

Ao meu pai,
João Gomes de Souza
“In Memoriam.”

Resumo

A matéria orgânica é uma importante fonte de informações acerca dos processos de transporte e consolidação dos sedimentos. Neste trabalho, os isótopos do carbono e nitrogênio foram usados para avaliar a origem da matéria orgânica na região de Abrolhos. Foram analisados o carbono orgânico total (COT), o nitrogênio total (N), a razão isotópica do carbono e nitrogênio ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$) e a razão carbono/nitrogênio (C/N) de nove testemunhos, retirados do manguezal, do canal que separa os recifes do continente e dos recifes. O valor médio da razão carbono/nitrogênio para o mangue foi igual a 18, o que caracteriza zonas puramente terrígenas. Para os recifes, a média da razão C/N foi igual a 8, característica de zonas marinhas e regiões costeiras. Para os testemunhos do canal o valor médio da razão C/N foi igual a 10, típico de áreas sob influência de manguezais. Os valores médios do $\delta^{13}C$ foram de $-26,9\text{‰}$ para o manguezal, $-20,7\text{‰}$ para a região do canal e $-18,2\text{‰}$ para os recifes. Esta variação está associada à principal fonte de matéria orgânica, que no manguezal é de origem das plantas superiores (ciclo C3), e nos recifes é de origem do fitoplâncton. Na região do canal, os valores são intermediários devido à influência continental e marinha. Os valores médios do $\delta^{15}N$ para o manguezal e para o canal foram iguais a $1,0\text{‰}$ e para os recifes $3,1\text{‰}$. Os espectros de RMN indicam a presença de lignina nos sedimentos, indicando contribuição terrestre na matéria orgânica. Ao longo dos testemunhos, que cobrem um período de 50 anos, as análises não mostram variações nos parâmetros estudados, indicando que nesse intervalo as mudanças antrópicas ocorridas na zona costeira não têm causado alterações significativas na composição sedimentar das áreas estudadas.

Abstract

Organic matter plays an important role as source of information on transport and consolidation processes of sediments. In this study, the isotopes of carbon and nitrogen were used as basis for the development of a better understanding of the origin and evolution of the transformation of the organic material in the Abrolhos region. We analyzed the total organic carbon (TOC), total nitrogen (N), the isotopic ratio of carbon and nitrogen ($\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$) and the ratio of carbon/nitrogen (C/N) of nine sediments cores taken from the mangrove channel between the mainland and the reefs of coral. The average ratio of carbon to nitrogen in the mangrove was equal to 18, which characterizes purely terrigenous areas. For the reefs, the average C/N ratio was equal to 8, characteristic of marine and coastal regions. For the sediments cores taken from the channel the average value of C/N ratio was equal to 10, so to characterize areas under the influence of mangroves. The mean values were -26.9‰ $\delta^{13}C$ for mangrove, -20.7‰ for the region of the channel and -18.2‰ for the reefs. This variation is associated with the main source of organic matter in the mangrove, that is, the source of higher plants (C3 cycle), and the reef is home of phytoplankton. The region of the channel showed intermediate values due to marine and continental influence. The mean values for mangrove $\delta^{15}N$ and the channel were equal to 1.0‰ while for the reefs we had 3.1‰ . The NMR spectra indicate the presence of lignin in sediments indicating contribution terrestrial organic matter. The cores cover a period of 50 years. The analysis did not show variations in the parameters, indicating that the anthropogenic changes introduced in the coastal zone during the interval did not cause significant changes in the composition of the sediments in the studied areas.

Índice

Resumo	ii
Abstract	iii
Índice	iv
Índice de Tabelas	vi
Índice de Figuras	vii
Introdução	1
1 Características da área de estudo	4
1.1 Caracterização climatológica e oceanográfica da região de estudo	4
1.2 Descrição dos ambientes estudados	5
2 Materiais e Métodos	8
2.1 Análise Elementar de Razão isotópica (AE-EMRI)	8
2.2 Espectrometria de Massa	9
2.3 Fracionamento Isotópico	11
2.3.1 Ciclo do carbono	12
2.3.2 Ciclo do nitrogênio	14
2.4 Ressonância Magnética Nuclear	16
2.4.1 Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido	19
2.5 Datação por Chumbo - 210	20
2.6 Amostragem e Preparação	22
2.6.1 Análise Elementar de Razão Isotópica (AE-EMRI)	23
2.6.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^{13}C)	24
2.6.3 Datação por Chumbo - 210	24
3 Resultados e Discussão	25
3.1 Determinação do teor de carbonato e mistura isotópica	25
3.2 Análise Elementar de Razão Isotópica (AE-EMRI)	29
3.2.1 Análise do carbono orgânico total (COT)	29
3.2.2 Análise do nitrogênio total (N)	30
3.2.3 Análise da razão C/N (massa)	31
3.2.4 Análise do $\delta^{13}C$	31
3.2.5 Análise do $\delta^{15}N$	31
3.3 Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido (RMN ^{13}C)	39

3.4	Datação por ^{210}Pb	40
4	Conclusões	41
	Agradecimentos	43
A	Tabelas da Análise elementar	44
	Referências Bibliográficas	48

Índice de Tabelas

2.1	Composição percentual dos elementos e de seus isótopos.	11
2.2	Padrões de referência usados em análise elementar.	11
3.1	Resultado obtidos na análise das quantidades de carbonato por comparação direta (CD), comparação por análise elementar (CAE).	26
3.2	Resultado obtidos para o $\delta^{13}C_3$ aplicando o método de soma isotópica para o carbonato.	28
3.3	Valores mínimos, médios, máximos e desvios padrões dos resultados de EA-IRMS para os testemunhos de manguezal (M01, M02 e M03), do canal (CS1 e CS2) e de recife (R04, R06, R07 e R08).	29
3.4	Média dos resultados de AE-EMRI para os ambientes de manguezal (M01, M02 e M03), do canal(CS1 e CS2) e de recife (R04, R06, R07 e R08) da região de Abrolhos.	38
3.5	Resultados Obtidos para os grupos orgânicos e razão aromático/alifático.	40
A.1	Resultado obtidos por análise elementar de razão isotópica para os testemunhos do manguezal (M01, M02 e M03).	44
A.2	Resultado obtidos por análise elementar de razão isotópica para os testemunhos do canal(CS1 e CS2).	45
A.3	Resultado obtidos por análise elementar de razão isotópica para os testemunhos do recife (R04 e R06).	46
A.4	Resultado obtidos por análise elementar de razão isotópica para os testemunhos do recife (R07 e R08).	47

Índice de Figuras

1.1	Mapa da Região dos Abrolhos	5
2.1	Diagrama esquemático do analisador elementar usando como detector o DCT (modificado de http://www.analiticaweb.com.br/)	8
2.2	Diagrama esquemático do espectrômetro de massa de razão isotópica (modificado de http://www.sahra.arizona.edu)	10
2.3	Representação da energia potencial de uma molécula para isótopos pesados e leves. A energia de dissociação difere para os dois isótopos, afetando a taxa de reação. (modificado de Clark e Fritz(1997))	12
2.4	Fontes e valores de $\delta^{13}C$ comumente encontrados na natureza (modificados de http://web.udl.es)	13
2.5	Demonstração da via metabólica Calvin-Benson ciclo C3, (modificado de http://fig.cox.miami.edu)	13
2.6	Demonstração da via metabólica Hatch-Slack ciclo C4, fonte	13
2.7	Valores encontrados na natureza para o $\delta^{13}C$, (modificado de Mooh e Vries, (2001)).	14
2.8	Ciclo do nitrogênio, (modificado de http://www.sahra.arizona.edu)	15
2.9	Valores comumente encontrados na natureza para o $\delta^{15}N$, (modificado de http://www.sahra.arizona.edu)	15
2.10	Efeito na magnetização devido a aplicação do pulso de RF).	18
2.11	a) Sinal elétrico registrado, b) Pico característico após aplicação da	18
2.12	Espectro do padrão benzeno hexametil (HMB) usado em ressonância magnética do estado sólido. Um exemplo real da superposição e o resultado da transformada de Fourier (modificado de http://www.chemie.uni-erlangen.de/dcp/).	18
2.13	Ilustração do ângulo mágico em relação ao campo magnético (fonte Bathista (2005)).	19
2.14	Espectro de RMN do ^{13}C do estado sólido para uma amostra de sedimento marinho típico. Destacando-se o deslocamento químico (ppm) dos grupos orgânicos.	19
2.15	Representação esquemática do processo de decaimento da família do ^{238}U a partir do rádio (modificado de http://www.qmc.ufsc.br/).	20
2.16	Dinâmica atmosférica do ^{210}Pb	21
2.17	Mapa da Região dos Abrolhos, indicando os pontos amostrados do manguezal (M01, M02, M03), do canal (CS1, CS2) e recife (R04, R06, R07, R08).	22
3.1	Comparação entre os percentuais de carbono obtidos pelos dois métodos	27
3.2	Comparação normalizada entre os percentuais de carbono obtidos pelos dois métodos	27

3.3	Comparação direta entre os percentuais de carbono obtidos pelos dois métodos	27
3.4	Profundidade \times COT para os testemunhos do manguezal M01, M02, M03, do canal CS1, CS2 e do recife R04, R06, R07 e R08.	33
3.5	Profundidade \times N para os testemunhos do manguezal M01, M02, M03, do canal CS1, CS2 e do recife R04, R06, R07 e R08.	34
3.6	Profundidade \times C/N para os testemunhos do manguezal M01, M02, M03, do canal CS1, CS2 e do recife R04, R06, R07 e R08.	35
3.7	Profundidade (cm) \times $\delta^{13}C$ para os testemunhos do manguezal M01, M02, M03, do canal CS1, CS2 e do recife R04, R06, R07 e R08.	36
3.8	Profundidade (cm) \times $\delta^{15}N$ para os testemunhos do manguezal M01, M02, M03, do canal CS1, CS2 e do recife R04, R06, R07 e R08.	37
3.9	$N(\%) \times COT(\%)$ para os testemunhos de manguezal M1, M2 e M3, de costa CS1 e CS2 e de recife R01, R02, R03 e R04.	38
3.10	$\delta^{15}N \times \delta^{13}C$ para os testemunhos de manguezal M1, M2 e M3, de costa CS1 e CS2 e de recife R01, R02, R03 e R04.	38
3.11	$C/N \times \delta^{13}C$ para os testemunhos de manguezal M1, M2 e M3, de costa CS1 e CS2 e de recife R01, R02, R03 e R04.	39
3.12	$C/N \times \delta^{15}N$ para os testemunhos de manguezal M1, M2 e M3, de costa CS1 e CS2 e de recife R01, R02, R03 e R04.	39
3.13	Espectros de RMN com a indicação do pico da lignina em 56 ppm.	39
3.14	Ln da atividade (Bq/kg) \times Centro da fatia (mm); velocidade de sedimentação $v = 5,8mm/ano$	40

Introdução

Em estudos hidrológicos e sedimentares, é comum a utilizações dos isótopos do carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), hidrogênio (H) e enxofre (S). Estes elementos, comuns na natureza, podem ser usados como traçadores em mecanismos naturais, fluxos hidrológicos, processos sedimentares, determinação de contaminação e suas possíveis fontes. Um traçador pode ser qualquer entidade, fenômeno ou processo, seja ele químico, físico ou biológico utilizado no estudo do comportamento de um sistema ou parte dele (Bjørnstad and Maggio (2000)). Entre os exemplos de traçadores estão os isótopos ambientais estáveis e instáveis, a temperatura, a condutância, compostos orgânicos e inorgânicos, além de entidades biológicas como bactérias e vírus.

A aplicação dos isótopos nos diferentes campos da ciência se intensificou nas últimas décadas, sua aplicação nos estudos de ciclos globais teve início nos anos 50 e foram realizados por geoquímicos e paleo-oceanógrafo que desenvolveram as bases teóricas e empíricas analisando as condições climáticas do passado. Os isótopos são átomos de um mesmo elemento químico que apresentam diferentes números de massa pela presença de um maior, ou menor, número de nêutrons em seu núcleo em relação ao isótopo mais abundante. De uma forma geral, os elementos químicos, apresentam mais de um isótopo, seja ele estável ou instável, que podem ser usados em estudos ambientais dependendo das informações que se deseja obter.

Nas rochas sedimentares, e mesmo nos sedimentos inconsolidados, existe uma grande quantidade de informações que podem ser obtidas com a aplicação dos traçadores ambientais, uma vez que o processo de formação está ligado à origem ao transporte e a deposição dos sedimentos constituintes. O processo de formação depende do intemperismo nas rochas, bem como do transporte do material de uma região para outra, a erosão e a lixiviação são responsáveis pelo transporte da maior parte da material, seja orgânico ou inorgânico, encontrado em bacias sedimentares, rios e lagos (Carvalho (2003)). Neste complexo mecanismo a perda de energia e conseqüentemente a capacidade de transporte dos materiais levam à sedimentação, o que mantém um registro histórico dos processos envolvidos até sua cobertura por novas camadas sedimentares, a sedimentação de novas camadas, protegem as anteriores da degradação bacteriana.

Nos oceanos o carbono se apresenta de várias formas, as principais são o carbono inorgânico e orgânico dissolvido, o carbono orgânico particulado, o carbono existente nos sedimentos e produtores primários (fitoplâncton, algas e outras plantas superiores). O carbono orgânico depositado em sedimento marinho exerce um importante controle na concentração do oxigênio atmosférico além de guardar a história de processos oceânicos através do tempo. A maior parte do carbono orgânico produzido é degradado, sendo que somente uma pequena parte é armazenada nos sedimentos marinhos. Essa deposição, mesmo pequena, pode receber

contribuições também de matéria orgânica terrestre trazida pelos rios e seus afluentes.

A matéria orgânica presente no sedimento marinho deve refletir a composição isotópica de sua fonte de carbono, que na maioria dos casos é o fitoplâncton. No entanto nas áreas costeiras, além do fitoplâncton existe a influência da matéria orgânica de origem terrestre carregada principalmente pelos rios e devido às intervenções antrópicas. A análise elementar e isotópica do carbono orgânico mostra que a maior contribuição nessa deposição tem origem fitoplanctônica, indicando que a maior parte do carbono orgânico de origem terrestre presente na coluna d'água é degradado no oceano antes de ser depositado. O carbono orgânico de origem terrestre presente nos sedimentos marinhos em áreas costeiras é transportado pela matriz do sedimento, adsorvido na superfície do sedimento fino ou dentro de agregados de minerais, estando protegido fisicamente de ataques bacterianos, não sendo degradado (Hedges and Benner (1997)).

A razão Carbono/Nitrogênio (C/N) tem sido usada como um parâmetro para a avaliação da influência relativa da matéria orgânica marinha e terrestre em alguns ecossistemas (Guo et al. (2004); Usui et al. (2006)). Alguns autores sugerem valores diferentes de razão C/N de acordo com a origem da matéria orgânica. Saito e colaboradores (Saito and Matsumoto (1989)) sugeriram uma razão maior que 20 para uma origem terrestre e entre 5 e 7 como uma fonte marinha. Stein (Stein (1991)) registrou que valores abaixo de 10 mostram uma origem marinha e valores em torno de 10 representam componentes tanto de origem marinha quanto terrestre no sedimento.

Deneis (Deines (1980) APUD. Martinelli et al. (2009)) realizou uma coletânea de dados dos valores isotópicos para o sedimento marinho, resultando em uma distribuição bimodal, sendo que a moda com valores isotópicos mais altos, entre -10% e -19% , refletem a composição isotópica de plantas e organismos de regiões costeiras (Martinelli, Ferraz, Victoria, Camargo and Moreira (2009)).

Barros e colaboradores (Barros et al. (2010)) mostraram que a diferença existentes nas composições isotópicas na matéria orgânica e no carbono orgânico dissolvido na Baía de Babitonga - Santa Catarina - Brasil, era devido à influencia de material de origem terrestre, marinho e urbano. Além disso, a avaliação da contribuição das fontes para a matéria orgânica particulada (MOP) permitiu avaliar o impacto antropogênico nessa Baía.

Análises realizadas por Usui e colaboradores (Usui et al. (2006)) do $\delta^{13}C$ do $\delta^{15}N$ e da razão C/N em amostras de sedimentos superficial no rio Tokachi, no Japão, e da Matéria orgânica particulada (MOP) na água do mar sugerem o degelo da Primavera como importante processo no transporte de matéria orgânica terrestre para as águas costeiras. Comparado os resultados de $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$ e relações C/N obtidos no Rio Tokachi e na água do mar com sedimentos terrígenos, indicam metade da matéria orgânica encontrada nos sedimentos eram de origem terrestre perto da foz do Rio.

Sedimento retirados no estuário da lagoa dos patos, Rio Grande do Sul, por Medeiros e colaboradores (Medeiros et al. (2005)), foram analisados por GC-FID e GC-MS para determinar a composição e concentração de contaminantes orgânicos usados como marcadores geoquímicos, como os alcanos normal e isoprenóides, biomarcadores de petróleo, alquilbenzenos lineares (LABs), e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Os hidrocarbonetos antropogênicos são relacionados à queima de combustíveis fósseis, lançamento de produtos petrolíferos e domésticos, descargas de resíduos industriais. As concentrações globais de

hidrocarbonetos antropogênicos revelaram moderada a alta poluição por hidrocarbonetos na área de estudo. Medeiros e Caruso aplicaram as mesmas técnicas em sedimentos marinhos da Baía de Santos (Medeiros and Caruso (2004)), os resultados mostraram contribuições antropogênicas, indicando como fonte o complexo industrial de Cubatão, emissários de esgoto ao longo da área, o depósito de resíduos da cidade de Santos e instalações de armazenagem de petróleo e derivados, com base nas maiores concentrações de marcadores geoquímicos detectados.

Carreira e colaboradores (Carreira et al. (2002)) aplicaram as técnicas de análise elementar de C e N e composição isotópica ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$) no estudo da matéria orgânica presente nos Sedimentos da Baía de Guanabara. Observaram um aumento de 10 vezes no fluxo de matéria orgânica nos sedimentos. A distribuição espaço-temporal da razão C/N e $\delta^{13}C$ e os cálculos de balanço de massa indicaram a matéria orgânica como resultado de uma mistura de fontes marinhas, terrestres e estuarinas, com predominância crescente de insumos produzido na região nos últimos anos. Há fortes indícios de que um aumento no estoque de carbono ocorreu em resposta à crescente eutrofização, com o aumento da oferta de nutrientes.

O carbono orgânico e o nitrogênio total e a composição isotópicas de carbono ($\delta^{13}C$) além dos produtos da reação com CuO, foram utilizados por Tesi e colaboradores (Tesi et al. (2007)) para identificar as fontes de matéria orgânica presente no material particulado em suspensão e nos sedimentos superficiais (0-1 cm) no mar Adriático. O material orgânico coletado na coluna de água foi de composição heterogênea, com contribuição de fitoplâncton marinho, fitoplâncton fluvial estuarino e matéria orgânica derivada do solo.

Nagel e colaboradores (Nagel et al. (2009)) estudaram as variações sazonais e interanuais do Ob Yenisei, estuários e no mar de Kara (oceano Ártico), aplicando a composição isotópica do carbono $\delta^{13}C$ e do nitrogênio $\delta^{15}N$ do material em suspensão e sedimentos e comparando as variações com a salinidade.

Meksumpun e colaboradores (Meksumpun et al. (2005)) analisaram $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ e carbono orgânico e nitrogênio de sedimentos superficiais no Golfo da Tailândia. Os resultados mostraram que a matéria orgânica presente nos sedimentos era, em sua maioria, proveniente de produção primária no Golfo. O valor obtido de $\delta^{13}C$ no golfo ficou entre (-21 e -18)‰.

Neste trabalho foi analisado a matéria orgânica presente nos sedimentos retirados da região de Abrolhos. Foram coletados nove testemunhos com o objetivo de estudar as características apresentadas pelo manguezal, canal e recife e identificar as possíveis interrelações. Foram aplicadas as técnicas de análise elementar de razão isotópica para estudar o carbono orgânico total (COT), o nitrogênio total (N), além das razões $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$. A ressonância magnética nuclear do estado sólido do ^{13}C foi aplicada para identificar as frações orgânicas presentes nas amostras. Em dois testemunhos do recife, foi determinada a taxa de sedimentação por chumbo-210 utilizando a técnica de espectrometria gama.

1

Características da área de estudo

1.1 Caracterização climatológica e oceanográfica da região de estudo

A região de estudo está situada no sul do estado da Bahia onde as chuvas se distribuem uniformemente por todo o ano. De acordo com os relatório da Agência Nacional de Águas, o período mais chuvoso está compreendido entre os meses de novembro a abril, concentrando 62% da precipitação anual. A pluviosidade mensal média neste período é de 182,4 *mm*, sendo que a máxima precipitação mensal média de 219,6 *mm* foi registrada para o mês de novembro (ANA (2006)). O período mais seco, compreendido entre os meses de maio a outubro, apresenta pluviosidade mensal média de 110,9 *mm*, com uma precipitação mensal média mínima de 80,5 *mm* para o mês de agosto (ANA (2006)).

A bacia de drenagem do estuário de Caravelas é da ordem de 600 *km*² e embora não hajam registros sobre a descarga fluvial para este estuário, ela é estimada em 4 *m*³*s*⁻¹ de acordo com seus padrões regionais (Schettini and Miranda (2010)).

O período chuvoso é caracterizado por ventos preferencialmente de NE (39% de ocorrência para o período de 2002 a 2005), apresentando ventos mais intensos nos meses de outubro, novembro e dezembro com médias superiores a 5 *m.s*⁻¹, enquanto que o período seco é marcado por ventos de S e SE com 40% de ocorrência (Teixeira (2006)). Ainda segundo este autor, ocorrem ventos menos intensos com velocidades inferiores a 3,5 *m.s*⁻¹ no mês de julho (i.e., período seco).

A direção das correntes na região dos recifes costeiros do arco interno do Banco dos Abrolhos é nitidamente bimodal (Lessa and Cirano (2006)) e orientada preferencialmente no sentido NE-SW paralelo à costa. Segundo Teixeira (Teixeira (2006)), a magnitude média das correntes estudadas no Canal de Sueste varia de 10 *cm.s*⁻¹ a 25 *cm.s*⁻¹, sendo que a variabilidade das correntes observadas na porção norte do canal é alta atingindo valores de 10 ± 17 *cm.s*⁻¹, enquanto que as correntes observadas na porção sul do canal são menos variáveis, com média de 25 *cm.s*⁻¹ e desvio-padrão de 14 *cm.s*⁻¹.

As maiores médias das alturas significativas e dos períodos significativos de onda registrados em cinco anos (i.e., 2001 a 2005) na região foram de 0,4 s, respectivamente (Teixeira (2006)). O clima de ondas na região é determinado quase que exclusivamente pelo padrão de vento local, com um swell (i.e., Tonda > 8 s) responsável por menos de 2,5% das oscilações (Lessa and Cirano (2006)). Para o mesmo período descrito anteriormente, as oscilações do nível do mar variaram entre um mínimo de 47 cm e um máximo de 339 cm, sendo a maré astronômica responsável por 98% desta variabilidade. A maré nesta região é classificada como semidiurna e as amplitudes dos principais componentes harmônicos de maré são de 91 cm (M2) e 38 cm (S2) (Teixeira (2006)). Na Figura 1.1 está representada a Região dos Abrolhos e sua localização.

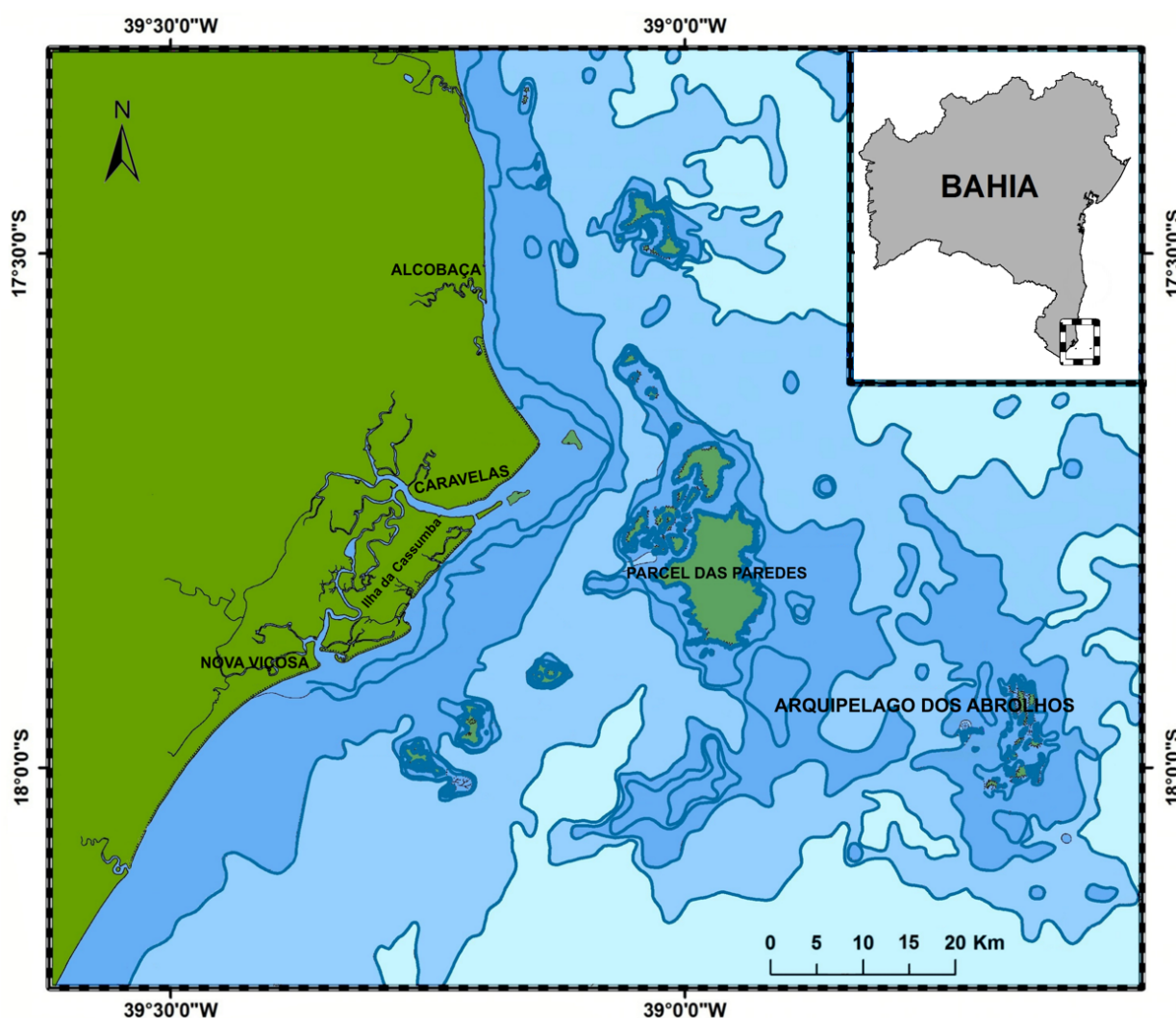


Figura 1.1: Mapa da Região dos Abrolhos

1.2 Descrição dos ambientes estudados

As áreas de mangue escolhidas (M01, M02 e M03) para serem amostradas levaram em conta a presença humana. Dado o alto grau de extrativismo na região avaliada, optou-se por áreas

não exploradas pelos marisqueiros, em detrimento de outras altamente revolvidas pela comunidade. Como área explorada por mais de quatrocentos anos é bem difícil afirmar que não houve algum tipo de interferência no ambiente avaliado, contudo as amostragens procuraram locais fora das regiões preferências e fora da zona alvo por marisqueiros, abaixo da maré baixa de sizígia, zona constantemente alagada. Por questões operacionais as amostras foram realizadas próximas das margens.

