ANA CAROLINA GODOI

Remineralização da matéria orgânica sedimentar em resposta à
simulação de processos oceanográficos

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências, programa de Oceanografia, área de Oceanografia Biológica.

Orientador:

Prof. Dr. Paulo Yukio Gomes Sumida

São Paulo
2013

Universidade de São Paulo
Instituto Oceanográfico

Remineralização da matéria orgânica sedimentar em resposta à simulação de processos oceanográficos

Ana Carolina Godoi

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, no Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Biológica.

Julgada em ____/____/____

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

“À minha querida família: Godoi, Maria, Van e Mi.”

Agradecimentos

Agradeço ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP) por ter proporcionado a realização deste estudo e toda a infraestrutura necessária. A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Ensino Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado disponibilizada e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo financiamento do projeto de pesquisa.

Ao Prof^o Dr. Paulo Yukio Gomes Sumida, pela orientação, conselhos, conversas, oportunidades de embarque e principalmente por ter confiado em mim e no meu trabalho este tempo todo. Foi gratificante ter sido orientada por você e ver o seu entusiasmo e paixão pelo seu trabalho e pela Oceanografia! Muito obrigada!!

A todos os integrantes do Laboratório de Dinâmica Bêntica do IOUSP: Arthur, Betina, Camis, Carol, Felipe, Juan, Karin, Maria, Marquinhos, Mau, Miguel, Olivia, Pacú, Paula e Renato, muito obrigada por tudo em que me ajudaram, pelas saídas de campo e embarques sempre divertidos e pela amizade! Precisamos de um espaço maior, urgente!rsrs

Ao Arthur, por me ouvir nas minhas dúvidas com meus dados e pelo auxílio nas estatísticas e no abstract. Bê, pelos auxílios nas análises de lipídios logo que entrei no lab e por toda ajuda. Karin e Rê, pelas ajudas, conversas e pelos bolos sempre maravilhosos!rs No caso do Rê os agradecimentos são à sua mãe, pelo bolo de cenoura delicioso!rs

À Camis, Mau e Maria, pela amizade, conversas e toda a ajuda. Camis, muito obrigada pelo auxílio com os lipídios, com as discussões sobre nossos projetos e dados e todas as outras coisas em que me auxiliou. Você tem muito talento e força, vai em frente!! Mau, a melhor risada do IO, inteligentíssimo e corajoso (O BioSuor merece coragem!), obrigada por tudo mesmo. Maria, que se acha muitas vezes brava mas que sempre vi com muita doçura, te admiro por trabalhar com a meiofauna, pra mim é uma tarefa impossível!rs Adoro vocês, torço por vocês e espero que nossa amizade continue!

À Paula, muito obrigada por tudo mesmo! Pela amizade, pelo projeto, por me ajudar com minhas dúvidas, pela companhia em Ubatuba e nos embarques (foram loongos meses mas conseguimos lidar muito bem com o isolamento de tudo e todos, conseguimos nos divertir e fortalecemos a nossa amizade!). Tenho um carinho enorme por você e espero que possamos trabalhar mais vezes juntas!

A todos do “corredor do bentos”: Cau e Paulinha, pelos cafês e conversas divertidas, Sandrinha, muito querida e especial. Sem você o IO não seria o mesmo, sua alegria contagia demais. Ju e Mi, muito lindas e especiais, gostei muito de conhecer vocês e obrigada por toda ajuda e conversas, muito sucesso pra vocês sempre!!

Ao Dr. Marcos Yukio Yoshinaga, pelos auxílios nos cromatogramas de lipídios.

A todos os técnicos e funcionários do IO que me auxiliaram durante minha pesquisa. Satiê, Lourival e pessoal do LabQOM, obrigada pela ajuda nas leituras dos lipídios. Prof^o Gaeta e Maisa, por disponibilizarem o Laboratório de Produtividade Primária para leitura dos nutrientes. Rosa, Edilson e

Zezé, sempre muito prestativos em tudo que precisava. Dona Cida, pelos litros de água destilada!rs Ruth e Cidinha, por terem me ajudado a otimizar meu trabalho com a lavagem interminável dos meus tubos. Marlene, pelos auxílios burocráticos. Às meninas da secretaria de Pós, Ana, Silvana e Letícia, por me ajudarem em todas as minhas dúvidas e em tudo que necessitava. Ao Tomas, meu muitíssimo obrigada por toda ajuda, desde as coletas de campo e aos auxílios ao longo das minhas análises. Até perdi as contas de quantas vezes você desligou a mufla pra mim. Muitas vezes pensei que iria explodir o IO!rsrs

A todos os funcionários da Base de Ubatuba. Manuel, Oziel, Daico e Adriano, pelos embarques sempre divertidos e com ótimos almoços! Dona Cida, Beth e Seu Orlando, vocês são muito queridos e a comida de vocês é simplesmente maravilhosa! Fernando, pelos auxílios nos carregamentos e montagem de equipamentos.

Ao pessoal da biblioteca, sempre muito prestativos!

Ao Betão, Didi e funcionárias, pelos cafés da manhã e da tarde de cada dia!

A todos os meus amigos que a vida Oceanográfica me presenteou e que me acompanham desde a graduação até agora: Kalindi, Rafa, Alê, Nestor, Oscar, Diana, Gianfranco, Cintia, Larissa, Mari Baixinha, Binho, Nair e Juliane. PG e Carol, amo muito vocês e amigos como vocês não tem! Estou ausente mas prometo visitar vocês urgente! Gui Coelho e Caio Ribeiro, meus marinheiros preferidos. Tenho muito orgulho de vocês! Ao Caio ainda pelos auxílios nas análises de nutrientes em Ubatuba e por toda a companhia e amizade no tempo em que estive lá! Obrigada Povo Carente!

Aos meus amigos queridos que fiz ao longo da minha vida: Renata, Natalie, Mariana, Tibas, Sazon, Nessinha, Léo, Tha e à todos os outros que fazem os meus dias muito mais alegres e especiais. Amo todos vocês!

À minha família. Aos meus velhinhos amados, meus pais Maria e Benedito e à minha irmã-mãe Vanessa pelo amor, carinho e confiança que sempre tive de sobra. Obrigado por estarem ao meu lado em todos os momentos. Já passamos por inúmeros momentos, de vitórias e dificuldades, mas o mais importante é que estamos sempre juntos. Impossível medir o amor que tenho por vocês.

Ao meu companheiro de vida, pessoa que escolhi para estar ao meu lado, Érico, por todo o amor nesses anos. Pela paciência neste fim de mestrado (sei que precisou de muita!rs) e por estar ao meu lado nas minhas escolhas de vida e na minha profissão. Amo muito você!

E a todas as outras pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho e que de alguma forma estiveram presentes na minha vida ao longo deste período.

MUITO OBRIGADA!!!

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	7
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	8
3.1. Área de Estudo.....	8
3.2. Coleta das Amostras.....	9
3.3. Desenho Experimental.....	10
3.3.1. <i>Experimento Enriquecimento</i>	12
3.3.2. <i>Experimento Ressuspensão</i>	13
3.3.3. <i>Amostragens</i>	14
3.4. Parâmetros Sedimentares.....	16
3.5. Ácidos Graxos.....	17
3.6. Fluxos na Interface Água-Sedimento.....	18
3.7. Análises Estatísticas.....	19
4. RESULTADOS.....	21
4.1. Experimento Enriquecimento.....	21
4.1.1. <i>Parâmetros Sedimentares</i>	21
4.1.2. <i>Ácidos Graxos</i>	25
4.1.3. <i>Fluxos na Interface Água-Sedimento</i>	35
4.1.4. <i>Correlações</i>	39
4.2. Experimento Ressuspensão.....	41
4.2.1. <i>Parâmetros Sedimentares</i>	41
4.2.2. <i>Ácidos Graxos</i>	44
4.2.3. <i>Fluxos na Interface Água-Sedimento</i>	51
4.2.4. <i>Correlações</i>	56
5. DISCUSSÃO.....	58
5.1. Experimento Enriquecimento.....	58
5.1.1. <i>Parâmetros Sedimentares</i>	58
5.1.2. <i>Ácidos Graxos</i>	59
5.1.3. <i>Fluxos na Interface Água-Sedimento</i>	61
5.2. Experimento Ressuspensão.....	64
5.2.1. <i>Parâmetros Sedimentares</i>	64

5.2.2. Ácidos Graxos.....	65
5.2.3. Fluxos na Interface Água-Sedimento.....	68
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	72
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	73
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Mapa da área de estudo com destaque para os pontos de amostragem, próximos à Ilha Vitória. P₁ refere-se ao ponto de coleta para a realização do Experimento de Enriquecimento Orgânico e P₂ ao ponto de coleta do Experimento de Ressuspensão.....10
- Figura 2. Experimento Enriquecimento: tanques de cada tratamento, o primeiro com o fitoflagelado *Tetraselmis* sp. e o segundo com a diatomácea *Phaeodactylum tricornutum*. Os tanques não possuíam comunicação entre si e ficaram alocados em uma sala com temperatura controlada (19°C).....13
- Figura 3. Experimento Ressuspensão: bombas de circulação interna alocadas em cada testemunho durante 12 horas para a ressuspensão do sedimento. Durante este período, os testemunhos permaneceram fechados para evitar a perda de sedimento.....14
- Figura 4. Sistema de Rotação Magnética para a análise dos fluxos de O₂ dissolvido e nutrientes inorgânicos dissolvidos da interface água-sedimento de ambos os experimentos.....15
- Figura 5. Variação temporal na concentração de fitopigmentos superficiais do sedimento (0-1 cm), média $\pm$ erro padrão, nos tratamentos e controle do Experimento Enriquecimento.....22
- Figura 6. Variação temporal na concentração de fitopigmentos integrados do sedimento (0-20 cm), média $\pm$ erro padrão, nos tratamentos e controle do Experimento Enriquecimento.....23
- Figura 7. Variação temporal da porcentagem de matéria orgânica total (MOT) superficial (0-1cm) e integrada (0-20 cm) do sedimento, média $\pm$ erro padrão, nos tratamentos e controle do Experimento Enriquecimento.....24
- Figura 8. Variação temporal da porcentagem de carbono orgânico total (COT) na camada superficial do sedimento (0-1 cm), média $\pm$ erro padrão, dos tratamentos e controle do Experimento Enriquecimento.....25
- Figura 9. Concentração dos compostos ácidos identificados no fitoflagelado *Tetraselmis* sp. e na diatomácea *Phaeodactylum tricornutum* adicionados aos tratamentos no Experimento Enriquecimento.....26
- Figura 10. Variação temporal das concentrações das séries de ácidos graxos do sedimento para tratamentos e controle do Experimento Enriquecimento.....31
- Figura 11. Variação temporal das concentrações dos ácidos graxos totais e das séries de ácidos graxos do sedimento para tratamento e controle do Experimento Enriquecimento.....31
- Figura 12. Porcentagens relativas de contribuição das diferentes séries de ácidos graxos do sedimento para tratamentos e controle do Experimento Enriquecimento.....32

- Figura 13. Análise de Componentes Principais, avaliando a contribuição e influência temporal das variações dos parâmetros sedimentares, ácidos graxos e densidade de procariotos vivos para tratamento com *Tetraselmis* e controle no Experimento Enriquecimento.....33
- Figura 14. Análise de Componentes Principais, avaliando a contribuição e influência temporal das variações dos parâmetros sedimentares, ácidos graxos e densidade de procariotos vivos para tratamento com *Phaeodactylum* e controle no Experimento Enriquecimento.....34
- Figura 15. Variação temporal nos fluxos de O₂ dissolvido, média $\pm$ erro padrão, para os tratamentos *Tetraselmis*, *Phaeodactylum* e controle do Experimento Enriquecimento.....36
- Figura 16. Variação temporal nos fluxos dos compostos nitrogenados: nitrito (NO₂⁻), nitrato (NO₃⁻), amônio (NH₄⁺) e Nitrogênio Inorgânico Dissolvido (NID); média $\pm$ erro padrão, para tratamentos e controle do Experimento Enriquecimento.....37
- Figura 17. Porcentagem de contribuição dos compostos nitrogenados inorgânicos (NO₂⁻, NO₃⁻ e N-NH₄⁺) nos fluxos de Nitrogênio Inorgânico Dissolvido (NID), do Experimento Enriquecimento.....38
- Figura 18. Variação temporal nos fluxos de fosfato (PO₄³⁻), média $\pm$ erro padrão, para os tratamentos *Tetraselmis*, *Phaeodactylum* e controle do Experimento Enriquecimento.....38
- Figura 19. Variação temporal nos fluxos de silicato (Si(OH)₄), média $\pm$ erro padrão, para os tratamentos *Tetraselmis*, *Phaeodactylum* e controle do Experimento Enriquecimento.....39
- Figura 20. Comparação entre a concentração de clorofila-a superficial (Chl-a Sup) e Nitrogênio Inorgânico Dissolvido (NID) e Fluxo de O₂ dissolvido e Fitopigmentos superficial no tratamento com *Tetraselmis* do Experimento Enriquecimento.....40
- Figura 21. Comparação entre os fluxos de O₂ dissolvido e amônio (N-NH₄⁺) e Fitopigmentos superficial e fluxo de silicato Si(OH)₄ no tratamento com *Phaeodactylum* do Experimento Enriquecimento.....40
- Figura 22. Variação temporal na concentração de fitopigmentos superficiais do sedimento (0-1cm), média $\pm$ erro padrão, no tratamento e controle do Experimento Ressuspensão.....42
- Figura 23. Variação temporal da porcentagem de matéria orgânica total (MOT) superficial (0-1cm) e integrada (0-20 cm), média $\pm$ erro padrão, do tratamento e controle do Experimento Ressuspensão.....43
- Figura 24. Variação temporal da porcentagem de carbono orgânico total (COT) na camada superficial do sedimento (0-1 cm), média $\pm$ erro padrão, do tratamento e controle do Experimento Ressuspensão.....43

Figura 25. Variação temporal das concentrações das séries de ácidos graxos para tratamento e controle do Experimento Ressuspensão.....	47
Figura 26. Porcentagens relativas de contribuição das diferentes séries de ácidos graxos para tratamento e controle do Experimento Ressuspensão.....	48
Figura 27. Variação temporal na porcentagem de contribuição de ácidos graxos referentes às bactérias (i.e., $\Sigma C13$, $\Sigma C14$, $\Sigma C15$, $\Sigma C17$, $\Sigma BRANCH$) do tratamento e controle do Experimento Ressuspensão.....	49
Figura 28. Análise de Componentes Principais, avaliando a contribuição e influência temporal das variações dos parâmetros sedimentares, ácidos graxos e densidade de procariotos vivos para tratamento e controle no Experimento Ressuspensão.....	50
Figura 29. Variação temporal nos fluxos de Oxigênio dissolvido, média $\pm$ erro-padrão, do Experimento Ressuspensão.....	52
Figura 30. Variação temporal nos fluxos dos compostos nitrogenados nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), amônio ($N-NH_4^+$) e NID, média $\pm$ erro padrão, para tratamento e controle do Experimento Ressuspensão.....	53
Figura 31. Porcentagem de contribuição dos compostos nitrogenados inorgânicos (NO_2^- , NO_3^- e $N-NH_4^+$) nos fluxos de Nitrogênio Inorgânico Dissolvido (NID), do Experimento Ressuspensão.....	54
Figura 32. Fluxos de Fósforo, média $\pm$ erro padrão, para tratamento e controle, durante o Experimento Ressuspensão.....	55
Figura 33. Fluxos de Silicato, média $\pm$ erro padrão, para tratamento e controle, durante o Experimento Ressuspensão.....	55
Figura 34. Comparação entre a concentração de clorofila-a superficial (Chl-a Sup) e Amônio ($N-NH_4^+$) e Fósforo (PO_4^{3-}) do tratamento, do Experimento Ressuspensão.....	56
Figura 35. Comparação entre a porcentagem de Carbono Orgânico Total (COT) e os fluxos de Nitrato (NO_3^-) e Densidade de procariotos vivos e Fósforo (PO_4^{3-}), do controle no Experimento Ressuspensão.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Porcentagem de água, densidade e porosidade do sedimento utilizado durante o Experimento Enriquecimento, média $\pm$ desvio padrão, antes e depois da simulação.....	21
Tabela II: Comparação entre as concentrações de clorofila-a (chl-a) e feopigmentos superficiais nos tratamentos e controle durante o Experimento Enriquecimento. ANOVA ($p < 0,05$; Tukey ou SNK).....	22
Tabela III: Comparação entre as concentrações de clorofila-a (chl-a) e feopigmentos integrados do sedimento nos tratamentos e controle durante o Experimento Enriquecimento. ANOVA ($p < 0,05$; Tukey).....	23
Tabela IV: Comparação entre as concentrações de MOT integrada do sedimento nos tratamentos e controle durante o Experimento Enriquecimento. ANOVA ($p < 0,05$; Tukey).....	25
Tabela V: Comparação entre as variações temporais das concentrações das séries de ácidos graxos SCFA, MUFA, BRANCH e PUFA no sedimento, entre tratamentos e controle durante o Experimento Enriquecimento. ANOVA ($p < 0,05$; Tukey).....	28
Tabela VI: Concentrações dos principais ácidos graxos encontrados no sedimento no Experimento Enriquecimento para tratamentos e controle.....	29
Tabela VII: Concentrações inicial ($t=0$) e final ($t=30$ dias) de oxigênio dissolvido e nutrientes inorgânicos dissolvidos do sistema para tratamento e controle do Experimento Enriquecimento.....	35
Tabela VIII: Valores médios dos fluxos de O_2 e nutrientes inorgânicos dissolvidos do tratamento e controle para o Experimento de Enriquecimento. As médias foram calculadas através da soma de todos os valores, divididos pela quantidade de amostragens ($n=6$ dias).....	35
Tabela IX: Comparação entre os fluxos de Fosfato (PO_4^{3-}) nos tratamentos e controle durante o Experimento Enriquecimento. ANOVA ($p < 0,05$; Tukey).....	39
Tabela X: Porcentagem de água, densidade e porosidade do sedimento utilizado durante o experimento ressuspensão, média $\pm$ desvio padrão, antes e depois da simulação.....	41
Tabela XI: Concentrações dos principais ácidos graxos encontrados no sedimento no Experimento Ressuspensão para tratamentos e controle.....	45

Tabela XII: Concentrações inicial (t=0) e final (t=30 dias) de oxigênio dissolvido e nutrientes inorgânicos dissolvidos do sistema para tratamento e controle do Experimento Ressuspensão.....	51
Tabela XIII: Valores médios de fluxos de O ₂ e nutrientes inorgânicos dissolvidos do tratamento e controle para o Experimento de Ressuspensão. As médias foram calculadas através da soma de todos os valores, divididos pela quantidade de amostragens (n=6 dias).....	51
Tabela XIV: Comparação entre as concentrações de nitrato e amônio no tratamento e controle durante o Experimento Ressuspensão. ANOVA (p < 0,05; Tukey ou SNK).....	53
Tabela XV: Comparação entre os fluxos de silicato no tratamento ao longo durante o Experimento Ressuspensão. ANOVA (p < 0,05; Tukey).....	56
Tabela XVI: Principais biomarcadores lipídicos identificados e suas possíveis fontes na camada superficial do sedimento no Experimento Ressuspensão.....	67

RESUMO

Os sedimentos marinhos são receptores finais de vários compostos da coluna de água, possuindo uma participação ativa nos ciclos biogeoquímicos. Comunidades microbianas possuem um papel crucial nestes ciclos, sendo responsáveis por grande parte da remineralização da matéria orgânica em sedimentos superficiais. Foram realizados dois experimentos com simulações de processos oceanográficos em microcosmos: Enriquecimento Orgânico, testando a diferença entre a chegada de fitoflagelados e diatomáceas no sedimento e Ressuspensão, simulando a passagem de frente fria. Foram analisados os compostos referentes à qualidade e quantidade da matéria orgânica sedimentar, assim como o fluxo de nutrientes da interface água-sedimento. No Experimento Enriquecimento, as diferentes algas causaram respostas distintas nos processos de degradação da matéria orgânica, aumentando a qualidade e o metabolismo das comunidades presentes, além de modificar os fluxos de nutrientes, sendo notada uma resposta mais rápida nos mecanismos de degradação devido à adição do fitoflagelados. No Experimento Ressuspensão, o distúrbio físico ocasionou uma resposta imediata e significativa na liberação dos nutrientes do sedimento para a interface água-sedimento e alterações nas concentrações de ácidos graxos, principalmente nos dois primeiros dias após a simulação. Logo, os diferentes eventos oceanográficos simulados comprovaram sua influência frente aos processos biogeoquímicos, principalmente na disponibilidade de ácidos graxos e na liberação de nutrientes para a água sobrejacente.

Palavras-chave: remineralização, processos biogeoquímicos, sedimentos, matéria orgânica, interface água-sedimento.

ABSTRACT

Marine sediments are the final receivers of many organic compounds from the water column, playing an important role in biogeochemical cycles. Microbial communities are important to these cycles as they remineralize organic matter within surface sediments. Microcosm experiments were conducted to simulate two important oceanographic processes: Organic Enrichment, to test differences between sinking patterns of phytoflagellates and diatoms and Resuspension, simulating the passage of a cold front. The quality and amount of the organic matter was assessed, as well as the nutrient flow between the sediment-water interface. In the Enrichment Experiment, distinctive responses in the degradation processes were noted between treatments where the addition of phytoflagellates increased the quality of the organic matter, caused faster metabolism communities present in the sediment, and modify the patterns of nutrient flux rates. In the Resuspension Experiment, the physical disturbance caused an immediate and significant release of nutrients from the sediment to the sediment-water interface and changed the in the concentrations of fatty acid content most notably during two days after the resuspension event. Thus, the different simulated oceanographic events influenced biogeochemical processes, particularly in the availability of fatty acids and the release of nutrients to the overlying water.

Keywords: remineralization, biogeochemical processes, sediments, organic matter, sediment-water interface

1. INTRODUÇÃO

A remineralização da matéria orgânica (MO) é um componente-chave no ciclo biogeoquímico global (Burdige, 2007). No ambiente marinho, ela se inicia na coluna de água continuando após a sua deposição, nos sedimentos. Estes são responsáveis por cerca de 90% do enterramento de carbono no oceano (Henrichs, 1992; Hedges & Keil, 1995), sendo receptores de vários tipos de compostos da coluna de água. Agem como reguladores dos processos que ocorrem no interior da coluna sedimentar, sendo extremamente importantes para o ciclo do carbono e o fluxo de nutrientes (Hedges & Keil, 1995).

Nos ciclos biogeoquímicos dos nutrientes, os sedimentos possuem uma participação ativa, atuando na remobilização, retenção e biodisponibilidade, além de atuarem em processos de oxidação da MO e adsorção. Por armazenarem grandes quantidades de material orgânico, os sedimentos também podem influenciar nos teores de oxigênio dissolvido em águas de fundo e na produtividade primária do sistema, através de processos como a denitrificação feita por bactérias, que fornecem cerca de 80% do nitrogênio necessário ao fitoplâncton (Dale & Prego, 2002) e o tamponamento do fósforo (Fonseca, 2004).

Comunidades microbianas possuem um papel crucial nestes processos (Arrigo, 2005), atuando diretamente no fluxo de energia dos ecossistemas aquáticos (Azam et al., 1983). Responsáveis por aproximadamente metade da produção primária na Terra, os microrganismos são fundamentais para a oxidação de compostos orgânicos complexos (Herbert, 1999; Zonneveld et al., 2010), principalmente nas camadas superiores dos sedimentos (Zonneveld et al., 2010). Cerca de 30-99% da matéria orgânica produzida na coluna de água é remineralizada nas camadas superficiais (Henrichs, 1992; Hedges & Keil, 1995).

