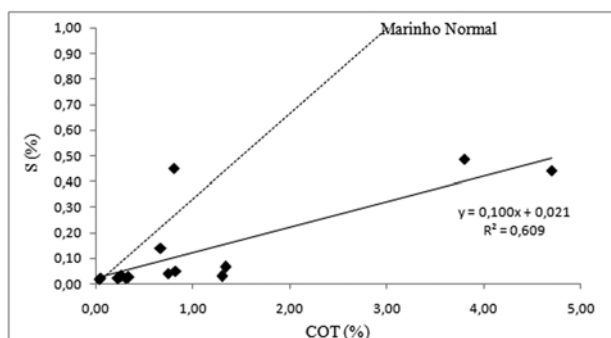


Figura 4 Distribuição da razão C/S determinada nos sedimentos superficiais do Paraíba do Sul. A linha sólida representa a tendência das amostras. A linha pontilhada representa a razão marinha normal ( $2,8 \pm 1,5$ ).

A dosagem de biopolímeros em ambientes marinhos e estuarinos são ferramentas utilizadas na literatura na caracterização e interpretação de origem de matéria orgânica acumulada no ambiente, sendo ainda pouco usada em ambientes estuarinos brasileiros. No presente trabalho, os valores totais encontrados para carboidrato, proteínas e lipídeos, foram 10 vezes menores que os encontrados na literatura (Figura 3). Pusceddu *et al.* (1999) encontraram 0,76 - 70,53 mg de carboidratos /g de sedimento, 2,16 - 12,1 mg de proteína /g de sedimento e 0,26 - 4,47 mg de lipídeos /g 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 lipídeos equivalentes a 4,6 mg/g, 0,37 - 2,1 mg/g e >1 mg/g, respectivamente. Na Baía de Biscay, nos estuários de Bilbao e Mundaka, Cotano & Villate (2006) encontraram concentrações de proteínas entre 0,00 – 5,61 g/g de sedimento, lipídeos entre 0,03 – 2,54 g/g de sedimento e carboidratos entre 0,02 – 1,20 g/g de sedimento.

A relação bioquímica representativa da composição orgânica sedimentar no Paraíba do Sul (CARBOIDRATOS > LIPÍDEOS > PROTÉINAS) apresentou-se diferente aos descritos na literatura em sedimentos superficiais (CARBOIDRATOS > PROTÉINAS > LIPÍDEOS) (Pusceddu *et al.*, 1999; Dell'Anno *et al.*, 2002). Cotano & Villate (2006) encontraram outra relação representativa da composição orgânica dos sedimentos (PROTÉINAS > LIPÍDEOS > CARBOIDRATOS). Na literatura, concentrações elevadas de lipídio foram observadas em estuários altamente industrializados. As proteínas e lipídeos são associados a origem antrópica da matéria orgânica, enquanto os carboidratos, são mais relacionados a 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) 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 mg/g; carboidratos <5 mg/g), eutrófico (proteínas <1,5 - 4 mg/g; carboidratos 5 - 7 mg/g) e hiper-trófico (proteínas >4 mg/g; carboidratos >7 mg/g). 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.

É comum também encontrar-se na literatura diversas razões entre os biopolímeros, que são ferramentas elucidativas na avaliação da origem da matéria orgânica sedimentar. Dentre elas, destaca-se aqui 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 (0,00 – 12,40 g/g de sedimento), como foi encontrado



no estudo do estuário de Biscay (Cotano & Villate, 2006). No Paraíba do Sul, esta razão variou entre 0,01 – 0,02 g/g de sedimento, que são valores baixos quando comparados com a literatura. 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). No estuário do Paraíba do Sul as razões encontradas foram superiores a 19% (máximo de 62,5%), sendo encontrados valores inferiores a 8% apenas nas estações 17 e 19 (6,6% e 7,4%, respectivamente). 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.

Evidentemente, muito do carbono orgânico (incluindo proteínas e carboidratos) é decomposto durante ou após o aporte no ambiente. As proteínas tendem a ser mineralizadas mais rapidamente que os carboidratos e por isso, apenas o material recente apresenta altos valores. Contraditoriamente, a colônia bacteriana responsável pelas baixas taxas de mineralização, é rica em proteína o que pode aumentar sua concentração no sedimento (Cotano & Villate, 2006).