Atualmente o arco interno de recifes de coral do Banco dos Abrolhos é separado do continente por um canal com profundidades inferiores a vinte metros. Como consequência da exposição de boa parte dos recifes do arco interno nas marés baixas de sizígia, o fluxo hidráulico que corre paralelo a linha de costa acaba confinado ao canal, que a depender da estação climática terá preferência para sul ou para norte. O substrato do canal é composto basicamente por areias siliciclásticas de origem continental, contudo pode-se encontrar nas proximidades da linha de costa banco areno-lamosos ou até mesmo bancos lamosos. Em contra partida, nas proximidades dos recifes o substrato marinho do canal é formado por sedimento arenoso e cascalhoso, podendo-se encontrar alguma lama bem próxima dos recifes. A composição em termos de terrígenos e carbonáticos é variável a depender das proximidades com o continente ou com as formações recifais. As amostras de sedimento (CS1 e CS2) usadas nas análises foram retiradas das laterais de poitas usadas para fundeio de equipamentos oceanográficos. Uma vez colocadas no ambiente, as poitas, estruturas de concreto em formato cúbico com cerca de $2,5 m^3$ de área, criam uma barreira física, estabelecendo zonas de deposição sedimentar. As poitas utilizadas como referencia foram lançadas no ambiente em 2000, e os testemunhos foram realizados em 2009 nas áreas encostadas a elas, onde o sedimento lamoso se depositou.

O Recife Pedra de Leste (R04) situa-se na porção oeste do Parcel das Paredes, é a proeminência do recife em direção a ponta da Baleia, feição geológica da região costeira do extremo sul do estado da Bahia. Apesar de geograficamente abrigado este recife recebe alta energia de ondas proveniente do quadrante sul, e mesmo em situação de ventos de NE o recife permanece com forte energia hídrica. Com bases a 12 metros de profundidade o recife possui o lado votado para o oceano abrigado pela extensa formação do Parcel das Paredes, que com seus canais e topos preservam do embate das ondas esta feição do recife. Há presença de algas filamentosas e calcária por todo o recife, com profusa proliferação desta última quando disposto um substrato rígido isento de incrustação. Zonas de ocorrência de macro algas podem-se ser verificadas dispersas no recife, o mesmo ocorrendo com os octocorais, que em menor número aparecem no recife compondo as ocorrências no substrato. *Palytoa* sp., espécie de coral sem esqueleto, ocorre nas áreas mais rasas, onde na maré baixa de sizígia aflora o recife, vale ressaltar que grande parte do topo recifal fica exposta durante os ciclos de maré, que a depender do sinergismo com os ventos e ondas, provoca intenso desgaste físico da estrutura recifal.

Recifes ao sul da formação do Parcel das Paredes. O recife de Sebastião Gomes (R06) é uma elevação pronunciada sob o substrato arenoso situado a doze metros. Com extensa área exposta nas marés de sizígia os canais mais profundos se restringem a borda do recife. Com movimentação intensa de onda e correntes, o sedimento coletado nesta estação apresenta a maior granulometria encontrada entre as estações de estudo, o que parece ser o resultado da dinâmica encontrada no recife. Os componentes do substrato são: em maior ocorrência os corais moles, *Palytoa caribaeorum*, seguidos de algas filamentosas. Em menor quantidade, podem ser observadas no substrato, algas calcárias e macro alga. Exceção as porções rasas

sujeitas a exposição aérea, que possuem vastas áreas de cobertura por macro alga. Grande quantidade de ouriços e outros pastadores podem ser observados no ambiente. O sedimento encontrado no local apresenta alguma quantidade de cascalho e muita areia, passando a lama áreas mais abrigadas do recife.

A área de estudo localizada na borda voltada para o continente, tendo a leste a ilha de Coroa Vermelha (R07), a qual possui parca vegetação arbórea. Localidade parcialmente abrigada das frentes de ondas em posicionamento que não aflora. Apesar de próximo, o recife é separado do continente pelo canal de sueste, o que confere uma hidrodinâmica típica no entorno. O sedimento encontrado varia de cascalho a lama e conta com composição variada de estrutura e fragmentos. Sobre blocos calcários ocorrem incrustação de corais e algas. As algas mais recorrentes foram as algas filamentosas. Algas calcárias e macro algas foram observadas pontualmente no recife. Vale ressaltar a existência de baixios ao redor do recife, o que possibilita amortecimento das ondas que transcorrem na área. A ocorrência de sedimento em suspensão é bem constante na localidade.

O Recife Nova Viçosa (R08) posicionado em frente ao estuário do rio Nova Viçosa, é comum encontrar fragmento de plantas de mangue trapeado na estrutura do recife. Assim como o recife de coroa Vermelha os baixios encontrados ao entorno do recife fazem com que exista uma amortização da energia proveniente das ondas, e faça com que o recife tenha águas menos agitadas, porém altamente turvas. Entre os corais podem ser observado em crescimento profuso de macro algas de diversas espécies, os corais moles ocupam porções que afloram nas marés de sizígia. Algas filamentosas podem ser observadas incrustando parte do substrato. As macro algas presentes em áreas rasas do recife são uma constante, assim como algumas áreas de cobertura por coral mole, *Palytoa caribearum*. Ambas as áreas sujeitas a exposição subárea. Apesar de separado do continente pelo canal de sueste, o recife de Nova Viçosa encontra-se em posicionamento que permite maior interação com o continente, haja visto as condições encontradas no recife e a origem dos materiais encontrados.

Os três recifes situados ao sul do parcel das Paredes apresentam características que os distinguem dos demais recifes estudados e os colocam em categoria similar, seja pela proximidade do continente, seja pela interação com as áreas mais rasas dos recifes, ou seja pela imersão na pluma de sedimento que constantemente afeta as regiões mais próximas da costa.

2

Materiais e Métodos

A matéria orgânica preservada nos sedimentos pode ser estudada aplicando-se técnicas que, entre elas, caracterizem e/ou identifiquem suas possíveis origens. De modo geral, o estudo é feito aplicando mais de uma técnica, podendo envolver a análise elementar de razão isotópica (AE-EMRI), cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM), e cromatografia gasosa de razão isotópica (CG-EMRI) ressonância magnética nuclear (RMN) e outras. As peculiaridades destas técnicas em conjunto constituem um instrumental poderoso em estudos ambientais.

2.1 Análise Elementar de Razão isotópica (AE-EMRI)

A análise elementar é usada para determinar a composição química de uma amostra com base no percentual de seus constituintes em relação à massa total. O método é comumente usado para detecção dos elementos C, N, H, O, e S, presentes em matéria orgânica, analisando os gases resultantes da queima da amostras, são eles (N_2 , CO_2 , SO_2).

O analisador elementar é utilizado para determinar a composição empírica de uma amostra a partir dos percentuais de cada elemento comparados com um padrão. O analisador é composto por, um amostrador automático, reator de oxidação onde a amostra sofre a queima a $1020^\circ C$ na presença de O_2 , reator de redução, armadilha para água, coluna empacotada para separação dos compostos e o detector de condutividade térmica (DCT) que utiliza a variação da condutividade térmica do hélio, gás de arraste, para determinar os elementos presentes na amostra. O analisador elementar pode ainda ser acoplado ao espectrômetro de massa de razão isotópica (AE-EMRI) para analisar a composição isotópica da amostra. Como pode ser visto no esquema da Figura 2.1.

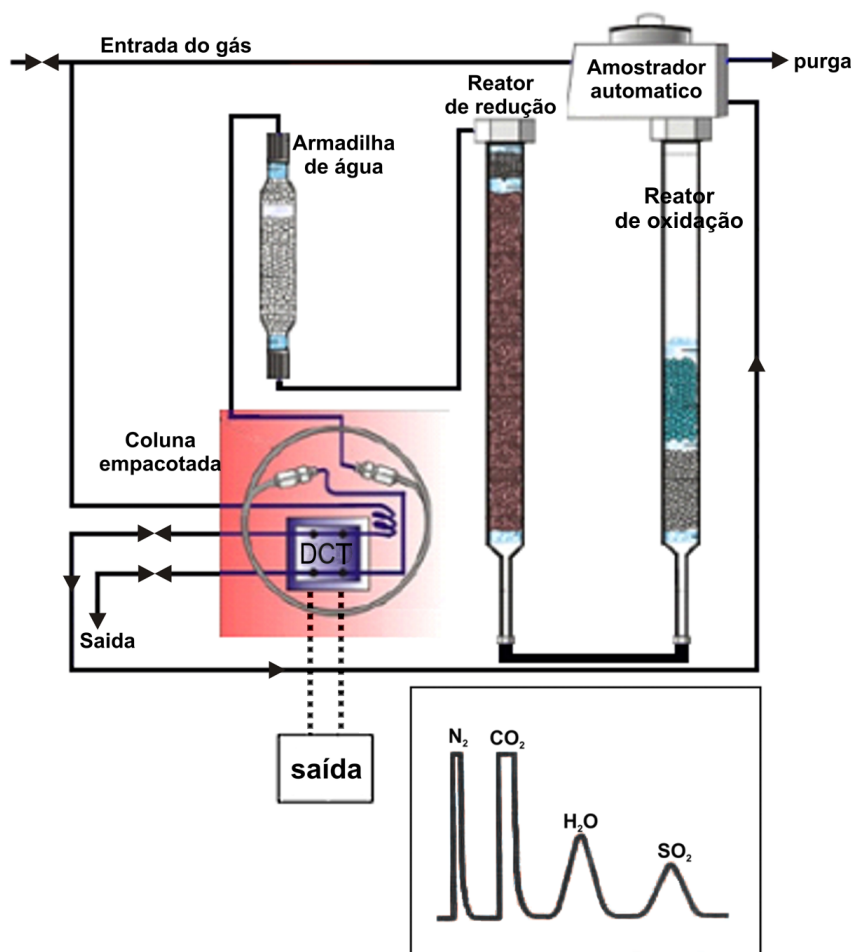


Figura 2.1: Diagrama esquemático do analisador elementar usando como detector o DCT (modificado de <http://www.analiticaweb.com.br/>)

2.2 Espectrometria de Massa

J.J Thomson, em 1910, observando raios positivos se deslocando por um campo magnético forneceu as evidências da existência de dois tipos de átomos presente na atmosfera rarefeita de neônio, os átomos presentes tinham massas atômicas 20 e 22. Neste trabalho realizado por Thomson, ficou claro que o gás neônio era composto por dois isótopos. Os resultados de Thomson eram inconclusivos para outros elementos químicos. Aston modificou o experimento de Thomson, acrescentando um colimador de feixes que melhorou a resolução do aparato, os resultados obtidos eram semelhantes na chapa fotográfica eram semelhantes aos obtidos com feixes de luz e um prisma nas técnicas espectrográficas. O equipamento de Aston ficou conhecido como o primeiro espectrógrafo de massa e foi o precursor na técnica de espectrometria de massa.

A espectrometria de massa é largamente utilizada em estudos de peso molecular e na obtenção de informações estruturais das amostras é de grande importância analítica por fornecer informações sobre a composição elementar de modo quantitativo ou qualitativo, estrutura molecular e as proporções isotópicas em amostras. O espectrômetro de massas de razão isotópica é um instrumento que separa íons produzidos a partir de átomos ou

moléculas de acordo com a razão carga/massa (q/m) sejam as moléculas das mais simples às mais complexas. A espectrometria de massa de razão isotópica vem sendo usada, atualmente, acoplado a outros equipamentos como o analisador elementar (AE), o cromatógrafo gasoso (CG), o plasma indutivamente acoplado (PCI) para obter informações acerca da estrutura de compostos orgânicos, na análise de misturas orgânicas complexas, na análise elementar e na determinação da composição isotópica dos elementos.

Um espectrômetro de massa é constituído por: 1) uma unidade de entrada para administração das amostras, podendo ser utilizado o sistema de fluxo contínuo ou de entrada dupla, em que as amostras e o padrão são aplicados ao mesmo tempo nos dois lados do sistema; 2) fonte de íons responsável pela ionização por impacto da amostra, esta fonte é composta por um filamento que pode ser de tungstênio, irídio ou rênio, que devido ao efeito termiônico emite elétrons quando aquecida e submetido a uma diferença de potencial, os elétrons emitidos são acelerados e direcionados perpendicularmente ao fluxo de da amostra de modo a causar a ionização das moléculas; 3) acelerador de íons formado por duas placas metálicas que geram um campo elétrico intenso. Este campo é responsável por acelerar os íons formados pelo bombardeio eletrônico à velocidade característica de acordo com sua massa. A energia cinética será dada pela diferença de potencial aplicada, portanto a velocidade pode ser determinada, ou seja,

$$qV = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2qV}{m}}, \quad (2.1)$$

que dá a velocidade final dos íons. 4) No analisador magnético um campo é aplicado perpendicular à direção de movimento dos íons analisados gerando uma força magnética perpendicular à direção do fluxo, esta força é responsável pelo desvio dos íons. A força centrípeta aplicada é dada por

$$\vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \Rightarrow F = qvB, \quad (2.2)$$

onde o raio de curvatura será

$$m\frac{v^2}{r} = qvB \Rightarrow r = \frac{m}{q} \frac{v}{B}, \quad (2.3)$$

com a respeito à diferença de potencial o raio será

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{m}{q} 2V}. \quad (2.4)$$

Portanto, é possível focalizar um feixe de íons de acordo com sua massa em um coletor, tanto pela variação da intensidade do campo magnético como pela variação da tensão de aceleração dos íons; 5) os feixes separados pelo analisador magnético de acordo com a razão q/m são analisados coletores de íons, um para cada isótopo presente na amostra, a intensidade da corrente gerada é proporcional à concentração do isótopo na amostra, esta corrente passando por uma resistência produz uma diferença de potencial que é digitalizada pelo sistema de aquisição. A Figura 2.2 esquemática detalha do espectrometria de massa de razão isotópica, representando o sistema dual inlet e de fluxo contínuo (representado pelo AE).

Os coletores de íons mais usados em análises da composição isotópica de elementos leves são do tipo copo de Faraday, onde a geometria foi projetada para minimizar os efeitos de

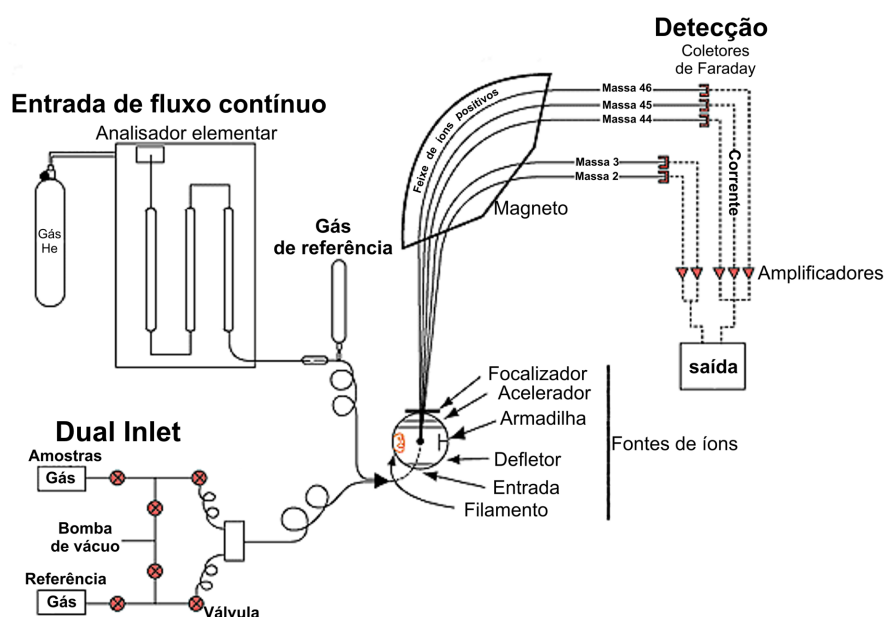


Figura 2.2: Diagrama esquemático do espectrômetro de massa de razão isotópica (modificado de <http://www.sahra.arizona.edu>)

elétrons secundários. Os instrumentos utilizados para análises de razões isotópicas mais precisas são construídos com dois ou três coletores, existindo EMRI com cinco coletores, de modo que sejam coletados simultaneamente os feixes de íons das espécies isotópicas de interesse.

A análise elementar de razão isotópica é feita acoplando o analisador elementar ao espectrômetro de massa de razão isotópica (AE-EMRI). O analisador separa as frações da amostra que são analisadas pelo espectrômetro. A razão isotópica, um conceito importante em estudos envolvendo isótopos, é definida como a razão entre o número de átomos mais raro (A_r), que normalmente é mais pesado, e o número de átomos mais abundante (A_a), ou seja,

$$R = \frac{A_r}{A_a}. \quad (2.5)$$

A relação de abundância dos isótopos usados em estudos hidrológicos e ambientais está expresso na Tabela 2.1

Para simplificar estudos realizados com a aplicação da razão isotópica, McKiney e colaboradores (McKiney et al. (1950)), adotaram o método de desvio relativo, notação δ , para expressar seus resultados em relação à razão isotópica de um padrão, a notação é definida como

$$\delta = \frac{R_{amos} - R_{padr}}{R_{padr}} \times 1000\%, \quad (2.6)$$

que representa o grau de fracionamento da amostra em relação ao padrão e é dado em

Tabela 2.1: Composição percentual dos elementos e de seus isótopos.

Elemento	Massa	Composição(%)
Hidrogênio	1	99,985
	2	0,015
Carbono	12	98,89
	13	1,11
Nitrogênio	14	99,63
	15	0,37
Oxigênio	16	99,79
	17	0,04
	18	0,20
Enxofre	32	95,02
	33	0,75
	34	4,21
	35	0,02

Tabela 2.2: Padrões de referência usados em análise elementar.

Elemento	Padrão
Hidrogênio	V-SMOW
Carbono	PDB
Nitrogênio	Ar Atmosférico
Oxigênio	V-SMOW ou PDB
Enxofre	CDT

partes por mil. Os padrões usados como referencia em análises ambientais estão listados na Tabela 2.2 a seguir.

O V-SMOW (Vienna - Standard Mean Ocean Water) é o padrão internacional de referência da água definido pela International Atomic Energy Agency (IAEA). Em 1968 para substituir o SMOW, criado a partir da água do oceano pacífico sendo adicionadas águas de outras fontes para se obter o valor isotópico desejado, o V-SMOW é usado como calibração em análises isotópicas de hidrogênio $^2H/^1H$ e oxigênio $^{18}O/^{16}O$.

O PDB (Pee Dee Belemnite) padrão internacional de referência de para carbono $^{13}C/^{12}C$ e oxigênio $^{18}O/^{16}O$ criado a partir do rosto de belemnite do Cretáceo da formação Pee-Dee da Carolina do Sul (USA). O PDB foi substituído pelo V-PDB, suposto ser idêntico ao PDB, atualmente usado como padrão de referência. A atmosfera é a maior fonte de nitrogênio da terra e também o maior reservatório, sua composição isotópica é bastante homogênea, portanto, é usado como padrão de referência em análises de mecanismos naturais ou antrópicos. O CDT (Canyon Diablo Troilite) padrão de referência internacional para o enxofre $^{34}S/^{32}S$ criado a partir do sulfeto de ferro contido no meteorito Canyon Diablo coletado no Arizona (USA). O CDT está esgotado, sendo mantido como padrão de referência por convenção. Para as análises elementar utilizamos os padrões USGS-40 e USGS-41 da IAEA com valores isotópicos para o $\delta^{13}C$ respectivamente $-26,39\%$ e $37,63\%$ com respeito ao PDB, e com valores para $\delta^{15}N$ respectivamente $-4,5\%$ e $47,6\%$ com respeito ao nitrogênio do ar.

2.3 Fracionamento Isotópico

Os isótopos de um mesmo elemento químico podem participar das mesmas reações que o isótopo mais abundante, formando compostos químicos que apresentam as mesmas características. Porém, diferentes isótopos tem diferentes tamanhos e massas atômicas, e reagem a diferentes taxas. Processos físicos como evaporação e biológicos como a ação enzimática diferenciam os isótopos pesados. Além disso, as diferenças nas características cinéticas e de equilíbrio dos isótopos mais pesados, causam variações entre a composição isotópica da matéria primas e seus produtos. Essa diferença é chamada de fracionamento isotópico, que pode ser definido como a variação, na razão de abundância isotópica causada por qualquer processo, sejam eles físico, químico ou biológico.

As moléculas de um mesmo composto podem se distinguir pela presença de diferentes isótopos do mesmo elemento, apresentando diferença na energia de ligação interatômica. Sendo a energia de ligação menor em moléculas contendo isótopos mais leves, essas moléculas são mais reativas (Haurat and Faurie (1981)).

O fracionamento isotópico pode ser explicado pelas diferenças existentes nas propriedades termodinâmicas das moléculas contendo diferentes isótopos. A energia de uma molécula de um gás é descrita pelas interações eletrônicas e nucleares, e pelas componentes de movimento de translação, rotação e vibração de seus constituintes que dependem da massa e da temperatura do sistema, portanto, duas moléculas contendo isótopos de um mesmo átomo em posição equivalentes apresentaram propriedades termodinâmicas que as discriminam, principalmente com respeito à componente vibracional, no entanto em caso envolvendo o deutério as componentes rotacional e translacional também se tornam importantes (Hoefs (1987)). A redução da temperatura causa a redução da energia das moléculas que compõe o sistema, se a temperatura tender a zero kelvin a energia tenderá à energia de ponto zero, a energia mais baixa possível que um sistema físico pode assumir, ou seja, estando no estado fundamental. Segundo Hoefs (Hoefs (1987)) a energia do estado fundamental de moléculas contendo isótopos pesados será diferente das isentas de isótopos pesados, a afirmação esta ilustrada na Figura 2.3, uma consequência disso é, por exemplo, as moléculas de água contendo 2H ou ^{18}O , ou ambos, terão taxa de mudança de estado diferente das moléculas formadas apenas por átomos leves, essa diferença na taxa de transição causa o fracionamento.

O resultado do fracionamento isotópico é a variação da concentração de um isótopo em um dos lados do processo, sejam eles físicos, químicos ou biológicos, causando a redução da razão isotópica do produto, e as variações estão associadas aos processos envolvidos (Clark and Fritz (1997)).

2.3.1 Ciclo do carbono

Os compostos de carbono naturais de maior interesse apresentam valores de $\delta^{13}C$ variando entre (0,0 a $-110,0$)‰ com relação ao PDB. Os processos metabólicos causam fracionamento do carbono, Craig em 1953 (Craig (1953)) descobriu que plantas diferentes continham quantidades diferentes de isótopos ^{13}C embora naquela época não fosse claro a razão de tais diferenças. Além disso, foi verificado por Smith e Epstein (Smith and Epstein (1971)) que as plantas apresentavam um empobrecimento em relação ao carbono presente na atmosfera devido ao fracionamento ocorrido no processo de fixação do CO_2 . A Figura 2.4 ilustra algumas

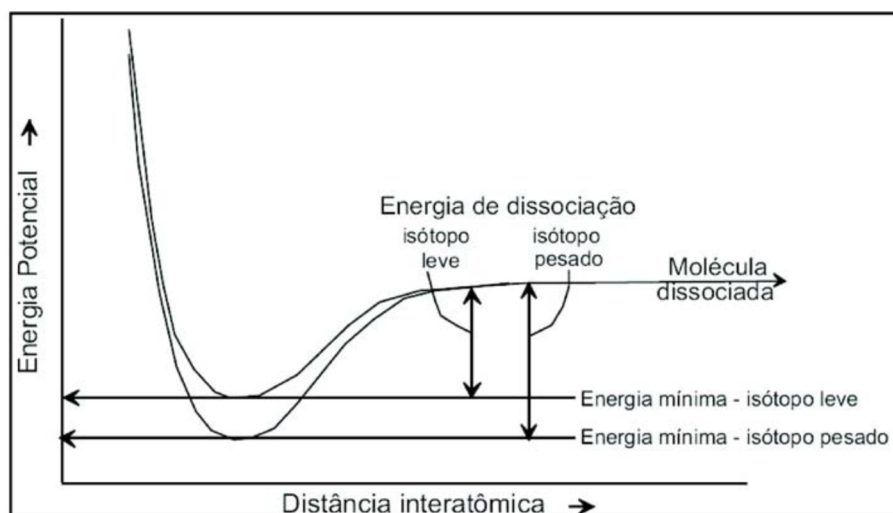


Figura 2.3: Representação da energia potencial de uma molécula para isótopos pesados e leves. A energia de dissociação difere para os dois isótopos, afetando a taxa de reação. (modificado de Clark e Fritz(1997))

fontes e seus valores isotópicos.

