

Caracterização isotópica dos sedimentos de fundo e em suspensão e águas no complexo estuarino de Nova Viçosa – Caravelas

Rafael Nunes Doria¹; Maria do Rosário Zucchi¹; Carlos Alexandre Domingues Lentini¹; José Roberto Bispo de Souza¹; Alexandre Barreto Costa¹; Saulo Spano¹; Antônio Expedito Gomes de Azevedo¹
¹CPGG-IF-Universidade Federal da Bahia (UFBA)

Copyright 2012, SBGF - Sociedade Brasileira de Geofísica

Este texto foi preparado para a apresentação no V Simpósio Brasileiro de Geofísica, Salvador, 27 a 29 de novembro de 2012. Seu conteúdo foi revisado pelo Comitê Técnico do V SimBGF, mas não necessariamente representa a opinião da SBGF ou de seus associados. É proibida a reprodução total ou parcial deste material para propósitos comerciais sem prévia autorização da SBGF.

Abstract

In this work we use the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of surficial sediments and physico-chemical parameters of the water sampled in 20 points and suspension sediment in 5 points of the Nova Viçosa – Caravelas Estuary. It was characterized the region influenced by input from the Caravelas Estuary, has Macacos and Cupido Rivers; and the Nova Viçosa Estuary, has Peruípe river. The largest values of $\delta^{13}\text{C}$ in the sediment and dissolved inorganic carbon of water occurs in Barra de Caravelas e Nova Viçosa and larger values of COT and C/N ratio occurs in two canal, between Caravelas and Nova Viçosa. The isotopic ratio of carbon and nitrogen indicates a significant impact of pollution by sewage and terrestrial material in the sediments of the Nova Viçosa-Caravelas Estuary. Results were analyzed using multivariate statistics (PCA) analysis showing two deposition form.

Introdução

Os estuários são ambientes transicionais entre o continente e o oceano sendo encontrados em todas as regiões litorâneas do globo de diferentes climas e regimes de marés. Esses ambientes podem ser divididos em três setores: a Zona marítima ou Baixo estuário, que tem ligação direta com o mar e a água é predominantemente salina; o Estuário médio, onde ocorre a mistura da água salgada, proveniente do oceano e a água doce vinda do rio; a Zona fluvio-marítima ou Estuário de montante, com água doce, onde a composição da água está ligada aos rios que formam a sua bacia de drenagem.

A região de Abrolhos está localizada no extremo sul do estado da Bahia, e nela estão inseridos o estuário de Caravelas e o estuário de Nova Viçosa. Estes estuários têm uma grande importância ecológica, pois é um ambiente de transição na fronteira com a floresta de mangue e áreas com vestígios de Mata Atlântica (Schettini, 2010) e turística, já que o estuário de Caravelas é a principal via de partida das embarcações que levam os turistas para visitar o Parque Marinho dos Abrolhos. Além disso, é utilizado como via de acesso ao terminal de barcas da Aracruz Celulose (Pereira, 2009).

Alguns trabalhos de caracterização destes estuários foram realizados. Schettini and Miranda (2010) fizeram uma caracterização inicial das grandezas hidrodinâmicas e do transporte de material particulado em suspensão no estuário de Caravelas. Neste trabalho os autores mostraram que o estuário apresentou-se como bem misturado e fracamente estratificado, controlado principalmente por correntes de maré com predominância das correntes de vazante. O material particulado em suspensão (MPS) apresentou um comportamento modulado por maré e por processos costeiros. O aporte de água doce apresentou papel irrelevante. Pereira (2010) mostrou que o rio Peruípe atua como importante mecanismo de transporte de sal e de material particulado para a região de Nova Viçosa. O valor médio da concentração de material particulado em suspensão, em Caravelas, para o período seco foi de 8,8 mg/L (quadratura) e 87 mg/L (sizígia), já no período chuvoso as concentrações foram de 15,3 mg/L (quadratura) e 100 mg/L (sizígia). Estes resultados mostraram ainda que os picos de concentração corresponderam aos períodos de inversão das correntes de maré. O fluxo instantâneo de material particulado em suspensão variou entre -1,97 e 2,58 mg/L.