Processos aeróbios deveriam ser dominantes em sedimentos superficiais, de modo que a matéria orgânica depositada fosse mais completa e eficientemente oxidada. No estuário do Rio Paraíba do Sul, a hidrólise dos biopolímeros da matéria orgânica é feita por bactérias anaeróbias e anaeróbias facultativas. Essas bactérias anaeróbias utilizam todos os aceptores de elétrons à base de nitrogênio, manganês e enxofre (Turner & Millward, 2002; Yamanaka, 2008). Esses processos anaeróbios implicam em perda de nitrogênio para a atmosfera (desnitrificação) e produção de sulfetos (sulfato-redução), que são tóxicos para os seres

vivos. Os baixos valores da razão PROTEÍNA:CARBOIDRATO, encontrados no Rio Paraíba do Sul, podem ser devido a perda de nitrogênio (presente nos compostos protéicos), considerando a ocorrência de bactérias desnitrificantes, que foram qualificadas no metabolismo bacteriano. Silva *et al.* (2008) encontraram uma teia microbiana anaeróbia na Baía de Guanabara, semelhante a esta encontrada no Paraíba do Sul.

A mineralização da matéria orgânica começa com a quebra dos biopolímeros em monômeros e oligômeros, que são transportados para dentro da célula bacteriana, ficando disponíveis para as reações de óxido-redução, que culminam na geração de energia, gás carbônico e água – produtos finais da mineralização (Fenchel *et al.*, 1988). Os processos anaeróbios facultativos, desnitrificante e sulfato-redutor, que produzem, respectivamente, 50, 100 e 170 kJ/mol, são termodinamicamente inferiores aos processos aeróbios (500 kJ/mol) (Edwards *et al.*, 2005). Contudo, interpretações sobre maior preservação ou degradação da matéria orgânica no ambiente, devem levar também em conta, a biomassa bacteriana e não apenas, a termodinâmica diferenciada das comunidades aeróbias e anaeróbias.

Os valores de carbono bacteriano (Figura 3) encontrados no delta do Paraíba do Sul foram altos se comparados a outras regiões estuarinas impactadas. Crapez *et al.* (2001) encontraram a variação do carbono bacteriano entre 1,962 - 2,640 µg C.g-1 na praia da Boa Viagem na Baía de Guanabara. Na região portuária da Baía de Guanabara, foi encontrado na estação seca, valores de 0,0019 – 0,0245 µg C.g-1 e na chuvosa, 0,0087 – 0,0191 µg C. g-1 (Fonseca, 2004). Laut *et al.* (2007) encontraram no estuário do rio Itacorubi (SC) concentrações de carbono bacteriano entre 0,008 – 0,031 µg C.g-1. Silva *et al.* (2010) encontraram em dois testemunhos na Enseada de Jurujuba, o carbono bacteriano variando entre 0.004 a 0.051 µg C.g-1. Fontana *et al.* (2010) demonstraram que no estuário do Suruí, na Baía de Guanabara, uma variação do carbono bacteriano que oscilou de 0,248 a 10,241 µg C.g-1. No manguezal do rio Suruí, estuário de pequeno porte (3 km), o grande volume de biomassa bacteriana foi relacionada às concentrações de Hidrocarbonetos Poliaromáticos (HPAs) e à matéria orgânica total, bem como à carga de efluentes domésticos e industriais. Os altos valores encontrados no delta (1,31 – 9,46 µg C.g-1) podem ser o resultado dos impactos que o rio Paraíba do Sul sofre ao longo de seu curso, tais como, aporte de efluentes das atividades agrícolas (ex. cana-de-açúcar), pecuária de bovinos, esgoto doméstico e industrial.

## Conclusão

Os sedimentos superficiais do delta estuarino do rio Paraíba do Sul 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 desse rio de médio porte. Os biopolímeros carboidratos, proteínas e lipídeos também apresentaram concentrações inferiores a outros ambientes. Em função dessas baixas concentrações, pode-se classificar o ambiente como meso-oligotrófico. A razão CARBOIDRATO:COT identificou o impacto de atividades antrópicas, mais especificamente, o aporte de esgoto doméstico ao longo de todo o seu curso e de efluente da indústria açucareira fortemente presente no seu baixo curso. Os altos valores de carbono bacteriano encontrados também são, provavelmente, devidos aos impactos descritos. A comunidade bacteriana responsável pela hidrólise da matéria orgânica é predominantemente anaeróbia e anaeróbia facultativa, implicando em perda de nitrogênio para a atmosfera (desnitrificação) e produção de sulfetos (sulfato-redução) e, os baixos valores da razão PROTEÍNA:CARBOIDRATO, refletem essa perda de nitrogênio (presente nos compostos protéicos) considerando a ocorrência de bactérias desnitrificantes e os altos valores de carbono bacteriano.

