

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA MESTRADO ACADÊMICO EM OCEANOGRAFIA

#### JEFFERSON HORLEY FEITOSA SEREJO

DESVENDANDO AS FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA OS SEDIMENTOS
DE UMA ÁREA DE MANGUEZAL SOB A INFLUÊNCIA DE MACROMARÉ:
COMPLEXO ESTUARINO DE SÃO MARCOS, MARANHÃO, BRASIL.

#### JEFFERSON HORLEY FEITOSA SEREJO

## DESVENDANDO AS FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA OS SEDIMENTOS DE UMA ÁREA DE MANGUEZAL SOB A INFLUÊNCIA DE MACROMARÉ: COMPLEXO ESTUARINO DE SÃO MARCOS, MARANHÃO, BRASIL.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do título de Mestre em Oceanografia.

Linha de Pesquisa: Dinâmica de Sistemas

Costeiros e Oceânicos.

Área de Concentração: Oceanografia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco José da Silva Dias

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Serejo, Jefferson Horley Feitosa. Desvendando as fontes de matéria orgânica para os sedimentos de uma área de manguezal sob a influência de macromaré: Complexo Estuarino de São Marcos, Maranhão, Brasil / Jefferson Horley Feitosa Serejo. - 2018.
64 p.

Co-orientador(a): Francisco José da Silva Dias.

Orientador(a): Carlos Eduardo de Rezende.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Oceanografia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

1. Isótopos estáveis. 2. Lignina. 3. Manguezais. 4. Matéria orgânica. 5. Razão C/N. I. Dias, Francisco José da Silva. II. Rezende, Carlos Eduardo de. III. Título.

SEREJO, Jefferson Horley Feitosa. Desvendando as Fontes De Matéria Orgânica Para os Sedimentos de Uma Área de Manguezal Sob a Influência de Macromaré: Complexo Estuarino de São Marcos. 2018. 64 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Oceanografía, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do título de Mestre em Oceanografia.

Linha de Pesquisa: Dinâmica de Sistemas Costeiros e Oceânicos.

Área de Concentração: Oceanografia Química

Aprovada em 27/03/2018

#### COMISSÃO EXAMINADORA

Dr. Carlos Eduardo de Rezende (LCA/CBB/UENF)
Doutor em Ciências
ORIENTADOR

Dr. Francisco José da Silva Dias (LHiCEAI/ICMar/UFMA)
Doutor em Oceanografia Física
CO-ORIENTADOR

Dra. Marianna Basso Jorge (LabEcotox/ICMar/UFMA) Doutora em Fisiologia Animal

Dr. José Edvar Aguiar (CCET/BICT/UFMA) Doutor em Ciências Marinhas Tropicais

SÃO LUÍS

Dedico esta dissertação ao meu pai Ismael Pires (in memoriam), que partiu uma semana depois da defesa deste trabalho. Pai obrigado por tudo, vou levar para sempre os teus ensinamentos. Você estará eternamente em minha memória e no meu coração.

#### **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu Deus, por ter renovado as minhas forças e a minha fé todos os dias ao longo desses dois anos, não deixando com que eu desistisse. Toda honra a Ele.

A minha mãe Telma Feitosa, e aos meus pais Nilton César Serejo e Ismael Pires (in memoriam) pelo apoio incondicional, por sempre acreditar em mim, me ajudando a subir cada degrau na busca da realização dos meus sonhos.

Aos meus avós paternos Horley Serejo, Dora Serejo, e maternos João Feitosa e Almira Feitosa (in memoriam) pelo amor e carinho, e pelo incentivo. A todas as minhas tias pelo incentivo e por sonharem junto comigo. A minha tia Cidinha Serejo pelo apoio de sempre e por ser a minha grande incentivadora e inspiração que me motiva a seguir em frente e alcançar meus objetivos. Também a tia Célia Feitosa pelas conversas, palavras de encorajamento e por acreditar no meu potencial. Aos meus primos, especialmente a Ediane Feitosa, Thais Nara Rodrigues e Adaldson Feitosa por acreditarem na minha capacidade, pelas longas conversas motivadoras e pelo suporte de sempre.

Ao meu orientador prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende por ter aceitado o desafio de me orientar a distância, por ter sido tão solícito desde o primeiro contato, e por toda a paciência, dedicação com a minha pessoa e pela compreensão diante das minhas dificuldades.

Ao LCA-UENF pelo suporte logístico e financeiro que viabilizou as coletas e as análises das amostras. A todos técnicos e pesquisadores do LCA-UENF pelo apoio: Bráulio Cherene, Thiago Rangel, Beatriz Araújo, Marcos Alberto, Ana Paula, Frederico Brito, Marcelo Almeida e Mariany Cavalcante do LBC (UFC). Quero agradecer em especial ao Marcos pela recepção, ao Bráulio que me auxiliou nas coletas e análises de isótopos e ao Thiago Rangel, que me ajudou incansavelmente nas análises de lignina, pelos ensinamentos e por disponibilizar e sacrificar seu tempo para que fosse possível a realização dessas análises.

Aos professores coordenadores do LHiCEAI, Dr. Francisco Dias e Dr. Audálio Rebelo, pelos ensinamentos e oportunidades que me fizeram crescer pessoal, científico e profissionalmente. Obrigado pelo apoio logístico que viabilizou a realização das coletas e envio das amostras para análise no LCA-UENF (RJ) e por disponibilizar a estrutura do LHiCEAI desde o momento das coletas até a escrita da dissertação, me ajudando a conquistar mais esse objetivo na minha vida.

Agradeço em especial ao meu co-orientador prof. Francisco Dias pela dedicação, apoio, e incentivo e pela confiança depositada na minha pessoa. Obrigado pelas contribuições que fizeram melhorar o meu trabalho.

A todos os amigos do LHiCEAI, pela recepção e auxílio, em especial Rômulo Soares, Vanessa Gomes, e principalmente aos meus parceiros Hugo Lima, Vinicius Maciel (Will), Igor Hamid, Vivian Salles e Júlio Martins pelos tantos momentos de compartilhamento de conhecimento e pelos momentos de descontração, sem os quais essa caminhada teria sido mais difícil.

Ao LABCICLOS, na pessoa da profa. Dra. Samara Eschrique, pela disponibilização da estrutura do laboratório para as etapas de pré-processamento das amostras. A profa. Samara pelo incentivo e por sempre acreditar na minha capacidade.

A Mariana Corrêa pelo coleguismo e pelo suporte no transporte das amostras.

Aos meus amigos fiéis, meu quinteto fantástico: Thays Santos, Laisa Alves, Hugo Lima e Rafaella de Jesus pelos muitos momentos e sentimentos compartilhados. Obrigado pela irmandade e carinho. Vocês foram fundamentais nesse processo.

A família Tomodachi, meus amigos de longa data, obrigado pelo apoio, companheirismo e compreensão de todos. Quero agradecer em especial a Brenda Pinheiro e a Hellen Luciane pelas palavras de incentivo e motivação no momento em que eu precisei muito ouvir aquelas palavras. Muito obrigado.

Aos amigos da PICE, em especial o meu grupo pequeno e os amigos Waléria Lisboa, Solange Pereira, e Aleandro Gomes. Obrigado pelo carinho, pelas orações e pelo suporte.

A Universidade Federal do Maranhão (UFMA) por meio do Programa de Pós-Graduação em Oceanografia (PPGOceano) pela oportunidade e pelo investimento na minha pessoa. Aos professores do PPGOceano pelos ensinamentos.

A Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA), pelo auxílio financeiro através da bolsa de mestrado concedida a mim, por meio do edital BM-02605/2016 — FAPEMA, pelos auxílios individuais (Edital InfraEstrutura 03894/15; Edital Universal - 00112/16) e institucionais (PRONEM — Processo: 00079/16). Agradeço também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio individual (Edital Universal Processo: 471924/2013-0) concedidos à Francisco José da Silva Dias.

Aos professores que compuseram a banca examinadora, por ter aceitado o convite, pelas críticas e sugestões que ajudaram a melhorar o meu estudo.

Enfim, a todos que de alguma forma me ajudaram a concluir cada etapa desse processo...

"Some of us give up on life with only a resigned sigh.
Others fight a little, then lose hope. Still others- and I am
one of those- never give up." (The Life of Pi)

Tudo posso naquele que me fortalece (Filipenses 4.13)

SEREJO, Jefferson Horley Feitosa. Desvendando as Fontes De Matéria Orgânica Para os Sedimentos de Uma Área de Manguezal Sob a Influência de Macromaré: Complexo Estuarino de São Marcos. 2018. 64 p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Oceanografía, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

Orientador: Dr. Carlos Eduardo de Rezende Co-orientador: Dr. Francisco José da Silva Dias

Linha de Pesquisa: Dinâmica de Sistemas Costeiros e Oceânicos.

#### **RESUMO**

Os ecossistemas costeiros são ambientes vulneráveis a mudanças locais e globais. A matéria orgânica (MO) que chega a esses ambientes pode ficar retida ou ser exportada para a plataforma adjacente, podendo causar alguns impactos ambientais, sociais e econômicos. O uso de marcadores geoquímicos tem sido útil na caracterização da MO, bem como na investigação das suas fontes e de possíveis mudanças na dinâmica da MO sedimentar. Nesse contexto, o objetivo deste é estabelecer as bases para estimativa quali-quantitativa das diferentes fontes de MO em uma área de manguezal do Complexo Estuarino de São Marcos (CESM) através da análise da composição elementar, isotópica e fenóis de lignina. A área de estudo está localizada em uma região de manguezais do CESM. Amostras de água, sedimentos, séston (material fitoplanctônico) e folhas de manguezais foram coletadas em pontos estabelecidos ao longo da área de estudo, em agosto de 2016. A caracterização físico-química da água foi feita com o auxílio de uma sonda multiparâmetro. Foram coletadas folhas de duas espécies de manguezais e material fitoplanctônico (séston). O material particulado em suspensão foi separado através de ultrafiltração tangencial. Os sedimentos de fundo foram coletados com o auxílio de uma draga Van Veen. A análise granulométrica foi feita em um granulômetro a laser (SALD 3101, Shimadzu). Para a determinação elementar e isotópica, foi utilizado um Analisador Elementar acoplado a um Espectrômetro de Massas Delta V Advantage. Os fenóis de lignina foram caracterizados através da técnica de Hedges e Ertel (1982) e Goñi e Montgomery (2000). Os parâmetros físico-químicos evidenciaram a influência de águas marinhas e a dinâmica da maré na área de estudo. A predominância de material fino foi observada na região, que também apresentou alguns pontos com predominância de areia. O diagrama de Pejrup (1988) mostrou que a área é classificada como de hidrodinâmica moderada a muito alta. Os valores de razão C/N e das assinaturas isotópicas das amostras de MPS e sedimentos indicam a MO é composta por uma mistura de fontes terrestres e marinhas. A hidrodinâmica local é um fator significante na composição e distribuição da MO, causando uma mistura de fontes do tipo  $C_3$ . Valores de  $\delta^{15}$ N revelaram que a área não sofre grandes influências de fontes externas de N, como o lançamento de efluentes, e que as variações desse podem estar relacionadas com o fracionamento isotópico do nitrogênio e diferentes interações microbianas. A presença de MO de origem terrestre foi evidenciada na análise de fenóis de lignina. Valores das razões S/V, C/V indicaram a presença de tecidos lenhosos e não lenhosos de angiospermas, que foi confirmada pelos valores de LPVI. No entanto, tal índice revelou uma maior contribuição de tecidos não lenhosos, evidenciando a reatividade do grupo cinamil. A razão Ac/Al mostrou que a MO no MPS e nos sedimentos varia de bem preservada a degradada. A degradação pode estar relacionada com a atividade de fungos e com a hidrodinâmica local. Assim, concluiu-se que a matéria orgânica sedimentar da área de estudo constitui-se de uma mistura de fontes autóctones e alóctones, de origem marinha e terrestre. Sendo essa última, predominantemente, oriunda de tecidos de angiospermas.

Palavras-chave: matéria orgânica, isótopos estáveis, razão C/N, lignina, manguezais.

SEREJO, J. H. F. Organic Matter Sources to Mangrove Sediments in São Marcos Bay Estuarine Complex Inferred from Carbon Isotopes and Lignin Phenols. 64 p. Thesis (Master). Graduate Program in Oceanography, Federal University of Maranhão, São Luis, Brazil, 2018.

Advisor: Dr. Carlos Eduardo de Rezende Co-advisor: Dr. Francisco José da Silva Dias

Line of research: Coastal and Oceanic systems dynamic.

#### **ABSTRACT**

Coastal ecosystems are environments vulnerable to local and global change. The organic matter (OM) that reaches these environments can be retained or exported to the adjacent areas, which may cause some environmental, social and economic impacts. The use of geochemical tracers has been useful in the characterization of OM, as well as in the investigation of its sources and possible changes in the dynamics of sedimentary OM. Thus, the aim of this study is to establish the basis for qualitative and quantitative estimation of the different OM sources in a mangrove area of the São Marcos Estuarine Complex (SMEC) through elemental, isotopic and lignin phenol analysis. The study area is located in a mangrove area of the SMEC. Samples of water, sediment, seston (phytoplankton material) and mangrove leaves were collected at points within the study area, in August 2016. The physical-chemical characterization of the water was done with the aid of a multiparameter probe. Leaves of two species of mangrove and phytoplankton material (seston) were collected. The suspended particulate material was separated by tangential ultrafiltration. The bottom sediments were collected with the aid of a Van Veen dredger. A laser Diffraction Particle Size Analyzer (SALD 3101, Shimadzu) was used for grain size analysis. For elemental and isotopic determination, an Elemental Analyzer coupled to a Delta V Advantage Mass Spectrometer was used. The lignin phenols were characterized by the technique of Hedges and Ertel (1982) and Goñi and Montgomery (2000). The physical-chemical parameters evidenced the influence of marine waters and the dynamics of the tide in the study area. The predominance of fine material was observed in the region, which also presented some points with predominance of sand. The Pejrup (1988) diagram showed that the area is classified as moderate to very high hydrodynamics. The C:N ratio values and the isotopic signatures of the SPM and sediment samples indicate that the OM is composed of a mixture of terrestrial and marine sources. The local hydrodynamics is a significant factor in the composition and distribution of OM, causing a mixture of  $C_3$  type sources. Values of  $\delta^{15}N$  revealed that the area does not suffer major influences from external N sources, such as the discharge of effluents, and that variations can be related to isotopic fractionation of nitrogen and different microbial interactions. The presence of OM of terrestrial origin was evidenced in the analysis of lignin phenols. Values of the S:V and C:V ratios indicated the presence of woody and non-woody tissues of angiosperms, which was confirmed by LPVI values. However, this index revealed a higher contribution of non-woody tissues, evidencing the reactivity of the cinnamyl group. The Ac/Al ratio showed that the OM in the SPM and in the sediments, varies from well preserved to degraded. Degradation may be related to fungal activity and local hydrodynamics. Thus, it was concluded that the sedimentary organic matter of the study area consists of a mixture of autochthonous and allochthonous sources, of marine and terrestrial origin. The latter being predominantly from angiosperm tissues.

Key-words: organic matter, stable isotopes, C:N ratio, lignin, mangrove.

#### LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Grupos fenólicos derivados da oxidação alcalina da lignina (A); Tipos de vegetação e estrutura química dos monômeros de lignina (B) Fonte: Bianchi (2007) e Tareq, Tanaka e Ohta (2004)	21
Figura 2:	Área de estudo: Área de manguezais no entorno da Ilha do Cajual, Complexo Estuarino de São Marcos	23
Figura 3:	Média histórica da precipitação pluviométrica (mm) durante os anos de 1961 a 2015 para a estação pluviométrica mais próxima da área de estudo (Fonte: INMET)	24
Figura 4:	Esquema de comparação entre os métodos de filtração convencional e filtração tangencial. Fonte: Neves et al. (2011).	27
Figura 5:	Diagrama de Pejrup (1988) com a representação das amostras de fundo de uma área de manguezal do CESM	32
Figura 6:	Composição elementar (A) e isotópica (B) do material foliar coletado no CESM	34
Figura 7:	Composição elementar (A) e isotópica (B) do séston coletado em uma área de manguezais do CESM	34
Figura 8:	Composição elementar (A) e isotópica (B) do MPS coletado em uma área de manguezais do CESM	35
Figura 9:	Composição elementar (A) e isotópica (B) dos sedimentos superficiais em uma área de manguezais do CESM	35
Figura 10:	Relação entre a razão C/N e o $\delta^{13}$ C das amostras de MPS, sedimentos, MPS e de potenciais fontes de matéria orgânica para a área de estudo. Os dados de raiz, galho, casca são referentes a árvores de manguezais, e foram retirados do trabalho de Ribas (2011)	43
Figura 11:	Relação entre os valores do $\delta^{13}$ C e do $\delta^{15}$ N das amostras de MPS, sedimentos, MPS e de potenciais fontes de matéria orgânica para a área de estudo. Os dados de raiz, galho, casca são referentes a árvores de manguezais, e foram retirados do trabalho de Ribas (2011).	45
Figura 12:	Relação entre os valores de $\delta^{13}$ C e $\Lambda 8$ do material vegetal, MPS e sedimentos de fundo para as amostras coletadas em uma área de mangue do CESM. Os dados de raiz, galho, casca são referentes a árvores de manguezais, e foram retirados do trabalho de Ribas (2011)	47

Figura 13:	Relação entre as razões S/V e C/V do material vegetal, MPS e sedimentos de fundo para as amostras coletadas em uma área de mangue do CESM. Os dados de raiz, galho, casca são referentes a árvores de manguezais, e foram retirados do trabalho de Ribas (2011)	49
Figura 14	Relação entre os valores de A8 e razão C/V do material vegetal, MPS e sedimentos de fundo para as amostras coletadas em uma área de mangue do CESM. Os dados de raiz, galho, casca são referentes a árvores de manguezais, e foram retirados do trabalho de Ribas (2011)	49
Figura 15:	Relação entre os valores de (Ac/Al)v e 1/8 do material vegetal, MPS e sedimentos de fundo para as amostras coletadas em uma área de mangue do CESM. Os dados de raiz, galho, casca são referentes a árvores de manguezais, e foram retirados do trabalho de Ribas (2011)	52

#### LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Localização geográfica dos pontos de coleta	26
Tabela 2:	Limite detecção (µg/100mg CO) das amostras utilizadas neste estudo. Valores indicam média±desvio padrão para os analitos: vanilina, acetovanilona, ácido vanilico, siringaldeído, acetosiringona, ácido siríngico, ácido p-cumárico e ácido ferúlico	30
Tabela 3:	Parâmetros físicos e químicos. (*pontos onde o MPS foi coletado)	31
Tabela 4:	Classificação granulométrica das amostras de sedimentos superficiais coletadas no CESM	32
Tabela 5:	Resultados das análises elementar e isotópica das amostras de folhas manguezais, séston, material particulado em suspensão (MPS), e sedimentos superficiais coletados ao longo da área de estudo	33
Tabela 6:	Total de fenóis oriundos da lignina nas amostras coletadas na área de estudo e as razões entre os grupos fenólicos. Valores de Σ8 expressos em mg 10g <sup>-1</sup> (peso seco), e valores de Λ (V+S+C), S (Grupo siringil), V (Grupo vanilil), C (Grupo cinamil), expressos em mg.100 mg CO <sup>-1</sup> . S/V: razão entre os grupos Siringil e Vanilil; C/V: razão entre os grupos Cinamil e Vanilil (Ac/Al)v: razão ácido-aldeído do grupo Vanilil, (Ac/Al)s, razão ácido-aldeído do grupo Siringil. LPVI: Índice de Fenol de Lignina em Vegetação	37
Tabela 7:	Faixa de valores das razões isotópicas para manguezais e fitoplâncton encontrados por outros autores, em outras regiões	40
Tabela 8:	Valores de concentração total de ligninas Λ8 (mg.100 mg CO <sup>-1</sup> ) e dos parâmetros de lignina para outras regiões	46
Tabela 9:	Variação do Índice de Fenol de Lignina em Vegetação (LPVI) de acordo com Tareq, Tanaka e Ohta (2004)	50

#### LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

(Ac/Al)s Razão ácido/aldeído do grupo fenólico siringil (Ac/Al)v Razão ácido/aldeído do grupo fenólico vanilil

BSTFA Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida

C Carbono C Grupo cinamil

C/N Razão carbono/nitrogênio C/V Razão cinamil/vanilil

C<sub>3</sub> Plantas do ciclo Calvin-Benson C<sub>4</sub> Plantas do ciclo Hatch-Slack CESM Complexo Estuarino de são Marcos

CO Carbono orgânico
CO<sub>2</sub> Dióxido de carbono
Corg Carbono orgânico
CuO Óxido de Cobre

DEOLI Departamento de Oceanografia e Limnologia

DHN Diretoria de Hidrografia e Navegação Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O Sulfato amino ferroso hexahidratado

H Hidrogênio HCl Ácido clorídrico

LCA Laboratório de Ciências Ambientais LPVI Lignin Phenol Vegetation Index

MO Matéria orgânica

MOP Matéria orgânica particulada MPS Material particulado em suspensão

N Nitrogênio
N2 Gás nitrogênio
NaOH Hidróxido de sódio
NaSO<sub>4</sub> Sulfato de sódio
Ntotal Nitrogênio
O Oxigênio

OD Oxigênio dissolvido
P Grupo p-hidroxil
PDB Pee Dee Belemnite
pH Potencial hidrogeniônico

S Enxofre

S/V Razão siringil/vanilil

Sal Salinidade T Temperatura

TMCS Trimetilclorossilano

UENF Universidade Estadual do Norte Fluminense

UFMA Universidade Federal do Maranhão

V Grupo vanilil

δ Delta

δ<sup>13</sup>C Razão isotópica do carbono δ<sup>15</sup>N Razão isotópica do nitrogênio

A8 Concentração total de ligninas normalizada para o carbono orgânico

 $\Sigma 8$  Concentração total de ligninas por peso seco

### SUMÁRIO

1. II	NTRODUÇAO	13
1.1.	Regiões costeiras	13
1.2.	Estuários	13
1.3.	Manguezais	15
1.4.	Matéria orgânica	16
1.5.	Composição elementar	17
1.6.	Composição isotópica	18
1.7.	Biomarcadores orgânicos: fenóis de lignina	20
2. C	OBJETIVOS	22
2.1.	Objetivo geral	22
2.2.	Objetivos específicos	22
3. J	USTIFICATIVA	22
4. Á	REA DE ESTUDO	23
5. N	MATERIAIS E MÉTODOS	26
5.1.	Coleta e preparo das amostras	26
5.2.	Análises em laboratório	28
5	2.1. Análise granulométrica	28
5.3.	Análise elementar e isotópica	28
5.4.	Fenóis de lignina	29
6. R	ESULTADOS	31
6.1.	Parâmetros físicos e químicos	31
6.2.	Análise granulométrica	32
6.3.	Composição elementar e isotópica	33
6.	3.1. Material foliar e séston	34
6	3.2. Material Particulado em Suspensão (MPS) e sedimen	tos superficiais
	35	
6.	3.3. Fenóis de lignina	36
7. D	DISCUSSÃO	38
7.1.	Caracterização físico-química	38
7.2.	Caracterização granulométrica	39

	7.2.1. Análise elementar e isotópica	39
	7.2.2. Fenóis de lignina	46
8.	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

#### 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1. Regiões costeiras

As zonas costeiras são ambientes de transição que estão entre os mais importantes e vulneráveis ambientes do planeta (JICKELLS, 1998). Devido a sua localização, estão expostas a diversos tipos de pressão, tanto naturais quanto antrópicas. Essas regiões oferecem diversos benefícios para a população, entre eles estão a disponibilização de recursos renováveis e não renováveis, recreação, onde diversas atividades industriais e turísticas acontecem (FERREIRA; MARQUES; SEIXAS, 2017). Todos esses fatores aliados ao crescimento populacional contribuem para o aumento de atividades que causam impactos nos ecossistemas inseridos nessas regiões.

Entre os principais problemas ambientais nas zonas costeira, Jickells (1998) cita a sobrepesca, fontes pontuais e difusas de contaminantes orgânicos e inorgânicos, eutrofização e perda de habitats. Além disso, a destruição de ecossistemas como os manguezais pode resultar em problemas como a erosão costeira (NITTROUER; BRUNSKILL; FIGUEIREDO, 1995). O despejo de contaminantes, por exemplo, causa impactos nos processos biogeoquímicos com a entrada excessiva de nutrientes nos corpos d'água. O excesso de nutrientes pode levar a problemas com a eutrofização e suas consequências, como a diminuição dos níveis de oxigênio na coluna d'água e o desequilíbrio da cadeia trófica (BIANCHI, 2007).

Portanto, com o acelerado crescimento populacional, a expansão urbana e industrial nas áreas costeiras, e a consequente pressão exercida por esses fatores, a elaboração de políticas ambientais precisa ter prioridade, para que os recursos naturais que a população depende sejam garantidos. Para isso, são necessários estudos nas mais diversas áreas, que possam dar respostas e auxiliar na elaboração de planos de ações, como aqueles que visam o monitoramento e a preservação dos ecossistemas costeiros. Entre esses estudos, estão aqueles que utilizam os sedimentos como ferramenta de investigação nos mais variados aspectos, por exemplo, investigações relacionadas a matéria orgânica (RUMOLO et al., 2011) em ambientes costeiros como estuários e manguezais e a interação entre esses ambientes e o oceano.

#### 1.2. Estuários

Ao longo dos anos diversas tentativas têm sido feitas com o propósito de elaborar uma definição que possa descrever os estuários de uma forma mais completa. Pritchard (1967) descreveu os estuários como corpos de água costeiros semifechados que tem ligação livre com o mar, onde a água é diluída, de forma mensurável, com água doce proveniente da drenagem terrestre. Para Dyer (1973), um estuário é um corpo de água semifechado, com ligação livre

com o oceano aberto, que se estende ao longo do rio até o limite de influência da maré, no interior do qual a água do mar é mensuralmente diluída pela água doce oriunda da drenagem continental. Kjerfve (1989) além de descrever estuário como um ambiente costeiro que apresenta conexão restrita com o oceano adjacente, o autor subdivide o estuário em três zonas distintas, baseadas na salinidade e na influencia da maré: Zona de Maré do Rio, Zona de Mistura e Zona Costeira.

Os estuários são ambientes importantes em diversos aspectos, sobretudo nos aspectos sociais, econômicos e ambientais. Como já visto, boa parte da população mundial vive nas áreas costeiras, onde estão concentradas atividades industriais, portuárias, turísticas, e pesqueiras (PEREIRA et al., 2010), que sustentam a economia desses locais. Do ponto de vista ambiental, os estuários são ambientes que apresentam altas concentrações de nutrientes, e são também *habitat* natural de aves, mamíferos, e peixes de valor comercial.

Os ambientes estuarinos são ambientes altamente dinâmicos e complexos (BOUILLON; CONNOLLY; GILLIKIN, 2012). Assim como outros ecossistemas costeiros, os estuários são locais onde importantes processos biogeoquímicos acontecem. Esses ambientes funcionam como rotas no processo de transporte de sedimentos dos rios para os oceanos (DYER, 1995). Nesse processo, os estuários funcionam como filtros desses materiais que chegam pelo aporte fluvial (SIEGLE et al., 2009), fazendo desses ambientes importantes locais para a ciclagem biogeoquímica, uma vez que, os fluxos de material dissolvido e particulado que chegam pelos rios podem ser modificados nos estuários (JICKELLS; ANDREWS; PARKES, 2016).

O conhecimento da hidrodinâmica estuarina e dos fatores envolvidos é fundamental para o entendimento dos diversos processos que ocorrem nesses ambientes (SIEGLE et al., 2009). A dinâmica sedimentar controla muitos desses processos (DYER, 1995). As concentrações de sedimentos suspensos são, geralmente, altas nos estuários e muitos deles apresentam uma zona de alta turbidez, composta principalmente pelo material ressuspendido (JICKELLS; ANDREWS; PARKES, 2016). Os sedimentos em suspensão são sedimentos finos, coesivos e ricos em matéria orgânica (DYER, 1995) e altamente sensíveis a hidrodinâmica, podendo atuar como superfícies de adsorção para materiais dissolvidos como alguns contaminantes (SIEGLE et al., 2009).

Assim como outros ambientes costeiros, devido a sua localização e a pressão antrópica, os estuários sofrem com os impactos tanto naturais, quando aqueles causados pela ação humana. Trata-se de ambientes relativamente de origem recente, do ponto de vista geológico e que são influenciados pelo nível do mar e por outros fatores naturais como a

dinâmica das marés (DYER, 1995). Entre os problemas causados pela ação antrópica, estão aqueles causados pela mudança na dinâmica sedimentar em consequência da construção de barragens, e obras de engenharia costeira (JICKELLS; ANDREWS; PARKES, 2016). Além disso, a ocupação desordenada e o lançamento de efluentes domésticos, industriais, e agrícolas tem causado sérios danos aos ambientes estuarinos (PEREIRA et al., 2010).

#### 1.3. Manguezais

Os manguezais são ecossistemas costeiros extremamente produtivos, com funções, ecológicas, sociais e econômicas importantes. As florestas de manguezais servem como abrigo para diversos organismos (ex. vertebrados e invertebrados), protegem a zona costeira de eventos tais como erosão e inundação (REBELO-MOCHEL; PONZONI, 2007; REZENDE et al., 2007), são fontes de alimentos para a população, além de serem importantes para processos biogeoquímicos, tendo um papel importante no ciclo global do carbono.

Devido a sua localização, entre o continente e o mar, os manguezais apresentam aspectos das duas interfaces e também algumas características peculiares (ALONGI; MUKHOPADHYAY, 2015). Esses ambientes são influenciados por uma série de interações envolvendo dinâmica de marés, disponibilidade de nutrientes, entrada de água doce, processos costeiros, e *input* de sedimentos (FRANÇA et al., 2014; REZENDE et al., 2007), além de influencias antrópicas.

As florestas de manguezais além de serem ambientes altamente produtivos, podem ter a capacidade de reter material como os sedimentos (KRISTENSEN et al., 2008) também exportar esse material para as áreas adjacentes. Essa característica de retenção do material particulado é um fator importante para os processos sedimentares e biogeoquímicos que acontecem nesses ambientes (TWILLEY; CHEN; HARGIS, 1992), uma vez que, isso pode resultar em acumulação de carbono nos sedimentos (ALONGI; MUKHOPADHYAY, 2015), tendo um papel importante na dinâmica da matéria orgânica.

A matéria orgânica (MO) acumulada nos ambientes de manguezais pode ser tanto de origem autóctone, como os organismos, quanto de fontes alóctones (material continental ou marinho, carreados pelos rios e pela maré). Além disso, o que contribui significativamente para que os ambientes de manguezais sejam ambientes ricos em carbono, são os próprios detritos das árvores de manguezais, como aqueles das folhas, raízes, propágulos, troncos e galhos (KRISTENSEN et al., 2008). De acordo com esses autores, é importante enfatizar que o carbono acumulado nos sedimentos dos manguezais pode ser retido no ambiente, consumido,

degradado, modificado por processos químicos, ou ser exportado para as áreas adjacentes, principalmente pela ação das marés.

Diferente de outras florestas, os manguezais estão sujeitos a ação das marés e a troca de material dissolvido e particulado com a área costeira adjacente (ALONGI; MUKHOPADHYAY, 2015). Essa dinâmica é importante na exportação de matéria orgânica (REBELO-MOCHEL; PONZONI, 2007; REZENDE et al., 2007), e consequentemente para a manutenção dos recursos pesqueiros. Dittmar et al. (2006), estimaram que mais de 10% do fluxo de matéria orgânica dissolvida terrestre para os oceanos são derivados exclusivamente de manguezais, que por sua vez ocupam apenas 2% da zona costeira mundial (ALONGI; MUKHOPADHYAY, 2015).

Diversos processos biogeoquímicos relacionados a dinâmica dos compostos orgânicos e inorgânicos ocorrem nos ambientes de manguezais. Esses processos são controlados por fatores hidrológicos, meteorológicos, químicos e biológicos (REZENDE et al., 2007). O entendimento desses processos é importante, uma vez que, eles têm capacidade de modificar a dinâmica de importação, exportação e acumulação de material entre os ambientes de manguezais e os oceanos (REZENDE et al., 1990), por sua vez, influenciando as cadeias tróficas.

#### 1.4. Matéria orgânica

A matéria orgânica é constituída, principalmente, pelos elementos carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) (EMERSON; HEDGES, 2008). Esses elementos podem ser encontrados em maior ou menor quantidade, dependendo da origem e dos processos envolvidos. Em ambientes estuarinos, por exemplo, a composição e a distribuição da matéria orgânica é influenciada por condições oceanográficas, químicas e biológicas, além das características sedimentológicas do ambiente.

Em ambientes aquáticos, a matéria orgânica pode ser classificada em matéria orgânica dissolvida e matéria orgânica particulada. Considera-se matéria orgânica dissolvida é o material que passa pelo filtro de 0,45 μm (BIANCHI, 2007), e trata-se principalmente de polímeros de ácidos orgânicos que compõem as substancias húmicas (NIEMIRYCZ; GOZDEK, 2006). A matéria orgânica particulada corresponde ao material que fica retido no filtro (BIANCHI, 2007), sendo constituída basicamente por detritos da fauna e da flora e compostos orgânicos aderidos a sedimentos finos como silte e argila (BIANCHI, 2007).

Existem quatro fontes principais de matéria orgânica sedimentar em ambientes aquáticos: o fitoplâncton, os vegetais superiores, o zooplâncton e as bactérias (KILLOPS;

KILLOPS, 1988). A matéria orgânica de origem autóctone é aquela oriunda do próprio ambiente, por exemplo, fitoplâncton, zooplâncton e organismos bênticos (KRISTENSEN et al., 2008). Em manguezais, a matéria orgânica autóctone é oriunda dos detritos vegetais. A matéria orgânica de origem alóctone, nos estuários, é aquela que é oriunda de outros locais, ou seja, a matéria orgânica terrestre e o plâncton de água doce que chegam aos estuários pela descarga fluvial, o plâncton marinho e a matéria orgânica proveniente de ecossistemas costeiros como manguezais, e marismas (BIANCHI, 2007), além da matéria orgânica de origem antrópica.

Como já descrito, a matéria orgânica pode permanecer no ambiente, ser consumida, degradada ou exportada para outros ambientes. A matéria orgânica exerce um papel fundamental nos ambientes aquáticos, uma vez que, pode afetar os processos biogeoquímicos, a ciclagem de nutrientes, o transporte químico e outras interações como o transporte de metais e contaminantes orgânicos (NIEMIRYCZ; GOZDEK, 2006). A dinâmica desses processos tem um papel importante para as cadeias tróficas que, por sua vez, podem ser afetadas em resposta a mudanças no comportamento desses fatores.

Assim, estudos que visam a caracterização da matéria orgânica, bem como as suas fontes e distribuição são ótimas ferramentas para auxiliar no entendimento da dinâmica e dos processos envolvidos na importação e exportação desse material entre os ambientes costeiros e oceânicos (PRASAD; RAMANATHAN, 2009), sendo também úteis na elaboração de medidas que visam o monitoramento dessas áreas com o objetivo de manter o controle e garantir os recursos naturais que dependem do bom funcionamento desses ambientes. Entre os métodos empregados nos estudos que visam a identificação das fontes de matéria orgânica, bem como o seu estado, estão aqueles que utilizam a composição elementar, e os traçadores químicos como os isótopos estáveis, e os fenóis de lignina (DITTMAR et al., 2006; HEDGES; TURIN; ERTEL, 1984; PRASAD; RAMANATHAN, 2009; REZENDE et al., 2010).

#### 1.5. Composição elementar

A análise da composição elementar é a determinação do percentual dos elementos químicos em uma determinada amostra. A razão carbono/nitrogênio (C/N) pode ser utilizada como uma ferramenta complementar para inferir a origem da matéria orgânica presente nos ecossistemas costeiros, se marinha ou terrestre (GONNEEA; PAYTAN; HERRERA-SILVEIRA, 2004; THORNTON; MCMANUS, 1994). Além disso, estudos tem utilizado a razão C/N como ferramenta complementar para avaliar o impacto antropogênico em sedimentos (ANDREWS; GREENAWAY; DENNIS, 1998; RUMOLO et al., 2011). Isso é possível devido

a diferença nas composições elementares das fontes, ou seja, uma fonte de matéria orgânica pode apresentar uma maior ou menor quantidade de um elemento químico.

O fitoplâncton e o zooplâncton apresentam em suas composições principalmente compostos nitrogenados (RUMOLO et al., 2011), o que faz com que os valores da razão C/N para essas fontes sejam baixos. De acordo com Meyers (1994), as algas apresentam razões atômicas entre 4 e 10. Enquanto que a matéria orgânica proveniente de fontes terrestres (plantas vasculares, por exemplo), apresenta um maior conteúdo de celulose e lignina, com valores de C/N maiores que 20 (MEYERS, 1994). Em estuários, devido a mistura de águas e aos diversos processos que ocorrem nesses ambientes, é comum encontrar valores de razão C/N que indicam mistura de fontes de matéria orgânica.

Porém, a composição elementar, nos sedimentos por exemplo, pode sofrer alterações devido aos processos que ocorrem naqueles ambientes. Em ambientes como estuários, a razão C/N pode ser influenciada pelos processos diagenéticos (THORNTON; MCMANUS, 1994). Processos como amonificação, nitrificação e desnitrificação são citados como potenciais alteradores, em estudos que utilizam a razão C/N como traçador de matéria orgânica (GONNEEA; PAYTAN; HERRERA-SILVEIRA, 2004; GRAHAM et al., 2001). Além disso, em ambientes poluídos, a matéria orgânica é, em sua maior parte proveniente de fontes antropogênicas como efluentes domésticos, industriais e agrícolas, além dos resíduos sólidos (RUMOLO et al., 2011).

