

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA

BRUNO VARELLA MOTTA DA COSTA

**ORIGEM E DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM UM ESTUÁRIO
TROPICAL EUTROFIZADO**

Recife

2018

BRUNO VARELLA MOTTA DA COSTA

ORIGEM E DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM UM ESTUÁRIO
TROPICAL EUTROFIZADO

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco como um dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Oceanografia.

Área de Concentração: Oceanografia Abiótica

Orientador: Prof. Dr. Gilvan Takeshi Yogui

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Jorge Parreira dos Santos

Recife

2018

Catálogo na fonte

Bibliotecária: Neide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

- C837o Costa, Bruno Varella Motta da.
Origem e degradação da matéria orgânica em um estuário tropical eutrofizado /
Bruno Varella Motta da Costa. – Recife, 2018.
218 f.: il., fig. tab.
- Orientador: Prof. Dr. Gilvan Takeshi Yogui.
Coorientador: Prof. Dr. Paulo Jorge Parreira dos Santos.
- Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de
Pós-Graduação em Oceanografia, 2018.
Inclui Referências.
1. Oceanografia. 2. Isótopo estável. 3. Hidrocarboneto. 4. Rio
Capibaribe. 5. Eutrofização. 6. Esgoto doméstico. I. Yogui, Gilvan Takeshi
(Orientador). II. Santos, Paulo Jorge Parreira dos
(Coorientador). III. Título.

551.46 CDD (22.ed)

UFPE/BCTG-2019/84

BRUNO VARELLA MOTTA DA COSTA

ORIGEM E DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM UM ESTUÁRIO
TROPICAL EUTROFIZADO

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco como um dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Oceanografia

Aprovada em: 14/12/2018

Banca Examinadora

Prof. Dr. Gilvan Takeshi Yogui (Orientador) - Presidente
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dra. Eliete Zanardi Lamardo (Titular Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Ralf Schwamborn (Titular Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Armando da Costa Duarte (Titular Externo)
Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Plínio Barbosa de Camargo (Titular Externo)
Universidade de São Paulo

*Dedico o meu doutorado à minha
amada família e à minha avó
Dona Neném*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu Deus, com quem tenho aliança, pela Sua imensa fidelidade e auxílio em todos os momentos. *“Tudo posso em Cristo, que me fortalece”* e *“Eu sei que todas as coisas cooperam para o bem daqueles que amam a Deus, daqueles a quem Ele chamou segundo Seu eterno propósito”*.

Agradeço imensamente à minha família, sem a qual não estaria aqui hoje. Meus bondosos pais (Fred e Suzana), minhas lindas irmãs (Natália e Débora), meus tios(as) dedicados(as), meus primos(as) e meus dedicados sogros (Silvany e Antonio) foram e são fundamentais em meu crescimento emocional e profissional. Agradeço em especial à minha linda esposa (Márcia Varella), que foi essencial para eu finalizar meu doutorado. *“Eu encontrei uma esposa e descobri algo excelente: recebi uma bênção do Senhor”* e *“Mulher virtuosa, eu a encontrei; o seu valor muito excede o de rubins”*.

Agradeço à família cristã representada pela preciosa Igreja Obreiros de Cristo. Nessa igreja, Deus me deu pais espirituais, irmãos e amigos que constantemente edificam minha vida e família. Agradeço aos meus pais espirituais Pr. Doriel e Pra. Liane bem como Pr. Ricarte e Pra. Jacqueline (e aos meus amiguinhos Júlia, Jônatas e Debinha) por todo investimento feito em minha vida e família bem como pelos momentos felizes de comunhão. Agradeço aos amigos-casais Luiz Felipe e Camila; Ronaldo e Felicidade; Nino e Elly; Tiago e Roberta; Mecinho e Rafa; Sidney e Deinha; André Felipe e Kelly; Marcílio e Paula; Fábio e Ana; Fred e Elisangela; Leo e Débora bem como à querida família Melquiades (Seu Nado, Djalмира, Jarmeson e Nadinho) por todos os momentos felizes que vivemos juntos. *“O amigo ama sempre e na desgraça ele se torna um irmão”* e *“Me diz com quem andas e eu te direi aonde chegarás”* (na minha versão).

Agradeço ao meu orientador Gilvan Takeshi Yogui por toda dedicação ao ensino e correção dos meus trabalhos; pelos investimentos diretos e indiretos para valorização, proteção e crescimento dos alunos; pela amizade e por todos os conselhos edificantes. Agradeço também ao meu co-orientador Paulo Santos pelo ensino tão valioso ao longo de toda minha caminhada na universidade.

Agradeço aos meus amigos do laboratório OrganoMAR ao longo dos 8 anos de trabalho colaborativo (Roxanny, Carol, Amanda, Jéssica Moura, Jéssica Resende, Daniele Miranda, Dani Maciel, Nykon, Josi). Sem a comunhão com os amigos, a caminhada teria sido muito mais difícil. Agradeço em especial à profa. Eliete Zanardi e Daniele Maciel pelos conselhos e pelos momentos de comunhão. Agradeço também aos amigos do laboratório LABDIN (em especial à Júlia Neves pelo treinamento na triagem dos organismos) e LOQUIM, em especial à minha amiga Keyla Travassos, pelos auxílios indispensáveis ao desenvolvimento do meu doutorado bem como pela comunhão.

Agradeço aos meus amigos e colegas do Programa de Pós-Graduação em Oceanografia da UFPE, em especial minha irmã em Cristo e amiga Elkênita Guedes, cuja dedicação, perseverança e simplicidade me inspiram.

Agradeço ao Departamento de Oceanografia da UFPE pelos recursos destinados ao meu projeto de pesquisa.

Agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado juntamente com a taxa de bancada.

RESUMO

Estuários urbanos recebem aportes de matéria orgânica (MO) de fontes antrópicas como esgoto doméstico e hidrocarbonetos derivados de petróleo. Nesses estuários, uma condição de eutrofia (i.e, elevada produção primária aquática) frequentemente é observada. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a origem da MO particulada (MOP) e sedimentar (MOS) em um estuário urbano localizado na cidade de Recife (nordeste do Brasil). A área de estudo foi o Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC), cuja bacia hidrográfica é delimitada pela malha urbana e por pequenos fragmentos de matas. Marcadores bioquímicos (clorofila), elementares [razão (C:N)_a], isotópicos ($\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$) e moleculares (hidrocarbonetos alifáticos) foram utilizados para investigar a origem da MO. O modelo de mistura SIAR foi utilizado para quantificar a contribuição das fontes após determinação de suas assinaturas isotópicas. Três campanhas de amostragem foram conduzidas durante o período seco (setembro-fevereiro), que é o período de maior produtividade primária planctônica local. A primeira campanha (setembro/outubro de 2013) avaliou a origem da MOP durante ciclos completos de maré de quadratura e sizígia. Amostras ($n = 72$) da MOP superficial e de fundo foram coletadas no médio e baixo estuário do SERC. Na porção média, uma condição eutrófica e de hipoxia foi predominante ao longo dos ciclos de maré. Nessa região, o modelo de mistura indicou que a MOP foi predominantemente ($> 90\%$) oriunda do fitoplâncton, refletindo a fertilização do estuário pelo aporte de esgoto. Na porção inferior, uma condição eutrófica e de hipoxia foi observada em curtos períodos dos ciclos de maré. Nessa região, a MOP superficial foi predominantemente (94%) oriunda do fitoplâncton. Em contraste, detritos predominaram na MOP de fundo. Um gradiente de variação longitudinal das assinaturas isotópicas da MOP foi observado no SERC. Isso reflete a utilização pelo fitoplâncton de fontes de carbono e nitrogênio com assinaturas isotópicas distintas. A segunda campanha (dezembro/2014) avaliou a origem da MOS no sublitoral da porção inferior do SERC. Amostras ($n = 13$) foram coletadas e peneiradas para separação das frações areia ($\geq 63 \mu\text{m}$) e lama ($< 63 \mu\text{m}$) do sedimento. A MOS foi predominantemente composta de MO proveniente do fitoplâncton (43%), esgoto doméstico (33%) e plantas superiores (24%). As frações do sedimento concentraram MO de origens diferentes, com predominância de detritos de plantas superiores na fração areia. Em contraste, a fração lama concentrou MO proveniente de algas, bactérias e esgoto doméstico. A fração lama registrou acuradamente a contaminação petrogênica da área de estudo. Isso indica que a dispersão de hidrocarbonetos de origem petrogênica está

predominantemente associada às partículas finas em suspensão. A terceira campanha (novembro/2016-fevereiro/2017) avaliou a contribuição do microfitobentos para composição da MOS na zona intermareal do baixo estuário. Amostras da MOS superficial foram semanalmente coletadas ao longo de 70 dias. A MOS foi predominantemente composta de MO proveniente do fitoplâncton (56%), plantas superiores (21%) e esgoto doméstico (16%). Os produtores bentônicos tiveram contribuição reduzida (7%), porém observou-se uma variação temporal na biomassa dessa fonte de MO. O microfitobentos regulou a variação na concentração de *n*-alcanos especificamente sintetizados por produtores bentônicos (*n*-C₁₇).

Palavras-chave: Isótopo estável. Hidrocarboneto. Rio Capibaribe. Eutrofização. Esgoto doméstico.

ABSTRACT

Urban estuaries receive organic matter (OM) inputs from antropic sources such as domestic sewage and oil-derived hydrocarbons. In these estuaries, an eutrophic condition (i.e., high aquatic primary production) is frequently observed. This study evaluated sources of particulate OM (POM) and sedimentary OM (SOM) in an urban estuary located in Recife city (northeastern Brazil). The study area was the Capibaribe Estuary whose hydrographic basin is delimited by urban area and small forest fragments. Biochemical (chlorophyll), elemental [(C:N)_a ratio], isotopic ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$) and molecular (aliphatic hydrocarbons) proxies were used to unravel the local OM origin. The SIAR mixing model was used to quantify OM contribution from natural and anthropogenic sources. Prior to that signatures of major sources were determined. Three sampling campaigns were carried out in the dry season (September-February) because it exhibits the highest local planktonic primary productivity over the year. The first campaign (September-October, 2013) assessed POM over neap and spring tides at lower and upper estuarine sites. POM samples ($n = 72$) were collected from surface and bottom waters. In the upper estuary, eutrophic and hypoxic conditions prevailed over the tidal cycle. The SIAR mixing model showed high ($> 90\%$) phytoplanktonic contribution to POM, reflecting anthropogenic eutrophication. In the lower estuary, eutrophic and hypoxic conditions were observed for short periods. Surface POM was mainly (94%) composed of OM from phytoplankton. Conversely, bottom POM consisted mainly of debris. A longitudinal gradient of POM isotopic signatures was observed in the estuary. It reflects assimilation of carbon and nitrogen with distinct isotopic signatures. The second campaign (December, 2014) evaluated sources of SOM collected in the lower estuary sublittoral. Samples ($n = 13$) were sieved in order to separate sand ($\geq 63 \mu\text{m}$) and mud ($< 63 \mu\text{m}$) fractions. SOM was composed of OM derived from phytoplankton (43%), domestic sewage (33%) and higher plants (24%). These sediment fractions revealed OM from diverse sources. Higher plant-derived OM prevailed in sand while OM derived from algae, bacteria and domestic sewage prevailed in mud. This sediment fraction also recorded petrogenic contamination, suggesting that dispersion of oil-derived hydrocarbons is associated to fine-grained suspended POM. The third campaign (November, 2016 through February, 2017) evaluated contribution of microphytobenthos to SOM in the lower estuary intertidal zone. Surface SOM was collected weekly over 70 days. According to the results, it was mainly derived from phytoplankton (56%), higher plants (21%) and domestic sewage (16%). Benthic producers showed low

contribution (7%) although their biomass changed over time. It was also observed that microphytobenthos can regulate concentrations of specific *n*-alkanes such as *n*-C₁₇ in SOM.

Keywords: Stable isotope. Hydrocarbon. Capibaribe River. Eutrophication. Domestic sewage.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Níveis de descrição da composição da matéria orgânica (MO) e especificidade quanto à capacidade de identificação de sua fonte. Legenda: MOT = matéria orgânica total; CO = carbono orgânico; NT = nitrogênio total; ST = enxofre total; C:N = razão elementar carbono-nitrogênio; C:S = razão elementar carbono-enxofre; C:P = razão elementar carbono-fósforo; RMN = ressonância magnética nuclear..... 42
- Figura 2 – Sistema analítico utilizado para análise elementar e isotópica de N e C em matrizes orgânicas. (1) Cilindros de O₂ para combustão das amostras e de He para arraste das moléculas através do sistema. (2) Analisador elementar. 2.1. Carrossel para acondicionamento das amostras; 2.2. Reator para combustão e redução dos gases produzidos; 2.3. Armadilha para retenção das moléculas de H₂O; 2.4. Coluna cromatográfica. (3) Interface para reduzir e controlar os fluxos provenientes do EA (3.1) e dos gases de referência (3.2). (4) Cilindros dos gases de referência para permitir o cálculo da razão isotópica do C e N em relação aos padrões internacionais. (5) Espectrômetro de massas de razão isotópica. 5.1. Fonte de íons; 5.2. Lentes focalizadoras; 5.3. Eletroímã; 5.4. Coletores de Faraday. (6) Computador com software para comando do equipamento e análise dos resultados..... 44
- Figura 3 – Localização da cidade de Recife e de cidades circunvizinhas, na região nordeste do Brasil. As linhas amarelas representam os limites das cidades. Legenda: PM = Parque dos Manguezais; BP = Bacia do Pina... 54
- Figura 4 – Localização das estações de amostragem do material particulado em suspensão no médio (M1) e baixo estuário (B1) bem como sedimento (1-13) no baixo estuário do Sistema Estuarino do Rio Capibaribe. Legenda: ETE = estação de tratamento de esgoto; PR = Porto do Recife..... 54
- Figura 5 – Fração de areia média (250 a 500 µm) de amostras coletadas na zona intermareal (A) e no sublitoral (B). A seta vermelha destaca os fragmentos de vegetais superiores..... 58
- Figura 6 – Temperatura média compensada (a), insolação total (b) e precipitação acumulada (c) na cidade de Recife (INMET, 2017). Os valores correspondem à semana anterior ao dia de coleta na zona intermareal..... 59
- Figura 7 – (A) Gráfico da velocidade angular da centrífuga (rotações por segundo) em função do tempo (s) de aceleração e desaceleração. As taxas de aceleração e desaceleração da centrífuga equivalem a 1,43 e 0,87 rev s⁻², respectivamente. (B) Esquema das distâncias (cm) dos raios inicial (R1) e final (R2) em relação ao eixo da

	centrífuga.....	66
Figura 8 –	Curvas analíticas relacionando a concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$) dos alcanos (a) $n\text{-C}_{19}$ e (b) $n\text{-C}_{25}$ com as áreas (μV) de seus respectivos picos assim como as razões de concentração ($R_{\text{Conc.}}$) para os alcanos (c) $n\text{-C}_{19}$ e (d) $n\text{-C}_{25}$ (concentração do $n\text{-C}_{19}$ e do $n\text{-C}_{25}$ sobre a concentração do 1-hexadeceno e 1-eicoseno, respectivamente) com as respectivas razões de área ($R_{\text{Área}}$; área dos picos do $n\text{-C}_{19}$ e $n\text{-C}_{25}$ sobre a área do 1-hexadeceno e 1-eicoseno, respectivamente). Legenda: Conc. = concentração; PI = padrão interno.....	73
Figura 9 –	Percentual de carbono orgânico (CO) e concentração total de n -alcanos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) nas amostras de algas bentônicas (círculos fechados) e plantas C_3 (círculos abertos).....	90
Figura 10 –	Perfil de n -alcanos em folhas verdes (a) e senescentes (b) de <i>Avicennia schaueriana</i> , folhas verdes de planta terrestre (c) e (d) e em folhas verdes (e) e senescentes (f) de <i>Terminalia catappa</i>	91
Figura 11 –	Perfil de n -alcanos em macroalga do gênero <i>Ulva</i> (a), tapete de microalga (b) e alga epilítica (c).....	92
Figura 12 –	Diagrama esquemático dos processos que ocorrem no ciclo biogeoquímico do nitrogênio. Legenda: A = assimilação; F = fixação; N = nitrificação; M = mineralização; E = excreção; D = desnitrificação; NO = nitrogênio orgânico.....	95
Figura 13 –	Diagramas de dispersão entre as assinaturas médias e respectivos desvios padrão [razão (C:N) _a versus $\delta^{13}\text{C}$ (a) e $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{15}\text{N}$ (b)] das fontes de matéria orgânica para o Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (PE, Brasil). Legenda: TA = tapetes de algas; Fito = fitoplâncton; BE = baixo estuário; ME = médio estuário; MPS = material particulado em suspensão; PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via fotossintética C_3	98
Figura 14 –	Seção temporal de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da coluna de água no médio e baixo estuário do Sistema Estuarino do Rio Capibaribe durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia. Os pontos representam as profundidades de amostragem.....	101
Figura 15 –	Seção temporal de salinidade na coluna de água no médio e baixo estuário durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia. Os pontos representam as profundidades de amostragem.....	102
Figura 16 –	Seção temporal de concentração (mg L^{-1}) de material particulado em suspensão no médio e baixo estuário durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia. Os pontos representam as profundidades de amostragem.....	104
Figura 17 –	Curva do percentual de excedência (frequência acumulada) para a	

	concentração de clorofila ($\mu\text{g L}^{-1}$) na coluna de água no médio (a, b) e baixo estuário (c, d) durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia, respectivamente. As linhas tracejadas e o ponto em destaque representam a concentração acima da qual se observa uma condição eutrófica ($> 20 \mu\text{g L}^{-1}$) e a proporção (%) de tempo em que essa condição foi observada.....	106
Figura 18 –	Seção temporal da concentração de clorofila ($\mu\text{g L}^{-1}$) no médio e baixo estuário durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia. Os pontos representam as profundidades de amostragem.....	107
Figura 19 –	Curva do percentual de excedência (frequência acumulada) para a concentração de oxigênio dissolvido (OD, mg L^{-1}) na coluna de água no médio (a, b) e baixo estuário (c, d) durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia, respectivamente. As linhas tracejadas e o ponto em destaque representam a concentração abaixo da qual se observa uma condição de hipoxia ($< 2,8 \text{ mg L}^{-1}$) e a proporção (%) de tempo em que essa condição foi observada.....	109
Figura 20 –	Seção temporal da concentração de oxigênio dissolvido (mg L^{-1}) no médio e baixo estuário durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia. Os pontos representam as profundidades de amostragem.....	110
Figura 21–	Seção temporal da razão entre as concentrações de carbono orgânico particulado e clorofila no médio e baixo estuário durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia. Os pontos representam as profundidades de amostragem.....	113
Figura 22 –	Seção temporal da razão $(\text{C:N})_a$ no médio e baixo estuário durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia. Os pontos representam as profundidades de amostragem.....	115
Figura 23 –	Seção temporal da razão isotópica do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$, ‰) no médio e baixo estuário durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia. Os pontos representam as profundidades de amostragem.....	116
Figura 24 –	Seção temporal da razão isotópica do carbono ($\delta^{13}\text{C}$, ‰) no médio e baixo estuário durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia. Os pontos representam as profundidades de amostragem.....	119
Figura 25 –	Gráficos MDS apresentando os grupos da matéria orgânica particulada em suspensão coletada no médio (círculos cinzas) e baixo (círculos pretos) estuário (a) bem como nas camadas superficial (círculos cinzas) e de fundo (círculos pretos) (b).....	120
Figura 26 –	Componentes extraídos na análise de fatores aplicada às variáveis medidas na coluna de água e na matéria orgânica particulada em suspensão. Legenda: OD = oxigênio dissolvido; MPS = material particulado em suspensão; NT = nitrogênio total; CO = carbono orgânico; $(\text{C:N})_a$ = razão estequiométrica carbono/nitrogênio; COP =	

	carbono orgânico particulado; Clor = clorofila.....	122
Figura 27 –	Gráfico de dispersão do (a) $\delta^{13}\text{C}$ (‰), (b) $\delta^{15}\text{N}$ (‰) e (c) razão (C:N) _a da matéria orgânica particulada em suspensão em função da salinidade da água superficial. O modelo de regressão linear para cada relação é apresentado juntamente com o intervalo de confiança e o coeficiente de determinação R^2).....	123
Figura 28 –	Diagramas de dispersão entre a razão (C:N) _a versus $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica particulada em suspensão coletada na superfície (a) e fundo (b) do médio estuário e na superfície (c) e fundo (d) do baixo estuário. Legenda: MPS = material particulado em suspensão; Fito = fitoplâncton; BE = baixo estuário; ME = médio estuário; PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via fotossintética C ₃	125
Figura 29 –	Modelos de mistura linear (linha pontilhada, proporção 1:1), logarítmico (linha contínua, proporção 1:15) e exponencial (linha tracejada, proporção 15:1) entre os aportes orgânicos de fontes enriquecidas (F1) e empobrecidas (F2) em ^{13}C . O modelo considera a salinidade da mistura e a razão isotópica do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) das fontes e da mistura - matéria orgânica particulada em suspensão.....	127
Figura 30 –	Diagrama triangular de Pejrup apresentando os grupos (A-D) para classificação textural do sedimento, baseado no percentual de areia, e os grupos (I-IV) para classificação das condições hidrodinâmicas do ambiente de deposição. Nesta classificação, a energia das condições hidrodinâmicas aumenta de I até IV (Pejrup, 1988).....	129
Figura 31 –	Gráfico de dispersão do percentual de nitrogênio total (NT) e do percentual de carbono orgânico (CO) na matéria orgânica sedimentar das amostras (n = 13) coletadas no sublitoral. A equação descreve o modelo linear da relação. R^2 é o coeficiente de determinação da análise de regressão linear e a linha tracejada representa o intervalo de confiança 95%.....	130
Figura 32 –	Gráfico de dispersão da razão C:S versus o percentual de enxofre total (ST) nas amostras de sedimento coletadas no sublitoral. A linha pontilhada representa a razão C:S média (2,8) para sedimentos marinhos óxicos (Berner e Raiswell, 1984).....	134
Figura 33 –	Proporção (%) de carbono orgânico (barras preenchidas) e carbono inorgânico (barras não preenchidas) no carbono total do sedimento da Baía do Pina.....	136
Figura 34 –	Diagramas de dispersão entre a razão (C:N) _a versus $\delta^{13}\text{C}$ (a) e $\delta^{15}\text{N}$ (b) da matéria orgânica sedimentar coletada no sublitoral da Baía do Pina. Legenda: TA = tapetes de microalgas; MPS = material particulado em suspensão; BP = Baía do Pina; RC = Rio Capibaribe; PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via	

	fotossintética C ₃	138
Figura 35 –	Gráficos de dispersão dos componentes principais (PC) extraídos da análise de fatores (a) e das cargas das amostras de sedimento coletadas na Bacia do Pina (b). Legenda: Feop = feopigmentos; Clorof a = clorofila a; CO = carbono orgânico; NT = nitrogênio total; [Pigmentos] = soma da concentração de clorofila a e feopigmentos.....	142
Figura 36 –	Boxplots com os percentuais de (A) carbono inorgânico (CI), (B) nitrogênio total (NT) e (C) carbono orgânico (CO) nas frações do sedimento (areia média - AM, areia fina - AF, areia muito fina - AMF, silte e argila). Letras iguais indicam ausência de diferenças significativas entre as medianas ($\alpha = 0,05$) e os valores entre parênteses equivalem ao n amostral. Os círculos preenchidos equivalem a valores extremos.....	144
Figura 37 –	Gráfico de dispersão do percentual de nitrogênio total (NT) e do percentual de carbono orgânico (CO) na matéria orgânica sedimentar das frações areia média (a), fina (b), muito fina (c) e lama (d). A equação descreve o modelo linear da relação. R^2 é o coeficiente de determinação da análise de regressão linear e a linha tracejada representa o intervalo de confiança 95%.....	145
Figura 38 –	Proporção (%) de nitrogênio orgânico (a) e carbono orgânico (b) nas frações do sedimento coletado no sublitoral da Bacia do Pina. Legenda: AMF = areia muito fina; AF = areia fina; AM = areia média.....	146
Figura 39 –	Boxplots com as razões isotópicas do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) nas frações areia (AR), silte, argila e lama. Letras minúsculas iguais indicam ausência de diferenças significativas entre as medianas ($\alpha = 0,05$). Os círculos preenchidos equivalem a valores extremos.....	151
Figura 40 –	Diagramas de dispersão entre a razão (C:N) _a versus $\delta^{13}\text{C}$ das amostras (círculos abertos) das frações areia (a), lama (b), silte (c) e argila (d). Legenda: TA = tapetes de microalgas; MPS = material particulado em suspensão; BP = Bacia do Pina; RC = Rio Capibaribe; PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via C ₃	152
Figura 41 –	Distribuição das proporções da contribuição de plantas superiores que utilizam a via fotossintética C ₃ para as frações do sedimento. Os intervalos de confiança 95%, 75% e 25% dos valores são representados por escalas da cor cinza. Essa escala se torna mais clara à medida que se amplia o intervalo de confiança. Legenda: AR = areia.....	153
Figura 42 –	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) de <i>n</i> -alcanos (<i>n</i> -Alc) (barras cinzas), hidrocarbonetos alifáticos (HAs) resolvidos (barra não preenchida) e da mistura complexa não resolvida (MCNR, barra preta) nas frações areia (a) e lama (b) do sedimento coletado no sublitoral da Bacia do Pina. Os números apresentados equivalem à razão MCNR:R.....	157

Figura 43 –	Cromatogramas dos hidrocarbonetos alifáticos extraídos das frações areia (linha azul) e lama (linha preta) exibindo os picos dos analitos resolvidos, incluindo o padrão interno cromatográfico (7-tetradeceno), os padrões internos (1-hexadeceno e 1-eicoseno) e os n-alcenos, e a mistura complexa não resolvida, representada pela área abaixo das linhas.....	158
Figura 44 –	Perfis característicos da concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) de <i>n</i> -alcenos quantificados nas frações areia (a e b) e lama (c e d) do sedimento coletado no sublitoral da Bacia do Pina.....	161
Figura 45 –	Curva de predominância de <i>n</i> -alcenos com número ímpar de átomos de carbono sobre <i>n</i> -alcenos com número par nas frações areia (a) e lama (b). Os círculos e triângulos representam os valores de cada amostra ($n = 13$) e as medianas, respectivamente. Legenda: OEP = <i>odd-to-even predominance</i>	163
Figura 46 –	Gráfico de dispersão do tamanho médio das cadeias (em inglês, <i>average chain length</i> – ACL ₂₅₋₃₃) em função do índice preferencial de carbono (IPC ₂₅₋₃₃) nas amostras da fração areia (a) e lama (b).....	164
Figura 47 –	Proporção de <i>n</i> -alcenos derivados de plantas superiores (barras cinzas) e fontes petrogênicas (barras pretas) nas frações areia (A) e lama (L).....	165
Figura 48 –	Exemplo de molécula de clorofila associada à produção dos isoprenóides pristano e fitano.....	167
Figura 49 –	Gráfico de cargas da análise de fatores e MDS de agrupamento das amostras conforme o percentual de lama, percentual de carbono orgânico (CO) e concentração de hidrocarbonetos alifáticos (HAs) nas frações areia e lama. Os círculos cinza e preto representam as amostras com predominância de areia e lama no sedimento integral, respectivamente.....	170
Figura 50 –	Gráfico de cargas da análise de fatores e MDS de agrupamento das frações areia (círculos cinzas) e lama (círculos pretos). Legenda: MCNR = mistura complexa não resolvida; OEP = <i>odd-to-even predominance</i> ; IPC = índice preferencial de carbono; RTA = razão terrígeno aquático; Alc = <i>n</i> -alcenos; R = resolvidos; WNC = <i>wax n-alkane content</i> ; (C:N) _a = razão estequiométrica entre os percentuais de carbono orgânico e nitrogênio total.....	171
Figura 51 –	Variação semanal na concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) de clorofila a (a), feopigmentos (b) e razão Feopigmentos:Clorofila a (c) no sedimento da zona intermareal da Bacia do Pina. As barras de erro equivalem a um desvio padrão.....	174
Figura 52 –	Diagramas de dispersão entre a razão (C:N) _a versus $\delta^{13}\text{C}$ da matéria	

	orgânica sedimentar coletada na zona intermareal da Bacia do Pina. Legenda: TA = tapetes de microalgas; MPS = material particulado em suspensão; BP = Bacia do Pina; RC = Rio Capibaribe; PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via fotossintética C ₃	175
Figura 53 –	Componentes extraídos na análise de fatores aplicada às variáveis medidas nas amostras da zona intermareal da Bacia do Pina. Legenda: NT = nitrogênio total; CO = carbono orgânico; CI = carbono inorgânico; F:C = razão feopigmentos:clorofila a.....	177
Figura 54 –	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) de <i>n</i> -alcanos nas amostras de sedimento coletadas na zona intermareal da Bacia do Pina nos tempos de amostragem zero até sessenta e três dias com intervalos semanais. As barras brancas, cinzas e pretas equivalem aos <i>n</i> -alcanos de baixo, médio e alto peso molecular, respectivamente.....	180
Figura 55 –	(a) Perfil de variação temporal do índice OEP (em inglês, <i>odd-to-even predominance</i>) médio (a), da concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) de <i>n</i> -alcanos com número par (b) e ímpar (c) de átomos de carbono. O OEP foi calculado para os <i>n</i> -alcanos de baixo (<i>n</i> -C ₁₅ , <i>n</i> -C ₁₇ e <i>n</i> -C ₁₉ , círculos preenchidos) e alto peso molecular (de <i>n</i> -C ₂₁ a <i>n</i> -C ₃₅ , círculos abertos).....	183
Figura 56 –	Proporção de <i>n</i> -alcanos derivados de plantas superiores (barras cinzas) e fontes petrogênicas (barras pretas) no sedimento coletado na zona intermareal da Bacia do Pina.....	184
Figura 57 –	Componentes extraídos na análise de fatores aplicada às variáveis tempo de amostragem, percentual de lama, concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) dos marcadores de origem e razões diagnósticas. Legenda: MCNR = mistura complexa não resolvida; R = hidrocarbonetos alifáticos resolvidos; Razão F:C = feopigmentos/clorofila a.....	187

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Classificação das estratégias utilizadas para síntese biológica de compostos orgânicos.....	29
Tabela 2 –	Assinatura elementar das biomoléculas e composição de produtores primários e bactérias.....	31
Tabela 3 –	Isotopólogos de dióxido de carbono e suas abundâncias relativas na atmosfera.....	34
Tabela 4 –	Classificação dos hidrocarbonetos quanto a presença de anéis aromáticos e quanto ao arranjo estrutural das cadeias de C, incluindo exemplos de moléculas sintetizadas biologicamente ou produzidas durante a degradação de biomoléculas. Na coluna $n\text{-C}_{x:z}$, x indica o número de átomos de C e z indica o número de duplas ligações.....	40
Tabela 5 –	Fontes de matéria orgânica existentes na bacia hidrográfica do Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC), bem como estimativas dos aportes (vazão) e da produção ou produtividade primária dos componentes. Os grupos nos quais inserem-se as fontes dos aportes orgânicos são: 1) FAIA: fontes antrópicas industriais e agropecuárias; 2) FADU: fontes antrópicas domésticas e urbanas; 3) FNT: fontes naturais terrestres; e 4) FNA: fontes naturais aquáticas. Legenda: PP = produtividade primária; nd = não disponível.....	55
Tabela 6 –	Estudos prévios conduzidos no Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC) e faixa de variação das razões isotópicas do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) na matéria orgânica particulada em suspensão (MOP) e na matéria orgânica sedimentar (MOS).....	56
Tabela 7 –	Resultados do controle de qualidade dos lotes de análise contendo amostras do sublitoral (1, 2 e 3) e da zona intermareal (4). Os parâmetros reportados são: 1) limites de quantificação (LQ) no branco (em $\mu\text{g g}^{-1}$ de Na_2SO_4), nas amostras fortificadas e nas demais amostras (em $\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) e a frequência relativa (FR_1) de analitos com concentração $> 3 \times \text{LQ}$; 2) a recuperação percentual média dos padrões internos 1-hexadeceno, 1-eicoseno e dos analitos de interesse no controle analítico, no branco, nas amostras fortificadas e nas demais amostras; 3) a faixa de variação da recuperação média dos analitos de interesse e a frequência relativa (FR_2) de analitos com recuperação dentro da faixa especificada; e 4) o coeficiente de variação médio (CV) da recuperação dos analitos de interesse no fortificado.....	71
Tabela 8 –	Identificação e descrição das amostras de folha de plantas terrestres, mangue e de tapetes de microalgas coletadas no Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC). Legenda: PS = peso seco médio (%); DP = desvio padrão (%)......	77

Tabela 9 –	Resultados do controle de qualidade da extração dos hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de produtores primários. Os parâmetros reportados são: 1) limites de quantificação (LQ) no branco (em $\mu\text{g g}^{-1}$ de Na_2SO_4), nas amostras fortificadas e nas demais amostras (em $\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco); 2) a recuperação percentual dos padrões internos hexadeceno (Hexad.), eicoseno (Eico.) e dos analitos de interesse ($n\text{-C}_{14}$ a $n\text{-C}_{40}$, pristano e fitano) no controle analítico (CA), no fortificado e nas demais amostras; 3) a faixa de variação da recuperação dos analitos de interesse; e 4) o coeficiente de variação médio (CV, entre parênteses) da recuperação dos analitos de interesse no fortificado.....	77
Tabela 10 –	Identificação e descrição das amostras de material particulado em suspensão (MPS) coletado em uma fonte de esgoto doméstico não tratado localizada próxima à estação 3 (ver localização na Figura 4).....	78
Tabela 11 –	Dados de biomassa, produção primária e produtividade primária dos principais grupos de produtores primários inseridos no Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (PE, Brasil). Legenda: FT = fonte terrestre; FAD = fonte aquática dulcícola; FAE = fonte aquática estuarina; FAM = fonte aquática marinha.....	84
Tabela 12 –	Faixa de variação (valores máximos e mínimos) ou médias ($\pm$ desvio padrão) das assinaturas elementar [razão (C:N) _a] e isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) de plantas tropicais C_3 de ecossistemas terrestres e de mangues. As médias e o desvio padrão foram calculados para o conjunto de dados. *Valores médios com desvio padrão.....	87
Tabela 13 –	Percentuais médios de nitrogênio total (NT), carbono orgânico (CO), razão C:N e razões isotópicas do C ($\delta^{13}\text{C}$) e N ($\delta^{15}\text{N}$) em amostras de produtores primários coletadas na Bacia do Pina. *Este resultado reflete a mistura de algas bentônicas e sedimento.....	88
Tabela 14 –	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) de n -alcanos totais e índices diagnósticos em amostras de produtores primários terrestres e marinhos coletadas no Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC) (PE, Brasil). Legenda: MA = n -alcano mais abundante. RTC = razão de tamanho das cadeias, equivalendo à razão entre as concentrações de n -alcanos de cadeia curta (C_{14} – C_{20}) e de cadeia longa (C_{21} – C_{35}). IPC = índice preferencial de carbono, equivalendo à razão entre as concentrações de n -alcanos com cadeias ímpares (C_{25} – C_{33}) sobre n -alcanos com cadeias pares (C_{26} – C_{32}). ACL = <i>average chain length</i> ou tamanho médio da cadeia. RAlc = razão entre as concentrações dos n -alcanos com 27, 29 e 31 átomos de carbono e n -alcanos com 15, 17 e 21 átomos de carbono. O RAlc equivale à razão terrígeno-aquático calculada para n -alcanos extraídos de amostras de sedimento.....	90
Tabela 15 –	Percentuais elementares de nitrogênio total (NT) e carbono orgânico (CO), assinatura elementar [razão (C:N) _a] e isotópica ($\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$) da	

	matéria orgânica particulada em suspensão na água subsuperficial coletada no médio (estação M1) e baixo estuário (estação B1). Concentração de material particulado em suspensão (MPS, mg L ⁻¹) e clorofila (µg L ⁻¹) na água subsuperficial bem como razão entre as concentrações de CO particulado (COP) e clorofila. A média e o desvio padrão (DP) foram calculados para o conjunto de dados.....	94
Tabela 16 –	Fatores de enriquecimento isotópico (ε, em partes por mil) nos processos do ciclo do nitrogênio.....	95
Tabela 17 –	Assinatura elementar [razão (C:N) _a] e isotópica (δ ¹³ C e δ ¹⁵ N) da matéria orgânica particulada de esgoto doméstico não tratado. A média e o desvio padrão (DP) foram calculados para o conjunto de dados.....	96
Tabela 18 –	Sumário da assinatura elementar [razão (C:N) _a], isotópica (δ ¹⁵ N e δ ¹³ C) e molecular (concentração de <i>n</i> -alcanos - <i>n</i> -alc.) nas fontes de matéria orgânica coletadas no Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC). Os resultados equivalem aos valores médios. Legenda: PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via fotossintética C ₃ ; ME = médio estuário; BE = baixo estuário; MOP = matéria orgânica particulada; MA = <i>n</i> -alcano mais abundante; RTC = razão de tamanho de cadeia; IPC = índice preferencial de carbono; ACL = <i>average chain length</i> ou tamanho médio da cadeia; <i>RAlc</i> = razão de <i>n</i> -alcanos, que equivale à razão terrígeno-aquático calculada para <i>n</i> -alcanos extraídos do sedimento.....	97
Tabela 19 –	Resultados das análises de variância bifatorial (localização (L) - médio e baixo estuário - e profundidade (P) - superfície e fundo) para os percentuais de nitrogênio total (NT) e carbono orgânico (CO), razão entre as concentrações de CO particulado e clorofila (COP:Clorofila), razão (C:N) _a , δ ¹⁵ N e δ ¹³ C do material particulado em suspensão. A coluna “Maior” indica o local onde se encontrou a média significativamente mais alta. Legenda: gl = grau de liberdade; QM = quadrado médio; F = resultado do teste F; p = probabilidade associada ao valor F, com nível de significância (α) igual a 0,05; ME = médio estuário; BE = baixo estuário; Sup = superfície; F = fundo.....	112
Tabela 20 –	Resultados da análise de fatores e componentes extraídos pelo método dos componentes principais após padronização das variáveis medidas na coluna de água e na matéria orgânica particulada em suspensão. Legenda: OD = oxigênio dissolvido; MPS = material particulado em suspensão; NT = nitrogênio total; CO = carbono orgânico; C:N = razão estequiométrica carbono/nitrogênio; COP = carbono orgânico particulado. Valores em negrito indicam as maiores cargas em módulo.	122
Tabela 21 –	Contribuição (%) das principais fontes para a composição da matéria orgânica particulada em suspensão coletada no médio e baixo estuário do Sistema Estuarino do Rio Capibaribe. A fonte “Fitoplâncton” foi dividida em empobrecida e enriquecida em ¹⁵ N e ¹³ C conforme assinatura determinada para amostras coletadas no médio e baixo	

	estuário, respectivamente (ver Tabela 18). Valores entre parênteses equivalem ao intervalo de confiança 95%. Legenda: ME = médio estuário; BE = baixo estuário; PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via fotossintética C ₃ ; nc = não calculado; PC = período chuvoso; PS = período seco.....	126
Tabela 22 –	Concentrações de clorofila <i>a</i> reportadas em sedimentos estuarinos e marinhos costeiros. Legenda: LQ = limite de quantificação.....	132
Tabela 23 –	Pigmentos fotossintetizantes utilizados como marcadores bioquímicos de aportes orgânicos e grupos de produtores primários nos quais ocorrem cada pigmento (Leavitt, 1993). Os dados de abundância relativa dos produtores primários planctônicos foram reportados por Santiago et al. (2010).....	133
Tabela 24 –	Contribuição das principais fontes para a composição da matéria orgânica sedimentar coletada no sublitoral da Bacia do Pina. Valores entre parênteses equivalem ao intervalo de confiança 95%. Legenda: MPS = material particulado em suspensão; RC = Rio Capibaribe; BP = Bacia do Pina; PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via fotossintética C ₃ ; SIAR = stable isotope analysis in R; EM = equação de mistura.....	139
Tabela 25 –	Concentração de material particulado em suspensão (MPS, mg L ⁻¹) em amostras de esgoto doméstico não tratado (fonte localizada próxima à estação 3 – ver Figura 4).....	140
Tabela 26 –	Resultados da análise de fatores e componentes extraídos pelo método dos componentes principais após transformação (log(50 + x)) e padronização das variáveis medidas nas amostras do sublitoral. Legenda: NT = nitrogênio total; CO = carbono orgânico; (C:N) _a = razão estequiométrica carbono/nitrogênio; C:S = razão de massa carbono/enxofre. Valores em negrito indicam as maiores cargas absolutas (> 0,70) para cada variável.....	142
Tabela 27 –	Percentual de areia média (AM), areia fina (AF) e areia muito fina (AMF) na fração areia (63 a 499 µm) do sedimento coletado no sublitoral e percentuais de nitrogênio total (NT), carbono orgânico (CO) e razão (C:N) _a da matéria orgânica contida nessas frações. Os percentuais elementares e a razão (C:N) _a foram estimados (E) usando a equação 23 para a fração areia.....	148
Tabela 28 –	Proporção de nitrogênio orgânico (NO) e carbono orgânico (CO) nas frações areia média (AM), areia fina (AF) e areia muito fina (AMF) e razão isotópica do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) e carbono ($\delta^{13}\text{C}$) da matéria orgânica contida em cada fração. A assinatura isotópica da fração areia foi estimada conforme a equação 24.....	150
Tabela 29 –	Contribuição das principais fontes para a composição da matéria orgânica sedimentar contida nas frações do sedimento. Valores entre	

	parênteses equivalem ao intervalo de confiança 95%. Legenda: MPS = material particulado em suspensão; RC = Rio Capibaribe; BP = Bacia do Pina; PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via fotossintética C ₃	153
Tabela 30 –	Percentual das frações granulométricas ($\geq 500 \mu\text{m}$, areia ($63 - 500 \mu\text{m}$) e lama ($< 63 \mu\text{m}$)) no sedimento e concentração total ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) de hidrocarbonetos alifáticos (HAs) nas frações areia ($63 - 500 \mu\text{m}$), lama ($< 63 \mu\text{m}$) e no sedimento integral. Legenda: p.s. = peso seco.....	155
Tabela 31 –	Concentração de <i>n</i> -alcanos (<i>n</i> -Alc) e índices diagnósticos calculados nas frações areia (A) e lama (L) do sedimento coletado no sublitoral da Bacia do Pina. Legenda: RTC = razão de tamanho da cadeia; IPC = índice preferencial de carbono; ACL = <i>average chain length</i> ; RTA = razão terrígeno aquático.....	160
Tabela 32 –	Resultados da análise de fatores e componentes extraídos pelo método dos componentes principais após transformação e padronização do percentual de lama, percentual de carbono orgânico (CO) e concentração de hidrocarbonetos alifáticos (HAs, $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) nas frações areia e lama do sedimento coletado no sublitoral da Bacia do Pina. Valores em negrito indicam as maiores cargas em módulo.....	170
Tabela 33 –	Resultados da análise de fatores e componentes extraídos pelo método dos componentes principais após transformação e padronização das seguintes variáveis: razão (C:N) _a , $\delta^{13}\text{C}$, concentração da mistura complexa não resolvida (MCNR), proporção entre a concentração de <i>n</i> -alcanos (Alc) e hidrocarbonetos alifáticos resolvidos (<i>R</i>), <i>odd-to-even predominance</i> (OEP), índice preferencial de carbono (IPC), razão terrígeno aquático (RTA) e <i>wax n-alkane content</i> (WNC). Valores em negrito indicam as maiores cargas em módulo.....	171
Tabela 34 –	Variáveis quantificadas nas amostras coletadas na zona intermareal da Bacia do Pina durante período seco (novembro de 2016 a fevereiro de 2017).....	172
Tabela 35 –	Contribuição das fontes para a composição da matéria orgânica sedimentar na zona intermareal estimada pelo modelo de mistura SIAR. Valores entre parênteses equivalem ao intervalo de confiança 95%. Legenda: MPS = material particulado em suspensão; RC = Rio Capibaribe; BP = Bacia do Pina; PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via fotossintética C ₃ ; TA = tapetes de microalgas.....	175
Tabela 36 –	Resultados da análise de fatores e componentes extraídos pelo método dos componentes principais após transformação e padronização das variáveis medidas nas amostras coletadas na zona intermareal da Bacia do Pina. Valores em negrito indicam as maiores cargas em módulo. Legenda: NT = nitrogênio total; CO = carbono orgânico; CI = carbono	

	inorgânico.....	177
Tabela 37 –	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) de hidrocarbonetos alifáticos totais (HAs), resolvidos (R), <i>n</i> -alcanos (<i>n</i> -Alc), da mistura complexa não resolvida (MCNR) e índices diagnósticos nas amostras de sedimento coletadas semanalmente na zona intermareal entre 30/11/2016 e 01/02/2017. Legenda: RTC = razão de tamanho da cadeia; IPC = índice preferencial de carbono; ACL = <i>average chain length</i> ; RTA = razão terrígeno aquático; Prist = pristano; Fit = fitano.....	179
Tabela 38 –	Resultados da análise de fatores e componentes extraídos pelo método dos componentes principais após padronização das variáveis tempo de amostragem, percentual de lama, concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) dos marcadores de origem e razões diagnósticas medidas nas amostras coletadas na zona intermareal da Bacia do Pina. Valores em negrito indicam as maiores cargas em módulo. Legenda: MCNR = mistura complexa não resolvida.....	187