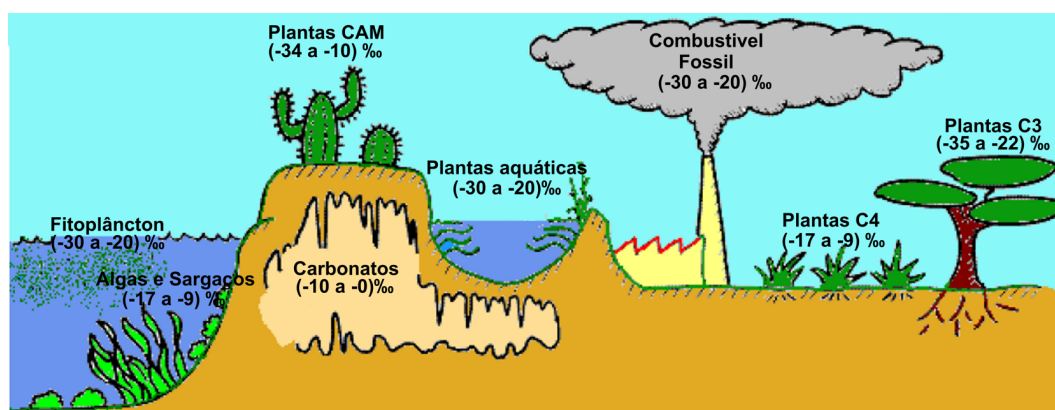


Figura 2.4: Fontes e valores de $\delta^{13}C$ comumente encontrados na natureza (modificados de <http://web.udl.es>)

A fotossíntese é o método pelo qual as plantas, algas e alguns tipos de bactérias transformam a energia proveniente da luz solar em energia química, processo que é fundamental para a manutenção da vida na terra. A fotossíntese é um processo físico-químico, no qual os organismos sintetizam compostos orgânicos a partir de matéria inorgânica na presença de luz solar. As plantas, no processo metabólico, causam fracionamento quando fixam o CO_2 , o fracionamento depende do ciclo metabólico realizado pela planta. Os ciclos podem ser o C3 de Calvin-Benson, C4 de Hatch-Slack e CAM Metabolismo Ácido das Crassuláceas.

Os tecidos de animais herbívoros refletem as plantas de que se alimentam, e isso pode ser usado para fazer inferências sobre a dieta, tanto no presente e no registro arqueológico. Isótopos de carbono são fortemente fracionados pelo processo de fotossíntese, os ciclos C3 e C4 envolvem processos de fracionamento isotópico diferente, plantas C3 apresentam valores de $\delta^{13}C$ que variam de $(-32 \text{ a } -20)\text{‰}$ com valor médio de -27‰ em relação ao PDB, enquanto as plantas C4 têm valores mais elevados desde $\delta^{13}C$ $(-17 \text{ a } -9)\text{‰}$ com uma média

de -13% , as plantas CAM têm composição isotópica intermediária às plantas dos outros dois ciclos ficando entre $(-29$ a $-9)\%$ com média de -19% .

Plantas C3 utilizam a via metabólica de Calvin-Benson, neste ciclo o primeiro produto estável da fotossíntese ser um composto de três átomos de carbono por esse motivo ficou conhecido como ciclo C3, foi idealizado por Calvin, Benson e Bassham nos anos 50. O ciclo C3 está ilustrado na Figura 2.5.

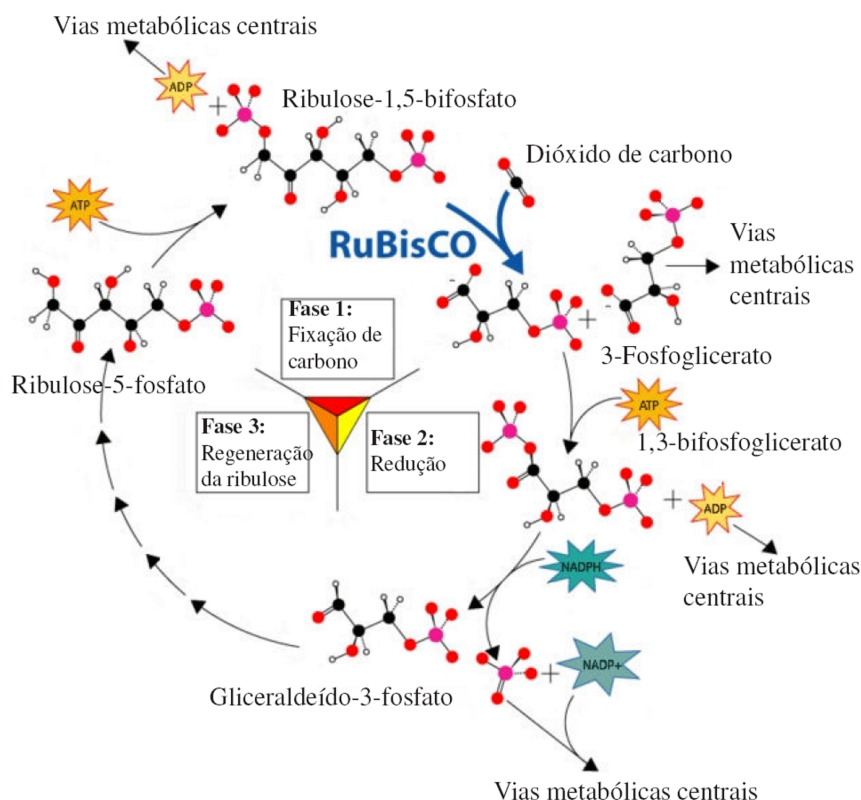


Figura 2.5: Demonstração da via metabólica Calvin-Benson ciclo C3, (modificado de <http://fig.cox.miami.edu>)

No ciclo C3 uma molécula de dióxido de carbono é fixada num açúcar fosforilado, a ribulose 1,5-difosfato, dando origem a um composto com seis carbonos que é instável, este se decompõe originando outras duas moléculas de ácido fosfoglicérico (o primeiro produto estável do ciclo). As reações seguintes geram a glicose e restauram a ribulose 1,5-difosfato fechando o ciclo. A cada volta do ciclo C3 uma molécula de CO_2 é fixada, portanto são necessárias seis voltas do ciclo para se formar uma molécula como a de glicose. A maioria das plantas terrestres são C3, As plantas nativas da América do Norte e na Europa são quase exclusivamente C3.

O carbono fraciona de modo diferente a partir de plantas C4, que utilizam a via do Hatch-Slack, a denominação C4 advém do fato de serem o malato e o aspartato, primeiros produtos estáveis da fotossíntese, serem compostos de quatro átomos de carbono. O ciclo C4 está ilustrado na Figura 2.6.

As plantas do ciclo C4 são caracterizadas pela presença da enzima fosfoenolpirúvico carboxilase (PEPcase) que catalisa a incorporação do CO_2 atmosférico ao ácido fosfoenolpirúvico,

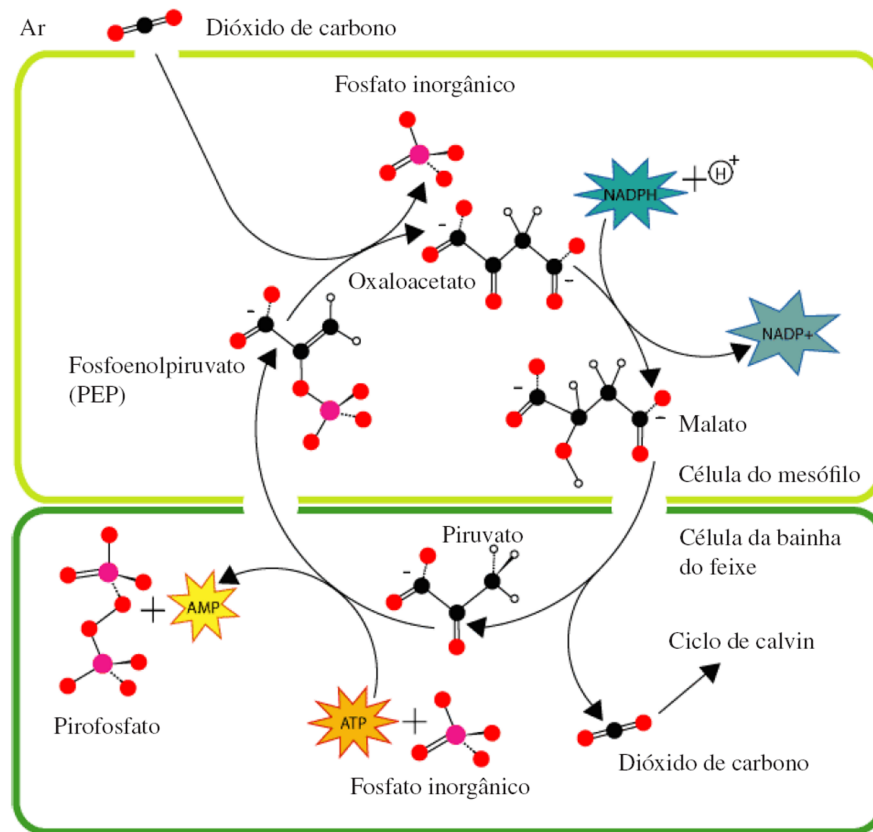


Figura 2.6: Demonstração da via metabólica Hatch-Slack ciclo C4, fonte Viegas (2008)

levando à formação do ácido oxaloacético que é convertido nos ácidos málico e aspártico. Posteriormente estes ácidos, cada um contendo quatro carbonos, são descarboxilados e o CO_2 armazenado nas paredes celulares, é libertado e depois recuperado pela RuBP para seguir o ciclo de Calvin.

As plantas C4 são caracteristicamente encontradas em ambientes quentes e áridos, uma vantagem seletiva da fotossíntese C4 é o uso mais eficiente da água. Algumas culturas de grande importância como o milho, sorgo, milho e cana-de-açúcar são plantas C4. O valor de $\delta^{13}\text{C}$ é um método padrão para distinguir os grupos de plantas C3 e C4 é usada pelos fisiologistas de plantas para determinar a resistência à seca em plantas C3, assim como a raça para melhoria desta característica cada vez mais vital.

As plantas do tipo CAM realizam os dois ciclos de fixação do CO_2 de modo alternado, sendo que o ciclo C3 é usado durante o dia e o ciclo C4 durante a noite. Plantas do tipo CAM são encontradas em regiões áridas e desérticas. Na Figura 2.7 estão expressos alguns intervalos para o $\delta^{13}\text{C}$ comumente encontrado na natureza (Mook and Vries (2001)).

2.3.2 Ciclo do nitrogênio

A proporção de nitrogênio na atmosfera é 79%, apesar disso o N_2 não é utilizado diretamente pela maioria dos seres vivos, e sua utilização depende da atividade de alguns microrganismos

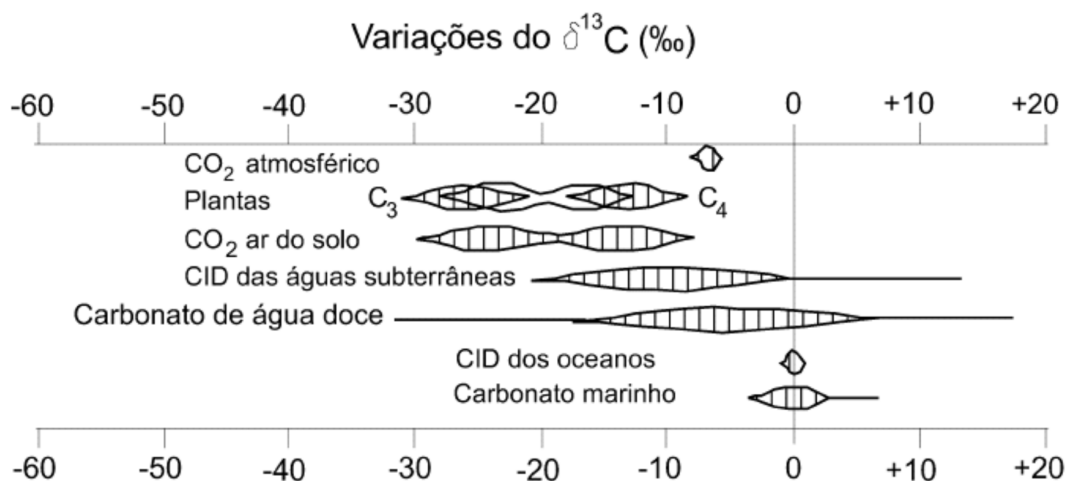


Figura 2.7: Valores encontrados na natureza para o $\delta^{13}C$, (modificado de Mooh e Vries, (2001)).

e bactérias que transformam o nitrogênio atmosférico em amônia ou no íon amônio (NH_3 e NH_4^+), os organismos que realizam este processo são os fixadores de N_2 , a fixação pode ser feita por radiação ou biofixação. A biofixação é o meio mais importante para fixação do N_2 é realizado por bactérias, cianobactérias, fungos e algas azuis, que podem viver livres ou associados a plantas num sistema simbiótico que oferece vantagem a ambos, as plantas recebem suprimentos de nitrogênio utilizável enquanto os microrganismos recebem proteção contra o excesso de O_2 .

O NH_4^+ que é produzido pelos microrganismos associados a plantas é diretamente incorporado aos aminoácidos das plantas que estão ligados, enquanto o NH_3 e NH_4^+ produzido por biofixadores de vida livre é utilizado por bactérias nitrificantes, sendo transformado em nitrito pelas Nitrosomonas e esse em nitrato pela Nitrobacter, Essas bactérias são autótrofas quimiossintetizantes, que utilizam a energia resultante do processo de nitrificação para sintetizar suas substâncias orgânicas (Kieling (2004)). As Nitrosomonas realizam a quimiossíntese usando o NH_4^+ segundo a reação da equação (2.11)



na reação é liberado o nitrito $(NO_2)^-$ e o íon H^+ . A liberação do íon H^+ pode causar a redução do pH, principalmente em sistemas fechados. Na etapa seguinte a energia absorvida no processo de oxidação é utilizada na síntese da matéria orgânica, a reação ocorre segundo a equação estequiométrica (2.8)



os nitritos liberados pelas Nitrosomonas são transformados em nitratos pela ação das Nitrobacter, segundo a reação de quimiossíntese



o nitrato $(NO_3)^-$ produzido é liberado e a energia utilizada na síntese



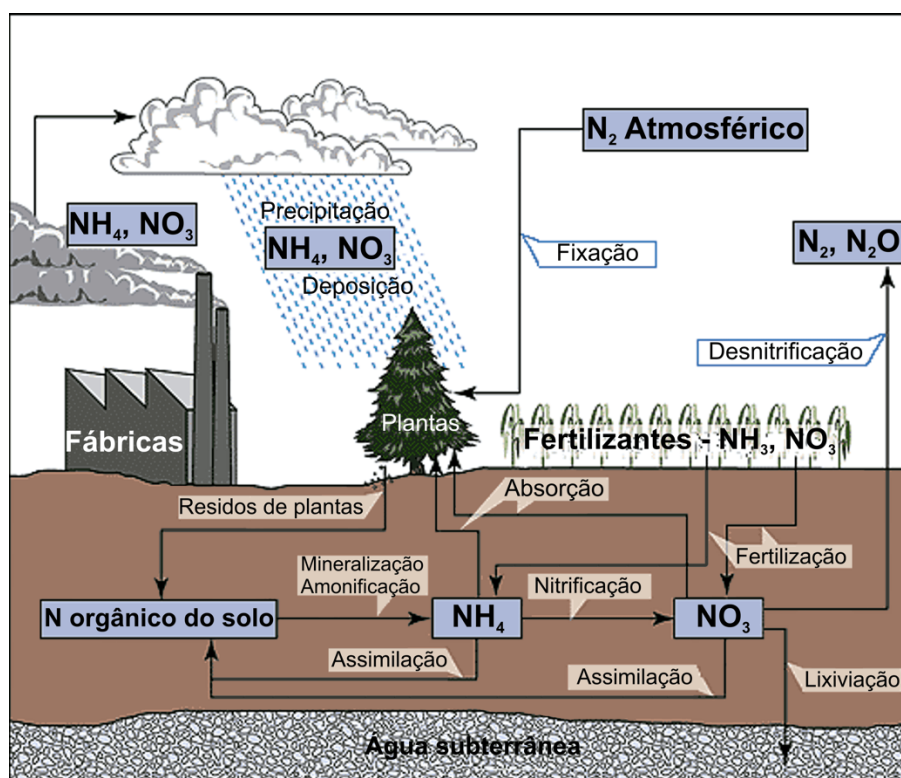
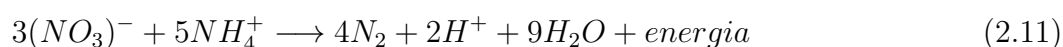


Figura 2.8: Ciclo do nitrogênio, (modificado de <http://www.sahra.arizona.edu>)

Os nitratos produzidos pelas bactérias podem ser usados pelas plantas, sendo o nitrogênio presente usado na produção de compostos orgânicos nitrogenados (aminoácidos, proteínas e ácidos nucléicos), que podem ser aproveitados pelos animais, de modo direto pelos herbívoros ou indireto pelos carnívoros. O nitrogênio retorna ao meio ambiente pela decomposição dos resíduos de plantas e animais pela ação dos agentes decompositores (bactérias e fungos) que transformam os resíduos novamente em NH_3 que pode ser reutilizado no ciclo ou voltar para a atmosfera na forma de N_2 pela ação das bactérias desnitrificantes (Kieling (2004)). Um dos processos de desnitrificação autótrofa ocorre segundo a reação descrita pela equação estequiométrica



com este exemplo da desnitrificação o ciclo natural do nitrogênio no meio ambiente está fechado. O ciclo está sintetizado na Figura 2.8 (SAHRA (2011))

A presença do ^{15}N em materiais biológicos varia normalmente entre $(-50 \text{ e } 20)\%$. A cadeia alimentar é uma das causas do fracionamento nos valores de $\delta^{15}N$. Animais mantidos em pastagem mostram enriquecimento em ^{15}N relativo às plantas que consomem, e predadores mostram ainda o enriquecimento de ^{15}N em relação a suas presas. O nitrogênio na atmosfera é isotopicamente mais leve que nos tecidos da planta, e os valores ^{15}N do solo tendem a ser ainda maiores, sugerindo que microrganismos também causam fracionamento do nitrogênio durante o ciclo. A emissão de gases ricos em compostos de nitrogênio por fábricas, o derramamento de esgoto não tratado nos rios e lagos, além dos processos de fertilização do solo utilizando adubos sintéticos, interferem no ciclo do nitrogênio. Essa interferência de origem antrópica é detectável com a aplicação das técnicas de análise elementar de razão

isotópica. Na Figura 2.9 estão relacionados os valores de $\delta^{15}N$ de algumas fontes importantes (SAHRA (2011)).

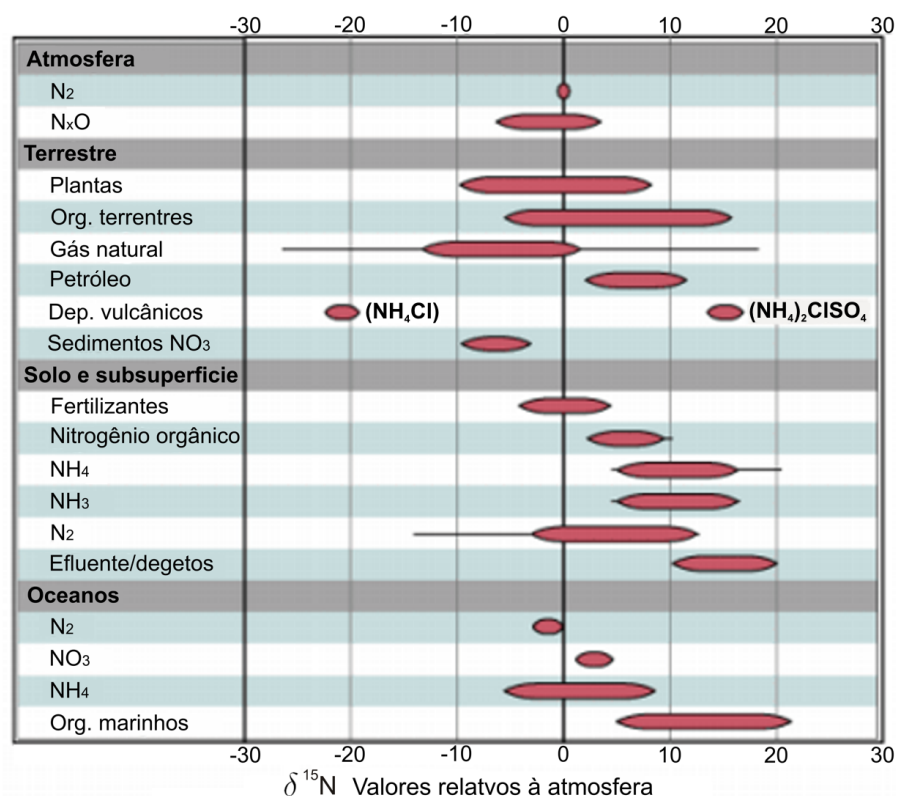


Figura 2.9: Valores comumente encontrados na natureza para o $\delta^{15}N$, (modificado de <http://www.sahra.arizona.edu>)

2.4 Ressonância Magnética Nuclear

A espectrometria por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) possibilita o estudo da dinâmica de sistemas orgânicos e inorgânicos, seja no estado sólido ou em solução, pela interação da matéria com radiação eletromagnética. A RMN pode ser usada no estudo de características físicas e químicas do sistema, como o movimento molecular, flexibilidade de cadeia, cristalinidade, peso molecular, entrelaçamentos físicos e composição química. A utilização da RMN em conjunto com outras técnicas analíticas possibilita uma maior compreensão do objeto de estudo. A RMN é comumente aplicado em estudos ambientais envolvendo o rastreamento do isótopo ^{13}C presente na matéria orgânica que compõe o sedimento.

As bases físicas da RMN estão assentadas na existência do momento magnético intrínseco apresentado por alguns núcleos, estes devem apresentar spin do núcleo não nulo (Bloch (1946)).

As primeiras comprovações da existência deste momento magnético intrínseco dos núcleos foram feitas por Stern e Gerlach, na década de 1920, usando um feixe colimado de átomos de prata que atravessavam um campo magnético não homogêneo. Neste experimento ficou claro de os átomos apresentavam um momento magnético intrínseco $\hat{\mu}$ que estava diretamente

relacionado ao momento angular \hat{J} do núcleo, estando eles relacionados pela relação

$$\hat{\mu} = \gamma \hat{J}, \quad (2.12)$$

sendo a constante de proporcionalidade γ o fator giromagnético característico do material estudado. A relação pode ainda ser escrita usando o operador adimensional de spin \hat{I} , ficando expresso na forma

$$\hat{J} = \hbar \hat{I}, \quad (2.13)$$

$$\hat{\mu} = \gamma \hbar \hat{I}. \quad (2.14)$$

Em RMN um campo magnético estático \vec{H}_0 é aplicado ao material de estudo gerando uma interação que pode ser expressa pelo hamiltoniano

$$H = -\hat{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -\mu H_0. \quad (2.15)$$

Esta interação causa a separação dos estados de energia devido ao efeito Zeeman. Considerando o campo magnético orientado na direção \vec{z} , a relação do hamiltoniano pode ser reescrita como

$$H = -\mu_z H_0 = -\gamma \hbar I_z H_0. \quad (2.16)$$

Os autovalores de I podem ser positivos, inteiros ou semi-inteiros. Os estados possíveis serão dados pelo número quântico magnético que é definido como

$$m_I = I, I - 1, I - 2, \dots, -I, \quad (2.17)$$

e o número de estados magnéticos possível será dado por

$$N_{m_I} = 2I + 1, \quad (2.18)$$

onde a energia de cada estado pode ser calculada pela relação

$$E_{m_I} = -\gamma \hbar H_0 m_I. \quad (2.19)$$

A separação entre dois estados adjacentes quaisquer terá a energia

$$\Delta E_{m_I} = \hbar \varpi_0 = \gamma \hbar H_0, \quad (2.20)$$

$$\varpi_0 = \gamma H_0 \Leftrightarrow \nu_L = \frac{\gamma H_0}{2\pi}, \quad (2.21)$$

que dá a condição de ressonância. O termo ν_L que dá a frequência de precessão do momento magnético em torno do campo magnético estático é conhecido como a frequência de Larmor.

