

FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA OS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO DO RIO ITAPICURU (BAHIA - BRASIL)

Juliana de Souza Santana^a, Iasmim de Deus Gargur Leal^b, Antonio Fernando de Souza Queiroz^a, Henrique Cesar Pereira Assumpção^b, José Roberto Bispo de Souza^c, Maria do Rosário Zucchi^c e Ana Cecília Rizzatti de Albergaria-Barbosa^{a,*}

^aDepartamento de Oceanografia, Universidade Federal da Bahia, 40171-020 Salvador – BA, Brasil

^bDepartamento de Geologia, Universidade Federal da Bahia, 40171-020 Salvador – BA, Brasil

^cDepartamento de Física da Terra e Meio Ambiente, Universidade Federal da Bahia, 40171-020 Salvador – BA, Brasil

Recebido em 16/02/2023; aceito em 31/03/2023; publicado na web 23/05/2023

ORGANIC MATTER SOURCES TO THE SUPERFICIAL SEDIMENT OF THE ITAPICURU RIVER ESTUARY (BAHIA - BRAZIL). The present study evaluated the sources of organic matter (O.M.) in the Itapicuru River estuary (IRE), which is in an environmentally protected area surrounded by the Atlantic Rainforest in the northeast of Brazil. Eleven sediment samples were collected along the study area. Total organic carbon (TOC) and the $\delta^{13}\text{C}$ values were determined using an elemental analyzer coupled with an isotope ratio mass spectrometer. The *n*-alkanes composition was evaluated through gas chromatography coupled to a flame ionization detector. TOC and total *n*-alkanes concentrations ranged, respectively, from not detected to 0.72%, and from lower the limit of detection to 5024 ng g⁻¹. There was a significant concentration of *n*-C₂₂ and *n*-C₂₄ in some samples showing bacterial production and recycling of O.M. Values of $\delta^{13}\text{C}$ ranged from -27.6 to -21.9‰. Carbon preference index, terrestrial-aquatic ratio, aquatic production index, average chain length, and the ratio between *n*-C₂₉ and *n*-C₃₁ values ranged, respectively, from 1.42 to 4.11; 2.82 to 9.40; 0.00 to 0.25; 27.7 to 29.9; and 0.27 to 0.43. These results show that concentrations of O.M. to IRE are low, and its main source is C₃ plants, such as those from mangroves. There is also the contribution of macrophytes.

Keywords: estuary; *n*-alkanes; organic matter; rainforest.

INTRODUÇÃO

O litoral brasileiro tem cerca de 7300 km, sendo que sua maior área se encontra no estado da Bahia. O estuário do Rio Itapicuru (Figura 1), localizado no litoral norte do estado em questão, está em uma área protegida pelo Decreto n° 1046, de 17 de março de 1992, que foi criado para mitigar o impacto ambiental causado pela implantação da rodovia BA-099 (Estrada do Coco e Linha Verde). Esse estuário está dentro da Área de Proteção Ambiental do Litoral Norte (APA/LN), o que faz com que ele se encontre relativamente preservado.¹ A Mata Atlântica que ocorre ao longo do estuário do Rio Itapicuru é bem desenvolvida,^{2,3} com a presença de unidades ambientais frágeis e relevantes, como o maior manguezal da APA/LN e suas restingas.⁴ A quantificação e qualificação da matéria orgânica (M.O.) sedimentar presente nesse sistema se faz importante para melhor entendimento do ciclo do carbono e de como as atividades antrópicas que ocorrem no entorno de um estuário preservado o influenciam.^{5,6}

Os estuários são ecossistemas costeiros, onde a M.O. neles depositada pode ser alóctone ou autóctone.⁷ Para essa caracterização, pode-se utilizar marcadores orgânicos moleculares, como os *n*-alcanos. Esses são hidrocarbonetos alifáticos saturados de cadeias lineares, cuja principais fontes no ambiente marinho são os produtores primários marinhos e as plantas terrestres.^{8,9}

A biossíntese dos *n*-alcanos se dá principalmente através da descarboxilação dos ácidos graxos, que possuem cadeias pares de carbono.¹⁰ Assim, *n*-alcanos biossintetizados têm, em geral, números ímpares de carbono na cadeia.¹¹ Cadeias menores (de 15 a 17 átomos de carbono) são produzidas principalmente pelo fitoplâncton. As macrófitas tendem a produzir cadeias medianas de *n*-alcanos (*n*-C₂₁, *n*-C₂₃ e *n*-C₂₅).¹² As cadeias maiores (de 27 a 35 átomos de carbono) são produzidas principalmente por plantas terrígenas.¹³ Enquanto

as plantas com padrão fotossintético do tipo C₄ tendem a sintetizar maiores proporções de *n*-C₃₁ e *n*-C₃₃, as do tipo C₃ sintetizam maiores proporções de *n*-C₂₇ e *n*-C₂₉.¹⁴ Assim, índices baseados na distribuição desses compostos podem ser usados na identificação das fontes de M.O. em uma região.^{13,15,16}

Os isótopos estáveis de carbono também têm sido amplamente utilizados em estudos da identificação das fontes M.O. em ambientes costeiros. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos organismos marinhos fotossintetizantes são dependentes da razão isotópica do carbono inorgânico dissolvido na água. Esse se apresenta sob três formas: CO_{2(aq)}, HCO₃⁻ e CO₃²⁻. O CO_{2(aq)}, quando comparado ao CO₂ gasoso, é empobrecido em ¹³C; e o HCO₃⁻ e o CO₃²⁻ são enriquecidos. O carbono orgânico de origem fitoplanctônica apresenta valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando de -23 a -12‰.^{17,18} Já o substrato de carbono para a vegetação superior é o CO₂ atmosférico. Nas plantas do tipo C₃, há uma maior discriminação do ¹³CO₂ durante o processo de fotossíntese, fazendo com que os seus valores de $\delta^{13}\text{C}$ sejam menores. Nas plantas do tipo C₄, para evitar perdas de água, há uma redução no fluxo de CO₂, que diminui a discriminação do ¹³C. O resultado desses diferentes modos de assimilação do CO₂ pelas plantas superiores é expresso nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ encontrados no carbono orgânico total. Plantas do tipo C₃ apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando entre -34 e -23‰. Plantas do tipo C₄ apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando entre -17 e -9‰.^{17,18}

O objetivo do presente trabalho foi avaliar as fontes da matéria orgânica depositada nos sedimentos superficiais do estuário do Rio Itapicuru (Litoral Norte da Bahia, Brasil). Este estudo é importante pois verifica quais as principais fontes de M.O. para um estuário tropical preservado. Deve-se destacar que são poucos os trabalhos feitos para essa região,^{1,3} o que faz relevante os dados gerados no presente estudo.