O processo de degradação biogeoquímica da matéria orgânica particulada (MOP) mediada por microrganismos é conhecido como diagênese recente da MO (Henrichs, 1992). O termo diagênese compreende a soma total de todos os processos (físicos, químicos e biológicos) que impliquem em alterações no sedimento ou rocha sedimentar após uma deposição (Boudreau, 1997). Na diagênese recente da MO são utilizados uma variedade de compostos inorgânicos como aceptores de elétrons nas

reações químicas de degradação (Kristensen, 2000) e o material orgânico depositado é degradado a CO_2 , nutrientes (principalmente os essenciais a produtividade primária: nitrogênio, fósforo e silício) e água. Em condições anaeróbicas encontradas em maiores profundidades da coluna sedimentar, a degradação continua mais lentamente através da hidrólise de macromoléculas, liberando açúcares, aminoácidos e ácidos graxos de cadeia longa. Estes são oxidados por microrganismos através do uso de outros compostos químicos (e.g. Mn^{4+} , NO_3^- , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , CO_2) (Kristensen, 2000).

O material não degradado é preservado nas frações mais profundas dos sedimentos (Deming & Barros, 1993). Nessas áreas a atividade microbiana é muito reduzida, podendo o material orgânico ser armazenado na forma de querogênio (Burdige, 2007; Killops & Killops, 2005). Outro processo de preservação é a adsorção de nutrientes dissolvidos sobre óxidos/hidróxidos e sobre as partículas sedimentares (Henrichs, 1992; Hedges & Keil, 1995; Wakeham & Canuel, 2006). Os nutrientes se precipitam junto ao material particulado, se depositando ao fundo e ficando indisponível por certo tempo para o consumo por produtores primários (Eschrique, 2011), fato comumente ocorrente com o fosfato.

As taxas de remineralização sedimentar são fortemente influenciadas pela qualidade da MO depositada, que depende diretamente do grau de acoplamento entre o plâncton e o bentos (Sun et al., 1994; Danovaro et al., 2000; Stoeck & Kroncke, 2001). Esta qualidade pode ser definida pela sua composição molecular e reatividade, por substâncias simples e/ou combinadas de polímeros (Danovaro et al., 1999a). Dentre as várias metodologias de identificação e avaliação (e.g. razão C:N), dois métodos importantes e eficazes são os fitopigmentos e os biomarcadores lipídicos.

Os fitopigmentos representam cerca de 5% da matéria orgânica total dos sedimentos. Podem ser considerados como ótimos marcadores de sua qualidade, indicando tanto a produtividade bêmica quanto os fluxos produzidos na coluna de água e exportados para o fundo (Henrichs, 1992). São designados pelas concentrações de clorofila-a e feopigmentos. A primeira reflete a produção primária através da MO (Sun et al., 1994). Já os feopigmentos são indicadores do estado de degradação deste material e dos processos de predação do zooplâncton sobre o fitoplâncton (Sun et al., 1994).

Os biomarcadores lipídicos são uma fração importante dos compostos e da MOP dos organismos marinhos e terrestres que atingem os sedimentos (Wakeham et al., 1997b). Além de serem constituintes essenciais em organismos marinhos, principalmente em produtores primários (Volkman et al., 1987), suas moléculas possuem um alto poder de preservação em relação às outras classes biogeoquímicas. Isso permite a obtenção de dados relevantes sobre a origem, composição, alterações e transporte de suas classes. No processo de degradação, os diversos compostos lipídicos apresentam diferentes taxas degradativas, onde somente alguns conseguem manter sua estrutura original (Wakeham et al., 1997a), tornando-se cada vez mais refratárias. Estes compostos se preservam nas camadas mais profundas do sedimento, ficando indisponíveis por certo tempo para a trama trófica bêntica (Fabiano et al., 1995), até que algum distúrbio físico e/ou biológico possa torná-los disponíveis para o consumo na superfície (Yoshinaga et al., 2008). Dentre as classes lipídicas, os ácidos graxos são biomarcadores versáteis e amplamente utilizados em estudos oceanográficos devido ao seu grande número de estruturas que podem ser sintetizadas (Parrish, 2013). Estão envolvidos em várias funções celulares, como na estruturação das membranas e armazenamento de energia, sendo considerados ótimos indicadores moleculares de organismos específicos e de diferentes fontes de material orgânico (Mudge et al., 1998). Além disso, podem ser importantes indicadores da degradação microbiana sedimentar (Eglinton et al., 1974; Johns et al., 1977), pelos seus compostos específicos referentes a estes organismos.

Em áreas costeiras, onde as produções primária e secundária são maiores (Witte et al., 2003), os processos de deposição, transformação e conservação da MO são extremamente importantes e maiores do que em qualquer outro ambiente (Hedges & Keil, 1995). Nestas áreas, até 50% da produção primária pode ser transferida para o fundo marinho, uma fração muito maior comparada a 1-2% em oceanos abertos (Hedges & Keil, 1995; Killops & Killops, 2005).

Além dos processos bióticos, os fatores abióticos exercem grande influência nos processos conservativos e transformadores do material orgânico em áreas rasas. A ação das ondas, por exemplo, é um importante fator controlador de sua degradação, afetando sua deposição e ressuspensão (Jönsson et al., 2005). O processo ressuspensivo desestrutura e oxigena as camadas sedimentares superiores, liberando nutrientes particulados e dissolvidos, enriquecendo a coluna de água (Tengberg et al., 2003) e

estimulando a remineralização. O efeito da ressuspensão resulta, em muitos casos, em mudanças significantes das taxas de fluxos de compostos essenciais, além de mudanças nos perfis de concentração de nutrientes presentes na coluna sedimentar (Laima et al., 1998; Tengberg et al., 2003).

Para ter acesso às taxas de fluxos em sedimentos, é necessária a observação direta da remineralização dos compostos orgânicos e inorgânicos (Wilson et al., 2013), que resultam em trocas através da interface água-sedimento. Esta consiste em uma zona crítica na qual os processos mediados pela comunidade microbiana modificam os compostos e regeneram nutrientes inorgânicos essenciais (Henrichs, 1992). É caracterizada por gradientes biológicos e físico-químicos acentuados, que promovem mudanças na composição e quantidade da MO (Berner, 1980).

No entanto, observações diretas dos processos biogeoquímicos no sedimento são difíceis. Taxas de remineralização variam tanto espacial como temporalmente e são dependentes de inúmeros fatores, como a concentração de nutrientes e oxigênio da água de fundo, taxas de deposição, temperatura, redução de sulfato e bioturbação (Burdige, 2011). Deste modo, muitos estudos são conduzidos a partir de experimentos em laboratório, que podem ser extremamente vantajosos e satisfatórios, gerando resultados rápidos e permitindo os mais diversos tipos de manipulações e induções de tratamentos (Quintana, 2008).

Experimentos em laboratório consistem em simulações em pequena/média escala de ecossistemas em condições manipuladas. O principal objetivo é tentar compreender e expandir o conhecimento sobre os processos naturais (Fraser & Keddy, 1997). De acordo com Benton et al. (2007), embora o uso de simulações em sistemas laboratoriais possa parecer de caráter limitativo e irreal, especialmente em comparação com as infinitas complexidades do mundo real, a utilidade dos microcosmos é extremamente válida, pois reside na capacidade de explorar e testar mecanismos.

Especificamente em estudos envolvendo microrganismos, experimentos laboratoriais são muito válidos. Microrganismos marinhos possuem altas taxas de crescimento, podendo atingir densidades máximas de 10^6 e 10^{12} cels l^{-1} em tempos muito curtos (i.e. horas a dias) (Duarte et al., 1997), além de serem expostos a uma gama de fatores físicos e biológicos em grande escala. Por estes motivos, estudos com

microrganismos que trabalhem em escalas temporais e espaciais curtas são muito interessantes (Duarte et al., 1997), incluindo seus efeitos nos ciclos biogeoquímicos.

No Brasil, os estudos na área da biogeoquímica do sedimento marinho ainda são incipientes, necessitando de maiores investigações. Não se tem conhecimento sobre trabalhos que abordem exclusivamente os processos regenerativos dos compostos orgânicos pela comunidade microbiana. Em geral, os estudos se concentram em avaliações do metabolismo bêntico e dos processos de degradação da MO com incubações *in situ* em lagoas e lagunas (Machado & Knoopers, 1988; Knoopers et al., 1996; Niencheski & Jahnke, 2002; Fonseca, 2004; Zarzur, 2007), regiões estuarinas Coelho (2011) e para a avaliação da influência de cultivos de organismos (Nazário et al., 2005; Freitas et al., 2008).

No litoral Norte do Estado de São Paulo, especificamente na região de Ubatuba, na plataforma continental interna (5 e 50 metros de profundidade), o grupo de pesquisa do Laboratório de Dinâmica Bêntica (IOUSP) vem estudando e procurando compreender os processos diagenéticos da MO através de estudos com incubações *in situ* e em laboratório. Em áreas rasas, a MO influencia diretamente os compartimentos da biota bêntica (Quintana et al., 2008, 2010). Além disso, a presença de microfitobentos, que acarreta em maiores concentrações de clorofila-a pode ter uma influência maior, já que vai diminuindo em maiores profundidades, na plataforma externa (Alves, 2009). Diversos estudos foram realizados para caracterizar a origem e a composição da MO sedimentar (Burone et al., 2003; Yoshinaga, 2006; Venturini, 2007; Ortulan, 2008; Quintana, 2008; Yoshinaga, 2008), assim como o acoplamento bento-pelágico com a associação ao estudo das comunidades da meio e macrofauna bênticas (Pires, 1992; Corbisier, 1993; Quintana, 2004; Sumida et al., 2005; Alves, 2009; Quintana et al., 2010) e densidades microbianas (Moraes, 2007).

A região de Ubatuba/SP apresenta características oceanográficas relevantes que influenciam diretamente na produtividade primária e na dinâmica bêntica local. A entrada da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) no verão e a ressuspensão do sedimento pela passagem de frentes frias favorecem o florescimento esporádico de diatomáceas. Contudo, a região é caracterizada com a produção primária regenerada na maior parte do ano, com a dominância de nanoflagelados (Aidar et al., 1993; Gaeta et al., 1995, 1999), o que pode ocasionar diferenças na qualidade do material orgânico

sedimentar. Além disso, a ressuspensão expõe materiais orgânicos previamente armazenados nos sedimentos a maiores concentrações de oxigênio, favorecendo o ataque microbiano de bactérias aeróbicas (Ståhlberg et al., 2006). Juntas, estas características podem ter grande influência na remineralização da MO na região.

O presente estudo está inserido no projeto “EXPIAMM – Estudo Experimental dos Processos Diagenéticos na Interface Água-Sedimento Mediado por Microrganismos Marinhos”, cujo objetivo principal é obter uma abordagem quali-quantitativa dos processos ocorrentes na interface água-sedimento e da caracterização da comunidade microbiana sedimentar responsável pela diagênese da MO. A partir desta proposta inicial, o presente projeto visa estudar e compreender a influência de diferentes eventos oceanográficos ocorrentes no litoral Norte de Estado de SP na remineralização da MO, através de simulações em laboratório.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a influência dos eventos de enriquecimento orgânico e ressuspensão nos processos de remineralização da MO sedimentar. Pretende-se, a partir desta proposta inicial verificar possíveis influências temporais:

- Na quantidade, qualidade e composição da MO sedimentar;
- No metabolismo microbiano;
- Nos fluxos dos nutrientes inorgânicos dissolvidos da interface água-sedimento.

Espera-se com os resultados do trabalho responder às seguintes hipóteses:

1. A qualidade da MO sedimentar é maior em sedimentos enriquecidos com nanoflagelados, propiciando uma resposta mais imediata no metabolismo microbiano e um maior fluxo de liberação de nutrientes do sedimento para a coluna de água.
2. A ressuspensão estimula a degradação da MO através do aumento da camada oxigenada e do fluxo de nutrientes do sedimento para a coluna de água.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Área de Estudo

A região de estudo está localizada ao largo do município de Ubatuba, litoral norte do Estado de São Paulo (23°26'02''S; 45°04'16''W), e faz parte da Plataforma Continental Sudeste Brasileira – PCSE. O regime oceanográfico da região é classificado como oligo- a mesotrófico, com baixa produtividade primária devido principalmente à baixa contribuição de aportes de origem terrestre (Gaeta et al., 1999) e pela limitação de compostos inorgânicos de nitrogênio e fósforo (Teixeira & Tundisi, 1981). A maior contribuição de material orgânico para os sedimentos é de origem autóctone (fitoplâncton) (Yoshinaga, 2008; Ortulan, 2008).

As massas de água apresentam uma dinâmica dependente do regime de ventos, correntes e relevo submarino. Na plataforma interna são três as massas de água que influenciam a região: Água Central do Atlântico Sul (ACAS; temperaturas maiores que 6,0°C e menores que 20°C e salinidade 34,6 e 36), Água Tropical (AT; temperaturas maiores que 20°C e salinidade acima de 36) e Água Costeira (AC; 24°C e 34,9), resultado da mistura da água doce de pequenos e médios estuários com águas de plataforma continental (Miranda, 1982; Castro-Filho et al., 1987; Castro & Miranda, 1998). A ACAS permanece maior parte do ano a partir da isóbata de 200 m, no talude continental (Castro-Filho et al., 1987). Castro-Filho et al. (1987) identificaram uma termoclina bem marcada, evidenciando a presença da ACAS na camada de fundo da plataforma interna (entre 20 e 50 m) durante o verão. Este fato é associado à ocorrência de ventos E-NE predominantes, que favorecem a ressurgência que faz com que a ACAS adentre a plataforma (Campos et al., 1995). A consequência deste evento é a injeção de nutrientes na zona fótica (Castro-Filho et al., 1987; Gaeta et al., 1995; Braga & Muller, 1998), o aumento da produtividade primária local (Aidar et al., 1993) e a consequente deposição de matéria orgânica (Silveira et al., 2000).

De acordo com Aidar et al. (1993), os fitoflagelados dominam a comunidade fitoplanctônica da plataforma continental ao largo de Ubatuba, seguidos por diatomáceas, dinoflagelados, cocolitoforídeos e cianobactérias. Mesmo em menor abundância, as diatomáceas são responsáveis por altas taxas de produção primária durante o verão (Susini-Zillmann, 1990). Porém, apesar das altas taxas de crescimento,

sofrem grande pressão de predação, fazendo com que as florações desses organismos sejam rapidamente consumidas pelo zooplâncton (Aidar et al., 1993). Blooms esporádicos de dinoflagelados (Kutner & Sassi, 1978), ciliados (Owen et al., 1992) e *Trichodesmium* sp. (Gianesella-Galvão et al., 1995) também foram observados na região em resposta à injeção de nutrientes em consequência da entrada da ACAS.

No outono e inverno, a região apresenta uma grande incidência de frentes frias (Mahiques et al., 2004), com ventos predominantemente SW. Como resultado, ocorre uma mistura vertical e a destruição da termoclina, além da maior penetração da AT em direção à costa e recuo da ACAS ao largo. As frentes frias também causam a ressuspensão do sedimento, disponibilizando MO e nutrientes para a coluna d'água (Gaeta et al., 1999). Além de acarretarem mudanças na produtividade primária, quantidade e qualidade da matéria orgânica sedimentar (Yoshinaga, 2008), também afetam as comunidades microbianas do sedimento em sua densidade, abundância (Moraes, 2007) e composição (Moraes, 2012).

3.2. Coletas das Amostras

As amostragens foram realizadas a bordo da embarcação *B/Pq Véliger II* do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. As coletas foram realizadas na plataforma sudeste brasileira, porção continental interna de Ubatuba, a 18 milhas náuticas da costa (Figura 1) em duas épocas do ano: novembro de 2009 para o Experimento Enriquecimento Orgânico (EE) e abril de 2011 para o Experimento Ressuspensão (ER).

Figura 1. Mapa da área de estudo com destaque para os pontos de amostragem, próximos à Ilha Vitória. P₁ refere-se ao ponto de coleta para a realização do Experimento de Enriquecimento Orgânico e P₂ ao ponto de coleta do Experimento de Ressuspensão.

Os pontos amostrais foram escolhidos por serem relativamente distantes da costa e possuírem uma maior hidrodinâmica, impedindo desta maneira uma influência antrópica significativa sobre os dados (e.g. eutrofização, poluição, excesso de metais), além de sofrerem influência da ACAS quando ela adentra sobre a plataforma continental interna.

Devido a problemas operacionais e à incompatibilidade do tipo de sedimento no ponto amostral na amostragem para o segundo experimento, dois pontos distintos com distância em torno de 5 km entre si foram amostrados, um para cada experimento (23° 36.679'S – 44°58.598'W a 40 m de profundidade para EE e 23°34,480'S – 45° 00,271'W a 35 m de profundidade para ER, Figura 1).

3.3. Desenho Experimental

Nas duas etapas amostras foram coletadas utilizando um minimulticorer com capacidade de coleta de três testemunhos a cada lançamento. O equipamento tem capacidade de amostras com a interface água-sedimento preservadas. Somente foram considerados testemunhos com uma camada de sedimento superior a 20 cm e que

chegaram ao barco sem evidências de perturbação (i.e. água turva). Ainda no barco, cada testemunho foi fatiado em diferentes estratos sedimentares (0-2, 2-5, 5-10 e 10-20 cm) e armazenado em caixas. Amostras de água também foram coletadas no ponto de amostragem para a posterior montagem dos experimentos.

Em geral, para estudos de fluxos biogeoquímicos, os sedimentos utilizados são intactos (Holmer et al., 2006; Ferguson et al., 2007). No entanto, em estudos com o objetivo de avaliar a resposta microbiológica pode-se optar pela manipulação do sedimento, com a exclusão da fauna por peneiramento ou por hipóxia (Linares & Sundbäck, 2006; Cook et al., 2007; Jensen et al., 2007; Timmermann et al., 2008; Nascimento et al., 2009; Valdemarsen et al., 2009). Como o principal objetivo deste estudo foi observar o papel da comunidade microbiana na remineralização de compostos orgânicos, optou-se pela homogeneização do sedimento, minimizando a variação natural dos testemunhos em relação aos intactos (e.g. quantidade de matéria orgânica e possíveis capturas de manchas de organismos bênticos), além da influência da macrofauna no consumo de oxigênio na coluna sedimentar. Estes fatores poderiam ocasionar a rápida anoxia do sedimento e também influenciar nas medidas de fluxos, mascarando as respostas microbianas esperadas.

Em terra, cada estrato sedimentar foi homogeneizado e peneirado em malha de 1 mm, excluindo desta maneira a macrofauna e as frações mais grosseiras de sedimento, restando somente a meiofauna e os microrganismos. Após o peneiramento, a camada sedimentar foi remontada em testemunhos de acrílico (10 cm de diâmetro interno e 50 cm de altura), com 20 cm de sedimento, preservando as camadas e consequentemente as comunidades microbianas nas diversas profundidades do sedimento. Foi mantida uma coluna de água sobrejacente de 24 cm em cada testemunho.

Os experimentos foram realizados em uma sala de temperatura controlada ($T=19^{\circ}\text{C}$) no Laboratório de Processos Oceanográficos (LIPO) na *Base Norte Clarimundo de Jesus* do IOUSP em Ubatuba. Os testemunhos foram dispostos em tanques de 372 litros (58 X 65 X 98 cm) com a água coletada no ponto amostral, circulação constante para garantir a oxigenação total do sistema e sem a incidência de luz. Em cada experimento um tanque controle também foi monitorado e amostrado. Os testemunhos foram mantidos sempre com aproximadamente 2 cm de água acima de sua altura.

Stocum & Plante (2006) mostraram que os fluxos de nutrientes se estabilizam rapidamente em experimentos que utilizam a retirada da macrofauna por peneiramento e neste mesmo estudo a comunidade bacteriana atingiu sua dinâmica natural em dois dias. Após a disposição nos tanques, os testemunhos permaneceram em aclimação durante cinco dias, seguida de uma amostragem inicial ($t=0$), no controle. Cada experimento durou 30 dias. No presente estudo, foram realizados os seguintes experimentos:

3.3.1. Experimento Enriquecimento Orgânico

As microalgas para cada tratamento foram determinadas a partir de consultas bibliográficas das espécies mais comuns na região. Ambas pertenciam à região de Ubatuba e foram cultivadas previamente no Laboratório de Cultivo de Algas, do IOUSP.

Após o levantamento, foram escolhidos o fitoflagelado *Tetraselmis* sp. (Tratamento I) e a diatomácea *Phaeodactylum tricornutum* (Tratamento II), ambas comuns na região de Ubatuba.

Para simular um excedente em clorofila-a na coluna de água resultante da entrada de nutrientes próximo a costa, o valor escolhido foi o de 5 vezes o valor máximo de clorofila-a encontrado nas águas de Ubatuba (i.e. $2,77 \text{ mg ml}^{-1}$, Aidar 1993). A quantidade de clorofila-a de cada alga foi determinada pela quantificação por espectrofotometria pela metodologia de Lorenzen (1967). As algas adicionadas foram filtradas (filtros Milipore® $0,25 \text{ } \mu\text{m}$) para posterior análise da composição de ácidos graxos. No total, foi filtrado 13,85 mg de cada microalga, correspondente a 67,4 ml de *Tetraselmis* e 22,10 ml de *Phaeodactylum*.

O experimento foi composto de três tanques: dois para os tratamentos e um para o controle. Os tanques não possuíam comunicação entre si para evitar problemas com contaminação.

Ao todo foram 57 testemunhos, dispostos entre os três tanques: 18 para o tratamento com fitoflagelados (*Tetraselmis* sp.), 18 para o tratamento com diatomáceas (*Phaeodactylum tricornutum*) e 21 para o Controle (i.e. sem adição algal (Figura 2)).

Figura 2. Experimento Enriquecimento: tanques de cada tratamento, o primeiro com o fitoflagelado *Tetraselmis* sp. e o segundo com a diatomácea *Phaeodactylum tricornutum*. Os tanques não possuíam comunicação entre si e ficaram alocados em uma sala com temperatura controlada (19°C).

3.3.2. Experimento Ressuspensão

Em cada testemunho do tanque do tratamento foram adicionadas bombas de circulação de 110 W de potência e com vazão de 280 l/h. As bombas foram alocadas na porção superior da camada de água a uma distância de aproximadamente 15 cm da coluna sedimentar (Figura 3) e os testemunhos foram fechados para evitar perda de sedimento. A vazão da bomba proporcionou uma ressuspensão de aproximadamente 5 cm da coluna sedimentar.

A condição de ressuspensão foi mantida em cada testemunho durante 12 horas e após este período os testemunhos permaneceram fechados por mais 8 horas para evitar a perda do sedimento ressuspensão na água sobrejacente. Finalmente, foram abertos e mantidos no tanque com circulação constante para as amostragens. Ao todo foram 18 testemunhos para o tratamento e 21 testemunhos para o controle.

Figura 3. Experimento Ressuspensão: bombas de circulação interna alocadas em cada testemunho durante 12 horas para a ressuspensão do sedimento. Durante este período, os testemunhos permaneceram fechados para evitar a perda de sedimento.