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACL	Average chain length
AF	Areia Fina
Alc.	Alcanos
AM	Areia Média
AMF	Areia Muito Fina
ANOVA	Análise de Variância
CA	Controle Analítico
CAM	Crassulacean Acid Metabolism
CI	Carbono Inorgânico
CID	Carbono Inorgânico Dissolvido
CO	Carbono Orgânico
COP	Carbono Orgânico Particulado
CT	Carbono Total
CTD	Conductivity, Temperature and Depth
EA	Elemental Analyzer
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FID	Flame Ionization Detector
GC	Gas Chromatography
HAs	Hidrocarbonetos Alifáticos
HC	Hidrocarbonetos
IPC	Índice Preferencial de Carbono
IRMS	Isotope Ratio Mass Spectrometer
LQ	Limite de Quantificação
MCNR	Mistura Complexa Não Resolvida
MDS	Multidimensional Scaling
MO	Matéria Orgânica
MOP	Matéria Orgânica Particulada
MOS	Matéria Orgânica Sedimentar
MPS	Material Particulado em Suspensão
MRI	Material de Referência Interno
MRC	Material de Referência Certificado
NID	Nitrogênio Inorgânico Dissolvido
NO	Nitrogênio Orgânico
NOD	Nitrogênio Orgânico Dissolvido
NT	Nitrogênio Total

OD	Oxigênio Dissolvido
OEP	Odd-to-Even Predominance
PC	Principal Component
PDB	Pee Dee Belemnite
PERMANOVA	Permutational Multivariate Analysis of Variance
PERMDISP	Permutational Analysis of Multivariate Dispersion
PS	Peso Seco
PS-C3	Plantas superiores que utilizam a via fotossintética C ₃
PT	Plantas Terrestres
R	Resolvidos
RTA	Razão Terrígeno-Aquático
RTC	Razão de Tamanho de Cadeia
SERC	Sistema Estuarino do Rio Capibaribe
SIAR	Stable Isotope Analysis in R
ST	Enxofre Total
VPDB	Vienna Pee Dee Belemnite
WNC	Wax <i>N</i> -alkane Content

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	28
1.1	SÍNTESE DE MATÉRIA ORGÂNICA NA BIOSFERA.....	28
1.2	COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	30
1.2.1	Análise elementar da MO.....	30
1.2.2	Análise isotópica da MO.....	32
1.2.3	Análise molecular da MO.....	37
1.3	FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA.....	41
1.4	ANÁLISE ELEMENTAR E ISOTÓPICA DE N E C.....	43
1.4.1	Evolução do sistema analítico.....	43
1.4.2	Etapas da análise.....	45
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	47
3	OBJETIVOS.....	50
3.1	OBJETIVO GERAL.....	50
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	50
4	HIPÓTESES.....	51
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
5.1	ÁREA DE ESTUDO.....	52
5.2	COLETA E PROCESSAMENTO DA MOP.....	56
5.3	COLETA E PROCESSAMENTO DO SEDIMENTO NO SUBLITORAL.....	57
5.4	COLETA E PROCESSAMENTO DO SEDIMENTO NA ZONA INTERMAREAL.....	58
5.5	ANÁLISES NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	60
5.6	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	63
5.7	SEPARAÇÃO E ANÁLISE NAS FRAÇÕES DO SEDIMENTO DO SUBLITORAL.....	64
5.8	EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS.....	66
5.8.1	Extração, purificação e injeção dos extratos.....	66
5.8.2	Controle de qualidade.....	67
5.8.3	Quantificação dos analitos.....	72
5.8.4	Índices diagnósticos.....	74

5.9	ASSINATURA ELEMENTAR, ISOTÓPICA E MOLECULAR DAS FONTES.....	75
5.10	APRESENTAÇÃO GRÁFICA, ANÁLISE ESTATÍSTICA E MODELOS DE MISTURA.....	78
5.10.1	Gráficos de variação mareal.....	78
5.10.2	Análise estatística das assinaturas da MOP.....	79
5.10.3	Análise estatística das amostras de sedimento.....	80
5.10.4	Modelo de mistura.....	81
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
6.1	REVISÃO DOS APORTES DE MO DE FONTES NATURAIS NO SERC.....	82
6.2	ASSINATURA DAS FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA.....	85
6.3	ORIGEM DA MOP NO SERC.....	99
6.3.1	Variação mareal dos parâmetros físico-químicos.....	99
6.3.2	Variação mareal das assinaturas elementar e isotópica.....	111
6.3.3	Fatores que regulam as assinaturas da MOP.....	120
6.3.4	Origem da MOP.....	124
6.3.5	Modelo de mistura.....	127
6.4	MATÉRIA ORGÂNICA NO SUBLITORAL DA BACIA DO PINA.....	129
6.4.1	Distribuição da MOS.....	129
6.4.2	Origem da MOS.....	136
6.4.3	Fatores que influenciam a MOS no baixo estuário.....	140
6.5	MATÉRIA ORGÂNICA NAS FRAÇÕES DO SEDIMENTO.....	143
6.5.1	Distribuição e origem da MOS nas frações.....	143
6.5.2	Distribuição e origem dos hidrocarbonetos alifáticos.....	154
6.5.3	Fatores que regulam a distribuição e origem dos hidrocarbonetos.....	168
6.6	MATÉRIA ORGÂNICA NA ZONA INTERMAREAL DA BACIA DO PINA.....	172
7	CONCLUSÕES.....	188
8	PERSPECTIVAS.....	189
	REFERÊNCIAS.....	191

1 INTRODUÇÃO

Matéria orgânica (MO) é uma expressão genérica que designa a mistura de compostos orgânicos existente no ambiente. Compostos orgânicos são moléculas com ao menos uma ligação covalente entre dois átomos de carbono (C) (Amend *et al.*, 2013), excluindo assim os óxidos de C (CO, CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻), as formas de C elementar (grafite, diamante) e os minerais de carbonato (e.g., calcita, aragonita) (Libes, 2009). Algumas moléculas com apenas um átomo de C (e.g., CH₄, CH₃OH) também são consideradas orgânicas (Prast *et al.*, 2009).

1.1 SÍNTESE DE MATÉRIA ORGÂNICA NA BIOSFERA

Na biosfera, a síntese de compostos orgânicos ocorre através de diferentes processos. Por síntese, entende-se a formação de moléculas complexas a partir da utilização de moléculas mais simples (McNaught e Wilkinson, 1997). A síntese de compostos orgânicos pode ocorrer através de reações químicas no interior de células especializadas (síntese biológica) ou de reações químicas no ambiente natural (síntese abiótica). Nos dois últimos séculos, compostos orgânicos também foram sintetizados em laboratório pelo homem (síntese antrópica) (Nicolaou, 2014).

A síntese biológica de compostos orgânicos é um processo fundamental para a manutenção da vida na biosfera. Essa síntese é denominada produção primária porque compostos orgânicos são produzidos a partir da fixação e assimilação de moléculas inorgânicas (Gough, 2011). Na biosfera, estima-se que a síntese biológica seja responsável pela produção primária líquida de 105×10^{15} g de C ano⁻¹, com produções praticamente equivalentes nos ambientes terrestre (56×10^{15} g de C) e oceânico (49×10^{15} g de C) (Field *et al.*, 1998). A síntese biológica de compostos orgânicos pode ser descrita a partir de três critérios: fonte de energia utilizada, fonte de C fixado e tipo de molécula utilizada como doadora de elétrons (Overman, 2006). Esses critérios são úteis para classificar os produtores primários conforme a estratégia utilizada para síntese dos compostos orgânicos (Tabela 1). Dessa forma, a fotoautolitotrofia (mais conhecida como fotossíntese) é a estratégia de fixação de molécula inorgânica (CO₂, HCO₃⁻) utilizando a luz solar como fonte de energia e uma molécula inorgânica como doadora de elétrons. Os produtores que a utilizam (e.g., plantas, algas, cianobactérias) são descritos como fotoautotróficos.

Tabela 1 – Classificação das estratégias utilizadas para síntese biológica de compostos orgânicos.

	Prefixos	Sufixo	Exemplos de molécula
<i>Fonte de energia</i>			
Reação química	<i>Químio-</i>		
Luz do Sol	<i>Foto-</i>		
<i>Fonte de carbono</i>			
Molécula inorgânica	<i>Auto-</i>		CO ₂
Molécula orgânica	<i>Hetero-</i>		C ₆ H ₁₂ O ₆
Molécula inorgânica ou orgânica	<i>Mixo-</i>		
<i>Doador de elétrons</i>			
Molécula inorgânica		<i>Lito-</i>	H ₂ O, H ₂ S
Molécula orgânica		<i>Organo-</i>	CH ₄
		<i>-Trofia</i>	

Fonte: Modificado de Overman (2006).

A fotossíntese é a estratégia predominante de síntese de compostos orgânicos na biosfera (Najafpour e Pashaei, 2012). Na fotossíntese, a fixação de C inorgânico (CI) pode ocorrer através de três diferentes vias enzimáticas: a via C₃, conhecida como Ciclo de Calvin-Benson; a via C₄, conhecida como ciclo de Hatch-Slack; e a via do metabolismo ácido das crassuláceas (CAM) (Ricklefs, 2010). Essas vias diferem quanto às enzimas utilizadas para fixação de CI (ribulose bifosfato carboxilase-oxigenase - Rubisco - na via C₃ e fosfoenolpiruvato carboxilase na via C₄), quanto ao tecido biológico onde ocorrem (mesófilo na via C₃ e bainha do feixe na via C₄), quanto ao período de ocorrência da difusão do CO₂ (diurno nas vias C₃/C₄ e noturno na via CAM) e quanto ao tamanho da primeira molécula orgânica sintetizada (Farquhar *et al.*, 1989; Ricklefs, 2010). Na via C₃, a primeira molécula orgânica sintetizada contém três átomos de C (gliceraldeído trifosfato), enquanto nas vias C₄ e CAM é sintetizada primeiramente uma molécula com quatro átomos de C (oxaloacetato) (Ricklefs, 2010). A fotossíntese é um processo que requer três etapas sequenciais: (1) difusão de CI da fonte para o interior do tecido biológico; (2) dissolução e (3) carboxilação, isto é, a fixação de CI em uma molécula orgânica (O’Leary, 1988).

Os produtores fotossintéticos fixam CI a partir de duas fontes: a atmosfera (CO₂), para os produtores terrestres; e o CI dissolvido (CID), para os produtores aquáticos dulcícolas e marinhos (Finlay e Kendall, 2007). Atualmente, a atmosfera apresenta uma concentração de CO₂ em torno de 400 ppmv (partes por milhão em volume; 1 ppmv = 2,12 x 10¹⁵ g C, totalizando 848 x 10¹⁵ g C) (Bolin e Fung, 1992; NOAA, 2017). Na camada superficial dos oceanos, o reservatório de CID é estimado em 1200 x 10¹⁵ g C, enquanto em ambientes dulcícolas esse reservatório é estimado em 1,9 x 10¹⁵ g C (Bolin e Fung, 1992; Cole *et al.*, 2007). Os reservatórios de CI são influenciados pelos aportes a partir de diferentes fontes e

compartimentos. Por exemplo, o CO₂ atmosférico reflete os aportes a partir da combustão completa da MO (combustíveis fósseis e biomassa) e da respiração/decomposição da MO em ambientes terrestres e aquáticos (NOAA, 2017). Nos ambientes aquáticos, o CID reflete os fluxos de CO₂ da atmosfera e os aportes a partir da dissolução de rochas carbonáticas e da respiração/decomposição da MO (Finlay e Kendall, 2007).

1.2 COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

A composição da MO pode ser descrita a partir de diferentes métodos de análise, que visam identificar (métodos qualitativos) e/ou quantificar (métodos quantitativos) seus componentes. Esses métodos têm sido amplamente utilizados para descrever a composição da MO em nível elementar, isotópico e molecular (Emerson e Hedges, 2008; Engel e Macko, 1993; Libes, 2009).

1.2.1 Análise elementar da MO

No nível elementar, a composição da MO é descrita pelos teores dos elementos químicos que a compõem. A MO é composta predominantemente pelos elementos C, H, O, N, P e S, que constroem as biomoléculas produzidas pelos organismos (Libes, 2009). A composição elementar da MO sintetizada pela biota é regulada por três fatores: (1) abundância das biomoléculas nas células, (2) tipo e abundância de moléculas estruturais e (3) abundância das reservas energéticas (Cherif, 2012). As biomoléculas exibem assinaturas elementares¹ características (Tabela 2), resultando em razões estequiométricas que podem ser utilizadas para diferenciá-las (Emerson e Hedges, 2008; Ohno e Ohno, 2013). Essas razões são úteis para prever o destino da biomolécula no ambiente (e.g., degradação versus preservação) (Rullkötter, 2006). Os elementos químicos P e S ocorrem em apenas algumas biomoléculas (e.g., ácidos nucleicos e proteínas, respectivamente) e, por isso, seus teores na MO são reduzidos (Libes, 2009).

Os produtores primários sintetizam MO (biomassa) que reflete a assinatura elementar das biomoléculas (Tabela 2). Dessa forma, é possível identificar a composição predominante da MO, sua origem e seus processos de degradação no ambiente (Emerson e Hedges, 2008). A MO sintetizada por algas e bactérias é rica em biomoléculas nitrogenadas (proteínas e

¹ Assinatura significa uma composição característica. Assinatura elementar representa o percentual elementar ou a razão estequiométrica característica de uma determinada molécula ou mistura.

ácidos nucleicos), enquanto a MO sintetizada por vegetais superiores é rica em biomoléculas sem N (e.g., celulose e lignina) (Fagerbakke *et al.*, 1996; Hedges e Mann, 1979; Meyers, 1994). A MO sintetizada pelos produtores primários apresenta percentuais reduzidos de S orgânico, porém a biodegradação da MO sob condições anaeróbicas aumenta os percentuais desse elemento devido à síntese bacteriana de compostos orgânicos que contêm S (Goldhaber, 2005). No ambiente marinho, a síntese de biomoléculas com S ocorre a partir da assimilação do íon SO_4^{2-} (Goldhaber, 2005; Rullkötter, 2006).

Tabela 2 – Assinatura elementar das biomoléculas e composição de produtores primários e bactérias.

	Proteínas	Carboidratos	Biomoléculas		Ácidos nucléicos
			Lignina	Lipídios	
Composição					
C (%)	53	45	62	77	35
N (%)	16				20
H (%)	7	6	6	12	4
O (%)	23	49	32	11	32
P (%)					9
S (%)	1				
Razões					
C:N	3,85				2,00
C:H	0,63	0,60	0,93	0,53	0,83
C:O	3,12	1,20	2,63	9,09	1,43
C:P					10
C:S	111				
Organismos					
Fitoplâncton	25 - 50%	5 - 50%		5 - 20%	20%
Fitobentos	15%	60%		0,5%	
Vegetais superiores	< 1 - 5%	37 - 80%	15 - 40%	< 3%	< 1%
Bactérias	55 - 70%	3 - 10%		5 - 20%	20%

Fonte: Modificado de Anderson (1995), Emerson e Hedges (2008) e Rullkötter (2006).

1.2.2 Análise isotópica da MO

No nível isotópico, a MO tem sido descrita a partir da quantificação da abundância dos isótopos estáveis² de H (¹H e ²H), C (¹²C e ¹³C), N (¹⁴N e ¹⁵N), O (¹⁶O, ¹⁷O e ¹⁸O) e S (³²S, ³³S, ³⁴S e ³⁶S) (Bickert, 2006; Rullkötter, 2006). Entre os elementos químicos leves (massa atômica < 36 Da; 1 Da = 1 unidade de massa atômica, equivalendo a aproximadamente 1,66 x 10⁻²⁷ kg; Cohen *et al.* (2007)), os isótopos estáveis com menor massa atômica são mais abundantes que aqueles com maior massa atômica (Sulzman, 2007). O elemento químico P apresenta apenas um isótopo estável (³¹P), por isso não é utilizado em análises isotópicas (Sulzman, 2007). Com apenas um isótopo estável não é possível quantificar efeitos de fracionamento isotópico durante assimilação desse elemento na MO.

A análise isotópica utiliza a notação delta (δ) na quantificação da razão de abundância ou razão isotópica (R) dos isótopos estáveis de um elemento químico (Bond e Hobson, 2012; Coplen, 2011). A razão R equivale à abundância (fração molar) de átomos do isótopo mais pesado sobre a abundância de átomos do isótopo mais leve, resultando uma grandeza adimensional (Coplen, 2011). A notação δ indica a magnitude da diferença relativa entre a razão R de uma amostra (R_A) e um padrão de referência (R_P) (equação 1; Bond e Hobson, 2012).

$$\delta^{j/i}E \text{ (escala)} = \frac{R_A - R_P}{R_P} \quad (1)$$

onde, $\delta^{j/i}E$ equivale à razão isotópica de um elemento químico E; os sobrescritos indicam a massa atômica do isótopo pesado (j) e do isótopo leve (i); R_A é a razão de abundância dos isótopos estáveis na amostra e R_P é a razão de abundância dos isótopos estáveis no padrão de referência. A representação $\delta^{j/i}E$ pode ser simplificada para δ^jE (Bond e Hobson, 2012). A notação δ foi introduzida na década de 1950 por McKinney et al. (1950) e pode expressar as diferenças relativas em escalas de partes por cem ou percentual (%), partes por mil (‰) ou partes por milhão (ppm ou *per meg*) (Coplen, 2011; Sharp, 2007). Isso ocorre porque a maioria dos elementos químicos exibem diferenças relativas entre R_A e R_P menores que 0,2 (Coplen, 2011). A escala de partes por mil (‰) é a mais utilizada para reportar as razões

² Isótopos estáveis são nuclídeos com o mesmo número atômico que não reduzem a sua massa através da emissão de partículas e/ou energia. Esses nuclídeos têm massas diferentes devido a variações no número de nêutrons (McNaught; Wilkinson, 1997).

isotópicas de um elemento químico e, por isso, as fórmulas da notação δ frequentemente incluem um fator de multiplicação (1000) (McKinney *et al.*, 1950; Michener e Lajtha, 2007). A inclusão desse fator, no entanto, não é recomendada e a fórmula deve ser expressa como na Equação 1, indicando-se a escala (Bond e Hobson, 2012; Coplen, 2011).

A notação δ utiliza uma razão R_P de referência para cada elemento químico. Essa razão foi determinada em materiais de referência primários, que foram consensualmente escolhidos pela comunidade científica (Groning, 2004). A quantificação da razão isotópica do N ($\delta^{15}\text{N}$) utiliza a razão R_P determinada no N_2 atmosférico ($R_P = 0,0036765$; Coplen *et al.* (2002)). A quantificação da razão isotópica do C ($\delta^{13}\text{C}$) utilizou inicialmente a razão R_P (0,0112372) determinada em amostras de conchas fossilizadas de um cefalópode marinho primitivo conhecido como belemnite (Classe: Cephalopoda; Ordem: Belemnitida) (Craig, 1957; Groning, 2004). Esses fósseis foram coletados em formações rochosas do Rio Pee Dee, na Carolina do Sul (Estados Unidos). Por isso, o material de referência ficou conhecido como Pee Dee Belemnite (PDB) (Coplen *et al.*, 2002). A escala PDB foi substituída na década de 1980 pela escala Vienna PDB (VPDB) após o esgotamento das amostras da formação PDB (Friedman *et al.*, 1982). A escala VPDB foi estabelecida após determinação do $\delta^{13}\text{C}$ (aproximadamente igual a +2,00‰ em relação à escala PDB) de amostras de mármore (rocha calcária) (Friedman *et al.*, 1982). A comunidade científica assumiu³ inicialmente que o R_P do mármore era exatamente igual ao R_P do PDB, logo, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, e atribuiu ao VPDB um $\delta^{13}\text{C}$ igual a +1,95‰ (Coplen *et al.*, 2002; Groning, 2004). Isso tornou a escala VPDB uma escala virtual, isto é, sem a existência de amostras reais para distribuição e análise nos laboratórios (Groning, 2004).

A notação δ possibilita a obtenção de valores positivos e negativos. Os valores positivos ocorrem quando $R_A > R_P$ e os valores negativos na situação inversa. Modificações quantificáveis são facilmente percebidas na abundância do isótopo estável mais pesado e menos abundante (e.g., ^{13}C ou ^{15}N) (Michener e Lajtha, 2007). Dessa forma, a notação δ classifica as amostras como enriquecidas ($\delta > 0$) ou empobrecidas ($\delta < 0$) no isótopo pesado relativamente à escala de referência utilizada.

A MO fotossintetizada pela biota exibe $\delta^{13}\text{C}$ negativo devido a dois fatores: (1) fixação de CI de fontes empobrecidas (atmosfera ou CID em ambientes dulcícolas) ou levemente enriquecidas (CID em ambiente marinho) em ^{13}C ; e (2) discriminação isotópica, que diminui a incorporação do ^{13}C (assimilação preferencial do ^{12}C) durante as etapas da fotossíntese

³ A razão R_P no mármore foi determinada posteriormente ($R_P = 0,011202$). A razão R_P na escala VPDB foi estimada em 0,011224 (Groning, 2004).

(O’Leary, 1981, 1988). Discriminação ou fracionamento isotópico é a modificação na proporção dos isótopos estáveis de um elemento químico entre duas fases ou entre reagentes e produtos (Martinelli *et al.*, 2009; Sulzman, 2007). Na ecologia, esse processo é representado pela letra grega maiúscula delta⁴ (Δ) (Martinelli *et al.*, 2009; Sulzman, 2007).

Os produtores primários terrestres fixam CO₂ atmosférico, cuja composição pode ser caracterizada a partir da abundância dos isótopos estáveis de C e O (Tabela 3). Dessa forma, diferentes combinações dos isótopos estáveis originam isotopólogos do CO₂, isto é, moléculas que diferem somente quanto à sua composição isotópica (McNaught e Wilkinson, 1997). Na atmosfera, o isotopólogo de CO₂ mais abundante contém os isótopos estáveis ¹²C e ¹⁶O (Tabela 3). Os isotopólogos podem apresentar massas iguais ou diferentes e exibem as mesmas propriedades químicas (Tabela 3; Sharp, 2007).

Tabela 3 – Isotopólogos de dióxido de carbono e suas abundâncias relativas na atmosfera.

Isotopólogos	Massa molar	Abundância relativa (%)
¹² C ¹⁶ O ₂	44	98,40
¹³ C ¹⁶ O ₂	45	1,11
¹² C ¹⁷ O ¹⁶ O	45	0,0748
¹² C ¹⁸ O ¹⁶ O	46	0,40
¹³ C ¹⁷ O ¹⁶ O	46	0,0008
¹² C ¹⁷ O ₂	46	1,4 x 10 ⁻⁵
¹³ C ¹⁸ O ¹⁶ O	47	0,0044
¹² C ¹⁷ O ¹⁸ O	47	0,0001
¹³ C ¹⁷ O ₂	47	1,6 x 10 ⁻⁷
¹² C ¹⁸ O ₂	48	0,0004
¹³ C ¹⁷ O ¹⁸ O	48	17 x 10 ⁻⁷
¹³ C ¹⁸ O ₂	49	44 x 10 ⁻⁷

Fonte: Modificado de Eiler (2007).

O CO₂ atmosférico exibe $\delta^{13}\text{C}$ aproximadamente igual a -8‰ (Fry, 2006). Nos últimos 30 anos, o $\delta^{13}\text{C}$ do CO₂ atmosférico reduziu em aproximadamente 1‰ devido ao aporte de CO₂ proveniente da queima de combustíveis fósseis (NOAA, 2017; Peterson e Fry, 1987). Na biosfera, o $\delta^{13}\text{C}$ do CO₂ atmosférico exibe padrões sazonais e latitudinais de variação. A maior amplitude de variação sazonal é observada no hemisfério norte em virtude dos fluxos de CO₂ entre a atmosfera e os produtores fotossintéticos terrestres (NOAA, 2017).

⁴ A discriminação isotópica é expressa matematicamente como a diferença entre as razões isotópicas de duas substâncias ($\Delta = \delta_A - \delta_B$) (Sulzman, 2007).

A diferença de massa dos isotopólogos do CO₂ influencia as propriedades físicas, a velocidade de reações químicas e as forças de ligação em cada molécula (Sharp, 2007; Sulzman, 2007). Dessa forma, os isotopólogos mais leves reagem mais rapidamente que os isotopólogos mais pesados (Sulzman, 2007). O resultado é a discriminação isotópica durante as etapas da fotossíntese (difusão, dissolução e carboxilação) (O'Leary, 1981, 1988). A discriminação isotópica na fotossíntese favorece a fixação de moléculas de CO₂ que contenham o ¹²C (Farquhar *et al.*, 1989). A maior discriminação isotópica (Δ variando de -30 a -20‰) ocorre durante a fixação enzimática do CO₂ na via C₃, cuja enzima utiliza o próprio CO₂ como substrato (Farquhar *et al.*, 1989; Roeske e O'Leary, 1984). Nas vias C₄ e CAM, a discriminação isotópica é relativamente menor (Δ variando de -5,7 a +2,0‰) e a enzima utiliza o íon HCO₃⁻ como substrato (Farquhar *et al.*, 1989; Reibach e Benedict, 1977).

Os produtores terrestres que utilizam a via enzimática C₃ (plantas C₃) exibem uma amplitude alta (17‰) de variação na assinatura isotópica do C ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$) (Kohn, 2010). Valores de $\delta^{13}\text{C}$ extremamente altos (-20‰) e extremamente baixos (-37‰) de plantas C₃ são observados apenas na biomassa sintetizada sob condições áridas e em situações de baixa insolação (e.g., sub-bosques de florestas), respectivamente (Kohn, 2010). Na biosfera, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais frequentes observados em plantas C₃ variam entre -30‰ e -24‰ (Bouillon *et al.*, 2011). Os produtores terrestres que utilizam a via enzimática C₄ (plantas C₄) exibem uma amplitude menor (10‰), com valores concentrando-se entre -14‰ e -11‰ (Cernusak *et al.*, 2013). Os produtores terrestres que utilizam a via enzimática CAM exibem uma amplitude alta (20‰) no $\delta^{13}\text{C}$ porque combinam duas vias enzimáticas: durante a noite, fixam CO₂ utilizando a enzima fosfoenolpiruvato (utilizada na via C₄) para formar um ácido orgânico e, durante o dia, a decomposição do ácido libera CO₂ para ser fixado pela enzima Rubisco (utilizada na via C₃) (Ricklefs, 2010). Dessa forma, plantas CAM apresentam $\delta^{13}\text{C}$ variando de -32‰ a -12‰ (Cernusak *et al.*, 2013).

No ambiente aquático, o $\delta^{13}\text{C}$ dos produtores primários reflete a assinatura isotópica do CID (Finlay e Kendall, 2007). O $\delta^{13}\text{C}$ do CID, por sua vez, é determinado por três fatores: (1) difusão de CO₂ atmosférico; (2) dissolução de rochas carbonáticas e (3) degradação da MO. A difusão de CO₂ atmosférico apresenta discriminação isotópica ($\Delta = +7‰$) influenciada pela temperatura. Dessa forma, a tendência da difusão de CO₂ atmosférico no equilíbrio é aumentar o $\delta^{13}\text{C}$ do CID (Mook *et al.*, 1974; Peterson e Fry, 1987). A dissolução de rochas carbonáticas resulta em CID com $\delta^{13}\text{C}$ entre -15‰ e -5‰, diminuindo o $\delta^{13}\text{C}$ do CID (Finlay, 2003). A degradação da MO sintetizada por plantas C₃/C₄ produz CO₂ com $\delta^{13}\text{C}$ similar a sua fonte (Bouillon *et al.*, 2011; Finlay, 2003). Nos ambientes dulcícolas/estuarinos, os fatores 2 e

3 acima descritos podem ser predominantes na determinação do $\delta^{13}\text{C}$ do CID, exibindo assim amplitude elevada de variação ($> 20\text{‰}$) (Chanton e Lewis, 1999; Fry e Sherr, 1984). Na superfície do oceano, o fator 1 é predominante e o CID exibe $\delta^{13}\text{C}$ variando entre -2‰ e $+2\text{‰}$ (Bouillon *et al.*, 2011). Fitoplâncton dulcícola e estuarino frequentemente exibe $\delta^{13}\text{C}$ variando entre -35‰ e -20‰ (Bouillon *et al.*, 2011; Finlay e Kendall, 2007). Em contraste, fitoplâncton marinho exibe $\delta^{13}\text{C}$ variando entre -23‰ e -19‰ (Bouillon *et al.*, 2011). Algas bentônicas são mais enriquecidas (diferença média de $+5\text{‰}$) em ^{13}C em relação às algas planctônicas devido ao efeito da turbulência da água sobre a discriminação isotópica (isto é, menor discriminação sob condições de baixa turbulência, resultando em $\delta^{13}\text{C}$ maiores) (France, 1995).

O $\delta^{15}\text{N}_{\text{Ar}}$ da MO fotossintetizada pelos produtores primários reflete três fatores: (1) fixação de N_2 atmosférico ($\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$) ou N_2 produzido durante desnitrificação; (2) assimilação de N inorgânico dissolvido (NID - nas espécies químicas NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+) ou N orgânico dissolvido (NOD); e (3) discriminação isotópica durante assimilação enzimática de NID (Fogel e Cifuentes, 1993; Marshall *et al.*, 2007; Ricklefs, 2010). A fixação de N_2 atmosférico ocorre com discriminação isotópica reduzida (Δ variando de -3 a $+1\text{‰}$) e nos produtores terrestres esse processo é conduzido por bactérias simbióticas em plantas leguminosas e não leguminosas (Fogel e Cifuentes, 1993; Mus *et al.*, 2016). Produtores terrestres diazotróficos sintetizam MO com $\delta^{15}\text{N}$ variando de -2 a $+2\text{‰}$ (Peterson e Fry, 1987). De forma similar, produtores marinhos e dulcícolas diazotróficos exibem $\delta^{15}\text{N}$ variando de -3‰ a 0‰ (Fry, 1991; Wada *et al.*, 2012 e referências citadas; Yamamuro *et al.*, 1995).

As espécies químicas de NID exibem uma amplitude elevada de variação no $\delta^{15}\text{N}$ devido à discriminação isotópica durante etapas do ciclo do N - amonificação, nitrificação, desnitrificação e assimilação biológica (Evans, 2007; Fogel e Cifuentes, 1993; Montoya, 2007). O $\delta^{15}\text{N}$ dos produtores primários depende da assinatura isotópica da espécie química de NID assimilada (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+) e da discriminação isotópica durante a assimilação (Δ variando de -27 a 0‰), cuja magnitude depende da concentração das espécies químicas (Fogel e Cifuentes, 1993; Pennock *et al.*, 1996; Waser *et al.*, 1998). Dessa forma, produtores primários terrestres que assimilam NID sintetizam MO com amplitude de $\delta^{15}\text{N}$ maior que os fixadores de N_2 , com valores variando entre -8 e $+3\text{‰}$ (Kohl e Shearer, 1980; Peterson e Fry, 1987). No ambiente aquático, o $\delta^{15}\text{N}$ da MO varia de -15 a $+20\text{‰}$ para produtores dulcícolas e de -2 a $+11\text{‰}$ para produtores planctônicos marinhos (Cloern *et al.*, 2002; Finlay e Kendall, 2007; Peterson e Fry, 1987). Em ecossistemas marinhos, a diferença de assinatura isotópica

das espécies químicas NH_4^+ ($\delta^{15}\text{N}$ variando de -1 a +3‰) e NO_3^- ($\delta^{15}\text{N}$ variando de +3 a +6‰) possibilita avaliar a magnitude da produção fitoplanctônica regenerada e nova, respectivamente (Montoya, 2007).

1.2.3 Análise molecular da MO

A análise molecular tem como objetivo identificar e quantificar moléculas orgânicas existentes na MO. Algumas moléculas são utilizadas como biomarcadores de origem da MO, visto que estão relacionadas a compostos orgânicos precursores existentes nos organismos (produtores primários e consumidores) e conservam sua estrutura durante a diagênese da MO (Derrien *et al.*, 2017).

As moléculas sintetizadas pelos organismos podem ser agrupadas conforme sua composição e estrutura química (e.g., presença/ausência de grupos funcionais, arranjo estrutural dos átomos), que definem suas propriedades físico-químicas (e.g., solubilidade) (Libes, 2009). Por exemplo, a expressão “lipídios” agrupa moléculas orgânicas extraídas da MO utilizando-se solventes orgânicos (Meyers e Ishiwatari, 1993). Esse grupo contém moléculas cuja estrutura é composta predominantemente por C e H (~90%) e que podem apresentar grupos funcionais contendo os elementos químicos O, N, S e P (Emerson e Hedges, 2008; Libes, 2009). Moléculas contendo apenas C e H são chamadas hidrocarbonetos (HC), exibindo arranjos estruturais diversos (Tabela 4; McNaught e Wilkinson (1997)). Os HC podem conter anéis aromáticos, isto é, cadeias de C com duplas ligações alternantes (HC aromáticos) ou cadeias de C sem anéis aromáticos (HC alifáticos). Os HC alifáticos contêm moléculas caracterizadas pelo tipo de cadeia (acíclica ou cíclica), grau de saturação de H nas ligações com átomos de C (saturados ou insaturados) e estrutura da cadeia (linear ou ramificada) (Tabela 4; Bianchi e Canuel (2011)).

Os HC alifáticos podem ser sintetizados pelos organismos ou produzidos durante degradação de uma biomolécula (Tabela 4; Blumer *et al.* (1971); Eglinton e Hamilton (1967); Volkman e Maxwell (1986)). Na biomassa dos organismos, os HC alifáticos são compostos predominantemente por *n*-alcanos (Bianchi e Canuel, 2011; Weete, 1980). Os *n*-alcanos normalmente ocorrem como séries homólogas, isto é, como um conjunto de moléculas que diferem quanto à presença de um grupo CH_2 (Bianchi e Canuel, 2011; Eglinton e Hamilton, 1967). Os *n*-alcanos são sintetizados pelos organismos a partir de ácidos graxos, definidos como cadeias orgânicas contendo o grupo funcional carboxila (RCOOH) e que normalmente possuem número par de átomos de C (Bianchi e Canuel, 2011; Libes, 2009). Dessa forma, a

remoção do grupo funcional produz a assinatura molecular característica das séries homólogas de *n*-alcanos sintetizados pelos produtores primários, isto é, séries com moléculas contendo predominantemente número ímpar de átomos de C (Chevalier *et al.*, 2015; Clark e Blumer, 1967; Eglinton e Hamilton, 1967; Shaw e Wiggs, 1979).

A assinatura molecular das séries homólogas é característica para diferentes grupos de produtores primários, que sintetizam *n*-alcanos com cadeia curta (número de átomos de C $\leq$ 20), média (entre 21 e 24 átomos de C) e longa ($\geq$ 25 átomos de C) (Chevalier *et al.*, 2015; Ficken *et al.*, 2000). Produtores primários aquáticos (microalgas e macroalgas) sintetizam *n*-alcanos de cadeia curta e média, com predominância de *n*-alcanos contendo 15, 17, 21, 23 e 25 átomos de C (Chevalier *et al.*, 2015; Clark e Blumer, 1967; Ficken *et al.*, 2000; Shaw e Wiggs, 1979; Shiea *et al.*, 1991). Em contraste, produtores primários terrestres sintetizam *n*-alcanos com cadeia longa e predominância de *n*-alcanos contendo 27, 29 e 31 átomos de C (Badewien *et al.*, 2015; Bush e McInerney, 2013; Eglinton e Hamilton, 1967). Bactérias sintetizam *n*-alcanos contendo entre 14 e 29 átomos de C, porém com predominância de cadeias contendo 17, 20, 25 e 26 átomos de C (Bícego *et al.*, 2008).

Os lipídios da MO sintetizada pelos organismos apresentam elevado potencial de preservação, isto é, resistência à biodegradação no ambiente (Tissot e Welte, 1984). Isso ocorre porque a fração lipídica contém moléculas com baixa solubilidade em água e elevada resistência à hidrólise (Rullkötter, 2006). Dessa forma, a fração lipídica da biomassa dos organismos ocorre em proporções elevadas no sedimento e na MO preservada em escala de tempo geológico (Cividanes *et al.*, 2002; Tissot e Welte, 1984). Essa MO preservada é eventualmente transformada em petróleo, cuja composição média contém 80% de HC alifáticos (30% de séries homólogas de *n*-alcanos e 50% de cicloalcanos), 15% de HC aromáticos e 5% de compostos com N, S e O (Nady *et al.*, 2016; UNEP, 1992).

No petróleo, os HC alifáticos exibem uma assinatura molecular distinta daquela observada na MO sintetizada recentemente (considerando uma escala de tempo geológico) pelos produtores primários (UNEP, 1992; Volkman *et al.*, 1992). O petróleo bruto (não intemperizado) exhibe concentrações elevadas de HC alifáticos totais, contendo séries homólogas de *n*-alcanos lineares e ramificados (entre os quais os isoprenóides), cicloalcanos e policicloalcanos (Nady *et al.*, 2016; UNEP, 1992; Zhang *et al.*, 2014).

As séries homólogas de *n*-alcanos no petróleo bruto não exibem predominância de moléculas com número ímpar sobre moléculas com número par de átomos de C (UNEP, 1992; Volkman *et al.*, 1992). Isso ocorre devido à degradação progressiva das moléculas com número ímpar de átomos de C e à remoção aleatória de radicais alquila (CH_3) das moléculas

durante a formação do petróleo (Bianchi e Canuel, 2011; Cooper e Bray, 1963). No petróleo intemperizado e em amostras ambientais contaminadas com petróleo, observa-se que HC alifáticos ramificados e policíclicos predominam na composição dos HC alifáticos totais (Colombo *et al.*, 1989; Maciel *et al.*, 2016; Simoneit, 1984; UNEP, 1992). Esses compostos formam a mistura complexa não resolvida (MCNR), isto é, moléculas que não são separadas e identificadas (resolvidas) durante a análise cromatográfica (Simoneit, 1984; Volkman *et al.*, 1992).

Tabela 4 – Classificação dos hidrocarbonetos quanto a presença de anéis aromáticos e quanto ao arranjo estrutural das cadeias de C, incluindo exemplos de moléculas sintetizadas biologicamente ou produzidas durante a degradação de biomoléculas. Na coluna $n-C_{x:z}$, x indica o número de átomos de C e z indica o número de duplas ligações.

Hidrocarbonetos	Tipo	Saturação	Classificação	Estrutura	Exemplo de molécula		
					Composto	$n-C_{x:z}$	Fonte
<i>Alifáticos</i>	Acíclica	Saturado	Alcano	Linear	Pentadecano	$n-C_{15}$	Produtores aquáticos
					Heptadecano	$n-C_{17}$	
					Tricosano	$n-C_{23}$	
					Hexacosano	$n-C_{26}$	Bactérias fotossintéticas
					Heptacosano	$n-C_{27}$	Plantas superiores
					Nonacosano	$n-C_{29}$	Plantas superiores e fungos
		Insaturado	Alceno	Ramificada	Pristano	$n-C_{19}$	Produto de degradação da MO
					Fitano	$n-C_{20}$	Produto de degradação da MO
				Linear	3,6,9,12,15,18-Heneicoseno	$n-C_{21:6}$	Fitoplâncton
					Hasleno	$n-C_{25}$	Diatomáceas
			Alcino		Hopano	$n-C_{27} - n-C_{35}$	Bactérias e outros organismos
	Cíclica	Saturado	Cicloalcano				
		Insaturado	Cicloalceno				
			Cicloalcino				
<i>Aromáticos</i>	Cíclica				Naftaleno	$C_{10}H_8$	Plantas superiores ^a

Fonte: O autor (2018).

^a Wilcke *et al.* (2000)

1.3 FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA

Os componentes que sintetizam, produzem ou liberam MO em um ecossistema são conhecidos como fontes. Em ecossistemas marinhos, as fontes de MO incluem: (1) os produtores primários (planctônicos e bentônicos) fotossintetizantes e quimiossintetizantes, que sintetizam MO utilizando a energia proveniente da luz solar e da oxidação de moléculas orgânicas/inorgânicas, respectivamente; (2) os organismos que biotransformam e excretam compostos orgânicos, contribuindo para a formação de agregados de detritos (e.g., neve marinha); e (3) as fontes antrópicas que liberam MO particulada e dissolvida no ambiente.

O aporte de MO controla processos-chave nos ecossistemas marinhos, como a regulação dos níveis de O₂ dissolvido e a reciclagem de nutrientes (Pinckney *et al.*, 2001), a penetração da luz solar e a produção primária (Bouillon e Connolly, 2009; Rezende *et al.*, 2010), o sequestro de CO₂ da atmosfera e a preservação de carbono orgânico (CO) no sedimento (Muller e Suess, 1979; Watanabe e Kuwae, 2015). O aumento no aporte de MO para os ecossistemas é definido como processo de eutrofização, cujos efeitos são observados principalmente em ecossistemas costeiros como os estuários (Diaz e Rosenberg, 2008; Nixon, 1995). Segundo Diaz e Rosenberg (2008), o registro de processos de eutrofização em ecossistemas costeiros aumentou exponencialmente nos últimos 50 anos e está relacionado à urbanização da zona costeira e ao aporte excessivo de MO e nutrientes.