Neste estudo, os isótopos estáveis foram usados como traçadores para caracterizar a matéria orgânica, dos sedimentos de fundo e em suspensão, e água, permitindo avaliar as fontes antrópicas que possam contribuir com o material orgânico. As técnicas isotópicas em conjunto com os parâmetros físico-químico constituem uma poderosa ferramenta na caracterização ambiental.

Metodologia/ Problema Investigado

A área de estudo é composta pelo estuário de Caravelas, que tem o rio Macacos e o rio Cupido como os principais componentes da sua bacia de drenagem; e pelo estuário de Nova Viçosa, que tem o Peruípe como o principal rio na sua bacia de drenagem. Os dois estuários são interligados por pequenos canais. A desembocadura do estuário de Caravelas é formada pela Barra Velha e pelo canal do Tomba. Apesar de não existirem registros para descarga fluvial no estuário de Caravelas, ela é estimada pelos padrões regionais em $4\text{m}^3/\text{s}$, tendo a sua bacia de drenagem aproximadamente 600 km²; O rio Peruípe apresenta uma vazão média variando entre 15 m^3/s e 30 m^3/s , de acordo com dados da Agência Nacional de águas (ANA). A bacia de drenagem do estuário de Caravelas é da ordem de 600 km² e os transportes de volume variam de $-3.500\text{m}^3\text{s}^{-1}$ na vazante

a $3.100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ na enchente, sendo o transporte residual no estuário de Caravelas é igual a $-630 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Schettini & Miranda, 2010).

O regime de maré local é caracterizado como de mesomare, com altura máxima igual a 2,9 m na sizígia, e altura mínima de 0,4 m na quadratura (Barroso, 2009), e puramente semi-diurno, com número de forma 1 igual a 0,12 (Lessa and Cirano, 2006). Lessa and Cirano (2006) sugerem que a circulação local é modulada pela maré, com intrusões de águas tropicais (meandros da Corrente do Brasil).

As amostras de sedimento de fundo, coletadas com o auxílio de uma draga do tipo Van Veen, foram condicionadas em recipiente de vidro previamente descontaminados e mantidas refrigeradas até a chegada ao laboratório. No laboratório as amostras foram congeladas e mantidas à temperatura de -20°C até sua liofilização. Após a liofilização as amostras foram moídas a pó fino, aproximadamente 140 mesh.

As amostras de água foram coletadas com o auxílio de uma garrafa de Van Dorn, a uma profundidade não inferior a dois metros, foram condicionadas em barriletes de cinco litros, fixadas com HgCl_2 (cloro de mercúrio) e mantidas refrigeradas até a chegada ao laboratório e mantidas nesta condição até a filtragem.

Uma fração da amostra (100ml) foi retirada antes da filtragem para a realização da análise isotópica do carbono inorgânico dissolvido. A filtragem das amostras foi feita utilizando um sistema de filtragem a vácuo, com filtros de fibra de vidro com porosidade de $0,60 \mu\text{m}$ previamente calcinados em mufla à 500°C por cinco horas. Posteriormente os filtros foram congelados e liofilizados para evitar a perda de frações orgânicas. Os parâmetros físico-químicos da água, pH, salinidade, oxigênio dissolvido, medidos "in situ" com o auxílio de uma sonda Hanna Hi 9828.

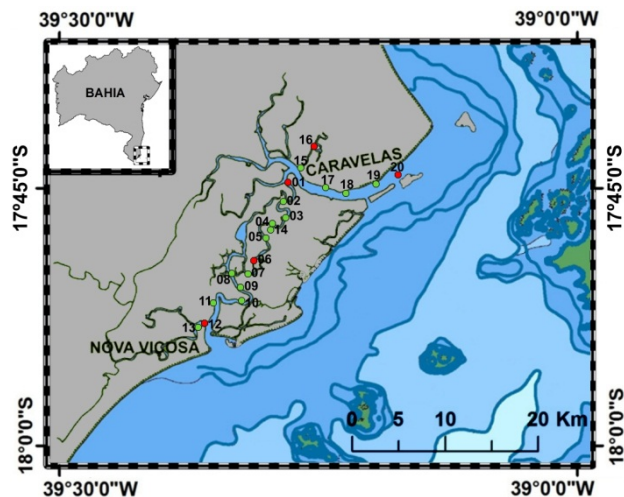


Figura 1. Localização das amostragens no complexo estuarino Caravelas - Nova Viçosa (pontos em verde indicam amostragem de água superficial e sedimento de fundo e os pontos em vermelho ilustram amostragens de água superficial, sedimento de fundo e sedimento em suspensão).