Portanto, o uso da composição elementar funciona como uma ferramenta complementar em estudos que visam a caracterização da matéria orgânica, sendo necessário o uso de outras ferramentas, como os isótopos estáveis e os fenóis de lignina, para que os resultados sejam mais robustos.

#### 1.6. Composição isotópica

Isótopos são espécies atômicas de um mesmo elemento químico que possuem massas diferentes, pelo fato do número de nêutrons em seus núcleos ser distinto (MARTINELLI et al., 2009). Os isótopos mais utilizados em estudos ambientais são os isótopos de carbono, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio e enxofre. A preferência por usar esses isótopos está relacionada à sua baixa massa atômica, diferenças de massa significativas nos isótopos, caráter covalente na ligação, estados de oxidação múltiplos e abundância suficiente do isótopo raro (BIANCHI, 2007).

Nas áreas de oceanografia, limnologia, ecologia e geoquímica ambiental, os isótopos têm sido utilizados principalmente para caracterizar e identificar fontes de matéria

orgânica, avaliar o impacto antropogênico nos ecossistemas aquáticos, estudos de transporte de matéria orgânica das áreas costeiras para o oceano, estudos de estrutura trófica (DITTMAR et al., 2006; MAIER; TOFT; SIMENSTAD, 2011; PRASAD; RAMANATHAN, 2009; REZENDE et al., 1990, 2010; TESI et al., 2007).

Os isótopos estáveis, como os de carbono e nitrogênio são utilizados como traçadores naturais, tendo importância significativa nas elucidações de diversas questões ambientais, como aquelas que envolvem o estudo da matéria orgânica presente nos corpos aquáticos. O uso dos isótopos estáveis como traçadores da matéria orgânica se baseia nas diferentes assinaturas isotópicas que distintas fontes apresentam, e no fato de que essas assinaturas são bem preservadas durante os processos que envolvem mineralização e transporte, por exemplo (BOUILLON; CONNOLLY; GILLIKIN, 2012).

Na composição isotópica de uma amostra, a razão é determinada a partir da quantidade de átomos do isótopo menos abundante do elemento e a quantidade de átomos do isótopo mais abundante. A notação delta ( $\delta$ ) é utilizada quando se trata de valores isotópicos, esses valores são geralmente muito pequenos, dessa forma o resultado de delta ( $\delta$ ) é multiplicado por 1000. Assim esses valores são expressos em partes por mil (‰) (FRY, 2006). A equação utilizada para descrever a notação  $\delta$  é a seguinte:

$$\delta(\%) = [R_{amostra} - R_{padrão} / R_{padrão}] \times 1000$$

Nessa equação, o R é a razão entre o isótopo mais pesado e o isótopo mais leve. O padrão utilizado para calcular o  $\delta^{13}$ C é Pee Dee Belemnite (PDB) e o padrão utilizado para calcular o  $\delta^{15}$ N é o ar atmosférico (AIR) (MARTINELLI et al., 2009). Uma amostra é considerada enriquecida quando os isótopos pesados são mais abundantes em relação ao padrão, resultando em valores positivos. Os valores de  $\delta$  são negativos quando a amostra tem menos isótopos pesados do que o padrão (FRY, 2006).

Os isótopos de carbono são comumente utilizados em estudos que visam a identificação de fontes (autóctones ou alóctones) de carbono orgânico em estuários (BIANCHI; CANUEL, 2011). Como já mencionado, as diversas fontes de matéria orgânica apresentam diferentes assinaturas isotópicas. Dessa forma, a análise da composição isotópica tem sido utilizada para desvendar a fonte de carbono orgânico. Os valores de  $\delta^{13}$ C permitem, por exemplo, a distinção de fontes vegetais de metabolismo  $C_3$  e  $C_4$ . Assim como o  $\delta^{13}$ C, o  $\delta^{15}$ N também é largamente utilizado em estudos geoquímicos nas regiões costeiras (BIANCHI, 2007), principalmente nos estudos ecológicos que abordam matéria orgânica, estrutura trófica

dos ecossistemas (MAIER; TOFT; SIMENSTAD, 2011), impactos antropogênicos (RUMOLO et al., 2011).

Dessa forma, o uso da composição isotópica como ferramenta nos estudos ambientais como aqueles que visam a caracterização da matéria orgânica nos ecossistemas, tem uma importância significativa, uma vez que, essa ferramenta permite a avaliação do estado desses ecossistemas, mostrando possíveis alterações em tais ambientes.

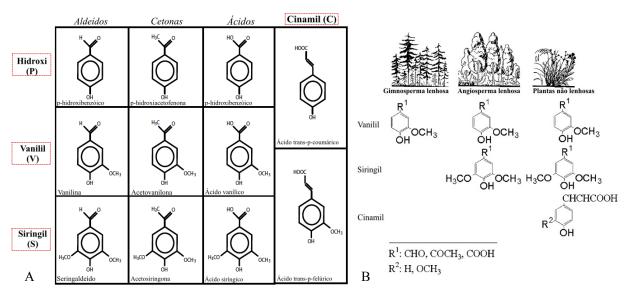
#### 1.7. Biomarcadores orgânicos: fenóis de lignina

A Lignina é um composto polifenóico de alto peso molecular (KILLOPS; KILLOPS, 1988), presente em todas as plantas vasculares, sendo também o segundo polímero mais abundante na natureza (GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2008). Esse composto é formado pela reação de fotossíntese, sendo, portanto renovável. A lignina está presente especificamente nas paredes celulares dos vegetais superiores, e tem a função de dar rigidez e proteção contra a biodegradação (EMERSON; HEDGES, 2008). Os fenóis de lignina são considerados um dos compostos mais estáveis nos tecidos das plantas vasculares, sendo bem preservados tanto nos ambientes terrestres quanto nos ambientes aquáticos (BIANCHI, 2007). Essas características fazem da lignina um dos fenóis mais estudados no mundo (EMERSON; HEDGES, 2008). Diversos autores têm empregado a lignina como um marcador em estudos que tem o objetivo de investigar a entrada de matéria orgânica de origem continental nos sedimentos de estuários e plataformas adjacentes (MORAN et al., 1991; PRASAD; RAMANATHAN, 2009; REZENDE et al., 2010; TESI et al., 2007; ZOCATELLI et al., 2011).

O uso dos fenóis de lignina como traçadores de matéria orgânica terrestre em ambientes aquáticos é baseado na presença desses compostos nas amostras analisadas (MORAN et al., 1991), uma vez que, a lignina faz parte da composição de plantas vasculares. Entre os métodos utilizados para a análise de lignina, destaca-se a oxidação da lignina com óxido de cobre (CuO) (HEDGES; ERTEL, 1982) que tem sido amplamente utilizada em estudos que utilizam a lignina como traçador de matéria orgânica de origem terrestre nos ambientes aquáticos (PRASAD; RAMANATHAN, 2009; REZENDE et al., 2010). A oxidação da lignina utilizando esse método, produz vários monômeros e dímeros, porém, onze monômeros fenólicos são os mais empregados e separados em quatro grupos: p-hidroxil (P), vanilil (V), siringil (S) e cinamil (C) (HEDGES; ERTEL, 1982). De todos os fenóis produzidos pela oxidação com CuO, apenas os fenóis do grupo p-hidroxil podem ser encontrados em outras fontes, como em algumas algas (HEDGES; CLARK; COWIE, 1988). Em estudos que visam a identificação de fontes vegetais para os sedimentos costeiros estuarinos, os fenóis do grupo p-

hidroxil são, geralmente, desconsiderados, uma vez, que podem ser encontrados em outras fontes (BIANCHI, 2007).

Segundo Killops e Killops (1988), a composição da lignina varia em função do tipo de planta. O grupo siringil é característico de angiospermas lenhosas e não lenhosas, enquanto o grupo cinamil é encontrado tanto em angiospermas quanto gimnospermas não lenhosas. Já o grupo vanilil é encontrado nas gimnospermas e angiospermas, lenhosas e não lenhosas. Dessa forma as razões S/V e C/V podem fornecer informações específica sobre a origem da matéria orgânica para determinados ambientes aquáticos. As espécies de manguezais apresentam assinaturas de lignina típicas. Suas folhas apresentam valores de razão entre os fenóis do grupo cinamil e do grupo vanilil (C/V) mais alta, em comparação a folhas de outras angiospermas (DITTMAR; LARA, 2001). Além disso, a análise dos fenóis de lignina pode indicar o grau de degradação da lignina durante a diagênese. Essa informação pode ser obtida a partir da razão entre as formas ácidas e aldeídicas do grupo vanilil e siringil (Ac/Al)v,s (FARELLA et al., 2001; GONI; HEDGES, 1990; HEDGES; CLARK; COWIE, 1988). Dessa forma, a lignina é também uma ferramenta útil em estudos de investigação de fontes e qualidade da matéria orgânica em ambientes aquáticos.



**Figura 1.** Grupos fenólicos derivados da oxidação alcalina da lignina (A); Tipos de vegetação e estrutura química dos monômeros de lignina (B) Fonte: Bianchi (2007) e Tareq, Tanaka e Ohta (2004).

#### 2. JUSTIFICATIVA

O Complexo Estuarino de São Marcos (CESM) apresenta uma região de grande importância, não só para o estado do Maranhão, mas também para o Brasil como um todo. É uma vasta região estuarina, com características peculiares de importância social, econômica e ambiental, onde estão localizados importantes portos da região, como o Porto do Itaqui e o Terminal da Vale. Com o grande crescimento das áreas ao entorno do CESM e o aumento da pressão antrópica, tem aumentado as preocupações com a gestão ambiental desse corpo hídrico. Uma investigação sobre as principais fontes de matéria orgânica para os manguezais maranhenses e áreas adjacentes, servirá como uma ferramenta para um melhor entendimento da dinâmica de alguns processos que ocorrem nesse sistema estuarino. O processo de exportação de matéria orgânica lábil, por exemplo, potencializa a atividade microbiana na zona entre marés e na plataforma continental. Além disso, esse material exportado pelas áreas costeiras pode perturbar as cadeias tróficas em plataformas continentais inteiras, podendo ter grandes consequências econômicas, afetando, por exemplo, a pesca regional e a sociedade que depende da pesca para o seu sustento. O entendimento desses processos auxilia no monitoramento ambiental, uma vez que, estudos como este estabelecem níveis de base (backgrounds) que poderão ser úteis na identificação de alterações ambientais na região.

#### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo geral

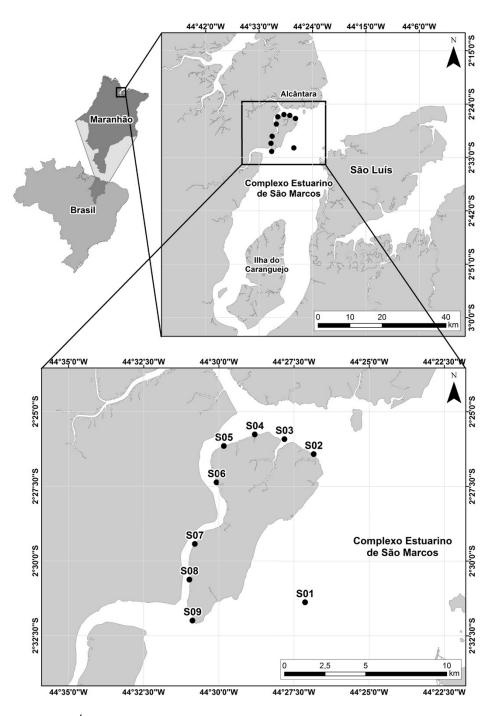
Estabelecer as bases para estimativa quali-quantitativa das diferentes fontes de matéria orgânica nos depósitos sedimentares em uma região de manguezal sob a influência de macromaré no Complexo Estuarino de São Marcos.

#### 3.2. Objetivos específicos

- Caracterizar a composição elementar, isotópica das espécies que compõem as florestas de manguezal, fitoplâncton e material particulado em suspensão;
- Determinar os fenóis de lignina nas diferentes espécies que compõem as florestas de manguezal, e material particulado em suspensão;
- Identificar as principais fontes que compõem os sedimentos de fundo assim como os mecanismos atuantes nos processos de transformação da matéria orgânica;
- Determinar o papel do estuário na transformação da matéria orgânica.

#### 4. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada no Complexo Estuarino de São Marcos (CESM) (Figura 2), também conhecido como Baía de São Marcos. O CESM é uma vasta zona estuarina (EL-ROBRINI et al., 2006), situada na costa do Maranhão.

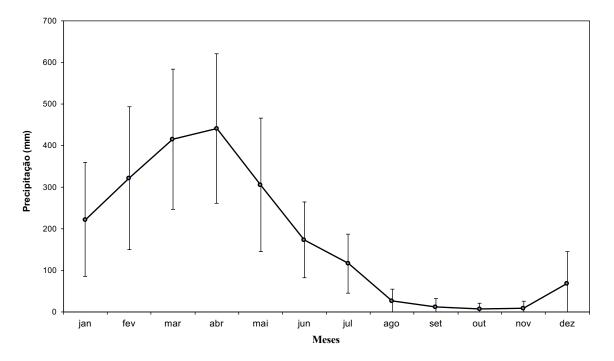


**Figura 2.** Área de estudo: Área de manguezais no entorno da Ilha do Cajual, Complexo Estuarino de São Marcos.

#### 4.1. Caracterização ambiental

O CESM está inserido em uma região conhecida como Costa de Manguezais de Macromaré da Amazônia (CMMA) (SOUZA FILHO, 2005), que é a região costeira entre os estados do Amapá e Maranhão que está sob o regime de macromaré. O CESM é um complexo estuarino caracterizado por uma hidrodinâmica regida pelo sistema de marés semi-diurnas, que podem chegar a uma altura de até 7 m e correntes de maré de até 2 m/s (PEREIRA; HARARI, 1995).

A região apresenta um clima do tipo tropical úmido, com dois períodos distintos: um chuvoso, com maiores médias pluviométricas durante os meses de março e abril; e um período seco, com menores médias pluviométricas entre os meses de setembro a novembro (Figura 3). Entre os principais sistemas atmosféricos causadores de chuva na região nordeste do Brasil, Ferreira e Mello (2005) citam a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), frentes de nuvens, vórtice troposférico dos altos níveis, brisa marítima, e a influência de fenômenos como o El Ñino e La Ñina.



**Figura 3.** Média histórica da precipitação pluviométrica (mm) durante os anos de 1961 a 2015 para a estação pluviométrica mais próxima da área de estudo (Fonte: INMET).

As chuvas no Maranhão são fortemente influenciadas pela ZCIT, uma vez que, dependendo da sua posição, pode haver maior ou menor precipitação no estado. Os meses com maiores médias pluviométricas são março e abril. Esse período de maior volume de chuva ocorre quando a ZCIT está posicionada mais ao sul (SILVA et al., 2011). A média anual de

precipitação é de 177 mm (Figura 3). A sazonalidade climática exerce uma influência acentuada nos rios que deságuam no CESM (CARVALHO et al., 2017), afetando o sistema como um todo. As águas da região apresentam alta salinidade, possuem uma alta concentração de material em suspensão (SANTOS; CARVALHO, 2004), que atinge uma média de 250 mg L<sup>-1</sup> (MALHEIRO DA SILVA, 2011). A região apresenta alta concentração e reciclagem de nutrientes, e suas águas com alta turbidez são influenciadas por grande aporte de águas fluviais principalmente dos rios Mearim e Pindaré (PEREIRA; FARIAS FILHO, 2010).

De acordo com El-Robrini et al. (2006), a Baía de São Marcos apresenta orientação NE-SW e cuja, morfologia integra dois tipos contrastantes de costa; ao nordeste, a costa é subretilínea, com formação de dunas e praias arenosas (norte da Ilha de São Luís); a noroeste ao contrário, a costa é recortada por "falsas rias", e uma parte é colonizada por manguezais. No CESM há a presença de vários estuários, igarapés (canais de maré) e ilhas. Os pontos de coleta estão localizados nas bordas dos manguezais ao redor da ilha do Cajual, em uma área conhecida como Igarapé Cujupe. A Ilha do Cajual é uma ilha localizada no CESM, situada a aproximadamente 18 km da capital do estado, que apresenta uma área de 6000 ha e pertence ao município de Alcântara (SILVA; REBÊLO, 2002). A Ilha do Cajual é um dos mais importantes sítios paleontológicos do Brasil com diversos fósseis catalogados na região (ELIAS et al., 2007; MEDEIROS et al., 2014). O grupo geológico dominante é o grupo Itapecuru, subdividido em dois outros grupos: formação Alcântara e Cujupe (ELIAS et al., 2007). De acordo com esses autores, essas formações são compostas, principalmente, por arenitos, e sedimentos argilosos.

De acordo com Silva e Rebêlo (2002), a vegetação na ilha, consiste basicamente de palmáceas e florestas de manguezais e a região é cercada por praias arenosas e lamosas, apresentando uma vasta área estuarina que oferece condições favoráveis ao desenvolvimento de florestas de manguezais. Os manguezais maranhenses são encontrados desde o município de Carutapera, na costa ocidental do estado, estendendo-se pela costa oriental até Tutóia (EL-ROBRINI ET AL, 2006). A costa de macromaré do Maranhão contém cerca de 500.000 ha de manguezais, mais de 30% do total para todo o Brasil (REBELO-MOCHEL; PONZONI, 2007). Das espécies encontradas na região, Mochel et al. (1991) cita três espécies de mangue vermelho (*Rhizophora mangle, Rhizophora racemosa, Rhizophora harrisonii*), duas espécies de mangue-preto (*Avicennia germinans, Avicennia schaueriana*), mangue branco (*Laguncularia racemosa*) e mangue-de-botão (*Conocarpus erectus*).

#### 5. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 5.1. Coleta e preparo das amostras

Amostras de água, sedimentos, séston (material fitoplanctônico) e folhas de manguezais foram coletadas em pontos estabelecidos ao longo das bordas da floresta de manguezais situada no entorno da Ilha do Cajual, em agosto de 2016 (Tabela 1), que corresponde ao período de transição entre as estações chuvosa e seca.

**Tabela 1.** Localização geográfica dos pontos de coleta e materiais coletados.

D 4	Coor	denadas		
Pontos	Latitude	Longitude	Material coletado	
S01	2°31'22.80"S	44°27'7.80"O	Água; Sedimento; séston	
S02	2°26'25.26"S	44°26'50.76"O	Água; Sedimento; séston; folhas	
S03	2°25'55.14"S	44°27'49.14"O	Sedimento	
S04	2°25'45.78"S	44°28'48.42"O	Sedimento	
S05	2°26'9.00"S	44°29'50.04"O	Água; Sedimento; séston	
S06	2°27'22.03"S	44°30'4.61"O	Sedimento; folhas	
S07	2°29'25.68"S	44°30'47.82"O	Sedimento	
S08	2°30'37.20"S	44°30'58.68"O	Água; Sedimento; séston	
S09	2°31'59.46"S	44°30'52.50"O	Sedimento	

#### 5.1.1. Caracterização físico-química da água

Os parâmetros temperatura (°C), salinidade (g kg<sup>-1</sup>), pH, e Oxigênio dissolvido (OD) (µmol kg<sup>-1</sup>) das águas superficiais foram analisados *in situ* utilizando uma sonda multiparâmetro (Hanna HI-9811-5, Hanna Instruments Portugal, Povoa de Varzim, POR).