Na presença do campo magnético H_0 os núcleos são orientados de acordo com suas energias, esta orientação pode ser no sentido do campo ou no sentido contrário a ele. A população de átomos com menos energia será chamado de N^- , enquanto a população de

menos energia será o N^+ . A razão entre as populações será dada pela distribuição de Boltzmann, ou seja

$$\frac{N^-}{N^+} = e^{\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)}, \quad (2.22)$$

k é a constante de Boltzmann e T a temperatura em Kelvin. Com base na equação podemos encontrar a resultante populacional, para o calculo vamos considerar que a soma das populações é o numero de Avogrado N_a

$$N^- + N^+ = N_a, \quad (2.23)$$

usando as relações anteriores (2.22) e (2.23) teremos

$$N^- = N^+ e^{\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)}, \quad (2.24)$$

$$N^+ e^{\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)} + N^+ = N_a, \quad (2.25)$$

$$N^+ = \frac{N_a}{N^+ e^{\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)} + 1}, \quad (2.26)$$

$$N^- = N_a - \frac{2N_a}{N^+ e^{\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)} + 1}, \quad (2.27)$$

$$\Delta N = N^- - N^+, \quad (2.28)$$

$$\Delta N = \frac{e^{\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)} - 1}{e^{\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)} + 1} N_a, \quad (2.29)$$

a magnetização total M_T será determinada pelo produto do momento magnético nuclear individual pela resultante populacional

$$M_T = \Delta N \hat{\mu}. \quad (2.30)$$

A aplicação de um campo magnético variável $H_1(t) = H_P \cos(\varpi_0 t)$ (pulso de radiofrequência (RF)) perpendicular ao campo estático, causar a transição entre os níveis de energia Zeeman. A interação entre o campo $H_1(t)$ e o momento magnético total da amostra M_T , desloca este vetor da direção z de um pequeno ângulo θ . Dado que $H_1(t)$ gira em torno de H_0 com frequência ϖ_0 , na condição de ressonância M_T terá um movimento de precessão em torno de H_0 . A precessão em torno da direção \vec{z} determina o aparecimento das componentes de magnetização M_x e M_y que são responsáveis por gerar a corrente elétrica em uma bobina que será o sinal de saída em condição de ressonância (Bloch and Packard (1946)). O efeito na magnetização total M_T causado pela ação do campo de RF está ilustrado na Figura 2.10

Logo depois de o pulso de RF ser desligado, a magnetização retorna à posição inicial e decai normalmente de forma exponencial. Este sinal de saída é chamado de FID (Free

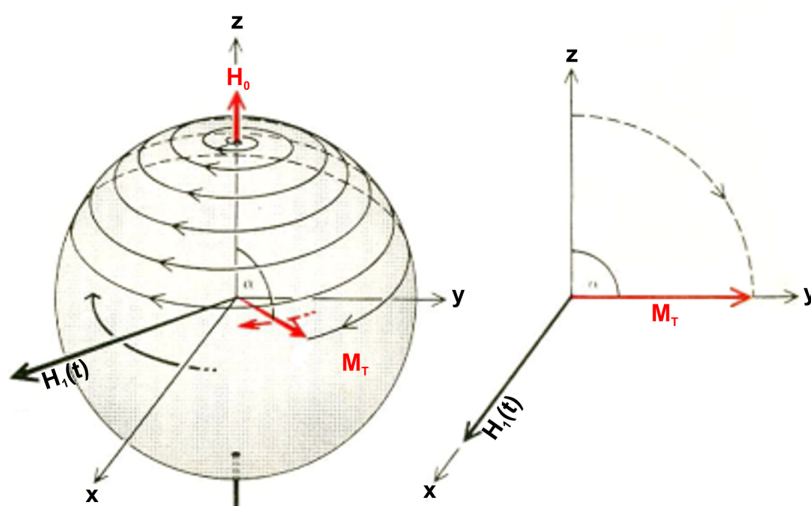


Figura 2.10: Efeito na magnetização devido a aplicação do pulso de RF).

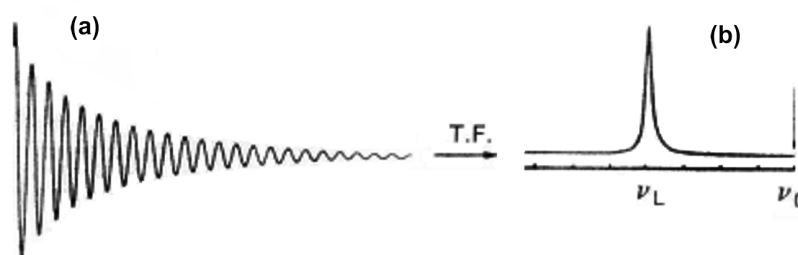


Figura 2.11: a) Sinal elétrico registrado, b) Pico característico após aplicação da transformada de Fourier (modificado de Keeler (2004).)

Induction Decay). O espectro de RMN é obtido pela transformada de Fourier deste sinal (Bloch and Packard (1946)). O sinal elétrico típico pode ser visto na Figura 2.11

Para uma amostra complexa com varias frequências de Larmor, o sinal será o resultado da superposição de vários sinais individuais.

Em amostras complexas a intensidade do campo local que atua sobre cada núcleo depende da estrutura eletrônica de sua vizinhança, portanto, núcleos de um mesmo elemento em grupos químicos diferentes apresentarão constantes de blindagem σ diferentes, o campo local será dado por

$$H_{local} = (1 - \sigma)H_0. \tag{2.31}$$

A frequência de Larmor ficara expressa por

$$\nu_L = \frac{\gamma H_{local}}{2\pi} = \frac{\gamma(1 - \sigma)H_0}{2\pi}. \tag{2.32}$$

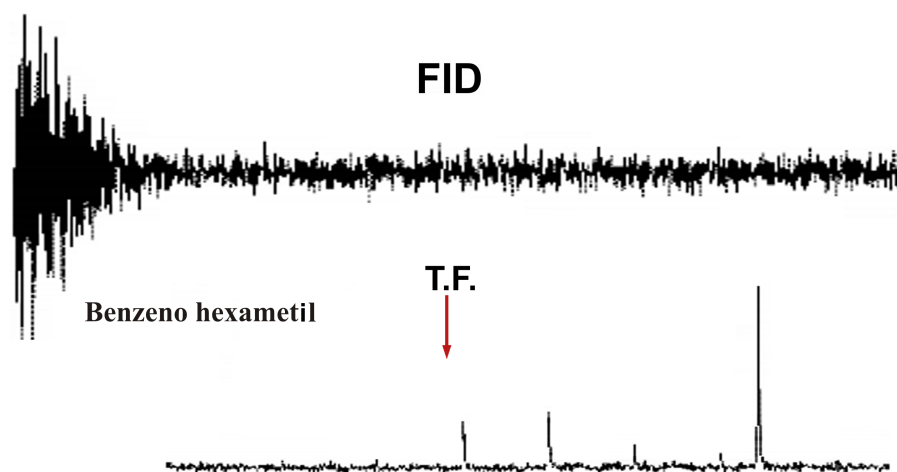


Figura 2.12: Espectro do padrão benzeno hexametil (HMB) usado em ressonância magnética do estado sólido. Um exemplo real da superposição e o resultado da transformada de Fourier (modificado de <http://www.chemie.uni-erlangen.de/dcp/>).

Os desvios nas frequências de ressonância em relação a um padrão de referência é dado o nome de deslocamento químico, e as medidas deste desvio são expressas em ppm

$$\delta = \left(\frac{\nu_x - \nu_p}{\nu_p} \times 10^6 \right) ppm, \quad (2.33)$$

ν_x é a frequência da amostras e ν_p a do padrão.

2.4.1 Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido

A RMN do estado sólido possibilita o estudo da matéria orgânica em sedimentos, usando o ^{13}C é possível identificar os grupos orgânicos presentes na amostra sem a necessidade da utilização de solventes, além disso, o uso de solventes não garante a extração de toda a matéria orgânica da matriz do sedimento. Apesar da vantagem, a RMN do estado sólido apresenta algumas dificuldades em virtude da complexidade da estrutura molecular, dificuldade que se manifestam com o alargamento do espectro, seja devido às interações dipolares e quadrupolares, à anisotropia do desvio químico e/ou à baixa sensibilidade devido aos tempos de relaxação spin-rede.

As técnicas aplicadas com a finalidade de resolver estes problemas incluem o desacoplamento, onde se aplica ressonância dupla ajustando a frequência ν_2 à ressonância do núcleo responsável pelo acoplamento, para provocar transições de spin deste núcleo até a saturação, enquanto se é registrado a ressonância do outro núcleo com ν_1 , a técnica é aplicada nos casos que existem ligações homo ou heteronucleares para remover os efeitos das interações dipolares. Um exemplo da aplicação da técnica, são as medidas realizados do ^{13}C quando existe a ligações com o ^1H , o hidrogênio é responsável pelo acoplamento e perda do sinal do carbono. A polarização cruzada é usada para aumentar a magnetização dos núcleos menos abundantes através da transferência de polarização de um núcleo abundante, o que leva a um ganho na sensibilidade do núcleo mais raro. Esta técnica melhora a razão sinal/ruído,

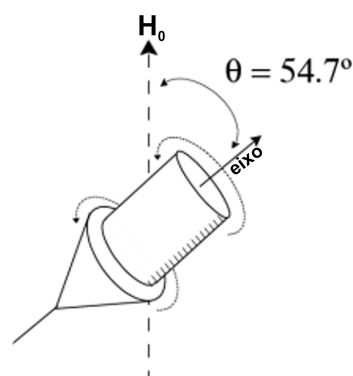


Figura 2.13: Ilustração do ângulo mágico em relação ao campo magnético (fonte Bathista (2005)).

quando a condição de Hartmann-Hahn $\gamma_H H_{1H} = \gamma_C H_{1C}$ é satisfeita com a aplicação dos campos de RF simultaneamente para os núcleos envolvidos.

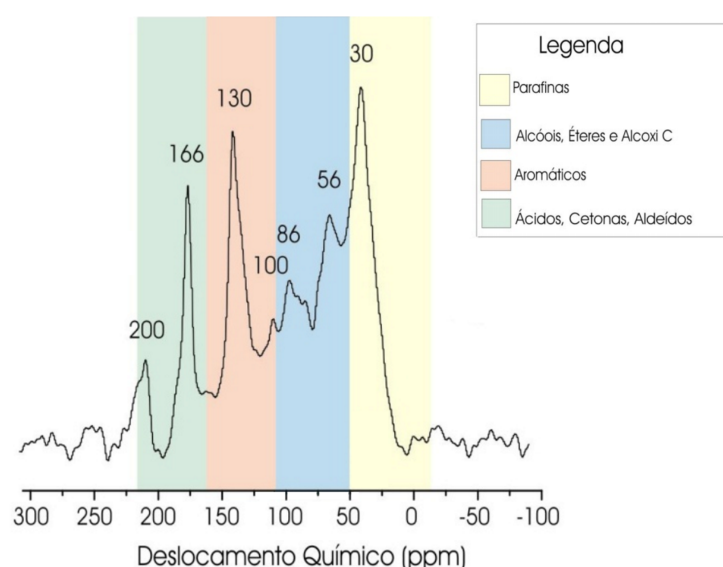


Figura 2.14: Espectro de RMN do ^{13}C do estado sólido para uma amostra de sedimento marinho típico. Destacando-se o deslocamento químico (ppm) dos grupos orgânicos.

Rotação da amostra em torno do ângulo mágico é usada para eliminar as interações anisotrópicas. A análise das interações tanto dipolar magnética quanto a interação de deslocamento químico anisotrópico foi percebido que estes dependem do fator $(3\cos^2\theta - 1)$, onde θ é o ângulo entre o campo magnético estático e o eixo z. sendo o termo igual a zero os campos locais dipolares se anulam, ficando assim determinado o ângulo mágico. Colocar uma amostra no ângulo mágico não garante que todas as componentes dipolares serão anuladas, uma vez que todos os ângulos são possíveis em amostras complexas, uma forma de garantir que todos os ângulos estejam, em media, no ângulo mágico é girar a amostra em torno deste (Bathista (2005)). O ângulo mágico está ilustrado na Figura 2.13.

Atualmente a RMN do estado sólido é feita utilizando as três técnicas em conjunto para

obtenção de espectros de alta resolução. O espectro na Figura 2.14 exibe os comportamentos dos grupos orgânicos de maior interesse em estudos ambientais.

2.5 Datação por Chumbo - 210

Radioisótopos são amplamente usados em estudos geocronológicos, seja como traçadores no estudo do fluxo de materiais contaminantes, ou nos processos de datação para determinar da velocidade de sedimentação.

Os radioisótopos são átomos instáveis que se transformam em outros isótopos do mesmo elemento químico, ou em outro elemento químico, pela emissão de partículas pelo núcleo.

O Chumbo-210 (^{210}Pb) é um radioisótopo natural da família do Urânio-238 (^{238}U) que possui meia vida de 22,26 anos e possibilita o estudo cronológico da deposição de materiais pesados em regiões marinhas e lacustres (Godoy et al. (1998)).

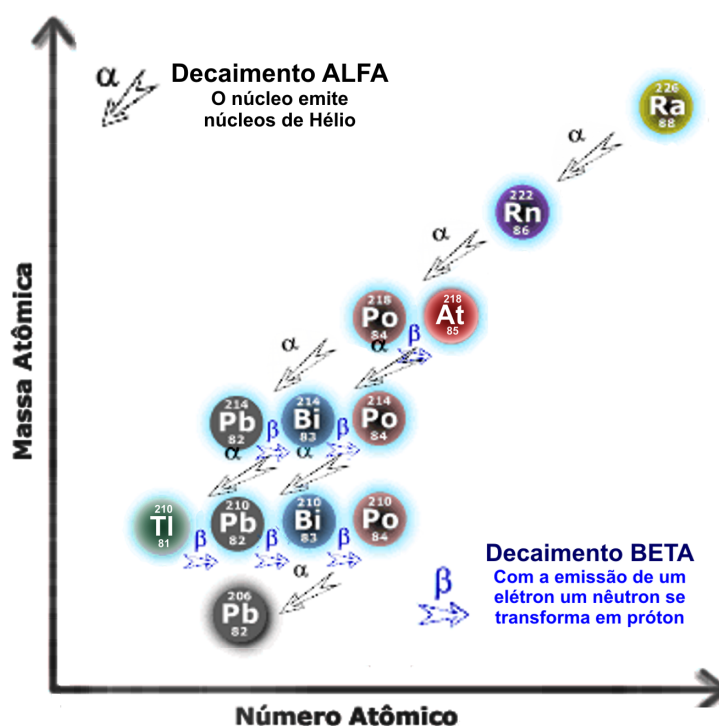


Figura 2.15: Representação esquemática do processo de decaimento da família do ^{238}U a partir do rádio (modificado de <http://www.qmc.ufsc.br/>).

O ciclo atmosférico do ^{210}Pb tem início com a emissão do Radônio-222 (^{222}Rn) do solo por fraturas e fissuras. O ^{222}Rn que é produto do decaimento alfa do Rádio-226 (^{226}Ra). O ^{222}Rn em 3,82 dias por decaimento alfa se transforma em Polônio-218 (^{218}Po); por sua vez o ^{218}Po por decaimento beta se transforma em Astató-218 (^{218}At) ou por decaimento alfa gera o ^{214}Pb ; tanto o ^{218}At por decaimento alfa, quanto o ^{214}Pb por decaimento beta, geram o Bismuto-214 (^{214}Bi); o ^{214}Bi por decaimento beta gera o ^{214}Po ou por decaimento alfa gera o Tálí-210 (^{210}Tl); o ^{210}Tl por decaimento beta e o ^{214}Po por decaimento alfa se

transformam em ^{210}Pb . A série de decaimento está representada na Figura 2.15, tendo início no ^{226}Ra e terminando no ^{206}Pb isótopo estável do chumbo.

O ^{210}Pb formado precipita e é incorporado ao sedimento, se a deposição ocorrer na superfície de rios ou do oceano ele é incorporado ao sedimento no fundo. Além do ^{210}Pb produzido pelo ciclo atmosférico existe aquele resultante do decaimento do ^{226}Ra presente na matriz do sedimento, Portanto, com a assimilação do ^{210}Pb atmosférico, o sedimento apresenta um excesso de ^{210}Pb em relação ao produzido pelo decaimento de ^{226}Ra contido no sedimento, o ^{210}Pb em excesso é conhecido como não suportado ou atmosférico. O esquema do fluxo de formação do ^{210}Pb atmosférico está ilustrado na Figura 2.16

A atividade do ^{210}Pb atmosférico ($^{210}\text{Pb}_{ex}$) em sedimentos decresce com a profundidade da camada sedimentar, sendo que este decréscimo se deve ao tempo de soterramento da camada com a deposição de mais sedimentos, com isso a atividade em um tempo "t" qualquer será dado pela equação

$$A = A_0 e^{-(\lambda t)}, \quad (2.34)$$

onde λ é a constante de decaimento do ^{210}Pb . Enquanto a atividade do ^{210}Pb suportado ($^{210}\text{Pb}_{sup}$) mantém o equilíbrio secular com o ^{226}Ra na matriz do sedimento.

A atividade do $^{210}\text{Pb}_{ex}$ é determinado subtraindo o $^{210}\text{Pb}_{sup}$ suportado do total medido, sendo que a atividade do suportado é determinada pela atividade do ^{226}Ra , o método deixa de funcionar quando esta diferença entre a atividade total e a suportada vai a zero. Diversos métodos podem ser aplicados na obtenção das atividades do $^{210}\text{Pb}_{tot}$ e $^{210}\text{Pb}_{sup}$

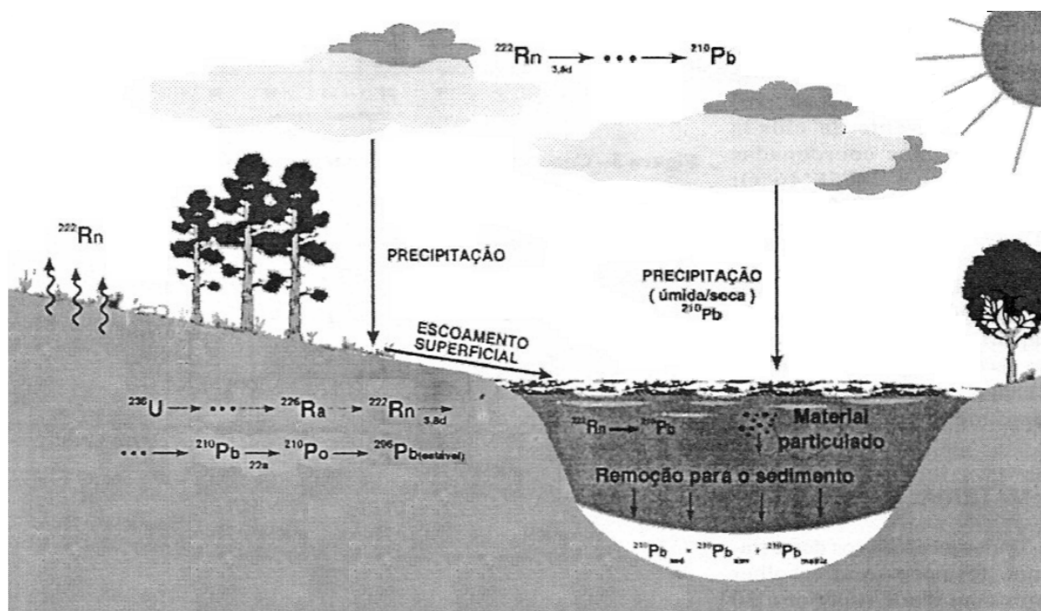


Figura 2.16: Dinâmica atmosférica do ^{210}Pb .

para realização dos cálculos para velocidade de sedimentação, ente os métodos de medida está a espectrometria gama, que utiliza um detector de germânio de alta pureza tipo poço e multicanal com 8.192 canais, onde são feitas medidas simultâneas de vários radioisótopos filhos do ^{226}Ra como o ^{210}Pb , o ^{214}Bi , no processo ainda pode ser medido o próprio ^{226}Ra .

Além destes, outros radioisótopos que não pertencem à família do ^{238}U também podem ser medidos, como exemplo do ^{137}Cs um radioisótopo de origem antropogênica (Argollo (1999)).

Após a determinação das atividades do $^{210}\text{Pb}_{tot}$ e $^{210}\text{Pb}_{sup}$ é possível determinar a atividade do $^{210}\text{Pb}_{ex}$ pela equação

$$^{210}\text{Pb}_{ex} = ^{210}\text{Pb}_{tot} - ^{210}\text{Pb}_{sup}, \quad (2.35)$$

com os valores da atividades do $^{210}\text{Pb}_{ex}$ é possível determinar a velocidade de sedimentação utilizando as equações que seguem. A atividade do $^{210}\text{Pb}_{ex}$ de uma amostra do solo a uma profundidade qualquer será dada por

$$[^{210}\text{Pb}_{ex}] = [^{210}\text{Pb}_{ex}]_0 e^{-(\lambda_{210}t)}. \quad (2.36)$$

A equação 2.36 depende da atividade inicial, dado inacessível experimentalmente. Este inconveniente é resolvido aplicando algumas técnicas matemáticas da seguinte forma

$$\ln[^{210}\text{Pb}_{ex}] = \ln[^{210}\text{Pb}_{ex}]_0 - \lambda_{210}t, \quad (2.37)$$

sendo que

$$\lambda_{210} = \frac{\ln(2)}{T_{1/2}} \text{ e } t = \frac{h}{v}, \quad (2.38)$$

podemos reescrever a equação 2.37 de seguinte forma

$$\ln[^{210}\text{Pb}_{ex}] = \ln[^{210}\text{Pb}_{ex}]_0 - \frac{\ln(2) h}{T_{1/2} v}, \quad (2.39)$$

onde $T_{1/2}$ é a meia vida do ^{210}Pb , h é a altura e v a velocidade de sedimentação. Considerando a equação 2.39 equivalente à equação de uma reta na forma

$$y = b + ah, \quad (2.40)$$

considerando ainda duas amostras adjacentes no perfil de sedimentação, podemos determinar o coeficiente angular da curva que liga os dois pontos usando a equação

$$a = \frac{\Delta y}{\Delta h} = \frac{\ln[^{210}\text{Pb}_{ex}]_2 - \ln[^{210}\text{Pb}_{ex}]_1}{\bar{h}_2 - \bar{h}_1}, \quad (2.41)$$

sendo que \bar{h} é a altura média da amostra no perfil da retirada da amostra. Com base na equação 2.39, o coeficiente angular será

$$a = -\frac{\ln(2) 1}{T_{1/2} v}, \quad (2.42)$$

com isso a velocidade de sedimentação será dada por

$$v = -\frac{\ln(2) 1}{T_{1/2} a}. \quad (2.43)$$

Como a velocidade de sedimentação pode ser calculada pelo coeficiente angular da curva construída a partir das atividades e das alturas médias, para um perfil envolvendo muitas

amostras, é possível determinar a velocidade de sedimentação fazendo uma regressão linear dos dados em um gráfico bidimensional e aplicar na equação 2.43.

Os resultados encontrados para taxa de sedimentação são usados para determinar a idade das amostras pela altura. Um recurso usado para testar os resultados obtidos é a análise do ^{137}Cs que se formou nos testes nucleares de 1963. Com os estudos feitos com o ^{210}Pb e os resultados do ^{137}Cs é possível cruzar os dados e comparar as idades obtidas, se os resultados estiverem próximos então a metodologia foi corretamente aplicada.

2.6 Amostragem e Preparação

Os testemunhos foram coletados na região que compreende o arco interno e no manguezal da região de Abrolhos, nas proximidades de Caravelas. Os nove pontos amostrados estão ilustrados na Figura 2.17, sendo três do manguezal (M01, M02, M03), dois do canal (CS1, CS2) e quatro dos recifes (R04, R06, R07, R08). As amostras foram retiradas em locais que apresentavam sedimentos lamosos, utilizando tubos de PVC com diâmetro de 75 mm e comprimento aproximado de 50 cm. Imediatamente após a coleta, as amostras foram seladas com tampas de polietileno de alta densidade e transportadas verticalmente envoltas em gelo. Imediatamente após a chegada ao laboratório, os testemunhos foram transferidos para um freezer e mantidos à temperatura de -20°C .

Os testemunhos foram abertos ainda congelados com o auxílio de uma serra mármore Makita 4107R, com disco de corte diamantado liso de 180 mm. Dois cortes, diametralmente opostos, foram feitos na direção longitudinal do tubo. O testemunho foi dividido em discos de 2 cm de espessura utilizando espátulas de metal. As amostras foram colocadas em recipientes de vidro, previamente descontaminados e novamente congeladas para realizar secagem por liofilização.

A liofilização é um método comumente usado na secagem de amostras. Sua principal vantagem é retirar a água, ou outro solvente, sem a necessidade de aquecimento, evitando a degradação da matéria orgânica e a perda das características amostra. Segundo o diagrama de fase o estado físico da água depende da temperatura e da pressão, a transição entre estados pode ser controlada por estes dois fatores. Na liofilização a água passa do estado sólido para o gasoso (sublimação) sem passar pelo estado líquido, devido à baixa pressão imposta à amostra. Esta desidratação fria evita alterações químicas e inibe a ação microbiana, além de conservar as características da amostra por mais tempo.

As amostras liofilizadas foram desagregadas e peneiradas para retirar resíduos indesejados, como folhas, conchas e pedras, posteriormente foram maceradas em almofariz de cerâmica com pistilo de polipropileno e armazenadas em placas de petri previamente descontaminadas.