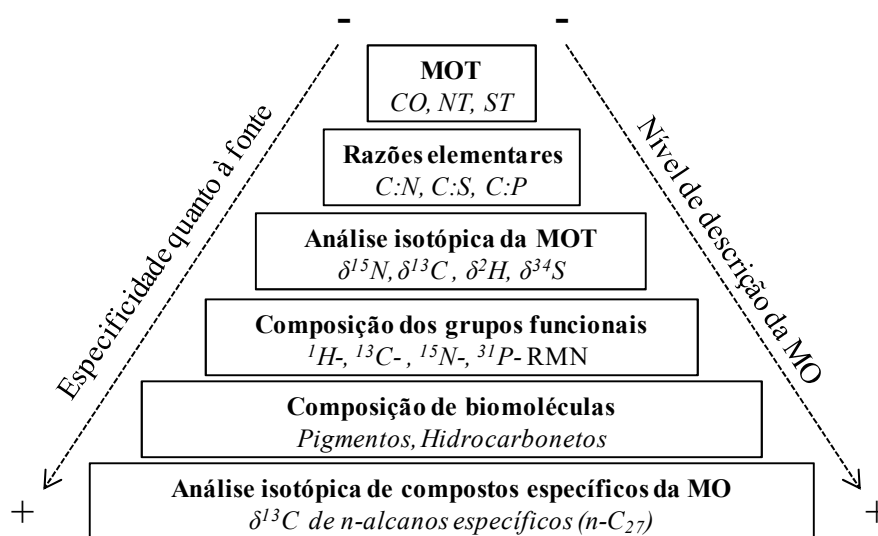
Os estuários são ecossistemas que recebem aportes de MO de fontes alóctones terrestres (e.g., plantas terrestres) e marinhas (e.g., fitoplâncton marinho), bem como de fontes autóctones (e.g., microfitobentos, fitoplâncton estuarino) (Bouillon *et al.*, 2011). Esses ecossistemas são altamente produtivos e podem funcionar como sistemas heterotróficos - onde os processos de respiração prevalecem sobre a síntese de MO - ou autotróficos - onde a síntese de MO prevalece sobre a respiração (Cloern *et al.*, 2014; Correll, 1978). Em estuários inseridos em centros urbanos, aportes elevados de MO ocorrem a partir de fontes antrópicas, como estações de tratamento de esgoto, portos, marinas e indústrias (Kubo e Kanda, 2017).

A MO liberada nos estuários tem sido analisada utilizando-se múltiplos marcadores geoquímicos (Bouillon *et al.*, 2011; Canuel e Hardison, 2016; Cloern *et al.*, 2002). Esses marcadores são parâmetros utilizados para descrever a MO, possibilitando identificar sua origem e transformações (Meyers, 1997; Rullkötter, 2006). Eles diferem quanto ao nível de análise da composição da MO e à especificidade na identificação de determinada fonte (e.g., terrestre versus marinha) (Figura 1). A escolha do nível de descrição depende de fatores como disponibilidade de métodos analíticos, custo das análises, massa de amostra necessária para

análise e necessidade de tratamento prévio das amostras (Emerson e Hedges, 2008). Os níveis elementar, isotópico e molecular têm sido amplamente utilizados para descrever a composição da MO em estuários que recebem aportes de fontes naturais e antrópicas (Canuel e Hardison, 2016).

O presente trabalho utilizou diferentes métodos analíticos para descrever a MO nos níveis elementar, isotópico e molecular. Entre os diferentes métodos analíticos, a análise de N e C nos níveis elementar e isotópico são as mais simples porque demandam massa reduzida (< 100 mg), procedimento simples de preparo da amostra e custo relativamente baixo. Dessa forma, na seção a seguir será apresentada uma descrição desses sistemas analíticos e suas etapas de análise.

Figura 1 – Níveis de descrição da composição da matéria orgânica (MO) e especificidade quanto à capacidade de identificação de sua fonte. Legenda: MOT = matéria orgânica total; CO = carbono orgânico; NT = nitrogênio total; ST = enxofre total; C:N = razão elementar carbono-nitrogênio; C:S = razão elementar carbono-enxofre; C:P = razão elementar carbono-fósforo; RMN = ressonância magnética nuclear.



Fonte: Modificado de Bianchi e Canuel (2011).

1.4 ANÁLISE ELEMENTAR E ISOTÓPICA DE N E C

A análise elementar e isotópica de N e C é amplamente utilizada em diferentes áreas da ciência (e.g. oceanografia, biologia, ciências forenses, arqueologia) (Carter e Barwick, 2011). A análise elementar tem como objetivo determinar a proporção de N e C em uma substância ou mistura. A análise isotópica, por sua vez, tem como objetivo determinar as razões isotópicas de $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ e $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ em uma substância ou mistura relativamente a um material de referência internacional.

1.4.1 Evolução do sistema analítico

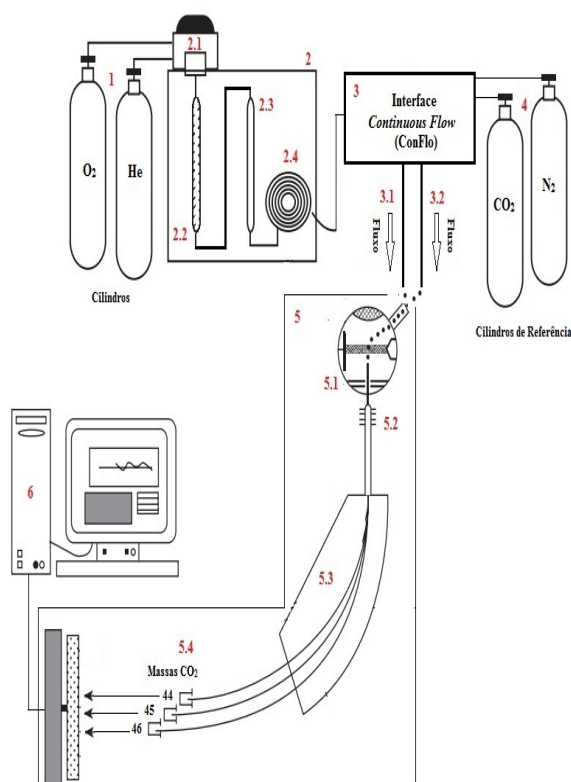
A análise isotópica de N e C foi impulsionada na década de 1940, com o desenvolvimento do espectrômetro de massas de setor magnético através do trabalho do físico Alfred Nier (Laeter e Kurz, 2006; Nier, 1940, 1947, 1950; Nier e Gulbransen, 1939). Nier configurou um espectrômetro de massas apropriado para análise isotópica de elementos leves, com tamanho, custo de aquisição, manutenção e consumo de energia apropriados para uso rotineiro em laboratórios de pesquisa (Ireland, 2013; Nier, 1940). No equipamento configurado por Nier, a abundância dos isótopos estáveis era determinada em moléculas de gás (N_2 e CO_2). Dessa forma, a análise isotópica de matrizes orgânicas exigia sua combustão. Inicialmente, sistemas herméticos conhecidos como linhas de combustão foram construídos para obtenção e purificação do N_2 (Barsdate e Dugdale, 1965) e CO_2 (Craig, 1953). Esse método de processamento e análise de matrizes orgânicas era lento e laborioso, de forma que eram analisadas de 2 a 15 amostras por dia (Michener e Lajtha, 2007).

Nas décadas de 1980 e 1990, o método para análise isotópica de N e C na MO foi otimizado a partir do desenvolvimento de analisadores elementares (*Elemental Analyzer*, EA), que podiam ser acoplados aos espectrômetros de massas de razão isotópica (*Isotope Ratio Mass Spectrometer* (IRMS) (Otsuki *et al.* 1983; Preston e Owens, 1983; Fry *et al.*, 1992). Essa nova configuração automatizou os processos para combustão das amostras e obtenção dos gases, dispensando a utilização das linhas de combustão. A partir da configuração proposta por FRY *et al.* (1992) foi possível acoplar as análises de N e C no sistema EA-IRMS, porém o tempo de análise ainda era longo (43 min/amostra) e limitava a quantidade de amostras analisadas (cerca de 30 amostras/dia). No final da década de 1990, o tempo das análises foi reduzido a partir da instalação de colunas de separação cromatográfica no EA (Oesselman *et al.*, 2001). Após instalação das colunas cromatográficas foram desenvolvidas

interfaces para controlar continuamente os fluxos (CF - *continuous flow*) de N_2 e CO_2 do EA para o IRMS, bem como o fluxo de gases de referência para o IRMS (Werner *et al.*, 1999). Dessa forma, o sistema analítico para análise elementar e isotópica de N e C na MO assumiu a configuração atual (EA-CF-IRMS) (Figura 2). Essa configuração possibilitou uma redução na massa das amostras e aumentou a quantidade de amostras analisadas (cerca de 100 amostras/dia) (Oesselmann *et al.*, 2001; Leckrone *et al.*, 2004; Michener e Lajtha, 2007).

Nos últimos 15 anos, os componentes do sistema EA-CF-IRMS têm sido aprimorados. Diferentes modelos de EA foram construídos (AMC, 2006; Eksperiandova *et al.*, 2011; Bush, 2013), uma nova interface possibilitou o acoplamento de múltiplos periféricos ao IRMS (e.g., ConFlo IV universal interface) e os espectrômetros de massas foram aprimorados para análise concomitante de diferentes isotopólogos e obtenção de resultados mais precisos (Wieser e Schwieters, 2005).

Figura 2 – Sistema analítico utilizado para análise elementar e isotópica de N e C em matrizes orgânicas. (1) Cilindros de O_2 para combustão das amostras e de He para arraste das moléculas através do sistema. (2) Analisador elementar. 2.1. Carrossel para acondicionamento das amostras; 2.2. Reator para combustão e redução dos gases produzidos; 2.3. Armadilha para retenção das moléculas de H_2O ; 2.4. Coluna cromatográfica. (3) Interface para reduzir e controlar os fluxos provenientes do EA (3.1) e dos gases de referência (3.2). (4) Cilindros dos gases de referência para permitir o cálculo da razão isotópica do C e N em relação aos padrões internacionais. (5) Espectrômetro de massas de razão isotópica. 5.1. Fonte de íons; 5.2. Lentes focalizadoras; 5.3. Eletroímã; 5.4. Coletores de Faraday. (6) Computador com software para comando do equipamento e análise dos resultados.

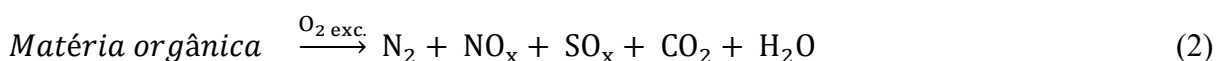


Fonte: Modificado de Sulzman (2007) e Carter e Barwick (2011).

1.4.2 Etapas da análise

A análise elementar e isotópica no sistema EA-IRMS se baseia em um conjunto de reações químicas e processos físicos que ocorrem em sequência: 1) combustão seca da MO; 2) redução dos óxidos de N; 3) separação em coluna cromatográfica do N₂ e CO₂; 4) ionização do N₂ e CO₂; 5) separação dos isotopólogos de N₂ e CO₂ conforme a razão massa-carga (m/z) dos íons moleculares; e 6) detecção dos isotopólogos. Esses processos ocorrem sob fluxo contínuo e elevado ($\sim 100 \text{ mL min}^{-1}$) de um gás de arraste inerte (hélio ou argônio) (Krotz *et al.*, 2017).

A combustão da MO ocorre no reator de combustão do EA (item 2.2 da Figura 2). Esse processo ocorre em altas temperaturas (aproximadamente 1000 °C), em ambiente com O₂ em excesso, sendo catalisado pelo óxido de cromo (Cr₂O₃) presente no reator (Bendassolli *et al.*, 2002). A injeção de O₂ no reator pode ocorrer de dois modos: 1) modo estático, no qual um volume de O₂ previamente definido é injetado no reator antes da amostra; e 2) modo dinâmico, no qual o O₂ é liberado no reator junto com a amostra e flui por um período de tempo (AMC, 2006). Os gases produzidos durante um processo de combustão completa dependem da composição da amostra, mas a estequiometria geral da reação está expressa na equação 2 (Bendassolli *et al.*, 2002). A combustão completa da MO é essencial para garantir a exatidão e precisão das análises elementar e isotópica. A combustão incompleta produz monóxido de carbono (CO) e não converte completamente as diferentes espécies químicas de N para N₂ ou NO_x, subestimando os percentuais elementares bem como resultando em fracionamento isotópico (Fadeeva *et al.*, 2008; Federherr *et al.*, 2014).



A redução dos óxidos de N e S para N₂ e SO₂, respectivamente, ocorre no reator de redução (item 2.2 da Figura 2) e utiliza como reagente o cobre elementar (Cu) (equação 3; Bendassolli *et al.*, 2002). Na análise de N e C, materiais adsorventes são utilizados para retenção de impurezas como água (e.g., perclorato de magnésio anidro (Mg(ClO₄)₂), item 2.3 da Figura 2) e dióxido de enxofre - SO₂ (e.g., óxido de cobalto envelopado com prata (Co₃O₄/Ag), presente no reator de combustão e/ou redução, item 2.2 da Figura 2) (OIV, 2002).



A separação do N_2 e CO_2 ocorre na coluna de separação cromatográfica (item 2.4 da Figura 2). Esse processo de separação ocorre em condições isotérmicas, isto é, a temperatura do forno cromatográfico é mantida constante durante toda a análise. A separação do N_2 e CO_2 ocorre a partir da interação dessas moléculas com a fase estacionária (Carter e Barwick, 2011). A fase estacionária é constituída de polímeros porosos de divinilbenzeno e estireno, com porosidade que varia de < 2 nm a 50 nm (Grob e Barry, 2004). À medida que o fluxo do gás de arraste passa pela coluna, o N_2 não interage com a fase estacionária, enquanto o CO_2 interage e exibe tempo de retenção maior (Meier-Augenstein, 2004).

A ionização das moléculas de N_2 e CO_2 oriundas do EA é um processo essencial para determinação das razões isotópicas. Esse processo ocorre na fonte de íons (item 5.1 da Figura 2), descrita como uma câmara onde, sob alto vácuo ($\sim 10^{-8}$ mbar), as moléculas são ionizadas, aceleradas e focalizadas para formar um fluxo unidirecional (Hoefs, 2009). A ionização ocorre através da emissão de um feixe de elétrons a partir de um filamento. Os elétrons entram na fonte de íons com uma energia entre 50 e 150 eV ($1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$) (Sulzman, 2007). Essa energia imprime ao elétron emitido uma surpreendente velocidade média de $6 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ (~ 17000 vezes a velocidade do som no ar a 20°C) (Brand, 2004). Em comparação, as moléculas ionizadas cruzam a fonte de íons a uma velocidade de $3 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}$ (quatro ordens de grandeza menor) (Brand, 2004). As condições acima descritas maximizam a ionização das moléculas, cujo produto final são íons dos isotopólogos com carga +1 (Brand, 2004). Após ionização, os íons são repelidos da fonte de íons e direcionados por lentes focalizadoras (item 5.2 da Figura 2) para o analisador de massas (um eletroímã, item 5.3 da Figura 2).

O eletroímã é utilizado para separar os isotopólogos de N_2 e CO_2 conforme sua razão m/z (ver Tabela 3 para visualização dos isotopólogos de CO_2). A separação é feita aplicando-se um campo magnético perpendicular ao fluxo unidirecional que é específico para cada série de isotopólogos a ser separada (e.g., m/z 28, 29 e 30 ou m/z 44, 45 e 46). Os íons têm sua trajetória defletida em caminhos circulares, cujo raio é proporcional à raiz quadrada da razão m/z (Hoefs, 2009; Sulzman, 2007). Dessa forma, quanto maior a razão m/z , maior o raio de curvatura do feixe (item 5.3 da Figura 2). Após separação, a abundância dos isotopólogos é determinada através da utilização de detectores (item 5.4 da Figura 2), que produzem uma corrente elétrica proporcional à abundância dos isotopólogos (Hoefs, 2009). As razões

isotópicas são calculadas a partir de algoritmos específicos para N_2 e CO_2 , que utilizam as intensidades das correntes elétricas produzidas pelos isotopólogos (Santrock *et al.*, 1985).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Estuários eutrofizados são ecossistemas costeiros que concentram aportes orgânicos de fontes naturais (e.g., produtores primários terrestres ou aquáticos) e antrópicas (e.g., efluentes domésticos, agrícolas e industriais) (Dittmar *et al.*, 2001; Maciel, Souza, de, *et al.*, 2015; McClelland e Valiela, 1998). Esses ecossistemas são descritos como filtros biogeoquímicos, pois retêm sedimentos finos em suspensão, bem como MO dissolvida e particulada (MOP) (Andrews *et al.*, 2008; Dittmar *et al.*, 2001; Schubel e Carter, 1984). O aporte excessivo de nutrientes e MO favorece o crescimento de produtores primários autóctones (planctônicos e bentônicos), cuja biomassa morta é inicialmente degradada por processos aeróbicos, isto é, que demandam oxigênio molecular (McNaught e Wilkinson, 1997). Após depleção dos níveis de O_2 dissolvido, surgem no estuário zonas de hipoxia e/ou anoxia nas quais predominam processos anaeróbicos de degradação da MO (Pinckney *et al.*, 2001).

A MOP em suspensão na água e a matéria orgânica sedimentar (MOS) registram os aportes de MO alóctone e a produção autóctone de MO nos estuários (Andrews *et al.*, 1998). A MOP e a MOS registram esses aportes em escalas temporais e espaciais características para cada estuário (Finlay e Kendall, 2007; Lesen, 2006; Liénart *et al.*, 2017). A escala temporal reflete os ciclos sazonais de produção primária e os processos de degradação microbiana da MO (Canuel e Martens, 1993, 1996; Zimmerman e Canuel, 2001). A escala espacial, por sua vez, reflete a mistura de MO a partir de diferentes fontes (e.g., terrestres e marinhas) e os processos de produção/degradação da MO (Middelburg e Nieuwenhuize, 1998).

O registro da origem da MO ocorre através da preservação de marcadores bioquímicos (e.g., concentração de clorofila *a*), elementares (e.g., razão C:N), isotópicos (e.g., $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$) e moleculares (e.g., perfil de hidrocarbonetos alifáticos), que são úteis para a identificação de fontes (Bouillon *et al.*, 2011; Fagherazzi *et al.*, 2014; Gearing, 2013; Meyers, 1994; Volkman *et al.*, 1992). A clorofila *a* é um pigmento fotossintetizante presente em todos os produtores primários (Leavitt, 1993). Na MOP, a concentração de clorofila reflete a produção primária do fitoplâncton (Cloern *et al.*, 2014). Na MOS, a clorofila *a* é um marcador da biomassa de produtores primários bentônicos e também da produção primária fitoplanctônica (Burford *et al.*, 1994; Hardison *et al.*, 2013).

Os marcadores elementares, isotópicos e moleculares têm sido amplamente utilizados para identificar a origem da MOP (Berto *et al.*, 2013; Kalas *et al.*, 2009; Liénart *et al.*, 2017; Middelburg e Herman, 2007) e da MOS em diferentes estuários (Fernandes *et al.*, 1999; Gireeshkumar *et al.*, 2013; Goñi *et al.*, 2003; Megens *et al.*, 2002; Resmi *et al.*, 2016; Sarkar *et al.*, 2016). O uso desses marcadores está relacionado às marcantes diferenças existentes entre vegetais superiores, que sintetizam MO rica em carboidratos (razão C:N ≥ 20), e algas, que sintetizam MO rica em proteínas (razão C:N entre 4 e 10) (Meyers, 1994). A MO sintetizada pelas plantas C₃ terrestres (não fixadoras de N₂) apresenta $\delta^{13}\text{C}$ variando de -30‰ a -24‰ e $\delta^{15}\text{N}$ variando de -8‰ a +3‰ (Bouillon *et al.*, 2011; Fry, 2006). Em contraste, a MO sintetizada pelo fitoplâncton estuarino e marinho apresenta $\delta^{13}\text{C}$ variando de -35‰ a -21‰ e de -23‰ a -19‰, respectivamente, e $\delta^{15}\text{N}$ variando de -2‰ a +11‰ (Bouillon *et al.*, 2011; Fry, 2006). Na MO sintetizada pelos vegetais superiores predominam HC alifáticos saturados de cadeia aberta que contêm entre 20 e 35 átomos de C (Grice *et al.*, 1968). Nessa distribuição, há predomínio de *n*-alcanos com número ímpar de C, sendo que os alcanos contendo 27, 29 e 31 carbonos são os mais abundantes (Bourbonniere e Meyers, 1996; Eglinton e Hamilton, 1967; Grice *et al.*, 1968). Em contraste, na MO sintetizada pelas algas há predomínio de *n*-alcanos contendo entre 14 e 21 átomos de C, com elevada proporção de alcanos com 15, 17, 19 e 21 carbonos (Blumer *et al.*, 1971; Bourbonniere e Meyers, 1996).

Apesar das diferenças entre produtores primários terrestres e marinhos, a MO oriunda de efluentes domésticos tem assinatura elementar e isotópica que engloba os valores acima reportados. Estudos prévios reportam que essa MO tem razão C:N variando de 13 a 16, $\delta^{13}\text{C}$ variando de -26,7‰ a -22,7‰ e $\delta^{15}\text{N}$ variando de +2,3‰ a +10,7‰ (Dover *et al.*, 1992; Gearing, 2013; Thornton e McManus, 1994; Waldron *et al.*, 2001). Dessa forma, em estuários eutróficos, a utilização individual dos marcadores pode dificultar a quantificação dos aportes de fontes naturais e antrópicas. Abordagens com múltiplos marcadores são úteis para identificar a origem da MOP e da MOS bem como quantificar seus aportes (Peterson *et al.*, 1985).

Processos diagenéticos são modificações físicas, químicas e bioquímicas que ocorrem na MO durante e após sua sedimentação. Esses processos degradam a MO e modificam os marcadores de origem acima mencionados (Arndt *et al.*, 2013; Hayes, 1993; Milliken, 2003). Por exemplo, a clorofila é degradada por processos biológicos (herbivoria) e abióticos (fotólise, i.e., a quebra de ligações químicas a partir de absorção da luz), formando feopigmentos (Leavitt, 1993; McNaught e Wilkinson, 1997). Dessa forma, a razão Feopigmentos:Clorofila *a* pode ser utilizada como um marcador de degradação da clorofila

(Rasiq *et al.*, 2016). Os processos diagenéticos removem seletivamente da MO os compostos orgânicos lábeis (Arndt *et al.*, 2013). Por exemplo, compostos orgânicos nitrogenados (e.g., aminoácidos, ricos em N) são degradados mais facilmente que alguns carboidratos (e.g., celulose, que não contém N) (Libes, 2009). Assim, os processos diagenéticos modificam a razão C:N da MO (Andrews *et al.*, 1998; Freudenthal *et al.*, 2001). Além disso, a degradação microbiana promove fracionamento isotópico do N na MO (Lehmann *et al.*, 2002; Macko e Estep, 1984).

Nos estuários e bacias oceânicas, marcadores elementares também são utilizados para avaliar as condições químicas predominantes em determinado compartimento (e.g., condições redox no sedimento). A razão de massa entre C e S tem sido utilizada para descrever as condições redox na interface sedimento-coluna de água (Berner e Raiswell, 1983; Berner e Raiswell, 1984). A utilização da razão C:S está relacionada à oxidação anaeróbica da MOS e redução de íons SO_4^{2-} dissolvidos na água intersticial do sedimento (Libes, 2009). Em ambientes marinhos oxigenados, a MOS tem razão C:S média de 2,8, porém em condições anóxicas, tais como as existentes em estuários eutróficos, há uma tendência de redução na razão C:S (Berner e Raiswell, 1984).

3 OBJETIVOS

Os objetivos geral e específico da presente tese serão descritos abaixo.

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a origem da MOP e da MOS no Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC - PE, Brasil), quantificando a contribuição das fontes e avaliando os processos que regulam a distribuição e a origem da matéria orgânica na coluna de água e no sedimento.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos avaliados na presente tese foram:

1. Compilar as estimativas de produção e produtividade primária das fontes naturais no SERC a fim de estimar a magnitude dos aportes de MO.
2. Determinar a assinatura elementar (razão C:N), isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e molecular (perfil de hidrocarbonetos alifáticos) das fontes naturais de MO, bem como a assinatura elementar e isotópica de uma fonte de esgoto doméstico.
3. Avaliar a origem da MOP em diferentes porções do SERC e os processos de mistura ao longo de ciclos de maré de quadratura e sizígia utilizando marcadores elementares (razão C:N) e isotópicos ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$).
4. Avaliar a origem da MOS na zona sublitoral da Bacia do Pina e o efeito de processos de degradação/preservação através de marcadores bioquímicos (razão Feopigmentos:Clorofila *a*), elementares (razão C:N) e isotópicos ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$).
5. Avaliar a origem da MOS contida em diferentes frações do sedimento (areia e lama) da Bacia do Pina utilizando marcadores elementares, isotópicos e moleculares (perfil de hidrocarbonetos alifáticos).

6. Avaliar o registro da contaminação petrogênica pelas frações areia e lama utilizando marcadores moleculares (perfil de hidrocarbonetos alifáticos).
7. Avaliar a origem da MOS na zona intermareal da Bacia do Pina através de marcadores elementares, isotópicos e moleculares.
8. Avaliar o controle do microfitobentos sobre o perfil de hidrocarbonetos alifáticos.

4 HIPÓTESES

A presente tese avaliou cinco principais hipóteses:

1. As assinaturas elementar (razão C:N) e isotópica ($\delta^{15}\text{N}$) são modificadas por processos diagenéticos.
2. A MOS contida nas frações areia e lama da zona sublitorânea tem origens distintas.
3. As frações areia e lama registram de forma distinta a contaminação petrogênica na área de estudo.
4. A origem da MOS na zona intermareal está associada à produção primária do microfitobentos.
5. O microfitobentos regula a variação temporal na composição da MOS da zona intermareal.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi conduzido no Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC). O SERC é um estuário urbano inserido na densamente povoada (1,6 milhão de habitantes e densidade demográfica de $7.494 \text{ habitantes km}^{-2}$) cidade de Recife (218 km^2), Região Nordeste do Brasil (Figura 3; IBGE, 2017).

5.1 ÁREA DE ESTUDO

O SERC inclui os estuários dos rios Capibaribe (área $\approx 10 \text{ km}^2$), Beberibe, Jordão e Tejiptió (Figura 4; Schettini *et al.*, 2016). O Rio Pina é descrito como um canal de maré (Figura 4; Araújo *et al.*, 2011). O Rio Capibaribe é o principal formador desse sistema estuarino, com vazão anual média de $11 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (variando de $2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ no período seco a $30 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ no período chuvoso) (Schettini *et al.*, 2016). O SERC está sujeito ao regime de marés semidiurnas, com alturas médias anuais de 1,6 m na maré de quadratura e de 2,6 m na maré de sizígia (Santiago *et al.*, 2010). No baixo estuário, forma-se um ambiente de deposição conhecido como Bacia do Pina (área $\approx 2 \text{ km}^2$; Figura 3), com planícies lamosas e bancos arenosos emersos durante a baixamar (Feitosa *et al.*, 1999; Marcondes, 2009).

Na área de estudo, as normais climatológicas definem duas estações sazonais: período seco (setembro-fevereiro) e período chuvoso (março-agosto). O período seco é caracterizado por normais climatológicas de baixa pluviosidade acumulada ($< 150 \text{ mm mês}^{-1}$), alta insolação total média (240 h mês^{-1}) e temperatura média compensada de $26 \text{ }^\circ\text{C}$ (INMET, 2017). Em contraste, o período chuvoso exhibe alta pluviosidade acumulada ($> 200 \text{ mm mês}^{-1}$), baixa insolação total média (185 h mês^{-1}) e temperatura média compensada de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (INMET, 2017).

O SERC recebe aportes de MO e nutrientes (N e P) a partir de fontes difusas. Essas fontes podem ser didaticamente inseridas em quatro grupos: 1) fontes antrópicas industriais e agropecuárias, que incluem as indústrias e atividades agropecuárias desenvolvidas na bacia hidrográfica; 2) fontes antrópicas domésticas e urbanas, que incluem as estações de tratamento de esgoto bem como as fontes difusas de efluentes domésticos não tratados e da drenagem urbana; 3) fontes naturais terrestres, incluindo o aporte a partir de ecossistemas terrestres (detritos vegetais e solo lixiviado) inseridos na bacia hidrográfica; e 4) fontes naturais aquáticas, incluindo o aporte a partir de produtores primários marinhos, estuarinos e dulcícolas (Tabela 5). Para comparar a produção primária das fontes naturais foi utilizada a

equação 4 a fim de transformar os dados reportados para produtores planetônicos estuarinos e marinhos (Kampel, 2003). Essa transformação permitiu reportar em unidade de área superficial (m^2) as medidas de produção primária ($\text{mg Clorofila m}^{-3}$) em ambientes aquáticos, tipicamente reportadas em unidade de volume (m^3).

$$[P_A] = \frac{0,74 \times P_V}{K_S} \quad (4)$$

onde: P_A é a produção primária em equivalentes de C por unidade de área superficial (mg C m^{-2}); 0,74 é a constante para converter a massa de clorofila *a* ($\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{Mg}$, massa molar: 892 g mol^{-1}) em equivalentes de C; P_V é a produção primária em equivalentes de clorofila *a* por volume de água ($\text{mg Clorofila a m}^{-3}$) e K_S é o coeficiente (m^{-1}) de atenuação difusa da luz calculado a partir da profundidade de desaparecimento do disco de Secchi. Esse coeficiente (K_S) foi calculado conforme equação reportada por Poole e Atkins (1929).

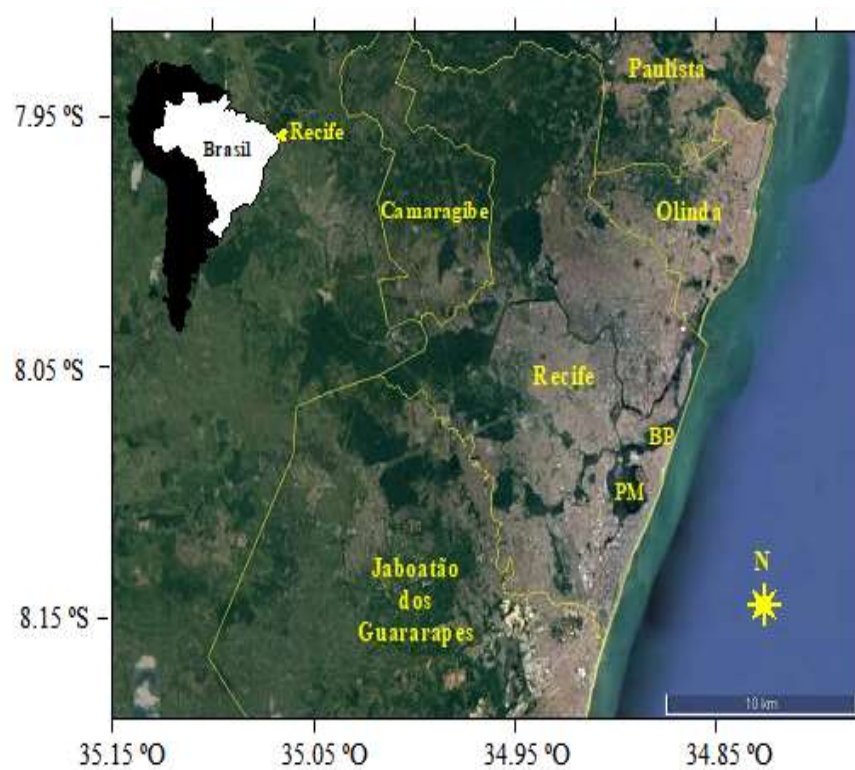
No SERC, as fontes antrópicas predominam sobre as naturais no aporte de nutrientes dissolvidos (Noriega e Araujo, 2009). Segundo Noriega e Araújo (2009), as fontes antrópicas liberam na bacia hidrográfica do Rio Capibaribe aproximadamente $6.260 \text{ t N ano}^{-1}$ e $1.431 \text{ t P ano}^{-1}$, representando 91% e 98% do aporte desses nutrientes para o estuário, respectivamente. Em decorrência do aporte excessivo, diversos trabalhos têm classificado o SERC como um estuário eutrófico a hipereutrófico (Aquino *et al.*, 2012; Feitosa *et al.*, 1999; Flores-Montes *et al.*, 2011; Santiago *et al.*, 2010).

O quinto grupo de fontes de MO para o SERC é denominado fontes petrogênicas, que liberam compostos derivados de petróleo na área de estudo (Maciel *et al.*, 2015a, 2015b; Maciel *et al.*, 2016). Esse grupo inclui o Porto do Recife, que recebe centenas de navios anualmente (Porto do Recife, 2018), as marinas, um pequeno estaleiro e as dezenas de embarcações de pesca ancoradas na área de estudo (Figura 4; Tabela 5). Além disso, as fontes petrogênicas incluem os compostos produzidos durante combustão de derivados de petróleo e biomassa, cujo aporte alcança o SERC através da deposição atmosférica.

Estudos prévios avaliaram o $\delta^{13}\text{C}$ e o $\delta^{15}\text{N}$ da MOP e da MOS no SERC (Tabela 6). Esses trabalhos avaliaram as variações nas razões isotópicas da MOP com o ciclo de maré (Moura e Yogui, 2014), a variação espacial e temporal das razões isotópicas da MOP (Travassos, 2016) e da MOS (Fernandes *et al.*, 1999; Oliveira, 2014; Resende, 2015). De forma geral, a compilação desses resultados indicou aportes orgânicos mistos para o SERC, a partir de fontes naturais e antrópicas.

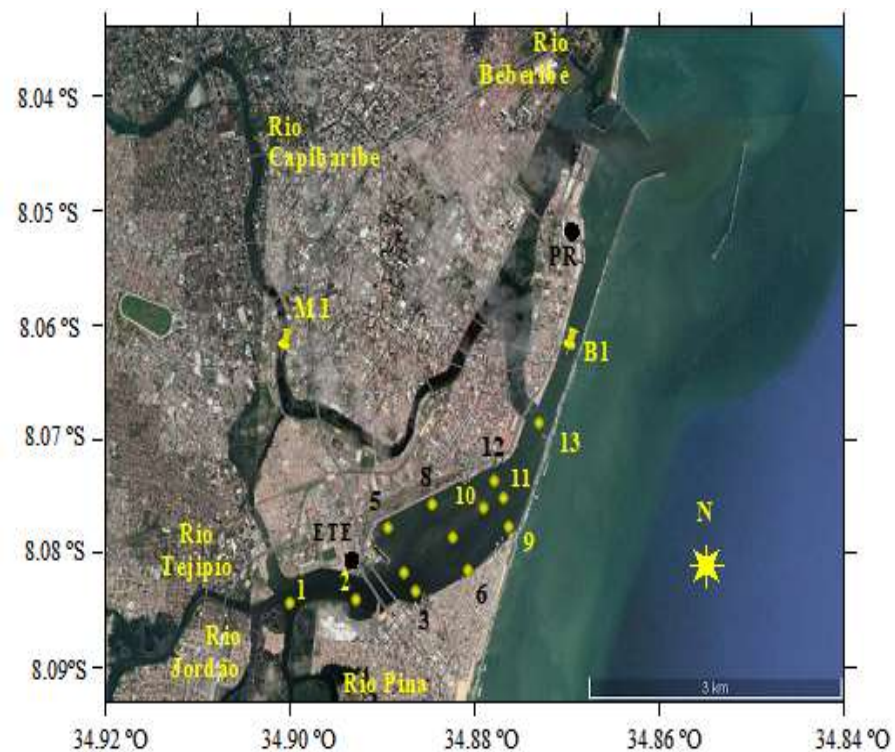
Figura 3 – Localização da cidade de Recife e de cidades circunvizinhas, na região nordeste do Brasil. As linhas amarelas representam os limites das cidades.

Legenda: PM = Parque dos Manguezais; BP = Bacia do Pina.



Fonte: O autor (2018).

Figura 4 – Localização das estações de amostragem do material particulado em suspensão no médio (M1) e baixo estuário (B1) bem como sedimento (1-13) no baixo estuário do Sistema Estuarino do Rio Capibaribe. Legenda: ETE = estação de tratamento de esgoto; PR = Porto do Recife.



Fonte: O autor (2018).

Tabela 5 – Fontes de matéria orgânica existentes na bacia hidrográfica do Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC), bem como estimativas dos aportes (vazão) e da produção ou produtividade primária dos componentes. Os grupos nos quais inserem-se as fontes dos aportes orgânicos são: 1) FAIA: fontes antrópicas industriais e agropecuárias; 2) FADU: fontes antrópicas domésticas e urbanas; 3) FNT: fontes naturais terrestres; e 4) FNA: fontes naturais aquáticas. Legenda: *PP* = produtividade primária; nd = não disponível.

Grupos	Descrição	Área	<i>PP</i>	Produção	Vazão (m ³ s ⁻¹)	Referência
1) FAIA	Indústrias/Porto/Marinas ^a					Nóbrega (2011)
	Cultivo de cana-de-açúcar	337 km ² ^b				SRH (2010)
	Carcinocultura	0,52 km ² ^c				Bento (2012)
2) FADU	Estação de Tratamento				0,40 - 0,93 ^d	Morais (2011)
	Galerias de esgoto	> 114 galerias			0,81 a 2,31 ^e	Nóbrega (2011); IBGE (2011)
	Galerias pluviais	> 36 galerias				Zannardi-Lamardo et al. (2016)
3) FNT	Manguezal	3,20 km ²	nd			Ferreira e Lacerda (2016)
	Mata Atlântica	13,4 km ²	348 t km ⁻² ano ⁻¹ ^f			Silva e Silva (2014); CPRH (2015)
	Macroalgas dulcícolas			2,4 a 345 g m ⁻² ^g		Xavier <i>et al.</i> (2016)
4) FNA	Macroalgas estuarinas			nd		
	Fitoplâncton estuarino			0,7 a 256 mg m ⁻³		Feitosa <i>et al.</i> (1999); Anjos <i>et al.</i> (2012)
	Fitoplâncton marinho			0,05 a 5 mg m ⁻³		Resurreição et al. (1996)
	Microfitobentos			413 mg m ⁻²		Valença e Santos (2013)

Fonte: O autor (2018).

^a Atualmente, existem instaladas 65 indústrias, 1 porto e 3 marinas. ^b Esta área considera toda a bacia hidrográfica do Rio Capibaribe (7.455 km²) (SRH, 2010). ^c Equivale aos viveiros de cultivo do camarão *Litopenaeus vannamei* instalados na Ilha de Deus, com densidade média de 15 camarões m⁻², adição de 11.254 kg ração km⁻² ciclo⁻¹ (ração rica em N) e produção de 96 t km⁻² ciclo⁻¹ (Bento, 2012). ^d Equivale às vazões da Estação de Tratamento de Esgoto Cabanga (Figura 4), cujo efluente é lançado na confluência dos rios formadores do SERC, e da Estação de Tratamento de Esgoto Peixinhos, cujo efluente é lançado no Rio Beberibe (Morais, 2011). ^e Equivale ao volume de esgoto coletado na cidade de Recife. Outra estimativa considera o volume de água distribuído (5,11 m³ s⁻¹) e o consumo *per capita* (0,27 m³ dia⁻¹) (IBGE, 2008, 2011). ^f Produtividade de serrapilheira em fragmentos de Mata Atlântica. Nestes fragmentos, a biomassa estimada é de aproximadamente 9.700 t km⁻² (Jende, 2011). ^g Variação temporal reportada em base de peso seco.

Tabela 6 – Estudos prévios conduzidos no Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC) e faixa de variação das razões isotópicas do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) na matéria orgânica particulada em suspensão (MOP) e na matéria orgânica sedimentar (MOS).

Matriz	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	Referência
MOP	-29,0 a -18,5‰	-5,1 a +9,4‰	Moura; Yogui (2014)
MOP	-30,4 a -17,7‰		Travassos (2016)
MOS	-26,5 a -22,5‰		Fernandes et al. (1999)
MOS	-27,6 a -21,3‰	-1,0 a +6,1‰	Oliveira (2014); Oliveira et al. (2014)
MOS	-26,1 a -22,1‰	+3,7 a +15,3‰	Resende (2015)

Fonte: O autor (2018).

5.2 COLETA E PROCESSAMENTO DA MOP

Amostras de material particulado em suspensão (MPS) foram coletadas em duas estações localizadas no médio e baixo estuário do SERC (pontos M1 e B1 na Figura 4). As amostras de MPS foram coletadas e processadas durante projeto de iniciação científica conduzido por Jéssica Moura. Os resultados foram parcialmente interpretados pela autora (Moura e Yogui, 2014) e serão melhor discutidos na presente tese.

Amostras de água foram coletadas em setembro e outubro de 2013 ao longo de ciclos de maré de quadratura e sizígia, respectivamente. As amostras foram coletadas nas camadas superficial (1 m abaixo da superfície) e de fundo (1 m acima do fundo). Essas amostras foram coletadas com periodicidade de 1 h 30 min ao longo do ciclo de maré, totalizando 9 amostras por camada de água para cada estação. Dessa forma, foram coletadas ao todo 72 amostras no SERC. As amostras de água superficial e de fundo foram coletadas com garrafas de vidro âmbar de 4 L e garrafa de van Dorn, respectivamente. As amostras de fundo foram transferidas para garrafas de vidro âmbar. Duas alíquotas de água de cada amostra foram filtradas imediatamente após coleta utilizando filtros Whatman GF/C (1,2 μm) previamente muflados e pesados. Após filtração, adicionou-se água destilada sobre os filtros para remoção dos sais. Após esse processamento, as amostras foram congeladas no laboratório em freezer a -20°C .

Um filtro foi utilizado para quantificação da massa de MPS retido e determinação da concentração de MPS (mg L^{-1}) na água do estuário (Baumgarten *et al.*, 1996). Outro filtro foi seco em estufa a 60°C por 24 h e, posteriormente, raspado de forma cuidadosa com espátula metálica para remoção do MPS. O MPS foi armazenado em envelopes de alumínio e destinado para descarbonatação. A descarbonatação ocorreu através da fumigação com HCl concentrado (12 M) durante 4 h (Lorrain *et al.*, 2003). Para fumigação, alíquotas (2 mg para

amostras de superfície e 6 mg para amostras de fundo) de cada amostra foram pesadas em béqueres previamente limpos. As alíquotas foram umedecidas com 10 a 20 μL de água destilada para tornar a descarbonatação mais eficiente. Os béqueres com as alíquotas do MPS reumedecido foram colocados em dessecador junto com dois béqueres contendo cada um 80 mL de HCl concentrado. Após o período de fumigação, as alíquotas de MPS foram secas em estufa a 60 °C por 48 h para completa evaporação do HCl. Em seguida, sub-alíquotas do MPS descarbonatado (0,5 mg para amostras de superfície e 1 mg para amostras de fundo) foram pesadas em cápsulas de estanho e destinadas para análise elementar e isotópica de N e C em um analisador elementar EuroVector (modelo EA3000, modo CHN) acoplado a um espectrômetro de massas de razão isotópica (IRMS; marca Thermo Scientific, modelo Delta V Advantage). A precisão das análises, medida como desvio padrão de duplicatas de amostras, foi 0,12% para nitrogênio total (NT), 0,10% para carbono orgânico (CO), 0,65‰ para a razão isotópica do N ($\delta^{15}\text{N}$) e 0,09‰ para a razão isotópica do C ($\delta^{13}\text{C}$). A concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) de CO particulado (COP) nas camadas superficial e de fundo foi estimada a partir da concentração de MPS e dos percentuais de CO no MPS.

Em cada estação, foram coletados dados de salinidade, temperatura (°C), turbidez (unidades de turbidez em formazina, em inglês *formazin turbidity unit* - FTU), concentração de oxigênio dissolvido (OD, mg L^{-1}) e concentração de clorofila ($\mu\text{g L}^{-1}$) utilizando um perfilador CTD (marca JFE-Advantech, modelo Rinko Profiler). O registro dos perfis foi feito no mesmo dia de amostragem do MPS, porém com periodicidade de 30 min e a cada 10 cm de profundidade da coluna de água. Os valores de turbidez foram convertidos para concentração de MPS utilizando um modelo de regressão linear previamente estabelecido ($\text{MPS (mg L}^{-1}) = 1,67 \text{ turbidez (FTU)} - 2,19$, $R^2 = 0,87$, $n = 31$). A razão COP:Clorofila foi calculada a partir das concentrações de COP e Clorofila. A profundidade da coluna de água foi medida utilizando um ADCP (marca Nortek, modelo Aquadopp Profiler 1000 kHz).