#### 5.1.2. Material foliar

Folhas de duas espécies de manguezais (*Laguncularia rancemosa e Avicennia germinans*) foram coletadas da floresta de manguezais na área de estudo. Após a coleta, as folhas foram acondicionadas em sacos plásticos e transportadas para o LABCICLOS (UFMA), e mantidas em refrigeração. Depois, as folhas foram transportadas para o LCA (UENF), onde foram limpas, secas (liofilização) e trituradas, para a realização das análises elementar, isotópica e dos fenóis de lignina.

#### **5.1.3.** Séston

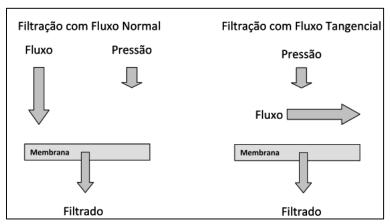
Neste estudo, a matéria orgânica presente no séston foi utilizada como um "*proxy*" para o material fitoplanctônico (MAIER; TOFT; SIMENSTAD, 2011). Para a coleta do séston,

foi utilizada uma rede de 20 μm, que foi arrastada por um período de 3 minutos, em cada ponto de coleta. Após a coleta, as amostras foram acondicionadas em frascos de vidro, transportadas para o LABCICLOS (UFMA) e mantidas sob refrigeração. Depois, as amostras foram transportadas para o LCA (UENF), onde foram dessalinizadas.

Para a dessalinização, as amostras foram transferidas para tubos *falcon*, que foram colocados em uma centrífuga, por um período de 10 minutos, para a concentração do material no fundo do frasco. Em seguida, a água foi retirada dos frascos, com o auxílio de uma pipeta, e na sequência adicionou-se água deionizada e os frascos foram, novamente colocados na centrífuga. Esse processo foi repetido até completa dessalinização do material. Uma vez dessalinizadas, as amostras foram secas e preparadas para posterior análise da composição elementar e isotópica.

#### 5.1.4. Material Particulado em Suspensão

Para a análise do material particulado em suspensão (MPS), 20 L de água superficial foram coletados, com o auxílio de galões de 20 L e transportados para o LABCICLOS (UFMA). Ao chegar no laboratório, o MPS foi separado através da técnica de ultrafiltração tangencial, concentrando partículas acima de 0,2 μm. A ultrafiltração tangencial é um tipo de processo de separação por membrana, na qual o fluido é bombeado tangencialmente ao longo da superfície da membrana, possibilitando a retenção e o fracionamento de frações particuladas, coloidais e a separação das frações verdadeiramente dissolvidas (NEVES et al., 2011). Segundo esses últimos autores, a principal diferença em relação a filtração convencional é que na filtração com fluxo tangencial o material que será retido não se acumula na superfície, facilitando a passagem das partículas menores que os poros (Figura 4).



**Figura 4.** Esquema de comparação entre os métodos de filtração convencional e filtração tangencial. Fonte: Neves et al. (2011).

O material concentrado foi devidamente armazenado, congelado e transportado para o LCA (UENF). No laboratório, esse material foi liofilizado e preparado para a realização das análises de composição elementar, isotópica e dos fenóis de lignina. A concentração de MPS (mg L<sup>-1</sup>) foi obtida por gravimetria.

#### 5.1.5. Sedimentos de fundo (superficiais)

Amostras de sedimentos de fundo foram coletadas, em nove pontos ao longo da área de estudo, com o auxílio de uma draga *Van Veen*. Após a coleta, essas amostras foram devidamente acondicionadas em sacos plásticos, armazenadas em caixas de isopor e transportadas para o laboratório, onde foram liofilizadas para a realização da análise granulométrica, composição elementar, isotópica e dos fenóis de lignina.

#### 5.2. Análises em laboratório

#### 5.2.1. Análise granulométrica

Ao chegarem no LCA (UENF), as amostras foram liofilizadas. Logo depois, foram utilizadas pequenas alíquotas das amostras de sedimentos para a análise granulométrica. A análise foi feita através da utilização de um granulômetro a laser (SALD 3101, *Laser Difraction Particle Size Analyser*, Shimadzu). A partir dos resultados obtidos, foi possível o cálculo das porcentagens de cada fração granulométrica (Escala Wentworth) e as análises estatísticas de acordo com Folk e Ward (1957) no *software* R e a obtenção do diagrama de Pejrup (1988), através do pacote *Rysgran* (GILBERT; DE CAMARGO; SANDRINI-NETO, 2012), utilizando o *software* livre R. O diagrama de Pejrup (1988) foi utilizado para a classificação da hidrodinâmica local com base nas características granulométricas. O autor utiliza o teor de argila para delimitar as áreas de seu diagrama. Assim, Pejrup (1988) divide o diagrama em 16 grupos, nomeados por letras que indicam o tipo de sedimento e por números que indicam as condições hidrodinâmicas dominantes durante a deposição.

#### 5.3. Análise elementar e isotópica

Para a determinação elementar e isotópica, foi utilizado um Analisador Elementar (Flash 2000) acoplado a um Espectrômetro de Massas Delta V Advantage (*Isotope Ratio Mass Spectometer*) do LCA (UENF). As amostras vegetais e sedimentares liofilizadas foram pesadas (2 e 10 mg, respectivamente) e colocadas em cápsulas de estanho para determinação do nitrogênio e carbono total. Para os sedimentos, uma sub-amostra de 10 mg foi previamente descarbonatada em cápsulas de prata. Os resultados da composição elementar da matéria

orgânica (Corg e Ntotal) foram expressos em porcentagem, e a composição isotópica do carbono e nitrogênio é expressa em  $\delta^{13}$ C (‰) e  $\delta^{15}$ N (‰), valores relativos ao padrão PDB e ao ar atmosférico, respectivamente. A precisão e exatidão destes resultados foram superiores a 95%.

#### 5.4. Fenóis de lignina

Os fenóis de lignina dos grupos vanilil (acetovanilona, vanilina e ácido vanílico), siringil (acetosiringona, siringaldeído e ácido siríngico), p-hidroxil (p-hidroxiacetofenona, p-hidroxibenzaldeído, p-hidroxibenzóico), cinamil (ácido trans p-coumárico e ácido trans p-felúrico) foram caracterizados através da técnica de Hedges e Ertel (1982), adaptada por Goñi e Montgomery (2000) que consiste na degradação oxidativa em meio alcalino com óxido de cobre (CuO). Esse método é considerado eficiente principalmente para quantificar pequenas quantidades de lignina em misturas orgânicas complexas, como aquelas existentes em ambientes estuarinos (HEDGES; ERTEL, 1982).

A quantidade de amostra pesada foi dependente do conteúdo de matéria orgânica de cada amostra, pois precisamos de uma massa aproximada de 5 mg de carbono orgânico. A amostra foi colocada em tubos apropriados para o micro-ondas com 500 mg de CuO e 50 mg de Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> \* 6H<sub>2</sub>O, após o que, foram adicionados ~15 mL de NaOH borbulhado em N<sub>2</sub>. Os tubos de reação foram preparados em ambiente inerte (câmara com fluxo de N<sub>2</sub>). Em seguida, os tubos foram colocados em um carrossel instalado no micro-ondas. A temperatura de oxidação foi 150 °C e o tempo de reação foi de 90 minutos.

Após a oxidação, foram adicionados padrões de recuperação (etilvanilina, ácido trans-cinâmico). Os sólidos foram separados da solução aquosa por centrifugação. A solução aquosa foi acidificada com HCl concentrado a pH 1. Os produtos de oxidação foram então extraídos duas vezes em acetato de etila. As amostras foram filtradas em NaSO<sub>4</sub> para remoção de resíduos de água e após este procedimento foram concentradas em rotavapor até aproximadamente 1 mL, transferidas para frascos âmbar de 2 mL e então evaporadas com N<sub>2</sub> até secar completamente. O extrato foi redissolvido em piridina e nesta etapa padrões de recuperação foram adicionados nos frascos. Imediatamente antes da injeção, as amostras foram derivadas com Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) + 1% de trimetilclorossilano (TMCS) durante 60 minutos a 60 °C.

A análise dos fenóis de lignina foi feita, também no LCA (UENF), sendo realizada em um cromatógrafo a gás equipado com dectetor por ionização em chama (GC-FID) (Shimadzu GC 2010). A coluna capilar empregada para a separação dos fenóis da lignina foi a

DB-1 (30 m de comprimento × 0,32 mm de diâmetro × 1 μm de espessura). A injeção de 1μL de amostra foi realizada em injetor sem divisão de fluxo (splitless- fechamento da purga: 1 minuto) através de autoamostrador. A temperatura inicial do forno do cromatógrafo foi ajustada em 100 °C, elevando-se a uma taxa de 4 °C min<sup>-1</sup> até 260 °C. Após atingir esta temperatura, a taxa de elevação passou a ser de 10 °C min<sup>-1</sup> até 300 °C, permanecendo nesta temperatura durante 10 minutos. A temperatura do detector e do injetor foi ajustada para 300 °C.

Para a quantificação dos compostos, soluções com diferentes concentrações (1 a 500  $\mu g/L$ ), foram injetadas para a determinação das curvas de calibração de seis níveis para cada fenol de interesse. Os pontos de calibração foram ajustados admitindo-se  $r^2$ : 0,9999. O limite de detecção médio das amostras foi calculado levando-se em conta o menor nível de calibração (1  $\mu g/L$ ) e a concentração de carbono orgânico das amostras. Os limites de detecção das amostras coletadas neste trabalho encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 2.** Limite detecção (μg/100mg CO) das amostras utilizadas neste estudo. Valores indicam média±desvio padrão para os analitos: vanilina, acetovanilona, ácido vanilico, siringaldeído, acetosiringona, ácido siríngico, ácido p-cumárico e ácido ferúlico.

Amostras	Limite de Detecção
Folhas (Laguncularia racemosa)	19,37±1,68
Folhas (Rhizophora mangle)	19,37±1,68
MPS	20,20±0,12
Sedimentos	20,20±0,12

A quantificação dos analitos de interesse foi realizada utilizando-se os padrões internos ácido trans-cinâmico e a etilvanilina. A recuperação média dos padrões internos neste trabalho foi 66,2±9,6% para o ácido trans-cinâmico e 64,2±12,9% para a etilvanilina. Em cada lote de análise, foram inseridos branco analítico para avaliar possível contaminação durante o procedimento analítico e um material de referência interno do Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) da Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) para a determinação dos fenóis de lignina, uma vez que estes materiais possuem concentração conhecida dos analitos de interesse. Em cada lote de análise também foi adicionado o controle analítico que tem como objetivo avaliar a recuperação dos padrões internos. Ressalta-se que no branco analítico não foram observados picos que possam ser relacionados com possível contaminação.

No presente estudo utilizamos os parâmetros  $\Sigma 8$  e  $\Lambda 8$ , que não levam em consideração os fenóis do grupo p-hidroxil, para quantificar os teores de lignina total e

normalizada, respectivamente. O Σ8 corresponde a concentração dos oito fenóis dos grupos V, S e C, expressos em mg 10g<sup>-1</sup>. O Λ8 corresponde a concentração total dos oito fenóis dos grupos V, S e C, e indica a contribuição dos vegetais no teor de carbono orgânico (REQUEJO; BROWN; BOEHM, 1996), sendo, portanto, expresso em mg.100 mg CO<sup>-1</sup>.

#### 6. RESULTADOS

#### 6.1. Parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos das águas superficiais, em geral, mostraram valores homogêneos, não apresentando grandes variações, com exceção do MPS. O valor mínimo de temperatura foi de 28,61°C e o máximo foi de 29,34 °C, apresentando uma média de 29,03 °C. A salinidade variou de 28,02 a 30,70 g kg<sup>-1</sup>, com média de 29,08 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 3).

Os valores de pH também foram praticamente uniformes, variando de 7,88 a 7,96. Esses valores são característicos de ambientes sob a influência de águas marinhas, o que já era esperado, pois a amostragem foi feita em maré enchente. As concentrações de oxigênio dissolvido também se apresentaram uma variação relativamente baixa, com valores variando entre 163,12 e 179,89 µmol kg<sup>-1</sup> e média de 169,32 mg L<sup>-1</sup>. O MPS foi analisado apenas em 4 pontos. A concentração do MPS variou na área de estudo. O valor mínimo de MPS foi de 309,8 mg L<sup>-1</sup> no ponto S05, e o máximo foi de 547,7 mg L<sup>-1</sup>, no ponto S08. Os valores máximos de MPS foram registrados próximo ao pico de maré alta, para o dia da coleta.

Tabela 3. Parâmetros físicos e químicos. (\*pontos onde o MPS foi coletado).

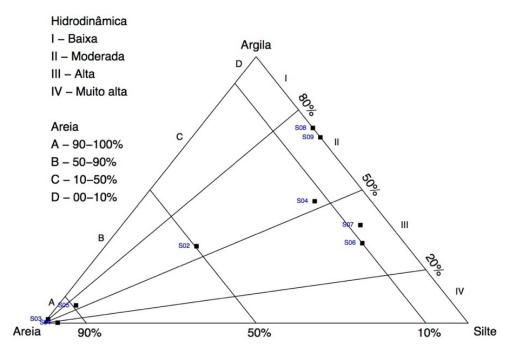
D 4	Parâmetro					
Pontos	T (°C)	Sal (g kg <sup>-1</sup> )	pН	O.D. (µmol kg <sup>-1</sup> )	MPS (mg L <sup>-1</sup> )	
S01*	28,61	30,70	7,88	163,12	527,35	
S02*	28,85	30,40	7,91	179,89	394,02	
S03	28,80	29,30	7,90	176,84	-	
S04	28,90	28,50	7,96	170,74	-	
S05*	29,30	28,80	7,96	168,00	309,77	
S06	29,33	28,70	7,96	167,69	<del>-</del>	
S07	29,34	28,40	7,95	167,08	-	
S08*	29,34	28,02	7,96	165,86	547,66	
S09*	28,80	28,90	7,90	164,64	-	
Média	29,03	29,08	7,93	169,32	444,70	
Desvio Padrão	0,29	0,91	0,03	5,6	112,85	

#### 6.2. Análise granulométrica

A distribuição granulométrica variou, mostrando-se heterogênea (Tabela 4). Houve predominância da fração fina (silte e argila) em 67% dos pontos, sendo a fração silte dominante na maioria dos pontos. Apenas 3 pontos amostrados foram classificados como areia. Os maiores percentuais de sedimentos finos foram encontrados nos pontos mais internos do canal de maré. Por outro lado, estação S01 apresentou o maior percentual de areia (96,67%), essa estação fica localizada em uma área mais aberta que as demais. O diagrama de Pejrup (1988) mostra que, quanto a hidrodinâmica, as amostras foram concentradas nos grupos II, III e IV, mostrando condições hidrodinâmicas de moderada a muito alta (Figura 5).

**Tabela 4.** Classificação granulométrica das amostras de sedimentos superficiais coletadas no CESM.

Pontos	% Areia	% Silte	% Argila	Classificação média
S01	96,67	3,14	0,19	Areia fina
S02	49,62	21,52	28,86	Silte médio
S03	98,29	0,27	1,44	Areia muito fina
S04	13,31	40,95	45,74	Silte fino
S05	89,12	4,22	6,66	Areia muito fina
S06	9,98	60,03	30,00	Silte fino
S07	7,04	56,16	36,80	Silte fino
S08	0,00	26,77	73,23	Argila
S09	0,00	30,30	69,70	Argila



**Figura 5.** Diagrama de Pejrup (1988) com a representação das amostras de fundo de uma área de mangue do CESM.

# 6.3. Composição elementar e isotópica

Os valores de razão C/N,  $\delta^{13}$ C e  $\delta^{15}$ N das amostras das espécies de manguezais, séston, material particulado em suspensão (MPS) e sedimentos superficiais encontram-se na tabela 5.

**Tabela 5.** Resultados das análises elementar e isotópica das amostras de folhas manguezais, séston, material particulado em suspensão (MPS), e sedimentos superficiais coletados ao longo da área de estudo.

Amostra	Ponto	Corg (%)	Ntotal (%)	$\delta^{13}$ C(‰)	$\delta^{15}N(\%)$	(C/N)a
	S01	0,15	0,03	-24,3	1,8	5,91
	S02	0,85	0,08	-23,7	1,7	12,76
	S03	0,64	0,06	-25,3	2,7	13,22
0	S04	0,70	0,09	-25,3	3,3	8,72
SEDIMENTO	S05	1,34	0,19	-23,1	3,9	8,33
ME	S06	0,80	0,08	-24,6	2,6	12,01
ΙŒ	S07	0,75	0,08	-23,6	4,2	10,63
$\mathbf{S}$	S08	1,07	0,15	-23,4	1,7	8,14
	S09	0,75	0,09	-25,2	1,6	9,28
	Média	0,78	0,09	-24,2	2,6	9,89
	Desvio Padrão	0,32	0,05	0,9	1,0	2,44
	S01	1,60	0,16	-23,3	3,3	11,33
	S02	1,85	0,20	-24,4	3,2	10,77
$\infty$	S05	1,73	0,18	-24,6	3,2	11,30
MPS	S08	1,72	0,15	-24,8	3,2	13,10
	Média	1,72	0,17	-24,3	3,2	11,62
	Desvio Padrão	0,09	0,02	0,6	0,07	0,88
Z	S01	1,43	0,18	-23,6	3,0	9,34
CTC	S02	1,37	0,19	-23,5	2,7	8,50
Ž	S05	2,45	0,22	-25,0	3,5	12,96
FITOPLÂNCTON	S08	1,46	0,19	-24,3	2,9	8,96
<u> </u>	Média	1,68	0,19	-24,1	3,0	9,94
H	Desvio Padrão	0.45	0,02	0,6	0,3	1,77
	S02-RIZ	34,98	0,27	-28,3	3,9	150,70
<b>S</b>	S02-LAG	34,91	0,33	-28,2	2,3	123,40
HA	S06-RIZ	40,40	0,38	-28,5	4,0	125,10
FOLHAS	S06-LAG	35,76	0,59	-27,8	4,0	70,40
Ţ	Média	36,51	0,39	-28,2	3,6	117,40
	Desvio Padrão	2,27	0,12	0,2	0,7	29,21

### 6.3.1. Material foliar e séston

As folhas das espécies de manguezais *Rizophora mangle* e *Laguncularia racemosa* apresentaram teores de carbono orgânico e nitrogênio variando de 34,98 a 40,40% e 0,27 a 0,59%, respectivamente. Comparando as duas espécies, as amostras de *Rizophora mangle* apresentaram um maior conteúdo de carbono, e as de *Laguncularia racemosa* apresentaram maiores teores de nitrogênio. A razão C/N variou de 70,4 a 150,7, refletindo os altos teores de carbono (Figura 6A). A composição isotópica do material vegetal mostrou pouca variação tanto espacialmente, quanto entre as duas espécies. Os valores de  $\delta^{13}$ C variaram de -28,5 a -27,8% e os valores de  $\delta^{15}$ N variaram de 2,3 a 4,0% (Tabela 5; Figura 6B).