3.3.3. Amostragens

Posteriormente à simulação de cada evento oceanográfico proposto, as amostragens em tréplicas foram realizadas nos seguintes intervalos de tempo: $t=1$, $t=2$, $t=5$, $t=10$, $t=20$ e $t=30$ dias. Em cada tempo amostral, testemunhos em triplicata de cada tratamento, assim como do controle foram retirados dos tanques para a análise dos fluxos de oxigênio dissolvido (O_2) e nutrientes inorgânicos dissolvidos: fosfato (PO_4^{3-}), silicato $Si(OH)_4$, nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) e amônio ($N-NH_4^+$).

Os fluxos foram medidos a partir da coleta inicial e posterior da água sobrejacente à interface sedimento-água dos testemunhos após incubação por 3 - 4 horas num sistema de rotação magnética central, associado a uma barra magnética fixada na porção superior de cada testemunho. Este sistema promove a rotação das barras menores garantindo uma circulação interna nos testemunhos (Figura 4).

Figura 4. Sistema de Rotação Magnética para a análise dos fluxos de O_2 dissolvido e nutrientes inorgânicos dissolvidos da interface água-sedimento de ambos os experimentos.

Para análises de O_2 dissolvido as amostras foram armazenadas em frascos âmbar com tampas esmerilhadas, evitando desta maneira a formação de bolhas que pudessem mascarar os resultados reais. Para os nutrientes, as amostras de água foram filtradas em filtros Millipore® de $0,45\ \mu m$ e armazenadas em frascos de polietileno, exceto as amostras de amônio que foram armazenadas em frascos de vidro. Todas as amostras foram congeladas imediatamente após a coleta para posterior análise. A análise do oxigênio dissolvido (O_2) foi feita por iodometria segundo a metodologia de Winkler (1888).

Em cada tempo de amostragem, os testemunhos dos tratamentos e controle de cada experimento foram sacrificados através da divisão das amostras em diferentes estratos sedimentares (0-1, 1-2, 2-3, 3-4, 4-5, 5-8, 8-11, 11-14, 14-17 e 17-20 cm) após as amostragens dos parâmetros químicos. Para cada estrato foram coletadas amostras de sedimento para análises dos compostos orgânicos, incluindo as características sedimentares, matéria orgânica total (MOT), carbono orgânico total (COT), fitopigmentos e ácidos graxos. Para COT e ácidos graxos foram coletadas amostras somente da camada superficial (0-1 cm). Estes foram armazenados em recipientes de alumínio previamente muflados a $500^\circ C$ durante 5 horas e congelados a $-40^\circ C$.

3.4. Parâmetros Sedimentares

A densidade do sedimento foi determinada por: densidade do sedimento = peso sedimento seco/1 ml (g.cm^{-3}).

A porosidade do sedimento foi calculada pelo conteúdo de água (peso úmido sedimento - peso seco sedimento, em %) e densidade do sedimento pela seguinte fórmula: porosidade = conteúdo de água x densidade do sedimento/100.

A determinação da matéria orgânica total (MOT) seguiu a metodologia de Byers et al. (1978). Foram pesados de 0,5 a 2 g de sedimento e seco em estufa a 60°C por 48 horas. Posteriormente, o sedimento seco foi transferido para cadinhos de porcelana e calcinado em mufla a 500°C durante 2 horas.

A determinação do carbono orgânico total (COT) seguiu a metodologia de titulação por Gaudette et al. (1974). O método baseia-se na oxidação exotérmica com dicromato de potássio e ácido sulfúrico concentrado e titulação com sulfato ferroso amoniacal.

Para a análise dos fitopigmentos, a metodologia utilizada foi a de Plante-Cuny (1978). Em cerca de 1-3 g de sedimento foi adicionado 5 ml de acetona 100% e colocado em banho de ultrassom (Thorton T14) por 10 min a 100W. Posteriormente, as amostras foram incubadas a -20°C durante 18-24 h. As amostras foram então centrifugadas por 15 min a 3000 rpm e o sobrenadante foi analisado no espectrofotômetro.

Os cálculos de clorofila-a (Chl-a) e Feopigmentos (Feo) foram realizados utilizando as equações de Lorenzen (1967) e expressos em $\mu\text{g g}^{-1}$.

$$\text{Chl-a } (\mu\text{g g}^{-1}) = \frac{26,7 * ((\text{C665}-\text{C750}) - (\text{F665}-\text{F750}))(\text{vol água} + \text{vol acetona})}{\text{Peso amostra úmida} - \text{vol água}}$$

$$\text{Feo } (\mu\text{g g}^{-1}) = \frac{26,7 * ((1,7(\text{F665}-\text{F750})) - (\text{C665}-\text{C750}))(\text{vol água} + \text{vol acetona})}{\text{Peso amostra úmida} - \text{vol água}}$$

Onde:

26,7 = coeficiente da absorbância da clorofila-a corrigido para a absorbância inicial de sua concentração;

C665 e C750 = leitura nas densidades ópticas de 665 e 750 nm;

F665 e F750 = leitura nas densidades ópticas de 665 e 750 nm após acidificação com HCl;

1,7 = taxa de C665/F665 na ausência de feopigmentos;

Peso da amostra e volume de H₂O em cm³.

3.5. Ácidos Graxos

As análises da fração ácida (FAMES) dos lipídios foram realizadas baseadas nos protocolos de Wakeham & Beier (1991) e Yoshinaga et al. (2008). Todo o material utilizado para a coleta e análise foi previamente muflado a 500°C durante 5 horas, além da limpeza prévia com hexano antes de sua utilização. Este cuidado visa evitar qualquer tipo de contaminação que possa vir a prejudicar os resultados finais das análises.

Os sedimentos e os filtros de amostras das algas adicionadas no Experimento Enriquecimento foram liofilizados (liofilizador Liotop L101) durante 48-60 horas e armazenados em frascos de vidro identificados e previamente limpos com hexano. Para a extração foi pesado de cada amostra cerca de 5 g de sedimento liofilizado da primeira camada sedimentar (0-1 cm), este sendo uma mistura do sedimento das réplicas de cada tempo amostral, que foi ultrassonicado (3x) durante 30 min em solução de diclorometano: metanol (9:1 v/v). O material extraído (SLE) foi reduzido a 1 ml por um rotaevaporador acoplado a um banho de regulação térmica. O SLE (estrato lipídico) foi seco por N₂ ultrapuro e saponificado por hidrólise alcalina em KOH até o pH 14 (0,5 M), com a posterior adição de hexano (3X) para a extração da fração neutra dos compostos lipídicos. Ao restante da SLE foi adicionado HCl (6N) até o pH 2 para a extração da fração ácida e/ou dos ácidos graxos.

A fração ácida foi evaporada em N₂ ultrapuro e derivatizada por metilação com 0,5 ml de fluoreto de boro (BF₃, 14% em metanol) sob o aquecimento em banho-maria a 70°C durante 2 horas para formar metil ésteres (FAMES). A metilação foi realizada poucas horas antes da injeção em cromatografia gasosa (GC).

Os FAMES foram quantificados por cromatografia gasosa (GC Hewlett-Packard 5890) com injeção “sliptless” (50°C) e um detector de chama (FID), com o auxílio de

uma coluna (50 m x 0,32 mm, 0,17 μ m filme) com hidrogênio como gás carreador. A temperatura de análise do GC foi de 50-300°C com fluxo de 9°C/min e ϕ id de 1,5 psi. Amostras previamente selecionadas por sua possível maior quantidade de compostos foram analisadas em cromatografia gasosa associada à espectrofotometria de massa (GC-MS – Hewlett-Packard 6890/5973) operando com impacto de elétrons (70V) para confirmar a identidade dos compostos. Para a análise dos dados foram utilizados os programas *HPChem*, para as análises realizadas em GC-FID e *MSD- Chem Station* para as análises realizadas em GC-MS. Para evitar possíveis erros durante as análises dos cromatogramas no programa *HPChem*, somente foram considerados picos com áreas acima de 0,1.

3.6. Fluxos na Interface Água-Sedimento

Os nutrientes foram quantificados através de absorbância em espectrofotômetro (MICRONAL B-382), com diferentes comprimentos de onda para cada nutriente analisado. As absorbâncias foram transformadas em concentrações (μ M) através de equações obtidas por análises de retas-padrão. A metodologia de análise para cada nutriente está descrita abaixo.

Nitrito (NO_2^-) e Nitrato (NO_3^-)

O método utilizado para a medição foi a de Strickland & Parsons (1972), onde a concentração de nitrato é determinada através da sua redução a nitrito pela passagem em uma coluna redutora de cádmio. Para uma melhor confiabilidade das análises, a eficiência de cada coluna foi calculada juntamente na elaboração das curvas-padrão. Somente foram utilizadas curvas com eficiência acima de 95%.

Amônio ($N-NH_4^+$)

A amostragem de amônio seguiu a metodologia de Koroleff (1972), descrita em Grasshoff (1999). O princípio do método é a formação do azul de indofenol pela reação alcalina do amoníaco e monocloramina, com solução de hipoclorito mais a presença do fenol e do íon nitroprussiato, que atua como um catalisador.

Fosfato (PO_4^{3-})

As concentrações de fosfato foram medidas pela metodologia de Murphy & Riley (1962) adaptado por Aminot & Chaussepied (1983). Este método faz com que o fósforo sob suas formas de ortofosfatos, reaja com o molibdato de amônio em meio ácido, resultando em um composto azulado, com o antimônio tartarato de potássio como catalisador.

Silicato ($Si(OH)_4$)

O método proposto por Grasshoff (1969), adaptado por Carmouze (1994) a pequenos volumes de amostras. Neste método, o ácido silício reage, em meio ácido com o heptamolibdato de amônio, resultando em um silicomolíbico. Em presença de ortofosfatos, forma-se um ácido, destruído por adição de ácido oxálico. O complexo silicomolíbico é reduzido pelo ácido ascórbico, tornando a solução em uma coloração azul.

Para o cálculo dos fluxos na interface água-sedimento de cada nutriente, a seguinte fórmula foi empregada:

$$J = (C_f - C_i) \times \pi r^2 h / \pi r^2 / t$$

Onde:

J = fluxo ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$);

($C_f - C_i$) = concentração final – concentração inicial (mmol m^{-3});

r = raio do testemunho (m);

h = altura da coluna acima do sedimento (m);

t = tempo em dias (d^{-1}).

3.7. Análises Estatísticas

Para cada fluxo de nutriente, gráficos de dispersão do fluxo em relação ao tempo foram montados para as réplicas durante todos os tempos e de cada nutriente a ser analisado. A análise teve como objetivo verificar se existiam grandes diferenças

entre as trélicas, minimizando desta maneira possíveis erros de interpretação dos dados. Dados discrepantes (*outliers*) foram excluídos das análises.

Primariamente, os dados foram verificados em sua normalidade (Teste de Shapiro-Wilk). Para testar a diferença entre tratamento e controle dos dois experimentos assim como a diferença temporal dos parâmetros analisados em cada tratamento foi realizada a análise multivariada ANOVA 1-Way (teste Tukey com $p < 0,05$) para os dados paramétricos e Kruskal-Wallis (Teste SNK com $p < 0,05$) para os dados não paramétricos (Zar, 1996). Para verificar a possíveis relações entre as variáveis medidas foi realizada uma análise de correlação de Pearson ($p < 0,05$) para cada tratamento e realizadas as análises de ordenação (PCA) entre os parâmetros sedimentares e ácidos graxos ($n=57$; 9 variáveis EE e $n=39$; 9 variáveis ER).

Correlações lineares foram analisadas a fim de verificar uma possível influência das variações temporais dos compostos orgânicos nos fluxos (influxo/efluxo) de nutrientes da interface água-sedimento. As correlações foram calculadas separadamente para cada tratamento, com o intuito de avaliar possíveis diferenças devido à simulação dos eventos propostos.

Dados de densidade microbiana do sedimento superficial (Moraes et al., em preparação) foram utilizados neste estudo como complemento às análises estatísticas, com o intuito de investigar possíveis correlações e influências com os demais resultados.

Para estas análises foram utilizados o softwares Bioestat 5.0[®], SigmaPlot 10.0[®] e Statistica 11.1[®].

4. RESULTADOS

4.1. Experimento Enriquecimento

4.1.1. Parâmetros Sedimentares

As características do sedimento permaneceram constantes após a adição das algas, confirmando a homogeneidade do sedimento (Tabela I).

Tabela I: Porcentagem de água, densidade e porosidade do sedimento utilizado durante o Experimento Enriquecimento, média $\pm$ desvio padrão, antes e depois da simulação.

	H ₂ O (%)	Densidade (g.cm ⁻¹)	Porosidade (%)
<i>Inicial</i>	31,26 $\pm$ 0,02	0,82 $\pm$ 0,01	23,92 $\pm$ 0,01
<i>Tetraselmis</i>	32,06 $\pm$ 0,01	0,83 $\pm$ 0,03	24,84 $\pm$ 0,01
<i>Phaeodactylum</i>	32,89 $\pm$ 0,02	0,88 $\pm$ 0,01	25,13 $\pm$ 0,02

As concentrações de clorofila-a superficial aumentaram em cerca de 182% nas primeiras 24 horas após as adições de *Tetraselmis* sp. e *Phaeodactylum tricornutum*, (Figura 5A e B). Apesar das variações, os valores entre os dois tratamentos foram próximos. As concentrações de feopigmentos decaíram após o início dos experimentos (Figura 5C e D). Nas concentrações integradas (i.e. soma de todas as camadas sedimentares, 0-20 cm), clorofila-a e feopigmentos tiveram tendências opostas no primeiro dia. (Figura 6). Foram encontradas diferenças temporais para tratamentos e controle (Tabelas II e III).

Figura 5. Variação temporal na concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de fitopigmentos superficiais do sedimento (0-1 cm), média $\pm$ erro padrão, nos tratamentos e controle do Experimento Enriquecimento. (A) chl-a *Tetraselmis*; (B) chl-a *Phaeodactylum*; (C) feopigmentos *Tetraselmis*; e (D) feopigmentos *Phaeodactylum*). (*) Valores significativamente diferentes entre tratamentos e controle (ANOVA, $p < 0,05$ – Tukey).

Tabela II: Comparação entre as concentrações de clorofila-a (chl-a) e feopigmentos superficiais nos tratamentos e controle durante o Experimento Enriquecimento. ANOVA ($p < 0,05$; Tukey ou SNK).

	Chl-a Superficial	ANOVA	Feopigmentos Superficial	ANOVA
<i>Tetraselmis</i>	Inicial $\neq$ 1 d; 1d $\neq$ 5d,10d,20d,30d	$p < 0,0001$ F=8,51	Inicial $\neq$ 1d,20d	$p = 0,03$ F=3,13
<i>Phaeodactylum</i>	Inicial $\neq$ 1 d; 1d $\neq$ 20d,30d;10d $\neq$ 20d,30d	$p < 0,0001$ F=17,22	Inicial $\neq$ 1d,25d,10d,30d	$p < 0,0001$ F=6,73
Controle	20d $\neq$ 1d,5d	$p = 0,01$ F=4,17	Inicial $\neq$ 2d,5d,20d,30d	$p < 0,0001$ F=7,29

Figura 6. Variação temporal na concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de fitopigmentos integrados do sedimento (0-20 cm), média $\pm$ erro padrão, nos tratamentos e controle do Experimento Enriquecimento. (A) chl-a *Tetraselmis*; (B) chl-a *Phaeodactylum*; (C) feopigmentos *Tetraselmis*; e (D) feopigmentos *Phaeodactylum*. (*) Valores significativamente diferentes entre tratamentos e controle (ANOVA, $p < 0,05$ – Tukey).

Tabela III: Comparação entre as concentrações de clorofila-a (chl-a) e feopigmentos integrados do sedimento nos tratamentos e controle durante o Experimento Enriquecimento. ANOVA ($p < 0,05$; Tukey).

	Chl-a Integrada	ANOVA	Feop. Integrado	ANOVA
<i>Tetraselmis</i>	Inicial $\neq$ 10d; 10d $\neq$ 30d	$p=0,01$ $F=4,42$	Inicial $\neq$ 2d; 2d $\neq$ 1d,5d,10d,20d,30d	$p=0,03$ $F=22,51$
<i>Phaeodactylum</i>	Inicial $\neq$ 1d,10d	$p<0,0001$ $F=16,5$	Inicial $\neq$ 2d; 2d $\neq$ 1d,5d,10d,20d,30d	$p<0,0001$ $F=18,30$
Controle	-	-	2d $\neq$ 1d,5d,20d,30d	$p=0,02$ $F=3,61$

No tratamento com *Tetraselmis* notou-se um aumento de matéria orgânica total (MOT) até o quinto dia, nas concentrações superficiais e integradas (Figura 7A e C). A MOT integrada teve variações temporais para os tratamentos significativas (Tabela IV).

O carbono orgânico total (COT) diminuiu significativamente um dia após a adição de *Tetraselmis*, com posterior aumento e estabilização (Figura 8A). No tratamento com *Phaeodactylum* não foram encontradas grandes variações (Figura 8B).

Em *Tetraselmis*, o COT correlacionou-se inversamente com a clorofila-a superficial ($r_{\text{pearson}}=-0,82$; $p=0,02$).

Figura 7. Variação temporal da porcentagem de matéria orgânica total (MOT) superficial (0-1cm) e integrada (0-20 cm) do sedimento, média $\pm$ erro padrão, nos tratamentos e controle do Experimento Enriquecimento. (A) *Tetraselmis* (superficial); (B) *Phaeodactylum* (superficial); (C) *Tetraselmis* (integrada); e (D) *Phaeodactylum* (integrada). (*) Valores significativamente diferentes entre tratamentos e controle (ANOVA, $p<0,05$).

Tabela IV: Comparação entre as concentrações de MOT integrada do sedimento nos tratamentos e controle durante o Experimento Enriquecimento. ANOVA ($p < 0,05$; Tukey).

	MOT Integrada	ANOVA
<i>Tetraselmis</i>	Inicial≠5 d; 5d≠2d, 30d	$P<0,0001$ F=9,13
<i>Phaeodactylum</i>	Inicial≠5d, 5d≠1d,2d,10d,20d,30d	$P<0,0001$ F=16,5
Controle	Inicial≠5d;1d≠2d,5d;5d≠10d,20d,30d	$p=0,02$ F=3,61

Figura 8. Variação temporal da porcentagem de carbono orgânico total (COT) na camada superficial do sedimento (0-1 cm), média $\pm$ erro padrão, dos tratamentos e controle do Experimento Enriquecimento. (A) *Tetraselmis* e (B) *Phaeodactylum*. (*) Valores significativamente diferentes entre tratamentos e controle (ANOVA, $p<0,05$).

4.1.2. Ácidos Graxos

Foi realizada a leitura dos ácidos graxos característicos das microalgas adicionadas a cada tratamento (Figura 9). No fitoflagelado *Tetraselmis* foi encontrada uma maior proporção de ácidos graxos poli-insaturados (PUFA) (42,8%), seguido de ácidos graxos monoinsaturados (MUFA) (36,5%) e de cadeia curta (SCFA) (20,5%) (Figura 9A). O predomínio foi dos ácidos oleico (C18:1 ω 9) e cis-vaccénico (C18:1 ω 7). Em *Phaeodactylum* foram também encontradas maiores concentrações de PUFA (56,2%), seguidas de SCFA (26,1%) e MUFA (19,1%) (Figura 9B), com o predomínio dos ácidos EPA (C20:5 ω 3) e palmitoléico (C16:1 ω 7).

Figura 9. Concentração (ng.g⁻¹) dos compostos ácidos identificados no (A) fitoflagelado *Tetraselmis sp.* e (B) na diatomácea *Phaeodactylum tricornutum* adicionados aos tratamentos no Experimento Enriquecimento.

Na amostragem do sedimento antes da adição das algas (inicial), foram identificados 19 compostos de ácidos graxos (Tabela VI), divididos em quatro séries: ácidos graxos de cadeia curta (SCFA) (54,4%), ácidos graxos monoinsaturados MUFA (27,4%), ácidos graxos ramificados (BRANCH) (16,8%) e ácidos graxos poli-insaturados (PUFA) (1,34%). O composto mais abundante foi o ácido palmítico (C16), com 41,9% de abundância relativa.

Nas análises dos compostos presentes no sedimento ao longo do experimento foram identificados 29 ácidos graxos, também divididos nas mesmas séries da amostragem inicial. As concentrações de ácidos graxos variaram entre 0,45 a 152,50 $\mu\text{g.g}^{-1}$ COT.

Os SCFA foram os compostos mais abundantes para o tratamento com *Tetraselmis* (38,8%) e controle (39,9%) e MUFA o mais abundante para tratamento com *Phaeodactylum* (34,8%) (Figura 12). Entre os SCFA houve a predominância dos compostos pares (C12-C20) em relação aos ímpares (C13-C17) em todos os tratamentos.

Devido à adição de diferentes microalgas, houve diferenças de compostos entre tratamentos e controle (Tabela VI). Ao longo de todo o experimento, o composto mais abundante para o tratamento com *Tetraselmis* e controle foi o ácido palmítico (C16) (17,1%). Já para o tratamento com *Phaeodactylum*, o ácido graxo predominante foi o ácido palmitoléico (C16:1 ω 7) (14,9%).

Houve um aumento significativo (Tabela V) nas concentrações de ácidos graxos totais (Figura 10) e nas séries de ácidos graxos após a introdução das algas (Figura 11). *Tetraselmis* apresentou maiores concentrações de SCFA (Figura 11A) e BRANCH (Figura 11C) e *Phaeodactylum* de MUFA (Fig. 11B) e PUFA (Figura 11D), principalmente no primeiro dia. Ao longo do experimento, as concentrações foram decaindo progressivamente.

A razão $\Sigma\text{C15iC15a/C15}$, que indica a influência das bactérias na degradação dos compostos apresentou valores acima de 1,0 em todos os tratamentos e controle. As razões $\Sigma\text{C16:1/C16}$, que indica a degradação química e $\Sigma\text{C16:1/C18:1}$, que indica o tipo de produtor primário com alta abundância no sistema tiveram valores acima de 1,0 somente no tratamento com *Phaeodactylum* (Tabela X). Na amostragem inicial, a razão $\Sigma\text{C16:1/C18:1}$ também foi acima de 1,0, no entanto decaiu para valores abaixo de 1,0 após a adição de *Tetraselmis*, confirmando o aporte aplicado do fitoflagelados.

Tabela V: Comparação entre as variações temporais das concentrações das séries de ácidos graxos SCFA, MUFA, BRANCH e PUFA no sedimento, entre tratamentos e controle durante o Experimento Enriquecimento. ANOVA ($p < 0,05$; Tukey).

	Ácidos Graxos Totais	SCFA	MUFA	BRANCH	PUFA
<i>Tetraselmis</i> X Controle	-	-	-	p=0,02 F=6,29	p=0,01 F=7,56
<i>Phaeodactylum</i> X Controle	p<0,0001 F=20,47	p=0,02 F=6,32	p<0,0001 F=27,44		p<0,0001 F=15,06

Tabela VI: Concentrações ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ COT) dos principais ácidos graxos encontrados no sedimento no Experimento Enriquecimento para tratamentos e controle.