*e-mail: cecilia.albergaria@ufba.br

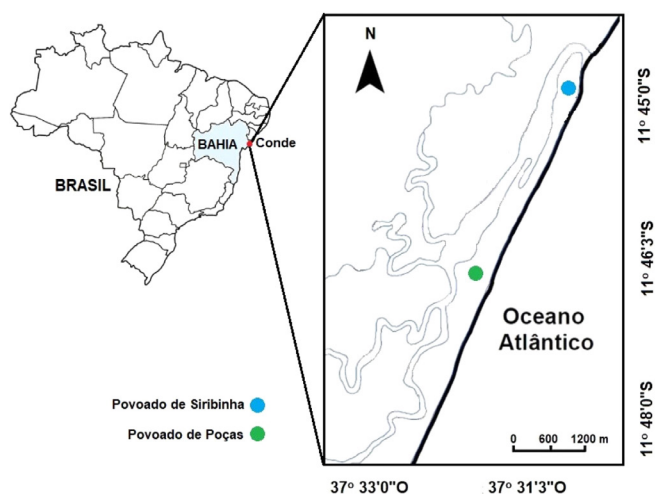


Figura 1. Localização geográfica do estuário do Rio Itapicuru (Bahia, Brasil)

MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização da área de estudo

O estuário do Rio Itapicuru está localizado no Litoral Norte da Bahia, no município de Conde, entre as latitudes 11°44' - 11°49' S e as longitudes 37°30' - 37°35' O (Figura 1). Essa região é caracterizada por apresentar clima tropical úmido. As temperaturas médias são elevadas (entre 24 e 26 °C), com variações térmicas entre 3 e 6 °C. Os índices pluviométricos anuais são altos, variando entre 1000 e 1400 mm.¹⁹⁻²¹

O regime de maré da região em questão é do tipo semidiurno, com amplitudes máximas oscilando entre 2,0 e 2,5 m.^{22,23} As ações das ondas provenientes do sudeste e sul-sudeste, seguidas das marés, são os principais agentes hidrodinâmicos da região,²⁴ controlando a distribuição sedimentar no canal estuarino e a deriva litorânea local para nordeste.²²⁻²⁴

A Mata Atlântica presente no município de Conde é dividida em ombrófila densa, mata ciliar, manguezal e restinga. A mata ombrófila densa apresenta grande número de espécies, com árvores uniformes e copas sobrepostas, dificultando a penetração de luz. As principais espécies de flora encontradas no município de Conde são: *Inga* sp. (ingá), *Himatanthus* sp. (leiteira), *Chrysophyllum* sp. (língua de vaca), *Miconia albicans* (canela-de-velho), *Cecropia* sp. (embaúba), *Bowdichia virgilioides* (sucupira), *Tapirira guianensis* (pau-pombo), *Aristolochia brasiliensis* (papo de peru), *Rheedia brasiliensis* (bacupari), *Syagrus coronata* (licuri), *Croton sellowii* (velame). Há ainda a presença de vegetação secundária nos mais variados estágios de desenvolvimento, onde as espécies típicas são: *Bombax grandiflorum* (imbiruçu), *Caraiipa densiflora* (camaçari), *Cariniana estrellensis* (jequitibá), *Brosimum* sp. (garrote), *Buchenavia* sp. (muçambê), *Clarisia* sp. (oiticica), *Copaifera* sp. (copaíba), *Couepia* sp. (oiiti), *Lecythis* sp. (sapucaia), *Ocotea* sp. (canela vernalha) e *Nectandra* sp. (louro). A mata ciliar do município de Conde não foi muito estudada, mas apresenta um elevado estágio de regeneração, sugerindo a presença de endemismos.²⁴ Nos manguezais, as espécies mais características são *Rhizophora mangle* (mangue-vermelho), *Avicennia schaueriana* e *Avicennia germinans* (mangue-preto), *Laguncularia racemosa* (mangue-branco ou mangue doce) e *Conocarpus erectus* (mangue-de-botão). Nas áreas úmidas, que representam as áreas potencialmente inundáveis dos cursos d'água (brejos), podem ser observadas gramíneas (*Paspalum maritimum*, *Spartina* sp.), ciperáceas (*Eleocharis* sp., *Cyperus* sp., *Scleria* sp., *Fuirena* sp.) e taboa (*Thypha domingensis*). Já na restinga, tem-se

como principais espécies vegetais: *Croton* sp. (velame), *Tabebuia* sp. (pau-dárco), *Manilkara salzmanni* (massaranduba-de-praia), *Allagoptera* sp. (palmeira caxulé), *Bonnetia* sp. (mangue doce), *Pouteria* sp. (bapeba), *Humiria* sp. (umirí), *Hancornia speciosa* (mangabeira) e *Atallea funifera* (piaçava). Grande parte do município do Conde está inserido nesse último tipo de cobertura vegetal.²⁴

Coleta das amostras

Em janeiro de 2017, amostras de sedimentos superficiais (n = 11, Figura 2) foram coletadas ao longo do estuário do Rio Itapicuru através do uso de uma draga de aço inox do tipo *Van-Veen*. Essas amostras foram armazenadas em um recipiente de vidro previamente calcinado (4 h a 450 °C) e mantidas congeladas a -20 °C. Em laboratório, elas foram liofilizadas e homogeneizadas.

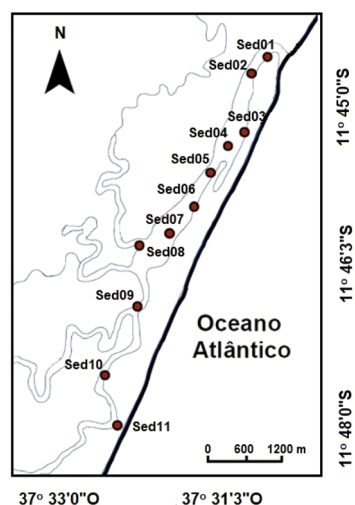


Figura 2. Localização geográfica dos pontos amostrados no presente estudo

Reagentes

O ácido clorídrico (HCl, P.A.) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) usados na realização do presente estudo foram obtidos pela Merck. Os solventes utilizados foram: o *n*-hexano (HEX, com 95% de grau de pureza) e o diclorometano (DCM, com 99,9% de grau de pureza), ambos fornecidos pela J. T. Backer. A sílica (SiO₂ - sílica gel 60 × 0,063 × 0,200 mm, Merck) e o sulfato de sódio (Na₂SO₄, 98% pureza mínima, Synth) foram calcinados a 400 °C por 4 h em uma mufla para eliminação de possíveis interferentes. Antes da análise, a sílica e o sulfato de sódio foram ativados em uma estufa a 150 °C e resfriados em dessecador, onde foram mantidos até serem usados. O hexametáfosfato usado nas análises granulométricas foi da marca Synth. O cobre usado na eliminação de interferentes causados pelo enxofre foi tratado com ácido clorídrico (HCl 2 mol L⁻¹, preparado a partir de uma solução P.A., Merck), enxaguado com água destilada e imerso em acetona e em DCM até serem usados. O padrão de *n*-alcanos (*n*-C₈ a *n*-C₄₀) usado na calibração do equipamento e nas fortificações foi da Sigma-Aldrich. Os padrões de Eicoseno e Hexadeceno usados foram obtidos pela Supelco (com 99,7 a 99,9% de pureza).

Todo material utilizado em laboratório foi deixado em uma solução contendo detergente alcalino Extran (Merck, 5%) por 12 h, sendo posteriormente enxaguado com água destilada e seco em temperatura ambiente. Após seco, aquele material destinado para análise granulométrica, elementar e isotópica foi descontaminado com HCl (10%, v:v, preparado a partir de uma solução P.A., Merck) e enxaguado com água Milli-Q. O material não-volumétrico

destinado à determinação dos marcadores orgânicos moleculares foi descontaminado através de calcinação (400 °C, 4 h), e o volumétrico, através do enxague com solventes orgânicos (DCM e HEX).