5.3 COLETA E PROCESSAMENTO DO SEDIMENTO NO SUBLITORAL

Amostras ($n = 13$) de sedimento superficial foram coletadas com auxílio de um amostrador van Veen no sublitoral (região permanentemente encoberta pela água) do baixo estuário do SERC em dezembro de 2014 (Figura 4). As amostras foram coletadas na confluência dos rios (estações 1 e 2), nas porções superior (estações 3 a 5), média (estações 6 a 8) e inferior (estações 9 a 12) da Bacia do Pina e na confluência com o Rio Capibaribe (estação 13). A camada superficial do sedimento (área superficial igual a 0,051 m^2 e

profundidade amostrada de aproximadamente 10 cm) foi removida com colher de aço inoxidável, acondicionada em recipientes de alumínio previamente muflados e mantida refrigerada em caixa térmica. No laboratório, as amostras foram congeladas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para posterior processamento.

Alíquotas do sedimento total foram obtidas após descongelamento das amostras para análise das seguintes variáveis: peso seco, percentual de carbonatos (isto é, carbono inorgânico - CI), concentração de clorofila e feopigmentos, percentuais elementares (CO, NT e enxofre total (ST)), razão isotópica do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$), razão isotópica do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e percentual de lama. Após separação dessas alíquotas, o sedimento total foi processado para separação das frações areia ($\geq 0,063\text{ mm}$) e lama ($< 0,063\text{ mm}$).

5.4 COLETA E PROCESSAMENTO DO SEDIMENTO NA ZONA INTERMAREAL

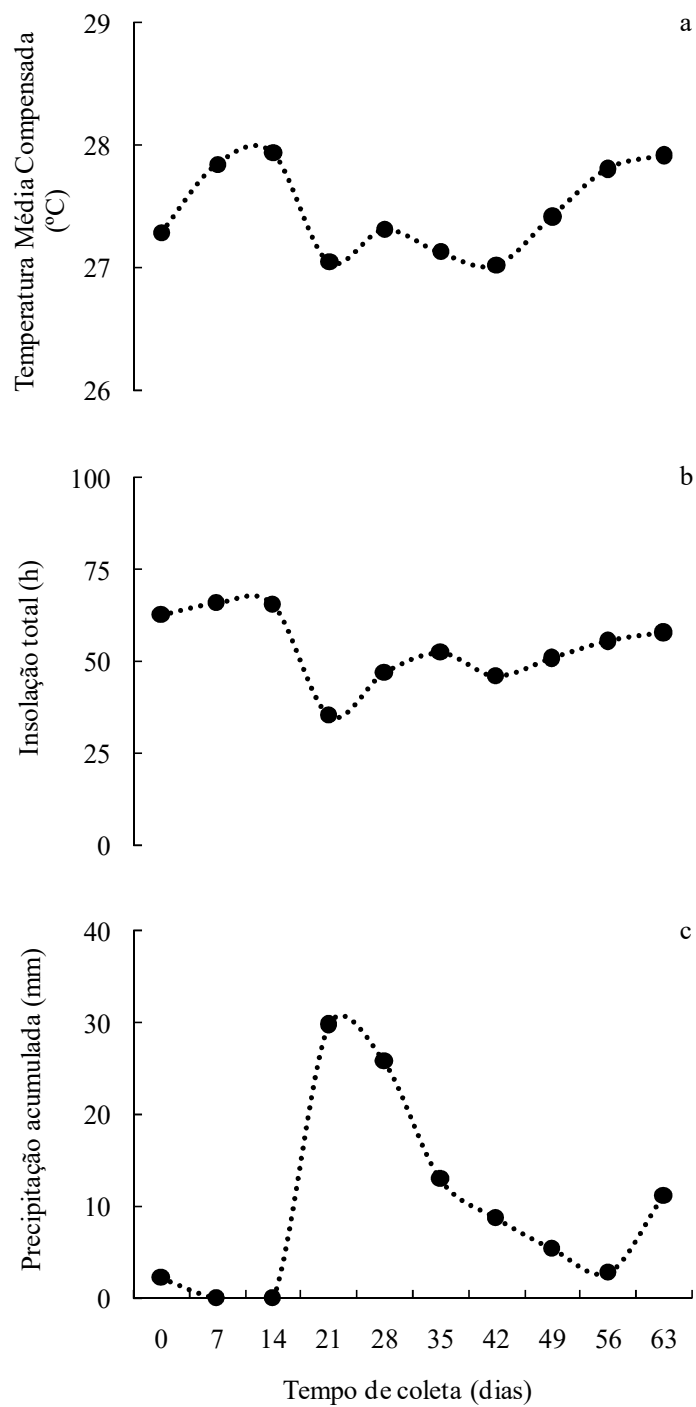
Amostras de sedimento superficial foram coletadas semanalmente na zona intermareal (região periodicamente exposta ao ar) entre novembro de 2016 e fevereiro de 2017. A estação de coleta é adjacente à estação 3 localizada na Figura 4. Amostras compostas de sedimento superficial ($\sim 3\text{ cm}$) foram coletadas na maré baixa com colher de aço inoxidável (previamente descontaminada) em uma área de aproximadamente $2,25\text{ m}^2$. As amostras foram armazenadas conforme descrito na seção 5.3. Após coleta, alíquotas foram separadas para determinação dos seguintes parâmetros: PS, percentuais de lama, CI, CO e NT, concentração de clorofila e feopigmentos, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ e concentração de hidrocarbonetos alifáticos. As amostras não foram processadas para separação das frações porque na fração areia não havia fragmentos visíveis de detritos de plantas superiores (Figura 5). Durante o período de amostragem, a temperatura média compensada, a insolação total e a pluviometria semanal acumulada exibiram valores típicos do período seco (Figura 6).

Figura 5 – Fração de areia média (250 a 500 μm) de amostras coletadas na zona intermareal (A) e no sublitoral (B). A seta vermelha destaca os fragmentos de vegetais superiores.



Fonte: O autor (2018).

Figura 6 – Temperatura média compensada (a), insolação total (b) e precipitação acumulada (c) na cidade de Recife (INMET, 2017). Os valores correspondem à semana anterior ao dia de coleta na zona intermareal.



Fonte: O autor (2018).

5.5 ANÁLISES NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

O peso seco (PS) das amostras de sedimento total foi determinado por gravimetria (Miranda e Yogui, 2012). Para determinação do PS, alíquotas de 1 g de sedimento úmido foram secas em estufa a 60 °C por 24 h, quantificando-se após esse intervalo a diferença percentual perdida.

O CI das amostras foi quantificado após acidificação com HCl (1 M) de alíquotas (1 g) de sedimento seco por 72 h (Costa, 2006). Para manutenção da concentração nominal do ácido, a solução foi renovada a cada 24 h. No início da acidificação, as alíquotas foram pesadas em béqueres nos quais adicionou-se aproximadamente 10 mL da solução de ácido. Após 24 h, as alíquotas foram transferidas para tubos Falcon de 50 mL com adição de água destilada. Os tubos foram centrifugados a 4000 rpm por 5 min para decantação do sedimento e subsequente remoção do sobrenadante. Após remoção, adicionou-se novamente 10 mL da solução de ácido e cada tubo foi agitado em vórtex para ressuspensão do sedimento. Esse procedimento foi repetido após 48 e 72 h de acidificação. Ao final, as amostras foram lavadas duas vezes com água destilada para completa remoção de resíduos do ácido. Após lavagem, as alíquotas foram secas em estufa a 60 °C por 24 h e pesadas em balança analítica. A quantificação do percentual de massa perdido com a acidificação (P_{Acidif}) foi feita como segue (Equação 5):

$$P_{Acidif} = 100 \times \left(\frac{m_0 - (M_{Total} - m_{tubo})}{m_0} \right) \quad (5)$$

onde: P_{Acidif} é o percentual de carbonato de cálcio (CaCO_3 , massa molar 100 g mol⁻¹) dissolvido pelo ácido; m_0 é a massa inicial (g) da alíquota de sedimento submetida à acidificação; M_{Total} é a massa do tubo Falcon com a alíquota de sedimento após acidificação e m_{tubo} é a massa do tubo Falcon pesado previamente. Para obtenção do percentual de CI na amostra, multiplicou-se o P_{Acidif} por 0,12. Essa constante converte o percentual perdido de CaCO_3 em percentual de C (massa molar 12 g mol⁻¹), que compõe 12% da massa molar do CaCO_3 .

Após descarbonatação do sedimento total, alíquotas (~7 mg para amostras do sublitoral e ~37 mg para amostras da zona intermareal) foram pesadas em cápsulas de estanho e destinadas à análise elementar (percentuais de NT, CO e razão C:N) e isotópica ($\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$). As amostras do sublitoral foram analisadas em um analisador elementar Carlo Erba (modelo

1110) acoplado a um IRMS (marca Finnigan, modelo Delta *Plus*). As amostras da zona intermareal foram analisadas no sistema EuroVector-Delta *V Advantage*. O controle de qualidade (precisão e exatidão) das análises foi feito através da utilização de material de referência certificado (MRC) e material de referência interno (MRI) (Groning, 2004). O MRC foi adquirido da empresa *IVA Analysentechnik* (IVA 33802151) e possui as seguintes especificações: NT = 0,62%, CO = 9,15%, $\delta^{15}\text{N} = +4,5\text{‰}$ e $\delta^{13}\text{C} = -26\text{‰}$. O MRI utilizado foi amostra de solo tropical rotineiramente analisado (> 1.000 análises) no laboratório e com os seguintes valores médios: NT = 0,15%, CO = 1,63%, $\delta^{15}\text{N} = +12,11\text{‰}$ e $\delta^{13}\text{C} = -26,46\text{‰}$. A exatidão das análises foi 99% para os percentuais de NT e CO, 99,8% para o $\delta^{15}\text{N}$ e 98% para $\delta^{13}\text{C}$. A precisão da análise das amostras do sublitoral foi 0,01% para NT, 0,06% para CO e 0,24% para ambas as razões isotópicas. Para as amostras da zona intermareal, a precisão foi 0,01% para NT, 0,06% para CO, 0,61% para $\delta^{15}\text{N}$ e 0,07% para $\delta^{13}\text{C}$.

Outras alíquotas (~3 mg) do sedimento total do sublitoral foram pesadas em cápsulas de estanho e destinadas à análise elementar (percentuais de CO, ST e razão C:S) em analisador Perkin Elmer (modelo EA 2400 Série II). Nessa análise, foi utilizado como material de referência a cistina (fórmula molecular: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$, massa molar 240 g mol^{-1}). A exatidão e precisão dessas análises foram 99% e 0,19%, respectivamente.

Após obtenção dos resultados da análise elementar, os percentuais elementares (NT, CO e ST) foram corrigidos para a massa original das amostras, ou seja, antes da decarbonatação (Equação 6) (Hedges e Stern, 1984):

$$E_C = E_O \times \left(\frac{100 - P_{Acidif}}{100} \right) \quad (6)$$

onde: E_C equivale aos percentuais de NT, CO ou ST corrigidos; E_O equivale aos percentuais originais de NT, CO ou ST e P_{Acidif} é o percentual da massa perdida com a acidificação das amostras. A razão estequiométrica C:N e a razão de massa C:S foram calculadas a partir dos percentuais de NT, CO e ST reportados na análise elementar (Equações 7 e 8, respectivamente) (Berner e Raiswell, 1984; Hedges e Stern, 1984):

$$(\text{C:N})_a = \left(\frac{\text{CO}}{\text{NT}} \right) \times 1,167 \quad (7)$$

$$(\text{C:S}) = \left(\frac{\text{CO}}{\text{ST}} \right) \quad (8)$$

onde: $(C:N)_a$ e $(C:S)$ são as razões entre carbono orgânico e nitrogênio total e entre carbono orgânico e enxofre total, respectivamente; CO é o percentual de carbono orgânico; NT é o percentual de nitrogênio total; ST é o percentual de enxofre total; e a constante 1,167 equivale a razão entre a massa molar do N (14 g mol^{-1}) e do C (12 g mol^{-1}).

As concentrações de clorofila e feopigmentos das amostras foram quantificadas por espectrofotometria (Parsons e Strickland, 1963). De cada amostra, três alíquotas de sedimento úmido foram liofilizadas no escuro por 24 h e, posteriormente, sub-alíquotas (0,5 g para amostras do sublitoral e 1,5 g para amostras da região intermareal) foram acondicionadas em tubos Falcon e pesadas em balança analítica (Brito *et al.*, 2009). A extração dos pigmentos fotossintetizantes foi feita a partir da adição de 10 mL de acetona (90%, v/v) nos tubos, mantendo-os em seguida no escuro e em freezer a -20°C por aproximadamente 20 h (Brito *et al.*, 2009). Após extração, os extratos foram centrifugados a 4000 rpm por 15 min e destinados para análise no espectrofotômetro. A absorbância dos extratos foi quantificada nos comprimentos de onda 630, 647, 664, 665 e 750 nm antes e após acidificação com 100 μL de HCl (0,1 M). As concentrações de clorofila *a* e feopigmentos nos extratos foram quantificadas conforme as equações 9 e 10, respectivamente (EPA, 1997; Lorenzen, 1967):

$$[C_{Ea}] = A \times K \times (665_0 - 665_a) \quad (9)$$

$$[C_{Efeop.}] = A \times K \times (R \times 665_a - 665_0) \quad (10)$$

onde: C_{Ea} é a concentração (mg L^{-1}) de clorofila *a* no extrato; $C_{Efeop.}$ é a concentração (mg L^{-1}) de feopigmentos no extrato; A é o coeficiente de absorção da clorofila, igual a 11; K é a constante que relaciona a redução da absorbância à concentração de clorofila, igual a 2,43; R é a razão máxima entre as absorbâncias ($665_0:665_a$) na ausência de feopigmentos, igual a 1,7; 665_0 é a absorbância lida no comprimento de onda 665 nm antes da acidificação e corrigida para as leituras feitas no comprimento de onda 750 nm; e 665_a é a absorbância lida no comprimento de onda 665 nm após acidificação e corrigida para as leituras feitas no comprimento de onda 750 nm.

Complementarmente à estimativa das concentrações de clorofila *a* feita a partir da equação de Lorenzen (1967), foram estimadas as concentrações de clorofila *a*, *b* e $c_1 + c_2$ nos extratos a partir das equações propostas por Jeffrey e Humphrey (1975) para o fitoplâncton (Equações 11, 12 e 13, respectivamente).

$$[C_E a] = 11,85 \times (664_0) - 1,54 \times (647_0) - 0,08 \times (630_0) \quad (11)$$

$$[C_E b] = -5,43 \times (664_0) + 21,03 \times (647_0) - 2,66 \times (630_0) \quad (12)$$

$$[C_E c_1 + c_2] = -1,67 \times (664_0) - 7,60 \times (647_0) + 24,52 \times (630_0) \quad (13)$$

onde: C_E é a concentração (mg L^{-1}) de clorofila (a , b e $c_1 + c_2$) nos extratos e 664_0 , 647_0 e 630_0 são as absorvâncias medidas para os respectivos comprimentos de onda antes da acidificação e corrigidas para a absorvância medida no comprimento de onda 750 nm.

As concentrações de clorofila e feopigmentos dos extratos foram relativizadas à massa de sedimento submetido a extração através da equação 14 (EPA, 1997; Grinham *et al.*, 2007):

$$[C_S] = \frac{C_E \times v}{m_a \times l} \quad (14)$$

onde: C_S é a concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) de clorofila e feopigmentos em relação à massa de sedimento seco submetida a extração; C_E é a concentração (mg L^{-1}) de clorofila e feopigmentos nos extratos; v é o volume de acetona usado na extração (10 mL); m_a é a massa (g) de sedimento submetido a extração; e l é o caminho ótico da cubeta (1 cm). A concentração de clorofila foi normalizada em relação à massa de CO no sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$ CO) para avaliar a contribuição do microfitobentos na composição da MOS (Moreno e Niell, 2004).

5.6 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise granulométrica das amostras do sublitoral foi conduzida conforme proposto por Suguio (1973). Uma alíquota de sedimento úmido foi seca em estufa a 60 °C por 96 h e, posteriormente, pesada em balança semi-analítica. O sedimento seco foi primeiramente submetido a tratamento de oxidação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 10% m/v) por 96 h (Schumacher, 2002). Após esse período, o sedimento foi lavado com água destilada para remoção do excesso de H_2O_2 e seco em estufa. O sedimento seco foi pesado em balança semi-analítica e peneirado por via úmida (máximo de 800 mL de água destilada) através de malha de 63 μm para separação das frações areia ($> 0,063$ mm) e lama ($< 0,063$ mm). A fração areia foi seca em estufa e submetida a peneiramento seco em agitador magnético com as seguintes

peneiras: 2; 1; 0,5; 0,250; 0,125 e 0,063 mm. Após peneiramento seco, a massa retida em cada peneira foi quantificada e a massa de lama residual foi separada. A fração lama proveniente do peneiramento úmido e a massa residual de lama proveniente do peneiramento seco foram ambas transferidas para uma proveta de 1 L. Em seguida, foi adicionado na proveta 1 g do agente antifloculante pirofosfato de sódio anidro ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, massa molar $266,9 \text{ g mol}^{-1}$), homogeneizando-se a solução com auxílio de bastão metálico e aferindo o volume para 1 L. Dessa forma, a concentração molar do pirofosfato na suspensão foi 3,75 mM. Após adição do pirofosfato, esperou-se um período mínimo de 4 h para dar início à pipetagem e amostragem das frações silte (0,004 a 0,063 mm) e argila (0,0005 a 0,004 mm). As frações de silte e argila foram amostradas utilizando-se uma pipeta graduada de 20 mL. Após amostragem, a suspensão de finos foi transferida para bquer previamente pesado e seca em estufa. Em seguida, o bquer seco foi novamente pesado para quantificação da massa de sedimentos finos. A classificação hidrodinâmica do ambiente de deposição foi feita através do diagrama triangular de Pejrup (Pejrup, 1988). Esse diagrama possibilita classificar o sedimento conforme sua textura (baseando-se no percentual de areia) e as condições hidrodinâmicas de deposição (baseando-se no percentual de argila na fração lama).

Alíquotas secas das amostras da região intermareal foram pesadas em balança semi-analítica e peneiradas por via úmida através de malha de 0,063 mm. A fração areia foi seca em estufa e o percentual de lama foi determinado a partir da diferença de massa antes e após o peneiramento. Em seguida, a fração areia foi submetida ao peneiramento em agitador magnético com as peneiras acima indicadas.

5.7 SEPARAÇÃO E ANÁLISE NAS FRAÇÕES DO SEDIMENTO DO SUBLITORAL

Para separação das frações areia (areias média (AM), fina (AF) e muito fina (AMF)) e lama (silte e argila), as amostras de sedimento total foram peneiradas com água destilada por malha de 0,063 mm. O peneiramento úmido foi escolhido para evitar efeitos associados a tratamentos como liofilização e sonicação do sedimento tais como formação e destruição de agregados de partículas (silte e argila), respectivamente (Barbanti e Bothner, 1993; Liu *et al.*, 2013). Após peneiramento, a fração areia foi congelada a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$, liofilizada e submetida a peneiramento seco em agitador magnético para separação das seguintes frações: AM (0,250 a 0,500 mm), AF (0,125 a 0,250 mm) e AMF (0,063 a 0,125 mm). Alíquotas (~19 mg) de cada fração areia foram acidificadas e destinadas à análise elementar e isotópica de N e C conforme descrito previamente (seção 5.5).

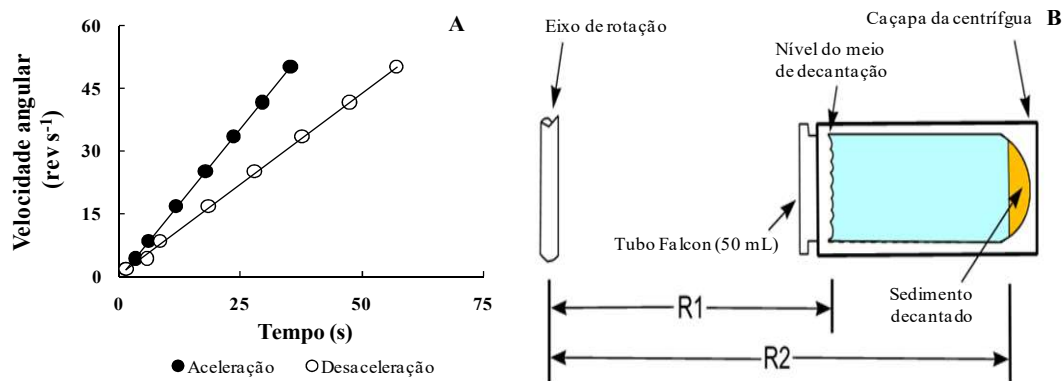
Alíquotas da fração lama foram transferidas para tubos de centrífuga de 50 mL e centrifugadas para separação das frações silte (0,004 a 0,063 mm) e argila (< 0,004 mm) (Poppe *et al.*, 1988). Para separação das frações, foi necessário definir previamente a taxa de aceleração e desaceleração, bem como os raios de rotação (R_1 e R_2) em relação ao eixo da centrífuga (Figura 7). O raio R_2 varia em função da concentração de partículas nos 50 mL da suspensão de lama. Dessa forma, a padronização de R_2 foi feita mantendo-se a concentração das partículas próxima a $0,3 \text{ g mL}^{-1}$. Após estabelecer esses parâmetros, foi estimado o tempo de centrifugação (T_C) necessário para se alcançar a separação das frações silte e argila a partir da equação 15 (Poppe *et al.*, 1988):

$$T_C = 0,114 \times \frac{\eta \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{r^2 N^2 (\rho - \rho_0)} \quad (15)$$

onde: T_C é o tempo de centrifugação (s); η e ρ_0 são a viscosidade (poise) e a densidade (g cm^{-3}) do meio de decantação (água destilada) a 25°C , equivalendo, respectivamente, a 0,00894 poise e $0,997 \text{ g cm}^{-3}$; R_1 e R_2 são os raios (cm) da centrífuga em relação ao seu eixo de rotação, equivalendo a 7 e 15,7 cm, respectivamente; r é o raio (cm) das partículas de argila a serem separadas, equivalendo a 0,000195 cm; N é a velocidade angular (rotações por segundo) programada na centrífuga; ρ é a densidade média das partículas, equivalendo a $2,65 \text{ g cm}^{-3}$. Dessa forma, a partir da equação 15, o T_C estimado para separação de silte e argila a $8,3 \text{ rev s}^{-1}$ (500 rpm) foi aproximadamente 180 s.

Após separação, o sobrenadante contendo a fração argila foi transferido para outro tubo Falcon e centrifugado a 4000 rpm por 5 min. Em seguida, o sobrenadante foi removido e ambas as frações foram secas em estufa a 60°C por 24 h. Alíquotas (8 mg) de cada fração silte e argila foram acidificadas e destinadas à análise elementar e isotópica de N e C conforme descrito previamente (seção 5.5). As análises elementar e isotópica das frações areia e lama foram conduzidas no sistema EuroVector-Delta V *Advantage*. A precisão das análises foi 0,01% para NT, 0,17% para CO, 0,66‰ para $\delta^{15}\text{N}$ e 0,40‰ para $\delta^{13}\text{C}$.

Figura 7 – (A) Gráfico da velocidade angular da centrífuga (rotações por segundo) em função do tempo (s) de aceleração e desaceleração. As taxas de aceleração e desaceleração da centrífuga equivalem a 1,43 e 0,87 rev s^{-2} , respectivamente. (B) Esquema das distâncias (cm) dos raios inicial (R_1) e final (R_2) em relação ao eixo da centrífuga.



Fonte: Modificado de Poppe e Eliason (2009).

5.8 EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

Alíquotas das frações areia (0,063 a 0,5 mm) e lama (< 0,063 mm) das amostras do sublitoral foram liofilizadas e destinadas à extração dos hidrocarbonetos alifáticos (HAs). A fração areia conteve alíquotas de AM, AF e AMF conforme a proporção reportada para cada amostra após análise granulométrica. As frações areia grossa, muito grossa e cascalho ($\geq 500 \mu\text{m}$) foram predominantemente compostas por conchas de moluscos, pedregulhos e outros detritos. Essas frações, portanto, não foram utilizadas para extração e quantificação dos HAs conforme recomendação do protocolo de análise (UNEP, 1992). Dessa forma, o presente trabalho assumiu que a concentração dos HAs foi negligível nas frações grosseiras. As amostras da zona intermareal não foram processadas para separação das frações areia e lama conforme reportado previamente (ver seção 5.4 e Figura 5). Nessas amostras, o sedimento integral foi destinado à extração dos HAs. A massa destinada para extração variou de 3 a 20 g para as amostras do sublitoral e de 15 a 18 g para as amostras da zona intermareal.

5.8.1 Extração, purificação e injeção dos extratos

A extração dos HAs foi conduzida em sistema Soxhlet por 8 h utilizando uma mistura dos solventes n-hexano e diclorometano (1:1, v/v) (UNEP, 1992). Após extração, os extratos foram concentrados a 1 mL em evaporador rotativo a vácuo e purificados através de cromatografia por adsorção em coluna. As colunas cromatográficas foram preenchidas (da

base para o topo) com sílica 5% desativada (3,2 g, m/m), alumina 5% desativada (1,8 g, m/m) e sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) calcinado (aproximadamente 0,3 g) imersos em n-hexano. A purificação dos extratos foi conduzida a partir da eluição de 10 mL de n-hexano como fase móvel. Após purificação, os extratos foram concentrados a ~ 0,8 mL em evaporador rotativo a vácuo e destinados para identificação e quantificação dos HAs em cromatógrafo a gás (marca Agilent Technologies, modelo 7820A) equipado com uma coluna cromatográfica (25 m de comprimento, 250 μm de diâmetro interno e fase estacionária - fenilmetilarilenopolisiloxano - com 0,25 μm de espessura) e um detector de ionização em chama (GC-FID). A quantificação dos analitos foi feita a partir da injeção de 1 μL do extrato concentrado⁵. A condição de análise utilizou hélio como gás de arraste (1,4 mL min^{-1}), nitrogênio como gás auxiliar (25 mL min^{-1}), hidrogênio e ar sintético como gases de sustentação da chama. As temperaturas do injetor e do detector foram programadas para 300 °C e 320 °C, respectivamente. A temperatura da coluna cromatográfica foi programada para aumentar à taxa de 20 °C min^{-1} entre 40 e 60 °C, a 5 °C min^{-1} entre 60 e 290 °C (mantendo-se nesta temperatura por 5 min) e a 10 °C min^{-1} entre 290 e 300 °C (mantendo-se nesta temperatura por 15 min).

5.8.2 Controle de qualidade

A extração, purificação e injeção dos extratos foi conduzida em lotes de análise contendo de 10 a 18 amostras. O controle de qualidade em cada lote de análise utilizou o método da adição de padrão interno (Cuadros-Rodríguez *et al.*, 2007). Alíquotas (100 μL) de solução contendo os padrões internos 1-hexadeceno ($[\text{C}_{16}\text{H}_{32}] = 800 \mu\text{g mL}^{-1}$) e 1-eicoseno ($[\text{C}_{20}\text{H}_{40}] = 700 \mu\text{g mL}^{-1}$) foram adicionadas às amostras do lote analítico com no mínimo 12 h antes da extração. Os padrões internos foram utilizados para avaliar a recuperação dos analitos de interesse após extração, purificação e concentração dos extratos. Alíquotas (100 μL) de uma solução contendo o padrão interno cromatográfico (ou, padrão de recuperação) 7-tetradeceno ($[\text{C}_{14}\text{H}_{28}] = 700 \mu\text{g mL}^{-1}$) foram adicionadas aos extratos purificados antes da injeção no GC-FID. O padrão interno cromatográfico foi utilizado para normalizar as áreas dos picos dos padrões internos 1-hexadeceno e 1-eicoseno.

O controle de qualidade incluiu o branco, amostras fortificadas e o controle analítico (CA) em cada lote de análise. Alíquotas de Na_2SO_4 calcinado (450 °C por 4 h) foram utilizadas como branco para avaliar a contaminação das amostras ambientais a partir dos

⁵ Antes da injeção, o volume dos extratos foi aferido para aproximadamente 1 mL após adição da solução do padrão interno cromatográfico (ver seção 5.8.2).

procedimentos de laboratório. Amostras fortificadas ($n = 2$) foram aquelas nas quais adicionou-se 40 μL de uma solução com concentração conhecida ($500 \mu\text{g mL}^{-1}$) dos analitos de interesse (n -alcanos contendo de 8 a 40 átomos de C bem como os isoprenóides pristano e fitano). O CA foi formado a partir da adição de alíquotas equivalentes das soluções adicionadas às amostras antes da extração e injeção no GC-FID. O CA, dessa forma, não foi submetido aos procedimentos de manipulação aos quais foram submetidas as amostras.

Os seguintes parâmetros foram calculados para avaliar o controle de qualidade dos lotes de análise: 1) recuperação⁶ dos padrões internos e dos analitos de interesse no CA; 2) recuperação dos padrões internos adicionados ao branco e às amostras antes da extração; 3) recuperação dos analitos de interesse nas amostras fortificadas; 4) coeficiente de variação da recuperação dos analitos de interesse nas duplicatas das amostras fortificadas; e 5) contaminação no branco.

A recuperação dos padrões internos no CA correspondeu a 100% visto que essa solução não foi submetida a procedimentos laboratoriais de manipulação. Essa recuperação é uma razão calculada utilizando a equação 16.

$$R_{\text{PI-CA}} = \frac{A_{\text{PI}}}{A_{\text{PICG}}} \quad (16)$$

onde, $R_{\text{PI-CA}}$ é a recuperação dos padrões internos (1-hexadeceno ou 1-eicoseno) no controle analítico; A_{PI} é a área dos picos dos padrões internos no controle analítico; A_{PICG} é a área do pico do padrão interno cromatográfico (7-tetradeceno) no controle analítico.

A recuperação dos analitos de interesse (n -alcanos e isoprenóides) adicionados no CA através da solução fortificada foi calculada utilizando a equação 17. Nessa solução, aceitou-se como adequada uma recuperação variando de 80 a 120% e uma frequência relativa⁷ aceitável maior que 95%. Esses parâmetros permitiram avaliar a integridade da solução fortificada utilizada no lote de análise.

$$R_{\text{A-CA}} = 100 \times \frac{C_R}{C_N} \quad (17)$$

⁶ Termo usado na química analítica para indicar a fração da concentração total de uma substância quantificada após determinado procedimento químico (McNaught e Wilkinson, 1997).

⁷ A frequência relativa é a proporção de analitos cuja recuperação (%) ou concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) estão inseridas em determinada faixa considerada como aceitável. Ver equação 21 utilizada para cálculo desse parâmetro.

onde, R_{A-CA} é a recuperação percentual dos analitos de interesse no controle analítico; C_R é a concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$) real (medida) dos analitos no CA; C_N é a concentração nominal dos analitos de interesse, equivalendo a $20 \mu\text{g mL}^{-1}$.

A recuperação dos padrões internos nas amostras submetidas à extração foi calculada utilizando a equação 18. Aceitou-se como adequada uma recuperação variando de 40 a 120%.

$$R_{PI-Am} = 100 \times \frac{\left(\frac{A_{PI}}{A_{PICG}}\right)_{Am}}{\left(\frac{A_{PI}}{A_{PICG}}\right)_{CA}} \quad (18)$$

onde, R_{PI-Am} é a recuperação percentual dos padrões internos nas amostras submetidas à extração; A_{PI} é a área dos padrões internos nas amostras (subscrito Am, incluindo o branco) e no controle analítico (subscrito CA); A_{PICG} é a área do padrão interno cromatográfico nas amostras (incluindo o branco) e no controle analítico.

A recuperação dos analitos de interesse nas amostras fortificadas foi calculada utilizando a equação 19. Aceitou-se como adequada uma recuperação variando de 40 a 130% e uma frequência relativa de 80% (ver equação 21 indicada mais adiante).

$$R_{A-AF} = 100 \times \frac{(C_{R-AF}) - (C_{R-Ori}) - (C_B)}{(C_{N-AF})} \quad (19)$$

onde, R_{A-AF} é a recuperação percentual dos analitos de interesse na amostra fortificada; C_{R-AF} é a concentração real dos analitos de interesse na amostra fortificada; C_{R-Ori} é a concentração real dos analitos de interesse na amostra original que não foi fortificada; C_B é a concentração dos analitos de interesse no branco; C_{N-AF} é a concentração nominal dos analitos de interesse na amostra fortificada.

O coeficiente de variação (CV, %) da recuperação dos analitos de interesse nas duplicatas foi calculado utilizando a equação 20. Aceitou-se como adequado um CV menor ou igual a 20%.

$$CV_R = 100 \times \frac{DP_{AF}}{M_{AF}} \quad (20)$$

onde, CV_R é o coeficiente de variação (%) da recuperação dos analitos de interesse nas duplicatas das amostras fortificadas; DP_{AF} é o desvio padrão das recuperações dos analitos de interesse nas duplicatas; M_{AF} é a recuperação média das duplicatas.

As concentrações dos analitos de interesse foram quantificadas no branco. Essas concentrações foram consideradas elevadas quando maiores que três vezes o limite de quantificação⁸ no branco. A frequência relativa de analitos com concentrações elevadas não deve ser maior que 5%, sendo calculada utilizando a equação 21.

$$FR_A = 100 \times \frac{N_A}{N_T} \quad (21)$$

onde, FR_A é a frequência relativa (%) de analitos que apresentaram concentrações elevadas no branco; N_A é o número de analitos que exibiram concentrações maiores que três vezes o limite de quantificação no branco; N_T é o número total de analitos quantificados no lote de análise, equivalendo a 32 analitos durante análise das amostras do sublitoral e 29 analitos durante análise das amostras da zona intermareal.

Os resultados dos parâmetros do controle de qualidade dos lotes de análise contendo as amostras do sublitoral e da zona intermareal podem ser vistos na Tabela 7. Nas amostras da zona intermareal foram quantificados n-alcanos contendo de 12 a 38 átomos de C, além dos isoprenóides pristano e fitano.

⁸ O limite de quantificação é a menor concentração de determinado analito que pode ser quantificada utilizando o modelo linear da curva analítica (Currie, 1999). No presente trabalho, esse limite equivaleu à menor concentração da curva analítica ($0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$) dividida pela massa da amostra submetida à extração.

Tabela 7 – Resultados do controle de qualidade dos lotes de análise contendo amostras do sublitoral (1, 2 e 3) e da zona intermareal (4). Os parâmetros reportados são: 1) limites de quantificação (LQ) no branco (em $\mu\text{g g}^{-1}$ de Na_2SO_4), nas amostras fortificadas e nas demais amostras (em $\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) e a frequência relativa (FR_1) de analitos com concentração $> 3 \times \text{LQ}$; 2) a recuperação percentual média dos padrões internos 1-hexadeceno, 1-eicoseno e dos analitos de interesse no controle analítico, no branco, nas amostras fortificadas e nas demais amostras; 3) a faixa de variação da recuperação média dos analitos de interesse e a frequência relativa (FR_2) de analitos com recuperação dentro da faixa especificada; e 4) o coeficiente de variação médio (CV) da recuperação dos analitos de interesse no fortificado.

Matriz	LQ	FR ₁	Recuperação Percentual Média				
			Hexadeceno	Eicoseno	Analitos (CV)	Faixa	FR ₂
Controle analítico							
Lote 1					91%	70 - 100%	91%
Lote 2					99%	82 - 113%	100%
Lote 3					93%	78 - 105%	97%
Lote 4					76%	73 - 83%	^c 14%
Branco							
Lote 1	0,0253	3%	68%	94%			
Lote 2	0,0060	3%	74%	82%			
Lote 3	0,0068	6%	66%	76%			
Lote 4	0,0093	9%	48%	47%			
Amostras fortificadas							
Lote 1	^a 0,0240 ± 0,0042		92 ± 2,1%	103 ± 0,5%	90 ± 14% (17%)	47% - 109%	100%
Lote 2	0,0068 ± 0,0001		94 ± 2,6%	88 ± 5,1%	95 ± 17% (10%)	50% - 131%	97%
Lote 3	0,0059 ± 0,0002		90 ± 0,6%	93 ± 1,4%	95 ± 14% (5%)	43% - 112%	100%
Lote 4	^b 0,1864		87%	87%	65 ± 9%	37 - 77%	97%
Amostras							
Lote 1	0,0237 ± 0,0065		93 ± 4%	107 ± 9,8%			
Lote 2	0,0065 ± 0,0008		92 ± 3,4%	87 ± 4,8%			
Lote 3	0,0071 ± 0,0044		89 ± 3,7%	89 ± 7,6%			
Lote 4	0,0074 ± 0,0019		83 ± 9,3%	84 ± 10%			

Fonte: O autor (2018). ^a Média $\pm$ desvio padrão. ^b No controle de qualidade desse lote, foi inserida apenas uma amostra fortificada com massa reduzida (0,54 g). Por isso, não foi possível calcular o coeficiente de variação da recuperação dos analitos. ^c A frequência relativa reduzida indicou que a solução fortificada utilizada já não estava adequada para uso. Apesar disso, a recuperação dos analitos nas amostras fortificadas foi aceitável, validando o lote de análise.

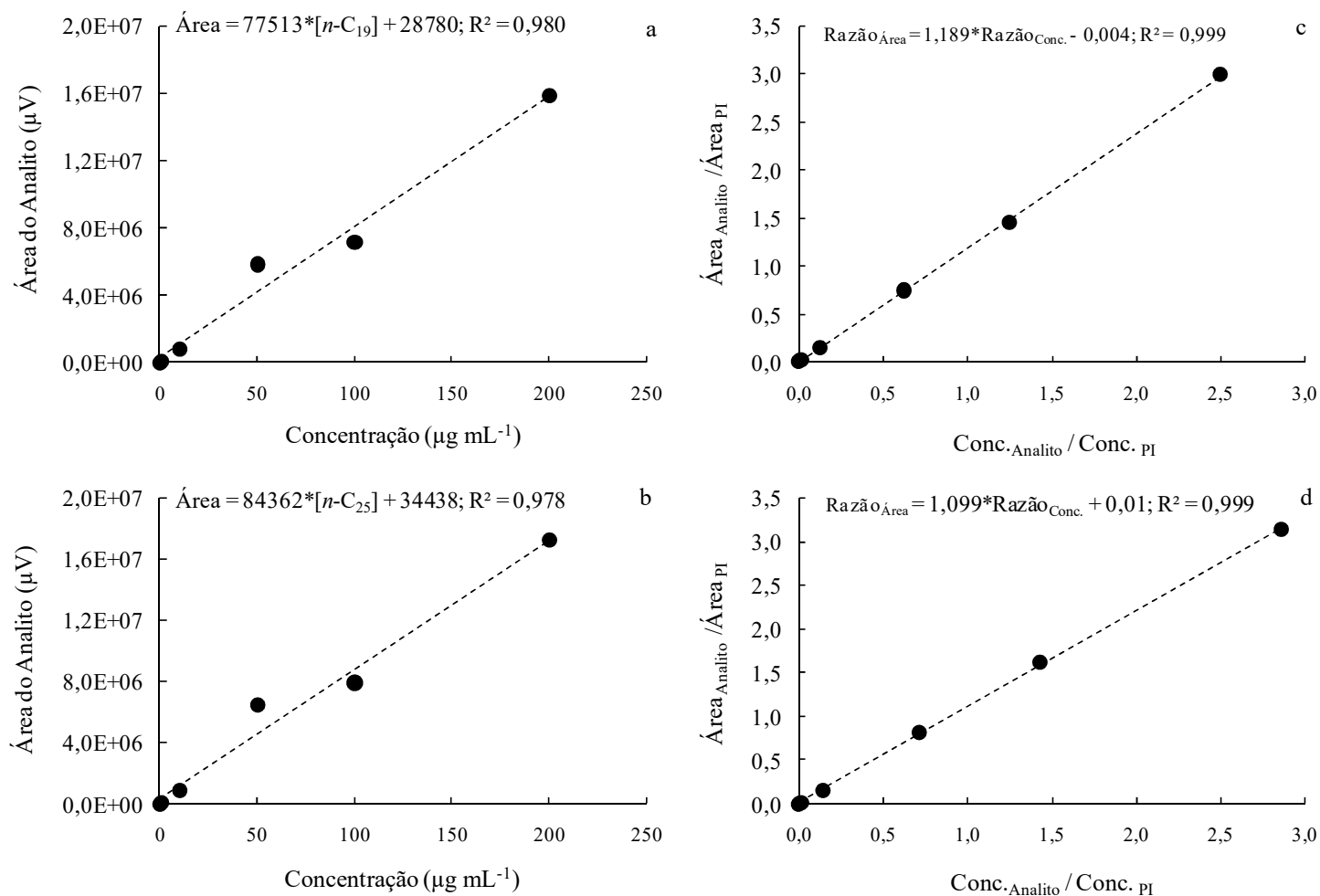
5.8.3 Quantificação dos analitos

A concentração total dos HAs equivale à soma das concentrações dos hidrocarbonetos resolvidos, isto é, separados, e não resolvidos. Os hidrocarbonetos resolvidos incluem os *n*-alcanos e os isoprenóides (pristano e fitano). Os *n*-alcanos e os isoprenóides foram quantificados utilizando o método de padronização interna (UNEP, 1992). Curvas analíticas contendo seis níveis de concentração nominal (variando de 0,1 a 200 $\mu\text{g mL}^{-1}$) foram construídas a partir da injeção de soluções contendo os analitos de interesse, os padrões internos e o padrão interno cromatográfico (Figura 8). A concentração dos padrões internos e do padrão interno cromatográfico nas soluções da curva analítica foi igual à concentração desses padrões nas soluções utilizadas no controle de qualidade dos lotes de análise (ver seção 5.8.2).

Uma curva analítica foi construída para cada analito de interesse. Essa curva utilizou a razão da concentração do analito sobre a concentração do padrão interno como variável independente (Figura 8) e a razão da área do analito sobre a área do padrão interno como variável dependente (Figura 8). O padrão interno 1-hexadeceno foi utilizado para calcular as razões dos *n*-alcanos contendo de 8 a 19 átomos de C bem como dos isoprenóides pristano e fitano. Em contraste, o padrão interno 1-eicoseno foi utilizado para calcular as razões dos *n*-alcanos contendo de 20 a 40 átomos de C. Essa metodologia possibilitou a obtenção de curvas analíticas com coeficientes de determinação (R^2) elevados ($> 0,995$) (comparar os coeficientes nas Figura 8a,b e Figura 8c,d). Além disso, essa metodologia possibilitou uma correção das concentrações dos analitos em função da recuperação dos padrões internos.

A concentração da mistura complexa não resolvida (MCNR) e a concentração total dos HAs resolvidos foram quantificadas utilizando uma curva analítica (concentração nominal variando de 3,5 a 7000 $\mu\text{g mL}^{-1}$) construída a partir da soma das concentrações e áreas dos picos de todos os *n*-alcanos e isoprenóides. Posteriormente, esses valores foram divididos pela concentração e área do padrão interno 1-eicoseno para construção da curva analítica tal como mencionado previamente. As concentrações totais de HAs quantificadas nas frações areia e lama foram utilizadas para estimar a concentração no sedimento integral. As concentrações nas frações ($\mu\text{g (HAs) g}^{-1}$ da fração) foram somadas após correção conforme a proporção de cada fração no sedimento integral.