	Inicial	1 dia			2 dias			5 dias		
	I	T	P	C	T	P	C	T	P	C
Total/SS (ng/g)	1589,57	1820,62	3007,71	1062,84	1311,94	2937,95	951,86	1140,28	2317,94	711,41
Total/COT ($\mu\text{g/g}$)	387,70	791,57	771,25	231,05	298,17	625,09	135,98	259,16	454,49	134,23
iC13	2,76	5,09	3,30	2,43	2,34	2,30	1,70	2,19	2,13	1,17
aC13	3,56	6,10	3,76	2,43	2,05	2,87	1,62	1,68	2,34	1,62
C13	2,80	2,88	2,91	2,26	0,99	2,48	1,32	1,46	1,97	1,59
C14	22,87	38,15	21,80	15,12	17,25	17,95	11,56	15,36	14,74	9,46
iC15	26,24	46,62	26,42	20,86	26,32	22,65	14,76	24,14	18,50	18,87
aC15	23,93	44,93	27,74	20,45	25,73	24,03	14,79	24,88	19,27	18,79
C15	11,44	8,48	6,80	6,92	2,92	3,41	4,25	2,41	2,70	4,12
C16:3	nd	7,63	nd	nd	2,63	nd	nd	1,61	nd	nd
C16:2	nd	6,78	nd	nd	2,34	nd	nd	2,19	nd	nd
C16:1ω9	48,00	84,77	52,84	24,75	29,24	44,64	13,40	24,14	31,83	9,57
C16:1ω7	6,09	6,78	145,31	4,52	2,34	118,98	3,28	1,46	31,83	3,75
C16	88,62	152,58	118,89	55,35	52,64	97,75	21,88	43,90	77,74	20,34
iC17	4,38	5,09	2,64	3,46	1,75	2,56	1,05	0,80	1,96	0,92
aC17	4,27	4,24	2,91	3,41	1,46	2,58	1,06	0,95	2,13	1,03
C17	2,17	1,86	1,98	1,37	0,64	1,42	0,45	0,73	0,58	0,45
C18:4	nd	12,72	5,14	nd	4,39	4,31	nd	4,39	3,59	nd
C18:3	nd	8,48	4,43	nd	2,92	3,67	nd	2,93	3,12	nd
C18:2	nd	14,41	4,36	nd	4,97	3,78	nd	5,12	2,86	nd
C18:1ω9	20,75	61,03	19,82	13,98	21,06	14,93	9,65	16,10	11,82	10,82
C18:1ω7	31,51	83,92	45,58	16,20	28,95	38,69	11,63	24,14	32,69	9,75
C18	66,65	101,72	89,17	26,62	35,09	73,95	18,96	29,27	42,55	18,06
C20:6	nd	nd	5,02	nd	nd	3,79	nd	nd	3,17	nd
C20:5	2,27	27,97	145,31	1,74	9,65	121,00	0,95	11,71	77,88	1,14
C20:4	2,92	8,48	2,51	2,42	2,92	2,11	1,34	2,93	1,64	1,66
C20:1	nd	1,70	nd	nd	0,58	nd	nd	0,73	nd	nd
C20	16,47	25,43	13,21	6,77	8,77	1,81	2,34	7,32	1,42	1,11
C22:6	nd	nd	15,85	nd	nd	10,45	nd	nd	7,08	nd
C22:3	nd	nd	3,56	nd	nd	2,99	nd	nd	2,45	nd
C22:1	nd	23,74	nd	nd	8,19	nd	nd	6,58	nd	nd
ΣSCFA	211,01	311,10	254,75	114,4	118,32	101,01	60,75	100,45	141,71	55,12
ΣMUFA	106,35	246,67	263,54	59,45	90,36	217,23	37,95	73,16	164,66	33,88
ΣBRANCH	65,13	112,06	66,77	53,04	59,65	56,98	34,98	54,65	46,32	42,40
ΣPUFA	5,19	86,46	166,76	4,15	26,90	152,10	2,28	27,94	101,79	2,80
ΣC16:1/C18:1	1,03	0,63	3,03	0,97	0,63	3,05	0,78	0,64	1,43	0,65
ΣC15iC15a/C15	4,39	10,80	7,96	5,97	17,80	13,70	6,95	20,30	13,98	9,14
ΣC16:1/C16	0,61	0,60	1,67	0,53	0,60	1,67	0,76	0,58	0,82	0,65

Inicial – análise preliminar após o tempo de aclimação, d (dias), I (inicial), T (tratamento *Tetraselmis*), P (tratamento *Phaeodactylum*), C (controle), g (gramas), SS (sedimento seco) e COT (Carbono Orgânico Total), nd = não detectado. Ácidos graxos de cadeia curta (SCFA), cadeia ramificada (BRANCH), monoinsaturados (MUFA) e poli-insaturados (PUFA). Somatório de SCFA (Σ SCFA), MUFA (Σ MUFA), BRANCH (Σ BRANCH) e PUFA (Σ PUFA).

Continuação Tabela VI: Concentrações ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ COT) dos principais ácidos graxos encontrados no sedimento no Experimento Enriquecimento para tratamentos e controle.

	10 dias			20 dias			30 dias		
	T	P	C	T	P	C	T	P	C
Total/SS (ng/g)	1115,37	2075,66	590,64	1014,59	1586,31	430,16	869,80	1202,08	378,46
Total/COT ($\mu\text{g/g}$)	242,47	471,74	123,05	215,87	373,40	89,62	193,29	333,91	74,21
iC13	1,89	2,42	1,15	1,91	2,52	1,16	2,78	2,84	1,08
aC13	2,13	2,35	1,27	2,10	2,50	1,27	2,44	2,76	1,13
C13	1,18	2,39	1,44	1,07	2,45	0,86	0,53	2,74	0,75
C14	14,17	17,66	4,20	13,85	15,93	4,28	12,82	13,61	3,07
iC15	28,35	22,97	20,24	27,98	21,77	17,71	26,17	20,10	16,36
aC15	25,98	22,91	20,64	25,73	21,04	17,63	25,17	19,57	16,31
C15	2,36	3,13	3,58	2,17	3,04	3,54	1,95	3,28	2,89
C16:3	1,42	nd	nd	1,31	nd	nd	1,31	nd	nd
C16:2	2,11	nd	nd	1,99	nd	nd	2,04	nd	nd
C16:1ω9	21,76	36,84	8,73	20,70	32,70	8,69	18,51	33,66	4,96
C16:1ω7	1,35	86,05	3,96	0,82	63,02	4,12	0,75	35,23	3,74
C16	38,23	88,28	17,90	30,89	70,06	10,70	24,60	67,27	8,36
iC17	0,72	1,58	0,92	0,67	1,28	0,86	0,50	0,89	0,47
aC17	0,86	1,54	0,90	0,54	1,24	0,82	0,38	0,84	0,36
C17	0,58	0,53	0,44	0,06	0,00	0,40	0,00	0,00	0,00
C18:4	4,07	4,44	nd	2,61	4,08	nd	3,44	3,69	nd
C18:3	2,83	3,90	nd	3,66	3,52	nd	2,23	3,66	nd
C18:2	4,36	3,33	nd	2,59	3,05	nd	2,72	2,87	nd
C18:1ω9	14,47	14,60	8,29	12,88	12,65	5,15	13,87	12,14	4,89
C18:1ω7	23,65	39,74	10,52	21,45	37,37	4,82	22,91	34,75	4,37
C18	25,66	38,60	15,44	18,45	33,75	4,98	9,78	33,83	4,19
C20:6	nd	3,11	nd	nd	1,68	nd	nd	0,81	nd
C20:5	9,58	65,12	1,11	8,11	34,07	0,74	7,33	35,16	0,61
C20:4	2,77	1,76	1,63	2,70	0,82	1,36	2,60	0,35	0,68
C20:1	0,63	nd	nd	0,62	nd	nd	0,50	nd	nd
C20	6,12	1,58	0,68	5,98	0,67	0,53	3,52	0,43	0,00
C22:6	nd	4,43	nd	nd	3,15	nd	nd	2,49	nd
C22:3	nd	2,47	nd	nd	1,05	nd	nd	0,94	nd
C22:1	5,24	nd	nd	5,07	nd	nd	4,44	nd	nd
ΣSCFA	88,3	152,17	43,67	72,45	125,89	25,29	53,19	121,15	19,25
ΣMUFA	67,10	177,23	31,5	61,53	145,74	22,77	60,97	115,78	17,95
ΣBRANCH	59,92	53,76	45,12	58,92	50,34	39,44	57,43	47,00	35,71
ΣPUFA	24,37	88,56	2,74	20,25	51,42	2,10	19,08	49,96	1,28
ΣC16:1/C18:1	0,61	2,26	0,67	0,63	1,91	1,28	0,52	1,47	0,94
ΣC15iC15a/C15	23,00	14,67	11,43	24,80	14,09	9,98	26,37	12,09	11,32
ΣC16:1/C16	0,60	1,39	0,71	0,70	1,37	1,20	0,78	1,02	1,04

Inicial – análise preliminar após o tempo de aclimação, d (dias), I (inicial), T (tratamento *Tetraselmis*), P (tratamento *Phaeodactylum*), C (controle), g (gramas), SS (sedimento seco) e COT (Carbono Orgânico Total), nd = não detectado. Ácidos graxos de cadeia curta (SCFA), cadeia ramificada (BRANCH), monoinsaturados (MUFA) e poli-insaturados (PUFA). Somatório de SCFA (Σ SCFA), MUFA (Σ MUFA), BRANCH (Σ BRANCH) e PUFA (Σ PUFA).

Figura 10. Variação temporal das concentrações ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ COT) das séries de ácidos graxos do sedimento para tratamentos e controle do Experimento Enriquecimento.

Figura 11. Variação temporal das concentrações ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ COT) dos (a) ácidos graxos totais e das séries de ácidos graxos do sedimento para tratamento e controle do Experimento Enriquecimento. (A) Ácidos graxos de cadeia curta (SCFA <C23); (B) monoinsaturados (MUFA, C16, C18, C20, C22); (C) cadeia ramificada (BRANCH, iso a anteiso C13, C15 e C17); e (D) poli-insaturados (PUFA, C16:3, C16:2, C18:4, C18:3, C18:2, C20:6, C20:5, C20:4, C22:6, C22:3).

Figura 12. Porcentagens relativas de contribuição das diferentes séries de ácidos graxos do sedimento para tratamentos e controle do Experimento Enriquecimento. Ácidos graxos de cadeia curta (SCFA <C23), monoinsaturados (MUFA, C16, C18, C20, C22), cadeia ramificada (BRANCH, iso a anteiso C13, C15 e C17 e 10-metil-C16) e poli-insaturados (PUFA, C16:3, C16:2, C18:4, C18:3, C18:2, C20:6, C20:5, C20:4, C22:6, C22:3).

Para comparar cada tratamento ao longo do tempo amostrado, assim como a influência dos parâmetros sedimentares, foi realizada uma análise de PCA (Figura 13, 14). Dados de Densidade de Procariotos Vivos (Moraes et al., em preparação) foram adicionados à análise para possíveis correlações.

Na análise para *Tetraselmis* e controle, os dois primeiros eixos explicaram 60,76% da distribuição dos dados (Figura 13), com 32,31% de explicação para o primeiro eixo e 28,5% para o segundo eixo. Feopigmentos superficial e MOT possuem tendências distintas. Já ácidos graxos se correlacionaram positivamente com a clorofila-a ($r_{\text{Pearson}}=0,69$; $p=0,009$) e a densidade de procariotos vivos ($r_{\text{Pearson}}=0,57$; $p=0,04$).

Em *Phaeodactylum* e controle, os dois primeiros eixos explicaram 57,28% dos dados (Figura 14). O primeiro eixo (33,21%) explicou as variações das concentrações de clorofila-a e MOT, tanto superficial e como integrada. Densidade de procariotos vivos correlacionou-se positivamente com ácidos graxos ($r_{\text{Pearson}}=0,58$, $p=0,03$).

Figura 13. Análise de Componentes Principais, avaliando a contribuição e influência temporal das variações dos parâmetros sedimentares, ácidos graxos e densidade de procariotos vivos para tratamento com *Tetraselmis* e controle no Experimento Enriquecimento. COT – Carbono Orgânico Total, Chl – Clorofila-a, Feo – Feopigmentos, Sup – Superficial, Int – Integrada, MOT – Matéria Orgânica Total, T-*Tetraselmis*, C – Controle, d – dias.

Figura 14. Análise de Componentes Principais, avaliando a contribuição e influência temporal das variações dos parâmetros sedimentares, ácidos graxos e densidade de procariotos vivos para tratamento com *Phaeodactylum* e controle no Experimento Enriquecimento. COT – Carbono Orgânico Total, Chl – Clorofila-a, Feo – Feopigmentos, Sup – Superficial, Int – Integrada, MOT – Matéria Orgânica Total, P-*Phaeodactylum*, C – Controle, d – dias.

4.1.3. Fluxos na Interface Água-Sedimento

Durante o experimento, notou-se uma diminuição nas concentrações de O₂ dissolvido e silicato e um aumento nas concentrações dos outros nutrientes entre as amostragens inicial (antes das incubações; t=0) e final (t=30 dias) (Tabela VII).

Tabela VII: Concentrações inicial (t=0) e final (t=30 dias) de oxigênio dissolvido (mM) e nutrientes inorgânicos dissolvidos (μM) (média ± desvio padrão) do sistema para tratamentos e controle do Experimento Enriquecimento.

	O ₂	NO ₂ ⁺	NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	NID	PO ₄ ³⁻	Si(OH) ₄
<i>Inicial</i>	0,27±0,01	0,04±0,01	0,72±0,32	3,13±2,14	4,36±0,2	1,31±0,33	5,03±0,86
<i>Final Tetraselmis</i>	0,24±0,01	0,08±0,04	1,00±0,41	6,2±0,04	7,94±1,0	2,25±1,05	4,59±0,39
<i>Final Phaeod.</i>	0,23±0,01	0,02±0,01	1,59±0,09	6,3±0,15	9,00±1,2	1,29±0,33	4,08±0,10
<i>Final Controle</i>	0,19±0,01	0,03±0,01	1,57±0,42	4,3±0,1	6,97±0,54	1,32±0	4,78±0,71

Os fluxos médios de nutrientes dissolvidos da interface água-sedimento dentre todos os tempos de amostragem foram de liberação (efluxo) para o tratamento com *Phaeodactylum* (Tabela VIII). Maiores valores médios de efluxo dos compostos nitrogenados foram mensurados no tratamento com *Tetraselmis*. Os fluxos de O₂ dissolvido foram negativos, indicando o consumo metabólico pela comunidade presente no sedimento.

Tabela VIII: Valores médios (média ± desvio padrão) dos fluxos de O₂ e nutrientes inorgânicos dissolvidos (mmol.m⁻².d⁻¹) dos tratamentos e controle para o Experimento Enriquecimento. As médias foram calculadas através da soma de todos os valores, divididos pela quantidade de amostragens (n=6 dias)

	O ₂	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	NID	PO ₄ ³⁻	Si(OH) ₄
<i>Inicial</i>	-187,54±10,80	0,07±0,02	0,39±0,10	-0,57±0,14	-0,08±0,01	-0,14±0,02	-1,04±0,30
<i>Tetraselmis</i>	-58,50±69,00	0,03±0,05	0,52±0,86	2,06±1,38	3,23±2,27	-2,20±1,85	-2,19±1,77
<i>Phaeodactylum</i>	-84,15±121,00	0,02±0,08	0,44±0,64	1,27±1,91	2,44±1,80	2,80±2,26	2,39±1,34
<i>Controle</i>	-44,96±86,65	0,09±0,04	-0,34±1,28	2,66±1,93	2,46±1,93	-1,27±1,25	0,35±0,76

Com a chegada do material mais lábil proveniente de *Tetraselmis* ao sedimento, houve um aumento do metabolismo da comunidade nos primeiros dois dias de experimento (Figura 15A). O mesmo ocorreu no tratamento com *Phaeodactylum*, porém com consumo de oxigênio relativamente menor (Figura 15B). O fluxo de O₂ positivo encontrado no dia 1 para o controle deve ser analisado com ressalva, já que

tudo o experimento foi realizado sem iluminação e não era esperada nenhuma produção fotossintética de O_2 .

Figura 15. Variação temporal nos fluxos de O_2 dissolvido ($mmol.m^{-2}.d^{-1}$), média $\pm$ erro padrão, para os tratamentos (A) *Tetraselmis* e (B) *Phaeodactylum* e controle do Experimento Enriquecimento. (*) Valores significativamente diferentes entre tratamentos e controle (ANOVA, Tukey $p < 0,05$).

A adição de diferentes tipos de produtores primários ocasionou diferentes respostas nos fluxos dos compostos nitrogenados (Figura 16). Os fluxos de nitrito variaram pouco, entre 0 e $0,1 mmol.m^{-2}.d^{-1}$ de influxo ou efluxo, ao longo do experimento. Nos tratamentos, assim como no controle, predominaram os processos de efluxo de compostos (Figuras 16A e B). Após a adição algal, houve liberação de nitrato (ca. 220%) em ambos os tratamentos (Figuras 16C e D). Porém, após o primeiro dia os compostos apresentaram tendências distintas, com efluxo contínuo em *Tetraselmis* e influxo de 150% até o décimo dia para *Phaeodactylum*. O controle mostrou diminuição nos fluxos de nitrato após o segundo dia.

A adição de *Tetraselmis* também ocasionou um aumento de cerca de 500% nas taxas de remineralização e efluxo de amônio para a interface água sedimento no primeiro dia de experimento (Figura 16E). Em uma escala menor, o tratamento com *Phaeodactylum* também apresentou efluxo (Figura 16F).

Tratamentos e controle tiveram efluxos de NID ($NO_2^- + NO_3^- + N-NH_4^+$) ao longo do experimento, com maiores valores em *Tetraselmis* (Figura 16A).

Figura 16. Variação temporal nos fluxos (mmol.m⁻².d⁻¹) dos compostos nitrogenados nitrito (NO₂⁻) (A) *Tetraselmis* e (B) *Phaeodactylum*; nitrato (NO₃⁻) (C) *Tetraselmis* e (D) *Phaeodactylum*; amônio (N-NH₄⁺) (E) *Tetraselmis* e (F) *Phaeodactylum*; e Nitrogênio Inorgânico Dissolvido (NID) (G) *Tetraselmis* e (H) *Phaeodactylum*; média ± erro padrão, para tratamentos e controle do Experimento Enriquecimento. (*) valores significativamente diferentes entre tratamentos e controle (ANOVA, Tukey p<0,05).

O amônio foi o composto com maior contribuição nas concentrações de NID, com 66% para os tratamentos e 63% para o controle (Fig.17). Foram encontradas diferenças significativas entre tratamentos e controle (ANOVA, Tukey $p < 0,0001$ $F=33,2$ *Tetraselmis* e $p < 0,0001$ $F=14,5$ *Phaeodactylum*).

Figura 17. Porcentagem de contribuição dos compostos nitrogenados inorgânicos (NO_2^- , NO_3^- e N-NH_4^+) (a-*Tetraselmis*, b-*Phaeodactylum*, c-controle) nos fluxos ($\text{mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$) de Nitrogênio Inorgânico Dissolvido (NID), do Experimento Enriquecimento.

Após a adição de *Tetraselmis*, o consumo de fosfato aumentou cerca de 14 vezes no primeiro dia (Figura 18A). No tratamento com *Phaeodactylum*, no primeiro dia houve um efluxo duas vezes maior ao valor inicial (Figura 18B). Foram encontradas diferenças temporais significativas (Tabela IX).

Figura 18. Variação temporal nos fluxos de fosfato (PO_4^{3-}) ($\text{mM.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$), média $\pm$ erro padrão, para os tratamentos (A) *Tetraselmis* e (B) *Phaeodactylum* e controle do Experimento Enriquecimento. (*) Valores significativamente diferentes entre tratamentos e controle (ANOVA, Tukey $p < 0,05$).

Tabela IX: Comparação entre os fluxos de Fosfato (PO_4^{3-}) nos tratamentos e controle durante o Experimento Enriquecimento. ANOVA ($p < 0,05$; Tukey).

	PO_4^{3-}	ANOVA
<i>Tetraselmis</i>	30d≠Inicial, 10d,20d	$P < 0,0001$ F=4,97
<i>Phaeodactylum</i>	Inicial≠2d,20d,5d	$P < 0,0001$ F=9,08
	1d≠2d; 2d≠10d	
	30d≠5d,10d,20d	

Houve um constante influxo de silicato ao longo de todo o experimento no tratamento com *Tetraselmis* (Figura 19A). Já o tratamento com *Phaeodactylum* apresentou um aumento de cerca de 173% na liberação deste composto para a água intersticial após a adição das algas (Figura 19B).

Figura 19. Variação temporal nos fluxos de silicato (Si(OH)_4) ($\text{mM.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$), média $\pm$ erro padrão, para os tratamentos (A) *Tetraselmis* e (B) *Phaeodactylum* e controle do Experimento Enriquecimento. (*) Valores significativamente diferentes entre tratamentos e controle (ANOVA, Tukey $p < 0,05$).

4.1.4. Correlações

As concentrações e fluxos dos compostos analisados variaram de maneira distinta entre os tratamentos. Nesta sessão, são apresentados os resultados mais significativos em relação à resposta à regeneração dos compostos orgânicos e ao metabolismo microbiano. Em *Tetraselmis*, a liberação de NID ao longo de todo o experimento correlacionou-se positivamente com a concentração de clorofila-a superficial (Figura 20A). As variações no fluxo de O_2 se correlacionaram inversamente às variações temporais nas concentrações de feopigmentos superficial (Figura 20B).

Em *Phaeodactylum*, o metabolismo das comunidades presentes no sedimento correlacionou-se positivamente com a liberação de amônio (Figura 21A) e as variações na concentração de feopigmentos superficial correlacionaram-se positivamente com o efluxo de silicato (Figura 21B). No controle não foram encontradas correlações significativas entre os padrões analisados.

Figura 20. Comparação entre a concentração de (A) clorofila-a superficial (Chl-a Sup) e Nitrogênio Inorgânico Dissolvido (NID) e (B) Fluxo de O_2 e Feopigmentos superficial no tratamento com *Tetraselmis* do Experimento Enriquecimento. Correlação de Pearson, $p < 0.05$. Linha tracejada mostra o limite de confiança de 95%.

Figura 21. Comparação entre os fluxos de (A) O_2 dissolvido e amônio (N-NH_4^+) e (B) Feopigmentos superficial e fluxo de silicato Si(OH)_4 no tratamento com *Phaeodactylum* do Experimento Enriquecimento. Correlação de Pearson, $p < 0.05$. Linha tracejada mostra o limite de confiança de 95%.

4.2. Experimento Ressuspensão

4.2.1. Parâmetros Sedimentares

Os dados referentes às características do sedimento (i.e. porcentagem de água, densidade e porosidade) na coleta inicial foram comparados com a média dos valores em todas as amostragens durante o experimento, para a caracterização da homogeneidade do sedimento (Tabela X).

Tabela X: Porcentagem de água, densidade e porosidade do sedimento utilizado durante o experimento ressuspensão, média $\pm$ desvio padrão, antes e depois da simulação.

	H ₂ O (%)	Densidade (g.cm ⁻¹)	Porosidade (%)
<i>Antes do tratamento</i>	41,82 $\pm$ 0,01	1,00 $\pm$ 0,06	0,41 $\pm$ 0,01
<i>Tratamento</i>	41,74 $\pm$ 0,01	0,96 $\pm$ 0,04	0,41 $\pm$ 0,01

Os valores (i.e. concentrações de clorofila-a, feopigmentos, %MOT e %COT) encontrados no controle foram maiores do que no tratamento em praticamente todas as análises referentes à caracterização e qualidade do material orgânico sedimentar. A seguir os resultados serão mostrados individualmente para cada análise realizada.