Análise granulométrica

Aproximadamente 1 g do sedimento amostrado (pesado em balança analítica) foi peneirado em uma grade de 500 µm. A fração não retida foi pesada em balança analítica e colocada em um tubo de ensaio. Nessa fração, foi adicionado 1 mL de H₂O₂ concentrado para retirada da M.O. Após 8 h, os tubos de ensaio foram colocados em um bloco digestor a 100 °C, reduzindo o volume de H₂O₂. O procedimento de adição de H₂O₂ e redução de seu volume foi repetido até não ser observada mais a reação de oxidação da M.O. As amostras foram, então, transferidas para um tubo de ensaio plástico e foram adicionados 20 mL de hexametáfosfato de sódio (0,1 mol L⁻¹). As amostras permaneceram em uma mesa agitadora por 4 h. Após esses procedimentos, o material passou por um analisador de partículas com difração a laser (modelo Cilas 1064), sendo realizada a leitura de frações de 0,0004-0,5 mm. Para contabilizar o conteúdo de areia presente nas amostras, foi somada à areia fina aquela fração retida na peneira de 500 µm. Os dados gerados foram divididos em areia (diâmetro do grão maior que 64 µm), silte (diâmetro do grão entre 4 e 64 µm) e argila (diâmetro do grão menor que 4 µm). Não foi observada a presença de cascalhos.

Análise isotópica (δ¹³C) e de carbono orgânico total

Partículas finas têm maior capacidade de absorção da M.O.²⁵ Assim, amostras arenosas costumam ter baixos teores de carbono orgânico total (COT), podendo não ser possível sua detecção para análises de δ¹³C do *bulk* da M.O. As amostras usadas no presente estudo foram arenosas e, quando analisadas integralmente, não foi possível a detecção do COT presente em sua composição. Assim, uma alíquota dos sedimentos (pesada em balança analítica) foi peneirada em uma grade de 180 µm, analisando-se o COT e o δ¹³C somente em uma fração mais fina das amostras coletadas. Essa fração foi pesada em balança analítica (aproximadamente 1 g) e colocada em tubos Falcon. Foram adicionados 10 mL de ácido HCl (1 mol L⁻¹). Após 12 h, as amostras foram centrifugadas à 3000 rpm (5 min) e o HCl foi retirado com a ajuda de uma pipeta de vidro. Esse procedimento foi repetido cinco vezes ou até que a reação com o carbonato não fosse mais observada. Para total retirada do HCl, adicionou-se 10 mL de água destilada nas amostras, centrifugando-as a 3000 rpm (5 min). A água foi retirada com o auxílio de uma pipeta de vidro. Esse procedimento foi repetido três vezes.

As amostras foram secas em uma estufa (50 °C). Aproximadamente 10 mg de cada sedimento, pesados em balança analítica, foram acondicionados em cartuchos de estanho (5 × 9 mm) e submetidos a análise elementar e isotópica em um analisador elementar (EA, Costec Instruments Elemental Combustion System) acoplado a um detector de espectrometria de massas de razão isotópica (IRMS, Thermo Scientific Delta V Advantage Isotope Ratio MS).

Os padrões USGS-40 e USGS-41 foram analisados para calibrar o gás de referência. Um pulso desse gás foi adicionado às análises das amostras. Pelo menos dez sequências de pulsos do gás foram avaliados até o desvio padrão ficar menor que 0,03. O padrão adotado para quantificação do COT foi a acetanilida (Acetanilide Standard Costech, COT = 71,09%). A calibração do δ¹³C foi feita através do uso de dois padrões certificados pela *United States Geological Survey* (USGS): USGS-40 (ácido L-glutâmico: δ¹³C = -26,39 ‰ vs *Pee Dee Belemnite* - PDB) e USGS-41 (ácido L-glutâmico enriquecido em ¹³C: δ¹³C = +37,63 ‰ vs *Pee Dee Belemnite* - PDB). Esses padrões

foram analisados em replicata, e as precisões encontradas nas análises para COT e δ¹³C_{org} foram 0,1% e 0,3%, respectivamente.

Análise de *n*-alcanos

Assim como para análise de COT, uma alíquota do sedimento foi peneirada em uma grade de 180 µm para avaliar a presença de *n*-alcanos em uma fração mais fina. Entre 2 e 10 g dessa fração (pesada em balança analítica) foi colocada em *vials* de vidro calcinados de 100 mL, sendo adicionados 10 µL de surrogate (hexadeceno e eicoseno; 100 µg mL⁻¹) e 25 mL da mistura DCM:HEX (1:1, v:v). Os procedimentos de extração e purificação adotados estão descritos em Guimarães *et al.*³ Brevemente, as amostras foram colocadas em um ultrassom (T = 50 °C) por 15 min. O solvente foi transferido para um balão de vidro de fundo redondo. Esse processo de extração foi repetido 3 vezes. Foram adicionados (por 1 h) fios de cobre ativados na solução resultante para remoção do enxofre presente. O extrato foi concentrado em um evaporador rotativo a vácuo até 1 mL. A solução resultante foi submetida ao procedimento de purificação e separação em uma coluna de vidro contendo 3 g de sílica (100% ativada) e sulfato de sódio. Foi utilizado, como eluente, 10 mL de HEX. Os extratos finais foram concentrados, usando-se um evaporador rotativo a vácuo e fluxo de N₂, para 100 µL. Esses foram injetados em um cromatógrafo a gás (GC, Agilent Technologies modelo 7890B) com injetor automático (Agilent Technologies modelo 7890B) acoplado a um detector de ionização de chamas (Agilent Technologies modelo 7890B, FID). As condições do equipamento estão descritas em Guimarães *et al.*³ Os compostos quantificados foram aqueles que continham de 13 a 33 átomos de carbono na cadeia (*n*-C₁₃ a *n*-C₃₃). A quantificação desses compostos foi feita através da construção de uma curva analítica obtida a partir da injeção de padrões (n = 5) com concentrações de *n*-alcanos distintas (5 a 100 mg L⁻¹). O coeficiente de correlação linear de Pearson para essas curvas de calibração foi igual ou superior a 99,5% (r² = 0,995) para todos os compostos analisados. A concentração final do analito foi calculada com base no volume final de extrato e na massa de sedimento seco extraído. O resultado final foi reportado em ng g⁻¹ de sedimento seco.

O cálculo de recuperação do surrogate foi realizado através da área de quantificação dos compostos (hexadeceno/eicoseno). A faixa de recuperação considerada aceita foi entre 60 e 120%. As amostras que não obtiveram essa faixa de recuperação foram refeitas.

A determinação do limite de detecção do método (LDM) foi baseada em Shrivastava e Gupta.²⁶ Ela foi calculada a partir da análise de sete replicatas de sulfato de sódio fortificadas com uma solução padrão (20 µL; 50 µg mL⁻¹) contendo os *n*-alcanos de interesse. O LDM foi calculado como três vezes (3×) o desvio padrão dessas análises. Os valores obtidos variaram de 8,51 a 36,1 ng µL⁻¹ (Material Suplementar, Tabela 1S).