## Agradecimento

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo financiamento da bolsa de Pós Doutorado Junior (PDJ -processo nº: 150095/2007-4).

## Referências

- Abdel Gawad, E. A.; Al Azab, M. & Lotfy, M. M. 2008. Assessment of organic pollutants in coastal sediments, UAE. *Environmental Geology*, 54: 1091-1102.
- Alef, K. & Nannipieri, P. 1995. Enrichment, isolation and counting of soil microorganism. In: ALEF, K. & NANNIPIERI, P.(eds.). *Methods in applied soil microbiology and biochemistry*. Academic Press, p.123-186.
- 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. Disponível em: <http://engineers.ihs.com/documents/abstract/NWETIBA>).
- Bernini, E. & Rezende, C. E. 2004. Estrutura da vegetação em floresta de mangue do estuário do rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. *Acta Botanica Brasílica*, 18(3): 491-502.
- Bernini, E.; Santos, D. O. & Resende, C. E. 2003. Estrutura de um bosque de manguezal do estuário do rio Paraíba do Sul, estado do Rio de Janeiro, Brasil. In: MANGROVE, *Anais, Bahia*, 58p.
- Berner, 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.
- Böttcher, M. E.; Hespeneide, 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: 77-90.
- Carlucci, A. F.; Craven, D. B.; Robertson, D. J. & Williams, P. M. 1986. Surface-film microbial populations diel amino acid metabolism, carbon utilization and growth rates. *Marine Biology*, 92: 289-297.
- Carreira, R. S.; Wagener, A. L. R.; Readman, J. W.; Fileman, T. W.; Macko, S.A. & Veiga, A. 2004.

- Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space-time variations. *Estuarine, Coastal Shelf Science*, 60: 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.
- Costa, G. 1994. *Caracterização histórica, geomorfológica e hidráulica do estuário do Paraíba do Sul*. Programa de Pós Graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Dissertação de Mestrado, 97 p.
- 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.
- Crapez, M. A. C.; Cavalcante, A. C.; Bispo, M. G. S & Alves, P. H. 2001. Distribuição e atividade enzimática de bactérias nos limites inferior e superior entre-marés na Praia de Boa Viagem, Niterói, R.J., Brasil. In: MORAES, R.; CRAPEZ, M.; PFEIFFER, W.; FARINA, M.; BAINY, A. & TEIXEIRA, V. (eds.). *Efeito de poluentes em organismos marinhos*, São Paulo, Arte e Ciência, Villipress, p.129-138.
- De Souza Jr., D. I. 2004. A degradação da bacia do rio Paraíba do Sul. *ENGUESTA*, 3(6): 99-105.
- 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*, 44: 611-622.
- DNAE - DEPARTAMENTO NACIONAL DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. 1983. *Boletim Fluviométrico F-5.02, Bacia do Paraíba do Sul*, 786p.
- Dubois, M.; Gilles, K. A.; Hamilton, J. K.; Rebers, P. A. & Smith, F. 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, 28: 350-356.
- Edwards, K. J.; Bach, W. & McCollom, T. M. 2005. Geomicrobiology in oceanography: microbe-mineral interactions at and below the seafloor. *Trends in Microbiology*, 13(9): 449-456.
- Eichler, P. P. B.; Eichler, B. B.; Miranda, L. B.; Pereira, E. R. M.; Kfoury, P. B. P.; Pimenta, F. M.; Bérnago, 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. & Frascchetti, S. 1995. A three-year time series of elemental and biochemical composition of organic matter in subtidal sediments of the Ligurian Sea (northwestern Mediterranean). *Journal of Continental Shelf Research*, 15: 1453-1469.
- Fabiano, M.; Povero, P.; Danovaro, R. & Mistic, C. 1999. Particulate organic matter composition in a semi-enclosed Periarctic system: the Strait of Magellan. *Scientia Marina*, 63(1): 89-98.
- Fenchel, T.; King, G. M. & Blackburn, T. H. 1988. *Bacterial biogeochemistry: the ecophysiology of mineral cycling*. 2<sup>nd</sup> Edition. Academic Press, 307 p.
- Fernandez, 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.
- Flemming, B. W. 2000. A revised textural classification of gravel-free muddy sediments of ternary diagrams. *Continental Shelf Research*, 20: 1125-1137.
- Fonseca, E. M. 2004. *Estudo da interação entre atividade bacteriana, metais pesados e matéria orgânica nos sedimentos da Baía de Guanabara-RJ*. Programa de Pós Graduação em Geologia e Geofísica Marinha, Universidade Federal Fluminense, Dissertação de Mestrado, 105 p.
- Fontana, L. F.; Mendonça Filho, J. G.; Pereira Netto, A. D.; Sabadini-Santos, E.; Figueiredo Jr., A. G. & Crapez, M. A. C. 2010. Geomicrobiology of cores from Suruí mangrove - Guanabara Bay – Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 60: 1674-1681.
- 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 gives a linear photometric response. *Analytical Biochemistry*, 48: 422–427.
- Kepner, Jr. & Pratt, J. R. 1994. Use of fluorochromes for direct enumerations of total bacteria in environmental samples: past and present. *Microbiological Reviews*, 58: 603–615.
- Laut, L. L. M.; Silva, F. S.; Bonetti, C.; Figueiredo Jr., A. G. & Crapez, M. A. C. 2007. Foraminíferos e atividade bacteriana aplicados no diagnóstico ambiental do Estuário do Rio Itacorubí, Florianópolis, SC. *Revista Brasileira de Geociências*, 37(3): 565–578.
- Marsh, J. B. & Wenstein, D. B. 1966. A simple charring method for determination of lipids. *Journal of Lipid 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. D. & 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.
- Nimer, E. 1989. *Climatologia do Brasil*. IBGE (ed). 420 p.
- 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 sugarcane industry. *Environmental Pollution*, 102: 321–326.
- Pereira, J. L. J. 1998. *Caracterização geológica e sedimentológica da plataforma interna ao largo do trecho Ponta do Ubú – Barra de Itapemirim, ES*. Programa de Pós Graduação em Geologia e Geofísica Marinha, Universidade Federal Fluminense, Dissertação de Mestrado, 84 p.
- Piotrowski, S. 2004. Geochemical characteristics of bottom sediments in the Odra River estuary – Roztoka Ordzanska (North-west Poland). *Geological Quarterly*, 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.
- RADAMBRASIL. 1983. *Levantamento de Recursos Naturais*, vol. 32, folha SF. 23/24 Rio de Janeiro/Vitória; geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Ministério das Minas e Energia, Rio de Janeiro, 1983, 6 mapas. 780p.
- Rice, D. L. 1982. The detritus nitrogen problem: new observations and perspectives from organic geochemistry. *Marine Ecology Progress Series*, 9: 153–162.
- Rosso, T. C. A.; Neves, C. F. & Rosman, P. C. C. 1991. O Estuário do Paraíba do Sul: Perspectivas em um cenário de variação de nível do mar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS 9, SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE HIDRÁULICA E RECURSOS HÍDRICOS 5, *Anais, Rio de Janeiro*, 3: 578–586.
- 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*, 58: 601–606.
- Silva, F. S.; Pereira, D. C.; Sanchez-Nunez, M. L.; Krepsky, N.; Fontana, L. F.; Baptista-Neto, J. A. & Crapez, M. A. C. 2008. Bacteriological study in the superficial sediments of the Guanabara bay, RJ, Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, 56(1): 13–22.
- Silva, F. S.; Santos, E. S.; Laut, L. L. M.; Sanchez-Nunez, M. L.; Fonseca, E. M.; Baptista-Neto, J. A.; Mendonça-Filho, J. G. & Crapez, M. A. C. 2010. Geomicrobiology and biochemical composition of two sediment cores from Jurujuba sound - Guanabara Bay - SE Brazil. *Anuário do Instituto de Geociências-UFRJ*, 33(2): 24–35.
- Siqueira, G. W.; Braga, E. S.; Mahiques, 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*. Edgard Blucher, São Paulo, 317 p.
- Turner, A. & Millward, G. E. 2002. Suspended particulates: their role in estuarine biogeochemical cycles. *Estuarine, Coastal Shelf Science*, 55: 857-883.
- 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. *Ecological Risk Assessment Support Center*. NCEA-C-1282 Las Vegas: Office of Research and Development, 23p.
- Viguri, J.; Verde, J. & Irabien, A. 2002. Environmental assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Santander Bay, Northern Spain. *Chemosphere*, 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.
- Yamanaka, T. 2008. *Chemolithoautotrophic bacteria – Biochemistry and environmental biology*. Japão, Spring. 167p.