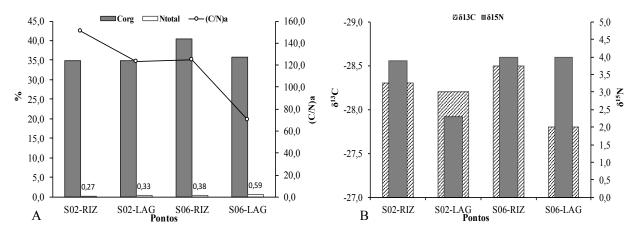
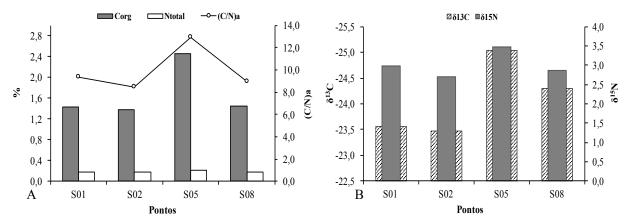


Figura 6. Composição elementar (A) e isotópica (B) do material foliar coletado no CESM.

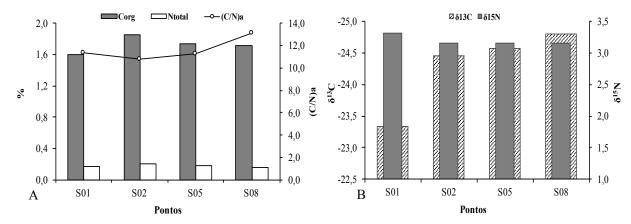
Quanto às amostras de séston, em relação aos teores de carbono orgânico e nitrogênio total, o valor mínimo para a porcentagem de carbono foi de 1,37% e o máximo de 2,45%. O percentual de nitrogênio total variou de 0,18 a 0,22%. A razão C/N variou entre 8,50 e 12,96 (Figura 7A). Em relação a composição isotópica, os valores de  $\delta^{13}$ C variaram de -25,0 a -23,6% e os valores de  $\delta^{15}$ N variaram de 2,7 a 3,5% (Tabela 5; Figura 7B).



**Figura 7.** Composição elementar (A) e isotópica (B) do séston coletado em uma área de manguezais do CESM.

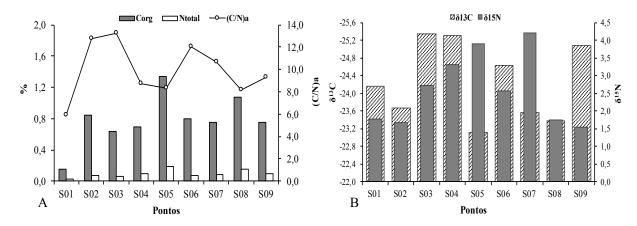
## 6.3.2. Material Particulado em Suspensão (MPS) e sedimentos superficiais

O material particulado em suspensão apresentou percentuais de carbono variando de 1,60 a 1,73%, e de nitrogênio de 0,15 a 0,20%. A razão C/N das amostras de MPS variou entre 11,3 e 13,1. O  $\delta^{13}$ C do MPS variou entre -24,8 e -23,3% enquanto os valores de  $\delta^{15}$ N, em geral, não apresentaram variação (Figura 8). Com exceção do ponto 1 (3,1%), todos os pontos mostraram uma assinatura de  $\delta^{15}$ N igual a 3,2%.



**Figura 8.** Composição elementar (A) e isotópica (B) do MPS coletado em uma área de manguezais do CESM.

Em relação aos sedimentos superficiais, os teores de carbono nas amostras variaram de 0,15 a 1,34%, e de nitrogênio variaram de 0,03 e 0,15%. Os maiores percentuais de carbono e nitrogênio foram encontrados nas amostras que apresentaram maiores teores de sedimento fino. A razão C/N das amostras de sedimentos variou entre 5,9 e 13,2, indicando a presença de uma mistura de fontes (Figura 9A). A composição isotópica das amostras de sedimentos apresentou se mais homogênea em relação a distribuição espacial dos valores de  $\delta^{13}$ C. O  $\delta^{13}$ C variou de -25,3 a -23,1‰, e os valores de  $\delta^{15}$ N variaram entre 1,5 e 4,2‰ (Figura 9B).



**Figura 9.** Composição elementar (A) e isotópica (B) dos sedimentos superficiais em uma área de manguezais do CESM.

### 6.3.3. Fenóis de lignina

Os dados de fenóis de lignina observados nesse estudo encontram-se dispostos na tabela 6. No material foliar, os valores de Λ8 variaram de 3,36 a 7,39 mg.100 mg CO<sup>-1</sup> e os valores de Σ8 variaram de 134,96 a 264,25 mg 10g<sup>-1</sup> (peso seco). Os fenóis do grupo cinamil foram encontrados em maiores concentrações, quando comparados aos outros grupos. A razão siringil/vanilil (S/V) variou entre 0,56 e 2,38. Os valores da razão cinamil/vanilil (C/V) variaram entre 1,47 e 4,48. As razões ácido-aldeído (Ac/Al) variaram entre 1,00 e 4,94 para o grupo vanilil, e 0,10 e 0,42 para o grupo siringil. O LPVI para o material foliar variou de 1046 a 16909.

O MPS mostrou pouca variação ao longo dos pontos amostrados, com valores de Λ8 variando entre 0,84 e 1,02 mg.100 mg CO<sup>-1</sup> e Σ8 de 1,44 a 2,53 mg 10g<sup>-1</sup> (peso seco) apresentando maiores valores nos pontos mais internos do igarapé. Diferente das amostras de folhas, o grupo encontrado em maiores concentrações foi o grupo siringil. A razão S/V variou de 2,04 a 2,63, enquanto os valores da razão C/V variaram entre 0,40 e 0,52. As razões ácido/aldeído para os grupos vanilil e siringil variaram de 0,66 a 1,40 e de 0,31 a 0,46, respectivamente. O LPVI variou entre 557 e 1282, para o MPS.

As amostras de sedimento de fundo assim como o MPS apresentaram pouca variação espacial. Com exceção do ponto S01, que apresentou os menores valores de  $\Lambda 8$  e  $\Sigma 8$ , todos os outros apresentaram valores relativamente próximos. Os valores de  $\Lambda 8$  para essas amostras variaram de 0,20 a 1,78 mg.100 mg CO<sup>-1</sup>, enquanto os valores de  $\Sigma 8$  apresentaram valores variando de 0,03 a 1,25 mg  $10g^{-1}$ . Os valores da razão S/V variaram de 0,46 a 6,88 e os valores de C/V variaram de 0,03 a 1,29. Os valores das razões ácido/aldeído variaram de 0,12 a 6,72 para o grupo vanilil, e de 0,33 e 1,51 para o grupo siringil. Os valores de LPVI, para as amostras de sedimentos, variaram de 121 a 9034.

Tabela 6. Total de fenóis oriundos da lignina nas amostras coletadas na área de estudo e as razões entre os grupos fenólicos. Valores de Σ8 expressos em mg 10g<sup>-1</sup> (peso seco), e valores de Λ (V+S+C), S (Grupo siringil), V (Grupo vanilil), C (Grupo cinamil), expressos em mg.100 mg CO<sup>-1</sup>. S/V: razão entre os grupos Siringil e Vanilil; C/V: razão entre os grupos Cinamil e Vanilil (Ac/Al)v: razão ácido-aldeído do grupo Vanilil, (Ac/Al)s, razão ácido-aldeído do grupo Siringil. LPVI: Índice de Fenol de Lignina em Vegetação (Lignin Phenol Vegetation Index).

Amostra	a Ponto	Σ8	Λ	S	V	С	S/V	C/V	(Ac/Al)v	(Ac/Al)s	LPVI
	S02-RIZ	140,63	4,02	0,62	1,11	2,29	0,56	2,05	4,94	0,42	1136
$\infty$	S02-LAG	134,96	3,36	0,71	1,07	1,58	0,66	1,47	1,57	0,10	1046
FOLHAS	S06-RIZ	216,31	5,35	1,37	0,95	3,03	1,44	3,19	2,44	0,35	6546
OL	S06-LAG	264,25	7,39	2,23	0,94	4,22	2,38	4,48	1,00	0,31	16909
Щ	Média	189,04	5,03	1,23	1,02	2,78	1,26	2,80	2,49	0,29	6409
	Desvio Padrão	62,36	1,78	0,75	0,09	1,13	0,84	1,33	1,74	0,14	7457
	S01	1,64	1,02	0,65	0,25	0,13	2,63	0,52	1,40	0,40	1282
	S02	1,86	1,01	0,58	0,31	0,11	1,85	0,36	0,70	0,43	557
MPS	S05	2,53	1,46	0,90	0,42	0,15	2,15	0,36	1,36	0,46	633
$\geq$	S08	1,44	0,84	0,50	0,24	0,10	2,04	0,40	0,66	0,31	703
	Média	1,87	1,08	0,65	0,31	0,12	2,17	0,41	1,03	0,40	794
	Desvio Padrão	0,47	0,27	0,17	0,08	0,02	0,33	0,08	0,40	0,06	331
	S01	0,03	0,20	0,03	0,07	0,09	0,46	1,24	6,72	0,41	525
	S02	0,88	1,04	0,67	0,34	0,03	1,97	0,09	0,78	0,33	172
	S03	1,14	1,78	0,93	0,68	0,18	1,36	0,26	0,90	0,62	263
2	S04	0,91	1,23	0,61	0,48	0,15	1,27	0,30	0,38	0,00	305
SEDIMENTO	S05	1,00	0,73	0,47	0,26	0,01	1,79	0,03	0,62	0,48	121
ME	S06	0,72	0,90	0,61	0,19	0,09	3,20	0,48	0,13	1,51	1324
IO	S07	1,20	1,60	1,23	0,30	0,08	4,15	0,26	0,12	0,94	751
${ m SE}$	S08	1,25	1,17	0,88	0,18	0,10	4,87	0,57	0,12	0,63	2216
	S09	0,61	0,81	0,61	0,09	0,11	6,88	1,29	0,31	1,15	934
	Média	0,86	1,05	0,67	0,29	0,09	2,88	0,50	1,12	0,67	1635
	Desvio Padrão	0,38	0,47	0,33	0,19	0,05	2,08	0,46	2,12	0,46	2857

## 7. DISCUSSÃO

### 7.1. Caracterização físico-química

Os valores de temperatura da água e salinidade encontram-se dentro do esperado para a região, sendo típicos de águas costeiras e estuarinas (DIAS et al., 2016). Pequenas variações na temperatura são características dos estuários tropicais, que dependem do grau de insolação e de outras condições meteorológicas (GREGO et al., 2004). Assim como a temperatura, a salinidade também se manteve homogênea. A salinidade nos pontos S01 e S02 foi ligeiramente maior, em relação aos outros pontos. Isso pode ser explicado pela localização dos pontos, uma vez que, esses estão localizados em uma região mais aberta e são, portanto, mais influenciados pela entrada de água marinha no estuário. Os valores de temperatura e salinidade corroboram com os valores registrados por outros autores, como Azevedo et al. (2008) e Carvalho Neta e Abreu-Silva, (2013), na região do Golfão Maranhense.

Os valores de pH são típicos e refletiram a influência de águas marinhas. Os valores de OD, apesar de estarem relativamente baixos, estão de acordo com valores encontrados em outros ambientes de manguezais no CESM (RODRIGUES et al., 2016). Esses valores podem estar sendo influenciados pelas altas concentrações de MPS, e por processos como a fotossíntese, a degradação da matéria orgânica e os parâmetros físico-químicos como a salinidade e a temperatura (SATPATHY et al., 2011). Além disso, em ambientes estuarinos as concentrações de oxigênio podem ainda variar com o movimento das marés. De uma forma geral, os parâmetros físico-químicos indicam que o ambiente, no momento da coleta estava sob influência marinha, evidenciando a dinâmica de maré na região.

Em relação ao MPS, a maioria dos pontos estão localizados em uma região abrigada, conhecida regionalmente como igarapé, a qual é rodeada de manguezais, de onde os sedimentos podem estar sendo disponibilizados (ASP et al., 2016). Além disso, as coletas foram feitas durante o período de enchente, favorecendo a ressuspensão dos sedimentos, aumentando a concentração do MPS na coluna d'água (ALLEN et al., 1980; LESOURD et al., 2003; LI et al., 2015). Um outro fator a ser levado em consideração, é que a área é próxima o local de deságue do Rio Salgado, que faz parte do CESM. Avoine e Larsonneur, (1987), em seu estudo em um estuário de macromaré, na França, observaram que as maiores concentrações de MPS foram encontradas nas estações localizadas em desembocaduras de rios. Os valores encontrados no presente estudo corroboram com os valores obtidos por Ramos e Castro (2004), no estuário do Rio Salgado, próximo aos locais de coleta. Além disso, as altas concentrações de MPS corroboram com outros estudos realizados em outros estuários de macromaré, como no estuário

Changjiang, na China (ZHANG et al., 2007) e no estuário do Rio Gironde, na França (SAVOYE et al., 2012).

### 7.2. Caracterização granulométrica

A predominância de material fino (silte e argila) na maioria das estações pode ser devido ao fato de boa parte delas estarem localizadas dentro do igarapé Cujupe, uma área abrigada e cercada de manguezais, onde os sedimentos finos ficam retidos (ASP et al., 2016). Os sedimentos superficiais podem refletir a condições hidrodinâmicas locais. O diagrama de Pejrup (1988) mostra que a área de estudo é classificada como de hidrodinâmica moderada a muito alta. Pejrup (1988) se baseia no percentual de areia, silte e argila para tal classificação. Dessa forma, se o ambiente apresenta maior porcentagem de argila, ele pode ser considerado um ambiente de baixa energia. Por outro lado, se a amostra apresentar um alto percentual de areia, o ambiente será classificado como de alta energia, uma vez que essas partículas se depositam sob diferentes condições hidrodinâmicas. O ponto S01 apresentou o maior percentual de areia, sendo classificado como de alta hidrodinâmica, o que pode ser explicado pela sua localização, um local mais afastado em relação aos outros pontos, e apresenta uma profundidade maior.

#### 7.2.1. Análise elementar e isotópica

Os valores da razão C/N no material foliar são maiores se comparados a valores encontrados em outras regiões (DITTMAR; LARA, 2001; KURAMOTO; MASAO, 2001; RIBAS, 2012). Esses valores refletem os baixos teores de Ntotal (%) nas amostras de folhas analisadas no presente estudo. Ribas (2012), ao analisar folhas de manguezais, encontraram valores de C (%) próximos aos encontrados para as mesmas espécies analisadas neste estudo. No entanto, os dados da autora mostram que as folhas senescentes apresentaram menores teores de Ntotal (%). Dessa forma, os altos valores da razão C/N encontrados no presente estudo podem estar relacionados com o estágio de decomposição do material foliar.

Os valores de  $\delta^{13}$ C observados nas folhas das espécies de manguezais são típicos de plantas do tipo  $C_3$  e estão na faixa de assinatura de  $\delta^{13}$ C encontradas em outras regiões brasileiras e também em outras regiões do mundo (Tabela 7). As plantas do tipo C3 apresentam valores de  $\delta^{13}$ C entre -22 a -33‰, com valor médio de -27‰. As plantas vasculares têm valores mais empobrecidos de  $\delta^{13}$ C, devido ao uso do  $CO_2$  atmosférico, dessa forma, essas apresentam valores constantes de  $\delta^{13}$ C. Os valores de  $\delta^{15}$ N também corroboram com as assinaturas

encontradas em folhas de espécies de manguezais (HAYASE; ICHIKAWA; TANAKA, 1999; KURAMOTO; MASAO, 2001).

**Tabela 7.** Faixa de valores das razões isotópicas para manguezais e fitoplâncton encontrados por outros autores, em outras regiões.

Fonte	C:N	$\delta^{13}$ C	$\delta^{15}N$	Referência
Manguezal	30,1 a 75	-28,8 a -25.1	2,3 a 4,3	Kuramoto; Minagawa (2001), Dittmar; Lara (2001), Rezende et al. (1990), Hayase; Ichikawa; Tanaka (1999).
Fitoplâncton marinho, estuarino.	4 a 10	-24 a -18	5 a 10,6	Meyers (1994), Cloern; Canuel; Harris (2002), Mariotti; Lancelot; Billen (1984).
Fitoplâncton de água doce	3,7 a 8.9	-26,9 a -33.3	0,7 a 10,6	Araujo-Lima et al. (1986), Forsberg et al. (1993), Cloern; Canuel; Harris (2002).

A análise da composição elementar e isotópica do fitoplâncton é uma boa ferramenta em estudos de investigação de fontes de matéria orgânica. No entanto, devido a complexidade nas técnicas de amostragens e separação do fitoplâncton, principalmente em ambientes com altas concentrações de MPS e de detritos de fontes terrestres (BOUILLON; DEHAIRS, 2000), existem ainda, relativamente, poucos dados de  $\delta^{13}$ C em amostras de fitoplâncton. Uma das formas de determinar os valores das composições elementar e isotópica é através da análise da matéria orgânica particulada (MOP) presente no séston, uma vez que, que a MOP é composta basicamente por organismos fitoplanctônicos (SAVOYE et al., 2003).

Dessa forma, utilizamos o séston para determinar os valores próximos das composições elementar e isotópica do fitoplâncton na área de estudo. No entanto, é importante ressaltar que essa é uma ferramenta que deve ser utilizada com cuidado, pois além da matéria orgânica de origem fitoplanctônica, a MOP pode ser constituída, também, de outros materiais, como bactérias, zooplâncton, e detritos de material continental, (BOUILLON; DEHAIRS, 2000). Além disso, Savoye et al. (2003) enfatizam que o fitoplâncton em amostras de material particulado, pode ser degradado, levando ao aumento da razão atômica, podendo dessa forma ter valores similares a de fontes continentais.