Houve um aumento no teor de clorofila-a superficial 24 horas após a ressuspensão, seguido de declínio (Figura 22A). A concentração média de clorofila-a superficial ao longo do experimento foi de 2,75 $\mu\text{g.g}^{-1}$, para o tratamento e 3,34 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no controle. Já os feopigmentos apresentaram padrão oposto ao da clorofila-a (Figura 22B). Não foram encontradas diferenças significativas. Os valores integrados (i.e., soma de todas as camadas sedimentares = 20 cm) foram calculados para a verificação de uma possível influência da degradação destes compostos ao longo da coluna sedimentar nos fluxos da interface água-sedimento (Figuras 22C e D). A análise integrada da clorofila-a apresentou variação semelhante ao longo do tempo em comparação com os valores superficiais (Figura 22C). No caso dos feopigmentos, porém, as mudanças se tornam abruptas quando considerados em conjunto (Figura 22D).

Figura 22. Variação temporal na concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$) de fitopigmentos superficiais do sedimento (0-1cm) (A) chl-a e (C) feopigmentos e integrados (0-20 cm) (B) chl-a e (D) feopigmentos, média $\pm$ erro padrão, no tratamento e controle do Experimento Ressuspensão. (*) Valores significativamente diferentes entre tratamento e controle (ANOVA, $p < 0,05$ – Tukey).

A matéria orgânica total (MOT) superficial e integrada aumentou após a simulação e, em média, as porcentagens foram menores do que as encontradas no controle (Figura 23). No tratamento, as camadas mais profundas do sedimento possivelmente liberaram os compostos orgânicos para as camadas superiores do sedimento até o segundo dia (Figura 23B).

A porcentagem de MOT superficial correlacionou-se positivamente com a concentração de feopigmentos superficial ($r_{\text{Pearson}}=0,72$; $p=0,005$) e de clorofila-a integrada ($r_{\text{Pearson}}=0,63$; $p=0,019$).

A porcentagem de carbono orgânico total superficial (COT) variou de maneira oposta entre tratamento e controle nos primeiros cinco dias de experimento. Apesar disso, não foram encontradas diferenças significativas entre os mesmos (Figura 24).

Figura 23. Variação temporal da porcentagem de matéria orgânica total (MOT) (A) superficial (0-1cm) e (B) integrada (0-20 cm), média $\pm$ erro padrão, do tratamento e controle do Experimento Ressuspensão. (*) Valores significativamente diferentes entre tratamento e controle (ANOVA, $p < 0,05$).

Figura 24. Variação temporal da porcentagem de carbono orgânico total (COT) na camada superficial do sedimento (0-1 cm), média $\pm$ erro padrão, do tratamento e controle do Experimento Ressuspensão. (*) Valores significativamente diferentes entre tratamento e controle (ANOVA, $p < 0,05$).

4.2.2. Ácidos Graxos

Foram identificadas 17 compostos (Tabela XI) de ácidos graxos, divididas em cinco séries: ácidos graxos de cadeia curta (SCFA), ácidos graxos de cadeia longa (LCFA), ácidos graxos ramificados (BRANCH), ácidos graxos monoinsaturados (MUFA) e ácidos graxos poli-insaturados (PUFA). Não houve identificação de compostos distintos entre tratamento e controle, apenas diferenças temporais entre suas concentrações (Figura 25).

Assim como nos parâmetros sedimentares mostrados na seção anterior, no geral as concentrações de ácidos graxos foram maiores no controle, com valores integrados (i.e. soma de todos os dias de amostragem) de $759,07 \mu\text{g.g}^{-1}$ COT (média de $108,44 \pm 44,20 \mu\text{g.g}^{-1}$ COT por dia de amostragem) em comparação a $336,60 \mu\text{g.g}^{-1}$ COT (média de $48,09 \pm 13,26 \mu\text{g.g}^{-1}$ COT por dia de amostragem) para o tratamento (Tabela XII). As concentrações dos ácidos identificados variaram entre 0,16 e $80,04 \mu\text{g.g}^{-1}$ COT.

Os SCFA (49,45%) foram os compostos mais abundantes ao longo de todo o experimento, seguidos de BRANCH (18,45%), MUFA (16,59%), LCFA (5,85) e PUFA (4,94%) (Figura 26). Entre os SCFA, houve predominância dos compostos pares (C12-C20) em relação aos compostos ímpares (C13-C17). O composto ácido mais abundante foi o ácido palmítico (C16) (média de 32,2% para o tratamento e 42,95% para o controle). Os compostos ramificados derivados de bactérias foram iso e anteiso C15 e 10-metil-C16. No tratamento, os compostos terrígenos (LCFA) apresentaram contribuições mais elevadas, principalmente entre 2 e 5 dias (Figura 25), embora apenas um composto (C24) foi identificado. As concentrações totais de ácidos graxos foram diferentes entre tratamento e controle ao longo do tempo (ANOVA Tukey $p < 0,004$; $F = 11,96$). O mesmo ocorreu para cada uma das séries de ácidos graxos analisados: SCFA ($p = 0,001$; $F = 17,17$), MUFA ($p = 0,04$; $F = 5,13$) e BRANCH ($p = 0,03$; $F = 5,92$).

Foram encontradas correlações entre as séries de ácidos graxos no tratamento. LCFA correlacionou-se inversamente com MUFA ($r_{\text{Pearson}} = -0,84$, $p = 0,018$) e BRANCH ($r_{\text{Pearson}} = -0,77$, $p = 0,04$). Além de LCFA, BRANCH correlacionou-se positivamente com SCFA ($r_{\text{Pearson}} = 0,94$, $p = 0,012$) e MUFA ($r_{\text{Pearson}} = 0,90$, $p = 0,006$). MUFA correlacionou-se inversamente com PUFA ($r_{\text{Pearson}} = -0,82$; $p = 0,02$).

Tabela XI: Concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$ COT) dos principais ácidos graxos encontrados no sedimento no Experimento Ressuspensão para tratamentos e controle.

	Inicial	1 dia	2 dias		5 dias		
	I	R	C	R	C	R	C
Total/SS (ng.g^{-1})	1109,82	1060,54	2250,00	450,26	1203,77	488,26	1496,44
Total/COT ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	62,00	55,82	195,65	34,37	70,81	32,55	117,83
C12	nd	nd	nd	1,88	nd	1,72	nd
C13	4,79	nd	5,79	2,26	1,41	2,07	2,32
C14	5,68	0,16	11,75	2,48	5,88	2,27	10,54
IC15	4,05	5,58	8,81	1,31	4,24	1,20	7,87
AC15	4,72	5,12	8,81	1,87	4,68	1,71	9,26
C15	1,87	5,00	6,36	0,98	5,14	1,82	5,55
C16:1ω7	4,47	1,97	14,68	2,68	13,44	2,56	23,64
C16	16,20	2,44	25,85	2,92	14,05	2,67	30,22
10-metil C16	3,33	7,78	4,40	2,48	4,01	2,27	6,00
C17	2,40	13,04	3,62	nd	1,35	nd	0,15
C18:1 ω 9	1,36	1,05	7,16	nd	2,19	nd	nd
C18 : 1 ω7	2,10	2,33	7,24	nd	4,94	nd	3,12
C18	2,08	3,95	7,85	1,46	4,79	1,41	7,68
C20:5	2,40	2,33	1,95	1,62	1,72	1,48	1,89
C20:4	1,60	0,74	2,74	2,84	nd	2,60	1,26
C20	2,48	2,54	3,72	1,60	1,04	1,47	6,25
C24	2,48	0,82	4,70	7,99	1,93	7,31	2,08
ΣSCFA	35,49	26,50	61,01	13,58	33,66	13,42	62,72
ΣMUFA	7,93	14,05	29,09	2,68	20,57	2,56	26,76
ΣLCFA	2,48	0,99	4,70	7,99	1,93	7,31	2,08
ΣBRANCH	12,10	12,56	22,03	5,66	12,93	9,56	23,13
ΣPUFA	3,99	1,56	7,10	4,46	1,72	4,08	3,14
ΣSCFA/ΣLCFA	14,30	14,30	26,87	12,98	1,70	17,48	1,84
ΣC16:1/C18:1	1,29	0,58	1,02	nd	1,89	nd	7,57
ΣC15iC15a/C15	4,69	2,14	2,77	3,25	1,74	1,60	3,09
ΣC16:1/C16	0,28	0,81	0,57	0,92	0,96	0,96	0,78

Inicial – análise preliminar após o tempo de aclimação, d (dias), I (inicial), R (tratamento ressuspensão), C (controle), g (gramas), SS (sedimento seco) e COT (Carbono Orgânico Total), nd = não detectado.

Ácidos graxos de cadeia curta (SCFA <C23), cadeia longa (LCFA, >C23), cadeia ramificada (BRANCH, iso a anteiso C15 e 10-metil-C16), monoinsaturados (MUFA, C16, C18) e poli-insaturados (PUFA, C20:5, C20:4). Somatório de MUFA C16 (Σ C16:1) e C18 (Σ C18:1). Somatório de PUFA iC15 (Σ iC15), aC15 (Σ aC15) e SCFA C15 (Σ C15). Somatório de MUFA C16 (Σ C16:1) e SCFA C16 (Σ C16).

Continuação Tabela XI: Concentrações ($\mu\text{g.g}^{-1}$ COT) dos principais ácidos graxos encontrados no sedimento no Experimento Ressuspensão para tratamentos e controle.

	10 dias		20 dias		30 dias	
	R	C	R	C	R	C
Total/SS (ng.g^{-1})	571,52	1305,28	532,78	1185,86	944,08	1848,14
Total/COT ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	48,03	103,59	38,89	90,52	65,11	119,23
C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C13	nd	2,00	nd	1,90	nd	nd
C14	5,60	8,62	4,72	5,62	5,95	13,15
IC15	3,93	6,24	3,31	5,69	5,54	8,16
AC15	3,92	5,98	3,31	5,75	5,82	9,63
C15	2,11	4,66	1,97	2,69	3,41	7,68
C16:1 ω 7	8,33	9,83	5,21	9,47	8,44	9,52
C16	9,92	28,89	8,37	18,50	18,26	33,62
10-metil C16	2,62	4,10	2,21	2,99	3,06	4,83
C17	nd	1,44	nd	1,41	nd	2,24
C18:1 ω 9	nd	1,09	nd	nd	nd	nd
C18 : 1 ω 7	2,13	5,65	1,80	0,96	3,17	1,25
C18	3,35	9,66	2,82	3,17	5,86	11,94
C20:5	0,77	2,47	0,65	nd	nd	nd
C20:4	1,71	2,28	1,44	2,16	0,82	2,19
C20	2,66	8,55	2,25	26,85	2,54	11,41
C24	0,98	2,13	0,83	3,35	2,24	3,61
ΣSCFA	23,63	63,81	20,13	60,15	36,02	80,04
ΣMUFA	10,46	16,58	7,01	10,43	11,61	10,78
ΣLCFA	0,98	2,13	0,83	3,35	2,24	3,61
ΣBRANCH	20,91	30,80	16,01	26,59	26,27	39,83
ΣPUFA	2,48	4,76	2,10	2,16	0,82	2,19
ΣSCFA/ΣLCFA	30,19	24,14	29,90	24,38	17,96	16,07
ΣC16:1/C18:1	3,91	1,46	2,90	9,88	2,66	7,60
ΣC15iC15a/C15	3,73	2,63	3,36	4,26	3,33	2,32
ΣC16:1/C16	0,84	0,34	0,62	0,51	0,46	0,28

Inicial – análise preliminar após o tempo de aclimação, d (dias), I (inicial), R (tratamento ressuspensão), C (controle), g (gramas), SS (sedimento seco) e COT (Carbono Orgânico Total), nd = não detectado.

Ácidos graxos de cadeia curta (SCFA <C23), cadeia longa (LCFA, >C23), cadeia ramificada (BRANCH, iso a anteiso C15 e 10-metil-C16), monoinsaturados (MUFA, C16, C18) e poli-insaturados (PUFA, C20:5, C20:4). Somatório de MUFA C16 (Σ C16:1) e C18 (Σ C18:1). Somatório de PUFA iC15 (Σ iC15), aC15 (Σ aC15) e SCFA C15 (Σ C15). Somatório de MUFA C16 (Σ C16:1) e SCFA C16 (Σ C16).

Figura 25. Variação temporal das concentrações ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ COT) das séries de (A) ácidos graxos para tratamento e controle do Experimento Ressuspensão. (B) Ácidos graxos de cadeia curta (SCFA <C23), (C) cadeia longa (LCFA, >C23), (D) monoinsaturados (MUFA, C16, C18) (E) cadeia ramificada (BRANCH, iso a anteiso C15 e 10-metil-C16) e (F) poli-insaturados (PUFA, C20:5, C20:4).

Figura 26. Porcentagens relativas de contribuição das diferentes séries de ácidos graxos para tratamento e controle do Experimento Ressuspensão. Ácidos graxos de cadeia curta (SCFA <C23), cadeia longa (LCFA, >C23), cadeia ramificada (BRANCH, isso a anteiso C15 e 10-metil-C16), monoinsaturados (MUFA, C16, C18) e poli-insaturados (PUFA, C20:5, C20:4).

O cálculo da razão $\Sigma\text{SCFA}/\Sigma\text{FCFA}$, que identifica a dominância de compostos de origem marinha (SCFA) ou terrestre (LCFA) no sistema, evidenciou uma matéria orgânica predominantemente de origem autóctone, com os compostos da série SCFA dominantes durante todas as amostragens. As razões $\Sigma\text{C16:1}/\text{C18:1}$, que determina o tipo de produtor primário dominante no sistema e a razão $\Sigma\text{C15iC15a}/\text{C15}$, que verifica a influência bacteriana na degradação dos compostos tiveram valores em sua maioria maiores do que 1,0. Razão $\Sigma\text{C16:1}/\text{C16}$, valores abaixo de 1,0. (Tabela XI).

A somatória dos compostos relacionados à comunidade a atividade microbiana (saturados C13,C14,C15,C17 e BRANCH) evidenciou um aumento significativo (ANOVA, Tukey $p=0,05$; $F=5,99$) da % destes compostos a partir do segundo dia após a ressuspensão, em relação ao controle (Figura 27).

Figura 27. Variação temporal na porcentagem de contribuição de ácidos graxos referentes às bactérias (i.e., Σ C13, Σ C14, Σ C15, Σ C17, Σ BRANCH) do tratamento e controle do Experimento Ressuspensão.

Na análise de componentes principais (PCA), os dois primeiros eixos explicaram 67,5% das variações (Figura 28). O eixo 1 explicou 47,7% das variações, separando as amostras pelos valores de clorofila-a, feopigmentos e MOT tanto superficiais como integrados. O eixo 2 explicou 19,8% das variações dos ácidos graxos e COT. A clorofila-a superficial do tratamento correlacionou-se negativamente com a densidade de procariotos vivos ($r_{\text{Pearson}} = -0,77$; $p = 0.003$).

Figura 28. Análise de Componentes Principais, avaliando a contribuição e influência temporal das variações dos parâmetros sedimentares, ácidos graxos e densidade de procariotos vivos para tratamento e controle no Experimento Ressuspensão. COT – Carbono Orgânico Total, Chl – Clorofila-a, Feo – Feopigmentos, Sup – Superficial, Int – Integrada, MOT – Matéria Orgânica Total, T- tratamento, C – Controle, d – dias.

4.2.3. Fluxos na Interface Água-Sedimento

Na comparação entre as amostragens do sistema nos tempos inicial ($t=0$) e final ($t=30$ dias) do experimento (Tabela XII), pôde-se notar uma diminuição nas concentrações de O_2 dissolvido e um aumento nas concentrações de nutrientes.

Tabela XII: Concentrações inicial ($t=0$) e final ($t=30$ dias) de oxigênio dissolvido (mM) e nutrientes inorgânicos dissolvidos (μM) (média $\pm$ desvio padrão) do sistema para tratamento e controle do Experimento Ressuspensão.

	O_2	NO_2^+	NO_3^-	$N-NH_4^+$	NID	PO_4^{3-}	$Si(OH)_4$
<i>Inicial</i>	6,66 $\pm$ 0	0,04 $\pm$ 0,01	0,61 $\pm$ 0,10	1,26 $\pm$ 0,90	1,91 $\pm$ 1,00	0,09 $\pm$ 0	6,92 $\pm$ 0,38
<i>Final Ressusp.</i>	2,94 $\pm$ 1,35	0,06 $\pm$ 0,03	1,02 $\pm$ 0,07	2,12 $\pm$ 1,40	3,20 $\pm$ 1,37	0,33 $\pm$ 0	9,66 $\pm$ 0,94
<i>Final Controle</i>	3,68 $\pm$ 01,40	0,07 $\pm$ 0,04	0,95 $\pm$ 0,08	2,32 $\pm$ 1,48	3,34 $\pm$ 1,54	0,31 $\pm$ 0,06	6,09 $\pm$ 1,90

Os fluxos de nutrientes dissolvidos médios da interface água-sedimento dentre todos os tempos de amostragem foram, em sua maioria, de liberação (efluxo), principalmente para o tratamento. Os fluxos de O_2 dissolvido foram negativos, indicando metabolismos das comunidades presentes no sedimento (Tabela XIII). As variações temporais nos fluxos de cada composto analisado serão mostradas a seguir.

Tabela XIII: Valores médios (média $\pm$ desvio padrão) de fluxos de O_2 e nutrientes inorgânicos dissolvidos ($mmol.m^{-2}.d^{-1}$) do tratamento e controle para o Experimento Ressuspensão. As médias foram calculadas através da soma de todos os valores, divididos pela quantidade de amostragens ($n=6$ dias)

	O_2	NO_2^-	NO_3^-	$N-NH_4^+$	NID	PO_4^{3-}	$Si(OH)_4$
<i>Inicial</i>	-5,45 $\pm$ 2,00	0,11 $\pm$ 0,03	2,48 $\pm$ 0,50	4,25 $\pm$ 1,28	6,84 $\pm$ 1,35	0,65 $\pm$ 0,21	-3,34 $\pm$ 0,89
<i>Ressusp.</i>	-28,97 $\pm$ 18,9	0,05 $\pm$ 0,1	-0,91 $\pm$ 1,64	3,01 $\pm$ 2,21	0,65 $\pm$ 3,46	0,59 $\pm$ 0,60	1,38 $\pm$ 2,20
<i>Controle</i>	-35,30 $\pm$ 47,37	-0,09 $\pm$ 0,07	0,11 $\pm$ 0,88	0,84 $\pm$ 0,88	0,87 $\pm$ 1,21	-0,01 $\pm$ 0,20	0,02 $\pm$ 0,43

Embora tenha havido um aumento de 196% no metabolismo microbiano nas primeiras 24 horas após a simulação de ressuspensão, os fluxos de oxigênio medidos sugerem um metabolismo menor durante todo o tratamento em relação ao controle, com pouca alteração entre os valores (Figura 29). Não foram encontradas diferenças significativas. Os dados referentes ao vigésimo dia no controle não foram calculados devido a problemas nas amostragens.

Figura 29. Variação temporal nos fluxos de Oxigênio dissolvido ($\text{mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$), média $\pm$ erro-padrão, do Experimento Ressuspensão.

Os compostos nitrogenados apresentaram respostas distintas após o início dos experimentos (Figura 30). Os fluxos de nitrito não mostraram respostas imediatas (Figura 30A), porém houve diferenças significativas entre tratamento e controle (ANOVA, Tukey $p=0,003$; $F=44,26$). No controle foram encontradas diferenças significativas (ANOVA, Tukey $p=0,01$; $F=4,37$) temporais (Inicial $\neq$ 5d; 5d $\neq$ 20d, 20d).

Após o efluxo de nitrato na amostragem inicial, a ressuspensão ocasionou um influxo de aproximadamente 184% nas primeiras 48 horas (Figura 30B). A liberação de amônio para a interface água-sedimento aumentou em cerca de 157% nas primeiras 24 horas após a ressuspensão (Figura 30C). O efluxo se manteve, mesmo chegando a valores quase nulos no trigésimo dia. Diferenças significativas temporais estão na Tabela XIV.

Os fluxos de NID (Nitrogênio Inorgânico Dissolvido) foram calculados pela soma das concentrações dos compostos nitrogenados inorgânicos (NO_2^- , NO_3^- e N-NH_4^+) antes e depois das incubações (Figura 30D). Diferenças significativas entre tratamento e controle foram encontradas no segundo dia (ANOVA, Tukey $p=0,01$; $F=13$).

Figura 30. Variação temporal nos fluxos dos compostos nitrogenados nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), amônio (N-NH_4^+) e NID ($\text{mmol.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$), média $\pm$ erro padrão, para tratamento e controle do Experimento Ressuspensão. (*) Valores significativamente diferentes entre tratamento e controle (ANOVA, Tukey $p < 0,05$).

Tabela XIV: Comparação entre as concentrações de nitrato e amônio no tratamento e controle durante o Experimento Ressuspensão. ANOVA ($p < 0,05$; Tukey ou SNK), Nitrato ($p = 0,01$; $F = 38,91$ para tratamento e $p < 0,0001$; $F = 19,19$, para o controle). Amônio ($p = 0,01$ $F = 38,91$ para tratamento e $p < 0,0001$ e $F = 19,19$, para o controle).

NO_3^-		N-NH_4^+	
Tratamento	Controle	Tratamento	Controle
Inicial $\neq$ 1d, 2d, 5d, 10d, 20d, 30d	Inicial $\neq$ 1d, 5d, 10d, 30d	Inicial $\neq$ 1d, 2d, 5d, 10d, 20d, 30d	Inicial $\neq$ 1d, 5d, 10d, 30d
1d $\neq$ 5d, 20d, 30d	1d $\neq$ 2d e 10d	1d $\neq$ 5d, 20d, 30d	1d $\neq$ 2d e 10d
2d $\neq$ 20d, 30d	2d $\neq$ 5d, 10d	2d $\neq$ 5d, 20d, 30d	2d $\neq$ 5d, 10d
5d $\neq$ 10d	5d $\neq$ 20d, 30d	5d $\neq$ 10d	5d $\neq$ 20d
10d $\neq$ 20d, 30d		10d $\neq$ 20d, 30d	10d $\neq$ 20d, 30d

Considerando os fluxos de NID, a maior contribuição (ca. 60%) foi do amônio (N-NH_4^+), seguido de menores concentrações de nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-) (Figura 31). A simulação de ressuspensão ocasionou maiores variações nas concentrações dos compostos nitrogenados ao longo dos tempos amostrados, com diferenças significativas em relação ao controle (ANOVA Tukey, $p=0,00$ $F=58$).

Figura 31. Porcentagem de contribuição dos compostos nitrogenados inorgânicos (NO_2^- , NO_3^- e N-NH_4^+) nos fluxos de Nitrogênio Inorgânico Dissolvido (NID), do Experimento Ressuspensão.

Após a simulação de ressuspensão, a liberação de fosfato inorgânico para a interface água-sedimento aumentou 160% nos primeiros 5 dias, chegando a fluxos nulos ao final do experimento (Figura 32). Tratamento e controle foram significativamente diferentes (ANOVA, Tukey $p=0,01$; $F=5,88$).

Figura 32. Fluxos de Fósforo ($\text{mmol.m}^2.\text{d}^{-1}$), média $\pm$ erro padrão, para tratamento e controle, durante o Experimento Ressuspensão. (*) Valores significativamente diferentes entre tratamento e controle (ANOVA, Tukey $p < 0,05$).

Os fluxos de silicato no tratamento aumentaram gradativamente até o quinto dia (107%), com efluxos a partir do segundo dia (Figura 33). Houve diferenças significativas temporais (Tabela XV) no tratamento.