A análise do padrão de qualidade analítico adotado no presente trabalho foi realizada conforme proposto por Citac/Eurachem²⁷. A cada 10 amostras, foi realizada a extração de uma amostra branco (Na₂SO₄ calcinado) para avaliar a presença de possíveis interferentes nas análises. As concentrações de todos os compostos estiveram menores que o LDM para as amostras branco analisadas.

Para avaliar a repetibilidade e acurácia do método, devido à baixa massa das amostras coletadas no presente estudo, avaliou-se três amostras branco (sulfato de sódio calcinado) fortificadas com uma solução padrão (100 µL, 50 µg mL⁻¹) contendo os *n*-alcanos de interesse. A recuperação dos compostos variou de 69 a 132% (Material Suplementar, Tabela 2S). O desvio padrão relativo das concentrações obtidas para as três amostras analisadas variou de 3,2 a 19% (Material Suplementar, Tabela 2S).

Índices aplicados

Baseando-se nas concentrações dos *n*-alcanos detectados, alguns índices foram aplicados para melhor entender a distribuição de M.O. para a região de estudo.

O CPI (Índice Preferencial de Carbono) é uma relação entre as concentrações dos compostos com cadeias ímpares e pares de carbono e pode ser calculado através da seguinte equação:^{11,28}

$$CPI = \frac{1}{2} \left(\frac{[n-C25] + [n-C27] + [n-C29] + [n-C31] + [n-C33]}{[n-C24] + [n-C26] + [n-C28] + [n-C32]} + \frac{[n-C25] + [n-C27] + [n-C29] + [n-C31] + [n-C33]}{[n-C26] + [n-C28] + [n-C32] + [n-C34]} \right) \quad (1)$$

A TAR (Razão Terrígena-Aquática) verifica a importância de compostos de maiores massas moleculares sobre aqueles com menores massas moleculares, sendo calculada através da seguinte equação:²⁹

$$TAR = \frac{[n-C27] + [n-C29] + [n-C31]}{[n-C15] + [n-C17] + [n-C19]} \quad (2)$$

O Norm31 avalia a relação entre as concentrações do *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁, através da seguinte equação:^{30,31}

$$Norm31 = \frac{[n-C31]}{[n-C29] + [n-C31]} \quad (3)$$

O ACL₂₃₋₃₃ (Tamanho Médio de Cadeia) descreve o número médio de carbono dos *n*-alcanos (com 23 a 33 átomos de carbono) presentes em uma região, podendo ser calculado através da seguinte equação:²⁸

$$ACL_{23-33} = \frac{\sum [Ci] \times i}{\sum [Ci]} \quad (4)$$

onde: Ci = *n*-alcanos com *i* números de carbono (*i* variando de 23 a 33).

O PAQ (Índice de Produção Aquática) é utilizado para avaliar se a principal fonte de M.O. de uma região são as macrófitas emersas, flutuantes/submersas ou a vegetação superior, sendo calculado através

da seguinte equação:¹²

$$PAQ = \frac{[n-C23] + [n-C25]}{[n-C23] + [n-C25] + [n-C29] + [n-C31]} \quad (5)$$

Análise estatística

O software BioEstat AnalysSoft, versão 6, foi utilizado na realização das correlações de Pearson feitas entre as variáveis analisadas ($p < 0,05$). O software Arcgis 10.1 (Envi, 2016) foi usado para confecção dos mapas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Distribuição granulométrica e da matéria orgânica no estuário do Rio Itapicuru

O conteúdo de argila e silte encontrado nas amostras avaliadas variou de 0,5 a 2,5% e de 1,6 a 17%, respectivamente (Tabela 1). O conteúdo arenoso foi predominante em todas as amostras, com teores variando de 81 a 98% (Tabela 1, Figura 3). Essa predominância se dá

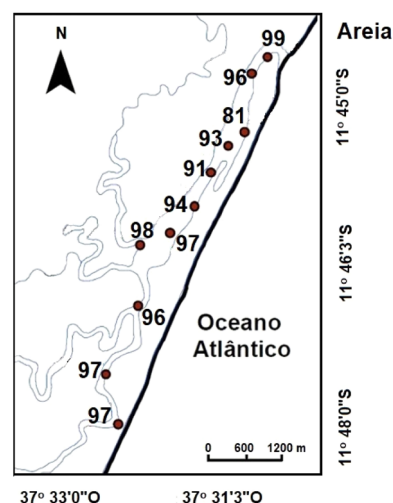


Figura 3. Distribuição do conteúdo de areia (%) encontrada ao longo do estuário do Rio Itapicuru

Tabela 1. Conteúdo de areia, silte e argila (%); concentrações de carbono orgânico total (COT, %) e *n*-alcanos totais (AlcTot, ng g⁻¹); e valores de δ¹³C (‰), índice preferencial de carbono (CPI), razão terrestre-aquático (TAR), tamanho médio de cadeia (ACL₂₃₋₃₃), índice de produção aquática (PAQ) e razão entre o *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁ (Norm31) encontrados nas amostras coletadas no estuário do Rio Itapicuru

Amostras	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	COT (%)	AlcTot (ng g ⁻¹)	δ ¹³ C (‰)	CPI	TAR	Norm31	ACL ₂₃₋₃₃	PAQ
Sed 01	98	1,6	0,6	n.d	< LDM	n.d	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
Sed 02	96	3,1	0,5	n.d	515	n.d	1,42	n.c	0,43	29,9	0
Sed 03	81	17	2,5	0,72	< LDM	-25,3	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
Sed 04	93	5,8	1,1	0,40	825	-25,5	4,11	n.c	0,34	29,4	0
Sed 05	91	7,6	1,4	0,35	1448	-25,5	3,60	5,11	0,28	28,1	0,17
Sed 06	94	5,1	0,8	0,18	766	-25,2	2,38	n.c	0,33	28,4	0
Sed 07	97	2,7	0,7	0,15	606	-21,9	3,29	9,40	0,29	27,9	0,20
Sed 08	98	1,8	0,6	n.d	< LDM	n.d	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
Sed 09	96	3,6	0,7	0,61	5024	-27,6	3,58	8,41	0,27	27,8	0,22
Sed 10	97	2,6	0,6	0,24	< LDM	-27,3	n.c	n.c	n.c	n.c	n.c
Sed 11	97	2,2	0,6	0,32	4324	-27,6	2,93	2,82	0,27	27,7	0,25

(n.c): não calculado devido a não detecção de compostos cuja concentração é usada na fórmula. (n.d): não detectado. (< LDM): concentração menor que o limite de detecção do método.