2.6.1 Análise Elementar de Razão Isotópica (AE-EMRI)

Amostras sedimentares de origem terrigenas ou marinhas têm alguns sais insolúveis como os carbonatos, sulfatos e etc. entre seus constituintes. A presença destes sais e principalmente dos carbonatos se tornam um problema para a aplicação da análise elementar no estudo da

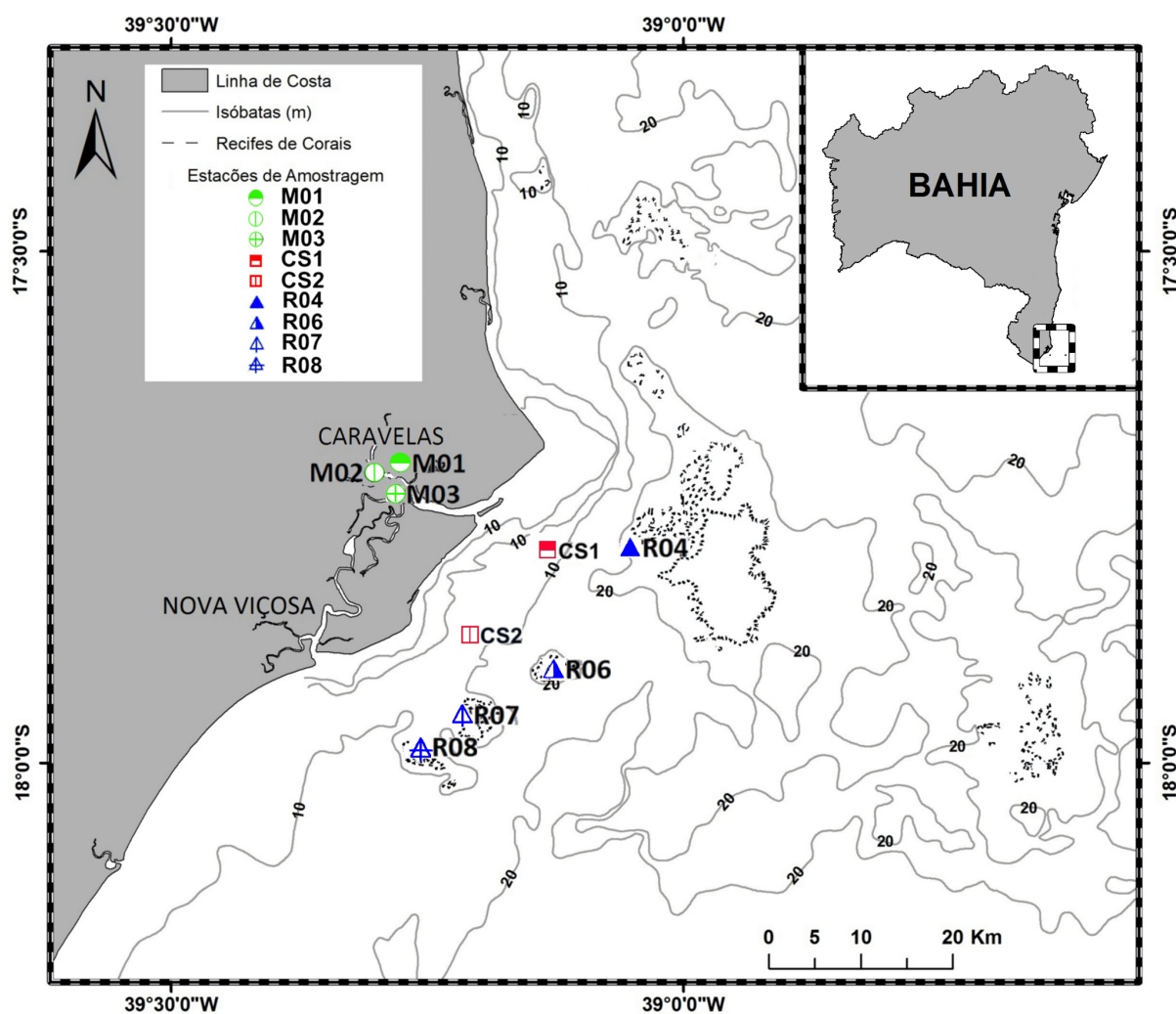


Figura 2.17: Mapa da Região dos Abrolhos, indicando os pontos amostrados do manguezal (M01, M02, M03), do canal (CS1, CS2) e recife (R04, R06, R07, R08).

matéria orgânica dos sedimentos. Contudo, com a aplicação das técnicas de abertura este problema é facilmente contornado.

Para realização da abertura, As amostras de sedimento foram lavadas com água deionizada para retirar o sal e outros contaminantes solúveis em água e depois secas em estufa a temperaturas entre $(35^{\circ} - 50^{\circ})C$. Separamos 0,5 g de cada amostra para tratar com 10 mL ácido clorídrico (HCl) 1 mol.L^{-1} . O tratamento ácido é fundamental para retirar o carbonato presente na matriz dos sedimentos porque o carbono presente nos carbonatos interfere nos resultados obtidos para razão isotópica e quantidade de matéria orgânica nas amostras. As amostras foram centrifugadas por 5 minutos a 3000 rpm para retirar o sobrenadante, e novamente foi adicionado 10 ml de HCl para garantir a retirada de todo material solúvel em HCl sendo repetido o procedimento até que todo o carbonato fosse consumido. Posteriormente o ácido foi retirado e as amostras foram lavadas com água deionizada e centrifugadas três vezes e secas em estufa a temperaturas entre $(35^{\circ} - 50^{\circ})C$.

Aproximadamente 8 mg de amostra seca, antes e depois do tratamento com ácido, foi pesada numa cápsula de estanho para fazer a análise elementar de razão isotópica utilizando

um analisador elementar Costech acoplado a um espectrômetro de massa Thermo Finnigan Delta Plus. As amostras foram colocadas em um amostrador automático, sendo introduzida num forno operando com uma temperatura de $1020^{\circ}C$. O gás carbônico (CO_2), o nitrogênio (N_2), resultantes do reator, foram separados, analisados e quantificados. A calibração foi verificada por um padrão de sedimento marinho de referência certificado pelo NIST (National Institute of Standards and Technology), sob o número de identificação 1941b, que sofreu o mesmo processo de tratamento que as amostras. Os valores isotópicos foram referenciados em relação a duas referências certificadas pela Agência Internacional de Energia Atômica: USGS-40 e USGS-41. O resultado final foi reportado com $\delta^{13}C$ relativo ao PDB e o $\delta^{15}N$ em relação ao nitrogênio atmosférico, ambos com valores de $0,0\%$. Foi analisado uma série de padrões durante as medidas e a precisão para o processo analítico de preparação e medida foi da ordem de 5% e exatidão de 3% .

Os erros associados à determinação da massa foram aproximadamente 5% , enquanto que para os valores isotópicos do $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$, foram de $\pm 0,3\%$.

Amostras contendo mais de uma fonte de do mesmo isótopo podem ser analisadas utilizando as técnicas de misturas isotópicas. Nesta técnica a razão isotópica encontrada é resultado da soma das razões individuais ponderadas pelo percentual de cada fonte, sendo feito usando as equações

$$(\delta^{13}C)_{total} = A \times (\delta^{13}C)_1 + B \times (\delta^{13}C)_2 + C \times (\delta^{13}C)_3 + \dots + N \times (\delta^{13}C)_n \quad (2.44)$$

onde

$$A + B + C + \dots + N = 1 \quad (2.45)$$

Os termos A, B, C... N são os percentuais de cada componente.

2.6.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^{13}C)

A ressonância magnética nuclear de estado sólido foi usada apenas nas amostras do topo de seis testemunhos para tentar identificar os grupos orgânicos presentes nas regiões marina e do manguezal.

Foram pesados 5g de cada amostra de sedimento seco para o tratamento com ácidos clorídrico (HCl) 1 mol.L^{-1} e fluorídrico e (HF) a 20% . As amostras foram colocadas em béquer de teflon posteriormente foi adicionado 50 mL de HCl para retirar os carbonatos e deixadas por 24 horas para a completa reação e deposição no fundo do recipiente para retirar o líquido sobrenadante, posteriormente foi adicionado 25 mL de HCl e 25 mL de HF para retirar os silicatos, novamente esperamos 24 horas para retirar o sobrenadante. as amostras foram então lavadas três vezes com água deionizada para a remoção dos resíduos, congeladas e liofilizadas.

As análises por RMN foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo em São Carlos (IFSC-USP)

2.6.3 Datação por Chumbo - 210

Para a datação com ^{210}Pb , entre 7 e 10 gramas das amostras secas, maceradas e homogeneizadas foram colocadas num recipiente de polietileno de (15×54) mm hermeticamente fechada. Após uma espera de um mínimo de 32 dias para que o ^{226}Ra atinja o equilíbrio radioativo com o ^{214}Pb e o ^{214}Bi , o recipiente foi introduzido no poço e contado por um período de 24h. As atividades dos radionuclídeos foram determinadas através de seus fotopicos de absorção total no espectro da amostra: a do ^{210}Pb via seu fotopico direto em 46,5 keV; a do ^{226}Ra via o fotopico do ^{214}Pb em 352 keV e o ^{137}Cs através de seu fotopico em 661,6 keV.

3

Resultados e Discussão

3.1 Determinação do teor de carbonato e mistura isotópica

Foram analisadas 38 amostras para determinar as quantidades de carbonato presentes nas amostras usando duas técnicas diferentes. A primeira usando a diferença nas massas antes e depois do ataque ácido e a outra aplicando as técnicas de espectrometria de massa de razão isotópica. O método das diferenças de massa consiste em pesar a amostra antes (M_{ant}) de depois (M_{dep}) do ataque ácido e por diferença de massa quantificar a massa de carbonato (M_{car}) presente na amostra.

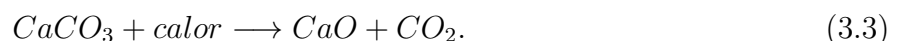
$$M_{car} = M_{ant} - M_{dep} \quad (3.1)$$

Esta técnica, comumente usada para quantificar o carbonato presente em amostras de sedimento, conduz ao erro de considera que todos os materiais removidos com o ácido clorídrico são apenas carbonatos. Como alternativa para quantificar o carbonato presente nas amostras, foi utilizado o espectrômetro de massa para determinar o percentual de carbono nas amostras antes (C_{tot}) e depois (C_{org}) do tratamento ácido, para determinar o carbono inorgânico (C_{ino}) presente usando a equação 3.2, os resultados foram comparados com aqueles anteriormente mencionados.

$$C_{inorg} = C_{tot} - C_{org} \quad (3.2)$$

Na Tabela 3.1 estão concentrados os resultados obtidos pelos dois métodos mencionados.

Na análise do carbonato usando o espectrômetro de massa é medido o CO_2 gerado pelo processo de decomposição térmica dos carbonatos (calcinação) à temperatura de $1020^\circ C$. Na calcinação os carbonatos se transformam em CO_2 e um óxido metálico, tomando como exemplo o carbonato de cálcio teremos a reação



Segundo as normas de produção de cal virgem (CaO) descrita pela norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT NBR 6473:2003 que regula a produção de cal virgem

Tabela 3.1: Resultado obtidos na análise das quantidades de carbonato por comparação direta (CD), comparação por análise elemental (CAE).

Amostras	Comparação Direta			Comparação AE-EMRI			Diferença (CD-CAE)(%)
	$M_{ant}(g)$	$M_{car}(g)$	CD(%)	$C_{tot}(\%)$	$C_{org}(\%)$	CAE(%)	
A01	0,69	0,27	39,07	4,05	0,77	27,25	11,82
A02	0,57	0,22	38,84	4,02	0,77	27,08	11,76
A03	0,92	0,34	37,08	3,85	0,87	24,80	12,28
A04	0,70	0,26	36,76	3,72	0,83	24,04	12,72
A05	0,84	0,29	34,97	3,65	0,84	23,40	11,57
A06	0,76	0,27	34,99	3,55	0,80	22,91	12,08
A07	0,82	0,30	36,89	3,64	0,81	23,59	13,30
A08	0,94	0,34	36,13	3,58	0,62	24,72	11,41
A09	0,62	0,23	36,15	3,72	0,62	25,82	10,33
A10	0,86	0,29	34,32	3,57	0,71	23,83	10,49
A11	0,89	0,31	35,10	3,54	0,61	24,41	10,69
A12	0,61	0,22	36,28	3,75	0,66	25,75	10,53
A13	0,85	0,30	35,62	3,60	0,93	22,20	13,42
A14	0,90	0,32	35,11	3,58	1,11	20,54	14,57
A15	0,88	0,32	36,12	3,78	1,11	22,21	13,91
A16	0,79	0,29	36,44	3,64	1,07	21,47	14,97
A17	0,59	0,21	35,27	3,53	1,00	21,07	14,20
A18	0,68	0,25	36,69	3,63	0,73	24,18	12,51
A19	0,65	0,23	35,50	3,60	1,19	20,03	15,47
A20	0,76	0,27	35,47	3,52	0,86	22,19	13,28
A21	0,72	0,27	36,93	3,49	1,07	20,15	16,78
A22	0,70	0,25	35,81	3,56	0,95	21,77	14,04
A23	0,43	0,32	74,91	9,32	1,99	61,13	13,78
A24	0,63	0,46	73,03	8,46	1,26	60,00	13,03
A25	0,60	0,31	51,56	5,48	1,16	35,98	15,58
A26	0,68	0,34	50,46	5,28	1,08	35,05	15,41
A27	0,42	0,25	57,97	6,81	2,56	35,34	22,63
A28	0,62	0,39	63,03	6,98	1,30	47,28	15,75
A29	0,66	0,45	67,86	6,87	3,31	29,66	38,20
A30	0,58	0,37	62,61	6,94	1,84	42,49	20,12
A31	0,45	0,24	53,91	7,39	1,88	45,86	8,05
A32	0,79	0,68	85,80	9,54	1,45	67,42	18,38
A33	0,80	0,34	42,83	4,48	0,62	32,21	10,62
A34	0,57	0,26	45,09	4,62	0,57	33,76	11,33
A35	0,62	0,26	41,49	4,28	0,71	29,71	11,78
A36	0,83	0,33	40,38	3,76	1,09	22,28	18,10
A37	0,42	0,33	77,80	8,81	2,25	54,65	23,15
A38	0,62	0,49	80,19	8,96	1,60	61,35	18,84

para construção civil, bem como a Sociedade Brasileira de Produtores de Cal, o carbonato usado na produção da cal virgem deve sofrer a decomposição térmica a temperaturas que podem variar entre (900 e 1200) $^{\circ}\text{C}$.

Os resultados foram plotados em gráficos para a melhor visualização das semelhança existente. Como pode ser visto pela Figura 3.1, as curvas obtidas pelos diferentes métodos apresentam um deslocamento quando realizamos a comparação direta, porém os perfis formados apresentam semelhança. Fazendo uma normalização nos dados em relação às suas

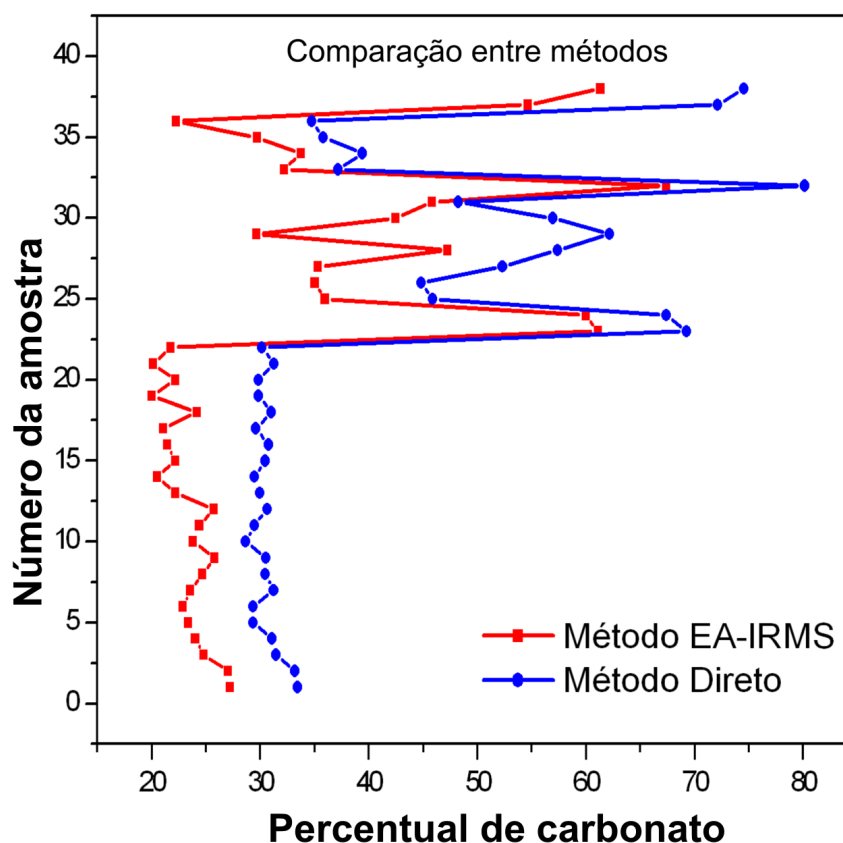


Figura 3.1: Comparação entre os percentuais de carbono obtidos pelos dois métodos

medias obtemos duas curvas em que a correla o entre elas apresenta um erro de 1,0% ao tentar sobrepor as duas, conforme Figura 3.2. O primeiro gráfico mostra uma rela o entre os perfis criados pela compara o direta dos métodos. Este padrão deslocado   característico da adi o de um termo constante em fun oes, neste caso o termo constante seria devido às impurezas insolúveis em água porem solúveis em ácido clorídrico.

Analisando o material sobrenadante ácido retirado no processo de descarbonata o, detectamos a presença de sulfatos numa quantidade de aproximadamente 3% da amostra original e aproximadamente 2% de outros materiais que não foram extraídos por ácido acético, dando um total de aproximadamente 5% de contaminantes detectados nas amostras. Testou-se o ácido acético como alternativa de descarbonata o usando uma quantidade de carbonato de cálcio igual   massa das amostras e a mesma quantidade de ácido com a mesma molaridade. Como resultado todo carbonato reagiu, demonstrando que qualquer resíduo presente na amostra após a rea o não seria carbonato.

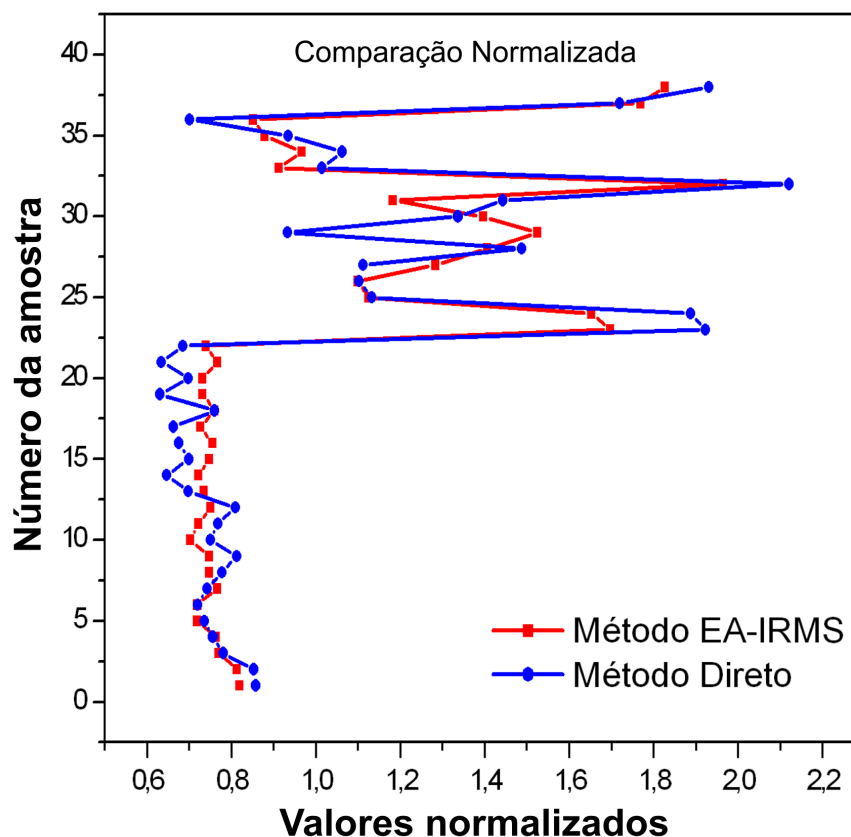


Figura 3.2: Comparação normalizada entre os percentuais de carbono obtidos pelos dois métodos

Relacionando os resultados dos métodos através de gráfico da Figura 3.3 podemos perceber a existência de uma relação de linearidade no dados, mostrando que o crescimento na quantidade de carbonato na amostras é percebida nos dois métodos, porém usando o método da análise elemental não é cometido o erro de considerar outros materiais integrante do sedimento que são extraídos como sendo carbonato.

Na Tabela 3.2 são apresentados os resultados para as amostras A01 a A24, demonstrando a influência nos resultados devido à presença do carbonato.

Os valores apresentados na Tabela 3.2 para o $\delta^{13}C_3$ que dizem respeito ao carbonato presente nas amostras, foram determinados com a aplicado o método da mistura isotópica. Considerando uma mistura com apenas dois elementos, reescrevemos as equações 2.44 e 2.45 na forma

$$(\delta^{13}C)_1 = A \times (\delta^{13}C)_2 + B \times (\delta^{13}C)_3 \quad (3.4)$$

$$A + B = 1 \quad (3.5)$$

reorganizando a equação 3.4 chegamos a

$$(\delta^{13}C)_3 = \frac{(\delta^{13}C)_1 - A \times (\delta^{13}C)_2}{B} \quad (3.6)$$

onde $A = C_{orga}\%$ e $B = C_{total}\% - C_{orga}\%$ O valor médio encontrado na análise isotópica dos carbonatos presentes nas amostras usando este método foi $\delta^{13}C \cong 2,8\%$, sendo na literatura o valor comumente encontrado para carbonato marinho está entre $(-2 \text{ e } 4)\%$.

Tabela 3.2: Resultado obtidos para o $\delta^{13}C_3$ aplicando o método de soma isotópica para o carbonato.

Amostras	Antes do tratamento					Depois do tratamento					$\delta^{13}C_3$ (‰)
	N (%)	$\delta^{15}N$ (‰)	C_{total} (%)	$\delta^{13}C_1$ (‰)	C/N	N (%)	$\delta^{15}N$ (‰)	C_{orga} (%)	$\delta^{13}C_2$ (‰)	C/N	
A01	0,08	-0,06	3,88	-2,72	48,43	0,08	1,13	0,80	-21,10	9,70	2,07
A02	0,08	1,60	4,05	-2,53	51,54	0,08	2,03	0,77	-20,80	9,94	1,79
A03	0,08	1,37	4,02	-2,88	50,42	0,08	1,80	0,77	-21,13	9,39	1,44
A04	0,08	1,27	3,85	-3,28	48,34	0,08	0,02	0,87	-21,66	11,29	2,12
A05	0,08	0,95	3,72	-3,19	49,32	0,08	1,53	0,83	-21,41	10,29	2,05
A06	0,08	0,64	3,65	-2,99	44,09	0,09	1,16	0,84	-20,97	9,81	2,42
A07	0,08	1,52	3,55	-2,86	46,61	0,08	0,75	0,80	-20,90	9,57	2,39
A08	0,09	1,62	3,64	-3,31	42,09	0,08	1,95	0,81	-20,88	9,64	1,69
A09	0,09	2,30	3,58	-2,96	41,63	0,07	1,37	0,62	-20,69	8,67	0,74
A10	0,08	1,60	3,72	-2,55	45,72	0,07	0,71	0,62	-21,01	8,67	1,13
A11	0,09	1,91	3,57	-2,84	41,88	0,08	1,03	0,71	-19,88	8,34	1,38
A12	0,09	2,36	3,54	-2,81	40,20	0,07	-0,37	0,61	-20,24	8,18	0,81
A13	0,09	1,89	3,75	-2,40	43,87	0,07	-0,40	0,66	-18,71	9,70	1,09
A14	0,08	1,84	3,60	-2,48	43,33	0,12	0,18	0,93	-19,99	8,10	3,65
A15	0,09	2,41	3,58	-2,71	41,51	0,12	0,89	1,11	-20,31	9,21	5,23
A16	0,09	0,96	3,78	-2,47	44,36	0,12	0,91	1,11	-20,28	9,12	4,95
A17	0,08	1,98	3,64	-2,40	43,29	0,12	0,87	1,07	-20,57	8,71	5,13
A18	0,09	0,85	3,53	-2,64	40,81	0,11	0,18	1,00	-20,14	9,01	4,26
A19	0,08	0,91	3,63	-2,42	44,60	0,08	-0,11	0,73	-20,30	8,98	2,08
A20	0,09	1,53	3,60	-2,65	41,19	0,13	1,73	1,19	-20,68	9,25	6,28
A21	0,08	3,00	3,52	-2,76	44,37	0,09	-0,30	0,86	-20,47	9,86	2,95
A22	0,08	1,33	3,49	-2,75	42,67	0,12	1,48	1,07	-20,58	9,05	5,15
A23	0,08	1,43	3,50	-2,71	43,17	0,08	-0,34	0,75	-20,51	9,05	2,18
A24	0,08	2,05	3,56	-2,55	45,56	0,10	-0,04	0,95	-21,22	9,39	4,23

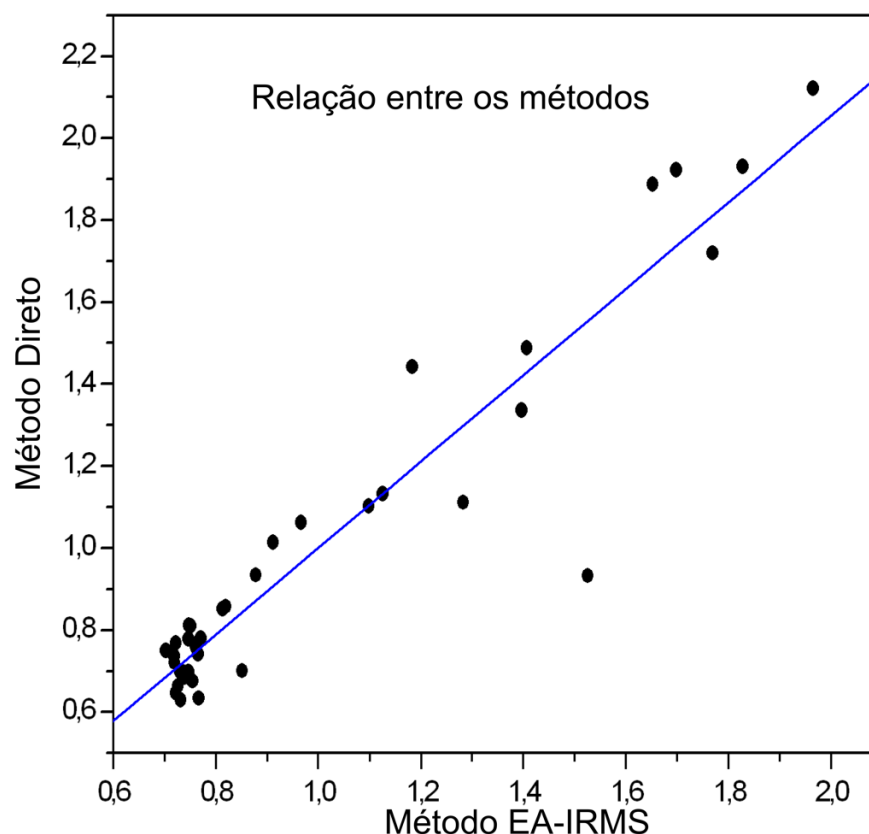


Figura 3.3: Comparação direta entre os percentuais de carbono obtidos pelos dois métodos

3.2 Análise Elementar de Razão Isotópica (AE-EMRI)

Foi analisado a matéria orgânica presente nas amostras retiradas dos testemunhos, os resultados para essas análises estão expostas no Anexo A. A Tabela 3.3, a seguir, sumariza os resultados encontrados, onde estão os valores mínimos, médios, máximos e seus respectivos desvios padrão (DP) para COT, N, $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$ e C/N encontrados nos testemunhos retirados do manguezal (M01, M02 e M03), do canal (CS1 e CS2) e dos recifes (R04, R06, R07 e R08).