De acordo com Meyers (1994), o fitoplâncton apresenta razões C/N entre 4 e 10. Em ambientes aquáticos, a razão C/N é útil na distinção inicial de fontes de material orgânica, ou seja, se o material é de origem marinha ou terrestre. De uma forma geral, os valores de razão

C/N das amostras de séston estão dentro da faixa atribuída ao fitoplâncton na literatura (Tabela 6). Em relação às assinaturas isotópicas, o fitoplâncton de regiões marinhas e estuarinas, apresenta assinaturas isotópicas de  $\delta^{13}$ C entre -18 e -24‰ (Tabela 7), enquanto o fitoplâncton de água doce tem valores mais empobrecidos de  $^{13}$ C (CLOERN; CANUEL; HARRIS, 2002; MEYERS, 1994). Assim, os valores de  $\delta^{13}$ C do séston analisadas nesse estudo também estão dentro da faixa descrita para o fitoplâncton de outros ambientes estuarinos (MAIER; TOFT; SIMENSTAD, 2011) e de manguezais. Nesses ambientes, o fitoplâncton apresenta assinaturas isotópicas mais empobrecidas, uma vez que, não utiliza o  $CO_2$  atmosférico. O fitoplâncton utiliza o carbono inorgânico dissolvido na água, que apresenta valores isotópicos baixos.

Os valores de  $\delta^{15}$ N, apresentaram valores mais leves, se comparados a faixa de  $\delta^{15}$ N reportada em outros estudos para o fitoplâncton (MARIOTTI; LANCELOT; BILLEN, 1984). Valores de  $\delta^{15}$ N empobrecidos no fitoplâncton tem sido atribuídos a dinâmica do nitrogênio inorgânico dissolvido na coluna d'água (SAVOYE et al., 2003; VAN DE MERWE et al., 2016). Em um estudo em uma área de manguezais, no estuário do Rio são Francisco (Brasil), foi observado que valores baixos de  $\delta^{15}$ N, foram provavelmente resultados do aumento da disponibilidade de nitrogênio inorgânico dissolvido fluvial ou dos manguezais (JENNERJAHN; ITTEKKOT, 2002). Processos como a nitrificação e a desnitrificação produzem enriquecimento de amônio e nitrato na água. Esse último apresenta valores mais baixos de  $\delta^{15}$ N (SAVOYE et al., 2003). Dessa forma, os valores baixos de  $\delta^{15}$ N nas amostras de fitoplâncton nesse estudo podem ser indicativos da presença de nitrato na coluna d'água.

A matéria orgânica em suspensão em ambientes costeiros é composta por uma mistura de fontes terrestres e marinhas (BOUILLON; CONNOLLY; LEE, 2008). As fontes alóctones de matéria orgânica para os ambientes estuarinos consistem basicamente em materiais marinhos, terrestres, detritos de macrófitas e efluentes, enquanto as fontes autóctones são basicamente o fitoplâncton, bactérias e zooplâncton, além do microfitobentos e os vegetais superiores (MIDDELBURG; HERMAN, 2007). A entrada de matéria orgânica de origem alóctone depende de vários fatores como a configuração costeira, precipitação, descarga fluvial (RAY; SHAHRAKI, 2016), além do regime de maré. Enquanto a produção de matéria orgânica autóctone depende das condições ambientais locais como a penetração de luz na coluna d'água, concentração de oxigênio dissolvido e de nutrientes (RAY; SHAHRAKI, 2016).

A análise elementar e isotópica das amostras de MPS permite uma identificação das possíveis fontes de matéria orgânica para esses compartimentos. Essa identificação é possível devido as diferentes assinaturas que as fontes de MO apresentam. Valores de razão C/N altos, indicam matéria orgânica de origem terrestre, enquanto os valores mais baixos, indicam matéria

orgânica de origem marinha (PRASAD; RAMANATHAN, 2009). Os valores de razão C/N das amostras analisadas no presente estudo indicam uma mistura de fontes terrestres e marinhas, evidenciada nos valores sempre maiores que 10. A mistura entre as fontes marinhas e terrestres na matéria orgânica em suspensão é uma característica de ambientes dominados por maré, como no caso do presente estudo (MIDDELBURG; HERMAN, 2007). A dinâmica da renovação de águas com o movimento das marés transporta nutrientes para a área costeira adjacente e também transporta matéria orgânica marinha para os ecossistemas costeiros (WANG et al., 2016). A composição da matéria orgânica presente no MPS é influenciada pelos processos de mistura, degradação e transformação desse material (MIDDELBURG; HERMAN, 2007).

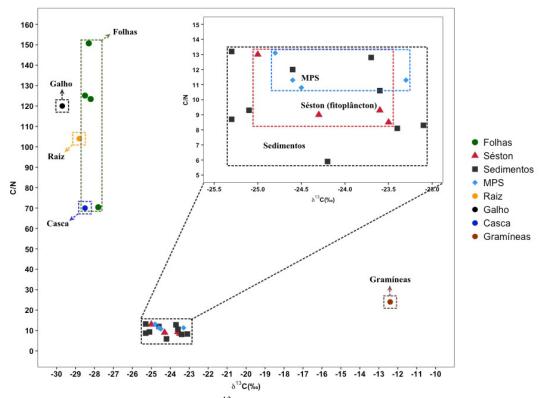
Assim como no MPS, os valores das razões C/N para as amostras de sedimentos superficiais variaram entre a faixa atribuída para o fitoplâncton e para a matéria orgânica de origem terrestre (Figura 10). O menor valor encontrado no ponto S01 (C/N=5.91) pode estar associado com a maior influência marinha, em função da sua localização e com as características granulométricas da região. Em locais mais abertos, a razão C/N é menor do que em locais mais próximos aos manguezais, devido a contribuição do material oriundo desses ecossistemas (BOUILLON; CONNOLLY; LEE, 2008). Além disso, sedimentos mais arenosos apresentam menor conteúdo de carbono (CIFUENTES; SHARP; FOGEL, 1988). De fato, como observado na tabela 5, o ponto 1 apresentou um menor percentual de carbono, em comparação com os outros pontos.

Dessa forma, os valores da razão C/N mostram que a matéria orgânica presente no MPS e nos sedimentos é composta por uma mistura de fontes terrestres e, principalmente, marinhas, uma vez que, as razões se assemelham aos valores encontrados para essas fontes nesse estudo (Figura 10). Como já mencionado, esse comportamento é comum em estuários sob influencia de marés, devido a forte hidrodinâmica exercida pela entrada e saída de água. Vale ressaltar que o uso da razão C/N para a identificação de fontes de matéria orgânica requer um certo cuidado, uma vez que, os processos de decomposição podem mascarar os valores. Processos como decomposição e degradação da matéria orgânica podem alterar a razão C/N (LI et al., 2016; MIDDELBURG; HERMAN, 2007). Meyers (1994) demonstrou que a matéria orgânica pode ser degradada durante o processo de deposição.

Em estudos de identificação e caracterização das fontes de matéria orgânica, o uso de ferramentas como a composição elementar associada a outros marcadores como a composição isotópica se torna mais eficiente (THIMDEE et al., 2003). O uso dos isótopos  $\delta^{13}$ C e  $\delta^{15}$ N, juntos, tem se mostrado eficientes na identificação das fontes de matéria orgânica sedimentar em ambientes costeiros, bem como o transporte desse material para as áreas

adjacentes (KRISTENSEN et al., 2008). O  $\delta^{13}$ C é comumente usado para distinguir entre fontes alóctones e autóctones de carbono, enquanto o  $\delta^{15}$ N é utilizado na caracterização das relações tróficas que acontecem em determinado ecossistema, além de fornecer informações sobre a dinâmica de nutrientes e a entrada de efluentes ricos em nitrogênio (PRASAD; RAMANATHAN, 2009).

Os valores de  $\delta^{13}$ C, das amostras de MPS e dos sedimentos superficiais analisados nesse estudo foram semelhantes. Os valores das assinaturas isotópicas de  $\delta^{13}$ C foram mais pesados do que o esperado para a matéria orgânica de origem terrestre (CIFUENTES; SHARP; FOGEL, 1988), sendo mais próximos da faixa atribuída a fontes marinhas. O fitoplâncton de ambientes como igarapés e estuários influenciados por manguezais pode ter uma assinatura isotópica semelhante ao fitoplâncton de origem marinha, devido a influência do carbono inorgânico dissolvido, que apresenta valores de  $\delta^{13}$ C mais negativos (BOUILLON; CONNOLLY; LEE, 2008).



**Figura 10.** Relação entre a razão C/N e o  $\delta^{13}$ C das amostras de MPS, sedimentos, MPS e de potenciais fontes de matéria orgânica para a área de estudo. Os dados de raiz, galho, casca são referentes a árvores de manguezais, e foram retirados do trabalho de Ribas (2011).

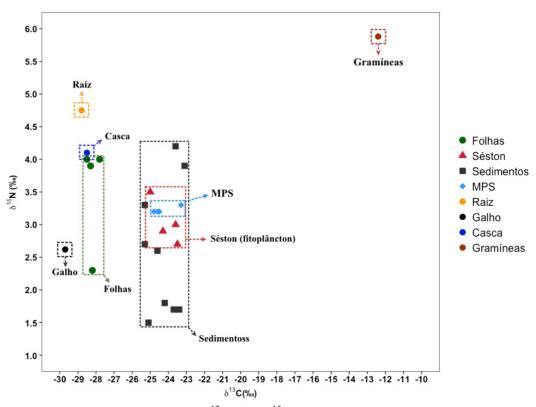
Uma vez que a maioria dos pontos estão localizados dentro do igarapé (canal de maré), era esperado que as amostras de sedimentos tivessem valores mais negativos, devido a influência do carbono derivado dos manguezais, como observado por Thimdee et al. (2003), na

costa da Tailândia. Esses autores reportam que a assinatura isotópica de δ<sup>13</sup>C nos sedimentos é, geralmente, similar ou levemente menos negativa do que as fontes de carbono para o ambiente. No entanto, estudos realizados no litoral brasileiro também evidenciaram uma expressiva contribuição do fitoplâncton, sugerindo uma mistura de fontes marinhas e terrestres em áreas dominadas por manguezais (DITTMAR; LARA; KATTNER, 2001; SANTOS; CELINO, 2013). Dittmar, Lara e Kattner (2001), em seu estudo em um estuário de manguezal dominado por macromaré na costa do Pará, observaram a influência de fenômenos como a maré na distribuição da matéria orgânica naquele ambiente. A dinâmica causada pelas mudanças na direção e intensidade das correntes controla os processos de deposição e erosão, causando mudanças na distribuição dos sedimentos e na matéria orgânica do ambiente (WANG et al., 2016).

Portanto, a hidrodinâmica local é um fator significante na composição e distribuição da matéria orgânica, causando uma mistura de fontes do tipo C<sub>3</sub>. A homogeneidade entre os valores isotópicos do MPS e dos sedimentos de fundo é característica de estuários bem misturados (CIFUENTES; SHARP; FOGEL, 1988), como observado por Graham et al. (2001) em um estuário de macro maré, na Escócia. Durante os processos de erosão, transporte e sedimentação, a matéria orgânica é misturada, fazendo com o que as assinaturas isotópicas sejam relativamente constantes (WANG et al., 2016). Os processos de mistura são ainda mais acentuados em ambientes que possuem um tempo de residência curto. A caracterização da matéria orgânica em ambientes dominados por marés é complexa, devido à intensa mistura e aos processos biológicos que atuam na sua distribuição (MIDDELBURG; HERMAN, 2007). Além disso, esses autores mencionam, também, a influência da turbidez na homogeneização dos valores isotópicos, enfatizando a complexidade da identificação de fontes de matéria orgânica em ambientes de alta turbidez.

Através da análise de  $\delta^{15}$ N é possível a identificação da influência antrópicas nas áreas costeiras e informações sobre as cadeias tróficas locais. Quando comparamos os valores de  $\delta^{15}$ N, das amostras de sedimentos, obtidos no presente estudo com outros estudos realizados em ambientes de estuários e manguezais, verificamos que as assinaturas são mais leves (Tabela 7). No entanto, quando comparamos esses valores às assinaturas das possíveis fontes de matéria orgânica analisadas nesse estudo, como as folhas das espécies de manguezais e o fitoplâncton, observa-se que as assinaturas do MPS e dos sedimentos superficiais são semelhantes às dessas fontes (Figura 11), evidenciando a contribuição dessas para a MO dos sedimentos na área de estudo.

Os valores baixos de  $\delta^{15}$ N sugerem que a área não sofre grandes influências de fontes externas de nitrogênio, como o lançamento de efluentes (MIDDELBURG; HERMAN, 2007) que tem assinaturas isotópicas de  $\delta^{15}$ N enriquecidas. Além disso, como já mencionado, a presença de nitrato tem sido apontada em alguns estudos como a causa de valores de  $\delta^{15}$ N mais empobrecidos (SAVOYE et al., 2003; VAN DE MERWE et al., 2016). Em estudo realizado em um estuário na costa da Índia, Shynu et al. (2015) também encontraram valores de  $\delta^{15}$ N baixos em amostras de sedimentos, e atribuíram esses valores a fixação de nitrogênio atmosférico pelas cianobactérias. Na costa da China, baixos valores nas assinaturas de  $\delta^{15}$ N foram atribuídos também a fixação de nitrogênio pelas cianobactérias e ao baixo *input* de efluentes domésticos no sistema (KE et al., 2017).



**Figura 11.** Relação entre os valores do  $\delta^{13}$ C e do  $\delta^{15}$ N das amostras de MPS, sedimentos, MPS e de potenciais fontes de matéria orgânica para a área de estudo. Os dados de raiz, galho, casca são referentes a árvores de manguezais, e foram retirados do trabalho de Ribas (2011).

Diferenças entre as médias de MPS e de sedimentos podem indicar fracionamento isotópico do nitrogênio (SHYNU et al., 2015). As variações espaciais nos valores de  $\delta^{15}$ N dos sedimentos podem ser causadas por diferentes interações microbianas nos pontos de coleta (PRASAD; RAMANATHAN, 2009). Os processos controlados pelas bactérias modificam as partículas durante o transporte no estuário, modificando a razão C/N e as assinaturas isotópicas de  $\delta^{15}$ N (MIDDELBURG; HERMAN, 2007). A composição isotópica do nitrogênio de

sedimentos estuarinos tende a ser mais uniforme se há uma reassimilação eficiente do nitrogênio reciclado, e mais enriquecida quando há um desequilíbrio entre o consumo e a regeneração e quando há fontes externas de amônio para o ambiente (CIFUENTES; SHARP; FOGEL, 1988; KE et al., 2017; MARIOTTI; LANCELOT; BILLEN, 1984).

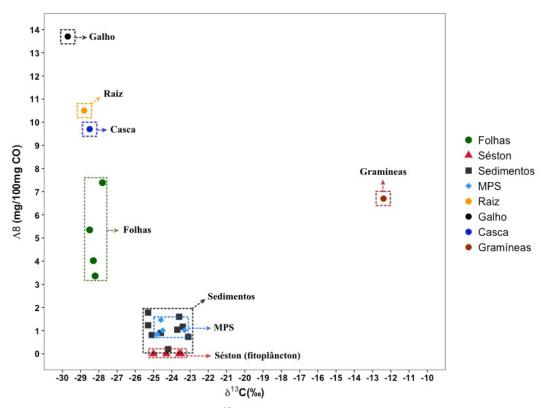
### 7.2.2. Fenóis de lignina

Os valores de  $\Lambda 8$  para o material foliar obtidos nesse estudo estão dentro da faixa reportada para outros locais (Tabela 8). Os fenóis do grupo cinamil ocorreram em maiores concentrações, o que já é esperado para o material foliar, a parte não lenhosa, das plantas vasculares. O grupo cinamil é comum em tecidos não lenhosos, tanto de angiospermas, quanto de gimnospermas (HEDGES; MANN, 1979). As amostras de MPS apresentaram uma boa relação entre os seus valores de  $\Sigma 8$  e  $\Lambda 8$  ( $r^2 = 0.6937$ , p<0,05). Da mesma forma, as amostras de sedimentos de fundo mostraram  $\Sigma 8$  e  $\Lambda 8$  bem correlacionados ( $r^2 = 0.9581$ , p<0,05). Os valores de ambos  $\Sigma 8$  e  $\Lambda 8$  foram menores nas amostras de MPS e sedimentos de fundo, se comparados aos valores obtidos para o material foliar. Os fenóis do grupo siringil foram dominantes nas amostras de MPS e sedimentos de fundo, diferentemente do material foliar que apresentou o cinamil em maiores concentrações. O grupo cinamil é o mais reativo, sendo mais afetado pela degradação diagenética, devido sua relativa instabilidade nas ligações de éster (HERNES; ROBINSON; AUFDENKAMPE, 2007).

**Tabela 8.** Valores de concentração total de ligninas A8 (mg.100 mg CO<sup>-1</sup>) e dos parâmetros de lignina para outras regiões.

Material	Λ	S/V	C/V	(Ac/Al)/v	(Ac/Al)/s	Referência
Material foliar	1,00 a 9,40	1,09 a 3,05	0,19 a 2,78	0,12 a 0,65	0,14 a 0,54	Hedges et al. (1986), Dittmar; Lara (2001), Prasad e Ramanathan (2009), Ribas (2012)
MPS	0,65 a 20,50	0,68 a 1,60	0,21 a 0,48	0,59 a 1,30	0,34 a 0,50	Reeves; Preston (1989), Dittmar; Lara (2001), Rezende et al. (2010).
Sedimentos	0,04 a 11,17	0,70 a 1,26	0,11 a 0,43	0,49 a 1,41	0,40 a 0,85	Dittmar; Lara (2001), Prasad; Ramanathan (2009), Rezende et al. (2010), Ribas (2012), Sun et al. (2017).

Os valores de  $\Lambda 8$  para as amostras de MPS e sedimentos apresentados nesse estudo estão dentro da faixa de encontrados em outras regiões costeiras, estuarinas e de manguezais (DITTMAR; LARA; KATTNER, 2001; REEVES; PRESTON, 1989; REZENDE et al., 2010; SUN et al., 2017) (Tabela 8), apontando a presença de fenóis de lignina nas amostras de MPS e de sedimentos, ou seja, a influência de fontes vegetais na matéria orgânica desses compartimentos. A figura 12 mostra a relação entre o  $\delta^{13}$ C e o  $\Lambda 8$  nas amostras de material foliar, sedimentos e MPS. Os maiores valores de  $\Lambda 8$ , associados a valores de  $\delta^{13}$ C mais negativos no MPS e nos sedimentos de fundo indicam contribuição de material vegetal para a matéria orgânica, enquanto menores valores de  $\Lambda 8$ , associados a valores menos negativos de  $\delta^{13}$ C indicam uma possível contribuição do fitoplâncton. Esses resultados confirmam a presença de MO de origem terrestre nos sedimentos da área de estudo, corroborando com os dados das análises isotópica e elementar.



**Figura 12.** Relação entre os valores de  $\delta^{13}$ C e  $\Lambda 8$  do material vegetal, MPS e sedimentos de fundo para as amostras coletadas em uma área de mangue do CESM. Os dados de raiz, galho, casca são referentes a árvores de manguezais, e foram retirados do trabalho de Ribas (2011).