Figura 8 – Curvas analíticas relacionando a concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$) dos alcanos (a) $n\text{-C}_{19}$ e (b) $n\text{-C}_{25}$ com as áreas (μV) de seus respectivos picos assim como as razões de concentração ($R_{\text{Conc.}}$) para os alcanos (c) $n\text{-C}_{19}$ e (d) $n\text{-C}_{25}$ (concentração do $n\text{-C}_{19}$ e do $n\text{-C}_{25}$ sobre a concentração do 1-hexadeceno e 1-eicoseno, respectivamente) com as respectivas razões de área ($R_{\text{Área}}$; área dos picos do $n\text{-C}_{19}$ e $n\text{-C}_{25}$ sobre a área do 1-hexadeceno e 1-eicoseno, respectivamente). Legenda: Conc. = concentração; PI = padrão interno.



Fonte: O autor (2018).

5.8.4 Índices diagnósticos

Índices diagnósticos foram calculados na base de concentração para descrever a composição dos HAs. Esses índices foram: proporção de *n*-alcanos sobre HAs resolvidos (Alc/R); razão de tamanho das cadeias (RTC); predominância ímpar-par, que será apresentada utilizando o acrônimo da expressão em inglês *odd-to-even predominance* (OEP); índice preferencial de carbono (IPC); tamanho médio das cadeias, que será apresentado utilizando o acrônimo da expressão em inglês *average chain length* (ACL); razão terrígeno aquático (RTA) e proporção de *n*-alcanos derivados das plantas terrestres, que será apresentada utilizando o acrônimo da expressão em inglês *wax n-alkane content* (WNC). Os índices foram calculados conforme as equações 22 a 27 (Bourbonniere e Meyers, 1996; Jeng, 2006; Marzi *et al.*, 1993; Scalan e Smith, 1970; Wang *et al.*, 2015).

$$RTC = \frac{\sum_{i=11}^{20} C_i}{\sum_{i=21}^{40} C_i} \quad (22)$$

$$OEP_{i=15}^{33} = \frac{C_i + 6C_{i+2} + C_{i+4}}{4C_{i+1} + 4C_{i+3}} \quad (23)$$

$$IPC_{25-33} = \frac{(\sum_{i=12}^{15} C_{2i+1}) + (\sum_{i=13}^{16} C_{2i+1})}{2(\sum_{i=13}^{16} C_{2i})} \quad (24)$$

$$ACL_{25-33} = \frac{\sum_{i=12}^{16} (2i+1)(C_{2i+1})}{\sum_{i=12}^{16} C_{2i+1}} \quad (25)$$

$$RTA = \frac{\sum_{i=13}^{15} C_{2i+1}}{\sum_{i=7}^9 C_{2i+1}} \quad (26)$$

$$WNC (\%) = 100 \times \frac{\sum_{i=12}^{16} (C_{2i+1} - 0.5(C_{2i} + C_{2i+2}))}{\sum_{i=12}^{16} C_{2i+1}} \quad (27)$$

onde, *i* é o número de átomos de carbono e *C_i* é a concentração de determinado *n*-alcano.

Os índices IPC e ACL foram calculados apenas para a faixa de *n*-alcanos contendo de 25 a 33 átomos de carbono. Diferentes fórmulas e abordagens, isto é, escolha da faixa de *n*-

alcanos, têm sido reportadas na literatura para calcular esses índices (Bush e McInerney, 2013; Jeng, 2006; Marzi *et al.*, 1993). Uma análise prévia indicou que não há diferenças relevantes para os IPC calculados para as faixas $n\text{-C}_{15-33}$, $n\text{-C}_{15-39}$ e $n\text{-C}_{25-33}$. Em contraste, o ACL aumenta à medida que se amplia a faixa de n -alcanos considerados.

5.9 ASSINATURA ELEMENTAR, ISOTÓPICA E MOLECULAR DAS FONTES

A assinatura elementar (razão (C:N)_a), isotópica ($\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$) e molecular (concentração e perfil de HAs) da MO sintetizada por fontes naturais na Bacia do Pina foi determinada em amostras coletadas em setembro de 2015, novembro de 2016 e janeiro de 2017. Amostras de folhas de plantas terrestres, mangue, macroalga marinha, macroalga epilítica (que cresce aderida a rochas) e de tapetes de microalgas foram coletadas para caracterização dos parâmetros descritos acima (Tabela 8). No SERC, os tapetes de microalgas crescem em planícies lamosas expostas durante a baixamar e são facilmente visualizados durante o período seco. De acordo com Santos *et al.* (2009), os tapetes de microalgas são reconhecidos pela coloração azul-esverdeada, sugerindo predominância de cianobactérias. Os tapetes também podem conter diatomáceas em sua composição (Santos *et al.*, 2009; Valença *et al.*, 2016).

As folhas de plantas terrestres e mangue foram coletadas com auxílio de tesoura de aço inoxidável previamente descontaminada com n -hexano. As folhas foram amostradas cortando-as pelo pecíolo e em seguida armazenadas em recipientes de alumínio previamente descontaminados. No laboratório, as folhas foram lavadas com água destilada para remoção de sais e secas em estufa a 60 °C por 96 h. A macroalga e a alga epilítica foram coletadas utilizando-se luvas nitrílicas, armazenadas em recipientes de alumínio descontaminados e lavadas com água destilada. Os tapetes de algas foram amostrados utilizando-se uma colher de aço inoxidável para remoção da camada superficial. Alíquotas dos tapetes foram secas em estufa a 60°C por 24 h para quantificação do peso seco conforme descrito na seção 5.5. As amostras dos produtores primários foram maceradas utilizando-se almofariz e pistilo. Subalíquotas (9 mg para os tapetes de microalgas e 4 mg para os demais) das amostras foram pesadas em cápsulas de estanho e destinadas à análise elementar e isotópica no sistema EuroVector-Delta V Advantage, conforme descrito no seção 5.5.

Alíquotas (0,25 g para folhas de plantas terrestres, 0,49 g para macroalga, 10 g para os tapetes de microalgas e 0,20 g para alga epilítica) das amostras de produtores primários foram destinadas à extração dos HAs, conforme descrito na seção 5.8.1. Os resultados dos

parâmetros do controle de qualidade podem ser vistos na Tabela 9. Índices diagnósticos foram calculados para descrição dos *n*-alcanos extraídos dos produtores conforme descrito na seção 5.8.4.

A assinatura elementar e isotópica da MOP na Bacia do Pina e no esgoto doméstico não tratado (fonte localizada na zona intermareal próxima à estação 3 - ver na Figura 4) foi determinada em amostras coletadas entre setembro de 2015 e outubro de 2016 (Tabela 10). As amostras foram coletadas utilizando-se garrafas de plástico previamente descontaminadas. Todas as amostras foram coletadas durante a maré vazante. As amostras foram refrigeradas em caixa térmica e filtradas em laboratório utilizando filtros Whatman GF/C (porosidade nominal de 1,2 μm) previamente calcinados e pesados. Os filtros foram secos em estufa a 60°C por 24 h e posteriormente pesados para quantificação da massa de MPS. A concentração de MPS na matriz filtrada foi estimada conforme descrito em Baumgarten et al. (1996). Aliquotas (1/8) dos filtros contendo o MPS coletado no estuário foram descarboxatadas por fumigação em dessecador com HCl 12 M durante 4 h (ver seção 5.2). O percentual de carbonato nesses filtros esteve abaixo do limite de quantificação e, portanto, filtros não descarboxatados foram destinados à análise elementar e isotópica. Os filtros foram pesados em discos de estanho e destinados à análise elementar e isotópica no sistema EuroVector-Delta *V Advantage* conforme descrito na seção 5.5.

Tabela 8 – Identificação e descrição das amostras de folha de plantas terrestres, mangue e de tapetes de microalgas coletadas no Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC). Legenda: PS = peso seco médio (%); DP = desvio padrão (%).

Amostra	Coleta	Descrição	PS (DP)	N amostral
<i>Plantas</i>				
Folhas de <i>Avicennia schaueriana</i>	25/09/2015	Folhas verdes		1
Folhas de <i>A. schaueriana</i>	25/09/2015	Folhas senescentes		1
Folhas de planta terrestre	25/09/2015	Folhas verdes		1
Folhas de planta terrestre	25/09/2015	Folhas verdes		
Folhas de <i>Terminalia catappa</i>	25/09/2015	Folhas senescentes		1
Folhas de <i>T. catappa</i>	25/09/2015	Folhas verdes		1
Gramínea	25/09/2015	Gramínea verde		1
<i>Algas bentônicas</i>				3
Macroalga do gênero <i>Ulva</i>	25/09/2015	Talo verde		1
Tapetes de algas				
	25/09/2015		26% (2,6)	5
	30/11/2016			1
	04/01/2017			1
Algas epilíticas	03/10/2016	Clorófita		1

Fonte: O autor (2018).

Tabela 9 – Resultados do controle de qualidade da extração dos hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de produtores primários. Os parâmetros reportados são: 1) limites de quantificação (LQ) no branco (em $\mu\text{g g}^{-1}$ de Na_2SO_4), nas amostras fortificadas e nas demais amostras (em $\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco); 2) a recuperação percentual dos padrões internos hexadeceno (Hexad.), eicoseno (Eico.) e dos analitos de interesse (*n*-C₁₄ a *n*-C₄₀, pristano e fitano) no controle analítico (CA), no fortificado e nas demais amostras; 3) a faixa de variação da recuperação dos analitos de interesse; e 4) o coeficiente de variação médio (CV, entre parênteses) da recuperação dos analitos de interesse no fortificado.

Amostras	LQ	Recuperação percentual média			
		Hexad.	Eico.	Analitos (CV)	Faixa
Controle analítico				81 ± 4%	74 - 90%
Branco	0,14	49%	85%		
Amostras fortificadas	^a 0,44 ± 0,02	90 ± 7,7%	104 ± 14%	74 ± 13% (10%)	43 - 97%
Amostras	0,40 ± 0,10	80 ± 10%	95 ± 9%		

Fonte: O autor (2018).

^a Média ± desvio padrão.

Tabela 10 – Identificação e descrição das amostras de material particulado em suspensão (MPS) coletado em uma fonte de esgoto doméstico não tratado localizada próxima à estação 3 (ver localização na Figura 4).

Amostra	Data de Coleta	Volume filtrado (mL)
1	25/09/2015	250
2	15/02/2016	159
3	22/02/2016	270
4	02/03/2016	288
5	15/03/2016	150
6	28/03/2016	295
7	12/04/2016	200
8	26/04/2016	275
9	16/05/2016	200
10	24/05/2016	200
11	07/06/2016	123
12	05/10/2016	312
13	13/10/2016	128

Fonte: O autor (2018).

5.10 APRESENTAÇÃO GRÁFICA, ANÁLISE ESTATÍSTICA E MODELOS DE MISTURA

Esta seção descreverá os procedimentos utilizados para visualização dos perfis de variação mareal dos parâmetros físico-químicos da coluna de água e assinaturas da MOP bem como as análises estatísticas e o modelo de mistura utilizado para quantificação da contribuição das principais fontes.

5.10.1 Gráficos de variação mareal

Gráficos bidimensionais de variação dos parâmetros físico-químicos na coluna de água foram construídos no programa Surfer (versão 7). Esses gráficos apresentam a variação das propriedades medidas ao longo do tempo (eixo x) e da profundidade (eixo y). Os dados medidos em profundidade e tempo específicos foram utilizados para estimar os valores ao longo de toda a coluna de água durante o período de amostragem. O método de *Kriging* foi utilizado para construir a matriz de dados interpolados (Cressie, 1993).

5.10.2 Análise estatística das assinaturas da MOP

O teste estatístico de Anderson-Darling foi utilizado para avaliar o ajuste à distribuição normal (H_0 : a variável segue a distribuição normal; $\alpha = 0,05$) das variáveis (salinidade, percentuais de NT e CO, razão (C:N)_a, $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$) e dos resíduos. A análise de regressão linear foi utilizada para modelar relações lineares entre os percentuais elementares de NT e CO bem como entre as assinaturas elementar (razão (C:N)_a) e isotópica ($\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$) da MOP versus a salinidade da água superficial.

A análise de fatores foi utilizada para resumir a estrutura, isto é, as relações entre as seguintes variáveis: concentrações de clorofila, MPS e OD, salinidade, temperatura, percentuais de NT e CO, razão (C:N)_a, razão COP:Clorofila, $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$. A extração dos fatores foi conduzida após logaritmização ($\log(50 + x)$) e padronização⁹ dos valores (Hair *et al.*, 2009). Os fatores foram extraídos pelo método de componentes principais, com cada componente representando uma dimensão latente do conjunto de variáveis. Foram extraídos componentes com autovalores (*eigenvalues*) maiores que 1 e, posteriormente, foi aplicado o método de rotação varimax para quantificação das cargas fatoriais de cada variável (Hair *et al.*, 2009; Kaiser, 1970). A comunalidade de cada variável, que representa a proporção de variância que a mesma compartilha com os componentes extraídos, foi também calculada. Essa medida equivale ao somatório das cargas fatoriais elevadas ao quadrado e deve ser maior que 0,5 (Hair *et al.*, 2009).

O gráfico de escalonamento multidimensional não-métrico (em inglês, *multidimensional scaling* - MDS) foi utilizado para apresentar as diferenças espaciais (médio vs. baixo estuário) e de profundidade (superfície vs. fundo) na assinatura da MOP (Clarke, 1993; Clarke e Warwick, 2001). Previamente, as assinaturas elementar e isotópica foram logaritmizadas ($\log(50 + x)$) e padronizadas. A distância Euclidiana foi utilizada como medida de dissimilaridade das amostras (Fávero *et al.*, 2009). A análise de variância (ANOVA) bifatorial foi utilizada para avaliar o efeito dos fatores profundidade (superfície vs. fundo) e localização (médio vs. baixo estuário) bem como a interação entre eles sobre a razão (C:N)_a, $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ da MOP. Previamente, o teste de Bartlett foi utilizado para avaliar a homogeneidade das variâncias. Um nível de significância igual a 0,05 foi utilizado para os testes estatísticos.

⁹ A padronização equivale à diferença entre um valor e a média do conjunto de valores, com posterior divisão da diferença pelo desvio padrão. A padronização produz valores adimensionais.

5.10.3 Análise estatística das amostras de sedimento

A análise de correlação de Pearson foi utilizada para avaliar a existência de relações lineares significativas entre os percentuais de ST e CO bem como entre as assinaturas isotópicas da MOS no sedimento integral. A análise de regressão linear foi utilizada para modelar a relação NT versus CO na MOS conforme reportado na seção 5.10.2. A normalidade das variáveis e resíduos foi avaliada conforme descrito na seção 5.10.2. Nas frações do sedimento, a mediana foi utilizada como medida de tendência central para interpretação dos resultados. Essa medida foi escolhida porque as assinaturas elementar e isotópica apresentaram uma aparente distribuição bimodal. Além disso, o percentual de CO, a razão $(C:N)_a$, $\delta^{15}N$ e $\delta^{13}C$ apresentaram valores extremos. Os resultados medianos das frações foram comparados através do teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, aplicando-se o teste *a posteriori* de Dunn. Um nível de significância igual a 0,05 foi utilizado para os testes acima descritos.

A análise de fatores foi utilizada para resumir as relações das seguintes variáveis no sedimento integral: percentuais de lama, NT e CO; concentração de pigmentos (isto é, concentração de clorofila *a* mais feopigmentos), razão Feopigmentos:Clorofila *a*, razão C:S, razão $(C:N)_a$, $\delta^{15}N$ e $\delta^{13}C$. A análise de fatores foi conduzida após processamento das variáveis conforme descrito na seção 5.10.2. O percentual de ST não foi incluído na análise de fatores porque apresentou reduzida ($< 0,4$) medida de adequação da amostra (Hair *et al.*, 2009). Essa medida quantifica o nível de intercorrelação das variáveis. Nas frações do sedimento, duas análises de fatores foram conduzidas para resumir as relações das seguintes variáveis: (1) percentual de lama no sedimento integral, percentual de CO e concentração de HAs nas frações areia e lama; e (2) concentração da MCNR, OEP, IPC₂₅₋₃₃, RTA, razão Alc/R, WNC, $\delta^{13}C$ e razão $(C:N)_a$.

Gráficos MDS foram construídos para visualizar o agrupamento das frações areia e lama conforme a distribuição (grupos com baixo vs. alto percentual de CO) e origem da MOS (grupos areia vs. lama). A hipótese inicial era que as frações formavam grupos com MOS proveniente de fontes diversas. Essa análise utilizou os dois conjuntos de variáveis inseridas na análise de fatores, conforme mencionado anteriormente. Os MDS foram construídos conforme descrito na seção 5.10.2. A análise não paramétrica de variância multivariada permutacional (em inglês, *permutational multivariate analysis of variance*, PERMANOVA) foi utilizada para testar a existência de diferenças significativas entre os grupos baixo vs. alto percentual de CO e areia vs. lama (Anderson, 2001). O teste PERMDISP foi utilizado para

testar a homogeneidade multivariada das dispersões dos grupos (Anderson, 2006). Visto que um total de aproximadamente 5×10^6 permutações são possíveis para um conjunto de 2 grupos com 13 observações (Anderson, 2001), foi definido um número de 9999 permutações para cálculo das estatísticas na PERMANOVA e PERMDISP. As análises multivariadas foram conduzidas no programa Primer (versão 6) (Clarke e Gorley, 2006).

5.10.4 Modelo de mistura

O modelo de mistura *Stable Isotope Analysis in R* (SIAR, versão 3.4.3) foi utilizado para quantificar a contribuição das fontes naturais e antrópicas na composição da MOP e da MOS (Parnell *et al.*, 2008, 2010). Os marcadores incluídos nos modelos foram a razão $(C:N)_a$ e o $\delta^{13}C$ das misturas (MOP e MOS) e das fontes. O $\delta^{15}N$ não foi incluído nos modelos porque esse marcador é bastante sensível a modificações através de processos diagenéticos (Lehmann *et al.*, 2002). No modelo de mistura SIAR, os parâmetros inseridos foram as assinaturas médias das fontes e seus respectivos desvios padrão, as assinaturas determinadas nas misturas e o fator de discriminação. Este parâmetro avalia a magnitude de mudança na razão $(C:N)_a$ e no $\delta^{13}C$ da MOS durante a diagênese (Bond e Diamond, 2011). Nesse modelo, foi utilizado um fator de discriminação igual a 0. De acordo com os dados de Moura e Yogui (2014), mudanças diagenéticas na razão C:N e no $\delta^{13}C$ da MOP do SERC são menores que 1,7 e 1‰, respectivamente. O modelo foi rodado através de 5×10^5 iterações e os resultados utilizados foram as proporções medianas de cada fonte e seus respectivos intervalos de confiança 95%.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresentará uma revisão dos aportes de MO para o SERC bem como os resultados das análises em matrizes ambientais e suas respectivas discussões.

6.1 REVISÃO DOS APORTES DE MO DE FONTES NATURAIS NO SERC

A produção e a produtividade primária aquática no SERC e na plataforma continental adjacente vêm sendo estudadas ao longo dos últimos 28 anos (Aquino *et al.*, 2012; Borges *et al.*, 2012; Cordeiro *et al.*, 2014; Feitosa *et al.*, 1999; Feitosa e Passavante, 1990; Flores Montes *et al.*, 2011; Nascimento *et al.*, 2003; Travassos *et al.*, 1991, 2016). Na bacia hidrográfica do Rio Capibaribe, as estimativas de produção e produtividade primária terrestre são escassas e foram obtidas em uma única campanha de amostragem (Jende, 2011). No presente trabalho, os dados disponíveis foram compilados (Tabela 11) para avaliar a magnitude do aporte de MO das diferentes fontes, isto é, a taxa de entrada de MO no sistema. As estimativas de produção e produtividade primária não refletem diretamente o aporte, visto que não consideram o destino (e.g., exportação, degradação) da produção autotrófica (Duarte e Cebrián, 1996).

As fontes terrestres de MO incluem os fragmentos de Mata Atlântica na bacia hidrográfica do Rio Capibaribe e a vegetação urbana na cidade de Recife (Jende, 2011), cujo aporte alcança o SERC através da drenagem urbana. A produtividade primária das plantas terrestres (PT) pode ser estimada a partir da produção de serrapilheira (Tabela 11). Nos fragmentos de Mata Atlântica próximos ao SERC, essa produção é duas vezes maior no período seco relativamente ao período chuvoso (Tabela 11). Não há estimativas de produção de serrapilheira para o manguezal do SERC (Tabela 11). Apesar disso, estimativas de produtividade primária de serrapilheira em manguezal prístino e manguezal impactado na Região Nordeste do Brasil variam de 0,02 a 0,10 mg C m⁻² h⁻¹ (mediana: 0,06 mg C m⁻² h⁻¹) e de 0,07 a 0,42 mg C m⁻² h⁻¹ (mediana: 0,13 mg C m⁻² h⁻¹), respectivamente (Longo, 2009; Paiva, 2011). Essas estimativas e a área reduzida (~3,2 km²) do manguezal no SERC sugerem um aporte menor de MO relativamente ao aporte das PT da Mata Atlântica (~13 km²).

As fontes aquáticas de MO incluem os produtores primários dulcícolas, estuarinos e marinhos. No SERC, a produção e a produtividade primária do fitoplâncton de água doce e salobra apresentam uma clara variação temporal, com maiores valores no período seco relativamente ao período chuvoso (Tabela 11; Feitosa e Passavante (1990); Feitosa *et al.*,

1999). Em reservatórios eutróficos de água doce (Açude de Apipucos), a produção primária fitoplanctônica é elevada (Tabela 11), sugerindo uma potencial importância dessa fonte de MO para o SERC. A biomassa elevada de macroalgas dulcícolas reflete o aporte excessivo de MO e nutrientes para o Rio Capibaribe (Xavier *et al.*, 2016; Zanardi-Lamardo *et al.*, 2016). Essa produção primária eventualmente alcança o SERC durante períodos de vazão elevada do Rio Capibaribe ($> 20 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$; Schettini *et al.*, 2016).

A produção primária na plataforma continental adjacente é três vezes menor que a produção primária estuarina (Tabela 11). Dessa forma, a importação para o estuário da produção marinha é pouco importante perante a produção estuarina. No SERC, a produção primária do microfitobentos é elevada em planícies lamosas que ficam expostas à luz do Sol durante a maré baixa (Tabela 11). No período seco, observa-se a formação de tapetes de algas em planícies lamosas (Santos *et al.*, 2009) e, eventualmente, registra-se biomassa elevada de macroalgas em planície arenosa no baixo estuário do SERC. Dessa forma, os dados da presente compilação sugerem: 1) maior aporte de MO das fontes naturais terrestres e aquáticas durante período seco; 2) maior aporte de MO produzida pelo fitoplâncton estuarino relativamente à produção primária marinha; e 3) maior aporte de MO produzida pelo microfitobentos em planícies lamosas periodicamente expostas ao ar.

Tabela 11 – Dados de biomassa, produção primária e produtividade primária dos principais grupos de produtores primários inseridos no Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (PE, Brasil). Legenda: FT = fonte terrestre; FAD = fonte aquática dulcícola; FAE = fonte aquática estuarina; FAM = fonte aquática marinha.

Grupo	Descrição	Área (km ²)	Biomassa (t C km ⁻²)	Produção (mg C m ⁻²)		Produtividade (mg C m ⁻² h ⁻¹)		Referência
				Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	
FT	Mata Atlântica	13,4	4850	121000 ^a	54000	20 ^b	20	Silva e Silva (2014); CPRH (2015); Jende et al. (2011)
	Manguezal	3,20						Ferreira e Lacerda (2016)
FAD			241 ^c					Xavier et al. (2016)
	Macroalga		363 ^d					Xavier et al. (2016)
	Fitoplâncton			120 ^e	8			Almeida et al. (2012)
FAE	Fitoplâncton			12 ^f	3,29	92	9,23	Nascimento et al. (2003); Anjos et al. (2012); Feitosa; Passavante (1991)
	Microfitobentos			305 ^g				Valença; Santos (2013)
FAM	Fitoplâncton			4,44 ^h	5,83			Resurreição et al. (1996)

Fonte: O autor (2018).

^{a,b} Produção e produtividade de serrapilheira, assumindo que o C compõe 50% da biomassa vegetal. ^c Biomassa média de macroalgas na área urbana do Rio Capibaribe, assumindo que o C compõe 50% da biomassa seca. Anualmente, essa biomassa varia entre 211 e 282 t C km⁻² (Xavier *et al.*, 2016). ^d Biomassa média de macroalgas na área não urbana do Rio Capibaribe, assumindo que o C compõe 50% da biomassa seca. Anualmente, essa biomassa varia entre 320 e 430 t C km⁻² (Xavier *et al.*, 2016). ^e Produção primária média anual no Açude de Apipucos, variando entre 68 e 173 mg C m⁻² no período seco e entre 7 e 10 mg C m⁻² no período chuvoso. ^f Produção primária média anual no baixo estuário do SERC, variando entre 3,35 e 24 mg C m⁻² no período seco (Nascimento *et al.*, 2003). ^g Produção primária média ($n = 3$) no sublitoral raso, que fica exposto à luz durante a maré baixa. ^h Produção primária média anual na plataforma continental (estação localizada a 18 km da entrada do Porto do Recife), variando entre 3,30 e 5,84 mg C m⁻² no período seco e entre 2,51 e 11 mg C m⁻² no período chuvoso (Resurreição *et al.*, 1996).

6.2 ASSINATURA DAS FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA

A assinatura elementar (razão (C:N)_a), isotópica ($\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$) e molecular (concentração de HAs) das plantas tropicais C₃ terrestres (PT), mangue, fitoplâncton estuarino e produtores primários bentônicos foi determinada em amostras coletadas no SERC. Além disso, foi conduzida uma compilação prévia das assinaturas da MO sintetizada por PT e mangues reportadas na literatura. Essa compilação objetivou avaliar o uso desses marcadores para separar aportes de MO provenientes de PT e mangues.

As PT têm razão (C:N)_a, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ médias iguais a 20,8, -28,52‰ e +3,85‰, respectivamente (Tabela 12). Em contraste, mangues têm razão (C:N)_a, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ médias iguais a 56,6, -27,57‰ e +4,03‰, respectivamente (Tabela 12). Valores extremos são reportados na literatura para a razão (C:N)_a (> 40) e $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$ = -37,80‰) de PT (Tabela 12). A amplitude [diferença entre a maior e a menor razão (C:N)_a] elevada (> 100) de variação na razão (C:N)_a de PT e mangues reflete as diferenças nas assinaturas elementares de tecidos vegetais (e.g., folhas e caules) e o efeito da senescência das folhas, que aumenta a razão (C:N)_a das mesmas (Ribas, 2012). Folhas verdes de ambos os grupos geralmente exibem razão (C:N)_a variando entre 20 e 30 (Kuramoto e Minagawa, 2001; Ribas, 2012). Adicionalmente, as diferenças entre as assinaturas isotópicas de PT e mangues são menores que 1‰ (Tabela 12). Dessa forma, os marcadores elementar e isotópico ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) não são úteis para diferenciar aportes de MO provenientes de PT e mangues. No presente trabalho, essas fontes foram agrupadas como plantas superiores que utilizam a via fotossintética C₃ (PS-C3).

Na Bacia do Pina, a razão (C:N)_a das folhas verdes de PT variou de 16,9 a 23,2, enquanto a razão (C:N)_a de folhas verdes de mangue foi 25,9 (Tabela 13). Razões (C:N)_a elevadas (> 20) são características de vegetais superiores e decorrem da presença de polímeros estruturais desprovidos de N, como celulose e lignina, na parede celular das células vegetais (Meyers, 1994; Raven *et al.*, 2014). Dessa forma, a razão (C:N)_a média das folhas verdes de PS-C3 foi $20,8 \pm 4,44$. Nas folhas senescentes de PT e mangue, houve um aumento expressivo na razão (C:N)_a decorrente da redução no percentual de N orgânico (NO) (Tabela 13). Essa redução sugere reassimilação pela planta de nutrientes nitrogenados durante a senescência da folha (Raven *et al.*, 2014).

Nas folhas verdes das PT, o $\delta^{15}\text{N}$ variou de +0,54 a +2,91‰, enquanto o $\delta^{13}\text{C}$ variou de -31,74 a -29,44‰ (Tabela 13). Nas folhas verdes de mangue, o $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ foram +4,84‰ e -26,32‰, respectivamente (Tabela 13). A senescência das folhas teve efeitos diferentes sobre o

$\delta^{15}\text{N}$ e o $\delta^{13}\text{C}$ de PT e mangue. Nas folhas de PT, a senescência reduziu o $\delta^{15}\text{N}$ e aumentou o $\delta^{13}\text{C}$ em aproximadamente 1‰ (Tabela 13). Nas folhas de mangue, o efeito da senescência foi inverso e maior: aumentou o $\delta^{15}\text{N}$ em aproximadamente 2‰ e reduziu o $\delta^{13}\text{C}$ em aproximadamente 1,6‰ (Tabela 13). Dessa forma, as folhas verdes PS-C3 apresentaram $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ médios de $+2,40 \pm 1,91\text{‰}$ e de $-29,25 \pm 2,23\text{‰}$, respectivamente.

As amostras de algas bentônicas apresentaram assinaturas elementar e isotópica distintas das plantas superiores (Tabela 13). A razão $(\text{C:N})_a$ das algas variou de 7,26 a 10,1 (média: $8,87 \pm 1,21$), enquanto o $\delta^{13}\text{C}$ variou de -17,85 a -15,39‰ (média: $-16,57 \pm 1,14\text{‰}$) (Tabela 13). Esses valores são similares aos reportados na literatura para algas bentônicas (razão C:N ≈ 10 e $\delta^{13}\text{C}$ médio de -17‰) (Currin *et al.*, 1995; France, 1995; Hardison *et al.*, 2013). A razão $(\text{C:N})_a$ reduzida decorre da predominância de proteínas (ricas em N) sobre carboidratos e lipídios na biomassa dos produtores marinhos (Hedges *et al.*, 2002; Libes, 2009; Meyers, 1994). O $\delta^{15}\text{N}$ das algas bentônicas apresentou a maior amplitude de variação (8,79‰), variando de -4,06 a +4,73‰ (média: $+0,29 \pm 3,86\text{‰}$) (Tabela 13). Essa amplitude elevada reflete uma complexa assimilação de NID (Montoya, 2007; Waser *et al.*, 1998). O $\delta^{15}\text{N}$ dos produtores primários depende da espécie química de NID assimilada (N_2 , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) ou NOD, da concentração dessas espécies e do fator de discriminação isotópica para cada produtor primário (Montoya, 2007; Waser *et al.*, 1998). As amostras de tapetes de microalgas coletadas em setembro de 2015 apresentaram $\delta^{15}\text{N}$ médio (+4,73‰) maior que o reportado na literatura para cianobactérias que assimilam N_2 atmosférico ($\delta^{15}\text{N} \approx 0\text{‰}$) (Yamamuro *et al.*, 1995). Isso sugere assimilação de NO_3^- oriundo de esgoto doméstico liberado na Bacia do Pina (Rejmánková *et al.*, 2004). Os resultados reportados por Rejmánková *et al.* (2004) indicam que cianobactérias bentônicas fixam N_2 em ambientes com baixas concentrações de NO_3^- , apresentando $\delta^{15}\text{N}$ entre -2‰ e +2‰. Em contraste, em ambientes com elevadas concentrações de NO_3^- há uma redução na fixação de N_2 e assimilação desse nutriente, provocando aumento no $\delta^{15}\text{N}$ (Rejmánková *et al.*, 2004).

Tabela 12 – Faixa de variação (valores máximos e mínimos) ou médias ($\pm$ desvio padrão) das assinaturas elementar [razão (C:N)_a] e isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) de plantas tropicais C₃ de ecossistemas terrestres e de mangues. As médias e o desvio padrão foram calculados para o conjunto de dados. *Valores médios com desvio padrão.

Ecossistema	(C:N) _a	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	Referência
<i>Floresta tropical terrestre</i>				
		-27,40 $\pm$ 0,8‰*		Dittmar <i>et al.</i> (2001)
	14,5 a 27,8	-31,20 a -23,50‰	-2,40 a +10,40‰	Kuramoto e Minagawa (2001)
		-31,50 a -27,70‰		Leffler e Enquist (2002)
		-31,00 a -23,80‰		Holtum e Winter (2005)
	28,1 a 209	-31,10 a -27,60‰		Rezende <i>et al.</i> (2010)
	13,4 a 110	-33,30 a -27,60‰	+0,39 a +12,90‰	Ribas (2012)
		-37,80 a -26,60‰		Francisquini <i>et al.</i> (2014)
n amostral	27	202	28	
Média	20,8	-28,52‰	+3,85‰	
Desvio padrão	5,24	2,17‰	4,28‰	
<i>Manguezal</i>				
		-28,50 a -24,50‰		Rodelli <i>et al.</i> (1984)
		-28,80 a -27,00‰	+1,30 a +3,70‰	Loneragan <i>et al.</i> (1997)
		-28,10 $\pm$ 1,5‰*		Dittmar <i>et al.</i> (2001)
		-29,00 a -27,80‰	+3,50 a +5,80‰	Giarrizzo <i>et al.</i> (2011)
	16,6 a 49,7	-29,00 a -25,40‰	-0,40 a +6,30‰	Kuramoto e Minagawa (2001)
		-26,80 a -25,50‰	+4,4‰	Schwamborn <i>et al.</i> (2002)
	18,0 a 120	-30,00 a -26,40‰	+0,74 a +7,73‰	Ribas (2012)
n amostral	26	63	38	
Média	56,6	-27,57‰	+4,03‰	
Desvio padrão	28,4	1,26‰	2,00‰	

Fonte: O autor (2018).

Tabela 13 – Percentuais médios de nitrogênio total (NT), carbono orgânico (CO), razão C:N e razões isotópicas do C ($\delta^{13}\text{C}$) e N ($\delta^{15}\text{N}$) em amostras de produtores primários coletadas na Bacia do Pina. *Este resultado reflete a mistura de algas bentônicas e sedimento.

Amostra	NT (%)	CO (%)	C:N	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
<i>Plantas</i>					
Folhas verdes de <i>Avicennia schaueriana</i>	2,09	46,3	25,9	+4,84	-26,32
Folhas senescentes de <i>A. schaueriana</i>	0,69	46,5	78,5	+7,17	-27,90
Folhas verdes de planta terrestre	3,11	46,1	17,3	+1,29	-31,74
Folhas verdes de planta terrestre	3,33	48,2	16,9	+0,54	-29,44
Folhas verdes de <i>Terminalia catappa</i>	2,33	46,2	23,2	+2,91	-29,50
Folhas senescentes de <i>T. catappa</i>	1,04	45,2	50,9	+1,84	-28,64
<i>Algas bentônicas</i>					
Macroalga do gênero <i>Ulva</i>	3,87	29,4	8,86	-1,49	-15,39
Tapetes de algas					
Amostras coletadas em 25/09/2015 ($n = 5$)	1,75	10,8	7,26	+4,73	-17,16
Amostra coletada em 30/11/2016 ($n = 1$)	1,19	8,33	8,15	+2,00	-17,85
Amostra coletada em 04/01/2017 ($n = 1$)*	0,40	3,48	10,1	+2,30	-22,04
Algas epilíticas	3,20	27,4	10,0	-4,06	-15,87

Fonte: O autor (2018).

A assinatura molecular de *n*-alcanos, que inclui a concentração e o perfil desses compostos, também apresentou diferenças marcantes entre PS-C3 e algas bentônicas (Tabela 14). As folhas verdes de PT apresentaram concentração de *n*-alcanos totais variando de 283 a 958 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s., enquanto as folhas verdes de mangue apresentaram concentração de 368 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s. (Tabela 14). Dessa forma, as PS-C3 apresentaram concentração média de *n*-alcanos igual a $475 \pm 324 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.. No mangue, a senescência das folhas triplicou a concentração de *n*-alcanos totais, enquanto na PT não houve efeito marcante (Tabela 14). Nas algas bentônicas, as concentrações de *n*-alcanos totais foram menores, variando de 2,35 a 89,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s. (média: 32,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.; Tabela 14). A concentração de *n*-alcanos e os percentuais de CO foram maiores nas PS-C3 relativamente aos produtores aquáticos bentônicos. Apesar disso, não houve relação linear entre a concentração de *n*-alcanos e o percentual de CO (Fonte: O autor (2018)).

Figura 9). O perfil de *n*-alcanos foi bastante diferente entre PS-C3 e algas bentônicas. Nas PS-C3 houve predominância de *n*-alcanos com cadeia longa (> 25 átomos de C), sendo mais abundantes os *n*-alcanos com 27, 29 e 31 átomos de C (Tabela 14; Figura 10). Em contraste, nas algas bentônicas houve predominância de *n*-alcanos com cadeia curta (< 20 átomos de C), sendo mais abundantes os *n*-alcanos com 15 e 17 átomos de C (Tabela 14;

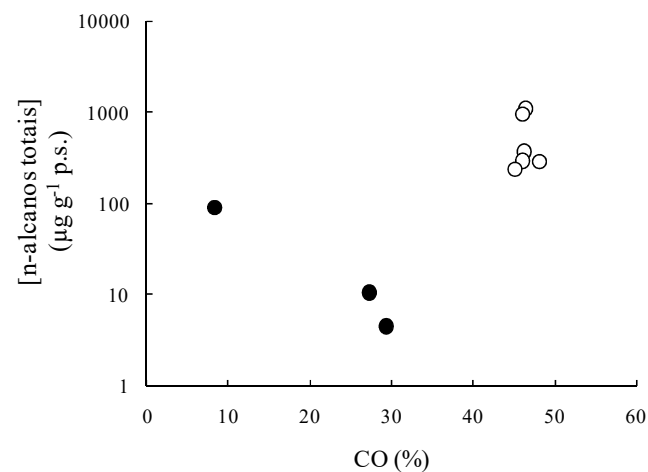
Figura 11). Nas folhas verdes de PS-C3, os *n*-alcanos com cadeia ímpar predominaram sobre os pares, com IPC_{25-33} variando de 6,08 a 12,1 nas folhas verdes de PT e igual a 7,33 nas folhas verdes de mangue (Tabela 14). A senescência reduziu o IPC_{25-33} das folhas de PT e mangue (Tabela 14). Dessa forma, as folhas verdes de PS-C3 apresentaram IPC_{25-33} médio igual a $8,90 \pm 2,71$. Essa média foi similar ao IPC médio (10,6) de plantas terrestres reportado na literatura (Badewien *et al.*, 2015; Bush e McInerney, 2013). O ACL_{25-33} variou de 28 a 31, enquanto nas folhas verdes de mangue esse índice foi 30 (Tabela 14). A senescência não teve efeito relevante sobre o ACL_{25-33} das folhas de PT e mangue (Tabela 14). Assim, as folhas verdes de PS-C3 apresentaram ACL_{25-33} médio igual a $30 \pm 1,1$. Essa média foi similar ao ACL (≈ 30) reportado para plantas terrestres (Derrien *et al.*, 2017). Nas algas bentônicas, o IPC_{25-33} variou de 1,25 a 2,56 (média: 1,99; Tabela 14) e foi similar ao valor médio reportado na literatura para produtores bentônicos (Chevalier *et al.*, 2015; Clark e Blumer, 1967; Han e Calvin, 1969; Shaw e Wiggs, 1979). Em contraste, o ACL_{25-33} das algas bentônicas variou de 29 a 30 (Tabela 14). (Derrien *et al.*, 2017).

Tabela 14 – Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) de *n*-alcanos totais e índices diagnósticos em amostras de produtores primários terrestres e marinhos coletadas no Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC) (PE, Brasil). Legenda: MA = *n*-alcano mais abundante. RTC = razão de tamanho das cadeias, equivalendo à razão entre as concentrações de *n*-alcanos de cadeia curta ($\text{C}_{14} - \text{C}_{20}$) e de cadeia longa ($\text{C}_{21} - \text{C}_{35}$). IPC = índice preferencial de carbono, equivalendo à razão entre as concentrações de *n*-alcanos com cadeias ímpares ($\text{C}_{25} - \text{C}_{33}$) sobre *n*-alcanos com cadeias pares ($\text{C}_{26} - \text{C}_{32}$). ACL = *average chain length* ou tamanho médio da cadeia. *RAlc* = razão entre as concentrações dos *n*-alcanos com 27, 29 e 31 átomos de carbono e *n*-alcanos com 15, 17 e 21 átomos de carbono. O *RAlc* equivale à razão terrígeno-aquático calculada para *n*-alcanos extraídos de amostras de sedimento.

Parâmetro	<i>Avicennia schaueriana</i>		Plantas terrestres		<i>Terminalia catappa</i>		Macroalga	Tapetes de microalgas	Alga epilítica
	Verde	Senescente	Verde	Verde	Verde	Senescente			
Σ [<i>n</i> -alcanos] ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.)	368	1091	958	283	290	234	2,35	89	4,80
MA	<i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₁₅	<i>n</i> -C ₁₇
RTC	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,76	7,54	1,83
IPC ₂₅₋₃₃	7,33	5,25	12,1	10,1	6,08	4,28	2,15	2,56	1,25
ACL ₂₅₋₃₃	30	29	30	28	31	31	29	30	29
<i>RAlc</i>	914	3555	4182	1297	832	753	4,07	0,06	0,18

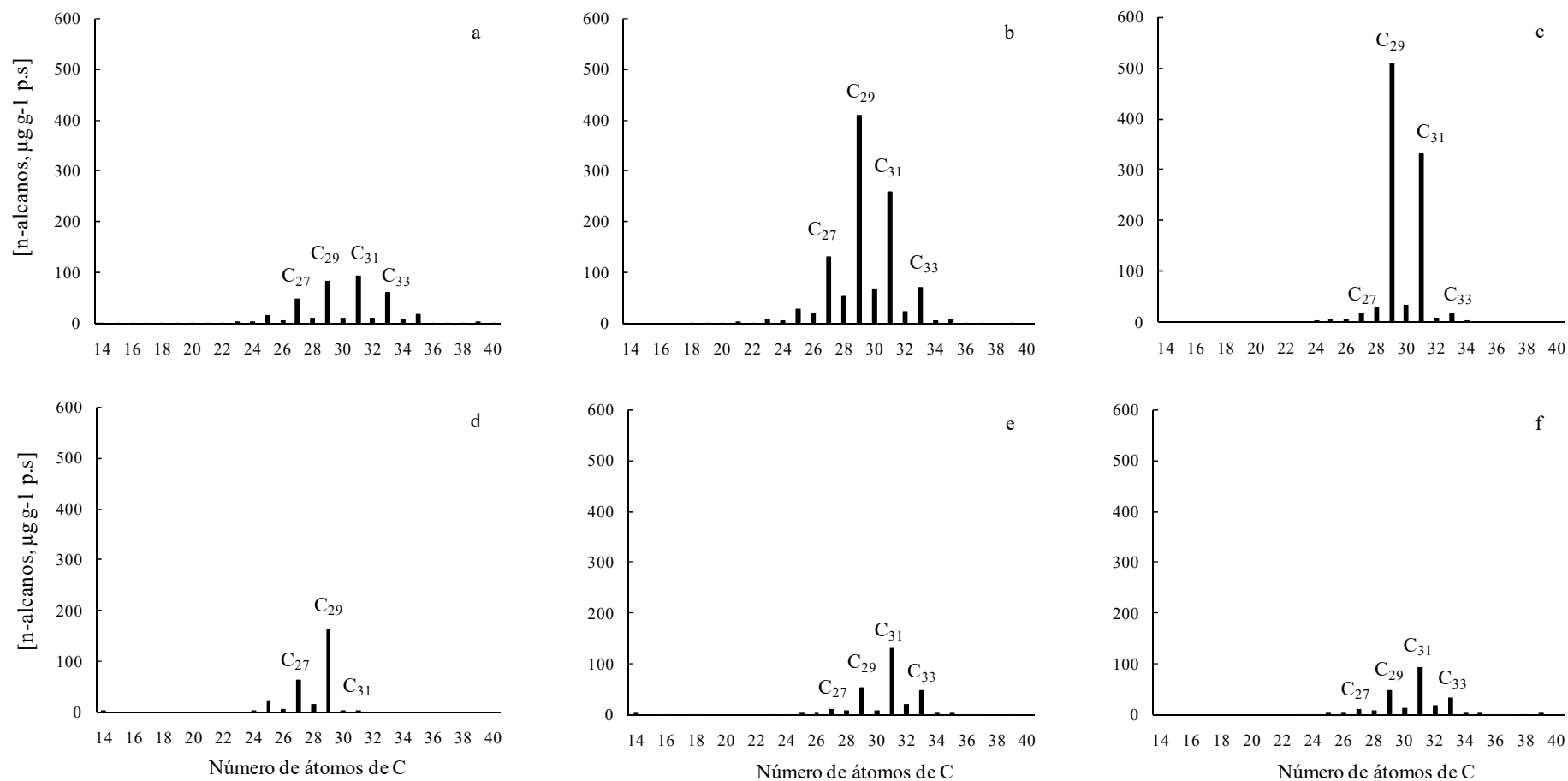
Fonte: O autor (2018).