Figura 33. Fluxos de Silicato ($\text{mmol.m}^2.\text{d}^{-1}$), média $\pm$ erro padrão, para tratamento e controle, durante o Experimento Ressuspensão. (*) Valores significativamente diferentes entre tratamento e controle (ANOVA, Tukey $p < 0,05$).

Tabela XV: Comparação entre os fluxos de silicato no tratamento ao longo durante o Experimento Ressuspensão. ANOVA ($p < 0,05$; Tukey), $p = 0,0002$ $F = 11,94$.

Tratamento
Inicial $\neq$ 2d, 5d, 10d, 20d
1d $\neq$ 2d, 5d, 10d, 20d
2d $\neq$ 30 dias
5d $\neq$ 30 dias
10d $\neq$ 30 dias
20d $\neq$ 30 dias

4.2.4. Correlações

A concentração de clorofila-a superficial correlacionou-se positivamente com os fluxos de N-amoniacoal e Fosfato após a ressuspensão (Figura 34). No controle foi encontrada correlação positiva entre a porcentagem de COT e os fluxos de Nitrato e negativa entre a densidade de procariotos vivos e os fluxos de Fosfato (Figura 35).

Figura 34. Comparação entre a concentração de clorofila-a superficial (Chl-a Sup) e (A) Amônio (N-NH_4^+) e (B) Fosfato (PO_4^{3-}) do tratamento, do Experimento Ressuspensão. Correlação de Pearson, $p < 0.05$. Linha tracejada mostra o limite de confiança de 95%.

Figura 35. (A) Comparação entre a porcentagem de Carbono Orgânico Total (COT) e os fluxos de Nitrato (NO_3^-) e; (B) Densidade de procariotos vivos e Fosfato (PO_4^{3-}), do controle no Experimento Ressuspensão. Correlação de Pearson, $p < 0.05$. Linha tracejada mostra o limite de confiança de 95%.

5. DISCUSSÃO

5.1. Experimento Enriquecimento

5.1.1. Parâmetros Sedimentares

O experimento de enriquecimento orgânico teve o intuito de comprovar, por microcosmos, a resposta da comunidade microbiana do sedimento na remineralização da matéria orgânica sedimentar após a chegada de uma grande quantidade de MOP ao fundo.

Na observação dos parâmetros sedimentares foi possível notar um aumento imediato das concentrações de todos os compostos orgânicos avaliados neste trabalho, no entanto, estes foram rapidamente consumidos pelas comunidades presente no sedimento. Kristensen et al. (1985) e Kristensen & Holmer (2001) indicam que mais de 90% do material orgânico particulado lábil incorporado ao sedimento é decomposto entre 3 a 6 semanas. Vale lembrar que o experimento foi realizado sem iluminação e somente com uma adição algal inicial, sendo a única fonte de material lábil além dos compostos orgânicos já presentes no sedimento, podendo ter colaborado para a rápida degradação do material adicionado (Kristensen & Holmer, 2001).

As poucas variações encontradas nos valores de MOT e COT (Figuras 7 e 8) sugerem a transformação deste material dentro do sistema (Moraes, 2012), devido à transformação de MOD em MOP realizada por microrganismos (Azam et al., 1983). Moraes (2012) encontrou um aumento significativo na comunidade de procariotos vivos após a chegada de MOP lábil no sedimento. Esses dados corroboram com a rápida degradação da clorofila-a na camada superficial, principalmente no tratamento *Tetraselmis* (Figura 5A), que apresentou correlação significativa com a densidade de procariotos vivos (Figura 13), sugerindo a incorporação da MOP adicionada. A evolução temporal das concentrações integradas de clorofila-a (Figura 6A, B) também sugere esta hipótese, com rápida degradação e aumento posterior da concentração, possivelmente pela ascensão do material presente nas camadas inferiores do sedimento. O material orgânico, mesmo sendo mais refratário nestas camadas pode ser encontrado em grandes concentrações, como podemos verificar nos teores de feopigmentos e MOT (Figuras 6 e 7).

5.1.2. Ácidos Graxos

As reações de degradação dos ácidos graxos nos sedimentos são em grande parte mediadas por microrganismos, que degradam com eficiência cerca de 99% da matéria orgânica que chega abaixo da interface água-sedimento (Wakeham & Canuel, 2006).

Apesar da quantidade de MO filtrada relacionada à diatomácea *Phaeodactylum tricornutum* (0,0032g MO) para as análises tenha sido inferior a quantidade de MO filtrada do fitoflagelado *Tetraselmis* sp. (0,0048g MO), a primeira apresentou uma maior concentração de ácidos graxos e uma maior quantidade de compostos identificados (Figura 9), confirmando uma maior qualidade e abundância dos compostos lipídicos encontrados nesta espécie (Benavides et al., 2013). O poli-insaturado (PUFA) EPA (C20:5 ω 3), encontrado em abundância na diatomácea é um ácido extremamente rico e de alta qualidade para os consumidores (Colombo et al., 1997). Em *Tetraselmis*, os ácidos mais abundantes foram os monoinsaturados (MUFA) ácido oléico (C18:1 ω 9) e cis-vaccénico (C18:1 ω 7), característicos da espécie (Molina-Grima et al., 1994).

Geralmente, em sedimentos intactos espera-se um predomínio de SCFA, seguido de MUFA e PUFA, devido à velocidade da degradação dos ácidos ser proporcional ao seu grau de instauração (Sun & Wakeham, 1994). No entanto, o desenho experimental escolhido, com a remoção da macrofauna bêntica e adição de diferentes fontes de MOP com compostos específicos e distintos entre si, justifica a proporção das séries de ácidos encontradas (Figura 12). Excedentes de MUFA no sedimento podem estar relacionados à grande contribuição de diatomáceas na composição da MOP que atinge as camadas superficiais (Harvey, 1999). Em *Phaeodactylum*, a predominância de compostos monoinsaturados (MUFA) ao longo do experimento se deveu à grande quantidade de compostos desta série presentes neste organismo (Figuras 9 e 11). Já os ácidos graxos de cadeia longa (LCFA), indicadores de aporte terrígeno, não foram identificados nesse estudo provavelmente por não ter havido coleta nas camadas mais profundas do sedimento (i.e. > 1 cm).

Pulsos de produtividade na coluna de água, com consequente deposição no fundo acarretam em um aumento nas concentrações e no número de compostos de ácidos graxos indicadores de ação microbiana (Carrie et al., 1998), além do aumento da clorofila-a sedimentar (Venturini, 2007). A correlação encontrada entre densidade de procariotos vivos e ácidos graxos (Figuras 13 e 14), além do aumento da concentração

dos compostos ramificados (BRANCH) nos tratamentos confirmaram a maior resposta destes organismos na degradação dos compostos após as diferentes adições de MOP. A correlação positiva encontrada entre clorofila-a e ácidos graxos em *Tetraselmis* também é um indicador deste padrão.

Vale ressaltar que a alta contribuição de BRANCH (>10%) dentre as séries de ácidos graxos (Figura 12), em tratamentos e controle indica o importante papel das bactérias no retrabalhamento dos compostos orgânicos no sedimento (Yoshinaga, 2008). Além disso, o predomínio dos compostos de origem bacteriana em relação aos de origem planctônica encontrados em *Tetraselmis* e controle sugerem a produção destes ácidos ao longo do experimento (Volkman, 2006). Alves (2009) encontrou importantes contribuições de ácidos graxos de origem bacteriana nos sedimentos de Ubatuba, confirmando a importância da ação bacteriana na MO sedimentar.

Ácidos graxos insaturados são comumente mais suscetíveis à degradação do que os compostos saturados (Zhou et al., 2005; Zegouagh et al., 1996), o que explica a queda da concentração dos compostos MUFA (Figura 11B) e PUFA (Figura 11 D) ao longo do experimento. Os PUFA, geralmente associados a material orgânico fresco de origem fitoplancônica, são compostos extremamente lábeis, sujeitos à rápida degradação microbiana e incorporação através de pastoreio pelo zooplâncton (Wakeham, 1995). Embora o tratamento *Tetraselmis* tenha tido um maior aumento na concentração desta série após a adição das algas, no restante do experimento o comportamento foi semelhante ao controle, com rápida degradação após o primeiro dia e estabilização das concentrações.

O decréscimo nas concentrações de MUFA e aumento nas concentrações de PUFA, principalmente nos primeiros dias do experimento deveu-se principalmente à degradação dos compostos por ação bacteriana (Wakeham & Canuel, 2006). O ácido cis-vaccénico (C18:1 ω 7), por exemplo, é geralmente sintetizado por comunidades bacterianas (Jeffries, 1972; Volkman, 2006) podendo ser considerado um bom biomarcador destes organismos. Neste experimento, sua concentração foi diminuindo ao longo do tempo para tratamentos e controle (Tabela VI). Valores da razão Σ C16:1/ Σ C16, menores que 1,0 também confirmam este fato, indicando alta degradabilidade química para *Tetraselmis* e controle. Ácidos insaturados são mais susceptíveis à degradação química e biológica logo que o fitoplâncton atinge os

sedimentos marinhos, sendo que esta proporção é geralmente bem abaixo de 1,0. Não podem deixar de serem citados os protozoários e a meiofauna presentes no sedimento, que possuem a capacidade de consumir bactérias e sintetizar os PUFA (Phillips, 1984), podendo ter influência sobre os resultados encontrados. Nos ácidos saturados, a diminuição das concentrações dos ácidos palmítico (C16) e esteárico (C18) ao longo do experimento é indicação de alta reciclagem dos compostos no sedimento (Rutters et al., 2002).

A razão $\Sigma C16:1/\Sigma C18:1$, que indica o tipo de produtor primário predominante evidenciou o predomínio de diatomáceas dentre os produtores primários somente nas análises feitas em *Phaeodactylum* (Tabela VI). Diatomáceas são enriquecidas pelo composto C16:1, enquanto que outros produtores primários (e.g. dinoflagelados) pelo C18:1 (Volkman et al., 1989; Budge & Parrish, 1998). Além disso, o ácido C16:1 ω 7 pode ser um importante ácido contribuinte de bactérias (Volkman et al., 1998). A razão $\Sigma C15aC15/\Sigma C15$, aplicada para verificar a influência bacteriana nos processos de degradação, foi maior do que 1,0 após a amostragem inicial, tanto para tratamentos, como para controle, com os maiores valores encontrados em *Tetraselmis*. Isso indicou maior consumo do ácido C15 e atividade bacteriana neste tratamento. De acordo com Canuel & Martens (1993), a degradação microbiana tem um efeito de extrema importância sobre a composição da MO nos sedimentos costeiros, alterando diageneticamente seus componentes em escalas de tempo curtas, fato que foi comprovado ao longo do experimento.

5.1.3. Fluxos na Interface Água-Sedimento

O input orgânico simulado com a adição das microalgas ocasionou um aumento no consumo de oxigênio em comparação com o controle, sendo eventualmente comum após eventos de enriquecimento orgânico pelo aumento da densidade microbiana (Meyer-Reil, 1983; Lavigne et al., 1997; Danovaro et al., 1999b; Rusch et al., 2003; Cook et al., 2007). O maior metabolismo em *Tetraselmis*, nos primeiros dois dias após a adição (Figura 15A) está possivelmente associado às respostas mais rápidas da comunidade microbiana no aumento da sua densidade frente aos fitoflagelados (Moraes, 2012). A maior concentração de clorofila-a encontrada nestes organismos (Aidar et al., 1993; Gaeta et al., 1999), além da facilidade de ação microbiana sobre os fitoflagelados em relação às diatomáceas, que possuem tecas silicosas (Hansen & Josefson, 2003)

podem ter influenciado nesta resposta mais proeminente. A correlação negativa encontrada em *Tetraselmis* entre os fluxos de oxigênio dissolvido e a concentração de feopigmentos pode vir a sustentar esta afirmação (Figura 20B).

No entanto, a comparação dos dados de fluxo de O₂ dos tratamentos com o controle deve ser realizada com cautela, uma vez que foi encontrado valor positivo de fluxo no primeiro dia (Figura 15) no controle. O experimento foi realizado sem iluminação, evitando desta maneira a produção de oxigênio por fotossíntese. Uma explicação para o ocorrido seria a intrusão de água nos testemunhos durante a incubação por alguma rachadura nos mesmos. Contudo, isso geraria um efeito contínuo e, portanto, é pouco provável que tenha ocorrido. Outro problema, mais pontual, poderia estar relacionado a um mau fechamento da tampa durante a incubação, com uma consequente troca de solutos ou da própria água externa à câmara de incubação.

Os tratamentos tiveram aumento considerável no consumo de oxigênio ao final do experimento, indicando uma possível anoxia das camadas sedimentares inferiores e saturação do sistema. A falta de perturbação nos sedimentos associado ao elevado metabolismo microbiano decorrente da deposição de MOP na superfície dos sedimentos pode fazer com que estes se tornem anóxicos ao longo do tempo (Nealson, 1997).

Nos fluxos dos nutrientes inorgânicos dissolvidos, os dados não foram lineares ao longo do tempo amostral, padrão também observado por Sundby et al. (1986), em Arrhus Bay. O predomínio de maiores efluxos de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) em *Tetraselmis* (Figura 16G) reflete a degradação dos compostos orgânicos mais lábeis que foram adicionados, característicos em eventos de enriquecimento (Ehrenhauss & Huettel, 2004; Valdemarsen et al., 2010). Em *Phaeodactylum*, o predomínio de liberação de nitrato (Figura 16D) para a interface água-sedimento sugere uma taxa de nitrificação superior a de desnitrificação neste sistema. A liberação de nitrito em *Tetraselmis* (Figura 16A) provavelmente se deve a algum fator inibitório da etapa de redução dissimilatória do nitrato (oxidação do nitrito), sendo um processo importante em sedimentos com elevada carga orgânica (Tiedje et al., 1982).

A liberação de amônio nos tratamentos (Figura 16E, F), assim como o aumento da concentração deste composto ao final do experimento, indica uma rápida degradação da MO fresca acumulada, já evidenciada pelos outros parâmetros analisados neste

trabalho e discutidos anteriormente, podendo ser resultado da degradação do MO (amonificação) somados a denitrificação (Cook et al., 2006).

A concentração final de amônio encontrada no sistema foi elevada, sendo superior nos tratamentos. O formato físico dos testemunhos pode ter favorecido uma anoxia das camadas inferiores, principalmente ao final do experimento, acarretando em altas concentrações deste composto (Macreadie et al., 2000; Cook et al., 2006). No entanto, os valores médios de fluxos de amônio dos tratamentos foram menores do que o controle (Tabela VIII). Estes apresentaram maiores efluxos de nitrato, confirmando a degradação das microalgas, já que ambientes oxigenados e com material orgânico lábil favorecem a liberação deste composto (Andrade et al., 2012).

A liberação imediata de fosfato para a interface observada em *Phaeodactylum* ocorreu provavelmente em resposta à degradação do MOP (Figura 18 B). Já o influxo do composto observado em *Tetraselmis* (Figura 18 A) se deveu provavelmente à adsorção a partículas sedimentares ou por assimilação biológica (Tenberg et al., 2003).

Em *Phaeodactylum*, a liberação progressiva de silicato para a interface água-sedimento ao longo do experimento indicou dissolução das tecas silicosas (Romero e Hansen, 2002) (Figura 19 B), similarmente ao encontrado por Ehrenhauss & Huettel (2004). A relação negativa encontrada entre os feopigmentos e o silicato dissolvido pode indicar uma rápida degradação da sílica, correspondente ao material mais lábil, com um subsequente aumento na concentração dos compostos mais refratários. Em *Tetraselmis*, o influxo de silicato pode ter sido reflexo de mecanismos de precipitação da sílica dissolvida (Wetzel, 1983) (Figura 19 A). O controle também teve progressiva liberação de silicato ao longo do experimento, o que pode caracterizar a presença de diatomáceas na água e/ou no sedimento utilizados no sistema, confirmado pela razão lipídica $\Sigma C16:1/C18:1$, que indicou o predomínio destes organismos na amostragem inicial dos sedimentos (Tabela VI).

Resumindo, a adição de *Tetraselmis* propiciou um maior efluxo para a interface água-sedimento dos compostos nitrogenados, enquanto o tratamento com *Phaeodactylum* teve maiores efluxos de fosfato e sílica. Provavelmente a maior concentração de clorofila-a em *Tetraselmis* tenha proporcionado este padrão identificado e indicado pela correlação encontrada com o NID (Figura 20 A). Porém, os resultados de fluxos encontrados não foram significativamente diferentes entre

tratamentos e controle. Além disso, não se deve desprezar as culturas em que foram cultivados estes organismos, que podem ter assimilado uma maior concentração de um certo nutriente (Goldman & Gilbert, 1983; Collos, 1986; Raimbault, 1986; Aidar, 1991). Porém, estes dados não foram avaliados neste estudo. A liberação de compostos nitrogenados e fosfato para a interface água-sedimento pela adição de *Phaeodactylum* pode confirmar uma possível influência da ACAS quando esta adentra sobre o continente na produtividade primária local.

Embora os parâmetros sedimentares nos tratamentos tenham sido bastante próximos aos encontrados no controle, com apenas um aumento inicial de clorofila-a após a adição das algas, as respostas mais proeminentes dos ácidos graxos e fluxos de nutrientes indicam que as diferentes algas adicionadas ocasionam respostas distintas tanto na qualidade, como nos processos de transformação da MO sedimentar.

O tratamento com *Phaeodactylum tricornutum* mostrou respostas mais proeminentes, principalmente na composição de ácidos graxos, que são mais ricos e com uma melhor qualidade para os consumidores, confirmando que uma possível entrada da ACAS no ambiente pode influenciar nos processos biogeoquímicos do sistema. No entanto, a adição de *Tetraselmis* sp. ocasionou uma resposta mais imediata com um maior metabolismo das comunidades presentes no sedimento, além de um aumento dos compostos específicos de bactérias, evidenciado pelas análises dos ácidos graxos, porém não significativos. Não se pode deixar de destacar que o tempo foi um fator de extrema importância neste estudo, causando as maiores diferenças significativas entre os resultados encontrados para cada tratamento.

5.2. Experimento Ressuspensão

5.2.1. Parâmetros Sedimentares

O experimento de ressuspensão foi realizado para simular a passagem de uma frente fria de pequena intensidade em áreas rasas, acarretando em uma desestabilização do sedimento. O objetivo principal foi verificar se a remineralização da matéria orgânica é afetada após a ocorrência deste evento oceanográfico.

A simulação de ressuspensão ocasionou um aumento imediato nas concentrações dos compostos orgânicos (Clorofila-a, Feopigmentos, MOT e COT) analisados, aumentando a quantidade de MOT lábil disponível e a redistribuição destes no sistema. Isso mostra que o distúrbio foi responsável pela mistura das camadas sedimentares,

possivelmente trazendo compostos das camadas inferiores para a camada superior do sedimento (Figura 23). No entanto, a ressuspensão possivelmente também ocasionou uma diluição destes compostos na água sobrejacente, fator evidenciado pelas maiores concentrações médias encontradas no controle (Figura 22, 23, 24).

Os principais efeitos da ressuspensão no aumento da concentração e posterior degradação dos compostos orgânicos foram observados nas primeiras 48 horas de experimento (Pusceddu et al., 2005), ocorrendo principalmente pelo aumento da densidade de procariotos (Wainright, 1987; Moraes, 2012). Após a simulação, a MOT lábil foi redistribuída rapidamente na interface água-sedimento (Figura 23B), aumentando a disponibilidade de recursos orgânicos para a camada superficial e estimulando a degradação microbiana. Embora a ressuspensão altere toda a camada sedimentar, as maiores respostas são encontradas na interface água-sedimento (Blackburn, 1997). Ståhlberg et al. (2006) encontrou padrões parecidos com este estudo de distribuição da MOT após a ressuspensão.

5.2.2. Ácidos Graxos

Na análise total dos ácidos graxos, as concentrações do controle foram maiores do que as do tratamento em todos os tempos amostrados (Figura 25 A). A diminuição na concentração dos ácidos graxos após o evento ressuspensivo está intimamente relacionada à ação microbiana, já que estes compostos muito suscetíveis à degradação diagenética devido a sua estruturação e a natureza orgânica da matriz aos quais estão ligados (Volkman, 2006).

Além disso, a maior oxigenação do sedimento durante a ressuspensão também pode ter favorecido o metabolismo aeróbico. Este é mais eficiente que o anaeróbio e sua decomposição envolve diversas enzimas, onde cada composto é metabolizado rapidamente por um único microrganismo. Uma vez que as vias metabólicas mais energeticamente favoráveis para as bactérias envolvem oxigênio como eletorreceptor, a degradação do carbono orgânico (e conservação) em sedimentos é fortemente controlada pelo tempo médio que a matéria orgânica é exposta ao oxigênio (Wakeham & Canuel, 2006). Em experimentos realizados em laboratório sem bioturbação de fauna, Wakeham & Canuel (2006) mostraram que a degradação de lipídios é mais rápida quando a oscilação de redox é mais frequente.

No entanto, houve um aumento imediato ocasionado pela ressuspensão nas séries de ácidos graxos identificadas (Figura 25), principalmente nas séries LCFA e PUFA. Os LCFA, compostos refratários e mais difíceis de serem degradados (Wakeham, 1995), se concentram normalmente nas camadas inferiores do sedimento e são associados a fontes terrígenas. A baixa contribuição de marcadores terrestres, com apenas um composto identificado, o ácido lignosérico (C24), se deve ao fato de a coleta ter sido feita somente na camada superficial do sedimento (0-1cm). Mesmo com a ressuspensão, que poderia acarretar em uma ascensão de novos compostos de cadeia longa das camadas inferiores para as superiores do sedimento, o mesmo composto foi identificado nas amostragens seguintes.

Já os PUFA são associados ao aporte de material orgânico lábil derivado de produção fitoplanctônica (Parrish et al., 2005). Supõe-se que estes compostos estavam em maiores concentrações nas camadas mais profundas do sedimento, tendo atingido a superfície após a simulação. Associado diversas vezes ao material orgânico fresco (Parrish et al., 2005), compostos poli-insaturados foram encontrados em maiores concentrações por Yoshinaga (2008) em profundidades maiores do que em relação às áreas rasas (40 e 100 metros). Dentre os MUFA, os compostos com importantes contribuições foram os ácidos palmitoléico (C16:1 ω 7) e cis-vaccénico (C18:1 ω 7), estando relacionados a presença de diatomáceas (Volkman et al., 1998) e a comunidades microbianas (Perry et al., 1979), respectivamente (Tabela XVI). O predomínio dos compostos iso e ante iso C15 dentro dos BRANCH evidencia a contribuição bacteriana na degradação da MO (Volkman, 1986; Connely et al., 2013). Mesmo em pequena concentração, a presença do ácido margárico (C17) também indica a influência destes organismos neste processo (Perry et al., 1979). Logo, pode-se notar o predomínio de compostos oriundos de presença bacteriana identificados neste estudo (Tabela XVI).

Tabela XVI – Principais biomarcadores lipídicos identificados e suas possíveis fontes na camada superficial do sedimento no Experimento Ressuspensão (Adaptado de Yoshinaga, 2006 e Parrish, 2013).