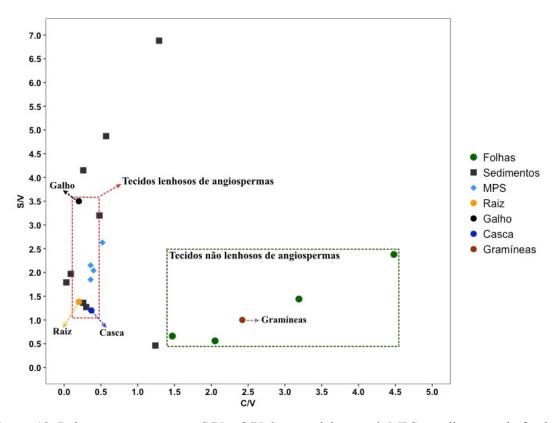
As razões S/V e C/V são utilizadas para diferenciar os tipos de vegetais que estão contribuindo para a matéria orgânica sedimentar, uma vez que, através dessas razões é possível a diferenciação de gimnospermas, angiospermas lenhosas e não lenhosas (Hedges, 1982). Os

fenóis do grupo vanilil podem ser encontrados em todos os grupos de plantas, dessa forma esse grupo atua como um normalizador (HEDGES; MANN, 1979). Os fenóis do grupo siringil são encontrados em maiores concentrações nas angiospermas lenhosas e não lenhosas, e os do grupo cinamil são encontrados em maiores concentrações em angiospermas e gimnospermas não lenhosas (HEDGES; MANN, 1979).

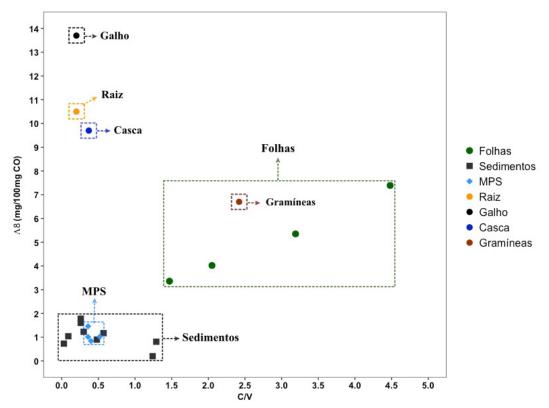
Os valores da razão S/V do material foliar das espécies de manguezais são próximos a valores reportados em outros ambientes de manguezais, como na costa do Pará (DITTMAR; LARA, 2001) e na Índia (PRASAD; RAMANATHAN, 2009). Da mesma forma, os valores da razão C/V também corroboram com os valores encontrados pelos mesmos autores citados anteriormente (Tabela 8). Os altos valores da razão S/V das amostras de MPS e sedimentos no presente estudo indicam uma alta contribuição de lignina proveniente de tecidos de angiospermas. Os valores de C/V no MPS e no sedimento foram, também, altos indicando a presença de material não lenhoso. As folhas das angiospermas são consideradas as partes não lenhosas das angiospermas (HEDGES; TURIN; ERTEL, 1984).

Para uma melhor visualização, os valores das razões S/V e C/V foram plotados em um gráfico de dispersão (Figura 13). Esse tipo de representação é utilizado, principalmente, para diferenciar os tipos de vegetais (HEDGES; MANN, 1979). Como uma forma de complementar os dados analisados neste estudo, os dados de Ribas (2011), referentes a partes lenhosas de angiospermas (manguezal), foram adicionados ao gráfico (Figura 13). A maioria dos pontos encontra-se na área atribuída a área dos tecidos lenhosos das angiospermas, sugerindo a contribuição de MO oriunda de partes como raízes, galhos e cascas de árvores de manguezais, principalmente para o MPS. Além disso, algumas amostras de sedimentos estão próximas a faixa atribuída aos tecidos não lenhosos, indicando, também, a contribuição do material foliar para a MO dos sedimentos superficiais. Esse resultado também foi observado por Rezende et al. (2010) em seu estudo no complexo estuarino da Baía de Sepetiba (Brasil).

Quando comparamos os resultados das razões S/V e C/V do material foliar com as das amostras de MPS e sedimentos, verificamos que as médias de S/V nas amostras de sedimentos e MPS foram maiores. Enquanto os valores da razão C/V foram menores nas amostras de MPS e sedimentos do que nas amostras do material foliar, como podemos ver na figura 14, que relaciona a concentração total de lignina (A8) com a razão C/V, muito embora os valores dessa última estejam próximos aos das partes lenhosas das angiospermas. Em seu trabalho, Rezende et al. (2010) enfatiza que durante a diagênese, os fenóis de lignina não são removidos igualmente. Os fenóis dos grupos C e S são mais reativos que os do grupo V (REZENDE et al., 2010).



**Figura 13.** Relação entre as razões S/V e C/V do material vegetal, MPS e sedimentos de fundo para as amostras coletadas em uma área de mangue do CESM. Os dados de raiz, galho, casca são referentes a árvores de manguezais, e foram retirados do trabalho de Ribas (2011).



**Figura 14.** Relação entre os valores de Λ8 e razão C/V do material vegetal, MPS e sedimentos de fundo para as amostras coletadas em uma área de mangue do CESM. Os dados de raiz, galho, casca são referentes a árvores de manguezais, e foram retirados do trabalho de Ribas (2011).

Vale ressaltar que apesar de o material foliar apresentar uma concentração relativamente maior de fenóis do grupo cinamil, esse grupo é o mais afetado pela degradação diagenética, devido a sua relativa instabilidade (Hernes et al., 2007). Assim, os valores da razão C/V, apesar de baixos em relação aos do material foliar e próximos aos das partes lenhosas, não necessariamente significam que não houve contribuição da MO oriunda das folhas, mas que pode ter ocorrido a degradação de fenóis do grupo cinamil, como observado por Prasad; Ramanathan (2009) em amostras de sedimentos em uma área de manguezal na costa da Índia. Dessa forma, a razão C/V pode ser utilizada como um indicativo do grau de diagênese da matéria orgânica sedimentar (PRASAD; RAMANATHAN, 2009).

Tareq, Tanaka e Ohta (2004) desenvolveram um índice chamado de LPVI (Lignin phenols vegetation index). Segundo os autores, apesar dos dados das razões S/V vs. C/V terem sido empregados com sucesso na distinção dos tipos de tecidos vegetais, esses dados podem não ser adequados para regiões tropicais dada a diversidade de espécies vegetais, e as diferentes reatividades dos grupos fenólicos. O LPVI leva em consideração a heterogeneidade vegetal e a sequência digenética de labilidade dos grupos fenólicos: C>S>V (TAREQ; TANAKA; OHTA, 2004). O índice tem sido aplicado com sucesso em diversos estudos que visam a identificação de MO de origem terrestre em ecossistemas aquáticos (REZENDE et al., 2010; TAREQ; TANAKA; OHTA, 2004), e baseia-se na seguinte equação:

$$LPVI = [S(S+1) / (V+1) + 1] \times [C(C+1) / (V+1) + 1]$$

onde:

S: grupo fenólico siringil;

V: grupo fenólico vanilil;

C: grupo fenólico cinamil.

Para calcular o LPVI, os grupos S, V, e C são expressos em porcentagem (%), em relação a concentração total de lignina (Λ8). Os valores de referência para cada grupo de vegetais, reportados por Tareq, Tanaka e Ohta (2004), encontram-se na tabela 9.

**Tabela 9**. Variação do Índice LPVI (Lignin phenols vegetation index) de acordo com Tareq, Tanaka e Ohta (2004).

	LPVI		
Gimnospermas	Lenhosas	1	
	Tecidos não lenhosos	12 a 27	
Angiospermas	Lenhosas	67 a 415	
	Tecidos não lenhosos	378 a 2782	

O material foliar apresentou valores de LPVI mais altos, característicos de tecidos não lenhosos de angiospermas, muito embora alguns valores foram muito superiores aqueles reportados por Tareq, Tanaka e Ohta (2004). Altos valores de LPVI em tecidos foliares foram, também, reportados por Ribas (2011).

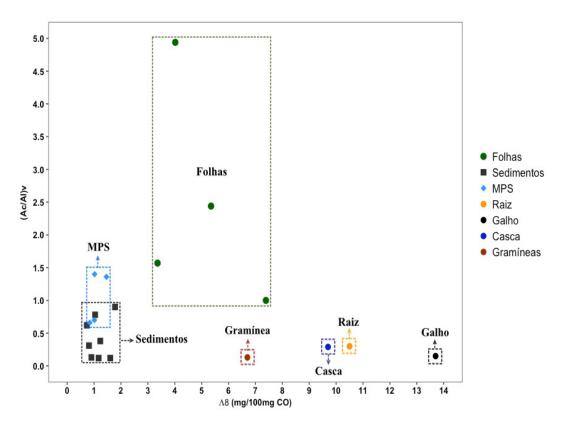
O LPVI das amostras de MPS indica a contribuição de angiospermas (TAREQ et al, 2004), confirmando os dados de S/V vs. C/V. No entanto, os valores de LPVI no MPS indicam a predominância de tecidos não lenhosos de angiospermas, ao contrário dos dados de S/V vs. C/V que sugerem a predominância de tecidos lenhosos. Essa divergência nos resultados apontados por esses parâmetros, pode ser explicada pelo fato de que os dados de S/V vs. C/V não levam em consideração a sequência digenética de labilidade dos grupos fenólicos, e como já foi citado anteriormente, o grupo cinamil, que é o grupo dominante no material foliar, é também o mais reativo. Assim, a degradação de fenóis do grupo C, oriundo do material foliar, pode estar fazendo com que os valores de C/V nas amostras de MPS sejam próximos aqueles encontrados em tecidos não lenhosos. Dessa forma, O LPVI que leva em consideração a heterogeneidade vegetal e a reatividade dos grupos fenólicos, se mostra bastante útil na investigação e distinção de fontes vegetais de MO em ambientes aquáticos. Nos sedimentos superficiais, o LPVI mostrou que há uma mistura de MO oriunda de partes lenhosas e não lenhosas de angiospermas, corroborando com os dados de C/V e S/V.

Apesar de ser considerada um composto resistente, a lignina está sujeita a degradação, dependendo das condições ambientais locais (TAREQ; TANAKA; OHTA, 2004). De acordo com (ZOCATELLI et al., 2011), a lignina pode sofrer degradação durante as fases de transporte e estocagem de MO sedimentar. Os fungos são considerados os principais microrganismos atuantes na degradação da lignina (DITTMAR; LARA, 2001). Uma boa ferramenta para determinar o estado de oxidação da lignina é a razão entre as formas ácida e aldeídica dos grupos vanilil e siringil. Durante a degradação, ocorre maior produção da forma ácida (DITTMAR; LARA, 2001), dessa forma quanto maior for a razão (Ac/Al)v, maior será o seu grau de degradação. De fato, de acordo com Hedges e Ertel (1982), uma razão Ac/Al maior que 0,4 indica uma degradação significativa.

Os valores da razão (Ac/Al)v no material foliar indicam um alto grau de degradação, refletindo as altas concentrações das formas ácidas nesse material. Esses valores reportados no presente estudo são mais altos do que outros valores reportados para folhas de espécies de manguezais de outras regiões (BENNER; WELIKY; HEDGES, 1990; DITTMAR; LARA, 2001), e podem estar relacionados com o estágio de decomposição do material vegetal. As folhas coletadas foram folhas senescentes, de cor amarelada, o que pode indicar material em

elevado estado de decomposição (BENNER; WELIKY; HEDGES, 1990). De acordo com esses últimos autores, uma das características da lignina oriunda de árvores de manguezais são as altas concentrações de ácidos, e as consequentes altas razões Ac/Al.

As amostras de MPS e de sedimento de fundo mostraram uma ampla faixa de variação nos valores de razão (Ac/Al)v. Essa faixa de variação mostra que a qualidade da matéria orgânica na área de estudo varia de bem preservada (<0,4) a degradada (>0,4). Em relação ao MPS, todos os pontos indicam que a matéria orgânica em suspensão, de origem continental, que entra no sistema apresenta altos níveis de degradação (Figura 15). Esse processo de degradação pode ter iniciado há um certo tempo, antes mesmo de entrar no complexo estuarino, como também observado por Rezende et al. (2010) em amostras de MPS do Complexo Estuarino de Sepetiba. Nos sedimentos de fundo, a variação foi maior, com amostras indicando material bem preservado a material em elevado estágio de degradação. Ao contrário do MPS, a maioria das amostras de sedimentos de fundo indicam que a lignina presente nos sedimentos superficiais se encontra bem preservada.



**Figura 15.** Relação entre os valores de (Ac/Al)v e Λ8 do material vegetal, MPS e sedimentos de fundo para as amostras coletadas em uma área de mangue do CESM. Os dados de raiz, galho, casca são referentes a árvores de manguezais, e foram retirados do trabalho de Ribas (2011).

No entanto, é possível observar que em algumas amostras de sedimentos superficiais, a razão Ac/Al indica material degradado. Hedges et al (1988) associou altas razões (Ac/Al)v com a degradação causada por fungos do tipo *White-rot*, que aumenta essas razões. A degradação causada por esses tipos de fungos resulta em razões ácido-aldeído mais altas, caracterizando-se, geralmente, por uma oxidação da cadeia lateral propil, e pela clivagem do anel aromático, causando redução nos fenóis dos grupos siringil e vanilil (DITTMAR; LARA, 2001). O ponto 1 apresentou, nas amostras de sedimentos de fundo, um valor de (Ac/Al)v bem acima da média. Zocatelli et al. (2011) relacionaram os altos valores de (Ac/Al)v com os locais mais hidrodinâmicos, o que pode explicar também o alto valor encontrado no ponto 1 do presente trabalho. O ponto 1 apresentou um alto percentual de areia e o menor valor de Σ8 e Λ8, e de acordo com o diagrama de Pejrup (1988), que relaciona a classificação granulométrica com a hidrodinâmica, esse ponto foi classificado como uma área de alta hidrodinâmica.

#### 8. CONCLUSÕES

- Os parâmetros físico-químicos se mostraram dentro do esperado para a região do Complexo Estuarino Baía de São Marcos (CESM), evidenciando a influência de águas marinhas na área de estudo.
- A análise granulométrica das amostras coletadas em uma região de manguezais do CESM permitiu a caracterização dos sedimentos de fundo dessa região. De acordo com a análise, a fração fina (silte e argila) foi predominante, influenciada pelos manguezais, seguida pela fração areia. O diagrama de Pejrup possibilitou classificar a hidrodinâmica da região de moderada a alta, refletindo a dinâmica da maré na região.
- Os marcadores elementares e isotópicos mostraram que a matéria orgânica no MPS e nos sedimentos superficiais é composta por uma mistura de fontes marinhas, como o fitoplâncton, e terrestres, como os vegetais superiores, e que a hidrodinâmica local é um fator importante na composição e na distribuição da MO sedimentar na área de estudo. Além disso, valores de δ<sup>15</sup>N revelaram que a área não sofre grandes influências de fontes externas de N, como o lançamento de efluentes, e que as variações desse podem estar relacionadas com o fracionamento isotópico do nitrogênio e diferentes interações microbianas.
- A contribuição de material de origem vegetal é refletida nos valores de lignina total e nos parâmetros como as razões S/V e C/V. Essas razões evidenciaram a presença de uma mistura de material oriundo de angiospermas. Em relação ao tipo de tecido, foi observado uma

predominância de tecidos lenhosos e não lenhosos de angiospermas. Além disso, foi observada uma diagênese recente, apontada pelos valores de C/V.

- Através da aplicação do índice LPVI, foi possível uma melhor compreensão na distinção dos tipos de vegetais que contribuem para a composição da MO na área de estudo. O LPVI confirmou a presença de MO oriunda de angiospermas. No entanto, o índice que leva em consideração a sequência digenética dos grupos fenólicos, revelou uma maior contribuição de tecidos não lenhosos.
- A matéria orgânica presente no MPS mostrou altos níveis de degradação, indicando que a MO de origem continental pode ter começado a ser degradada antes de entrar no sistema estuarino. Por outro lado, A MO presente nos sedimentos superficiais se mostrou, em geral, bem preservada com poucos pontos apresentando níveis consideráveis de degradação.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, G. P. et al. Effects of tides on mixing and suspended sediment transport in macrotidal estuaries. **Sedimentary Geology**, v. 26, n. 1–3, p. 69–90, 1980.
- ALONGI, D. M.; MUKHOPADHYAY, S. K. Contribution of mangroves to coastal carbon cycling in low latitude seas. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 213, p. 266–272, 2015.
- ANDREWS, J. .; GREENAWAY, A. .; DENNIS, P. . Combined Carbon Isotope and C/N Ratios as Indicators of Source and Fate of Organic Matter in a Poorly Flushed, Tropical Estuary: Hunts Bay, Kingston Harbour, Jamaica. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 46, n. 5, p. 743–756, 1998.
- ASP, N. E. et al. Sediment source, turbidity maximum, and implications for mud exchange between channel and mangroves in an Amazonian estuary. **Ocean Dynamics**, v. 66, n. 2, p. 285–297, 2016.
- AVOINE, J.; LARSONNEUR, C. Dynamics and behaviour of suspended sediment in macrotidal estuaries along the south coast of the English Channel. **Continental Shelf Research**, v. 7, n. 11–12, p. 1301–1305, 1987.
- AZEVEDO, A. A. C. G. DE et al. Distribuição espacial e temporal da biomassa fitoplanctônica e variáveis ambientais no Golfão Maranhense, Brasil. **Acta Botanica Brasilica**, v. 22, n. 3, p. 870–877, 2008.
- BENNER, R.; WELIKY, K.; HEDGES, J. I. Early diagenesis of mangrove leaves in a tropical estuary: Molecular-level analyses of neutral sugars and lignin-derived phenols. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 1991–2001, 1990.
- BIANCHI, T. S. **Biogeochemistry of Estuaries**. [s.l.] Oxford University Press on Demand, 2007.
- BIANCHI, T. S.; CANUEL, E. A. Chemical biomarkers in aquatic ecosystems. [s.l.] Princeton University Press, 2011.
- BOUILLON, S.; CONNOLLY, R. M.; GILLIKIN, D. P. Use of Stable Isotopes to Understand Food Webs and Ecosystem Functioning in Estuaries. [s.l.] Elsevier Inc., 2012. v. 7
- BOUILLON, S.; CONNOLLY, R. M.; LEE, S. Y. Organic matter exchange and cycling in mangrove ecosystems: Recent insights from stable isotope studies. **Journal of Sea Research**, v. 59, n. 1–2, p. 44–58, 2008.
- BOUILLON, S.; DEHAIRS, F. Estimating spatial and seasonal phytoplankton variations in an estuarine mangrove ecosystiem. **Isotopes in environmental and health studies**, v. 36, n. 3, p. 273–284, 2000.
- CARVALHO, A. C. O. et al. Air-sea CO2fluxes for the Brazilian northeast continental shelf in a climatic transition region. **Journal of Marine Systems**, v. 173, p. 70–80, 2017.
- CARVALHO NETA, R. N. F.; ABREU-SILVA, A. L. Glutathione S-Transferase as biomarker in Sciades herzbergii (Siluriformes: Ariidae) for environmental monitoring: the case study of São Marcos Bay, Maranhão, Brazil. Lat. Am. J. Aquat. ..., v. 41, n. 2, p. 217–225, 2013.
- CIFUENTES, L. A.; SHARP, J. H.; FOGEL, M. L. Stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry in the Delaware estuary. Limnology and Oceanography, v. 33, n. 5,