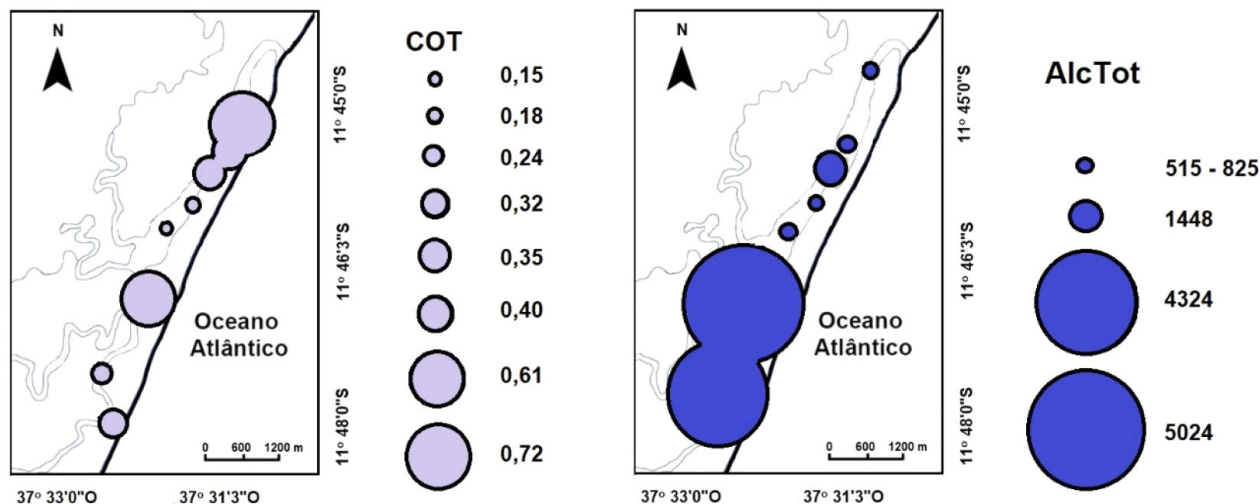


Figura 4. Distribuição das concentrações de carbono orgânico total (COT, %) e AlcTot (somatório da concentração de *n*-alcanos detectados, ng g⁻¹) encontradas ao longo do estuário do Rio Itapicuru

devido às características hidrodinâmicas da região.^{3,32} O Rio Itapicuru apresenta uma alta vazão, sendo uma das maiores do Litoral Norte. Além disso, seu estuário tem um canal estreito, com correntes de alta intensidade, o que dificulta a deposição dos sedimentos finos (silte e argila), que são carregados para locais adjacentes.³² A região de coleta também é dominada por ondas e correntes de maré que aumentam a hidrodinâmica local,³² permitindo o depósito de maiores proporções de areia.³²⁻³⁵ Destaca-se ainda a presença de erosão nos cordões litorâneos e nas planícies costeiras da região, que podem ser responsáveis pelo sedimento arenoso depositado no estuário em questão.³²

As concentrações de COT e de AlcTot (somatório dos *n*-alcanos totais) encontradas variaram de não detectado (n.d.) a 0,72% e de <LDM a 5014 ng g⁻¹ (Tabela 1). Esses valores são menores ou estão na mesma ordem de grandeza que aqueles já reportados para a área de estudo.³ Eles também são menores que aqueles encontrados em outros estuários tropicais brasileiros^{16,36-39} e internacionais.⁴⁰⁻⁴² Isso provavelmente se deve ao fato de que a fração arenosa no presente estudo foi alta, diminuindo a concentração de M.O. adsorvida no sedimento amostrado. Destaca-se também que as análises de COT e AlcTot no presente estudo foram realizadas somente na fração sedimentar com diâmetro menor que 180 μm, enquanto nos demais trabalhos ela foi realizada na amostra total.

Na Figura 4, tem-se o mapa da distribuição do COT e AlcTot ao longo da região estudada. Não houve correlação significativa entre COT e AlcTot ($p = 0,12$), indicando diferenças na distribuição de ambas as variáveis ao longo da área de estudo. Para o COT, as maiores concentrações ocorreram onde os teores de areia são menores (Figura 3). Guimarães *et al.*,³ estudando a variação temporal de *n*-alcanos no estuário do Rio Itapicuru, haviam observado essa tendência, atribuindo-a ao fato de que fração mais grossa do sedimento (areia) tem menor tendência de acumular M.O. quando comparada a mais fina (silte e argila). Isso se deve a menor superfície de contato e capacidade de troca catiônica que essa fração tem.^{25,43}

Para AlcTot, as maiores concentrações ocorreram mais a jusante do estuário. Essa região apresenta uma Mata Atlântica densa e maiores contribuições de braços fluviais. Enquanto isso, os menores valores de AlcTot foram observados na desembocadura do estuário e em sua região mediana (Figura 4). Isso provavelmente se dá pela diminuição da faixa vegetação nas margens, em comparação com a parte mais interna do estuário, sendo também relatados desmatamentos da vegetação nativa e plantações de cocos na área de estudo.³²

Fontes de matéria orgânica para o estuário do Rio Itapicuru

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ do COT variaram de $-27,6$ a $-21,9\%$ (Tabela 1), indicando que a principal fonte de M.O. para o estuário do Rio Itapicuru são as plantas terrígenas do tipo C₃ (valores do $\delta^{13}\text{C}$ variando de -30 a -22%).⁴³⁻⁴⁵ O estuário do Rio Itapicuru e sua área adjacente apresentam uma Mata Atlântica bem desenvolvida, com a presença de vegetação de mangue, cujas principais espécies apresentam o ciclo fotossintético em questão.

Na Figura 5, tem-se o mapa de distribuição do $\delta^{13}\text{C}$ ao longo da área de estudo. Ao contrário do AlcTot, os menores valores foram encontrados a montante do estuário. Uma vez que a Mata Atlântica é mais desenvolvida nessa região, a introdução de M.O. providas de plantas do tipo C₃ deve ser mais significativa, fazendo com que a M.O. depositada seja mais empobrecida em ¹³C que nas demais áreas do estuário. Já no interior da área amostrada, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ são maiores. Apesar das plantas do tipo C₃ ainda serem a principal fonte de M.O., esses maiores valores mostram que possivelmente a contribuição fitoplancônica nessa área é mais significativa que nas demais. A influência marinha nessa região é maior que no interior do estuário, o que pode estar contribuindo nesses valores de $\delta^{13}\text{C}$.

As concentrações de *n*-alcanos individuais encontradas no presente estudo podem ser verificadas no Material Suplementar

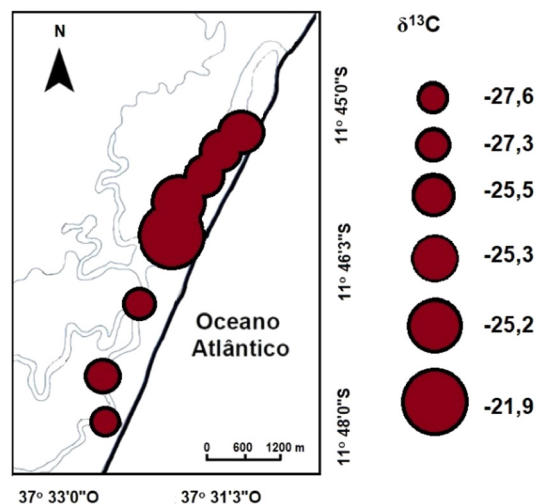


Figura 5. Variação espacial dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) encontrados ao longo do estuário do Rio Itapicuru

(Tabela 1S). Algumas amostras apresentaram concentrações abaixo de LDM para todos os compostos analisados. Entretanto, para aquelas onde houve a detecção de *n*-alcanos, observa-se o predomínio de moléculas ímpares, principalmente de *n*-C₂₉, seguido pelo *n*-C₃₁. Esse perfil é comumente observado em amostras coletadas em ambientes aquáticos,^{16,38,39,46} e está associado à vegetação que se desenvolve no entorno desses sistemas.