Composto/ Série	Abreviação	Fonte provável	Referência
C14	-	Proteobactérias, Diatomáceas	Berge & Barnathan (2005); Dalsgaard et al. (2003)
IC15	BRANCH	Bactérias	Volkman (1986); Conelly et al. ¹ (2013)
AC15	BRANCH	Bactérias	Volkman (1986); Conelly et al. (2013)
C15	C15	Fitoplâncton	Conelly et al. (2013)
C16:1	C16:1	Fitoplâncton	Volkman et al. (1989)
10-metilC16	BRANCH	Bactérias	Kaneda (1991)
C16	C16	Diatomáceas, Bactérias	Volkman et al. (1986); Kelly & Scheibling (2012)
C17	C17	Bactérias	Dalsgaard et al. (2003)
C18:1 ω 9	C18:1 ω 9	Zooplâncton, Bactérias	Kaneda, (1991); Dalsgaard et al. (2003)
C18:1 ω 7	C18:1 ω 7	Bactérias	Volkman et al. (1989); Kelly & Scheibling (2012)
C18	C18	Fitoplâncton	Dalsgaard et al. (2003)
C20:5	C20:5	Diatomáceas	Volkman et al. (1989)
Σ LCFA	LCFA	Plantas superiores	Nichols et al. (1982)
Σ SCFA	SCFA	Marinha não específica	Volkman et al. (1989)

A razão Σ C16:1/ Σ C18:1, que determina o predomínio do tipo de produtor primário (Volkman et al. 1998) indicou uma maior contribuição no sedimento por diatomáceas (Tabela XI). No entanto, deve-se destacar que estes compostos podem vir tanto do sedimento ao longo do tempo amostral assim como da água do sistema, que foi coletada no ponto de amostragem.

A Figura 27 evidenciou o aumento da abundância de compostos referentes à atividade e presença da comunidade microbiana no sedimento após a ressuspensão, com aumento progressivo nos últimos dias de amostragem, indicando maiores contribuições microbianas frente à degradação do sedimento. A razão Σ C15iC15a/C15 corrobora com este fato com valores acima de 1,0, aumentando ao final do experimento (Tabela XI). Como o composto C15, saturado, é mais susceptível à degradação do que os compostos ramificados (Matsuda & Koyama, 1977), este foi mais rapidamente degradado. A razão Σ C16:1/C16 também evidenciou este padrão, já que os compostos insaturados são mais susceptíveis a degradação do que os compostos saturados (Matsuda & Koyama, 1977).

¹ Connelly, T.L.; Deibel, D. & Parrish, C.C. Trophic interactions in the benthic boundary layer of the Beaufort Sea Shelf, Arctic Ocean: combining bulk stable isotope and fatty acid signatures. *Prog. in Oceanog.*. In press.

A correlação negativa entre MUFA e PUFA encontrada no tratamento também pode ser considerada como um indicador de atividade microbiana. Geralmente os PUFA, ricos em energia, quando são degradados são rapidamente transformados em compostos ramificados e saturados de cadeia curta através da decomposição microbiana (Schultz & Quinn, 1973). Alves (2009) e Venturini (2008) também encontraram o mesmo padrão na plataforma continental do litoral Norte de São Paulo/SP.

A correlação positiva entre BRANCH e SCFA demonstra a importância dos microrganismos no processo de degradação da MO de diferentes qualidades no sedimento. Correlação negativa entre BRANCH e LCFA, e positiva entre BRANCH e SCFA e MUFA, respectivamente, encontradas no tratamento confirmam a maior associação das bactérias com o material sedimentar após a ressuspensão.

5.2.3. Fluxos na Interface Água-Sedimento

Christiansen et al. (1997) confirmou, a partir de estudos em laboratório que a ressuspensão do sedimento altera a difusão dos fluxos de nutrientes na água, consumo de oxigênio e a penetração no sedimento. Segundo Wainright (1987), é esperada uma alta taxa de remineralização dos nutrientes após em evento ressuspensivo.

Nos fluxos de oxigênio dissolvido, o metabolismo aumentou no tratamento após a ressuspensão, no entanto em todo o experimental foi menor do que o controle (Figura 29). Estudos mostraram, em sua grande maioria, um aumento no consumo de O₂ após a ressuspensão (Sloth et al., 1996; Christiansen et al., 1997; Almroth-Rosel et al., 2009; Almroth et al., 2012;). Tengberg et al. (2003) encontrou uma diminuição no consumo de oxigênio após um experimento ressuspensivo in situ simulado, atribuindo a menor taxa de remineralização do carbono orgânico à menor atividade dos organismos encontrados no local (inverno) e à diluição da MO. No presente estudo, não foi encontrada diminuição na densidade microbiana após a simulação (Moraes, 2012). Uma explicação plausível para o padrão encontrado seria uma menor atividade microbiana por conta do distúrbio físico, além da maior mistura dos compostos orgânicos na água sobrejacente.

NID teve efluxos significativamente diferentes no tratamento e controle. No entanto, os menores valores no tratamento ocorreram devido ao influxo de nitrato para o sedimento (Figura 30D). O desaparecimento deste nutriente da coluna de água está normalmente associado a altas taxas de desnitrificação (Hell et al., 1996; Magalhães,

1999). Provavelmente, a quantidade de nitrato regenerada não foi o suficiente para as altas taxas de desnitrificação, que ocorreram nos sedimentos principalmente nos dois primeiros dias de experimento, quando também foram observados influxo de nitrito e efluxo de n-amoniaco (Figuras 30A e 30C). Além disso, os processos de nitrificação ocorrem mais comumente em zonas anaeróbias do sedimento (Jenkins & Kemp, 1984; Magalhães 1999), que são encontradas nas camadas inferiores do sedimento, não avaliadas neste estudo. Outro processo ocorrente é o processamento do nitrato via redução dissimilatória, aumentando a disponibilidade de amônio na água intersticial, fato comprovado pela liberação deste nutriente após a ressuspensão (Figura 30C).

A liberação de amônio no tratamento foi possivelmente provocada pela oxigenação da MO e aumento da carga orgânica no sedimento, ambas consequências da ressuspensão (Figura 30C). Além disso, a incubação no escuro também favoreceu maiores taxas de liberação deste composto (Asmus et al., 1998; Barranguet et al., 1994; Rizzo, 1990; Sundback et al., 1991). De acordo com Blackburn (1997), uma ressuspensão de aproximadamente 2,4 cm é necessária para ocasionar a liberação de nutrientes da água intersticial para a interface água-sedimento, excepcionalmente amônio. Wainright (1990) avaliou impactos da ressuspensão com distúrbios entre 0,95 a 1,35 da camada sedimentar. Neste experimento uma camada de aproximadamente 5 cm da superfície do sedimento foi ressuspensa.

O comportamento oposto observado entre nitrato e amônio no tratamento descreve a regeneração de nutrientes, com amonificação seguido de nitrificação (Rizzo, 1990). Diversos autores (Aidar et al., 1993; Gaeta et al., 1999) já justificaram a limitação de compostos nitrogenados na área estudada (Ubatuba/SP). Logo, a ressuspensão pode auxiliar na produtividade primária com a liberação destes compostos para a coluna de água, resultado principalmente nas alterações da comunidade microbiana geradas após o evento oceanográfico ocorrente.

Os fluxos de fosfato foram significativamente diferentes entre tratamento e controle (Figura 32). Geralmente, maiores efluxos de fosfato, como os encontrados no tratamento são associados a ambientes anóxicos devido a redução de sulfato e consequente liberação de fosfatos ligados a oxihidróxidos de ferro (Spagnoli & Bergamini, 1997). No entanto, o aumento da camada oxigenada propiciou uma maior degradação do material orgânico pelos microrganismos e a liberação dos compostos de

fosfato adsorvidos ao sedimento. Liberação deste nutriente também foi identificado por Almroth-Rosell et al. (2009), porém sem influências distintas da ressuspensão no fluxo de nutrientes.

A ressuspensão também ocasionou uma maior liberação de silicato para a interface água-sedimento, possivelmente pela liberação da fase sólida (Sholkovitz, 1973) (Figura 33). Tengberg et al. (2003), Spagnoli & Bergamini (1997) e Fanning et al. (1982) também encontraram um maior efluxo do nutriente após a ressuspensão. Sundback (1991) verificou um padrão oposto, com a adsorção do nutriente ao sedimento, porém em condições luminosas. Nas análises dos ácidos graxos foi possível verificar a dominância de compostos característicos de diatomáceas no sedimento dentre os produtores primários (Tabela XI), fator que pode ter contribuído para uma maior liberação deste nutriente para a interface água-sedimento.

Em um parâmetro geral, a ressuspensão ocasionou diferenças nos processos de remineralização. O aumento da concentração de clorofila-a superficial correlacionou-se positivamente com fluxos de amônio e fosfato (Figura 34), nutrientes que foram liberados para a interface água-sedimento após a simulação, indicando a influência de processos ressuspensivos para a injeção de nutrientes essenciais na zona fótica. Os menores valores encontrados nos parâmetros sedimentares analisados no tratamento em relação ao controle possivelmente se devem devido à dissolução dos mesmos na água sobrejacente e no sistema após a ressuspensão. Os ácidos graxos, no geral tiveram o mesmo padrão, porém com o aumento das séries de ácidos graxos LCFA e PUFA (Figura 25), possivelmente pela mistura das camadas sedimentares. Os compostos referentes à atividade e comunidades bacterianas aumentaram significativamente após a ressuspensão, indicando uma maior densidade e atividade destes organismos no sedimento (Figura 27). O menor metabolismo encontrado no tratamento deve-se possivelmente a menores respostas evidentes da comunidade provavelmente influenciadas pelo distúrbio físico (Figura 29).

Finalmente, as respostas mais conspícuas nos fluxos da interface água-sedimento foram encontradas nos primeiros dias após a simulação, corroborando com os estudos de Stahlberg et al. (2006) e Sloth et al. (1996), que evidenciaram maiores alterações nos fluxos nas primeiras 24 horas, se acentuando após uma semana. Nos fluxos de nutrientes inorgânicos dissolvidos, houve o predomínio de efluxos para a interface

água-sedimento, o que pode contribuir para um possível aumento da produtividade primária, possivelmente mediados pela dissolução biogênica durante a intensificação das condições dinâmicas e/ou pela melhora na difusão do sedimento sentido sedimento-água.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

I - A adição de diferentes microalgas ao sedimento resultou em respostas distintas nos processos de degradação da MOP. *Phaeodactylum tricornutum* apresentou uma maior concentração e qualidade dos compostos de ácidos graxos, além da liberação de nutrientes essenciais a produtividade primária (NID e PO_4^{-3}) para a interface água-sedimento. No entanto, as respostas mais conspícuas nos processos de degradação da MOP no sedimento foram encontradas no tratamento com *Tetraselmis* sp., que ocasionou uma resposta mais rápida da comunidade, confirmando sua labilidade e maior concentração de clorofila-a, principalmente em relação a liberação de compostos nitrogenados. No entanto, o tempo do experimento teve grande significância nos resultados encontrados;

II - A simulação de ressuspensão ocasionou uma resposta imediata nos parâmetros avaliados, sendo mais evidentes nos efluxos de nutrientes (Si(OH)_4 , PO_4^{3-} e N-NH_4^+), principalmente nos dois primeiros dias. Logo, o evento ressuspensivo pode contribuir para a injeção de nutrientes na zona fótica, auxiliando na produtividade primária local. A ressuspensão também estimulou a ação bacteriana, com o aumento significativo dos compostos lipídicos produzidos por estes organismos.

III - A comunidade microbiana respondeu rapidamente a simulação dos eventos oceanográficos propostos, confirmando resultados de estudos pretéritos. Embora esta seja responsável por mais de 90% da degradação da MO, não podemos excluir a presença de organismos microscópicos, como ciliados, flagelados e a meiofauna, que podem ter contribuído nos processos de remineralização e para os resultados encontrados.

IV - Considerando as limitações do estudo, é necessário considerar que este é o primeiro realizado em áreas sub-tropicais e na região sudeste. Os resultados confirmaram que os eventos oceanográficos propostos ocasionam mudanças na distribuição de nutrientes para a interface água-sedimento e podem alterar a disponibilidade de MO para os consumidores. Esses fatos podem contribuir para uma maior produtividade primária e melhoria na distribuição de recursos orgânicos dentro do ambiente.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Realização de estudos mais abrangentes na área da biogeoquímica, na região de Ubatuba/SP e litoral sudeste, que associem:

- ✓ Os fluxos de material orgânico e os processos de remineralização deste material no sedimento e na coluna de água;
- ✓ Experimentos de fluxos de nutrientes na interface água-sedimento e na água intersticial ao longo de toda coluna sedimentar, com a realização de amostragens em laboratório e in situ e comparando os dados em condições com e sem luz;
- ✓ Simulações com diferentes ranges de temperatura, para avaliar o metabolismo bêntico frente a uma entrada de massa de água (e.g. ACAS);
- ✓ Estudos que tentem se aproximar das novas condições climáticas e das problemáticas do aquecimento global (acidificação) e das possíveis implicações dessas mudanças na biogeoquímica dos sedimentos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Asmus, R.M.; Jensen, M.H.; Jensen, K.M.; Kristensen, E.; Asmus, H.; Wille, A. 1998. The role of water movement and special scaling for measurement of dissolved inorganic nitrogen fluxes in intertidal sediments. **Estuar. Coast. Shelf. Sci.** 46: 221–232.
- Aidar, E; Gaeta, S.A.; Giancesella-Galvão, S.M.F.; Kutner, M.B.B. & Teixeira, C. 1993. Ecossistema costeiro subtropical: nutrientes dissolvidos, fitoplâncton e clorofila-a e suas relações com as condições oceanográficas na região de Ubatuba, SP. **Pub. Esp. Inst. Oceanogr.** (10): 9–43.
- Almroth-Rosell, E.; Tengberg, A.; Andersson, J.H.; Pakhomova, S.; Hall, P.O.J. 2009. Effects of resuspension on benthic fluxes of oxygen, nutrients, dissolved inorganic carbon, iron and manganese in the Gulf of Finland, Baltic Sea. **Cont. Shelf Res.** 29: 807–818.
- Almroth-Rosell, E.; Tengberg, A.; Andersson, S.; Apler, A.; Hall, P.O.J. 2012. Effects of simulated natural and massive resuspension on benthic oxygen, nutrient and dissolved inorganic carbon fluxes in Loch Creran, Scotland. **J. Sea Res.** 72: 38–48.
- Alves, B.G.R. 2009. **Dinâmica do acoplamento bento-pelágico na plataforma interna ao largo de Ubatuba (São Paulo, Brasil)**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo. 87p.
- Aminot, A. & Chaussepied, M. 1983. **Manuel des analyses chimiques en milieu marin**. Brest. Cnexo. 379p.
- Andrade, C.F.F.; Niencheski, L.F.H.; Attisano, K.K. & Milani, M.R. 2012. Fluxos de nutrientes associados às descargas de água subterrânea para a lagoa mangueira (Rio Grande do Sul, Brasil). **Quim. Nova.** 35: 5–10.

- Arrigo, K.R. 2005. Marine microorganisms and global nutrient cycles. **Nature**. 437: 349–355.
- Azam, F.; Fenchel, T.; Field, J.G.; Gray, J.S.; Meyer-Reil, L.A.; Thingstad, F. 1983. The ecological role of water-column microbes in the sea. **Mar. Ecol. Prog. Ser.** 10: 257–263.
- Barranguet, C.; Alliot, E.; Plant-Cuny; M.R. 1994. Benthic microphytic activity at two Mediterranean shellfish cultivation sites with reference to benthic fluxes. **Oceanol. Acta**. 17: 211–221.
- Benavides, A.M.S.; Giuseppe, T.; Kopecky, J.; Masojídek, J. 2013. Productivity and biochemical composition of *Phaeodactylum tricornutum* (Bacillariophyceae) cultures grown outdoors in tubular photobioreactors and open ponds. **Biomass and Bioenerg.** 54:115–122.
- Blackburn, T.H. 1997. Release of nitrogen compounds following resuspension of sediment: Model predictions. **J. Marine Syst.** 11: 343–352.
- Benton, TG; Solan M; Travis JM; Sait SM. 2007. Microcosm experiments can inform global ecological problems. **Trends Ecol. Evol.** 22:516–521.
- Bergé, J.P. & Barnathan, G. 2005. Fatty acids from lipids of marine organisms: molecular biodiversity, roles as biomarkers, biologically active compounds, and economical aspects. **Ad. in Biochem. Eng/Biotech.** 2: 49–125.
- Berner, R.A. 1980. **Early diagenesis: a theoretical approach**. Princeton University Press. Princeton, N.J. 241p.
- Boudreau, B.P. 1997. Is burial velocity a master parameter for bioturbation? **Geochim. Cosmochim. Ac.** 58: 1243–1249.

- Braga, E.S.; Muller, T.J. 1998. Observation of regeneration of nitrate, phosphate and silicate during upwelling off Ubatuba, Brasil 23°S. **Cont. Shelf Res.** 18: 915–922.
- Budge, S.M.; Parrish, C.C. 1998. Lipid biogeochemistry of plankton, settling matter and sediments in Trinity Bay, Newfoundland. II. **Fatty Acids Org. Geochem.** 29: 1547–1559.
- Burdige, D.J. 2007. Preservation of organic matter in marine sediments: controls, mechanisms, and imbalance in sediment organic carbon budgets? **Chem. Rev.** 107: 467–485.
- Burdige, D.J. 2011. Estuarine and coastal sediments – Coupled biogeochemical cycling, In: Wolanski, E. & McLusky, D.S. **Treatise on Estuarine and Coastal Science**. Waltham: Academic Press. 5: 279–316.
- 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). **An. Acad. Bras. Cienc.** 75: 77–90.
- Byers, S.C.; Mills, E.L.; Stewart, P.L. 1978. A comparison of methods to determining organic carbon in marine sediments, with suggestion for a standard method. **Hydrobiologia**. 58: 43–37.
- Campos, E. L. D.; Gonçalves, J. E. & Ikeda, Y. 1995. Water mass structure and geostrophic circulation in the South Brazil Bight – Summer of 1991. **J. Geophys. Res.** 100: 18537–18550.
- Canuel, E.A. & Martens, C.S., 1993. Seasonal variations in the sources and alteration of organic matter associated with recently-deposited sediments. **Org. Geochem.** 20: 563–577.

- Carmouze, J.P. 1994. **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos. Fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas.** São Paulo: Editora Edgard Blücher – FAPESP. 255 p.
- Carrie, R.H.; Mitchell, L.; Black, K.D. 1998. Fatty acids in surface sediment at the Hebridean shelf edge, west of Scotland. **Org .Geochem.** 29: 1583-1593.
- Castro-Filho, B.M.; Miranda, L.B. & Miyao, S.Y. 1987. Condições hidrográficas na plataforma continental ao largo de Ubatuba: variações sazonais e em média escala. **Bolm. Inst. Oceanogr.** 35: 135–151.
- Castro, B. M. & Miranda, L. B. 1998. Physical oceanography of the Western Atlantic Continental Shelf located between 4°N and 34°S. In: **The Sea.** 11: 209–251.
- Coelho, L.H.F. 2011. **Estudo Biogeoquímico do Fósforo no Complexo Estuarino-Lagunar de Canéia-Iguape (SP): Influência do Vale do Rio Grande e Fluxo Bêntico.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo. 153p.
- Cook, P.L.M; Wenzof, F.; Rysgaard, S.; Galaktinov, O.S.; Meysman, F.J.R.; Eyre, B.D.; Cornwell, J.; Huettel, M.; Glud, R.N. 2006. Quantification of denitrification in permeable sediments: Insights from a two-dimensional simulation analysis and experimental data. **Limnol. Oceanogr.:Methods** 4: 294–307.
- Cook, P. L. M.; Veuger, B.; Böerl S.; Middelburg, J. J. 2007. Effect of nutrient availability on carbon and nitrogen incorporation and flows through benthic algae and bacteria in near-shore sandy sediment. **Aquat. Microb. Ecol.** 49: 165–180.
- Corbisier, T.N. 1993. Meiofauna da plataforma continental interna do litoral norte de São Paulo – verão/89. **Publ. Inst. Oceanogr. S. Paulo** 10: 123–135.

- Christiansen, C.; Gertz, F.; Laima, M.J.C.; Lund-Hansen, L.C.; Vang, T. & Jørgensen, C. 1997. Nutrient (P, N) dynamics in the southwestern Kattegat, Scandinavia: sedimentation and resuspension effects. **Environ. Geol.** 29 (1/2): 66–77.
- Dale, A.W. & Prego, R. 2002. Physico-biogeochemical controls on benthic-pelagic coupling of nutrient fluxes and recycling in a coastal inlet affected by upwelling. **Mar. Ecol. Prog. Ser.** 235: 15–28.
- Dalsgaard, J.; John, M.S.; Kattner, G.; Muller-Navarra, D. & Hagen, W. Fatty acid trophic markers in the pelagic marine environment. **Mar. Biol.** 46: 225–340.
- Danovaro, R.; Dinat, A.; Duineveld, G.C.A.; Tselepides, A. 1999a. Benthic response to particulate fluxes in different trophic environments: a comparison between the Gulf of Lions-Catalan Sea (western- Mediterranean) and the Cretan Sea (eastern-Mediterranean). **Prog. Oceanogr.** 44: 287–312.
- Danovaro, R.; Marralle, D.; Della Croce, N.; Parodi, P. & Fabiano, M. 1999b. Biochemical composition of sedimentary organic matter and bacterial distribution in the Aegean Sea: trophic state and pelagic-benthic coupling. **J. Sea Res.** 42: 117–129.
- Danovaro, R.; Tselepides, A.; Otegui, A.; Croce, N.D. 2000. Dynamics of meiofaunal assemblages on the continental shelf and deep-sea sediments of the Cretan Sea (NE Mediterranean): relationships with seasonal changes in food supply. **Prog. Oceanogr.** 46: 367–400.
- Deming, J.W. & Baross, J.A. 1993. The early diagenesis of organic matter: bacterial activity. In: Engel, M.H. & Macko, S. **Organic geochemistry: principles and applications.** Topics in geobiology New York: Plenum Press. 119–144.
- Duarte, C.M.; Terrados, J.; Agawin, N.S.R.; Fortes, M.D.; Bach, S.; Kenworthy, W.J. 1997. Response of a mixed Philippine sea-grass meadow to experimental burial. **Mar. Ecol. Prog. Ser.** 147: 285–294.

- Eglinton, G.; Maxwell, J.R. & Philip, R.P. 1974. Organic geochemistry of sediments from contemporary aquatic environments. In: Tissot, B. & Bienner, F. **Advanced Organic Geochemistry**. 1973. Éditions Technique, Paris. 941–961.
- Ehrenhauss, S. & Huettel, M. 2004. Advective transport and decomposition of chain-forming planktonic diatoms in permeable sediments. **J. Sea Res.** 52: 179-197.
- Eschrique, S.A. 2011. **Estudo do Balanço Biogeoquímico dos Nutrientes Dissolvidos Principais como Indicadores da Influência Antrópica em Sistemas Estuarinos do Nordeste e Sudeste do Brasil**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo. 254p.
- Fabiano, M.; Danovaro, R. & Fraschetti, S. 1995. A three-year time series of elemental and biochemical composition of organic matter in subtidal sandy sediments of the Ligurian Sea (Northwestern Mediterranean). **Cont. Shelf Res.** 15: 1453–1469.
- Fanning, K. A.; Carder, K. L.; & Betzer, P. R. 1982. Sediment resuspension by coastal waters: a potential mechanism for nutrient re-cycling on the ocean's margins: **Deep-Sea Res.** 29(8): 953–965.
- Ferguson, A.; Eyre, B.; Gayl, J.; Emtage, N. & Brooks, L. 2007. Benthic metabolism and nitrogen cycling in a sub-tropical coastal embayment: spatial and seasonal variation and controlling factors. **Aquat. Microb. Ecol.** 48: 175–195.
- Fonseca, A. L. O. 2004. **Variação sazonal e espacial das características hidroquímicas, dos fluxos de nutrientes e do metabolismo na interface água-sedimento na Lagoa da Conceição**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo. 182p.
- Fraser, L.H. & Keddy, P. 1997. The role of experimental microcosms in ecological research. **TREE. Reviews.** 12: 478–481.