Figura 9 – Percentual de carbono orgânico (CO) e concentração total de *n*-alcanos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) nas amostras de algas bentônicas (círculos fechados) e plantas C₃ (círculos abertos).



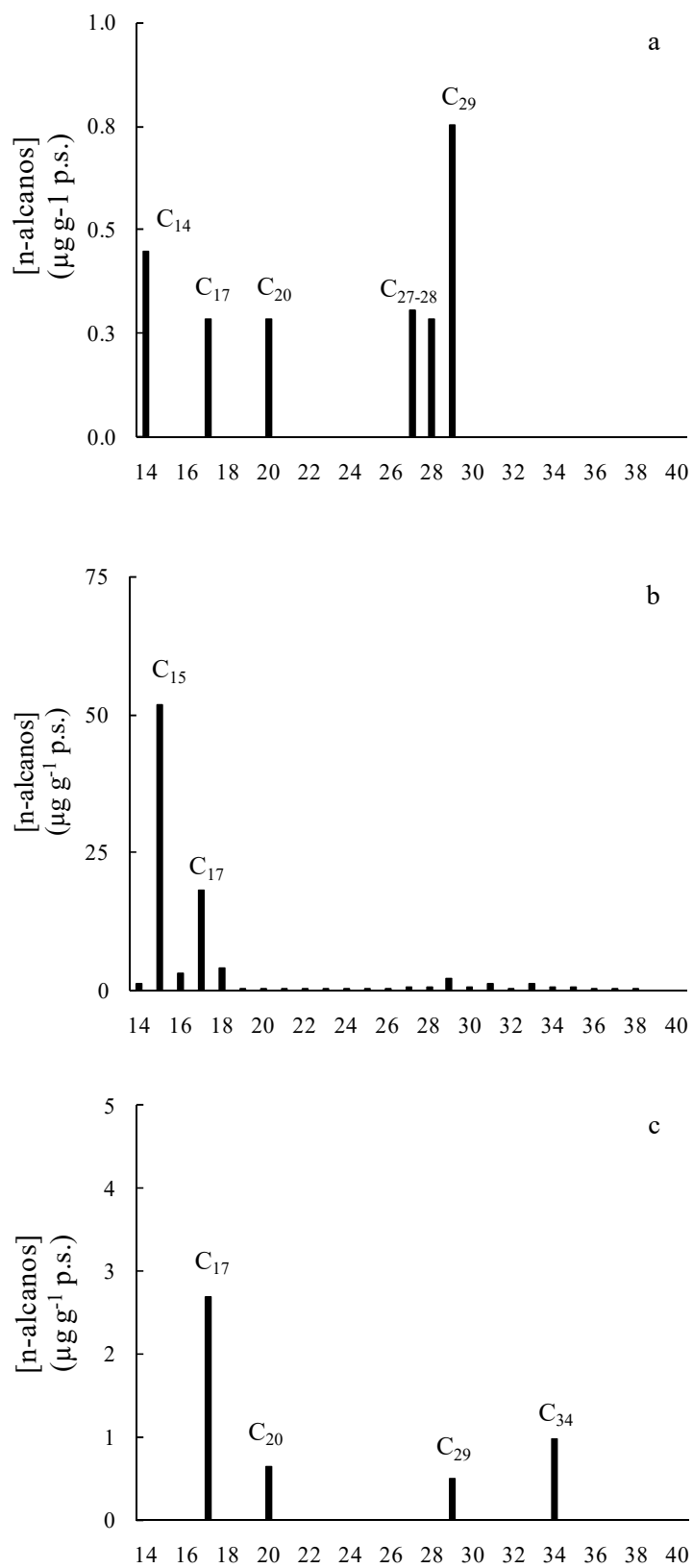
Fonte: O autor (2018).

Figura 10 – Perfil de *n*-alcanos em folhas verdes (a) e senescentes (b) de *Avicennia schaueriana*, folhas verdes de planta terrestre (c) e (d) e em folhas verdes (e) e senescentes (f) de *Terminalia catappa*.



Fonte: O autor (2018).

Figura 11 – Perfil de *n*-alcanos em macroalga do gênero *Ulva* (a), tapete de microalga (b) e alga epilítica (c).



Fonte: O autor (2018).

A assinatura elementar e isotópica do fitoplâncton estuarino foi estimada pela análise da MOP coletada na água superficial por Moura e Yogui (2014). A contribuição do fitoplâncton para a MOP foi avaliada através da razão COP:Clorofila (Rezende *et al.*, 2010). Essa razão reflete a proporção entre detritos (MO degradada) e biomassa fitoplanctônica na MOP. Razões médias iguais a 86 ± 58 indicam predominância de biomassa fitoplanctônica na MOP, ocorrendo em momentos de floração do fitoplâncton (Wang *et al.*, 2011). A alta variabilidade da razão COP:Clorofila está relacionada aos fatores que regulam o percentual de CO no fitoplâncton (e.g., estado fisiológico do fitoplâncton; Sathyendranath *et al.*, 2009). Em contraste, razões COP:Clorofila maiores que 200 indicam predominância de detritos na MOP (Rezende *et al.*, 2010).

No SERC, amostras da MOP superficial que exibiram razões COP:Clorofila < 100 foram utilizadas para estimar a razão (C:N)_a, o $\delta^{15}\text{N}$ e o $\delta^{13}\text{C}$ do fitoplâncton estuarino (Tabela 15). No médio estuário, essas amostras apresentaram razão (C:N)_a variando de 6,19 a 7,36 (média: 6,67), $\delta^{15}\text{N}$ variando de -3,48 a 0,00‰ (média: -1,57‰) e $\delta^{13}\text{C}$ variando de -27,43 a -23,34‰ (média: -25,83‰) (Tabela 15). No baixo estuário, as amostras exibiram razão (C:N)_a variando de 5,66 a 6,95 (média: 6,22), $\delta^{15}\text{N}$ variando de -1,31 a +9,43‰ (média: +3,36‰) e $\delta^{13}\text{C}$ variando de -23,28 a -18,47‰ (média: -21,14‰) (Tabela 15). Os valores médios representam a assinatura do fitoplâncton em cada porção do estuário. As razões (C:N)_a médias foram próximas da razão de Redfield (6,6), confirmando a predominância do fitoplâncton na MOP (Middelburg e Nieuwenhuize, 1998). As assinaturas isotópicas do fitoplâncton apresentaram uma amplitude elevada de variação (13‰ para o $\delta^{15}\text{N}$ e 9‰ para o $\delta^{13}\text{C}$) ao longo dos ciclos de maré no médio e baixo estuário. Essa amplitude elevada reflete a assimilação e assinatura isotópica de diferentes espécies químicas de NID e CID (Bouillon *et al.*, 2011; Montoya, 2007).

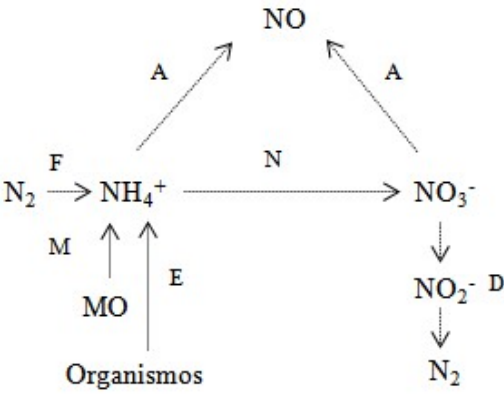
O $\delta^{15}\text{N}$ do fitoplâncton reflete principalmente a assimilação de NH_4^+ ou NO_3^- , a discriminação isotópica durante assimilação pelo fitoplâncton e as respectivas assinaturas isotópicas das espécies químicas (Montoya, 2007). A assinatura isotópica de NH_4^+ ou NO_3^- é influenciada pelos processos envolvidos no ciclo biogeoquímico do N (Figura 12; Tabela 16) (McCusker *et al.*, 1999; Montoya, 2007). Nesses processos, as espécies químicas comportam-se como substrato (e.g., fonte de N para os organismos) ou produto (e.g., produto de excreção ou degradação) (McCusker *et al.*, 1999).

Tabela 15 – Percentuais elementares de nitrogênio total (NT) e carbono orgânico (CO), assinatura elementar [razão (C:N)_a] e isotópica ($\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$) da matéria orgânica particulada em suspensão na água subsuperficial coletada no médio (estação M1) e baixo estuário (estação B1). Concentração de material particulado em suspensão (MPS, mg L⁻¹) e clorofila (μg L⁻¹) na água subsuperficial bem como razão entre as concentrações de CO particulado (COP) e clorofila. A média e o desvio padrão (DP) foram calculados para o conjunto de dados.

Estação	[MPS, mg L ⁻¹]	[Clorofila, μg L ⁻¹]	NT (%)	CO (%)	Razão COP:Clorofila	Razão (C:N) _a	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
M1	17,2	46,8	3,59	21,0	77,2	6,82	-1,47	-26,07
	21,1	81,3	3,96	21,0	54,6	6,19	-0,59	-26,84
	28,7	109	3,42	18,9	49,7	6,46	-0,39	-27,23
	34,6	121	3,35	18,7	53,5	6,52	-1,07	-27,43
	26,0	105	4,01	23,2	57,4	6,76	-2,27	-26,58
	19,0	67,3	3,62	21,5	60,5	6,92	-3,24	-25,43
	14,6	28,7	3,05	17,4	89,0	6,68	-3,48	-24,79
	35,6	47,4	1,98	10,8	80,9	6,36	0,00	-26,50
	25,1	34,1	1,94	12,2	90,1	7,36	-2,14	-24,14
	10,5	15,6	2,03	11,6	77,8	6,67	-1,05	-23,34
Média	23,2	65,6	3,09	17,6	69,1	6,67	-1,57	-25,83
DP	8,29	37,0	0,82	4,52	15,5	0,33	1,18	1,37
B1	7,25	4,02	0,88	4,85	87,4	6,40	+0,26	-23,15
	9,60	14,3	1,68	8,43	56,4	6,17	+1,17	-21,56
	9,40	10,8	1,67	8,51	73,8	5,95	-1,31	-21,21
	8,41	9,01	1,41	7,53	70,3	6,24	+1,26	-21,85
	8,85	8,34	1,50	8,53	90,5	6,64	+4,28	-23,28
	9,05	14,3	1,90	11,32	71,5	6,95	+2,15	-23,02
	9,63	15,0	1,62	7,87	50,4	5,66	+9,43	-18,82
	7,48	22,0	1,64	8,46	28,7	6,01	+6,78	-18,47
	8,26	11,1	1,16	5,79	43,1	5,96	+6,20	-18,89
Média	8,66	12,1	1,50	7,92	63,6	6,22	+3,36	-21,14
DP	0,88	5,10	0,31	1,83	20,5	0,39	3,53	1,95

Fonte: O autor (2018).

Figura 12 – Diagrama esquemático dos processos que ocorrem no ciclo biogeoquímico do nitrogênio.
Legenda: A = assimilação; F = fixação; N = nitrificação; M = mineralização; E = excreção; D = desnitrificação; NO = nitrogênio orgânico.



Fonte: O autor (2018).

Tabela 16 – Fatores de enriquecimento isotópico (ϵ , em partes por mil) nos processos do ciclo do nitrogênio.

	ϵ (‰)*
Assimilação	
Nitrato	-10 a -5‰
Amônio	-20 a -10‰
Nitrificação	-25 a -15‰
Fixação	0‰
Mineralização	
Excreção	-3‰
Desnitrificação	-40 a -30‰

$\epsilon \approx \Delta = \delta^{15}\text{N}_{\text{Produto}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{Substrato}}$. $\epsilon < 0$ indica que o produto se torna enriquecido em ^{14}N , ou seja, empobrecido em ^{15}N (Fogel e Cifuentes, 1993).

Fonte: Modificado de Montoya (2007) e referências citadas.

As diferenças observadas no $\delta^{15}\text{N}$ da MOP coletada no médio e baixo estuário do SERC provavelmente estão relacionadas à assimilação de diferentes fontes de NID. No médio estuário, a assinatura empobrecida em ^{15}N da MOP ($\delta^{15}\text{N}$ médio = -1,57‰) provavelmente reflete a assimilação pelo fitoplâncton de NH_4^+ empobrecido em ^{15}N . Essa assimilação ocorre com elevado fracionamento isotópico (Tabela 16) e produz biomassa fitoplanctônica com $\delta^{15}\text{N}$ reduzidos (Cifuentes *et al.*, 1988; Waser *et al.*, 1998). Nessa porção do estuário, provavelmente a mineralização da MO é o processo predominante na produção de NH_4^+ empobrecido em ^{15}N (McCusker *et al.*, 1999; Montoya, 2007). Em contraste, no baixo estuário a assinatura enriquecida em ^{15}N da MOP ($\delta^{15}\text{N}$ médio = +3,36‰) provavelmente reflete uma maior assimilação de NO_3^- pelo fitoplâncton. De forma similar ao $\delta^{15}\text{N}$, as diferenças observadas no $\delta^{13}\text{C}$ da MOP coletada no médio e baixo estuário do SERC refletem a utilização de fontes de CID com diferentes assinaturas isotópicas (Bouillon *et al.*, 2011). No médio estuário, a assinatura relativamente mais empobrecida em ^{13}C da MOP ($\delta^{13}\text{C}$ médio = -25,83‰) reflete a fixação de CID empobrecido em ^{13}C produzido pela degradação da MO (Finlay, 2003; Peterson e Fry, 1987). Em contraste, no baixo estuário a assinatura mais enriquecida da MOP ($\delta^{13}\text{C}$ médio = -21,14‰) reflete a fixação de CID marinho (Bouillon *et al.*, 2011; Finlay, 2003).

Na MOP do esgoto doméstico não tratado, a razão (C:N)_a variou de 7,62 a 10,8 (média: 9,19), o $\delta^{15}\text{N}$ variou de -1,39 a +9,91‰ (média: +3,59‰) e o $\delta^{13}\text{C}$ variou de -23,05 a -19,21‰ (média: -20,73‰) (Tabela 17). A razão (C:N)_a correlacionou-se negativamente com o $\delta^{13}\text{C}$ (análise de correlação de Pearson, $r = -0,62$, $p = 0,02$, $n = 13$). Essa correlação negativa provavelmente está relacionada com a variação no percentual de lipídios da MOP. Em efluentes domésticos, essa classe de compostos pode compor até 82% da MOP (Sophonsiri e Morgenroth, 2004 e referências citadas). Lipídios não contêm N em sua composição e durante a síntese biológica ocorre discriminação contra o isótopo ^{13}C (DeNiro e Epstein, 1977; Libes, 2009). Dessa forma, lipídios em média são empobrecidos em ^{13}C por um fator de 3 a 8‰ relativamente a proteínas, carboidratos e à fração total da MOP (DeNiro e Epstein, 1977, 1978; Post *et al.*, 2007). Quanto maior a proporção de lipídios na MOP dos efluentes [aumento da razão (C:N)_a] espera-se uma redução no $\delta^{13}\text{C}$ da mesma. No presente estudo, os valores médios da razão (C:N)_a, $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ foram similares aos reportados na literatura para a MOP de efluentes domésticos (Dover *et al.*, 1992; Gearing, 2013; Thornton e McManus, 1994; Waldron *et al.*, 2001).

Tabela 17 – Assinatura elementar [razão (C:N)_a] e isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) da matéria orgânica particulada de esgoto doméstico não tratado. A média e o desvio padrão (DP) foram calculados para o conjunto de dados.

Amostra	(C:N) _a	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
1	9,87	+2,47	-22,39
2	9,39	+5,75	-19,94
3	9,74	+8,58	-20,16
4	10,2	+9,91	-23,05
5	8,65	+5,06	-22,31
6	10,8	+2,24	-22,05
7	9,00	+0,64	-20,33
8	7,77	-1,39	-19,28
9	8,08	+1,00	-20,37
10	10,0	+2,10	-19,93
11	10,6	+3,99	-21,12
12	7,76	+3,69	-19,21
13	7,62	+2,69	-19,34
Média	9,39	+3,59	-20,73
DP	1,13	3,14	1,32

Fonte: O autor (2018).

Um sumário da assinatura elementar, isotópica e molecular das fontes locais de MO é apresentado na Tabela 18. Nela é possível observar que as PS-C3 exibem elevada razão $(C:N)_a$, são empobrecidas em ^{13}C e apresentam concentrações elevadas de *n*-alcanos. As séries homólogas de *n*-alcanos exibem predominância de compostos com cadeias longas contendo número ímpar de átomos de C. Em contraste, as algas bentônicas apresentam baixa razão $(C:N)_a$, são relativamente enriquecidas em ^{13}C e apresentam concentrações reduzidas de *n*-alcanos. As séries homólogas de *n*-alcanos exibem predominância de compostos de cadeias curtas contendo número ímpar de átomos de C. O fitoplâncton no médio estuário é mais empobrecido em ^{13}C e em ^{15}N relativamente ao fitoplâncton no baixo estuário. A MOP proveniente de esgoto doméstico não tratado é relativamente enriquecida em ^{13}C e ^{15}N . A separação das assinaturas elementar e isotópica da MO proveniente de fontes naturais e antrópicas obteve melhor resolução utilizando-se como marcadores a razão $(C:N)_a$ e o $\delta^{13}C$ (Figura 13a). Em contraste, observa-se uma maior sobreposição de fontes ao utilizar como marcadores o $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$ (Figura 13b).

Tabela 18 – Sumário da assinatura elementar [razão $(C:N)_a$], isotópica ($\delta^{15}N$ e $\delta^{13}C$) e molecular (concentração de *n*-alcanos - *n*-alc.) nas fontes de matéria orgânica coletadas no Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC).

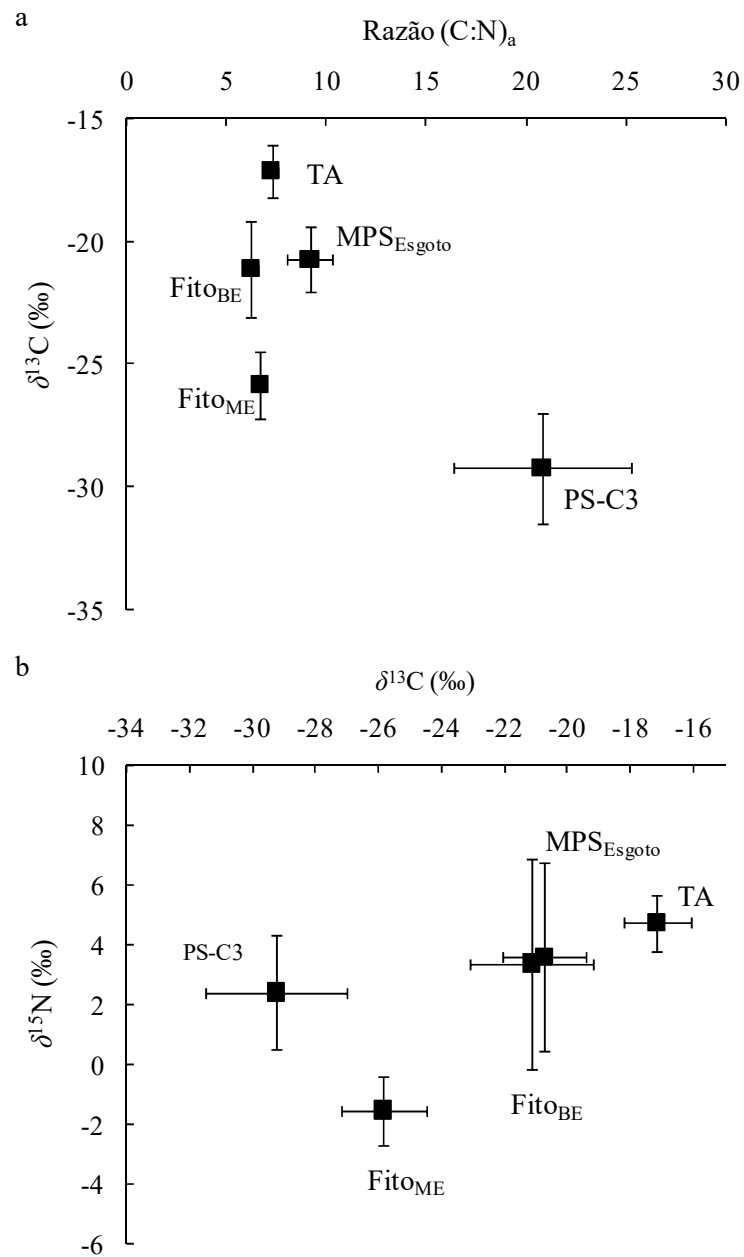
Os resultados equivalem aos valores médios. Legenda: PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via fotossintética C_3 ; ME = médio estuário; BE = baixo estuário; MOP = matéria orgânica particulada; MA = *n*-alcano mais abundante; RTC = razão de tamanho de cadeia; IPC = índice preferencial de carbono; ACL = *average chain length* ou tamanho médio da cadeia; *RAlc* = razão de *n*-alcanos, que equivale à razão terrígeno-aquático calculada para *n*-alcanos extraídos do sedimento.

	PS-C3	Algas bentônicas	Fitoplâncton		MOP
			ME	BE	Esgoto
Razão $(C:N)_a$	20,8	8,87	6,67	6,22	9,19
$\delta^{15}N$ (‰)	+2,40	+0,29	-1,54	+3,36	+3,59
$\delta^{13}C$ (‰)	-29,25	-16,57	-25,88	-21,14	-20,73
[<i>n</i> -alc.] ($\mu g\ g^{-1}$ p.s.)	475	32,2			
MA	27, 29 e 31	15 e 17			
RTC	0,01	7,54*			
IPC ₂₅₋₃₃	8,90	1,99			
ACL ₂₅₋₃₃	30	29			
<i>RAlc</i>	1806	0,06*			

Fonte: O autor (2018).

*Razões calculadas no tapete de algas.

Figura 13 – Diagramas de dispersão entre as assinaturas médias e respectivos desvios padrão [razão (C:N)_a versus $\delta^{13}\text{C}$ (a) e $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{15}\text{N}$ (b)] das fontes de matéria orgânica para o Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (PE, Brasil). Legenda: TA = tapetes de algas; Fito = fitoplâncton; BE = baixo estuário; ME = médio estuário; MPS = material particulado em suspensão; PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via fotossintética C₃.



Fonte: O autor (2018).

6.3 ORIGEM DA MOP NO SERC

Esta seção discutirá a origem da MOP coletada no médio e baixo estuário do SERC por Moura e Yogui (2014). A discussão abordará os seguintes tópicos: 1) variação mareal dos parâmetros físico-químicos da coluna de água; 2) variação mareal das assinaturas elementar e isotópica da MOP; e 3) origem e mistura conservativa da MOP.

6.3.1 Variação mareal dos parâmetros físico-químicos

A altura de maré foi 1,13 e 1,78 m no médio estuário durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia, respectivamente. No estuário do Rio Capibaribe (área $\approx 10 \text{ km}^2$) (Schettini *et al.*, 2016a), essas alturas indicam um influxo de água do mar equivalente a 11×10^6 e $18 \times 10^6 \text{ m}^3$ durante as marés de quadratura e sizígia, respectivamente. No baixo estuário, a altura de maré foi 0,84 e 1,69 m durante as marés de quadratura e sizígia, respectivamente. Esses valores indicam um influxo de água do mar na Bacia do Pina (área $\approx 2 \text{ km}^2$; Feitosa *et al.* (1999)) equivalente a $1,7 \times 10^6$ e $3,4 \times 10^6 \text{ m}^3$ nas marés de quadratura e sizígia, respectivamente.

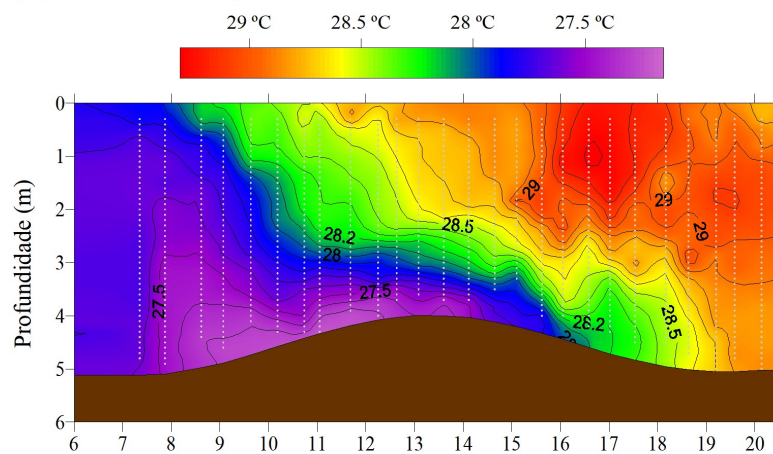
A coluna de água das estações inseridas no médio e baixo estuário apresentou características físico-químicas distintas ao longo do dia e dos ciclos de maré. A coluna de água foi mais rasa no médio estuário relativamente ao baixo estuário. No médio estuário, a temperatura da coluna de água aumentou ao longo do dia, porém apresentou diferentes perfis de variação com a profundidade durante os ciclos de maré (Figura 14). Durante o ciclo de maré de quadratura, a coluna de água se apresentou termicamente homogênea no começo da manhã e no final do dia (Figura 14a). Entre as 11 h e 17 h, a coluna de água apresentou estratificação térmica, com maior estratificação durante a estufa de baixamar (Figura 14a). Em contraste, durante o ciclo de maré de sizígia a coluna de água se apresentou termicamente homogênea ao longo de todo o dia (Figura 14b). No baixo estuário, a coluna de água apresentou estratificação térmica em ambos os ciclos de maré, com água superficial aquecida ($> 28 \text{ }^\circ\text{C}$) e água de fundo mais fria ($< 28 \text{ }^\circ\text{C}$) (Figura 14c, d). A profundidade da camada de água aquecida foi maior durante maré de quadratura relativamente à maré de sizígia (Figura 14c, d).

A salinidade da água variou consideravelmente ao longo do ciclo de maré, com maiores valores na preamar e na camada de fundo (Figura 15). No médio estuário, a estratificação vertical de sal na coluna de água foi máxima na estufa de baixamar da maré de quadratura (Figura 15a). Em contraste, a coluna de água no médio estuário não apresentou estratificação

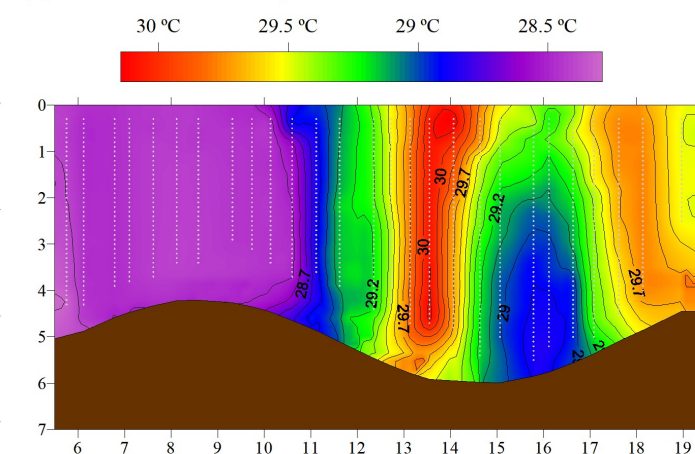
vertical durante maré de sizígia (Figura 15b). No baixo estuário, a coluna de água apresentou estratificação vertical de sal menos intensa relativamente ao observado no médio estuário. Na maré de quadratura, a camada de água superficial apresentou maior variação na salinidade ao longo do ciclo de maré, enquanto a camada abaixo dessa profundidade exibiu valores praticamente constantes (salinidade > 30) (Figura 15c). Na maré de sizígia, uma estratificação vertical de salinidade foi observada apenas durante a estofa de baixamar e maré enchente (Figura 15d).

Figura 14 – Seção temporal de temperatura (°C) da coluna de água no médio e baixo estuário do Sistema Estuarino do Rio Capibaribe durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia. Os pontos representam as profundidades de amostragem.

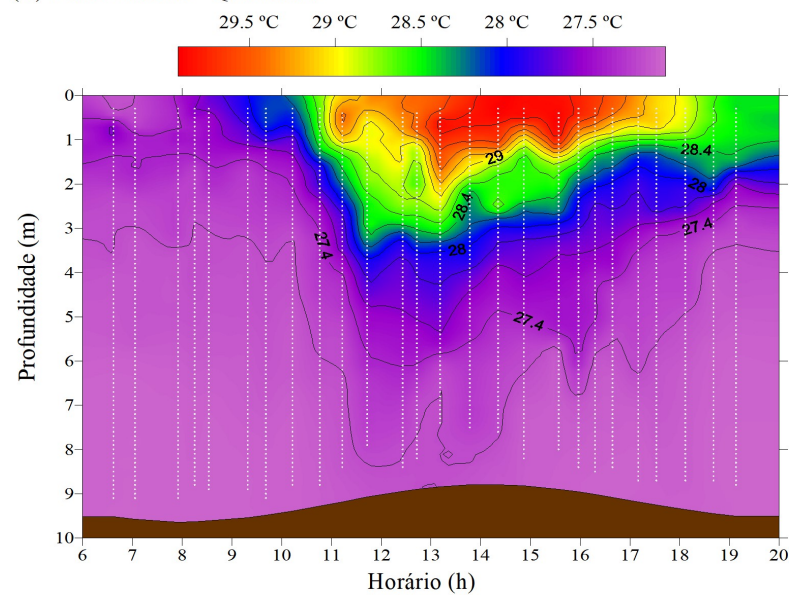
(A) Médio Estuário - Quadratura



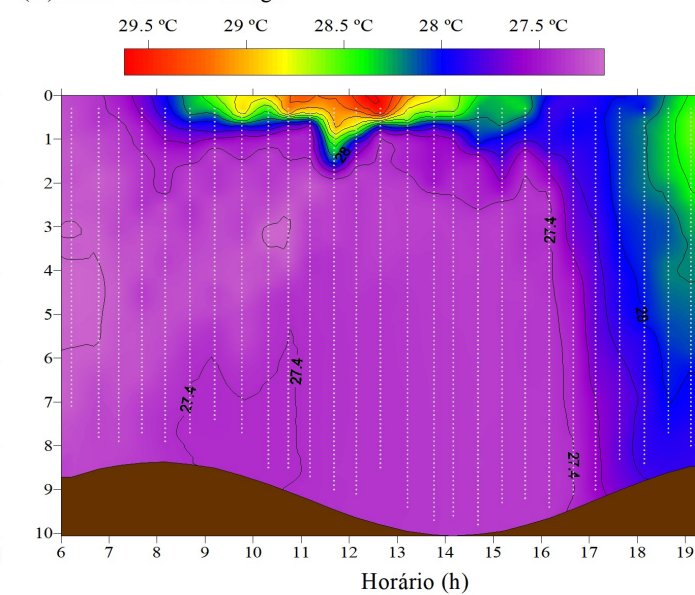
(B) - Médio Estuário - Sizígia



(C) Baixo Estuário - Quadratura



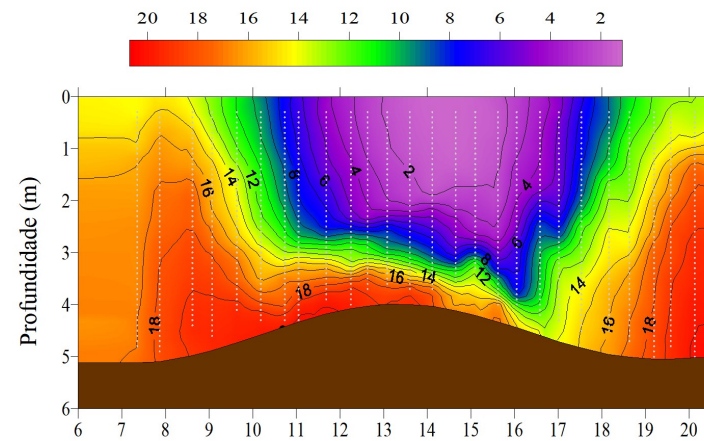
(D) Baixo Estuário - Sizígia



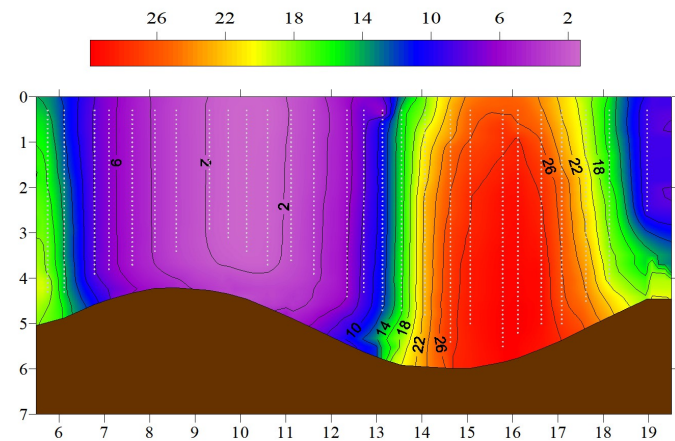
Fonte: O autor (2018).

Figura 15 – Seção temporal de salinidade na coluna de água no médio e baixo estuário durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia. Os pontos representam as profundidades de amostragem.

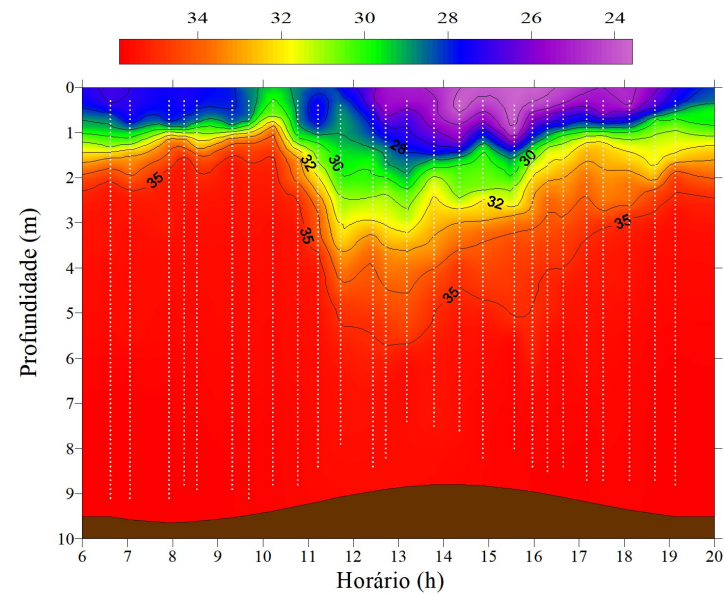
(A) Médio Estuário - Quadratura



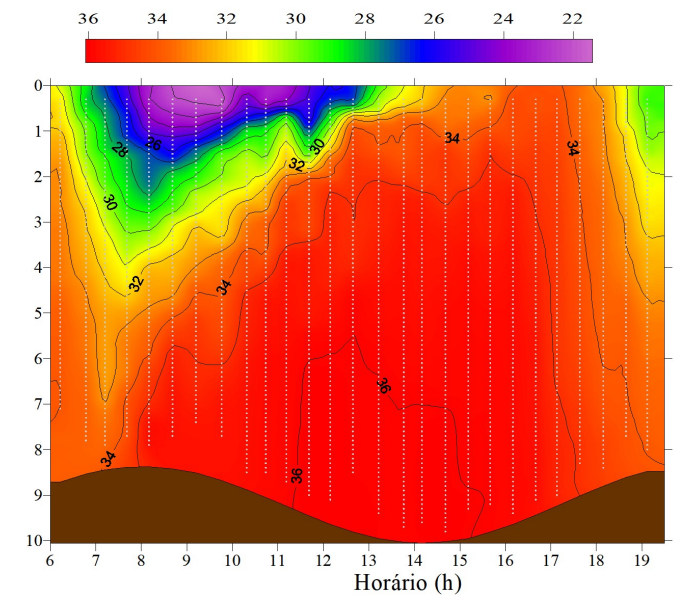
(B) Médio Estuário - Sizígia



(C) Baixo Estuário - Quadratura



(D) Baixo Estuário - Sizígia



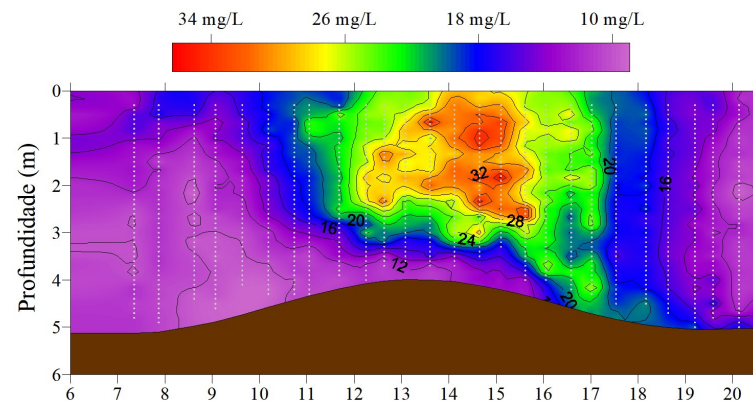
Fonte: O autor (2018).

A concentração de MPS no médio estuário variou de 8,90 a 37,2 mg L⁻¹ (média: 18,4 mg L⁻¹) e de 8,50 a 94,3 mg L⁻¹ (média: 33,4 mg L⁻¹) durante as marés de quadratura e sizígia, respectivamente. Na maré de quadratura, a concentração de MPS na camada superficial (≤ 1 m) foi máxima na estofa de baixamar e reduziu com a profundidade (Figura 16a). Em contraste, na maré de sizígia a concentração de MPS foi máxima na camada de fundo durante a maré enchente (Figura 16b). No baixo estuário, a concentração de MPS variou de 0,23 a 53,0 mg L⁻¹ (média: 15,8 mg L⁻¹) e de 6,09 a 191 mg L⁻¹ (média: 24,7 mg L⁻¹) durante as marés de quadratura e sizígia, respectivamente. De forma geral, a concentração de MPS aumentou da superfície para o fundo em ambos os ciclos de maré (Figura 16). Na maré de quadratura, concentrações elevadas de MPS foram observadas nas camadas superficial e de fundo na estofa de baixamar (Figura 16c). Na maré de sizígia, concentrações elevadas foram observadas na camada de fundo durante a maré enchente (Figura 16d).

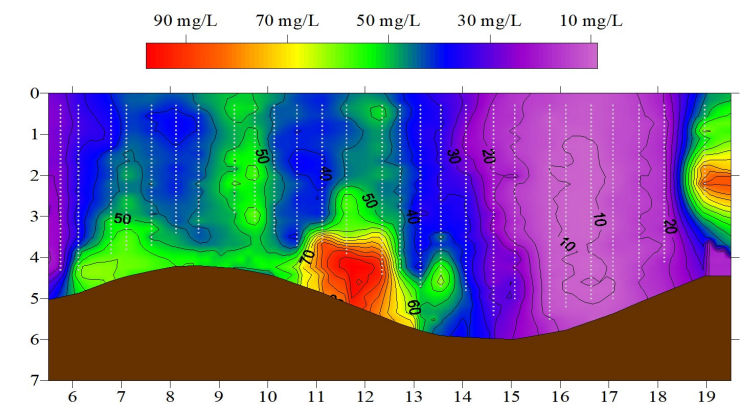
O MPS é uma mistura de partículas biogênicas e minerais, cujo transporte, deposição e ressuspensão ocorrem em função das características das partículas (e.g., tamanho) e da coluna de água (e.g., velocidade das correntes) (Bianchi, 2007; Legendre, 1999). Na camada fótica, fontes biogênicas (e.g., fitoplâncton) contribuem para a composição do MPS e são reguladas por fatores como turbidez da água, concentração de nutrientes e insolação (Colijn, 1982). No médio e baixo estuário do SERC, variações na concentração de MPS na água superficial provavelmente estão relacionados à dinâmica de crescimento populacional do fitoplâncton. Na camada de fundo, a concentração de MPS reflete a deposição de partículas da superfície e a ressuspensão de partículas finas do sedimento. No médio estuário, esses dois fatores parecem influenciar a concentração de MPS na camada de fundo (Figura 16a, b). Em contraste, no baixo estuário a ressuspensão de sedimento parece ser o processo predominante visto que a concentração superficial manteve-se baixa ao longo dos ciclos de maré (Figura 16c, d).

Figura 16 – Seção temporal de concentração (mg L^{-1}) de material particulado em suspensão no médio e baixo estuário durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia. Os pontos representam as profundidades de amostragem.