Para a análise dos sedimentos, foi feito ataque ácido com 10mL de ácido clorídrico (HCl) 1 mol.L^{-1} em 0,5 g de cada amostra para retirar o carbonato. Após 24h, as amostras foram centrifugadas para extrair o líquido sobrenadante depois lavadas com água deionizada e centrifugadas por três vezes e finalmente secas a temperaturas entre $35-50^\circ\text{C}$. Depois do tratamento, cerca de 8 mg de cada amostra seca foi pesada numa cápsula de estanho para fazer a análise elementar da quantidade e da razão isotópica de carbono orgânico e nitrogênio, utilizando um analisador elementar Costech acoplado a um espectrômetro de massa ThermoFinnigan Delta Plus. Os valores isotópicos foram referenciados em relação a duas referências certificadas pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) (USGS40 e USGS41).

Para a análise de do carbono inorgânico dissolvido, foram colocados 700 microlitros em um recipiente com 30 microlitros de ácido fosfórico pressurizado com gás hélio, onde é liberado o gás carbônico. Após um tempo de equilíbrio de 18 horas numa temperatura de 25°C . Os padrões foram aferidos com o padrão NBS 19 da AIEA.

Os resultados foram reportados em relação ao PDB (Carbono) e ao Ar atmosférico (Nitrogênio), sendo:

$$\delta^y X = \left(\frac{R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}}{R_{\text{padrão}}} \right) \times 100\%$$

onde $^y X = {}^{13}\text{C}$ (carbono) ou ${}^{15}\text{N}$ (nitrogênio) e $R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ para carbono ou $R = {}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ para o nitrogênio.

Resultados e Discussão

Para entender as correlações entre os isótopos ambientais e as variáveis físico-químicas na água e no sedimento, foram utilizadas técnicas estatísticas de PCA com a intenção de evidenciar possíveis agrupamentos das amostras, com seu grau de similaridade. A visualização das diversas variáveis nas amostras de sedimento e água de cada ponto amostrado foi possível ser analisada e assim identificar a relação entre as características dos dados.

A Figura 2 (a) ilustra o PC1 versus PC2 (loadings) dos parâmetros medidos na água. A salinidade, os isótopos do oxigênio, deutério e o $\delta^{13}\text{C}$ do carbono inorgânico dissolvido (CID) estão fortemente correlacionados e apresentam valores positivos dos fatores PC1 e PC2.

Nos gráficos dos scores de PC1 versus PC2 as amostras de água estão grupadas pela semelhança de suas variáveis. Pode-se verificar que com as duas primeiras componentes principais é possível descrever 98,7% nos valores, sendo 50,9%, da variância total descrita pela primeira componente principal (CP1) e 47,8% pela CP2.

Os pontos com maiores valores em PC1 são os pontos 17, 18, 19 e 20 na Barra de Caravelas e os pontos 11 e 12 estão localizados na Barra de Nova Viçosa possuem maiores valores de δD , $\delta^{18}\text{O}$, salinidade e oxigênio dissolvido. Os pontos 15 e 16 são localizados próximos da cidade de Caravelas (em destaque na Figura 2b) apresentam valores mais baixos desses parâmetros. Os pontos 2, 3, 5, 7 e 13 foram amostrados na região central do canal, e provavelmente sofrem o aporte de material

dos rios, apresentam valores baixos dos parâmetros avaliados. Os pontos 1, 4 e 8 apresentam valores positivos de PC2, não apresentando semelhança com os pontos característicos da Barra de Nova Viçosa e Barra de Caravelas e mais característicos da cidade de Caravelas.