3.2.1 Análise do carbono orgânico total (COT)

Os valores de COT encontrados para a maioria dos testemunhos foi bastante homogênea não apresentando grandes variações com o aumento da profundidade, indicando que não houve variação significativa nos processos envolvidos na deposição da matéria orgânica ao longo do tempo, os perfis podem ser vistos na Figura 3.4.

A principal variação está ligada ao testemunho M02 que apresentou uma diminuição na quantidade de matéria orgânica nos 10 cm mais antigos (fundo do testemunho), indicando que ocorreu alguma variação na deposição da matéria orgânica. As médias apresentadas pelos testemunhos retirados do manguezal que estão expostas na Tabela 3.3 são bem próximas e apresentam uma variação máxima em relação à média entre elas 4,9%, mostrando que, do ponto de vista da deposição da matéria orgânica, os três pontos amostrados apresentam a

Tabela 3.3: Valores mínimos, médios, máximos e desvios padrões dos resultados de EA-IRMS para os testemunhos de manguezal (M01, M02 e M03), do canal (CS1 e CS2) e de recife (R04, R06, R07 e R08).

Dado	Ref	M01	M02	M03	CS1	CS2	R04	R06	R07	R08
COT (%)	média	4,48	4,72	4,3	0,85	1,06	1,78	1,06	1,13	0,5
	min	3,72	0,83	2,75	0,61	0,71	1,58	0,91	0,82	0,37
	max	5,96	6,1	5,3	1,19	1,68	2,16	1,33	1,55	0,62
	DP	0,56	1,32	0,63	0,17	0,27	0,16	0,12	0,22	0,08
N (%)	média	0,28	0,23	0,24	0,09	0,11	0,23	0,13	0,13	0,07
	min	0,24	0,04	0,17	0,07	0,07	0,20	0,11	0,10	0,05
	max	0,33	0,31	0,28	0,13	0,18	0,30	0,15	0,17	0,09
	DP	0,02	0,07	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01
$\delta^{13}C(\text{‰})$	média	-26,7	-27,1	-26,9	-20,6	-20,9	-19,4	-19,5	-18,9	-15,5
	min	-27,2	-27,4	-27,2	-21,7	-21,8	-20,7	-20,5	-20,3	-16,6
	max	-26,2	-25,9	-26,7	-18,7	-19,9	-18,6	-16,8	-17,8	-14,4
	DP	0,2	0,3	0,2	0,6	0,6	0,5	0,8	0,6	0,6
$\delta^{15}N(\text{‰})$	média	0,9	1,3	0,8	0,9	0,5	3,9	3,9	1,8	2,8
	min	0	-0,8	-0,9	-0,4	-0,7	3	3,4	0,3	2,3
	max	2,4	2,2	1,4	2,3	2	4,7	4,7	3	3,3
	DP	0,6	0,6	0,5	0,9	0,8	0,5	0,4	0,6	0,3
C/N	média	16	21	18	9	10	8	8	9	7
	min	14	19	16	8	8	7	8	7	7
	max	19	24	19	11	12	10	10	10	9
	DP	1	1	1	1	1	1	1	1	1

mesma característica.

Os testemunhos do canal não apresentaram grandes variações nos perfis, demonstrando regularidade na deposição, mostrando apenas uma pequena variação no testemunho CS2. A variação máxima da em relação à média entre elas de 17,8%, o valor alto se deve à baixa concentração de matéria orgânica neste testemunhos.

Os quatro testemunhos retirados próximos aos recifes apresentaram valores encontrados são bastante homogêneos. O testemunho R04 apresentou uma maior quantidade de COT, essa maior concentração provavelmente está relacionado à local de retirada, que entre todos os pontos amostrados foi o mais próximo do recife, ambiente rico em biodiversidade marinha. No testemunho R08, a variação do COT ao longo a amostra apresenta maior dispersão dos valores quando comparadas com as demais estações estudadas. Isso pode estar relacionado com o soterramento natural de sedimentos contendo mais ou menos fragmentos de algas marinhas durante o processo de deposição sedimentar.

3.2.2 Análise do nitrogênio total (N)

O nitrogênio total analisado deve ser unicamente de origem orgânica, portanto o comportamento apresentado pela COT deve se observado também no nitrogênio. Como pode ser visto na Figura 3.5, o padrão exibido nos perfis, em sua maioria, têm as mesmas características dos anteriormente analisados. Essa semelhança entre os perfis das Figuras (3.5 e 3.4) mostra que o nitrogênio e carbono analisado tem a mesma origem.

O testemunho M02 ilustra a mesma mudança de comportamento analisada no caso do

COT, essa alteração pode indicar alteração na origem do sedimento, onde sua característica terrestre parece aumentar a partir de 40 cm de profundidade até o topo (0 cm). Considerando a taxa de sedimentação para a região de 6,68 mm/ano (Minervino Netto (2008)), a mudança teria ocorrido nos últimos 60 anos, o que pode estar relacionado com os processos de ocupação urbana na região da cidade de Caravelas.

Os valores encontrados para o COT e N total ao longo dos testemunhos do canal foram mais homogêneos para o CS1 do que para o CS2, sendo os valores globalmente bem menores do que os encontrados nos testemunhos provenientes do manguezal.

Os valores do nitrogênio total no testemunho R04 mostram-se ligeiramente maiores no topo da amostra, diminuindo a valores aproximadamente constantes a partir de 12 cm do topo do testemunho. Estes valores são em média duas vezes maiores daqueles encontrados nos outros testemunhos retirados dos recifes. As diferenças observadas em R04, com relação às demais áreas recifais, podem estar relacionadas com as características do local amostrado, onde a profundidade de 12 metros somada à proximidade da estrutura recifal, possibilita a deposição de sedimento rico em matéria proveniente de organismos e plantas marinhas. O valor encontrado para o testemunho R07 é bastante inferior aos demais e pode estar relacionado com o seu posicionamento mais distante do recife e mais próximo do canal. No testemunho R08, a variação de N ao longo a amostra apresenta maior dispersão dos valores quando comparadas com as demais estações estudadas, característica observada também nos valores de COT, possivelmente explicável pelo embate das ondas que desprendem fragmentos de macro algas e outros organismos marinhos.

3.2.3 Análise da razão C/N (massa)

Os testemunhos do manguezal apresentam valores que caracterizam plantas superiores, ou do tipo C3. valores comumente observados para ambientes de deste tipo (Sampaio et al. (2010)). Os valores encontrados nos testemunhos recifais são característicos de ambientes marinhos (Deines (1980)). Os valores médios de C/N encontrados para a região do canal caracterizam um ambiente transicional, com valores intermediários entre o encontrado no manguezal e os do ambiente recifal, indicando uma mistura de matéria orgânica das duas regiões, os perfis estão expostos na Figura 3.6.

3.2.4 Análise do $\delta^{13}C$

Os valores de $\delta^{13}C$ encontrados para o manguezal são bastante próximos e homogêneos para todo o testemunho, no entanto para o testemunho M02 acontece um enriquecimento que acompanha a variação apresentada nos valores do COT e N, como pode ser visto na Figura 3.7.

Os valores encontrados para o canal (CS1 e CS2) são intermediários àqueles verificados para os ambientes de manguezal e de recife, conferindo ao ambiente uma contribuição de fontes de matéria orgânica terrestre e marinha.

Destaca-se o resultado diferenciado, com um valor mais enriquecido para o $\delta^{13}C$ no testemunho R08, que pode ser explicado devido à grande presença de macro algas existentes no local contínuo ao ponto de amostragem do testemunho R08, causando o enriquecimento

dos valores isotópicos do carbono em relação aos demais testemunhos recifais.

3.2.5 Análise do $\delta^{15}N$

Figura 3.8.

Os valores para o $\delta^{15}N$ encontrados nos testemunhos do manguezal são próximos e apresentam uma certa homogeneidade, no entanto, ocorreu um empobrecimento para o testemunho M02, ao contrario do ocorrido com $\delta^{13}C$.

Os valores de $\delta^{15}N$ encontrados para o canal apresentam uma dispersão entorno do valor médio ao longo do testemunho. Tanto o testemunho CS1, quando o testemunho CS2, apresentaram variações nos valores medidos.

Entre os resultados isotópicos do nitrogênio, a variação de $\delta^{15}N$ ao longo da amostra no testemunho R08 apresenta maior dispersão dos valores, quando comparada com as demais estações, além de apresentar um valor mais empobrecido. Esta variação, acompanhada do enriquecimento do $\delta^{13}C$ obtido nas análises, é explicada pela grande presença de macro algas existentes nas proximidades deste testemunho, novamente diferenciando-se dos demais.

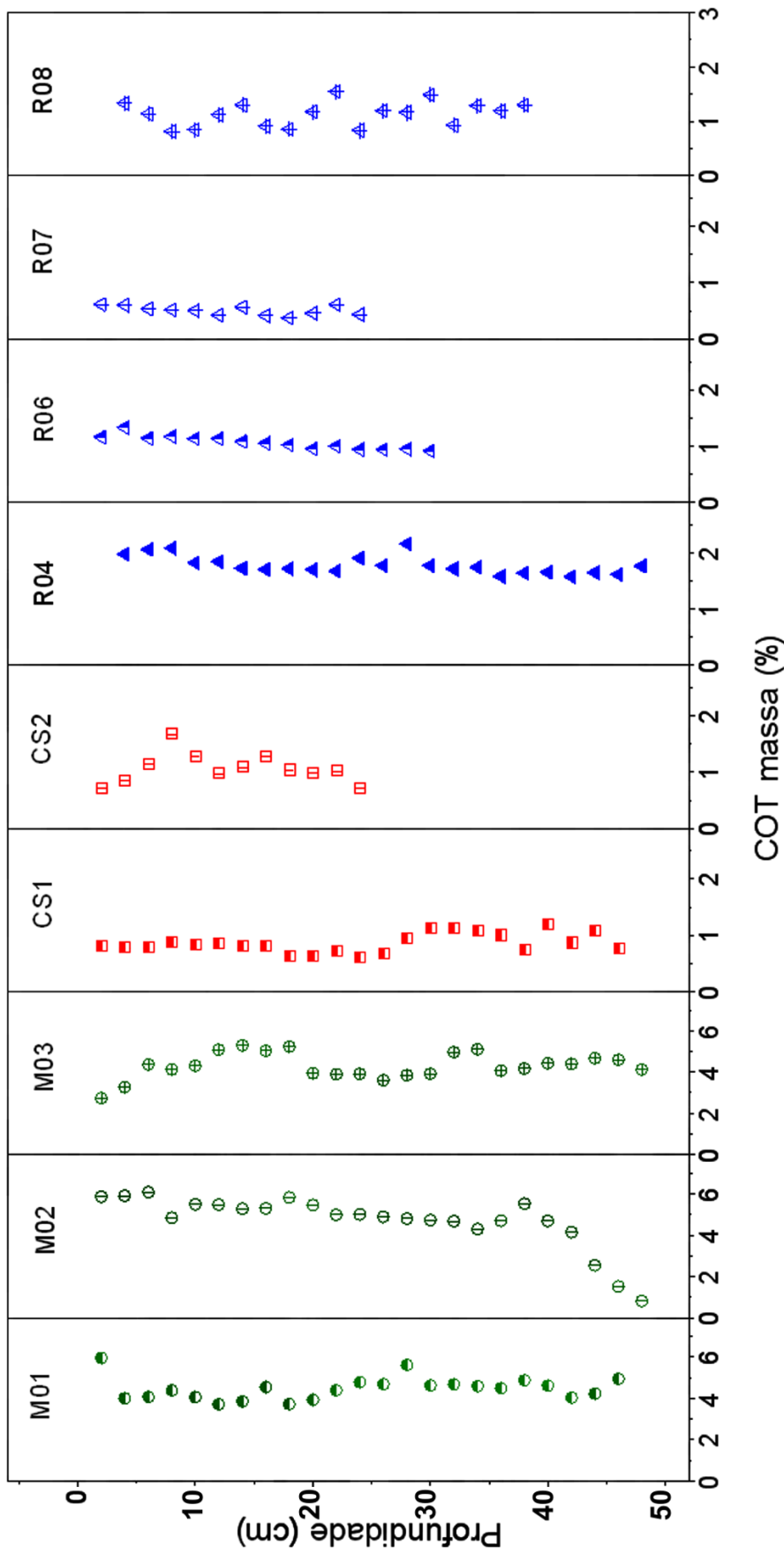


Figura 3.4: Profundidade x COT para os testemunhos do manguezal M01, M02, M03, do canal CS1, CS2 e do recife R04, R06, R07 e R08.

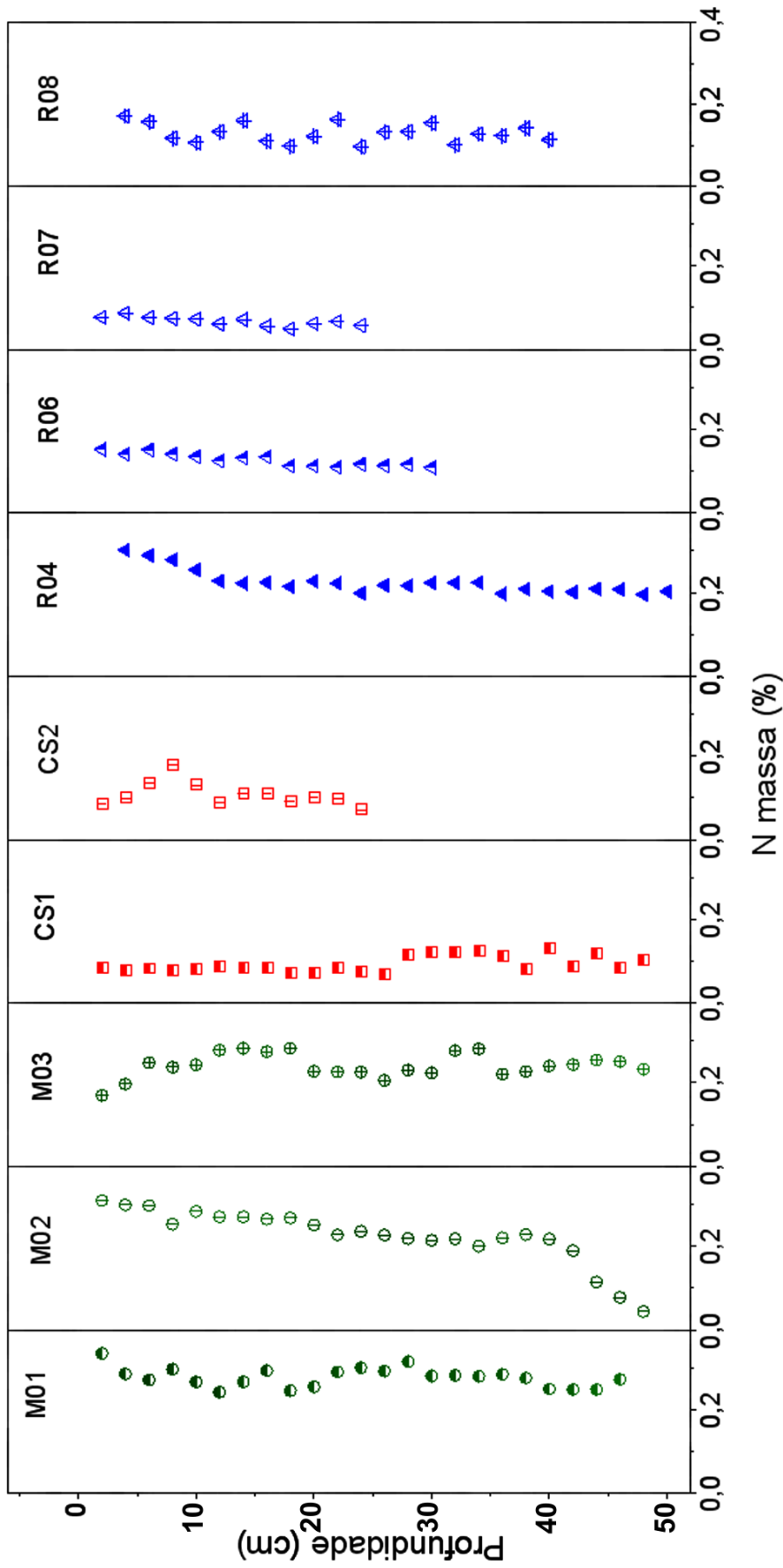


Figura 3.5: Profundidade x N para os testemunhos do manguezal M01, M02, M03, do canal CS1, CS2 e do recife R04, R06, R07 e R08.

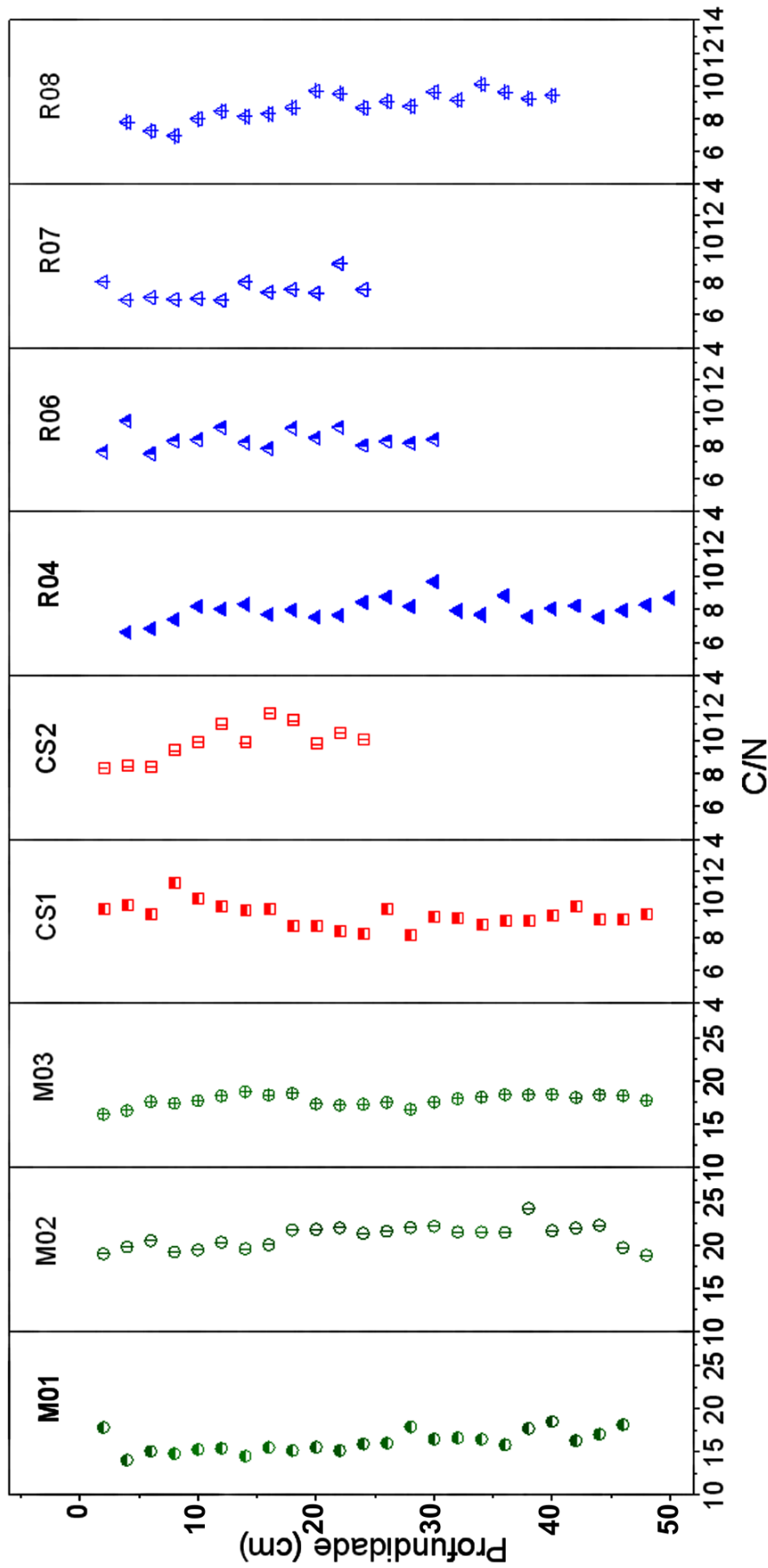


Figura 3.6: Profundidade×C/N para os testemunhos do manguezal M01, M02, M03, do canal CS1, CS2 e do recife R04, R06, R07 e R08.

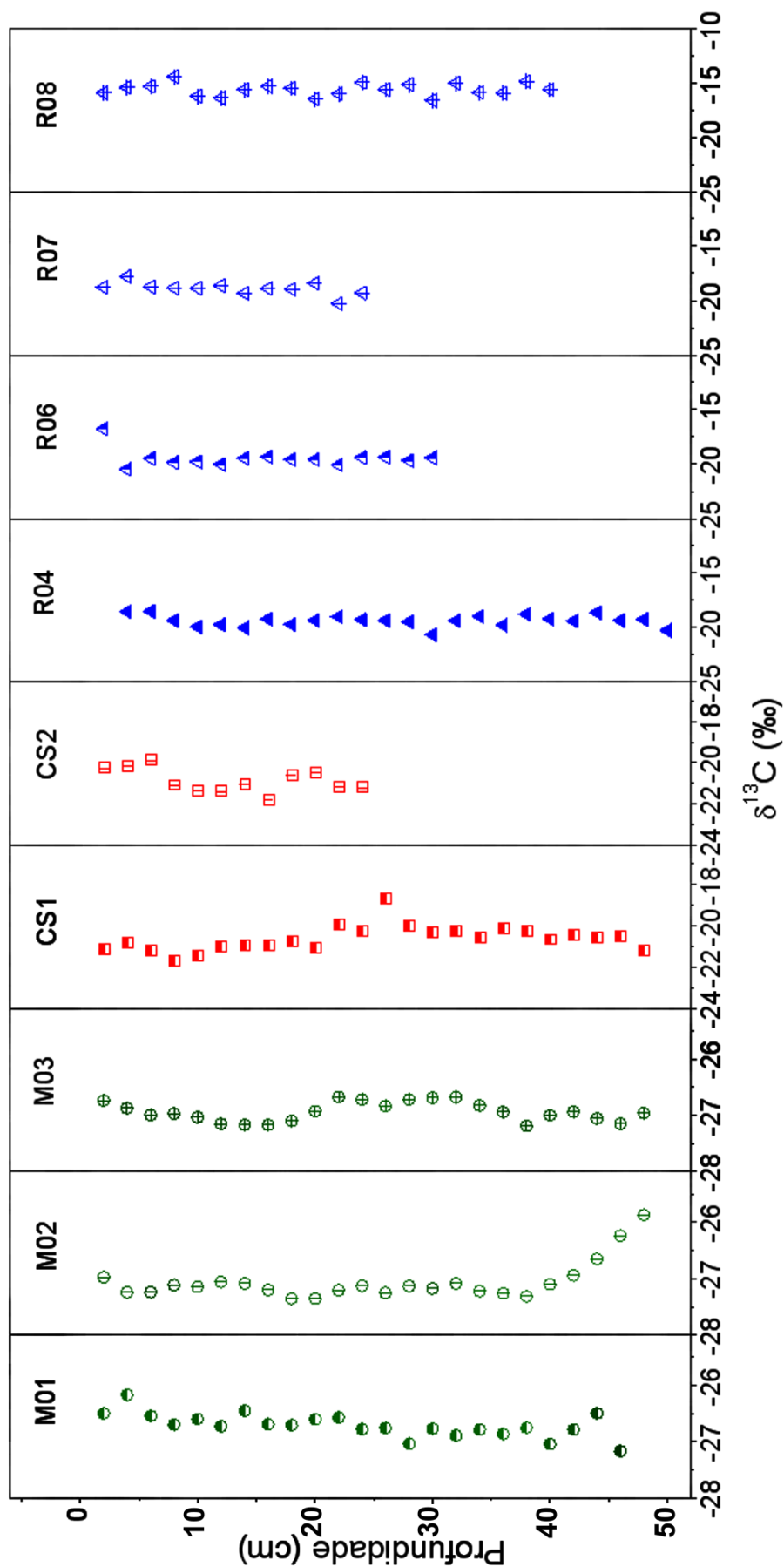


Figura 3.7: Profundidade (cm) \times $\delta^{13}C$ para os testemunhos do manguezal M01, M02, M03, do canal CS1, CS2 e do recife R04, R06, R07 e R08.