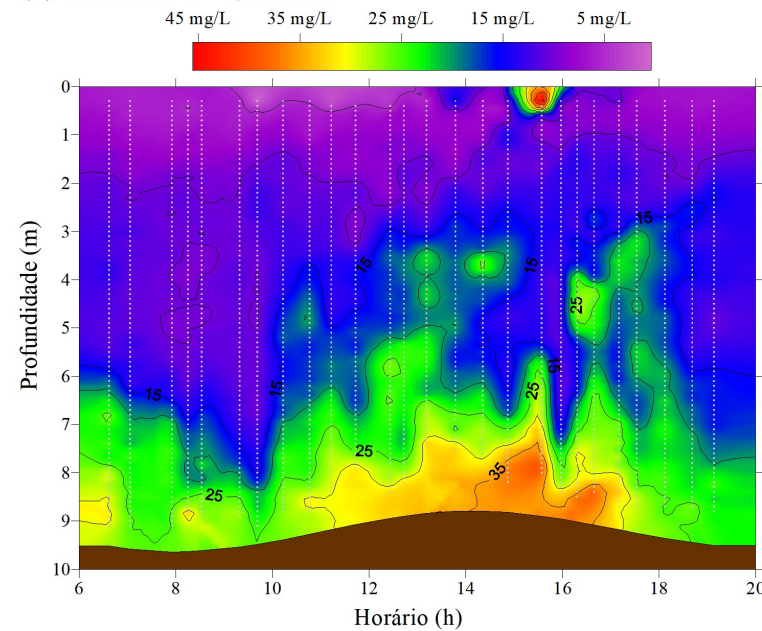
(A) Médio Estuário - Quadratura



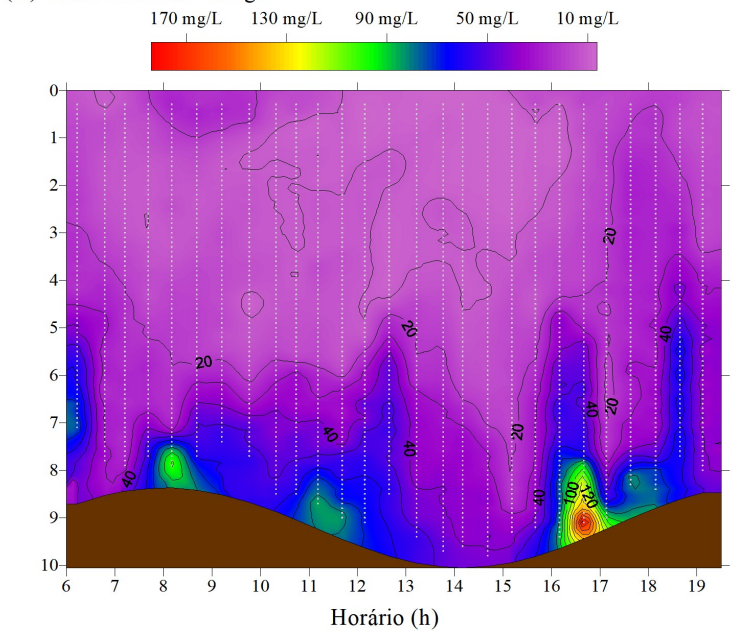
(B) Médio Estuário - Sizígia



(C) Baixo Estuário - Quadratura



(D) Baixo Estuário - Sizígia

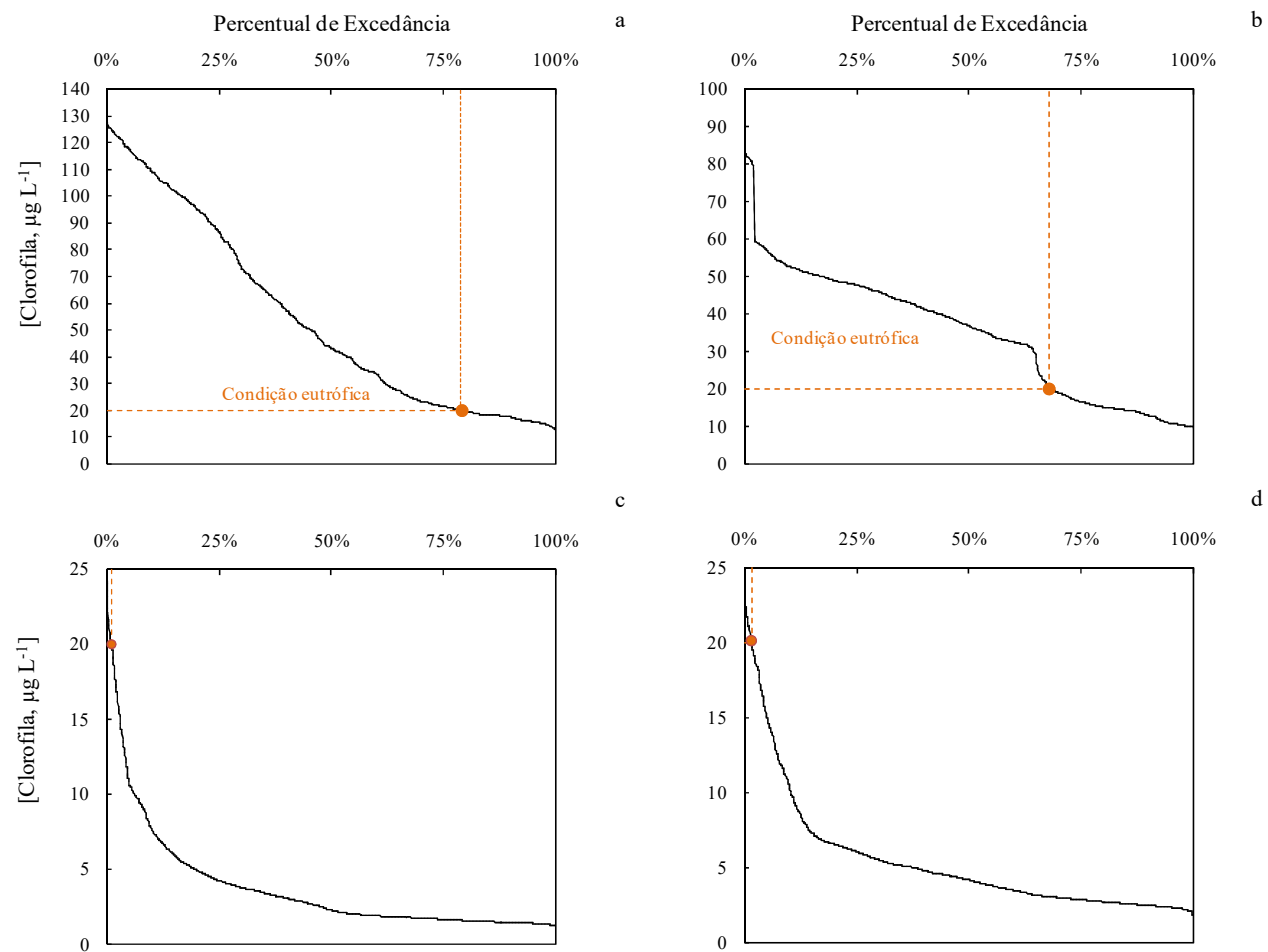


Fonte: O autor (2018).

A contribuição de produtores fitoplanctônicos foi avaliada através da concentração de clorofila. No médio estuário, a concentração de clorofila variou de 12,5 a 128 $\mu\text{g L}^{-1}$ (média: 54,1 $\mu\text{g L}^{-1}$) e de 9,69 a 84,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (média: 34,5 $\mu\text{g L}^{-1}$) durante as marés de quadratura e sizígia, respectivamente. Na coluna de água dessa região, a concentração de clorofila foi maior que 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ durante 79% e 68% do período de amostragem dos ciclos de maré de quadratura e sizígia, respectivamente (Figura 17a,b). Essas concentrações elevadas refletem uma condição eutrófica no médio estuário (USEPA, 2005). Em contraste, a concentração de clorofila variou de 1,18 a 24,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (média: 3,76 $\mu\text{g L}^{-1}$) e de 1,80 a 23,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (média: 5,39 $\mu\text{g L}^{-1}$) no baixo estuário durante as marés de quadratura e sizígia, respectivamente. Em apenas 1% do período de amostragem dos ciclos de maré de quadratura e sizígia, a concentração de clorofila nessa região foi maior que 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 17c,d). Dessa forma, o baixo estuário não reflete as condições eutróficas encontradas à montante.

No médio estuário, a concentração de clorofila aumentou durante a maré vazante e foi máxima na camada de água superficial durante a maré de quadratura (Figura 18a). Na estufa de baixamar e início da maré enchente, a concentração de clorofila apresentou os maiores valores (Figura 18a). Isso reflete o aporte fluvial de nutrientes, que favorece a produção primária no estuário (Flores-Montes, *dados não publicados*). A coluna de água apresentou um gradiente de concentração de clorofila, com valores reduzindo com a profundidade (Figura 18a). Esse gradiente reflete a estratificação da coluna de água em virtude dos processos de mistura condicionados pela velocidade das correntes. Na maré de sizígia, a concentração de clorofila foi reduzida na maior parte do ciclo de maré e a coluna de água não apresentou um acentuado gradiente de variação da concentração com a profundidade (Figura 18b). Apenas no início da noite, concentrações elevadas de clorofila foram observadas na coluna de água e refletem o transporte de biomassa fitoplanctônica produzida durante o dia à montante do ponto de amostragem (Figura 18b). Na camada de fundo, a concentração de clorofila foi relativamente baixa durante a maré enchente. Isso indica que a concentração máxima de MPS observada nessa região (ver Figura 16b) decorre da ressuspensão de sedimentos. No baixo estuário, a concentração de clorofila foi elevada ($> 6 \mu\text{g L}^{-1}$) apenas na camada superficial, com valores menores que 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ predominando na camada de fundo (Figura 18c, d). Na maré de quadratura, as concentrações máximas foram observadas na maré enchente (Figura 18c). Na maré de sizígia, as concentrações máximas foram observadas na maré enchente e na preamar (Figura 18d).

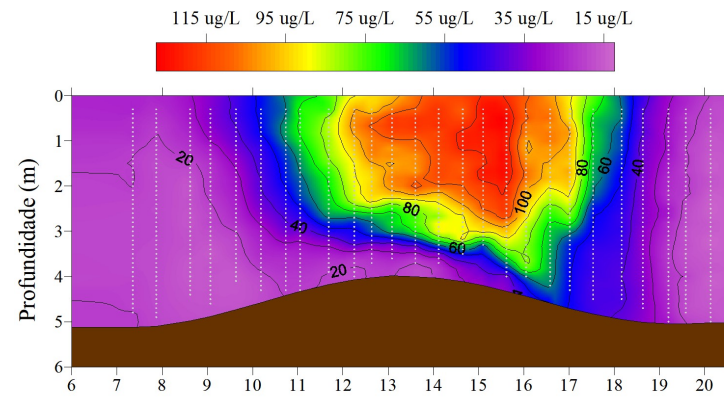
Figura 17 – Curva do percentual de excedência (frequência acumulada) para a concentração de clorofila ($\mu\text{g L}^{-1}$) na coluna de água no médio (a, b) e baixo estuário (c, d) durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia, respectivamente. As linhas tracejadas e o ponto em destaque representam a concentração acima da qual se observa uma condição eutrófica ($> 20 \mu\text{g L}^{-1}$) e a proporção (%) de tempo em que essa condição foi observada.



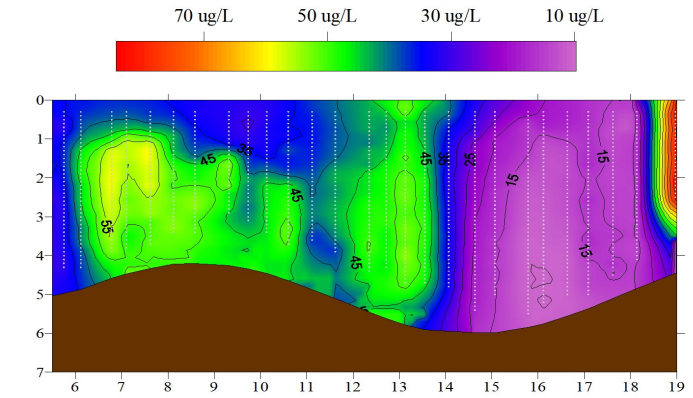
Fonte: O autor (2018).

Figura 18 – Seção temporal da concentração de clorofila ($\mu\text{g L}^{-1}$) no médio e baixo estuário durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia. Os pontos representam as profundidades de amostragem.

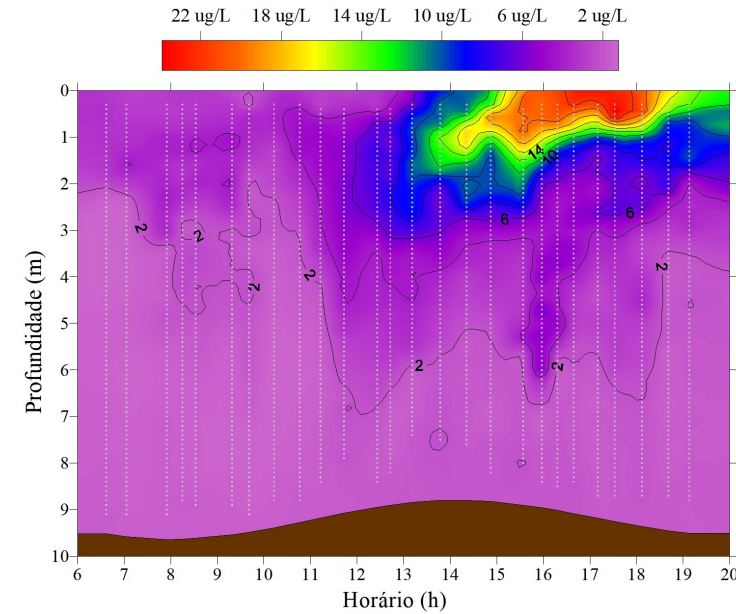
(A) Médio Estuário - Quadratura



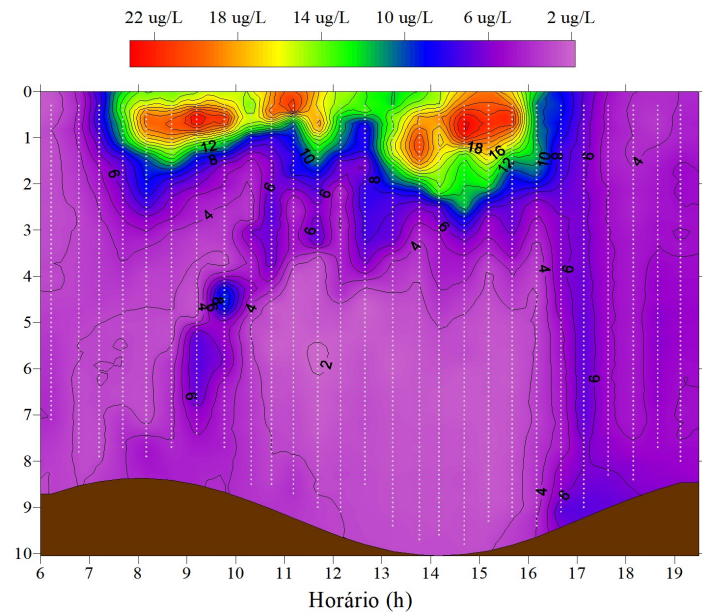
(B) Médio Estuário - Sizígia



(C) Baixo Estuário - Quadratura



(D) Baixo Estuário - Sizígia

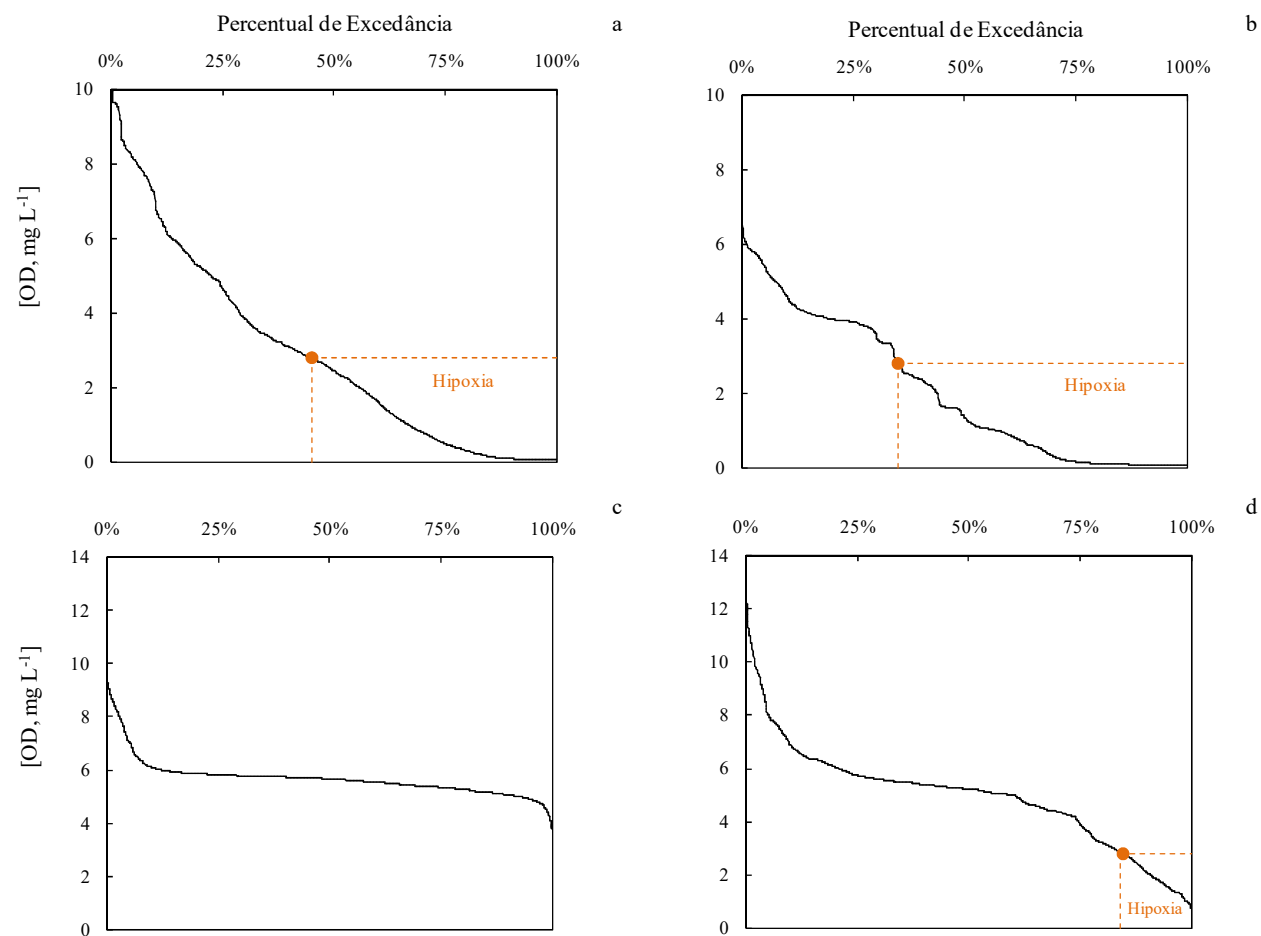


Fonte: O autor (2018).

A concentração de oxigênio dissolvido (OD) na coluna de água no médio estuário variou de 0,04 a 10,1 mg L⁻¹ (média: 2,89 mg L⁻¹) e de 0,06 a 6,52 mg L⁻¹ (média: 2,01 mg L⁻¹) nas marés de quadratura e sizígia, respectivamente. Nessa região, a concentração de OD foi menor que 2,8 mg L⁻¹ durante 55% e 65% do período de amostragem dos ciclos de maré de quadratura e sizígia, respectivamente (Figura 19a,b). Isso indica condição prolongada de hipoxia ([OD] < 2,8 mg L⁻¹; Diaz *et al.* (1995)) na coluna de água no médio estuário. Em contraste, no baixo estuário a concentração de OD não foi menor que 2,8 mg L⁻¹ durante a maré de quadratura (Figura 19c). Na maré de sizígia, durante 16% do período de amostragem a concentração foi menor que 2,8 mg L⁻¹ (Figura 19d).

A concentração de OD reduziu com a profundidade no médio e baixo estuário (Figura 20). No médio estuário, a camada de fundo apresentou condição quase anóxica (OD < 0,50 mg L⁻¹) durante 50% do período de amostragem de ambos os ciclos de maré. Na maré de quadratura, a concentração de OD na camada superficial foi elevada (> 4 mg L⁻¹) durante a maré enchente (Figura 20a) e coincidiu com o período de máxima concentração de clorofila nessa região (ver Figura 18a). Isso ocorre porque o oxigênio molecular é um produto da fotossíntese dos produtores fitoplanctônicos. Na maré de sizígia, a concentração de OD aumentou em toda a coluna de água durante a maré enchente (Figura 20b). Esse aumento está relacionado ao influxo de água do mar com concentrações relativamente elevadas de oxigênio dissolvido. Na maré vazante, a concentração de OD reduziu em toda a coluna de água (Figura 20b), refletindo o aporte fluvial de MO. No baixo estuário, a concentração de OD na camada superficial aumentou durante a maré vazante e foi máxima na maré enchente, coincidindo com o período de máxima produção primária (Figura 20c). Na maré de sizígia, a concentração de OD aumentou em toda a coluna de água durante a maré enchente e alcançou valores máximos na camada superficial logo após a preamar. Essa oxigenação decorreu do aumento na produção primária planctônica e do influxo de água do mar.

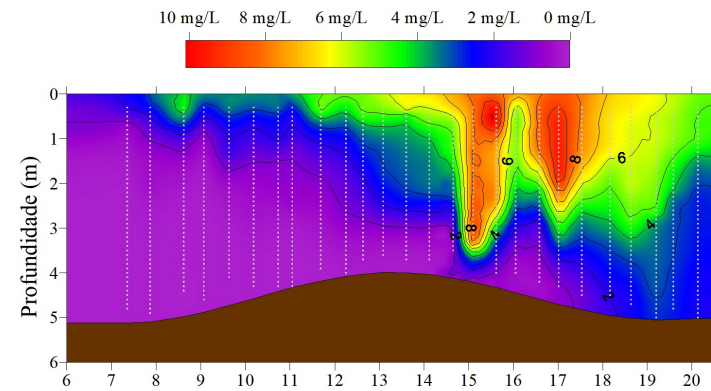
Figura 19 – Curva do percentual de excedência (frequência acumulada) para a concentração de oxigênio dissolvido (OD, mg L^{-1}) na coluna de água no médio (a, b) e baixo estuário (c, d) durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia, respectivamente. As linhas tracejadas e o ponto em destaque representam a concentração abaixo da qual se observa uma condição de hipoxia ($< 2,8 \text{ mg L}^{-1}$) e a proporção (%) de tempo em que essa condição foi observada.



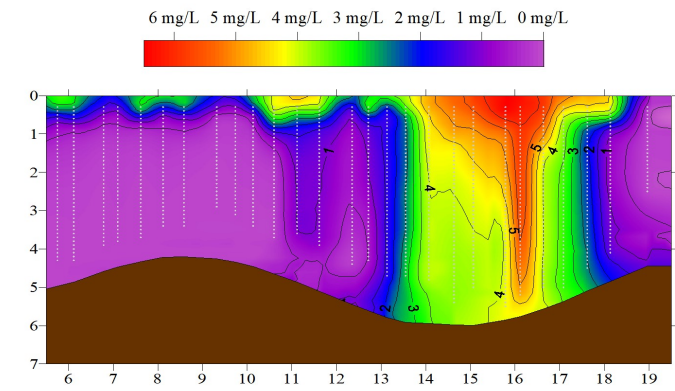
Fonte: O autor (2018).

Figura 20 – Seção temporal da concentração de oxigênio dissolvido (mg L^{-1}) no médio e baixo estuário durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia. Os pontos representam as profundidades de amostragem.

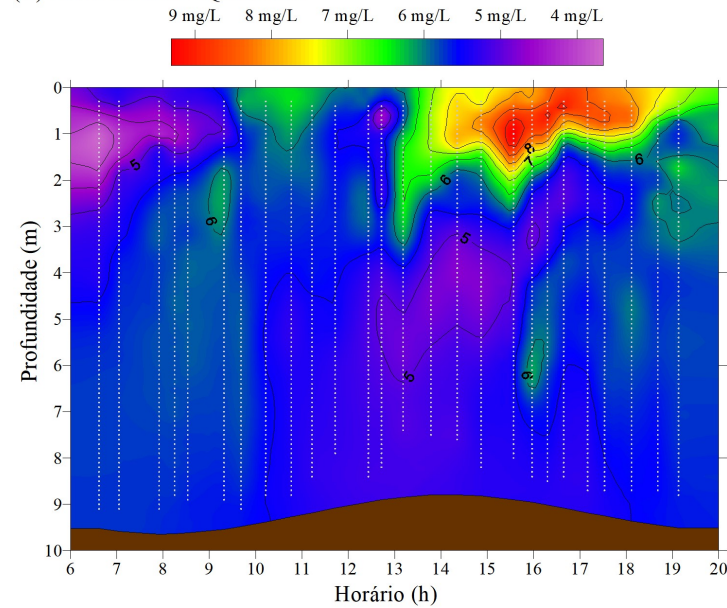
(A) Médio Estuário - Quadratura



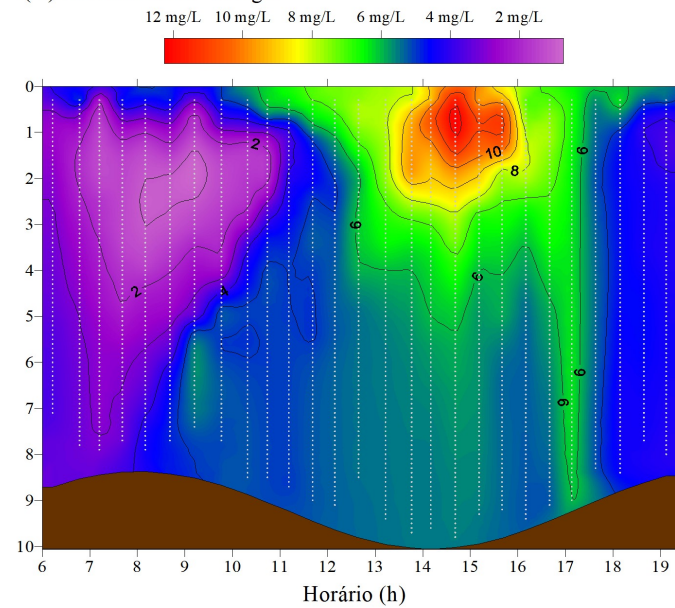
(B) Médio Estuário - Sizígia



(C) Baixo Estuário - Quadratura



(D) Baixo Estuário - Sizígia



Fonte: O autor (2018).

6.3.2 Variação mareal das assinaturas elementar e isotópica

A MOP no médio e baixo estuário do SERC foi caracterizada pelos percentuais elementares de NT e CO e pelas razões COP:Clorofila, $(C:N)_a$, $\delta^{15}N$ e $\delta^{13}C$. No médio estuário ($n = 36$), os percentuais de NT e CO variaram de 1,38 a 4,27% (média: 2,74%) e de 7,81 a 23,2% (média: 15,6%), respectivamente, durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia. No baixo estuário ($n = 36$), os percentuais de NT e CO variaram de 0,27 a 2,42% (média: 0,93%) e de 2,22 a 14,2% (média: 5,51%), respectivamente, durante ambos os ciclos de maré. O percentual de NT esteve significativamente relacionado ao percentual de CO ($F_{1,34} > 2000$, $p < 0,0001$) nas camadas superficial (NT (%) = $0,07 + 0,17 \cdot CO$ (%), $R^2 = 0,98$) e de fundo (NT (%) = $-0,14 + 0,18 \cdot CO$ (%), $R^2 = 0,99$), com interceptos aproximadamente iguais a zero. Dessa forma, espécies químicas com NO predominaram na composição de NT em ambas as camadas de água. A ANOVA bifatorial indicou que os percentuais elementares foram significativamente maiores no médio estuário relativamente ao baixo estuário e na camada de fundo relativamente à camada superficial (Tabela 19). Os maiores percentuais elementares no médio estuário refletem a condição eutrófica dessa região e sugerem MO predominantemente proveniente de fontes biológicas e/ou esgoto doméstico, que exibem percentuais elevados de MO (Hedges *et al.*, 2002; Hedges e Mann, 1979). Em contraste, detritos parecem ser a fonte predominante de MO no baixo estuário e na camada de fundo.

No médio estuário, a razão COP:Clorofila variou de 49,7 a 118 (média: 79,3) e de 72,1 a 193 (média: 114) durante as marés de quadratura e sizígia, respectivamente. Em ambos os ciclos de maré, não foram observados gradientes de variação da razão COP:Clorofila com a profundidade (Figura 21a, b). Na maré de quadratura, a razão COP:Clorofila reduziu durante a maré vazante, com razões menores que 70 na estufa de baixamar (Figura 21a). Na maré enchente, a razão COP:Clorofila aumentou novamente, porém não se observaram razões COP:Clorofila maiores que 120 (Figura 21a). Isso sugere que em toda a coluna de água no médio estuário a MOP é composta predominantemente de MO proveniente de produtores fitoplanctônicos (Wang *et al.*, 2011). No baixo estuário, a razão COP:Clorofila aumentou de forma homogênea com a profundidade ao longo de ambos os ciclos de maré (Figura 21c, d). Na camada de fundo, a razão COP:Clorofila foi maior que 300, indicando predominância de detritos na MOP (Rezende *et al.*, 2010). Na maré de quadratura, a razão COP:Clorofila na camada de fundo aumentou durante a maré vazante (Figura 21c). Na maré de sizígia, razões elevadas foram observadas na maré enchente e vazante (Figura 21d). Isso está relacionado à ressuspensão de sedimentos (ver Figura 16d), que contém predominantemente MO degradada.

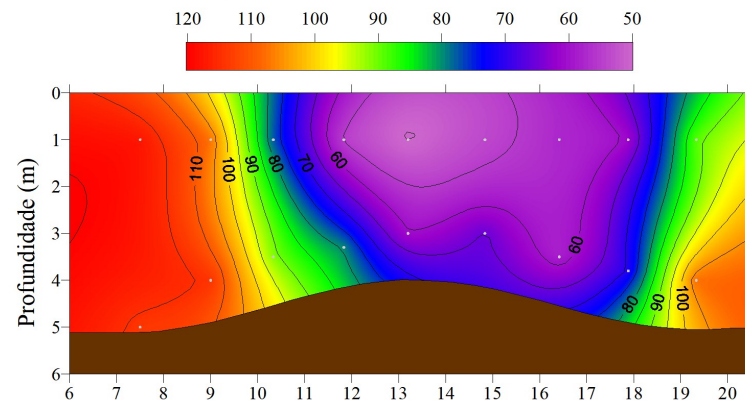
Tabela 19 – Resultados das análises de variância bifatorial (localização (L) - médio e baixo estuário - e profundidade (P) - superfície e fundo) para os percentuais de nitrogênio total (NT) e carbono orgânico (CO), razão entre as concentrações de CO particulado e clorofila (COP:Clorofila), razão (C:N)_a, $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ do material particulado em suspensão. A coluna “Maior” indica o local onde se encontrou a média significativamente mais alta. Legenda: gl = grau de liberdade; QM = quadrado médio; F = resultado do teste F ; p = probabilidade associada ao valor F , com nível de significância (α) igual a 0,05; ME = médio estuário; BE = baixo estuário; Sup = superfície; F = fundo.

Marcador	Fator	gl	QM	F (p)	Maior média
NT (%)	Localização	1	59,1	157 (< 0,0001)	ME
	Profundidade	1	11,1	29,5 (< 0,0001)	Sup
	L x P	1	2,73	7,25 (0,009)	
	Resíduo	68	0,38		
CO (%)	Localização	1	1837	152 (< 0,0001)	ME
	Profundidade	1	243	20,2 (< 0,0001)	Sup
	L x P	1	57,1	4,74 (0,03)	
	Resíduo	68	12,01		
COP:Clorofila	Localização	1	520319	119 (< 0,0001)	BE
	Profundidade	1	468173	107 (< 0,0001)	Fundo
	L x P	1	455042	104 (< 0,0001)	
	Resíduo	68	4355		
Razão (C:N) _a	Localização	1	31,7	81,7 (< 0,0001)	BE
	Profundidade	1	51,2	132 (< 0,0001)	Fundo
	L x P	1	43,4	112 (< 0,0001)	
	Resíduo	68	0,39		
$\delta^{15}\text{N}$	Localização	1	515	114 (< 0,0001)	BE
	Profundidade	1	37,5	8,31 (0,005)	Fundo
	L x P	1	50,4	11,2 (0,001)	
	Resíduo	68	4,51		
$\delta^{13}\text{C}$	Localização	1	187	97,7 (< 0,0001)	BE
	Profundidade	1	15,5	8,10 (0,006)	Sup
	L x P	1	24,0	12,5 (0,001)	
	Resíduo	68	1,92		

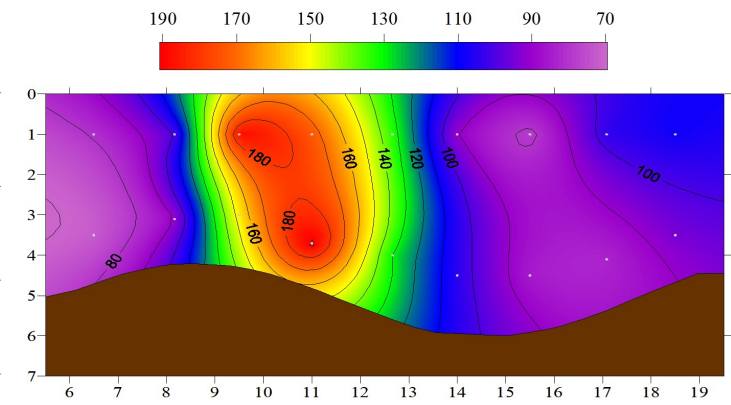
Fonte: O autor (2018).

Figura 21 – Seção temporal da razão entre as concentrações de carbono orgânico particulado e clorofila no médio e baixo estuário durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia. Os pontos representam as profundidades de amostragem.

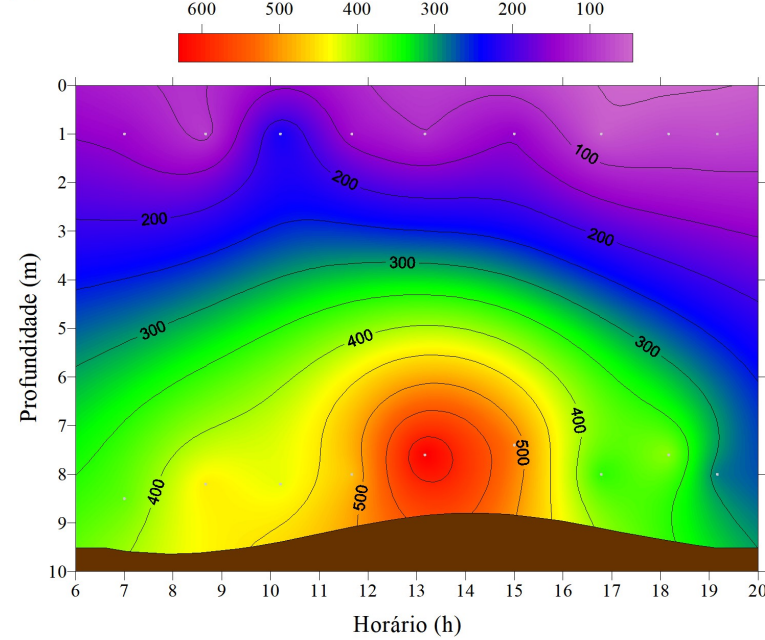
(A) Médio estuário - Quadratura



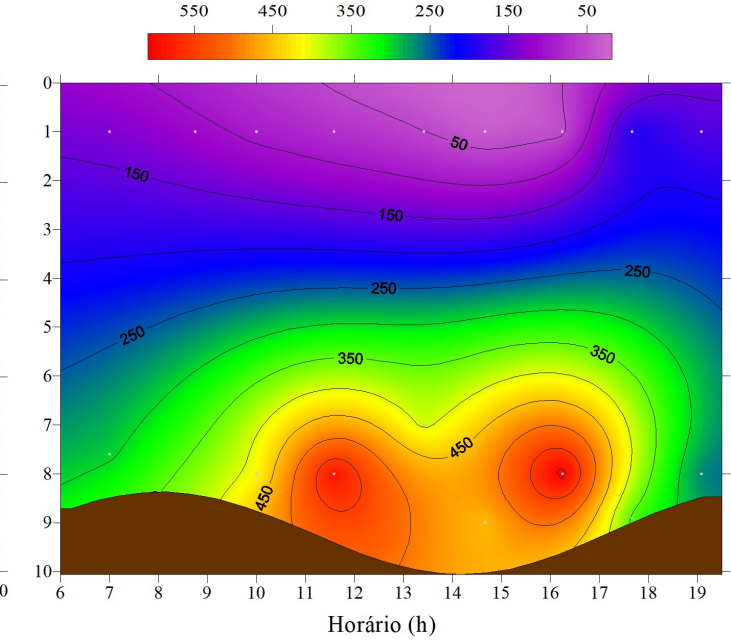
(B) Médio estuário - Sizígia



(C) Baixo estuário - Quadratura



(D) Baixo estuário - Sizígia



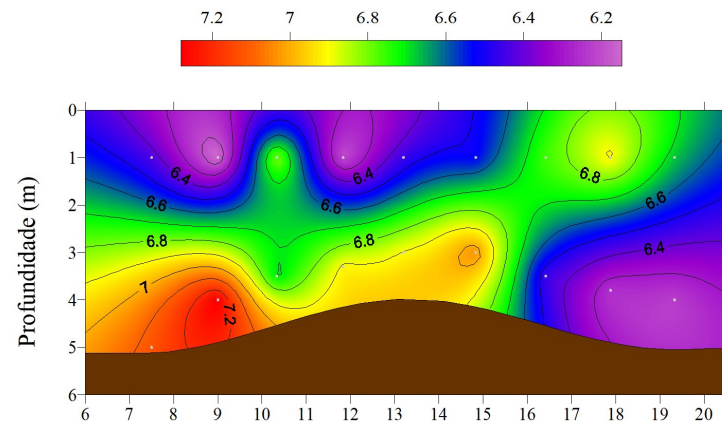
Fonte: O autor (2018).

A razão $(C:N)_a$ da MOP variou de 6,13 a 7,30 (média: 6,66) e de 5,97 a 7,36 (média: 6,68) durante as marés de quadratura e sizígia, respectivamente, no médio estuário. No baixo estuário, essa razão variou de 5,95 a 9,79 (média: 7,66) e de 5,66 a 11,5 (média: 8,33) durante as marés de quadratura e sizígia, respectivamente. No médio estuário, observou-se um gradiente de variação da razão $(C:N)_a$ com a profundidade durante o ciclo de maré de quadratura (Figura 22a). Esse gradiente foi mais acentuado durante a maré vazante, porém se atenuou durante a baixamar e na preamar (Figura 22a). Nesses períodos, a razão $(C:N)_a$ se aproximou das razões reportadas para o fitoplâncton ($(C:N)_a = 6,6$) (Middelburg e Nieuwenhuize, 1998). Na maré de sizígia, a razão $(C:N)_a$ aumentou durante a maré enchente, reduzindo em seguida durante a maré vazante (Figura 22b). No baixo estuário, a razão $(C:N)_a$ da MOP nas camadas superficial e de fundo se manteve constante ao longo de ambos os ciclos de maré (Figura 22c, d). Apesar disso, observou-se uma tendência de aumento nesse marcador com a profundidade em ambos os ciclos de maré (Figura 22c, d).

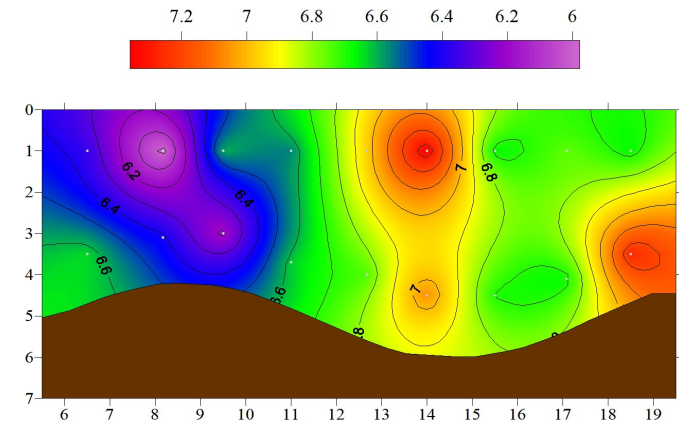
O $\delta^{15}N$ variou de -5,06 a +1,75‰ (média: -1,41‰) e de -3,11 a +1,22‰ (média: -1,39‰) durante as marés de quadratura e sizígia, respectivamente, no médio estuário. No baixo estuário, o $\delta^{15}N$ variou de -4,35 a +6,90‰ (média: +2,26‰) e de +2,15 a +9,43‰ (média: +5,64‰) durante as marés de quadratura e sizígia, respectivamente. No médio estuário, não se observou gradiente de variação do $\delta^{15}N$ com a profundidade durante maré de quadratura (Figura 23a). Apesar disso, o $\delta^{15}N$ reduziu ao longo do dia e desse ciclo de maré (Figura 23a). Na maré de sizígia, o $\delta^{15}N$ reduziu durante maré enchente, aumentando durante a maré vazante seguinte (Figura 23b). No baixo estuário, observou-se um gradiente de aumento do $\delta^{15}N$ com a profundidade na baixamar da maré de quadratura e da maré de sizígia (Figura 23c, d). Na maré de sizígia, o $\delta^{15}N$ aumentou durante maré enchente, com maiores razões observadas na camada superficial (Figura 23d). Visto que o NO predominou na composição de NT da MOP, a variação mareal do $\delta^{15}N$ reflete a assimilação das diferentes espécies químicas de NID pelo fitoplâncton (ver seção 6.2) e o efeito dos processos diagenéticos da MOP.

Figura 22 – Seção temporal da razão $(C:N)_a$ no médio e baixo estuário durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia. Os pontos representam as profundidades de amostragem.

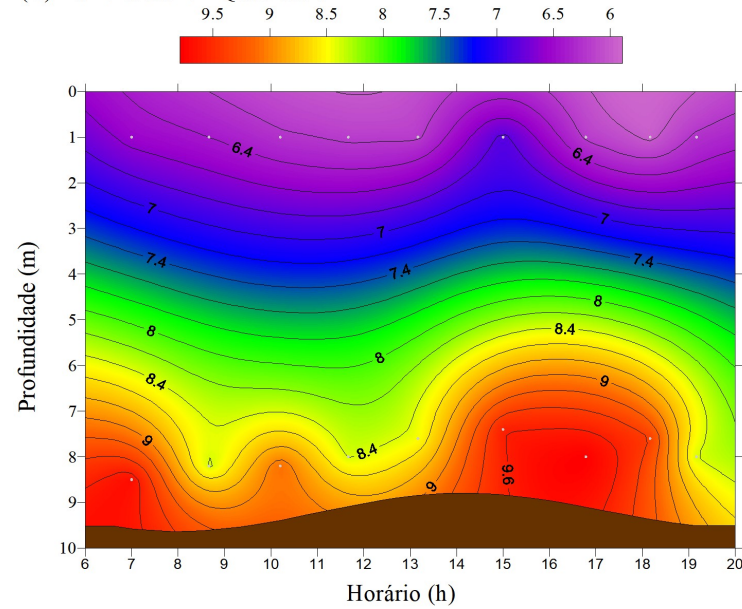
(A) Médio estuário - Quadratura



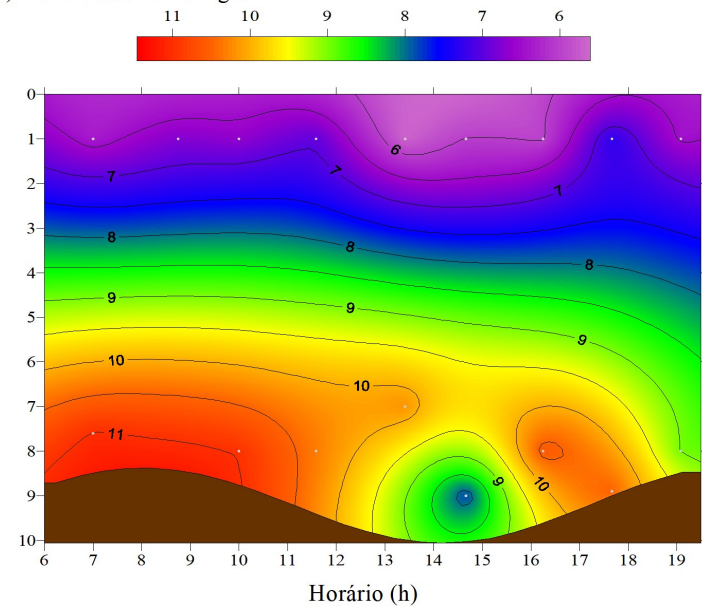
(B) Médio estuário - Sizígia



(C) Baixo estuário - Quadratura



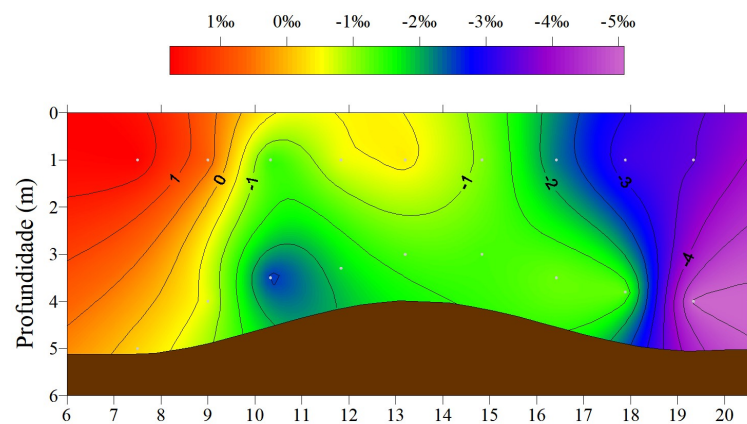
(D) Baixo estuário - Sizígia



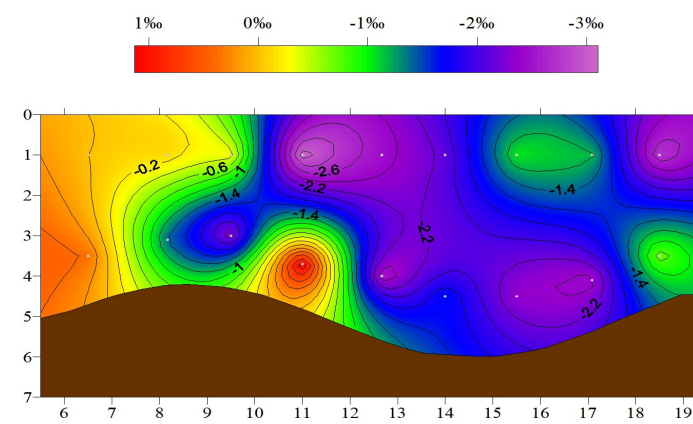
Fonte: O autor (2018).