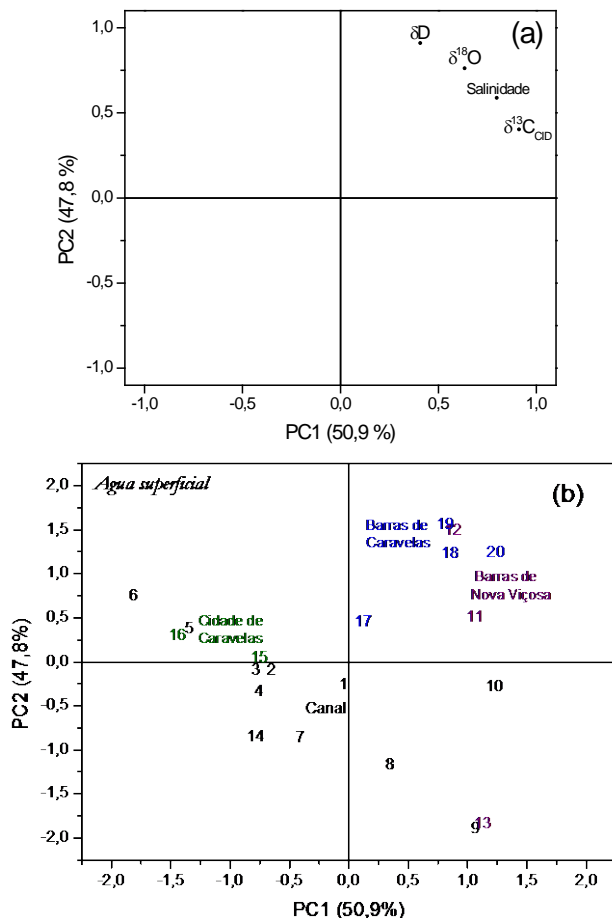


Figura 2. (a) Gráfico de loadings (b) Gráfico scores de PC1 versus PC2 das amostras da água.

A Figura 3 (a) ilustra o PC1 versus PC2 (loadings) dos parâmetros medidos no sedimento. O carbono orgânico total (COT), o nitrogênio (N), os isótopos $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ e a razão C/N estão fortemente correlacionados com os fatores PC1 e PC2.

Nos gráficos dos scores de PC1 versus PC2 as amostras de sedimento estão grupadas pela semelhança de suas variáveis. Pode-se verificar que com as duas primeiras componentes principais é possível descrever 91,4% nos valores, sendo 59,0%, da variância total descrita pela primeira componente principal (CP1) e 32,5% pela CP2. No gráfico de PC1 versus PC2 das amostras (Figura 3b) ilustram-se a similaridade entre as elas. Os pontos com maiores valores em PC1 são os pontos 11, 12 e 13, próximos a Barra de Nova Viçosa e 17, 18, 19 e 20 próximos a Barra de Caravelas, região de mar aberto, apresentando os maiores valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$. Os pontos 11, 12 e 13 estão localizados próximos a Barra de Nova Viçosa apresentam valores mais baixos desses

parâmetros isotópicos. Os pontos 15 e 16 são localizados próximos a cidade de Caravelas apresentam valores mais altos dos parâmetros COT e N, e são os pontos amostrados mais próximos da cidade de Caravelas. Os pontos 2, 3, 5, 6 e 7 foram amostrados na região central do canal provavelmente sofrem a mesma influência da vegetação e aporte de material dos rios e apresentam valores baixos dos parâmetros avaliados. Os pontos 1, 4, 8, 14, 17, 18 e 12 apresentam em gradiente crescente do PC1 e decrescente do PC2 não apresentando semelhança com os pontos característicos da Barra de Nova Viçosa e Barra de Caravelas, mas uma influência discreta.