- Freitas, U.; Niencheski, L.F.H.; Zarzur, S.; Manzolli, R.P.; Vieira, J.P.P.; Rosa, L.C. 2008. Influência de um cultivo de camarão sobre o metabolismo bêntico e a qualidade da água. **Rev. Bras. de Eng. Agr. Amb.** 12: 293–301.
- Gaeta, S.A.; Abe, D.S.; Metzler, P.M.; Teixeira, C. 1995. Photosynthetic parameters of coastal marine phytoplankton from the Ubatuba region, Brazil. **Pub. Esp. Inst. Oceanogr. São Paulo** 11: 163–169.
- Gaeta, S.A.; Ribeiro, S.M.S.; Metzler, P.M.; Francos, M.S.; Abe, D.S. 1999. Environmental forcing on phytoplankton biomass and primary productivity of the coastal ecosystem in Ubatuba region, southern Brazil. **Rev. Bras. Oceanogr.** 47: 11–27.
- Gaudette, H.E.; Flight, W.R.; Toner, L.; Folger, D.W. 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. **J. Sed. Petr.** 44: 249–253.
- Gianesella-Galvão, S.M.F.; Costa, M.P.F.; Kutner, M.B.B. 1995. Bloom of *Oscillatoria* (*Trichodesmium*) *erythraea* (Ehr.) Kutz in coastal waters of the Southwest Atlantic. **Pub. Esp. do Inst. Oceanogr.** 11: 133–140.
- Grashoff, K.; Erhardt, M.; Kremling, K. 1999. **Methods of Seawater Analysis**. 3rd ed. Verlag Chemie, Weinheim; 423p.
- Hansen, J.L.S. & Josefson, A.B. 2003. Accumulation of algal pigments and live planktonic diatoms in aphotic sediments during the spring bloom in the transition zone of the North and Baltic Seas. **Mar. Ecol. Progr. Ser.** 248: 41–54.
- Hedges, M.L. & Keil, R.G. 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. **Mar. Chem.** 49: 81–115.
- Henrichs, S.M. 1992. Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity. **Mar. Chem.** 39: 119–149.

- Herbert, R.A. 1999. Nitrogen cycling in coastal marine ecosystems. **Microb. Rev.** 23: 563–590.
- Holmer, M.; Carta, C. & Andersen, F. O. 2006. Biogeochemical implications for phosphorus cycling in sandy and muddy rhizosphere sediments of *Zostera marina* meadows (Denmark). **Mar. Ecol. Prog. Ser.** 320: 141–151.
- Jeffries, P.H. 1972. Fatty acid ecology of tidal marsh. **Limnol. Oceanogr.** 17: 433–440.
- Jenkins, M.C. & Kemp, W.M. 1984. The coupling of nitrification and denitrification in two estuarine sediments. **Limnol Oceanogr.** 29: 609–619.
- Jensen, M. M.; Thamdrup, B. & Dalsgaard, T. 2007. Effects of Specific Inhibitors on Anammox and Denitrification in Marine Sediments. **Appl. Environ. Microbiol.** 73: 3151–3158.
- Johns, R. B.; Perry, G.J. & Jackson, K.S. 1977. Contribution of bacterial lipids to recent marine sediments. **Est. Coast. Mar. Sci.** 5: 251–529.
- Jönsson, A.; Danielsson, A. & Rahm, L. 2005. Bottom type distribution based on wave friction velocity in the Baltic Sea. **Cont. Shelf Res.** 25: 419–435.
- Kaneda, T. 1991. Iso and anteiso-fatty acids in bacteria: biosynthesis, function, and taxonomic significance. **Microbiol. Rev.** 55: 288–302.
- Kelly, J.R. & Scheibling, R.E. 2012. Fatty acids as dietary tracers in benthic food webs. **Mar. Ecol. Progr. Ser.** 446: 1–22.
- Killops, S. & Killops, V. 2005. **Introduction to organic geochemistry**. 2nd edition. Blackwell Science, Ltd, Oxford, 393p.

- Knoopers, B.A.; Souza, W.F.L.; Souza, M.F.L.; Rodriguez, E.G.; Landim, E.F.C.V.; Vieira, A.R. 1996. In situ measurements of benthic primary production, respiration and nutrient fluxes in a hypersaline coastal lagoon of SE Brazil. **Rev. Brasil. Oceanograf.** 44: 155–165.
- Kristensen, E. 1985. Oxygen and inorganic nitrogen exchange in a *Nereis virens* (Polychaeta) bioturbated sediment–water system. **J. Coast. Res.** 1: 109–116.
- Kristensen, E. 2000. Organic matter diagenesis at the oxic/anoxic interface in coastal marine sediments, with emphasis on the role of burrowing animals. **Hydrobiol.** 426: 124p.
- Kristensen, E. & Holmer, M. 2001. Decomposition of plant materials in marine sediment exposed to different electron acceptors (O_2 , NO_3^- , and SO_4^{2-}), with emphasis on substrate origin, degradation kinetics, and role of bioturbation. **Geochim. Cosmoch. Acta** 65: 419–433.
- Kutner, M.B. & Sassi, R., 1978. Dinoflagellates from the Ubatuba region (Lat. 20° 30' S - 45° 60' W). **Tox. Dinofl. Blooms** 1: 169–172.
- Laima, M.J.C.; Matthiesen, H.; Lund-Hansen, L.C. & Christiansen, C. 1998. Resuspension studies in cylindrical microcosms: Effects of stirring velocity on the dynamics of redox sensitive elements in coastal sediment. **Biogeochemistry** 43: 293–309.
- Lavigne, C.; Juniper, S.K.; Silverberg, N. 1997. Spatio-temporal variability in benthic microbial activity and particle flux in the Laurentian Trough. **Deep-Sea Res. I** 44(11): 1793–1813.
- Linares, F. & Sundbäck, K. 2006. Uptake of dissolved free amino acids (DFAA) by microphytobenthic communities. **Aquat. Microb. Ecol.** 42: 175–186.
- Lorenzen, C.J. 1967. Determination of chlorophyll and phaeopigments: spectrophotometric equations. **Limnol. Oceanogr.** 12: 343–346.

- Machado, E. C. & Knoppers, B. 1988. Sediment consumption in an organic rich subtropical lagoon, Brazil. **Sci. Tot. Environ.** 75: 341–349.
- Mccreadie, H.; Blowers, D. W.; Ptaeck, C. J.; Jambor, J. L. 2000. The influence of reduction reactions and solids composition on pore-water arsenic concentrations. **Environ. Sci. Technol.** 34: 3159–3166.
- Magalhães, C.M.P. 1999. **Fluxos de Oxigênio e Nutrientes entre a Interface Sedimento/Coluna de Água no Banco Intertidal do Sector Inferior do Estuário do Rio Douro.** Universidade do Porto, Instituto de Ciências Biomédicas. 123p.
- Mahiques, M.M.; Tessler, M.G.; Ciotti, A.M.; Silveira, I.C.A.; Sousa, S.H.M.; Figueira, R.C.L.; Tassinari, C.C.G.; Furtado, V.V.; Passos, R.F. 2004. Hydrodynamically driven patterns of recent sedimentation in the shelf and upper slope off Southeast Brazil. **Cont. Shelf Res.** 24: 1685–1697.
- Matsuda. H. & Koyama. T. 1977. Positional isomer composition of monounsaturated fatty acids from lacustrine sediment. **Geochim. Cosmochim. Acta** 41: 341–345
- Meyer-Reil, L.A. 1983. Benthic response to sedimentation events during autumn to spring at shallow water station in the Western Kiel Bight. II. Analysis of benthic bacterial populations. **Mar. Biol.** 77: 247–256.
- Miranda, L.B. 1982. **Análises de massas de água da plataforma continental e da região oceânica adjacente: Cabo de São Tomé (RJ) à Ilha de São Sebastião (SP).** Tese de Livre Docência. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo. 194p.
- Molina Grima, E.; Camacho, G.F.; Pérez, S.J.A.; Sánchez, G.J.L. 1992. Biochemical Productivity and fatty Acids Profiles of *Isochrysis galbana* Parke and *Tetraselmis* sp. As a function of incident light intensity. **Process Biochem.** 29: 119–126.

- Moraes, P.C. 2007. **Dinâmica bacteriana em sedimentos costeiros de Ubatuba (São Paulo)**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo. 87p.
- Moraes, P.C. 2012. **Resposta microbiana a perturbações naturais em sedimentos costeiros**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo. 142p.
- Mudge, S.M.; Easr, J.A.; Bebianno, M.J.; Barriera, L.A. 1998. Fatty acids in the Rio Formosa Lagoon, Portugal. **Org Geochem**. 29: 963–977.
- Nascimento, F. J. A.; Karlson, A. M. L.; Näslund, J. & Gorokhova, E. 2009. Settling cyanobacterial blooms do not improve growth conditions for soft bottom meiofauna. **J. Exp. Mar. Biol. and Ecol**. 368: 138–146.
- Nazário, M.; Machado, E.; Brandini, B.; Mizerkowski, B. D. 2005. Consumo de oxigênio pelo sedimento e fluxos de nutrientes na interface água-sedimento em uma área de cultivo de ostras (*Crassostrea* sp.) na baía de Guaratuba, Paraná, Brasil. **Congresso Brasileiro de Oceanografia**. Vitória: Associação Brasileira de Oceanografia, CD Rom.
- Nealson, K.H. 1997. Sediment bacteria: who's there, what are they doing, and what's new? **Ann. Rev. Earth Planet. Sci**. 25: 403–434.
- Nichols, P.D.; Lumpp, D.W. & Johns, R.B. 1982. Lipid components of the seagrasses *Posidonia australis* and *Heterozostera tasmanica* as indicators of carbon source. **Phytochemistry** 21: 1613–1621.
- Niencheski, L.F.H & Jahnke, R.A. 2002. Benthic respiration and inorganic nutrient fluxes in the estuarine region of Patos Lagoon (Brazil). **Aquatic Geochem**. 8: 135–152.

- Ortulan, C.P. 2008. **Origem e destino do carbono orgânico no sublitoral de Ubatuba –SP: uma abordagem molecular.** Monografia de Bacharelado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo. 55p.
- Owen, R.W., Giancesella-Galvão, S.M.F., Kutner, M.B.B. 1992. Discrete, subsurface layers of the autotrophic ciliate *Mesodinium rubrum* off Brasil. **J. Plank Res.** 14: 97–105.
- Parrish, C.C., Thompson, R.J., Deibel, D. 2005. Lipid classes and fatty acids in plankton and settling matter during the spring bloom in a cold ocean coastal environment. **Mar. Ecol. Prog. Ser.** 286: 57–68.
- Parrish, C. C. 2013. Lipids in Marine Ecosystems. **ISRN Oceanography.** 2013: 16p.
- Perry G. J.; Volkman J. K.; Johns, R. B. & Bavor, H. J. Jr. 1979. Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. **Geochim. Cosmochim. Acta** 43: 1715–1725.
- Phillips, N.W. 1984. Role of diferente microbes and substrates as potencial suppliers of specific, essential nutrientes to marine detritivores. **Bull. Mar. Sci.** 35: 283–298.
- Plante-Cuny, M.R. 1978. Pigments photosynthétiques et production primaire des fonds meubles néritiques d'une région tropicale (Nosy-Bé, Madagascar). **Trav. Doc. Orstom.** 96: 1–359.
- Pires, A.M.S. 1992. Structure and dynamics of benthic megafauna on the continental shelf offshore of Ubatuba, Southeastern Brazil. **Mar. Ecol. Prog. Ser.** 86: 63–76.
- Pusceddu, A.; Grémareb, A.; Escoubeyroub, K.; Amourouxb, J.M.; Fiordelmondo, C.; Danovaro, R. 2005. Impact of natural (storm) and anthropogenic (trawling) sediment resuspension on particulate organic matter in coastal environments. **Cont. Shelf. Res.** 25: 2506–2520.

- Quintana, C. O. 2004. **Impactos da bioturbação na estrutura e distribuição vertical da infauna no sublitoral da Ilha Anchieta e Enseada do Flamengo (Ubatuba/SP)**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo. 171p.
- Quintana, 2008. **Relações entre as comunidades bêmicas e a material orgânica sedimentar: Respostas à qualidade dos recursos alimentares e influência na diagênese recente**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo. 182p.
- Quintana, C. O.; Yoshinaga, M. Y.; Sumida, P. Y. G. 2010. Benthic responses to organic matter variation in a subtropical coastal area off SE Brazil. **Mar. Ecol. Berlin**. 31: 457–472.
- Rizzo, W.M. 1990. Nutrient Exchanges Between the Water Column and Subtidal Benthic Microalgal Community. **Estuaries**. 13: 219–226.
- Rusch, A.; Huettel, M.; Reimers, C.E.; Taghon, G.L.; Fuller, C.M. 2003. Activity and distribution of bacterial populations in Middle Atlantic Bight shelf sands. **Microb. Ecol.** 44: 89-100.
- Rutters H.; Sass H.; Cypionka H. & Rullkotter J. 2002. Microbial communities in a wadden sea sediment core – clues from analyses of intact glyceride lipids, and released fatty acids. **Org. Geochem.** 33: 803–816.
- Schultz, D.M. & Quinn, J.G. 1973. Fatty acids composition of organic detritos from *Spartina alterniflora*: **Estuar. Coast. Mar. Sci.** 1: 177–190.
- Sholkovitz, E. 1973. Interstitial water chemistry of the Santa Barbara Basin sediments. **Geochim. Cosmochim. Acta** 37: 2043–2073.
- Silveira, I.C.A.; Schmidt, A.C.K.; Campos, E. J.D.; Godoi, S. S.; Ikeda, Y. 2000. A Corrente do Brasil ao largo da costa leste brasileira. **Rev. Bras. Oceanogr.** 48: 17- 183.

- Sloth, N.P.; Riemann, B.; Nielsen, L.P.; Blackburn, T.H. 1996. Resilience of pelagic and benthic microbial communities to sediment resuspension in a coastal ecosystem, Knebel vig, Denmark. **Estuar. Coast. Shelf Sci.** 42: 405–415.
- Spagnoli, F. & Bergamini, M. C. 1997. Water sediment exchange of nutrients during early diagenesis and resuspension of anoxic sediments from the northern Adriatic Sea shelf. **Water Air Soil Poll.** 99: 541–556.
- Ståhlberg, C.; Bastviken, D.; Svensson, B.H.; Rahm, L. 2006. Mineralization of organic matter in coastal sediments at different frequency and duration of resuspension. **Est. Coast. Shelf Sc.** 70: 317–325.
- Stocum, E.T. & Plante, C. J. 2006. The effect of artificial defaunation on bacterial assemblages of intertidal sediments. **J. Exp. Mar. Biol. Ecol.** 337: 147–158.
- Stoeck, T. & Kröncke, I. 2001. Influence of particle mixing on vertical profiles of chlorophyll-a and bacterial biomass in sediments of the German Bight, Oyster Ground and Dogger Bank (North Sea). **Estuar. Coast. Shelf Sci.** 52: 783–795.
- Strickland, J.D. & Parsons, T.R. 1972. A practical handbook of seawater analysis. **J. Fish Res. Bd. Can. Bull.** 167: 311p.
- Sumida, P.Y.G.; Yoshinaga M.Y.; Ciotti A.M.; Gaeta S.A. 2005. Benthic response to upwelling events off the SE Brazilian coast. **Mar. Ecol. Prog. Ser.** 291: 35–42.
- Sun, M.; Aller, R.C. & Lee, C. 1994. Spatial and temporal distributions of sedimentary chloropigments as indicators of benthic process in Long Island Sound. **J. Mar. Res.** 52: 149–176.
- Sun, M.Y. & Wakeham, S.G. 1994. Molecular evidence of degradation and preservation of organic matter the anoxic Black Sea Basin. **Geochem. Cosmochim. Acta.** 58: 3395–3406.

- Sundback, K.; Enoksson, V.; Granéli, W.; Petterson, K. 1991. Influence of sublittoral micropogytobenthos on the oxygen and nutrient flux between sediment and water: A laboratory continuous-flow study. **Mar. Ecol. Prog. Ser.** 74: 263–279.
- Sundback, K. & Jonsson, B. 1988. Microphytobenthic productivity and biomass in sublittoral sediments of a stratified bay, southeastern Kattegat. **J. Exp. Mar. Biol. Ecol.** 122: 63–81.
- Sundby, B.; Anderson, L. G.; Hall, P. O. J.; Iverfeldt, A.; Rutgers van der Loeff, M. M.; & Westerlund, S. F. G. 1986. The effect of oxygen on release and uptake of cobalt, manganese, iron and phosphate at the sediment–water interface, **Geochim. Cosmochim. Ac.** 50: 1281–1288.
- Susini-Zillmann, S. M. 1990. **Distribuição sazonal do fitoplâncton na radial entre a ilha Anchieta e ilha Vitória da região de Ubatuba, São Paulo.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo. 113p.
- Teixeira, C. & Tundisi, J. G. 1981. The effects of nitrogen and phosphorus enrichments on phytoplankton in the region of Ubatuba (Lat. 23°30'S - Long. 45°06'W) Brazil. **Bol. Inst. Oceanogr.** 30: 77–86.
- Timmermann, K.; Banta, G. T.; Johnsen, A. R. & Andersen, O. 2008. Effects of the polychaetes *Arenicola marina* and *Nereis diversicolor* on microbial pyrene mineralization. **Aquat. Microb. Ecol.** 50: 197–207.
- Tengberg, A.; Almroth, E. & Hall, P. 2003. Resuspension and its effects on organic carbon recycling and nutrient exchange in coastal sediments: in situ measurements using new experimental technology. **J. Exp. Mar. Biol. Ecol.** 285–286: 119–142.
- Tiedje, J.M., Sexstone, A.J., Myrold, D.D. and Robinson, J.A. 1982. Denitrification: ecological niches, competition and survival. **Antoine van Leeuwenhoek.** 48: 569–583.

- Valdemarsen, T.; Holmer, M.; Kristensen, E. 2009. Metabolic threshold and sulfidebuffering in diffusion controlled marine sediments impacted by continuous organic enrichment. **Biogeochemistry**. 95: 335–353.
- Valdemarsen, T.; Kristensen, E.; Holmer, M. 2010. Sulfur, carbon, and nitrogen cycling in faunated marine sediments impacted by repeated organic enrichment. **Mar. Ecol. Prog. Ser.** 400: 37–53.
- Venturini, N. 2007. **Influência da quantidade e qualidade da matéria orgânica sedimentar na estrutura e distribuição vertical e horizontal das comunidades bentônicas na plataforma de São Sebastião, São Paulo, Brasil.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo. 192p.
- Volkman, J.K.; Johns, R.B.; Gillan, F.T.; Perry, G.J. 1980. Microbial lipids of an intertidal sediment, I. Fatty acids and hydrocarbons. **Geochim. Cosmochim. Acta** 44:1133–1143.
- Volkman, J.K. 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Org. Geochem.** 9: 83–99.
- Volkman, J.K.; Farrington, J.W.; Gagosian, R.B. 1987. Marine and terrigenous lipids in coastal sediments from the Peru upwelling region at 15°S: Sterols and triterpene alcohols. **Org. Geochem.** 6: 463–477.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: a review of recent research developments. **Org. Geochem.** 29: 1163–1179.
- Volkman, J.K. 2006. Lipid markers for marine organic matter. In: **The Handbook of Environmental Chemistry: Reactions and Processes**. Part N: Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA (Volkman, J.K. ed.). Springer-Verlag, Berlin. 2: 27–70.

- Wainright, SC. 1987. Stimulation of heterotrophic microplankton production by resuspended marine sediments. **Science**. 238: 1710–1712.
- Wainright, S.C. 1990. Sediment-to-water fluxes of particulate material and microbes by resuspension and their contribution to the planktonic food web. **Mar. Ecol. Prog. Ser.** 62: 271–281.
- Wakeham, S.G. & Beier, J.A. 1991. Fatty acid and sterol biomarkers as indicators of particulate matter source and alteration processes in the Black Sea. **Deep-sea Res.** 38: S943–S968.
- Wakeham, S.G. 1995. Lipid biomarkers for heterotrophic alteration of suspended particulate organic matter in oxygenated and anoxic water columns of the ocean. **Deep-Sea Res.** 42: 1749–1771.
- Wakeham, S.G.; Lee, C.; Hedges, J.I.; Hernes, P.J.; Peterson, M.L. 1997a. Molecular indicators of diagenetic status in marine organic matter. **Geochim. Cosmochim. Acta** 61: 5363–5369.
- Wakeham, S.G.; Hedges, J.I.; Lee, C.; Peterson, M.L.; Hernes, P.J. 1997b. Compositions and transport of lipid biomarkers through the water column and surficial sediments of the equatorial Pacific Ocean. **Deep-Sea Res. II** 44: 2131–2162.
- Wakeham, S.G.; Canuel, E.A. 2006. Degradation and preservation of organic matter in marine sediments. In: **The Handbook of Environmental Chemistry: Reactions and Processes**. Part N: Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA (Volkman, J.K. ed.). Springer-Verlag, Berlin. 2: 295–321.
- Wetzel, R. G. 1983. **Limnology**. 2nd Ed. Saunders College Publ., U.S.A.

- Wilson, R.F.; Fennel, K.; Mattern, J.P. 2013. Simulating sediment-water exchange of nutrients and oxygen: A comparative assessment of models against mesocosm observations. **Cont. Shelf Res.** 48p.
- Winkler, L.S. 1888. Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. **Chem Ber.** 21: 2843–2855.
- Witte, U.; Aberle, N.; Sand, M.; Wenzhöfer, F. 2003. Rapid response of a deep-sea benthic community to POM enrichment: an in situ experimental study. **Mar. Ecol. Prog. Ser.** 251: 27–36.
- Yoshinaga, M.Y. 2006. **Origem e composição da matéria orgânica e a dinâmica da comunidade microbiana em sedimentos superficiais de ecossistemas marinhos da costa sudeste do Brasil.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo. 133p.
- Yoshinaga, M.Y.; Sumida, P.Y.G.; Wakeham, S.G. 2008. Lipid biomarkers in surface sediments from an unusual coastal upwelling area from the SW Atlantic Ocean. **Org. Geochem.** 39: 1385–1399.
- Zar, J.J. 1996. **Bioestatistical analysis.** 3^a ed. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, 661p.
- Zarzur, S. 2007. **Regeneração bêmica de nutrientes e produção primária no estuário da Lagoa dos Patos.** Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande. 218p.
- Zegouagh, Y.; Derenne, S.; Largeau, C. & Saliot, A. 1996. Organic matter sources and early diagenetic alteration in Arctic surface sediments (Lena River Delta and Laptev Sea Eastern Siberia) – I. Analysis of the carboxylic acids released via sequential treatments. **Org. Geochem.** 24: 841–857.
- Zonneveld, K. A. F.; Versteegh, G. J. M.; Kasten, S.; Eglinton, T. I.; Emeis K.-C.; Huguet, C.; Koch, B. P.; De Lange, G. J.; De Leeuw, J. W.; Middelburg, J. J.; G. Mollenhauer, G.; Prahl, F. G.; Rethemeyer, J.; Wakeham, S.G. 2010.

Selective preservation of organic matter in marine environments; processes and impact on the sedimentary record. **Biogeosciences**. 7: 483–511.