Deve-se destacar que foram também observadas concentrações significativas de *n*-C₂₂ e *n*-C₂₄ entre os *n*-alcanos detectados (Tabela 1S). Geralmente, a prevalência de compostos pares está associada à presença de contaminação por petróleo.^{37,42} Entretanto, esse tipo de perfil também é observado em ambientes preservados,

podendo estar associado à degradação da matéria orgânica,⁴⁷ bem como à produção bacteriana⁴⁸ e fúngica.^{48,49}

Para melhor entender a distribuição e fontes dos *n*-alcanos para o estuário do Rio Itapicuru, calculou-se o CPI, TAR, PAQ, Norm31 e ACL₂₃₋₃₃ nas amostras onde os compostos foram detectados. Os resultados encontrados para cada uma dessas razões podem ser observados na Tabela 1 e na Figura 6.

Os valores de CPI (Tabela 1, Figura 6) variaram de 1,42 a 4,11. Esse índice mostra a relação entre as concentrações das cadeias ímpares e pares encontradas em um ambiente, podendo ser usado para distinguir se a principal fonte de M.O. para uma região é natural ou antropogênica. Valores de CPI maiores que 3 são geralmente

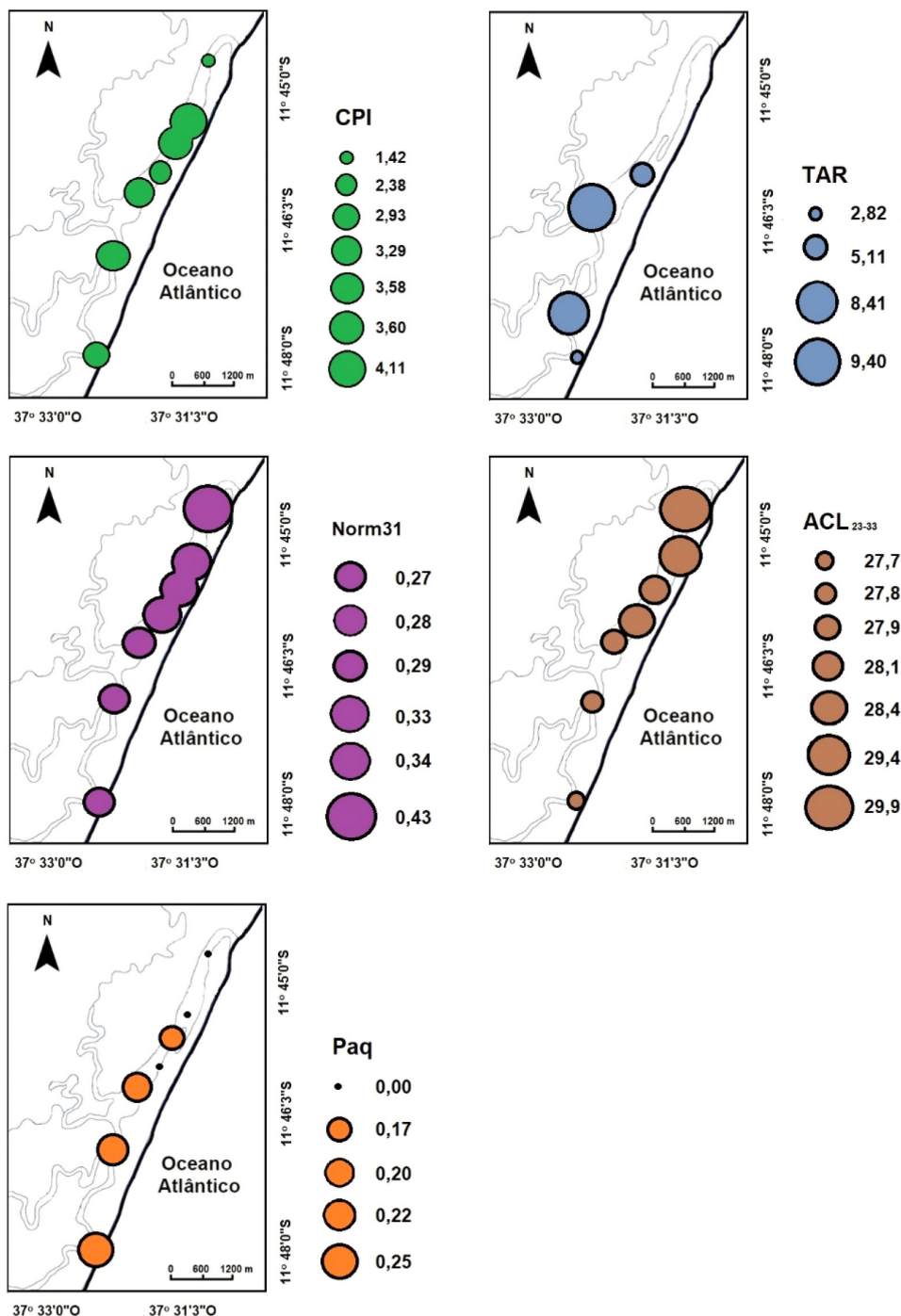


Figura 6. a) Mapas de distribuição dos valores de CPI (índice preferencial de carbono); b) TAR (razão terrestre-aquático); c) PAQ (índice de produção aquática); d) Norm31 (razão entre *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁) e; e) ACL₂₃₋₃₃ (tamanho da cadeia média) encontrados nas amostras coletadas no presente estudo

relacionados às fontes terrígenas/biogênicas de M.O. Valores próximos a 1 são geralmente relacionados às fontes petrogênicas.¹¹ Assim, para a maioria das amostras, a principal fonte de M.O. para o estuário do Rio Itapicuru é aquela provinda da produção biogênica de plantas superiores. Somente a amostra Sed 02 apresentou valores próximos a 1 (Tabela 1, Figura 6). Entretanto o estuário do Rio Itapicuru apresenta-se pouco contaminado por petróleo.¹ Ankit et al.⁵⁰ encontraram que baixos valores de CPI em ambientes pouco contaminados podem estar relacionados à reciclagem de matéria orgânica presente no sedimento. Assim, o valor de CPI observado na região em questão (Sed 02) pode estar vinculado à uma maior degradação da matéria orgânica sedimentar.

Os valores de TAR (Tabela 1, Figura 6) variaram de 2,82 a 9,40. Diversos autores têm aplicado essa razão para verificar se o aporte de M.O. para uma determinada região é principalmente alóctone ou autóctone.²⁹ Segundo Yu²⁹ e Chevalier,⁵¹ valores de TAR maiores que 4 demonstram que as principais fontes de M.O. para uma região são as plantas terrígenas superiores. Valores menores que 4 estão relacionados à produção fitoplanctônica. Somente um ponto (Sed 11, Tabela 1, Figura 6) apresentou resultado menor que 4, indicando a influência dos produtores primários marinhos na M.O. depositada. A região onde está localizado esse ponto encontra-se próxima à uma área residencial. Nessa região pode estar ocorrendo despejo de esgoto, fornecendo nutriente às águas, e aumentando a produção fitoplanctônica.