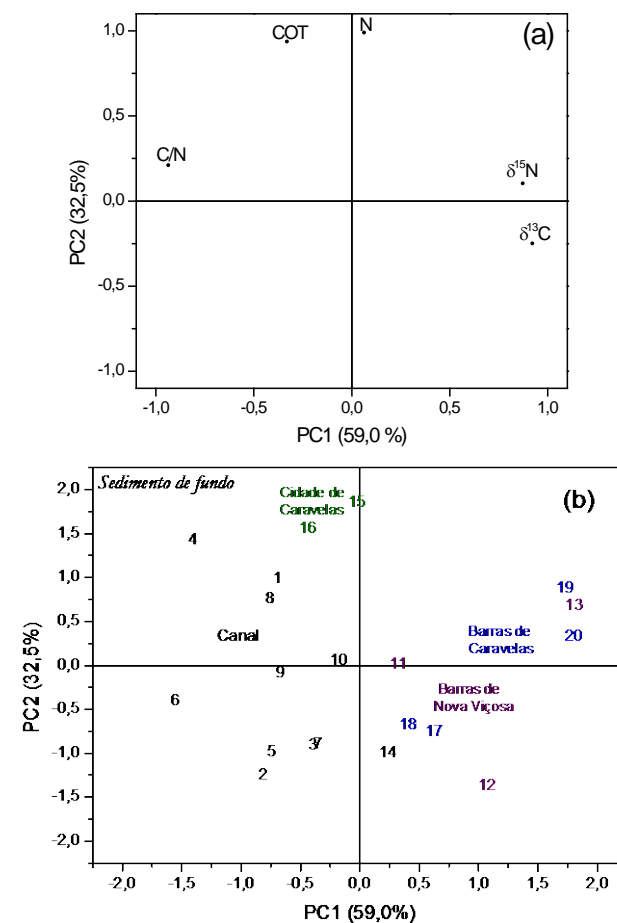


Figura 3. (a) Gráfico de loadings (b) Gráfico de PC1 versus PC2 das amostras de sedimento.

Denies (1980), fez uma classificação para os valores isotópicos do carbono e do nitrogênio referentes a origem da matéria orgânica total em sedimentos. Na literatura existe alguns valores isotópicos referentes a origem da matéria orgânica total em estuários na costa brasileira (Barros, 2010; Sampaio, 2010). Baseado nesta classificação (Figura 4), os valores encontrados estão ilustrados indicando uma mistura entre os componentes. Os resultados da Figura 4 mostram uma mistura entre ambientes. Em relação ao $\delta^{13}\text{C}$ os valores são praticamente variam entre os valores terrígenos e de esgoto em relação ao $\delta^{15}\text{N}$ ocorre o mesmo. Com relação

às amostras de matéria orgânica particulada, o comportamento é semelhante ao sedimento de fundo, retirado nas mesmas estações, apesar dos valores isotópicos serem um pouco diferentes. As amostras do material particulado 12s e 20s parecem se diferenciar, principalmente nos valores de $\delta^{13}\text{C}$, em relação as amostras 1s, 6s e 16s. Esta diferença de comportamento pode ser devido a maior influência oceânica nas amostras 12s e 20s do que nas demais.

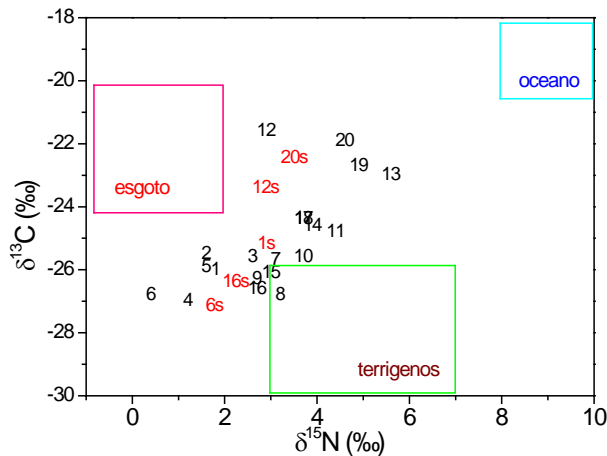


Figura 4. Gráfico $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{15}\text{N}$ para o sedimento de fundo e superficial.