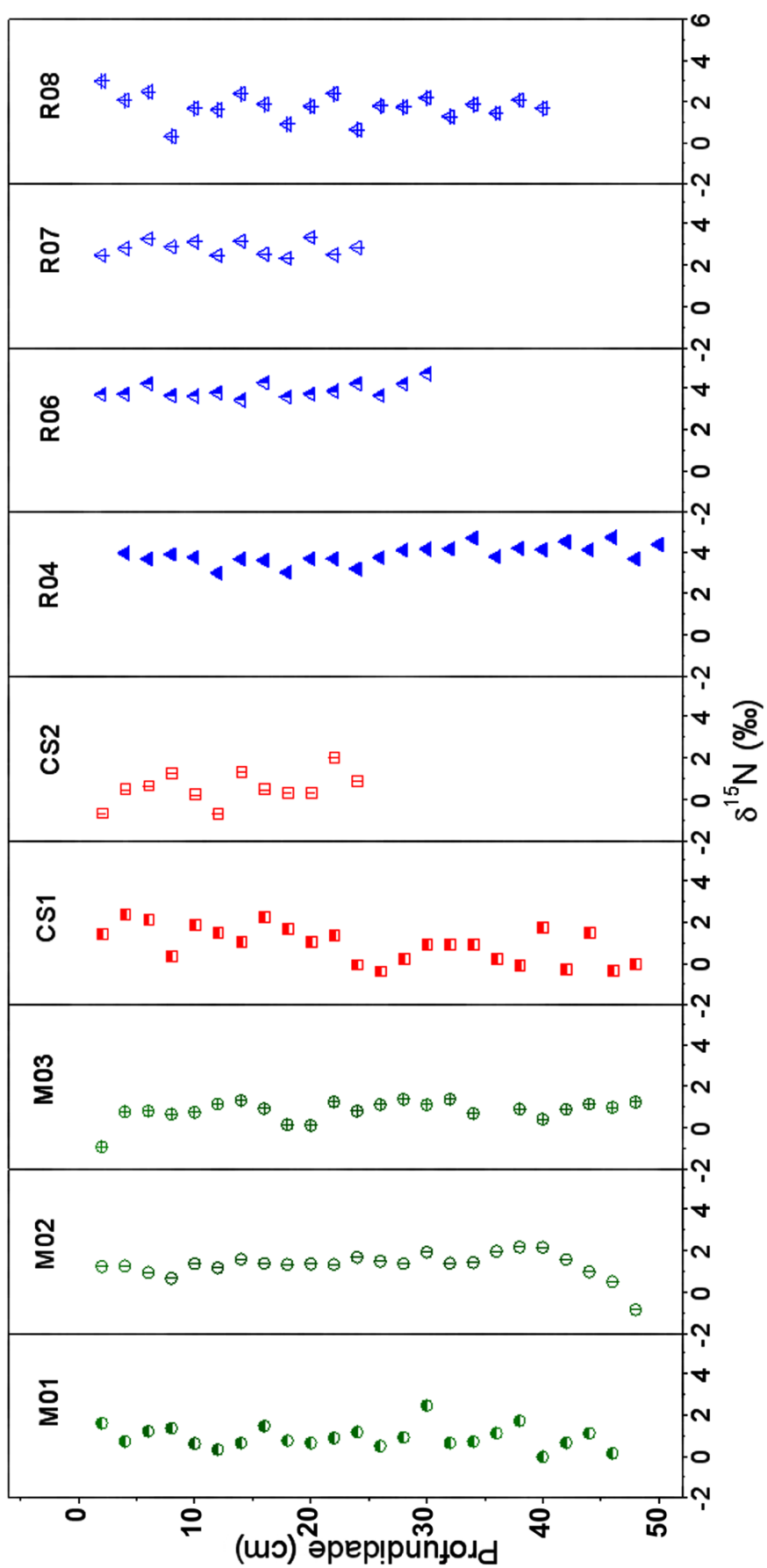


Figura 3.8: Profundidade (cm) \times $\delta^{15}N$ para os testemunhos do manguezal M01, M02, M03, do canal CS1, CS2 e do recife R04, R06, R07 e R08.

Os valores médios e desvios padrões (DP) para todos os resultados de COT, N, C/N, $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ encontrado para os testemunhos de manguezal, do canal e de recife estão ilustrados na Tabela 3.5.

Tabela 3.4: Média dos resultados de AE-EMRI para os ambientes de manguezal (M01, M02 e M03), do canal (CS1 e CS2) e de recife (R04, R06, R07 e R08) da região de Abrolhos.

	Manguezal		Canal		Recife	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP
COT	4,5	0,9	0,9	0,2	1,2	0,4
N	0,25	0,05	0,10	0,02	0,15	0,06
C/N	18,3	2,3	9,5	0,9	8,2	0,8
$\delta^{13}C(\text{‰})$	-26,9	0,3	-20,7	0,6	-18,2	1,8
$\delta^{15}N(\text{‰})$	1,0	0,6	0,8	0,8	3,1	1,0

Os resultados de $N \times COT$, $\delta^{15}N \times \delta^{13}C$, $C/N \times \delta^{13}C$ e $C/N \times \delta^{15}N$, são apresentados em figuras na forma de diagrama (gráfico bidimensional) e representam os valores usados para a elaboração da Tabela 3.3. Observa-se que a distinção em grupos representada nos diagramas coincide com a diferenciação das áreas amostradas. Em relação à quantidade de matéria orgânica e à variação dos valores isotópicos encontrados, pode-se inferir que os resultados obtidos são representações características dos ambientes de manguezal, ambiente costeiro (aqui representado pelo canal Sueste que separa o recife do continente) e ambiente recifal. O gráfico $N \times COT$ apresentado na Figura 3.9 ilustra dois grupos principais: um de matéria

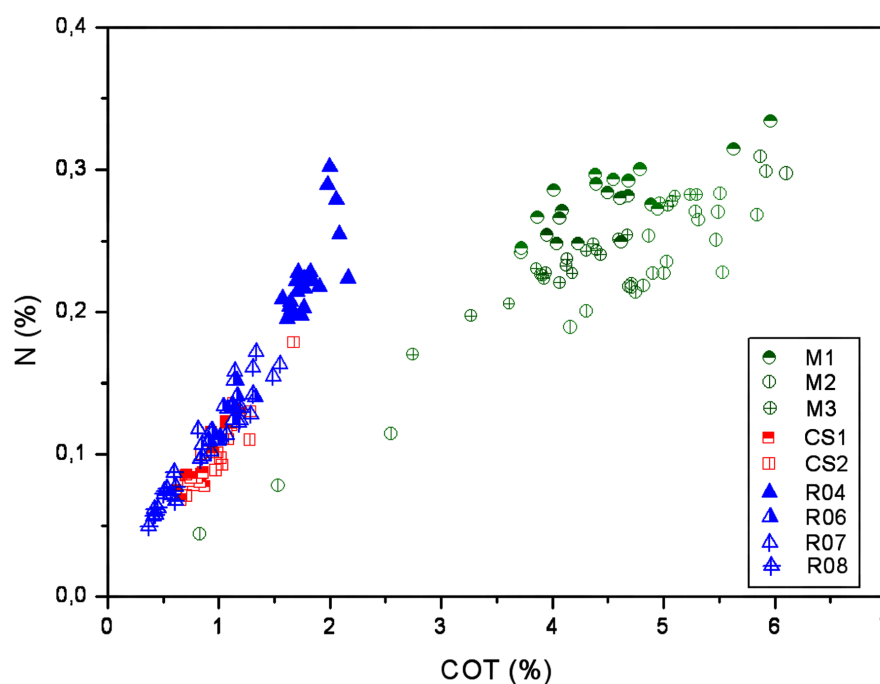


Figura 3.9: $N(\%) \times COT(\%)$ para os testemunhos de manguezal M1, M2 e M3, de costa CS1 e CS2 e de recife R01, R02, R03 e R04.

orgânica marinha dominante (pontos azuis e vermelhos) e outro com matéria orgânica mais terrestre (pontos verdes). No gráfico $\delta^{15}N \times \delta^{13}C$ da Figura 3.10, é possível diferenciar grupos devido ao comportamento isotópico do carbono e do nitrogênio. O gráfico $C/N \times \delta^{13}C$

ilustra que valores altos de C/N e mais negativos de $\delta^{13}C$ denotam presença de matéria orgânica terrestre, e valores baixos de C/N e menos negativos de $\delta^{13}C$ denotam presença de matéria orgânica de origem marinha conforme Figura 3.11. O gráfico $C/N \times \delta^{15}N$ ilustra novamente grupos diferenciados, sendo que os valores altos de C/N de $\delta^{15}N$ diferenciam a matéria orgânica dos recifes do manguezal conforme Figura 3.12. O valor encontrado para o testemunho R04 situa-se em posição intermediária, devendo ser investigado mais a fundo.

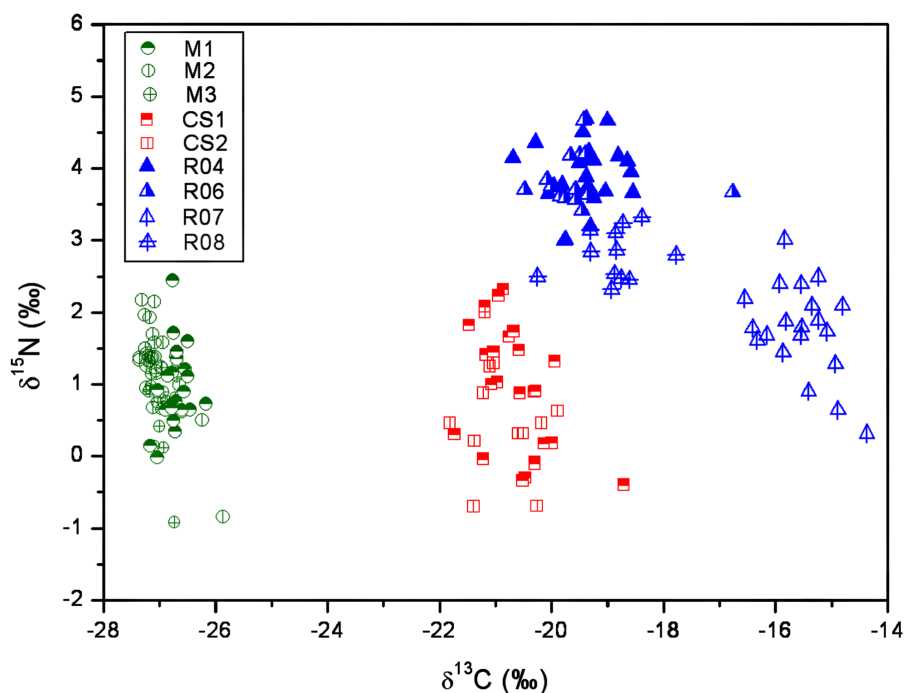


Figura 3.10: $\delta^{15}N \times \delta^{13}C$ para os testemunhos de manguezal M1, M2 e M3, de costa CS1 e CS2 e de recife R01, R02, R03 e R04.

O valor médio de COT encontrado para os testemunhos de manguezal foi 4,5% com desvio padrão 0,9%. O valor médio de COT encontrado para o testemunho do canal foi 0,9% com desvio padrão 0,2%. O valor médio de COT encontrado para os testemunhos de recife foi 1,2% com desvio padrão 0,4%.

O valor médio de N encontrado para os testemunhos do manguezal foi 0,25% com desvio padrão 0,05%. O valor médio de N encontrado para os testemunhos do canal foi 0,1% com desvio padrão 0,02%. O valor médio de N encontrado para os testemunhos de recife foi 0,15% com desvio padrão 0,06%.

O valor médio de C/N encontrado para os testemunhos de mangue foi 18,3 com desvio padrão 2,3. O valor médio de C/N encontrado para os testemunhos de canal foi 9,5 com desvio padrão 0,9. O valor médio de C/N encontrado para os testemunhos de recife foi 8,2 com desvio padrão 0,8.

O valor médio de $\delta^{13}C$ encontrado para os testemunhos de mangue foi $-26,9\%$ com desvio padrão $0,3\%$. O valor médio de $\delta^{13}C$ encontrado para os testemunhos de canal foi $-20,7\%$ com desvio padrão $0,6\%$. O valor médio de $\delta^{13}C$ encontrado para os testemunhos de recife foi $-18,2\%$ com desvio padrão $1,8\%$.

O valor médio de $\delta^{15}N$ encontrado para os testemunhos de manguezal foi $1,0\%$ com

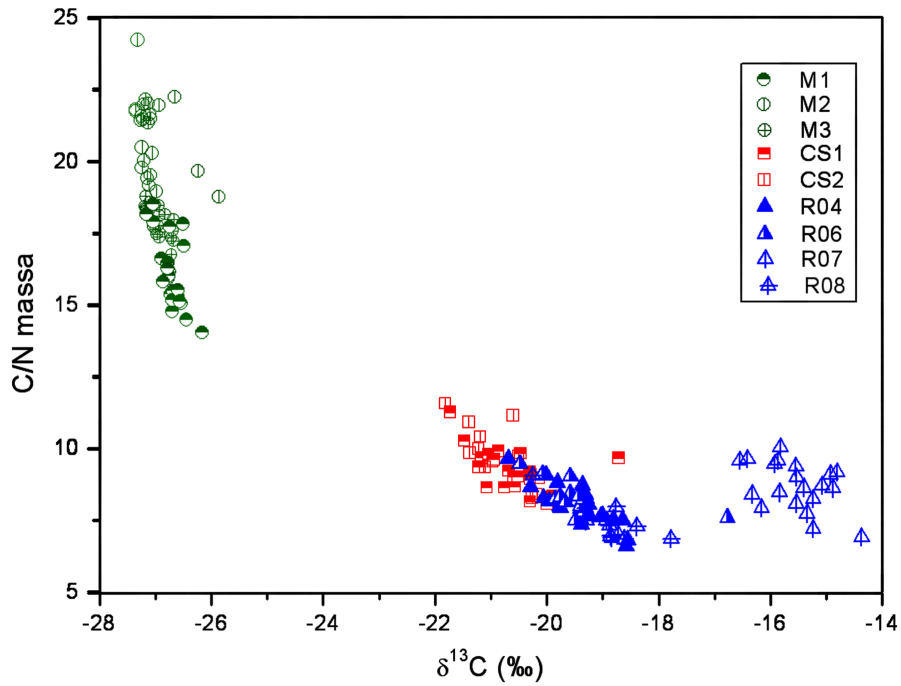


Figura 3.11: $C/N \times \delta^{13}C$ para os testemunhos de manguezal M1, M2 e M3, de costa CS1 e CS2 e de recife R01, R02, R03 e R04.

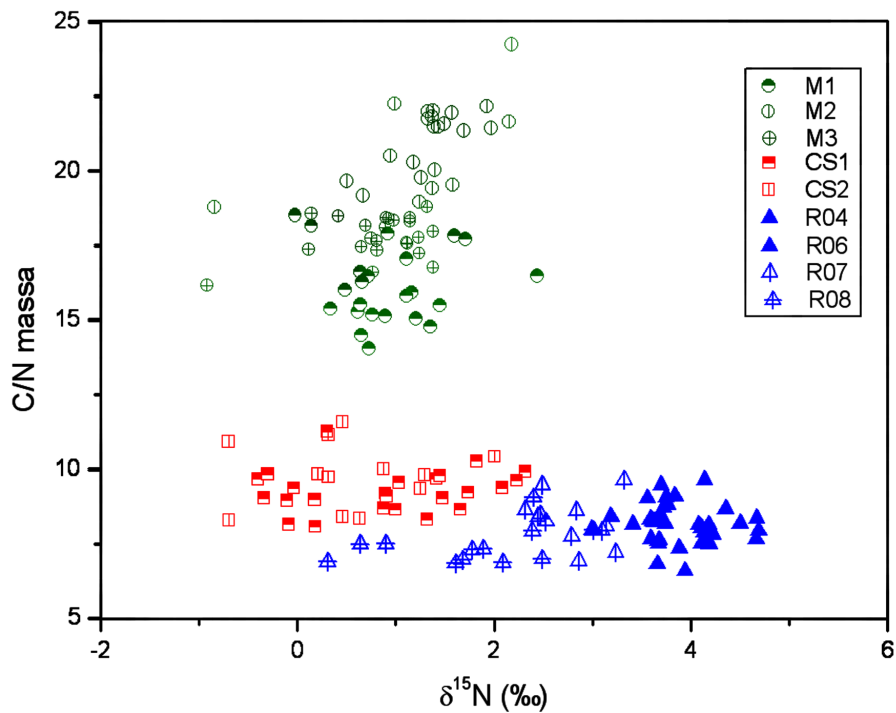


Figura 3.12: $C/N \times \delta^{15}N$ para os testemunhos de manguezal M1, M2 e M3, de costa CS1 e CS2 e de recife R01, R02, R03 e R04.

desvio padrão 0,6‰. O valor médio de $\delta^{15}N$ encontrado para os testemunhos de canal foi 0,8‰ com desvio padrão 0,8‰. O valor médio de $\delta^{15}N$ encontrado para os testemunhos de recife foi 3,1‰ com desvio padrão 1,0‰.

3.3 Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido (RMN ^{13}C)

Os espectros obtidos na ressonância magnética nuclear para os topos dos testemunhos estão expostos na Figura 3.13. A análise dos espectros, foi feita integrando os intervalos referentes a cada grupo orgânico e dividido pelo valor total para realizar o estudo percentual. Os resultados obtidos nos espectro estão sintetizados na Tabela 3.5

Tabela 3.5: Resultados Obtidos para os grupos orgânicos e razão aromático/alifático.

Amostras do topo	Alifáticos (%)	Metoxil (%)	Carboidrato (%)	Aromático (%)	Carboxil (%)	Carbonil (%)	Aro/Ali (%)
	(0-50ppm)	(50-60ppm)	(60-112ppm)	(112-160ppm)	(160-190ppm)	(190-220ppm)	
M02	28.4	8.9	25.0	17.4	13.6	7.3	0.6
M03	24.3	7.4	24.1	24.5	13.9	6.6	1.0
CS1	27.5	6.8	18.7	23.4	16.3	8.0	0.9
R04	33.6	6.4	18.8	18.8	17.1	6.0	0.6
R07	28.5	6.7	17.9	18.8	20.9	7.8	0.7
R08	31.7	10.6	22.1	13.3	16.4	6.2	0.4

O pico indicado em 56ppm nos testemunhos (M02, M03, R07 e R08) em conjunto com o pico na região entre (110 – 116)ppm são indicativos de lignina, caracterizando influência de materia orgânica de origem terrestre (Simpson et al. (2005)). Em conjunto com a presença da lignina, a quantidade de carbono alifáticos na faixa de (0 – 50)ppm apresentado pelas amostras são indicativos de materia orgânica encontrada em zonas costeira, devido à influência de deposições terrígenas (Hedges and Oades (1997); Hatcher and Mattingly (1980)). Além disso a matéria orgânica marinha é rica em alifáticos, e os espectros de sedimentos marinhos tem predominância na região dos alifáticos, apresentando aproximadamente 50% do carbono nesta região (Hedges and Oades (1997)).

A razão aromático/alifático apresentada na Tabela 3.5 é um indicativo da principal origem da matéria orgânica encontrada na amostra seja ela marinha, maior quantidade de carbono alifáticos ou terrestre, maior quantidade de carbono aromáticos. Analisando os resultados encontrados nas amostras percebeu-se a existência de matéria orgânica tanto de origem marinha quanto terrestre.

3.4 Datação por ^{210}Pb

A datação por ^{210}Pb de perfis sedimentares está fundamentada na geocronologia deste radioisótopo não produzido pela matriz do sedimento. O modelo pressupõe que a taxa de acumulação do ^{210}Pb ocorre de forma constante ao longo do tempo e sua atividade obedece a lei de decaimento Robbins (1978)

$$A = A_0 e^{-(\lambda_{210}m/v)}, \quad (3.7)$$

na equação 3.7 m é a massa seca acumulada por unidade de área, sendo sua unidade (g/cm^2), v é a velocidade de sedimentação com unidade ($g/(cm^2ano)$).

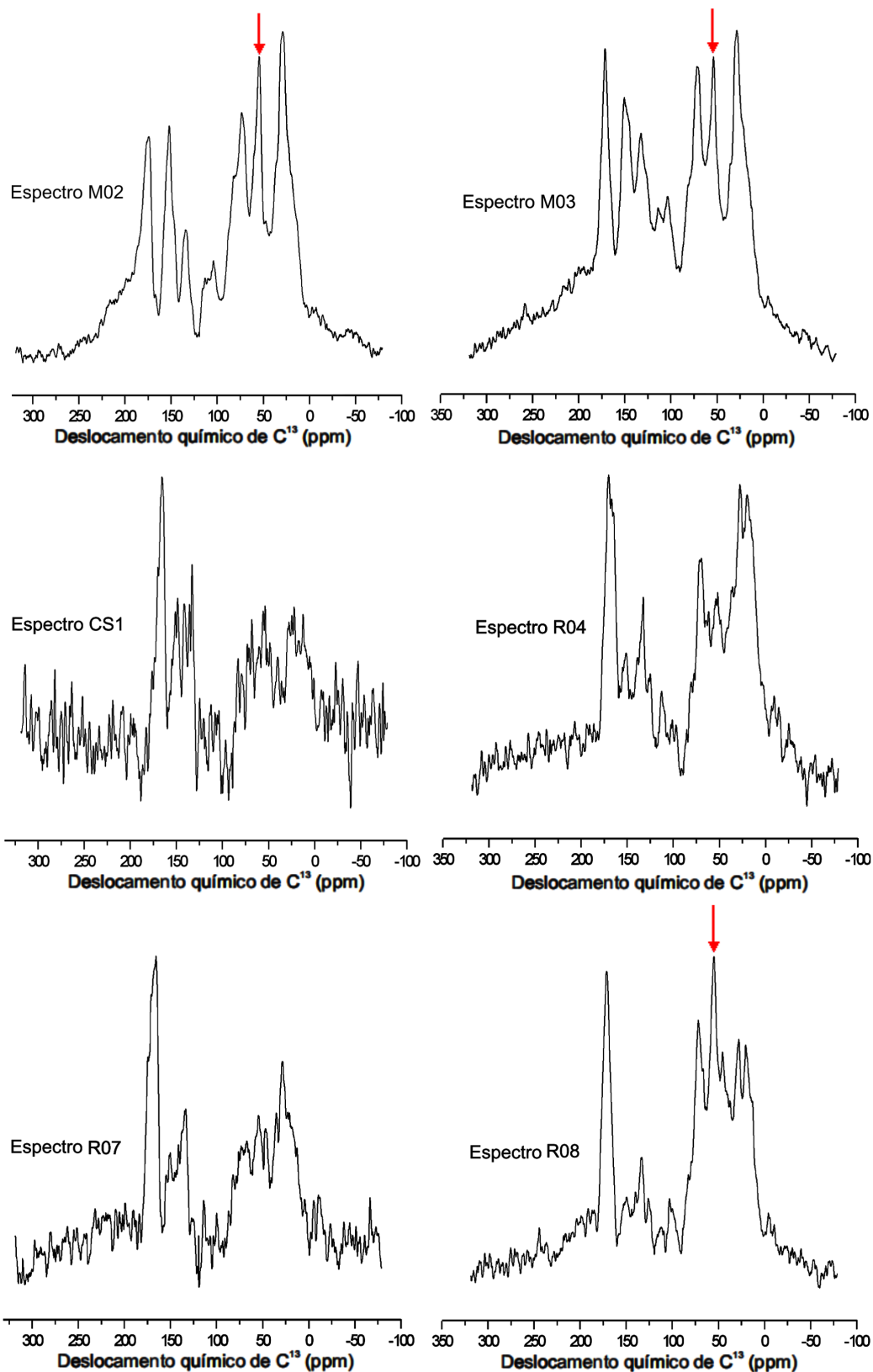


Figura 3.13: Espectros de RMN com a indicação do pico da lignina em 56 ppm.

Foram analisados os testemunhos R04 e R07 com o objetivo de obter suas taxas de sedimentação. O testemunho R04 teve um valor de taxa de sedimentação igual a 5,80 mm/a, com uma ótima correlação ($r=0,96$) Figura 3.14. Esse valor encontrado é menor que a taxa de 6,68 mm/a encontrada para o Rio Caravelas por Netto (Minervino Netto (2008)), o que é condizente, pois ao compararmos os dois ambientes envolvidos, marinho e de manguezal, observa-se que as condições para deposição de sedimento são mais favoráveis no manguezal do que nas áreas de recife. Os resultados obtidos para o testemunho R07 demonstram uma não uniformidade na taxa de sedimentação. Resultados deste tipo podem ser consequência da migração de sedimentos que afeta a distribuição do radioisótopo ou ainda devido à ressuspensão do sedimento decorrente da ação de ondas, deixando os sedimentos bastante misturados, fenômenos que são decorrentes da hidrodinâmica local.