Os valores de ACL₂₃₋₃₃ e Norm31 (Tabela 1, Figura 6) variaram, respectivamente, de 27,7 a 29,9 e de 0,27 a 0,43. Há, assim, a predominância de cadeias de *n*-alcanos longas (ACL₂₃₋₃₃ > 27), com valores de Norm31 menores que 0,5, o que caracteriza M.O. provinda principalmente de plantas vasculares do tipo C₃.^{18,52} Esse resultado corrobora com o fato de que essa região possui o maior manguezal da APA/LN,⁴ com uma área de aproximadamente 900 Km² de vegetação lenhosa.²¹ Essa vegetação tem como principais espécies *R. mangle*, *A. schaueriana*, *A. germinans*, *L. racemosa* e *C. erectus* (mangue-de-botão), que são do tipo C₃.

Os valores de PAQ (Tabela 1, Figura 6) variaram de 0,00 a 0,25. Esse índice é geralmente usado para avaliar a influência de macrófitas submersas, emersas/flutuantes e plantas superiores na M.O. depositada.¹² Valores de PAQ maiores que 0,4 (que não ocorreu no presente estudo) mostram que principal fonte de M.O. para a região são as macrófitas submersas e/ou flutuantes. Valores entre 0,1 e 0,4, que foram encontrados para as amostras Sed 5, Sed 07, Sed 09 e Sed 11 (Tabela 1, Figura 6), mostram que a origem dessa M.O. são as macrófitas emersas.¹² Se o PAQ for menor que 0,1, o que aconteceu nas amostras Sed 02, Sed 04 e Sed 06 (Tabela 1, Figura 6), a M.O. depositada na região é predominantemente terrígena. As macrófitas se desenvolvem em regiões litorâneas de ambientes quentes, com alta produção de nutrientes e com baixa hidrodinâmica. Além disso, ambientes que sofreram ação antrópica podem favorecer o crescimento desse tipo de vegetação.^{53,54} No presente estudo, a contribuição dessas macrófitas se dá principalmente nas partes mais internas do estuário, havendo um aumento dos valores desse índice para essa direção (Figura 6). Mais a montante do estuário, há uma maior contribuição fluvial dos braços ao longo do rio e das áreas úmidas presentes.⁴ Provavelmente ela ocorre pelo crescimento favorável dessas plantas, devido às ações antrópicas da região. Próximo a esse ponto ocorreram desmatamentos para construções de casas e do Pfer de Barra de Siribinha, criando áreas alagadas e com baixa hidrodinâmica. Segundo o CRA,⁴ espécies como orelha-de-burro (*Pontederia lanceolata*), aguapé (*Eichhornia crassipes*), briófitas-veludo (*Sphagnum* sp.) e (*Spartina alterniflora*) são comuns na região.

CONCLUSÃO

As concentrações de matéria orgânica no estuário do Rio Itapicuru são baixas devido à predominância de sedimentos arenosos. Esses são provindos dos cordões litorâneos e das planícies costeiras da região, e sua distribuição está associada às características hidrodinâmica e à geologia local. O estuário do Rio Itapicuru encontra-se preservado, sendo que a matéria orgânica da região tem origem biogênica. As principais fontes dessa matéria orgânica são as plantas do tipo C₃, provindas dos manguezais bem desenvolvidos que ocorrem no local. As macrófitas emersas também são importantes fontes de matéria orgânica para o estuário em questão. Algumas áreas apresentam matéria orgânica sendo reciclada e/ou com fonte bacteriológica.

MATERIAL SUPLEMENTAR

O material suplementar desse trabalho (Tabelas 1S e 2S) está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br/>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

J. S. S. agradece à Pró-Reitoria de Pesquisa, Criação e Inovação (PROPCI) da Universidade Federal da Bahia (UFBA), pela bolsa de Iniciação Científica (Edital PROPCI – PROPG/UFBA 201/2014 – PRODOC/UFBA 2014). J. S. S. e I. D. G. L. agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de mestrado. A. C. R. A. B. (CNPq 305210/2019-0) e A. F. S. Q. (CNPq 313221/2020-0) agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas de produtividade. Os autores agradecem a André Luiz Amorim dos Santos Junior pela cessão de sua casa durante as estadias em Conde, facilitando a realização das coletas. Os autores também agradecem a André Luiz Amorim dos Santos Junior, Lucas de Almeida Guimarães, Larissa Nabuco e aos pescadores da comunidade de Siribinha pela ajuda na realização das coletas.

REFERÊNCIAS

- Guimarães, L. M.; de França, E. J.; de Arruda, G. N.; Albergaria-Barbosa, A. C. R.; *Mar. Pollut. Bull.* **2020**, *156*, 111218. [Crossref]
- INEMA - Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos; *Comitê da Bacia Hídrica do Itapicuru*, 2018. [Link] acessado em abril 2023
- Guimarães, L. M.; Lima, T. A. C.; de Franca, E. J.; de Arruda, G. N.; de Souza, J. R. B.; de Albergaria-Barbosa, A. C. R.; *Quim. Nova* **2019**, *42*, 611. [Crossref]
- Centro de Recursos Ambientais (CRA); *Análise Preliminar de Risco à Saúde Humana*, Relatório Síntese, 2005. [Link] acessado em abril 2023
- Dittmar, T.; Lara, R. J.; *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **2001**, *52*, 249. [Crossref]
- Alongi, D. M.; *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **2008**, *76*, 1. [Crossref]
- Kristensen, E.; Andersen, F. Ø.; *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **1987**, *109*, 15. [Crossref]
- Xing, L.; Zhang, H.; Yuan, Z.; Sun, Y.; Zhao, M.; *Cont. Shelf Res.* **2011**, *31*, 1106. [Crossref]
- Izart, A.; Palhol, F.; Gleixner, G.; Elie, M.; Blaise, T.; Suarez-Ruiz, I.; Sachsenhofer, R. F.; Privalov, V. A.; Panova, E. A.; *Org. Geochem.* **2012**, *43*, 125. [Crossref]
- Killops, S.; Killops, V.; *Introduction to Organic Geochemistry*, 2nd ed.; Blackwell Publishing: Malden, 2005.
- Eglinton, G.; Hamilton, R. J.; *Science* **1967**, *156*, 1322. [Link] acessado em abril 2023