- p. 1102-1115, 1988.
- CLOERN, J.; CANUEL, E.; HARRIS, D. Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. **Limnology And Oceanography**, v. 47, n. 3, p. 713–729, 2002.
- DIAS, F. J. DA S. et al. Physical characteristics and discharges of suspended particulate matter at the continent-ocean interface in an estuary located in a semiarid region in northeastern Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 180, n. September, p. 258–274, 2016.
- DITTMAR, T. et al. Mangroves, a major source of dissolved organic carbon to the oceans. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 20, n. 1, p. 1–7, 2006.
- DITTMAR, T.; LARA, R. J. Molecular evidence for lignin degradation in sulfate-reducing mangrove sediments (Amazo ^ nia, Brazil). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 9, p. 1417–1428, 2001.
- DITTMAR, T.; LARA, R.; KATTNER, G. River or mangrove? Tracing major organic matter sources in tropical Brazilian coastal waters. p. 253–271, 2001.
- DYER, K. R. Estuaries: a physical introduction. [s.l: s.n.].
- DYER, K. R. Sediment transport processes in estuaries. **Geomorphology and Sedimentology of Estuaries. Developments in Sedimentology**, v. 53, p. 423–449, 1995.
- EL-ROBRINI, M. et al. Maranhão. **Erosão E Progradação Do Litoral Brasileiro**, p. 130, 2006.
- ELIAS, F. A. et al. Pterosaur teeth from the Laje do Coringa, middle Cretaceous, São Luís-Grajaú basin, Maranhão state, Northern-Northeastern Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 37, n. 4, p. 1–9, 2007.
- EMERSON, S. R.; HEDGES, J. I. Chemical Oceanography and the Marine Carbon Cycle. New York: Cambridge University Press, 2008.
- FARELLA, N. et al. Deforestation modifying terrestrial organic transport 's, Brazilian Amazon in the Rio Tapajo. v. 32, p. 1443–1458, 2001.
- FERREIRA, A. G.; MELLO, N. G. DA S. Principais Sistemas Atmosféricos Atuantes Sobre a Região Nordeste Do Brasil E a Influência Dos Oceanos Pacífico E Atlântico No Clima Da Região. **Revista Brasileira de Climatologia**, v. 1, n. 1, p. 15–28, 2005.
- FERREIRA, A. M.; MARQUES, J. C.; SEIXAS, S. Integrating marine ecosystem conservation and ecosystems services economic valuation: Implications for coastal zones governance. **Ecological Indicators**, v. 77, p. 114–122, 2017.
- FOLK, R. L.; WARD, W. C. Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. **Journal of Sedimentary Research**, v. 27, n. 1, 1957.
- FRANÇA, M. C. et al. Inter-proxy evidence for the development of the Amazonian mangroves during the Holocene. **Vegetation History and Archaeobotany**, v. 23, n. 5, p. 527–542, 2014.
- FRY, B. Stable Isotope Ecology. New York: Springer, 2006.
- GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. Lignins: Major Sources, Structure and Properties. In: **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2008. p. 201–224.
- GILBERT, E. R.; DE CAMARGO, M. G.; SANDRINI-NETO, L. rysgran: Grain size analysis,

- textural classifications and distribution of unconsolidated sediments. **R package version**, v. 2, 2012.
- GONI, M. A.; HEDGES, J. I. Potential applications of cutin-derived cupric oxide reaction products for discriminating vascular plant sources in natural environments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, n. 11, p. 3073–3082, 1990.
- GOÑI, M. A.; MONTGOMERY, S. Alkaline CuO oxidation with a microwave digestion system: Lignin analyses of geochemical samples. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 14, p. 3116–3121, 2000.
- GONNEEA, M. E.; PAYTAN, A.; HERRERA-SILVEIRA, J. A. Tracing organic matter sources and carbon burial in mangrove sediments over the past 160 years. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 61, n. 2, p. 211–227, 2004.
- GRAHAM, M. C. et al. A Study of Carbon and Nitrogen Stable Isotope and Elemental Ratios as Potential Indicators of Source and Fate of Organic Matter in Sediments of the Forth Estuary, Scotland. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 52, n. 3, p. 375–380, 2001.
- GREGO, C. K. DA S. et al. Distribuição Espacial E Sazonal Da Clorofila a Fitoplanctônica E Hidrologia Do Estuário Do Rio Timbó (Paulista Pe). **Tropical Oceanography**, v. 32, n. 2, 2004.
- HAYASE, S.; ICHIKAWA, T.; TANAKA, K. Preliminary report on stable isotope ratio analysis for samples from Matang mangrove brackish water ecosystems. **Jarq-Japan Agricultural Research Quarterly**, v. 33, n. 3, p. 215–221, 1999.
- HEDGES, J. I.; CLARK, A. W.; COWIE, G. L. HEDGES JI, CLARK WA, COWIE GL 1988b.pdf. Limnology and Oceanography, v. 33, n. 5, p. 1116–1136, 1988.
- HEDGES, J. I.; ERTEL, J. R. Characterization of Lignin by Gas Capillary Chromatography of Cupric Oxide Oxidation Products. **Analytical Chemistry**, v. 54, n. 2, p. 174–178, 1982.
- HEDGES, J. I.; MANN, D. C. The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, n. 11, p. 1809–1818, 1979.
- HEDGES, J. I.; TURIN, H. J.; ERTEL, J. R. Sources and Distributions of Sedimentary Organic Matter in the Columbia River Drainage Basin, Washington and Oregon. **Limnology and Oceanography**, v. 29, n. 1, p. 35–46, 1984.
- HERNES, P. J.; ROBINSON, A. C.; AUFDENKAMPE, A. K. Fractionation of lignin during leaching and sorption and implications for organic matter "freshness". **Geophysical Research Letters**, v. 34, n. 17, p. 1–6, 2007.
- JENNERJAHN, T. C.; ITTEKKOT, V. Relevance of mangroves for the production and deposition of organic matter along tropical continental margins. **Naturwissenschaften**, v. 89, n. 1, p. 23–30, 2002.
- JICKELLS, A. T. D. Nutrient Biogeochemistry of the Coastal Zone Published by: American Association for the Advancement of Science Linked references are available on JSTOR for this article: **Science**, v. 281, n. 5374, p. 217–222, 1998.
- JICKELLS, T. D.; ANDREWS, J. E.; PARKES, D. J. Direct and Indirect Effects of Estuarine Reclamation on Nutrient and Metal Fluxes in the Global Coastal Zone. **Aquatic Geochemistry**, v. 22, n. 4, p. 337–348, 2016.
- KE, Z. et al. Spatial distributions of  $\Delta 13C$ ,  $\Delta 15N$  and C/N ratios in suspended particulate organic matter of a bay under serious anthropogenic influences: Daya Bay, China.

- **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 1, p. 183–191, 2017.
- KILLOPS, S.; KILLOPS, V. Introdution to Organic Geochemistry. [s.l: s.n.].
- KJERFVE, B. Estuarine geomorphology and physical oceanography. **Estuarine ecology**, p. 47–78, 1989.
- KRISTENSEN, E. et al. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: A review. v. 89, p. 201–219, 2008.
- KURAMOTO, T.; MASAO, M. Stable carbon and nitrogen Isitopic Characterization of organic matter in a mangrove ecosystel on the southwestern coast of thailandJournal of Oceanography, 2001.
- LESOURD, S. et al. Seasonal variations in the characteristics of superficial sediments in a macrotidal estuary (the Seine inlet, France). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 58, n. 1, p. 3–16, 2003.
- LI, Y. et al. Sources and fate of organic carbon and nitrogen from land to ocean: Identified by coupling stable isotopes with C/N ratio. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 181, p. 114–122, 2016.
- LI, Z. et al. Intratidal and neap-spring variations of suspended sediment concentrations and sediment transport processes in the North Branch of the Changjiang Estuary. **Acta Oceanologica Sinica**, v. 34, n. 1, p. 137–147, 2015.
- MAIER, G. O.; TOFT, J. D.; SIMENSTAD, C. A. Variability in Isotopic (δ13C, δ15N, δ34S) Composition of Organic Matter Contributing to Detritus-Based Food Webs of the Columbia River Estuary. **Northwest Science**, v. 85, n. 1, p. 41–54, 2011.
- MALHEIRO DA SILVA, R. S. **Técnica de Interferometria SAR e Modelagem Hidrodinâmica Para Avaliacão de Locais ADdequados ao Aproveitamento da Energia das Correntes de Maré**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.
- MARIOTTI, A.; LANCELOT, C.; BILLEN, G. Natural isotopic composition of nitrogen as a tracer of origin for suspended organic matter in the Scheldt estuary. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, n. 3, p. 549–555, 1984.
- MARTINELLI, L. A. et al. Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis. São Paulo: Oficina de Textos, 2009.
- MEDEIROS, M. A. et al. The Cretaceous (Cenomanian) continental record of the Laje do Coringa flagstone (Alcântara Formation), northeastern South America. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 53, p. 50–58, 2014.
- MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sediemntary organic matter. **Chem. Geology**, v. 114, p. 289–302, 1994.
- MIDDELBURG, J. J.; HERMAN, P. M. J. Organic matter processing in tidal estuaries. **Marine Chemistry**, v. 106, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 127–147, 2007.
- MOCHEL, F. R. et al. Diagnóstico dos principais problemas ambientais do Estado do Maranhão. Instituto Brasileiro de Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) and Secretaria de Meio Ambiente e Turismo (SEMATUR), São Luís, 1991.
- MORAN, M. M. et al. Distribution of terrestrially derived dissolved organic matter on the southeastern U.S. continental shelf. **Limnology and Oceanography**, v. 36, n. 6, p. 1134–1149, 1991.
- NEVES, S. et al. Ultrafiltração Tangencial como Ferramenta no Estudo da Distribuição de

- Contaminantes em Sistemas Aquáticos Ultrafiltração Tangencial como Ferramenta no Estudo da Distribuição de Contaminantes em Sistemas Aquáticos. v. 3, n. 2, p. 68–77, 2011.
- NIEMIRYCZ, E.; GOZDEK, J. Variability of Organic Carbon in Water and Sediments of the Odra River and Its Tributaries. v. 15, n. 4, p. 557–563, 2006.
- NITTROUER, C. A.; BRUNSKILL, G. J.; FIGUEIREDO, A. G. Importance of tropical coastal environments. **Geo-Marine Letters**, v. 15, n. 3–4, p. 121–126, 1995.
- PEJRUP, M. The triangular diagram used used for classification of estuarine sediments; a new approach. In: BOER, P. L. DE; GELDER, A. VAN; NIO, S. D. (Eds.). . Tide-Influenced Sedimentary Environments and Faceis. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1988. p. 289–300.
- PEREIRA, A. T. R.; FARIAS FILHO, M. S. Sensibilidade Da Faixa Litorânea Ocidental Da Ilha Do Maranhão Frente À Fragilidade Dos Ecossistemas Costeiros. Anais XVI Encontro Nacional dos Geógrafos, p. 1–11, 2010.
- PEREIRA, J. E. R.; HARARI, J. Modelo numérico tri-dimensional linear da plataforma continental do Estado do Maranhão. **Bolm Inst. Oceanogr.**, v. 43, n. 1, p. 11–26, 1995.
- PEREIRA, M. D. et al. Hidrodinâmica e transporte de material particulado em suspensão sazonal em um estuário dominado por marés: Estuário de Caravelas (BA). **Revista Brasileira de Geofisica**, v. 28, n. 3, p. 427–444, 2010.
- PRASAD, M. B. K.; RAMANATHAN, A. L. Estuarine, Coastal and Shelf Science Organic matter characterization in a tropical estuarine-mangrove ecosystem of India: Preliminary assessment by using stable isotopes and lignin phenols. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 84, n. 4, p. 617–624, 2009.
- PRITCHARD, D. W. Observations of circulation in coastal plain estuaries. 1967.
- RAMOS, R. S.; CASTRO, A. C. L. DE. Monitoramento das Variáveis Físico-Químicas No Cultivo De C Rassostrea Rhizophorae (Mollusca). **Boletim do Laboratório de Hidro**, v. 17, p. 29–42, 2004.
- RAY, R.; SHAHRAKI, M. Multiple sources driving the organic matter dynamics in two contrasting tropical mangroves. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 218–227, 2016.
- REBELO-MOCHEL, F.; PONZONI, F. J. Spectral characterization of mangrove leaves in the Brazilian Amazonian Coast: Turiaçu Bay, Maranhão State. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 79, n. 4, p. 683–692, 2007.
- REEVES, A. D.; PRESTON, M. R. The composition of lignin in estuarine suspended particulates and the distribution of particulate lignin in estuaries as determined by capillary gas chromatography of cupric oxide oxidation products. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 29, n. 6, p. 583–599, 1989.
- REQUEJO, A. G.; BROWN, J. S.; BOEHM, P. D. Lignin geochemistry from the Narragansett Bay Estuary. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 50, p. 2707–2717, 1996.
- REZENDE, C. E. et al. Nature of POC Transport in a Mangrove Ecosystem: A Carbon Stable Isotopic Study. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 30, p. 641–645, 1990.
- REZENDE, C. E. et al. Dial organic carbon fluctuations in a mangrove tidal creek in Sepetiba bay, Southeast Brazil. **Brazilian journal of biology**, n. Md, p. 673–680, 2007.

- REZENDE, C. E. et al. Lignin phenols used to infer organic matter sources to Sepetiba Bay e RJ, Brasil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 87, p. 479–486, 2010.
- RIBAS, L. M. CARACTERIZAÇÃO DE FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA DO ESTUÁRIO DO RIO PARAÍBA DO SUL, RJ, BRASIL. [s.l.] Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro-UENF, 2012.
- RODRIGUES, C. A L. et al. Patterns of mollusc distribution in mangroves from the São Marcos Bay, coast of Maranhão State, Brazil. v. 46, n. 4, p. 391–400, 2016.
- RUMOLO, P. et al. Stable isotopes and C/N ratios in marine sediments as a tool for discriminating anthropogenic impact. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, n. 12, p. 3399, 2011.
- SANTOS, E. C.; CELINO, J. J. Source and distribution of organic matter in surface sediments from mangroves on the island of Itaparica, Bahia / Brazil. **Envi**, p. 9857–9869, 2013.
- SANTOS, M. E. C. M.; CARVALHO, M. S. S. Paleontologia das Bacias do Parnaíba, Grajaú e São Luis Reconstituições Paleobiológicas. p. 213, 2004.
- SATPATHY, K. K. et al. Spatio-temporal variation in physicochemical properties of coastal waters off Kalpakkam, southeast coast of India, during summer, pre-monsoon and post-monsoon period. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 180, n. 1–4, p. 41–62, 2011.
- SAVOYE, N. et al. Dynamics of particulate organic matter δ15N and δ13C during spring phytoplankton blooms in a macrotidal ecosystem (Bay of Seine, France). **Marine Ecology Progress Series**, v. 255, n. January, p. 27–41, 2003.
- SAVOYE, N. et al. Origin and composition of particulate organic matter in a macrotidal turbid estuary: The Gironde Estuary, France. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 108, p. 16–28, 2012.
- SHYNU, R. et al. Sources and fate of organic matter in suspended and bottom sediments of the Mandovi and Zuari estuaries, western India. **Current Science**, v. 108, n. 2, p. 226–238, 2015
- SIEGLE, E. et al. Hydrodynamics and suspended sediment transport in the Camboriú estuary Brazil: Pre jetty conditions. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 57, n. 2, p. 123–135, 2009.
- SILVA, F. S.; REBÊLO, J. M. M. Population dynamics of euglossinae bees (Hymenoptera, Apidae) in an early second-growth forest of Cajual Island, in the state of Maranhão, Brazil. **Brazilian journal of biology = Revista brasleira de biologia**, v. 62, n. 1, p. 15–23, 2002.
- SILVA, V. P. R. DA et al. Análise da pluviometria e dias chuvosos na região Nordeste do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 2, p. 131–138, 2011.
- SOUZA FILHO, P. W. M. Costa de manguezais de macromaré da amazônia: cenários morfológicos, mapeamento e quantificação de áreas usando dados de sensores remotos. **Revista Brasileira de Geofisica**, v. 23, n. 4, p. 427–435, 2005.
- SUN, S. et al. Origin and processing of terrestrial organic carbon in the Amazon system: Lignin phenols in river, shelf, and fan sediments. **Biogeosciences**, v. 14, n. 9, p. 2495–2512, 2017.
- TAREQ, S. M.; TANAKA, N.; OHTA, K. Biomarker signature in tropical wetland: Lignin

- phenol vegetation index (LPVI) and its implications for reconstructing the paleoenvironment. Science of the Total Environment, v. 324, n. 1–3, p. 91–103, 2004.
- TESI, T. et al. Source, transport and fate of terrestrial organic carbon on the western Mediterranean Sea, Gulf of Lions, France. **Marine Chemistry**, v. 105, n. 1–2, p. 101–117, 2007.
- THIMDEE, W. et al. Sources and fate of organic matter in Khung Krabaen Bay (Thailand) as traced by delta C-13 and C/N atomic ratios. **Wetlands**, v. 23, n. 4, p. 729–738, 2003.
- THORNTON, S. F.; MCMANUS, J. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: Evidence for the Tay Estuary, ScotlandEstuarine, Coastal and Shelf Science, 1994. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272771484710158%5Cnhttp://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272771484710158/pdf?md5=b57fecc25144512ff1f92af66a9e2157&pid=1-s2.0-S0272771484710158-main.pdf">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272771484710158/pdf?md5=b57fecc25144512ff1f92af66a9e2157&pid=1-s2.0-S0272771484710158-main.pdf</a>
- TWILLEY, R. R.; CHEN, R. H.; HARGIS, T. CARBON SINKS IN MANGROVES AND THEIR IMPLICATIONS TO I p 1 IpTR. n. Figure 1, p. 265–288, 1992.
- VAN DE MERWE, J. P. et al. Assessing temporal and spatial trends in estuarine nutrient dynamics using a multi-species stable isotope approach. **Ecological Indicators**, v. 67, p. 338–345, 2016.
- WANG, A. JUN et al. Settling flux and origin of particulate organic carbon in a macro-tidal semi-enclosed embayment: Luoyuan Bay, Southeast China coast. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, p. 1–11, 2016.
- ZHANG, J. et al. Distribution of organic matter in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and their stable carbon and nitrogen isotopic ratios: Implications for source discrimination and sedimentary dynamics. **Marine Chemistry**, v. 106, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 111–126, 2007.
- ZOCATELLI, R. et al. Uso dos fenóis da lignina no estudo da matéria orgânica na Várzea do Lago Grande Curuái, Pará e no Lago do Caçó, Maranhão, Brasil Use of lignin phenols in the study of organic matter in the Lago Grande. **Acta Amazonica**, v. 41, n. 2, p. 195–204, 2011.