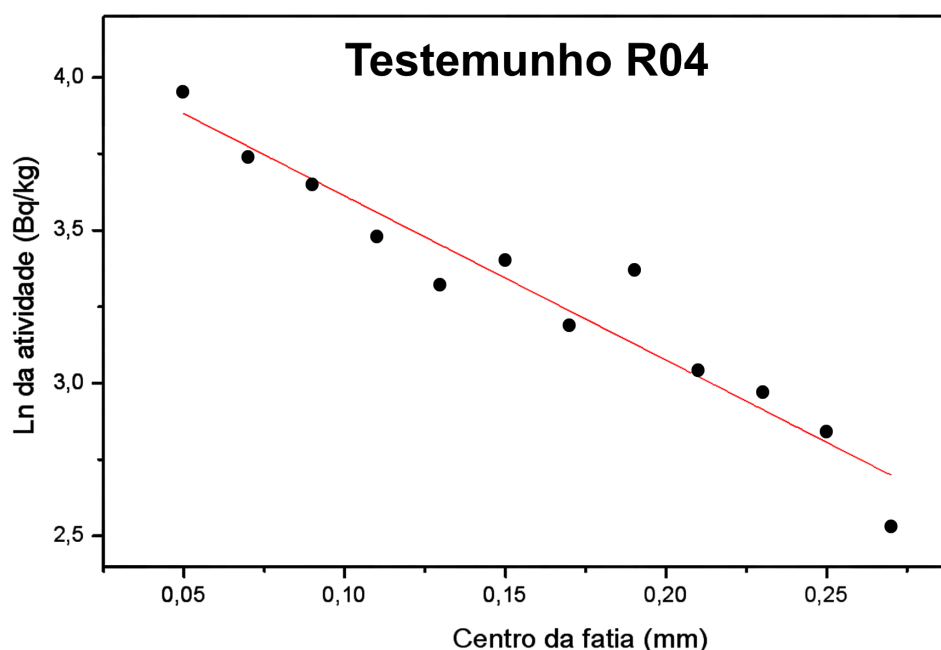


Figura 3.14: Ln da atividade (Bq/kg) \times Centro da fatia (mm); velocidade de sedimentação $v = 5,8mm/ano$.

4

Conclusões

Os resultados mostram que a presença de sais insolúveis na matriz do sedimento conduz a resultados errados para as quantidades de carbonatos nas amostras quando é aplicado unicamente o método de comparação das massas antes e depois do tratamento ácido. O erro inicial deste método pode ser reduzido com a determinação dos sais insolúveis e suas quantidades através de titulação ou pesagem.

O uso da análise elementar para quantificar o carbonato traz resultados mais precisos por quantificar de modo direto o carbono total da amostra, não ficando restrito à comparação feita pelo método da diferença de massa.

Os resultados obtidos no trabalho de análise elementar e isotópica para os ambientes de manguezal, ambiente costeiro e ambiente recifal da região de Abrolhos são similares aos resultados encontrados para a costa brasileira (Barros et al. (2010)). Os valores obtidos para a razão C/N na região de manguezal apresentaram um valor médio igual a 18, que é característico de áreas puramente terrígenas. No ambiente recifal, a média apresentou um valor da razão C/N igual a 8, típico de zonas marinhas e de região costeira. O resultado das análises dos testemunhos do canal teve valor médio igual 9. Este resultado intermediário da razão C/N no canal reflete a característica de áreas marinhas que sofrem influência continental (i.e. manguezais).

Os resultados para $\delta^{13}C$ também apresentaram comportamento semelhante, onde o valor médio para o manguezal foi igual a $-26,9\text{‰}$, na região costeira igual a $-20,7\text{‰}$ e nos recifes igual a $-18,2\text{‰}$. Esta variação se deve principalmente à origem da matéria orgânica, que no manguezal tem como maior contribuição as plantas superiores do ciclo C3, e no ambiente marinho tem como principal fonte o fitoplâncton. Os valores médios de $\delta^{15}N$ para o manguezal e para o canal foram iguais a $1,0\text{‰}$, enquanto que para os recifes o valor médio foi igual a $3,1\text{‰}$. Os valores mais positivos para o $\delta^{15}N$ encontrados para os recifes ocorrem devido à contribuição do fitoplâncton e composição da matéria orgânica de origem marinha, corroborando com os valores encontrados para a região costeira no Brasil (Barros et al. (2010) e Sampaio et al. (2010)).

Um importante resultado deste trabalho é que não houve registros de variações nos

parâmetros estudados ao longo do perfil dos testemunhos, indicando que as mudanças antrópicas na costa não alteraram significativamente a composição do material que foi depositado nos últimos 60 anos na região do banco dos Abrolhos e estuário do rio Caravelas. Este resultado confirma o encontrado por Netto (2008), que a partir de estudos de deposição sedimentar através de técnicas de datação sugere que não houve alterações significativas nos processos sedimentares da região estudada devido às interferências antrópicas ocorridas na região costeira adjacente ao banco dos Abrolhos. Por fim, considerando a taxa de sedimentação encontrada neste estudo de 5,80 mm/ano, e na literatura, de 6,68 mm/ano (Netto, 2008), estima-se que os testemunhos analisados correspondem em torno de 40 a 70 anos de sedimentação.

Agradecimentos

Agradeço a todos aqueles que de forma direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial à minha orientadora, Profa Dra. Maria do Rosário Zucchi, pela paciência e por toda ajuda no desenvolvimento e conclusão desta dissertação. No mesmo sentido, agradeço também aos professores Doutores Alexandre Barreto Costa e Antônio Expedito Gomes de Azevedo.

Agradeço ao Saulo Spano pela amostragem e as contribuições de grande importância no decorrer do trabalho.

Agradeço ao Tito Bonagamba e Rodrigo de Oliveira do Instituto de Física da USP de São Carlos pelas orientações em RMN e por possibilitarem a realização das análises.

Agradeço à minha família pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha jornada.

Agradeço à minha noiva Camila Carvalho pelo apoio e também por ouvir e contribuir em minhas idéias.

Agradeço aos amigos Christian, Augusto, Ariston, Michel, Renato, Renata, Danilo, Tarcio, Rafael, Clementino entre outros que tornaram estes dois anos de pós graduação menos árduos.

Agradeço à CAPES pela bolsa e ao CNPq e Petrobras pelo financiamento.

A

Tabelas da Análise elementar

Tabela A.1: Resultado obtidos por análise elementar de razão isotópica para os testemunhos do manguezal (M01, M02 e M03).

Profundidade (cm)	M01					M02					M03				
	N (%)	$\delta^{15}N$ (‰)	COT (%)	$\delta^{13}C$ (‰)	C/N	N (%)	$\delta^{15}N$ (‰)	COT (%)	$\delta^{13}C$ (‰)	C/N	N (%)	$\delta^{15}N$ (‰)	COT (%)	$\delta^{13}C$ (‰)	C/N
0,0	0,33	1,60	5,96	-26,50	17,85	0,31	1,24	5,87	-26,98	18,98	0,17	-1,21	2,75	-26,66	16,13
2,0	0,29	0,73	4,01	-26,17	14,07	0,30	1,26	5,92	-27,24	19,80	0,20	0,48	3,27	-26,80	16,59
4,0	0,27	1,21	4,09	-26,54	15,08	0,30	0,95	6,10	-27,24	20,52	0,25	0,52	4,37	-26,92	17,62
6,0	0,30	1,35	4,39	-26,69	14,80	0,25	0,67	4,86	-27,11	19,20	0,24	0,37	4,13	-26,89	17,44
8,0	0,27	0,61	4,07	-26,59	15,30	0,28	1,37	5,51	-27,15	19,45	0,24	0,47	4,30	-26,96	17,72
10,0	0,24	0,33	3,72	-26,72	15,40	0,27	1,18	5,49	-27,06	20,32	0,28	0,86	5,08	-27,08	18,27
12,0	0,27	0,65	3,87	-26,45	14,51	0,27	1,58	5,29	-27,09	19,56	0,28	1,04	5,30	-27,10	18,76
14,0	0,29	1,45	4,55	-26,69	15,52	0,26	1,39	5,31	-27,20	20,06	0,27	0,64	5,04	-27,10	18,37
16,0	0,24	0,76	3,72	-26,70	15,20	0,27	1,33	5,84	-27,35	21,77	0,28	-0,14	5,24	-27,02	18,55
18,0	0,25	0,64	3,95	-26,60	15,54	0,25	1,37	5,47	-27,35	21,84	0,23	-0,17	3,94	-26,85	17,35
20,0	0,29	0,89	4,39	-26,57	15,15	0,23	1,33	5,00	-27,20	22,01	0,23	0,96	3,89	-26,60	17,21
22,0	0,30	1,16	4,79	-26,77	15,94	0,24	1,69	5,03	-27,13	21,37	0,23	0,53	3,91	-26,64	17,32
24,0	0,29	0,49	4,69	-26,75	16,03	0,23	1,49	4,91	-27,25	21,60	0,21	0,83	3,61	-26,76	17,54
26,0	0,31	0,92	5,63	-27,03	17,92	0,22	1,38	4,82	-27,13	22,05	0,23	1,10	3,86	-26,64	16,74
28,0	0,28	2,44	4,63	-26,77	16,50	0,21	1,93	4,75	-27,17	22,19	0,22	0,82	3,92	-26,61	17,56
30,0	0,28	0,64	4,68	-26,89	16,64	0,22	1,38	4,69	-27,09	21,51	0,28	1,38	4,97	-26,67	17,95
32,0	0,28	0,72	4,61	-26,78	16,48	0,20	1,43	4,31	-27,22	21,50	0,28	0,70	5,10	-26,83	18,14
34,0	0,28	1,11	4,50	-26,86	15,83	0,22	1,97	4,71	-27,26	21,46	0,22	-2,81	4,07	-26,87	18,44
36,0	0,28	1,43	4,89	-26,67	17,74	0,23	2,17	5,53	-27,31	24,26	0,23	0,62	4,18	-27,11	18,41
38,0	0,25	-0,31	4,62	-26,96	18,53	0,22	2,15	4,71	-27,10	21,67	0,24	0,13	4,43	-26,93	18,46
40,0	0,25	0,37	4,04	-26,71	16,30	0,19	1,57	4,16	-26,94	21,97	0,24	0,60	4,40	-26,86	18,08
42,0	0,25	0,82	4,23	-26,42	17,07	0,11	0,99	2,55	-26,65	22,26	0,25	0,86	4,67	-26,98	18,39
44,0	0,27	-0,14	4,95	-27,09	18,19	0,08	0,50	1,53	-26,24	19,68	0,25	0,69	4,60	-27,08	18,32
46,0	0,08	1,03	0,71	-19,88	8,34	0,04	-0,84	0,83	-25,86	18,80	0,23	0,95	4,13	-26,88	17,75

Tabela A.2: Resultado obtidos por análise elementar de razão isotópica para os testemunhos do canal(CS1 e CS2).

Profundidade (cm)	CS1					CS2				
	N (%)	$\delta^{15}N$ (‰)	COT (%)	$\delta^{13}C$ (‰)	C/N	N (%)	$\delta^{15}N$ (‰)	COT (%)	$\delta^{13}C$ (‰)	C/N
0,0	0,08	1,13	0,80	-21,10	9,70	0,09	-0,69	0,71	-20,26	8,31
2,0	0,08	2,03	0,77	-20,80	9,94	0,10	0,46	0,84	-20,18	8,44
4,0	0,08	1,80	0,77	-21,13	9,39	0,14	0,63	1,14	-19,89	8,37
6,0	0,08	0,02	0,87	-21,66	11,29	0,18	1,25	1,68	-21,10	9,38
8,0	0,08	1,53	0,83	-21,41	10,29	0,13	0,21	1,28	-21,38	9,87
10,0	0,09	1,16	0,84	-20,97	9,81	0,09	-0,70	0,97	-21,39	10,95
12,0	0,08	0,75	0,80	-20,90	9,57	0,11	1,29	1,09	-21,04	9,83
14,0	0,08	1,95	0,81	-20,88	9,64	0,11	0,46	1,28	-21,82	11,60
16,0	0,07	1,37	0,62	-20,69	8,67	0,09	0,31	1,03	-20,60	11,18
18,0	0,07	0,71	0,62	-21,01	8,67	0,10	0,31	0,99	-20,51	9,76
20,0	0,08	1,03	0,71	-19,88	8,34	0,10	2,01	1,02	-21,19	10,44
22,0	0,07	-0,37	0,61	-20,24	8,18	0,07	0,88	0,71	-21,22	10,02
24,0	0,07	-0,40	0,66	-18,71	9,70	–	–	–	–	–
26,0	0,12	0,18	0,93	-19,99	8,10	–	–	–	–	–
28,0	0,12	0,89	1,11	-20,31	9,21	–	–	–	–	–
30,0	0,12	0,91	1,11	-20,28	9,12	–	–	–	–	–
32,0	0,12	0,87	1,07	-20,57	8,71	–	–	–	–	–
34,0	0,11	0,18	1,00	-20,14	9,01	–	–	–	–	–
36,0	0,08	-0,11	0,73	-20,30	8,98	–	–	–	–	–
38,0	0,13	1,73	1,19	-20,68	9,25	–	–	–	–	–
40,0	0,09	-0,30	0,86	-20,47	9,86	–	–	–	–	–
42,0	0,12	1,48	1,07	-20,58	9,05	–	–	–	–	–
44,0	0,08	-0,34	0,75	-20,51	9,05	–	–	–	–	–
46,0	0,10	-0,04	0,95	-21,22	9,39	–	–	–	–	–

Tabela A.3: Resultado obtidos por análise elementar de razão isotópica para os testemunhos do recife (R04 e R06).

Profundidade (cm)	R04					R06				
	N (%)	$\delta^{15}N$ (‰)	COT (%)	$\delta^{13}C$ (‰)	C/N	N (%)	$\delta^{15}N$ (‰)	COT (%)	$\delta^{13}C$ (‰)	C/N
0,0	0,30	3,94	2,00	-18,58	6,61	0,15	3,67	1,16	-16,77	7,62
2,0	0,29	3,66	1,98	-18,55	6,84	0,14	3,70	1,33	-20,48	9,49
4,0	0,28	3,88	2,06	-19,39	7,38	0,15	4,19	1,14	-19,49	7,52
6,0	0,25	3,74	2,08	-19,96	8,19	0,14	3,61	1,17	-19,85	8,28
8,0	0,23	2,99	1,82	-19,77	8,01	0,13	3,59	1,13	-19,76	8,35
10,0	0,22	3,65	1,84	-20,06	8,31	0,12	3,75	1,13	-20,01	9,10
12,0	0,22	3,59	1,73	-19,24	7,69	0,13	3,41	1,08	-19,46	8,18
14,0	0,21	3,01	1,71	-19,76	7,97	0,13	4,23	1,05	-19,34	7,82
16,0	0,23	3,67	1,71	-19,38	7,54	0,11	3,56	1,02	-19,58	9,05
18,0	0,22	3,68	1,70	-19,04	7,65	0,11	3,70	0,95	-19,58	8,47
20,0	0,20	3,19	1,68	-19,31	8,43	0,11	3,84	1,00	-20,08	9,12
22,0	0,22	3,73	1,90	-19,37	8,76	0,12	4,20	0,94	-19,40	8,01
24,0	0,22	4,08	1,77	-19,51	8,17	0,11	3,63	0,94	-19,35	8,25
26,0	0,22	4,14	2,16	-20,69	9,66	0,12	4,18	0,94	-19,67	8,16
28,0	0,22	4,14	1,77	-19,39	7,93	0,11	4,67	0,91	-19,43	8,38
30,0	0,22	4,66	1,72	-19,00	7,67	–	–	–	–	–
32,0	0,20	3,76	1,74	-19,81	8,84	–	–	–	–	–
34,0	0,21	4,17	1,58	-18,81	7,56	–	–	–	–	–
36,0	0,20	4,11	1,64	-19,25	8,06	–	–	–	–	–
38,0	0,20	4,50	1,65	-19,44	8,21	–	–	–	–	–
40,0	0,21	4,10	1,58	-18,64	7,54	–	–	–	–	–
42,0	0,21	4,69	1,65	-19,39	7,96	–	–	–	–	–
44,0	0,20	3,67	1,61	-19,29	8,28	–	–	–	–	–
46,0	0,20	4,35	1,76	-20,29	8,69	–	–	–	–	–

Tabela A.4: Resultado obtidos por análise elementar de razão isotópica para os testemunhos do recife (R07 e R08).

Profundidade (cm)	R07					R08				
	N (%)	$\delta^{15}N$ (‰)	COT (%)	$\delta^{13}C$ (‰)	C/N	N (%)	$\delta^{15}N$ (‰)	COT (%)	$\delta^{13}C$ (‰)	C/N
0,0	0,08	2,47	0,62	-18,76	7,99	0,30	3,01	2,56	-15,84	8,50
2,0	0,09	2,79	0,60	-17,78	6,88	0,17	2,09	1,34	-15,35	7,77
4,0	0,08	3,24	0,53	-18,73	7,02	0,16	2,49	1,14	-15,24	7,23
6,0	0,07	2,86	0,51	-18,84	6,92	0,12	0,31	0,82	-14,37	6,94
8,0	0,07	3,10	0,50	-18,86	6,98	0,11	1,68	0,85	-16,16	7,96
10,0	0,06	2,45	0,42	-18,61	6,87	0,13	1,61	1,12	-16,33	8,43
12,0	0,07	3,14	0,57	-19,31	7,95	0,16	2,39	1,30	-15,54	8,11
14,0	0,06	2,53	0,41	-18,88	7,34	0,11	1,89	0,91	-15,24	8,27
16,0	0,05	2,32	0,37	-18,93	7,52	0,10	0,90	0,85	-15,41	8,66
18,0	0,06	3,32	0,45	-18,39	7,31	0,12	1,78	1,18	-16,41	9,67
20,0	0,07	2,49	0,61	-20,25	9,08	0,16	2,40	1,55	-15,93	9,50
22,0	0,06	2,84	0,43	-19,30	7,51	0,10	0,64	0,84	-14,89	8,64
24,0	–	–	–	–	–	0,13	1,79	1,20	-15,53	9,03
26,0	–	–	–	–	–	0,13	1,73	1,17	-15,08	8,74
28,0	–	–	–	–	–	0,15	2,19	1,49	-16,55	9,61
30,0	–	–	–	–	–	0,10	1,28	0,93	-14,93	9,13
32,0	–	–	–	–	–	0,13	1,87	1,29	-15,82	10,08
34,0	–	–	–	–	–	0,12	1,44	1,19	-15,87	9,61
36,0	–	–	–	–	–	0,14	2,09	1,31	-14,81	9,20
38,0	–	–	–	–	–	0,11	1,68	1,07	-15,55	9,40

Referências Bibliográficas

- ANA (2006) Agencia Nacional de Águas, <http://www.ana.gov.br>.
- Argollo, R. (1999) Cronologias de sedimentação recente e de deposição de metais pesados na baía de Todos os Santos usando ^{210}Pb e ^{137}Cs ., CPGG-UFBA, Tese:119p.
- Barros, G.V.; Martinelli, L.; Oliveira, T.; Ometto, J. and Zuppi, G. (2010) Stable isotopes of bulk organic matter to trace carbon and nitrogen dynamics in an estuarine ecosystem in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil)., *Science of the Total Environment*, **15**:2226–2232.
- Bathista, A. (2005) Princípios Basicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido., IFSC-USP, São Carlos.
- Bjørnstad, T. and Maggio, G. (2000) Radiotracer technology as applied to interwell communication in oil fields., International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Bloch, F. (1946) Nuclear induction., *Phys Rev*, **70**:460–474.
- Bloch, F.; Hansen, W. and Packard, H. (1946) The nuclear induction experiment., *Phys Rev*, **70**:474–489.
- Carreira, R.S.; Wagener, A.; Readman, J. W.; Fileman, T. W.; Macko, S. and Veiga, A. (2002) Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach., *Marine Chemistry*, **79**:207–227.
- Carvalho, A. G. (2003) Geologia sedimentar, *Sedimentologia*, vol. I, edt Âncoro, Lisboa.
- Clark, I. and Fritz, P. (1997) *Environmental Isotopes in Hydrology*, vol. II, Lewis Press, New York.
- Craig, H. (1953) The geochemistry of the stable carbon isotopes., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **3**:53.
- Deines, P. (1980) The isotopic composition of reduced organic carbon. in: Fritz, p.; fontes, j.c.h, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, **1**:329–406.
- Godoy, J.M.; Padovani, C.; Pereira, J. and Vieira, L. (1998) Aplicabilidade da geocronologia da deposição de sedimento com ^{210}Pb como ferramenta na avaliação do assoreamento do Rio Taquari, Pantanal, MS., *Geochimica Brasiliensis*, **12**:113–121.
- Guo, L. T. T.; Wang, D.; Tanaka, N. and Murata, A. (2004) Distributions, speciation and stable isotope composition of organic matter in the southeastern Bering Sea., *Marine Chemistry*, **91**:211–226.
- Hatcher, P.; Rowan, R. and Mattingly, M. A. (1980) ^1H and ^{13}C NMR of marine humic acids., *Org. Geochemistry*, **2**:77–85.

- Haurat, J.; Bardin, R. and Faurie, G. (1981) Fractionnement isotopique naturel de la azote ammoniacal lors de sa volatilization., *Rev. Écol. Biol. Sol.*, **18**:1–7.
- Hedges, J. and Oades, J. (1997) Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments., *Org. Geochemistry*, **27**:319–361.
- Hedges, J.I.; Keil, R. and Benner, R. (1997) What happens to terrestrial organic matter in the ocean?, *Organic Geochemistry*, **27**:195–212.
- Hoefs, J. (1987) *Stable isotope geochemistry.*, vol. I, Springer Verlag, Berlin.
- Keeler, J. (2004) *Understanding RMN Spectroscopy*, vol. I, University of Barcelona, Barcelona.
- Kieling, D. (2004) Estudo da remoção biológica de nitrogênio a partir de lodo nitrificante cultivado em meio autotrófico sob condições anóxicas., Universidade Federal de Santa Catarina, **Dissertação de Mestrado**:119p.
- Lessa, G. and Cirano, M. (2006) On the circulation of a coastal channel within the Abrolhos coral-reef system - Southern Bahia (17 40' s)., *Journal of Coastal Research*, **1**:450–453.
- Martinelli, L.P.; Ometto, J.; Ferraz, E.; Victoria, R.; Camargo, P. and Moreira, M. (2009) *Desvendando Questões Ambientais com Isótopos Estáveis.*, Oficina de Textos, São Paulo.
- McKiney, C. R.; McRae, J. M.; Epstein, S.; Allen, H. A. and Urey, H. C. (1950) Improvements in mass spectrometers for the measurements of small differences in isotopes abundance ratios., *Review of Scientific Instruments*, **21**:724–730.
- Medeiros, P.M.; Bicego, M.; Castelao, R.; Del Rosso, C.; Fillmann, G. and Zamboni, A. (2005) Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil., *Environment International*, **31**:77–87.
- Medeiros, P. and Caruso, M. (2004) Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP Brazil, *Marine Pollution Bulletin*, **49**:761–769.
- Meksumpun, S.; Meksumpun, C.; Hoshika, A.; Mishima, Y. and Tanimoto, T. (2005) Stable carbon and nitrogen isotope ratios of sediment in the gulf of thailand: Evidence for understanding of marine environment., *Continental Shelf Research*, **25**:1905–1915.
- Minervino Netto, A. (2008) Modificações da zona costeira do extremo sul da Bahia nos últimos 150 anos, e sua relação com a sedimentação do banco de Abrolhos., Pós-Graduação em Geologia-UFBA, **Tese**:176p.
- Mook, W. G. and Vries, J. J. (2001) *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications*, vol. 1, International Agency of Atomic Energy.
- Nagel, B.; Gaye, B.; Kodina, L. and Lahajnar, N. (2009) Stable carbon and nitrogen isotopes as indicators for organic matter sources in the Kara Sea., *Marine Geology*, **266**:42–51.
- Robbins, J. (1978) Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using ^{210}Pb and ^{137}Cs , *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**:285–304.
- SAHRA (2011) Sustainability of semi-Arid Hydrology and Riparian Areas, <http://www.sahra.arizona.edu>.
- Saito, Y.; Nishimura, A. and Matsumoto, E. (1989) Transgressive sand sheet covering the shelf and upper slope off sendai, Northeast Japan., *Marine Geology*, **89**:249–258.

- Sampaio, L.; Freitas, R.; Máguas, C.; Rodrigues, A. and Quintino, V. (2010) Coastal sediments under the influence of multiple organic enrichment sources: An evaluation using carbon and nitrogen stable isotopes., *Marine Pollution Bulletin*, **60**:272–282.
- Schettini, C. and Miranda, L. (2010) Caracterização e variabilidade da hidrodinâmica da zona costeira adjacente ao banco dos Abrolhos., *Brazilian Journal of Oceanography*, **58**:1–11.
- Simpson, M. J.; Chefetz, B.; Deshmukh, A. P. and Hatcher, P. G. (2005) Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbon distribution and sedimentary organic matter characteristic in uncontaminated, coastal sediments from Pensacola Bay, Florida., *Marine Environmental Research*, **59**:139–163.
- Smith, B. and Epstein, S. (1971) Two categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in higher plants., *Plant Physiol*, **69**:104.
- Stein, R. (1991) Accumulation of organic carbon in marine sediments. Results from the deep sea drilling project ocean drilling program, *Lecture Notes*.
- Teixeira, C. (2006) Circulation and suspended particulate matter transport in a tidally dominated estuary: Caravelas estuary, Bahia, Brazil., Instituto Oceanográfico-USP, **Dissertação de Mestrado**:93p.
- Tesi, T.; Miserocchi, S.; Goñi, M.; Langone, L.; Boldrin, A. and Turchetto, M. (2007) Organic matter origin and distribution in suspended particulate materials and surficial sediments from the western Adriatic Sea (Italy) Estuarine., *Coastal and Shelf Science*, **73**:431–446.
- Usui, T.; Nagao, S.; Yamamoto, M.; Suzuki, K.; Kudo, I.; Montani, S.; Noda, A. and Minagawa, M. (2006) Distribution and sources of organic matter in surficial sediments on the shelf and slope off Tokachi, western North Pacific, inferred from C and N stable isotopes and C/N ratios., *Marine Chemistry*, **98**:241–259.
- Viegas, A. (2008) Espectrometria de massa de razões isotópicas, Universidade de Lisboa, **Tese**:348p.