12. Ficken, K. J.; Li, B.; Swain, D. L.; Eglinton, G.; *Org. Geochem.* **2000**, *31*, 745. [Crossref]
13. Pu, Y.; Wang, C.; Meyers, P. A.; *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* **2017**, *475*, 106. [Crossref]
14. Schefuß, E.; Ratmeyer, V.; Stuu, J. B. W.; Jansen, J. H. F.; Damsté, J. S. S.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, *67*, 1757. [Crossref]
15. Meyers, P. A.; *Chem. Geol.* **1994**, *114*, 289. [Crossref]
16. Albergaria-Barbosa, A. C. R.; Schefuß, E.; Taniguchi, S.; Santos, P. S.; Cunha-Lignon, M.; Tassoni-Filho, M.; Figueira, R. C. L.; Mahiques, M. M.; Bicego, M. C.; *Regional Studies in Marine Science* **2022**, *57*, 102728. [Crossref]
17. Schubert, C. J.; Calvert, S. E.; *Deep Sea Res., Part I* **2001**, *48*, 789. [Crossref]
18. Zhou, J.; Wu, Y.; Zhang, J.; Kang, Q.; Liu, Z.; *Chemosphere* **2006**, *65*, 310. [Crossref]
19. Alvares, C. A.; Stape, J. L.; Sentelhas, P. C.; Gonçalves, J. L. M.; Sparovek, G.; *Meteorol. Z.* **2013**, *22*, 711. [Crossref]
20. INEMA - Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos, disponível em <http://www.inema.ba.gov.br/gestao-2/unidades-de-conservacao/apaa>, acessado em abril 2023.
21. Esquivel, M. S.; *O Quaternário Costeiro do Município de Conde: Implicações para a Gestão Ambiental*; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, Bahia, Brasil, 2006. [Link] acessado em abril de 2023
22. Bittencourt, A. C. S. P.; Livramento, F. C.; Dominguez, J. M. L.; Silva, I. R.; *Rev. Bras. Geocienc.* **2010**, *40*, 125. [Crossref]
23. Nunes, J. M. C.; de Matos, M. R. B. *Litoral Norte da Bahia: Caracterização Ambiental, Biodiversidade e Conservação*; Nunes, J. M. C.; Matos, M. R. B., orgs.; EDUFBA: Salvador, 2017.
24. Centro de Recursos Ambientais (CRA); *Projeto de Gerenciamento Costeiro. Diagnóstico Oceanográfico e Proposição de Disciplinamento de Usos da Faixa Marinha do Litoral Norte do Estado da Bahia*, Relatório Técnico, 2003.
25. Zhang, Z.; Zhao, M.; Eglinton, G.; Lu, H.; Huang, C.; *Quat. Sci. Rev.* **2006**, *25*, 575. [Crossref]
26. Shrivastava, A.; Gupta, V.; *Chron. Young Sci.* **2011**, *2*, 21. [Crossref]
27. CITAC, EURACHEM; *Guide to Quality in Analytical Chemistry*, 2nd ed.; Citac and Eurachem: United Kingdom, 2002. [Link] acessado em abril 2023
28. Poynter, J. G.; Farrimond, P.; Robinson, N.; Eglinton, G. Em *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*; Sarthein, M.; Leinen, M., eds.; Springer: Dordrecht, 1989.
29. Yu, Y.; Li, Y.; Guo, Z.; Zou, H.; *Arch. Environ. Prot.* **2016**, *42*, 49. [Crossref]
30. Carr, A. S.; Boom, A.; Grimes, H. L.; Chase, B. M.; Meadows, M. E.; Harris, A.; *Org. Geochem.* **2014**, *67*, 72. [Crossref]
31. Rommerskirchen, F.; Eglinton, G.; Dupont, L.; Rullkötter, J.; *Geochem., Geophys., Geosyst.* **2006**, *7*, 1. [Crossref]
32. Farias, F. F.; *Condições de Sedimentação e Preenchimento dos Estuários do Itapicuru e Real, Litoral Norte do Estado da Bahia*; Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia, Bahia, Brasil, 2014. [Link] acessado em abril 2023
33. Flemming, B. W.; *Cont. Shelf Res.* **2000**, *20*, 1125. [Crossref]
34. Boer, P. L.; Gelder, A.; Nio, S.; *Tide-Influenced Sedimentary Environments and Facies*, 1st ed.; Springer: Dordrecht, 1988.
35. Shepard, F. P.; *SEPM Journal of Sedimentary Research* **1954**, *24*, 1. [Crossref]
36. Maioli, O. L. G.; de Oliveira, C. R.; Dal Sasso, M. A.; Madureira, L. A. S.; Azevedo, D. A.; de Aquino Neto, F. R.; *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* **2012**, *114*, 140. [Crossref]
37. de Lima Sobrinho, R.; Peçanha, G. C.; de Souza, T. M.; Cotovicz Junior, L. C.; Vidal, L. O.; Pereira Netto, A. D.; Bernardes, M. C.; *Environ. Pollut.* **2023**, *316*, 120567. [Crossref]
38. da Costa, B. V. M.; Santos, P. J. P.; Yogui, G. T.; *Estuaries Coasts* **2021**, *44*, 1262. [Crossref]
39. Wilhelm, M. M.; Cabral, A. C.; Dauner, A. L. L.; Garcia, M. R.; Figueira, R. C. L.; Martins, C. C.; *Environ. Earth Sci.* **2023**, *82*, 22. [Crossref]
40. Gadelha, L. G.; Frena, M.; Damasceno, F. C.; Santos, E.; Sant'Anna, M. V. S.; Vinhas, M. A.; Barreto, T. S. A.; Alexandre, M. R.; *Mar. Pollut. Bull.* **2019**, *149*, 110607. [Crossref]
41. Dan, S. F.; Liu, S. M.; Yang, B.; Udoh, E. C.; Umoh, U.; Ewa-Oboho, I.; *Sci. Total Environ.* **2019**, *678*, 351. [Crossref]
42. Zou, Y.; Wang, C.; Liu, X.; Wang, H.; *Mar. Pollut. Bull.* **2022**, *178*, 113639. [Crossref]
43. Ramaswamy, V.; Gaye, B.; Shirodkar, P. V.; Rao, P. S.; Chivas, A. R.; Wheeler, D.; Thwin, S.; *Mar. Chem.* **2008**, *111*, 137. [Crossref]
44. Barros, G. V.; Martinelli, L. A.; Novais, T. M. O.; Ometto, J. P. H. B.; Zuppi, G. M.; *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*, 2226. [Crossref]
45. Fry, B.; *Stable Isotope Ecology*, 2006th ed.; Springer: New York, 2006.
46. Zhang, T.; Wang, X.; *J. Ocean Univ. China* **2019**, *18*, 735. [Crossref]
47. Welte, D. H.; Ebbardt, G.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1968**, *32*, 465. [Crossref]
48. Grimalt, J.; Albaiges, J.; Al-Saad, H. T.; Douabul, A. A. Z.; *Naturwissenschaften* **1985**, *72*, 35. [Link] acessado em abril 2023
49. Grimalt, J.; Albaiges, J.; *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1987**, *51*, 1379. [Crossref]
50. Ankit, Y.; Mishra, P. K.; Kumar, P.; Jha, D. K.; Kumar, V. V.; Ambili, V.; Anoop, A.; *Mar. Chem.* **2017**, *196*, 62. [Crossref]
51. Chevalier, N.; Savoye, N.; Dubois, S.; Lama, M. L.; David, V.; Lacroart, P.; le Ménach, K.; Budzinski, H.; *Org. Geochem.* **2015**, *88*, 69. [Crossref]
52. Belligotti, F. M.; Carreira, R. S.; Soares, M. L. G.; *Geochim. Bras.* **2007**, *21*, 71. [Link] acessado em abril 2023
53. Henry-Silva, G. G.; Camargo, A. F. M.; *Planta Daninha* **2006**, *24*, 21. [Crossref]
54. Cunha-Santino, M. B.; Bianchini Junior, I.; *Boletim ABLimno* **2011**, *39*, 1.