Conclusões

Com relação às amostras de água é possível afirmar que pontos com maiores valores em PC1 são os pontos 17, 18, 19 e 20 na Barra de Caravelas e os pontos 11 e 12 estão localizados na Barra de Nova Viçosa possuem maiores valores de δD , $\delta^{18}\text{O}$, salinidade e oxigênio dissolvido. Os pontos 15 e 16 são localizados próximos da cidade de Caravelas apresentam valores mais baixos desses parâmetros. Os pontos 2, 3, 5, 7 e 13, amostrados na região central do canal, sofrem o aporte de material dos rios e apresentam valores baixos dos parâmetros avaliados. Os pontos 1, 4 e 8 têm valores positivos de PC2, não apresentando semelhança com os pontos característicos da Barra de Nova Viçosa e Barra de Caravelas e mais característicos da cidade de Caravelas.

As amostras de sedimento mostram que os pontos com maiores valores em PC1 são os 11, 12, 13, 17, 18, 19 e 20, sendo que os pontos 13, 19 e 20 apresentam os maiores valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$. Os pontos 15 e 16 são localizados próximos a cidade de Caravelas apresentam valores mais altos dos parâmetros COT e N, e são os pontos amostrados mais próximos da cidade de Caravelas. Os pontos 2, 3, 5, 6 e 7 foram amostrados na região central do canal provavelmente sofrem a mesma influência da vegetação e aporte de material dos rios e apresentam valores baixos dos parâmetros avaliados. Os pontos 1, 4, 8, 14, 17, 18 e 12 se apresentam em gradiente crescente do PC1 e decrescente do PC2 não apresentando semelhança com os pontos característicos

da Barra de Nova Viçosa e Barra de Caravelas, mas uma influência discreta.

A classificação com relação ao $\delta^{13}\text{C}$ e o $\delta^{15}\text{N}$, na matéria orgânica do sedimento e na particulada da água, mostra que os valores variam entre os valores terrígenos e de esgoto. Com relação às amostras de matéria orgânica particulada da água e o sedimento de fundo retirado nas mesmas estações, nota-se que o comportamento é semelhante, apesar dos valores isotópicos serem um pouco diferentes.

Os resultados mostraram que, usando uma análise estatística é possível fazer a distinção da origem das amostras através do seu comportamento isotópico evidenciando a importância desta ferramenta na caracterização ambiental.

Agradecimentos

CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

Barros G.V., Martinelli L.A., Oliveira Novais T.M., Ometto J.P., Zuppi G.M. 2010. Stable isotopes of bulk organic matter to trace carbon and nitrogen dynamics in an estuarine ecosystem in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). *Science of The Total Environment* 408: 2226-2232.

Deines P. 1980. The isotopic composition of reduced organic carbon. In: P. Fritz & J. Ch. Fontes (eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Volume 1: The Terrestrial Environment, Elsevier Science Ltd, p.: 329-406.

LESSA GC & CIRANO M. 2006. On the circulation of a coastal channel within the Abrolhos coral-reef system - Southern Bahia (17 40' S). *Journal of Coastal Research*, 1: 450-453.

Pereira, M.D.; Siegle, E.; Miranda, L.B. & Schettini, C.A.F. 2010. Hidrodinâmica e transporte de material particulado em suspensão em um estuário dominado por maré: estuário de Caravelas (BA). *Revista Brasileira de Geofísica*, 28(3):427-444.

Sampaio L., Freitas R., Máguas C., Rodrigues A., Quintino V. 2010. Coastal sediments under the influence of multiple organic enrichment sources: An evaluation using carbon and nitrogen stable isotopes. *Marine Pollution Bulletin*, 60: 272-282.

SCHETTINI CAF & MIRANDA LB. 2010. Circulation and suspended particulate matter transport in a tidally dominated estuary: Caravelas estuary, Bahia, Brazil *Brazilian Journal of Oceanography*, 58(1):1-11.

TEIXEIRA CEP. 2006. Caracterização e Variabilidade da Hidrodinâmica da Zona Costeira Adjacente ao Banco dos Abrolhos. Dissertação de Mestrado, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. 93 p.