Figura 23 – Seção temporal da razão isotópica do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$, ‰) no médio e baixo estuário durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia. Os pontos representam as profundidades de amostragem.

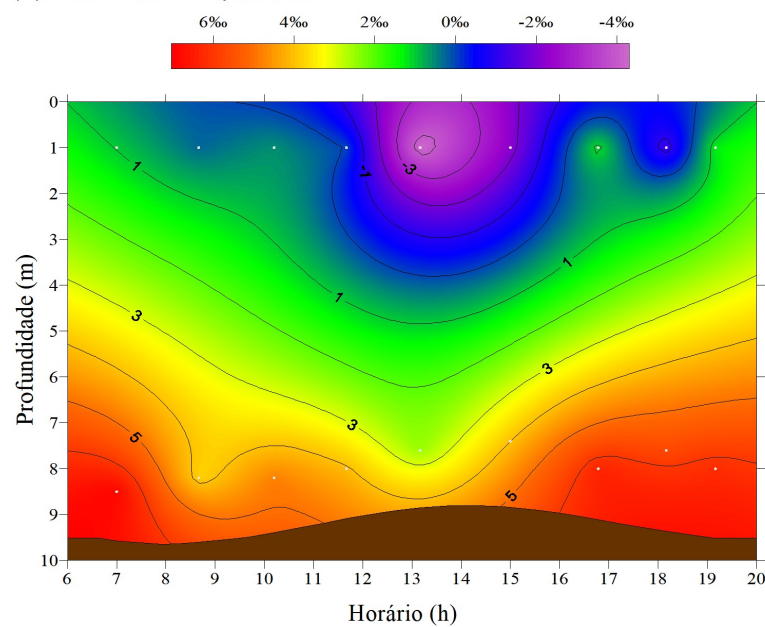
(A) Médio estuário - Quadratura



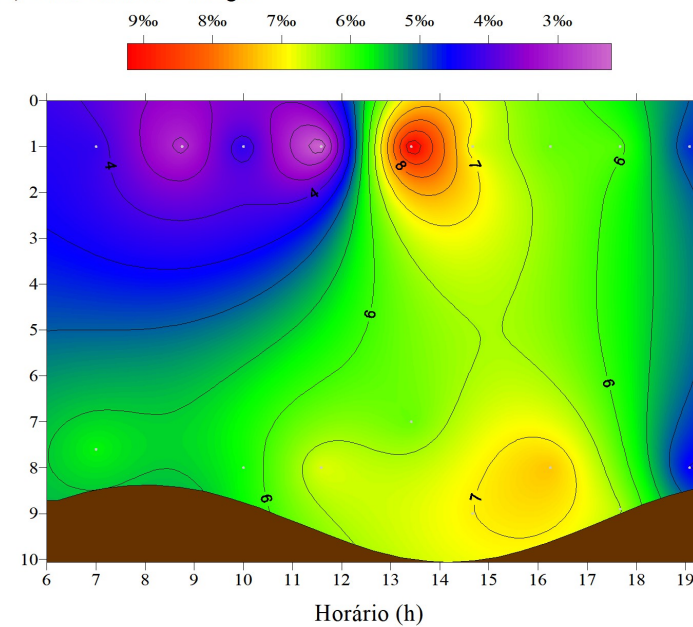
(B) Médio estuário - Sizígia



(C) Baixo estuário - Quadratura



(D) Baixo estuário - Sizígia



Fonte: O autor (2018).

O $\delta^{13}\text{C}$ da MOP variou de -27,43 a -24,56‰ (média: -25,94‰) e de -29,05 a -23,34‰ (média: -26,30‰) durante as marés de quadratura e sizígia, respectivamente, no médio estuário. No baixo estuário, o $\delta^{13}\text{C}$ variou de -24,47 a -21,01‰ (média: -22,84‰) e de -24,94 a -18,47‰ (média: -22,94‰) durante as marés de quadratura e sizígia, respectivamente. No médio estuário, o $\delta^{13}\text{C}$ reduziu durante a maré vazante do ciclo de quadratura (Figura 24a) e aumentou durante a maré enchente de sizígia (Figura 24b). Não se observaram gradientes de variação do $\delta^{13}\text{C}$ com a profundidade em ambos os ciclos de maré (Figura 24a, b). No baixo estuário, um gradiente de redução do $\delta^{13}\text{C}$ com a profundidade foi observado na baixamar da maré de quadratura (Figura 24d) e na maré enchente do ciclo de sizígia (Figura 24d).

O gráfico MDS demonstrou que as assinaturas elementar e isotópica da MOP coletada no médio e baixo estuário formam grupos distintos (Figura 25a), indicando origens diferentes da MOP. A ANOVA indicou assinaturas significativamente mais altas no baixo estuário (Tabela 19). A variação longitudinal das assinaturas reflete a mistura de MO proveniente de fontes terrestres, aquáticas e antrópicas. Esse perfil de variação é frequentemente reportado para estuários (Gearing, 2013). Nos estuários, a contribuição do aporte de MO proveniente de plantas terrestres (relativamente mais empobrecidas em ^{13}C e menos enriquecidas em ^{15}N) diminui em direção à foz do estuário, enquanto a contribuição do aporte marinho (relativamente mais enriquecido em ^{13}C e ^{15}N) aumenta. Isso faz com que as misturas de MO exibam um aumento progressivo nas assinaturas isotópicas em direção à foz. Além disso, a variação longitudinal no $\delta^{15}\text{N}$ e no $\delta^{13}\text{C}$ da MOP também está relacionada às modificações na assinatura isotópica do fitoplâncton. Essa modificação reflete as diferenças na assinatura isotópica das fontes de NID e CID assimilados pelo fitoplâncton (ver seção 6.2; Bouillon *et al.*, 2011; Montoya, 2007).

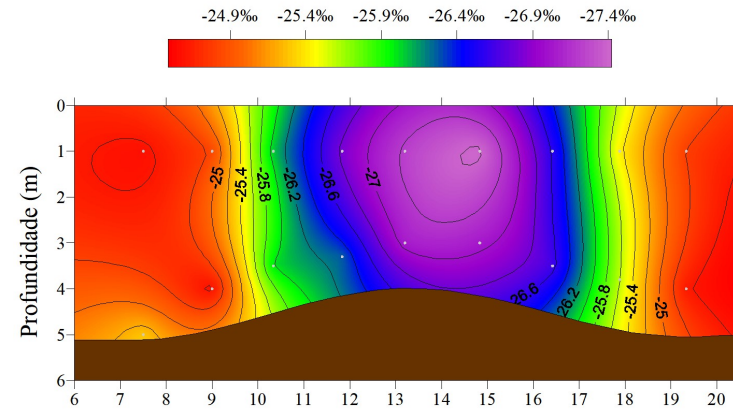
O gráfico MDS também demonstrou grupos distintos para a MOP coletada nas camadas superficial e de fundo (Figura 25b). A ANOVA indicou razão $(\text{C:N})_a$ e $\delta^{15}\text{N}$ significativamente mais altos na MOP coletada no fundo, enquanto o $\delta^{13}\text{C}$ exibiu um padrão inverso (Tabela 19). Isso indica que a MOP superficial é composta predominantemente pela biomassa do fitoplâncton, enquanto a MOP de fundo é composta por detritos. Em geral, a razão $(\text{C:N})_a$ e o $\delta^{15}\text{N}$ são os marcadores mais sensíveis às modificações diagenéticas (Freudenthal *et al.*, 2001). No SERC, a razão $(\text{C:N})_a$ e o $\delta^{15}\text{N}$ da MOP de fundo aumentou em média 1,68 e 1,44‰, respectivamente, em relação à MOP superficial. Em contraste, o $\delta^{13}\text{C}$ reduziu em média 0,93‰. A interação significativa entre os fatores localização e profundidade (Tabela 19) indica que a diferença entre as assinaturas da MOP na coluna de água depende da localização no estuário. A diferença nas assinaturas da MOP superficial e de

fundo no médio estuário foi menor relativamente ao observado no baixo estuário. Isso está relacionado aos processos de mistura no médio estuário devido à menor profundidade local. Essa mistura homogeniza a MOP ao longo da coluna de água.

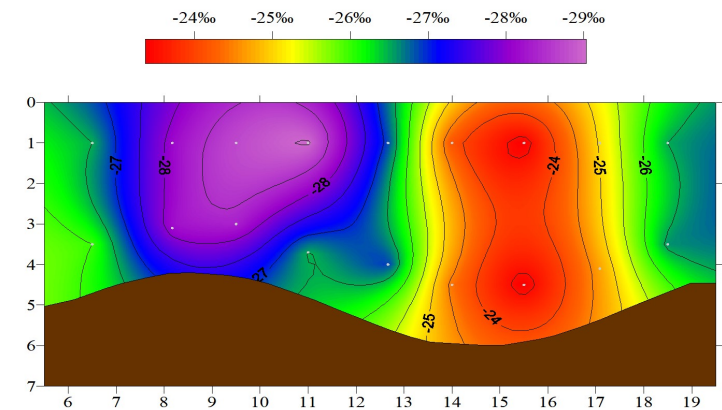
Figura 24 – Seção temporal da razão isotópica do carbono ($\delta^{13}\text{C}$, ‰) no médio e baixo estuário durante os ciclos de maré de quadratura e sizígia.

Os pontos representam as profundidades de amostragem.

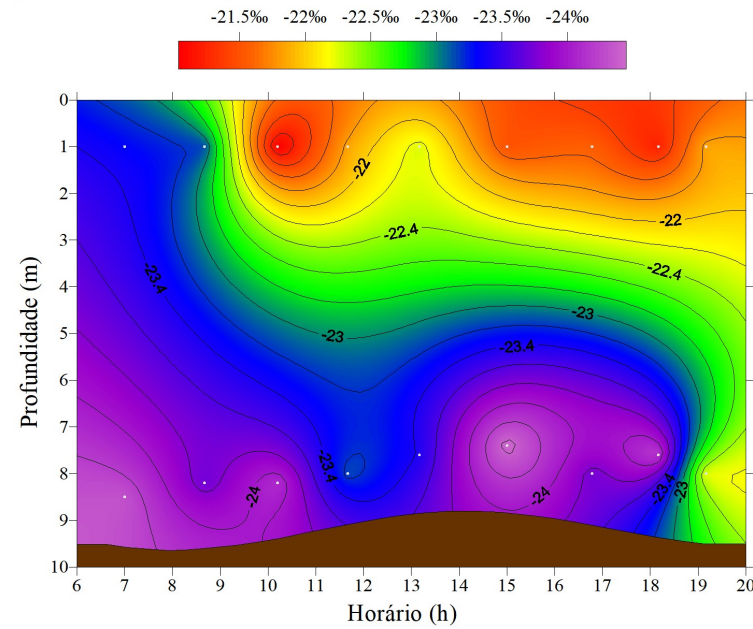
(A) Médio estuário - Quadratura



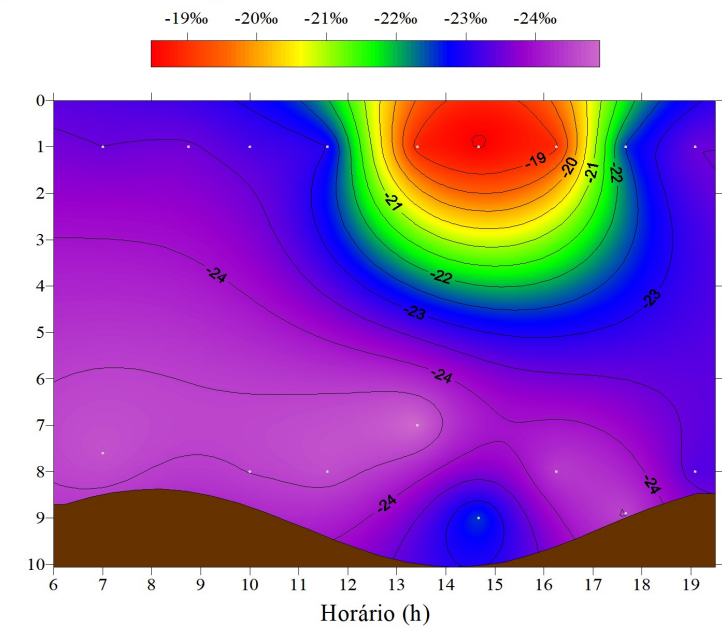
(B) Médio estuário - Sizígia



(C) Baixo estuário - Quadratura

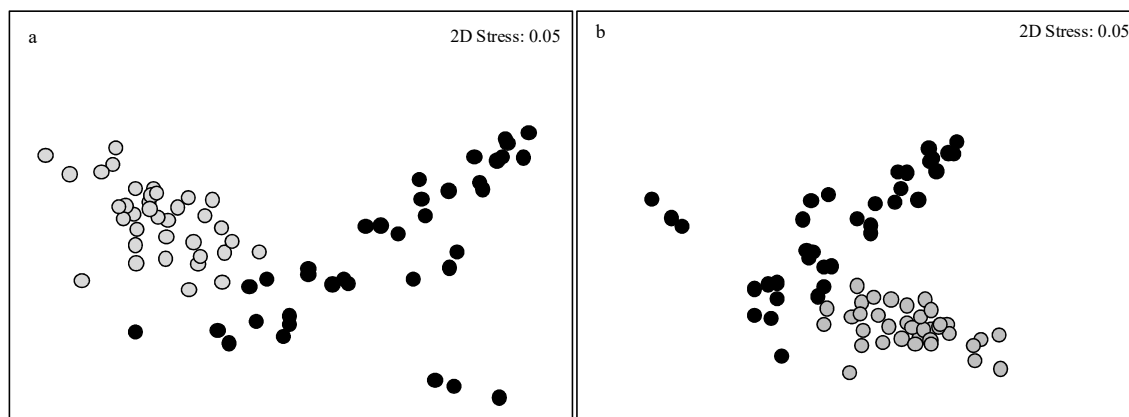


(D) Baixo estuário - Sizígia



Fonte: O autor (2018).

Figura 25 – Gráficos MDS apresentando os grupos da matéria orgânica particulada em suspensão coletada no médio (círculos cinzas) e baixo (círculos pretos) estuário (a) bem como nas camadas superficial (círculos cinzas) e de fundo (círculos pretos) (b).



Fonte: O autor (2018).

6.3.3 Fatores que regulam as assinaturas da MOP

A análise de fatores foi utilizada para identificar os processos que regulam a variação nas assinaturas da MOP ao longo do ciclo de maré. Nessa análise, foram incluídos os parâmetros físico-químicos e bioquímicos medidos na coluna de água (temperatura, salinidade, concentração de OD, MPS e clorofila) junto com os percentuais de NT, CO, razão $(C:N)_a$, razão COP:Clorofila, $\delta^{15}N$ e $\delta^{13}C$ da MOP (Tabela 20; Figura 26). A análise de fatores extraiu dois componentes, que explicaram 77% da variância dos dados (Tabela 20; Figura 26). O componente principal 1 (PC1) explicou 47% da variância total e exibiu cargas elevadas para as seguintes variáveis: temperatura, NT, CO, razão $(C:N)_a$, razão COP:Clorofila e $\delta^{15}N$ (Tabela 20; Figura 26). O PC2 explicou 30% da variância total e exibiu cargas elevadas para a salinidade, concentração de OD, MPS, clorofila e $\delta^{13}C$ (Tabela 20; Figura 26). As variáveis salinidade, concentração de MPS e de clorofila também apresentaram cargas relativamente altas no PC1, indicando que essas variáveis também influenciam os processos representados por esse componente (Tabela 20; Figura 26).

Em estuários, dois processos primários explicam as variações nas assinaturas da MOP: mistura conservativa de aportes de MO e fracionamento isotópico (Finlay e Kendall, 2007). O processo de mistura conservativa é a contribuição de duas ou mais fontes de MO para determinada mistura, enquanto o fracionamento reflete as modificações diagenéticas. A associação observada no PC1 indica que esse componente representa o ciclo de crescimento do fitoplâncton e seu efeito sobre a razão $(C:N)_a$ e o $\delta^{15}N$ da MOP. Além disso, o PC1

também representa as modificações diagenéticas da MOP e os subsequentes fracionamentos isotópicos. A diagênese da MO é descrita por remover seletivamente compostos nitrogenados e por apresentar fatores de enriquecimento isotópico negativos (ver Tabela 16), resultando em aumentos na razão $(C:N)_a$ e no $\delta^{15}N$ da MO não degradada (Freudenthal *et al.*, 2001; Lehmann *et al.*, 2002; Macko e Estep, 1984; ver discussão na seção 6.4). A degradação da biomassa de produtores primários remove seletivamente pigmentos fotossintéticos lábeis (e.g., clorofila) e produz detritos com elevada razão COP:Clorofila, razão $(C:N)_a$ e $\delta^{15}N$ (Bianchi *et al.*, 2000).

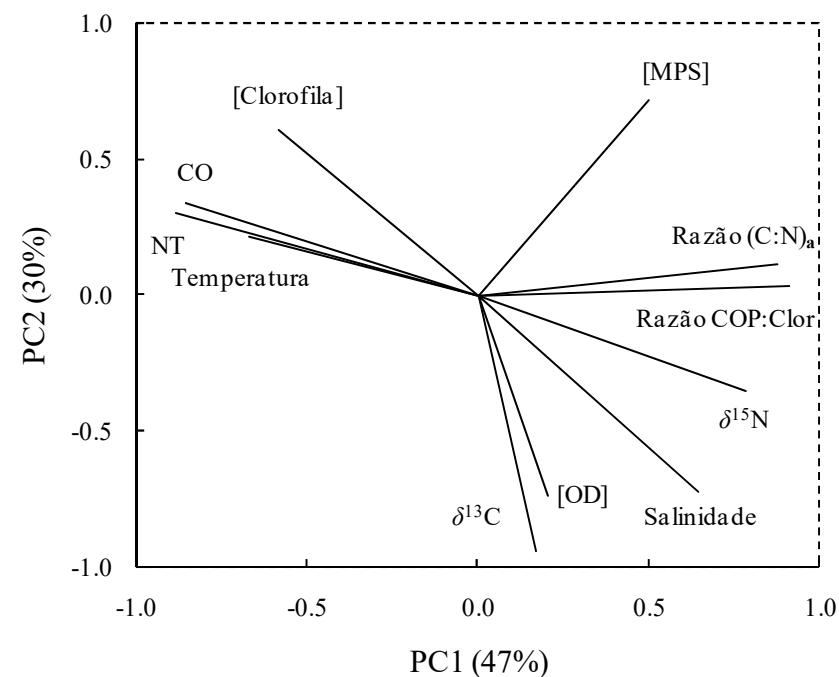
O processo de mistura conservativa é visualizado pela associação direta entre as assinaturas da MOP e a salinidade superficial (Tabela 20; Figura 26). Essas relações foram modeladas através da análise de regressão linear (Figura 27). Relações lineares significativas ($F_{1,34} > 121$, $p < 0,0001$) foram observadas entre $\delta^{13}C$ versus salinidade e $\delta^{15}N$ versus salinidade (Figura 27^{a,b}). Dessa forma, o PC2 representa o processo de mistura conservativa e seu efeito sobre o $\delta^{13}C$ da MOP. A modelagem indicou interceptos ($\delta^{13}C = -28,28\text{‰}$ e $\delta^{15}N = -2,59\text{‰}$; Figura 27^{a,b}) próximos da assinatura isotópica de OS-C3 locais e do fitoplâncton estuarino no médio estuário (Tabela 18). Isso indica que a mistura conservativa ocorre a partir do aporte de MO proveniente de fontes relativamente empobrecidas em ^{13}C (OS-C3 e fitoplâncton no médio estuário) e enriquecidas em ^{13}C (fitoplâncton no baixo estuário e esgoto doméstico).

Tabela 20 – Resultados da análise de fatores e componentes extraídos pelo método dos componentes principais após padronização das variáveis medidas na coluna de água e na matéria orgânica particulada em suspensão. Legenda: OD = oxigênio dissolvido; MPS = material particulado em suspensão; NT = nitrogênio total; CO = carbono orgânico; C:N = razão estequiométrica carbono/nitrogênio; COP = carbono orgânico particulado. Valores em negrito indicam as maiores cargas em módulo.

	PC1	PC2	Comunalidade
Temperatura (°C)	-0,67	0,22	0,49
NT (%)	-0,88	0,30	0,87
CO (%)	-0,85	0,34	0,84
Razão (C:N) _a	0,87	0,12	0,78
Razão COP:Clorofila	0,91	0,04	0,83
$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	0,78	-0,35	0,74
Salinidade	0,65	-0,73	0,95
OD (mg L ⁻¹)	0,20	-0,73	0,58
MPS (mg L ⁻¹)	0,50	0,72	0,77
Clorofila (µg L ⁻¹)	-0,58	0,61	0,71
$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	0,17	-0,94	0,91
Autovalores (<i>Eigenvalues</i>)	5,22	3,22	
Variância (%)	47%	30%	

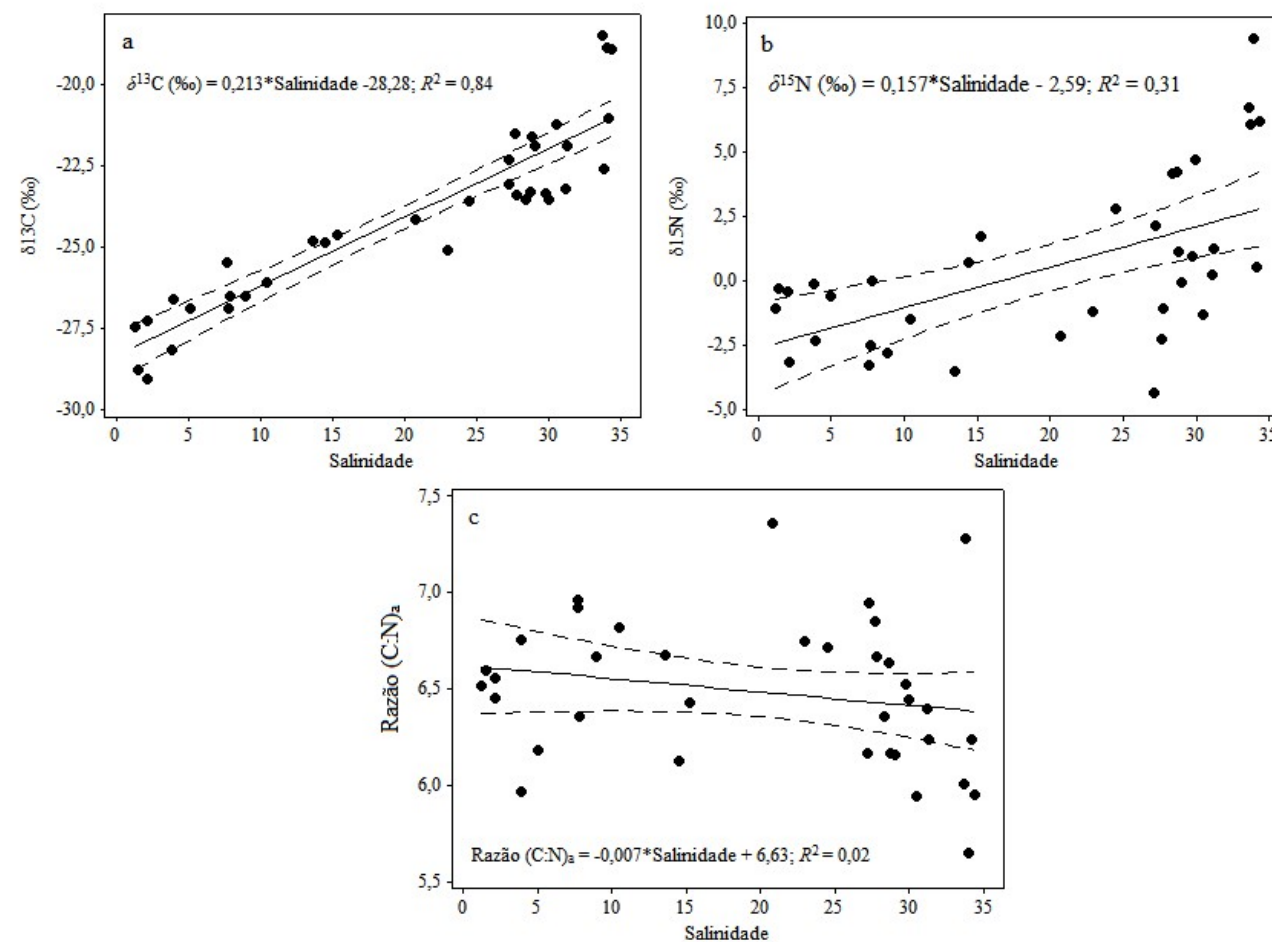
Fonte: O autor (2018).

Figura 26 – Componentes extraídos na análise de fatores aplicada às variáveis medidas na coluna de água e na matéria orgânica particulada em suspensão. Legenda: OD = oxigênio dissolvido; MPS = material particulado em suspensão; NT = nitrogênio total; CO = carbono orgânico; (C:N)_a = razão estequiométrica carbono/nitrogênio; COP = carbono orgânico particulado; Clor = clorofila.



Fonte: O autor (2018).

Figura 27 – Gráfico de dispersão do (a) $\delta^{13}\text{C}$ (‰), (b) $\delta^{15}\text{N}$ (‰) e (c) razão (C:N)_a da matéria orgânica particulada em suspensão em função da salinidade da água superficial. O modelo de regressão linear para cada relação é apresentado juntamente com o intervalo de confiança e o coeficiente de determinação (R^2).



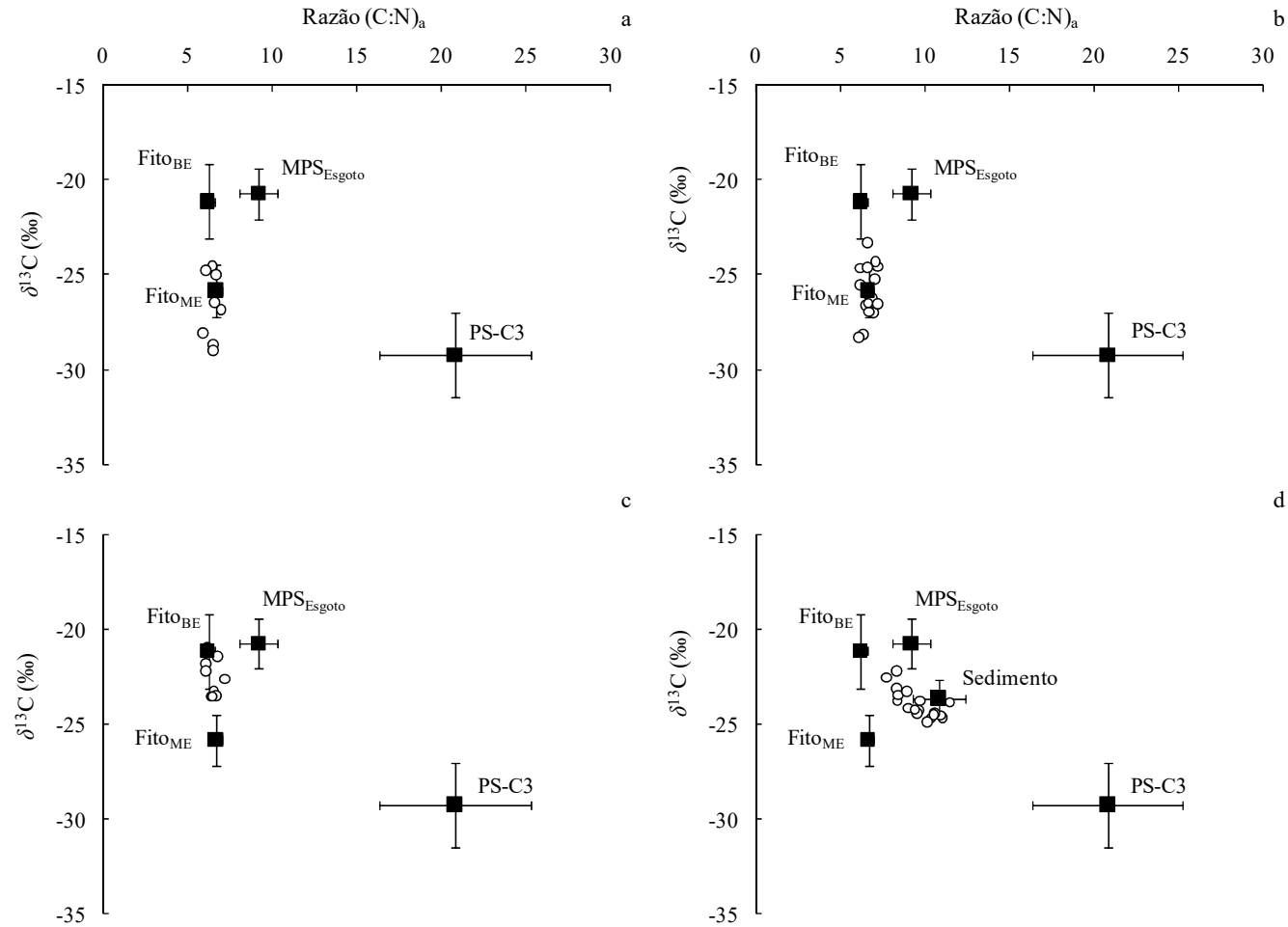
Fonte: O autor (2018).

6.3.4 Origem da MOP

No médio estuário do SERC, o gráfico bivariado razão $(C:N)_a$ versus $\delta^{13}C$ indicou que a origem da MOP esteve predominantemente associada ao fitoplâncton estuarino (Figura 28a,b). Nessa região, o modelo SIAR estimou que a MOP coletada nas camadas superficial e de fundo foi composta, respectivamente, por 96% e 97% de MO proveniente da produção fitoplanctônica (Tabela 21). De forma similar, a MOP superficial coletada no baixo estuário foi composta predominantemente (94%) por MO proveniente da produção primária planctônica (Figura 28c). Estimativa similar (92%) foi obtida a partir das assinaturas reportadas por Travassos (2016) para a MOP coletada durante o período seco no estuário do Rio Capibaribe (Tabela 21). Em contraste, a contribuição do fitoplâncton foi relativamente menor (48%) na camada de fundo do baixo estuário, com maior contribuição do esgoto doméstico (18%) e PS-C3 (12%) (Tabela 21). Nessa região, o sedimento ressuspensionado também é uma fonte importante de MO para a camada de fundo, com contribuição elevada (22%) para a MOP (Tabela 21).

As estimativas apresentadas no presente trabalho indicam que o fitoplâncton estuarino é a principal fonte que compõe a MOP do SERC. Esse resultado reflete a condição eutrófica a hipereutrófica do SERC (Flores Montes *et al.*, 2011; Santiago *et al.*, 2010), cuja principal causa é o aporte de esgoto doméstico não tratado. Essas estimativas foram maiores do que as reportadas para outros estuários e ambientes costeiros (Tabela 21).

Figura 28 – Diagramas de dispersão entre a razão $(C:N)_a$ versus $\delta^{13}C$ da matéria orgânica particulada em suspensão coletada na superfície (a) e fundo (b) do médio estuário e na superfície (c) e fundo (d) do baixo estuário. Legenda: MPS = material particulado em suspensão; Fito = fitoplâncton; BE = baixo estuário; ME = médio estuário; PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via fotossintética C_3 .



Fonte: O autor (2018).

Tabela 21 – Contribuição (%) das principais fontes para a composição da matéria orgânica particulada em suspensão coletada no médio e baixo estuário do Sistema Estuarino do Rio Capibaribe. A fonte “Fitoplâncton” foi dividida em empobrecida e enriquecida em ^{15}N e ^{13}C conforme assinatura determinada para amostras coletadas no médio e baixo estuário, respectivamente (ver Tabela 18). Valores entre parênteses equivalem ao intervalo de confiança 95%. Legenda: ME = médio estuário; BE = baixo estuário; PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via fotossintética C_3 ; nc = não calculado; PC = período chuvoso; PS = período seco.

Local	Profundidade	Fitoplâncton		Esgoto	PS-C3	Sedimento	Referência
		Empobrecido	Enriquecido				
Médio estuário	Superfície	70 (33 - 100)	26 (0 - 62)	3 (0 - 8)	1 (0 - 2)	nc	Este estudo
	Fundo	92 (83 - 99)	5 (0 - 13)	2 (0 - 5)	1 (0 - 2)	nc	
Baixo estuário	Superfície	31 (12 - 49)	63 (44 - 82)	5 (0 - 13)	1 (0 - 2)	nc	
	Fundo	28 (17 - 39)	20 (0 - 36)	18 (1 - 34)	12 (4 - 19)	22 (0 - 45)*	
Estuário do Rio Capibaribe	Superfície (PC)	29 (15 - 44)	26 (1 - 48)	23 (2 - 43)	21 (16 - 27)	nc	Travassos (2016)
	Superfície (PS)	89 (82 - 94)	3 (0 - 8)	2 (0 - 6)	6 (4 - 8)	nc	Travassos (2016)
Região costeira da França	Superfície	79 (7 - 97)		6 (nc)	(0 - 93)	nc	Lienart et al. (2017)
Estuário Gironde (França)	Superfície	14 (2 - 27)		nc	86 (73 - 98)	nc	Lienart et al. (2017)
Estuário Venice (Itália)		16 (11 - 19)		32 (25 - 47)	33 (23 - 51)	13 (7 - 24)	Berto et al. (2013)**

Fonte: O autor (2018).

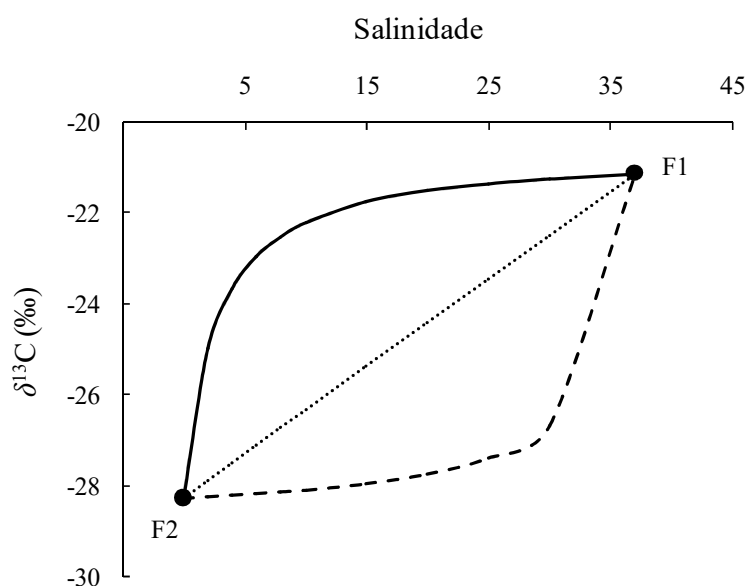
*A assinatura elementar e isotópica média do sedimento (razão $(\text{C:N})_a = 10,8 \pm 1,57$ e $\delta^{13}\text{C} = -23,64 \pm 0,97\text{‰}$, $n = 10$) foi calculada a partir dos resultados reportados por Oliveira (2014) para amostras coletadas na Bacia do Pina e na região portuária no período seco de 2012.

**Os autores também estimaram a contribuição média (6%) de produtores bentônicos (macroalgas) para a MOP. Essa fonte não foi considerada importante para a MOP no Sistema Estuarino do Rio Capibaribe.

6.3.5 Modelo de mistura

As assinaturas isotópicas das misturas comportam-se de modo conservativo, isto é, refletem a proporção de cada fonte na mistura (Kendall e Caldwell, 1998). Se a assinatura isotópica das fontes é distinta, a mistura tem assinatura isotópica intermediária entre os valores das fontes (Kendall e Caldwell, 1998). Os modelos de mistura conservativa que incluem as assinaturas isotópicas consideram a proporção das fontes na mistura, a concentração do elemento nas fontes e na mistura bem como as assinaturas isotópicas das fontes (Bouillon *et al.*, 2011; Fry, 2002). Nos estuários, a salinidade da água é utilizada como marcador de mistura conservativa entre a água doce e a salgada (Libes, 2009). O modelo de mistura de duas fontes (e.g., terrestre e aquática) pode ser linear, logarítmico ou exponencial em função da proporção de CO particulado em cada fonte (Figura 29) (Fry, 2002). O modelo linear decorre da equidade entre as duas fontes (proporção 1:1), indicando que não há predominância de aporte de CO a partir de uma fonte (Figura 29). Em contraste, os modelos logarítmico e exponencial decorrem da predominância de aportes a partir de fontes enriquecidas (e.g., fitoplâncton marinho ou esgoto doméstico) e empobrecidas (e.g., plantas C_3 ou fitoplâncton estuarino) em ^{13}C , respectivamente (Figura 29).

Figura 29 – Modelos de mistura linear (linha pontilhada, proporção 1:1), logarítmico (linha contínua, proporção 1:15) e exponencial (linha tracejada, proporção 15:1) entre os aportes orgânicos de fontes enriquecidas (F1) e empobrecidas (F2) em ^{13}C . O modelo considera a salinidade da mistura e a razão isotópica do carbono ($\delta^{13}C$) das fontes e da mistura - matéria orgânica particulada em suspensão.



Fonte: O autor (2018).

Esta subseção discutirá o ajuste do $\delta^{13}\text{C}$ da MOP ao modelo de mistura linear. As duas fontes principais para a MOP do SERC foram fitoplâncton empobrecido e enriquecido em ^{13}C (ver subseção 6.3.4). A assinatura da fonte empobrecida em ^{13}C (F2 na Figura 29) foi estimada pelo intercepto do modelo linear obtido a partir da relação $\delta^{13}\text{C}$ versus salinidade ($\delta^{13}\text{C} = -28,28\text{‰}$; ver Figura 27a). Essa assinatura reflete a contribuição de fitoplâncton empobrecido em ^{13}C e de PS-C3 (ver seção 6.2). A assinatura da fonte enriquecida (F1 na Figura 29) equivale à assinatura do fitoplâncton no baixo estuário (ver seção 6.2). O ajuste ao modelo linear foi avaliado através do resíduo, isto é, a diferença entre o $\delta^{13}\text{C}$ real da MOP e o $\delta^{13}\text{C}$ previsto pelo modelo ($\delta^{13}\text{C}_{\text{Real}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Previsto}}$). Resíduos absolutos maiores que 1‰ indicaram desvios significativos em relação à previsão do modelo de mistura linear.

No médio estuário, resíduos maiores 1‰ foram observados na camada de fundo durante maré vazante e na camada superficial durante maré enchente do ciclo de quadratura. Na maré de sizígia, resíduos elevados foram observados na camada superficial e de fundo durante maré enchente e durante maré vazante, respectivamente. No baixo estuário, resíduos elevados foram observados na camada superficial durante a estufa de baixamar e a maré enchente, assim como na camada de fundo ao longo do ciclo de maré de quadratura. Na maré de sizígia, resíduos elevados foram observados na camada superficial durante a maré vazante e na camada de fundo ao longo de todo o ciclo de maré.

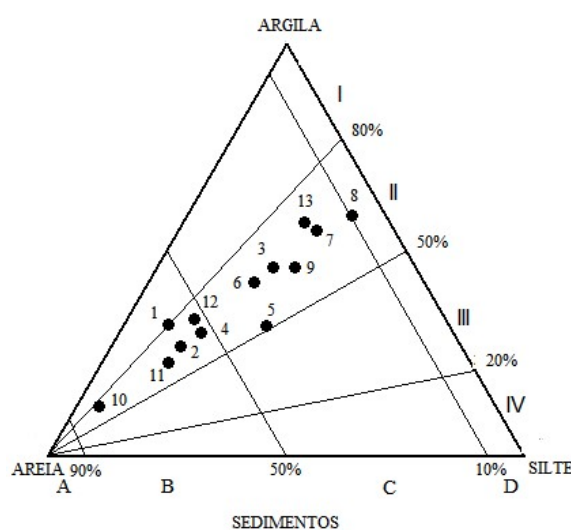
Os resíduos do modelo de mistura linear se correlacionaram negativamente com a razão COP:Clorofila na camada superficial (análise de correlação de Pearson, $r = -0,53$, $p = 0,001$, $n = 36$) e na camada de fundo (análise de correlação de Pearson, $r = -0,79$, $p < 0,0001$, $n = 36$). Na camada superficial, isso indica que quanto maior a contribuição do fitoplâncton estuarino na composição da MOP, maior será o erro na previsão do $\delta^{13}\text{C}$ da MOP pelo modelo de mistura linear. Esse erro reflete a interação de todos os fatores abióticos que regulam o $\delta^{13}\text{C}$ do fitoplâncton, tais como o fracionamento isotópico dependente de concentração (Wilkes *et al.*, 2017) e a assinatura isotópica da fonte de CID fixado (Bouillon *et al.*, 2011; Mook *et al.*, 1974). Na camada de fundo, a correlação negativa reflete o efeito dos processos diagenéticos sobre o $\delta^{13}\text{C}$ dos detritos.

6.4 MATÉRIA ORGÂNICA NO SUBLITORAL DA BACIA DO PINA

6.4.1 Distribuição da MOS

A concentração da MOS reflete três processos ambientais: 1) deposição do MPS em função das condições hidrodinâmicas; 2) aportes de fontes naturais (e.g., produção primária planctônica e bentônica) e antrópicas (e.g., esgoto); e 3) balanço entre degradação e preservação da MO (Hedges e Keil, 1995). O sedimento da Bacia do Pina exibiu percentuais de areia e lama variando de 7 a 80% e de 16 a 91%, respectivamente. As amostras foram separadas em dois grupos de acordo com o percentual de areia: amostras com elevado percentual de areia ($\geq 50\%$) coletadas principalmente na porção central da Bacia do Pina (estações 1, 2, 4, 7, 10, 11 e 12) e amostras com reduzido percentual de areia ($< 50\%$) coletadas principalmente nas margens (estações 3, 5, 6, 8, 9 e 13) (ver Figura 4). Essa é uma característica comum de sedimentos estuarinos cujo percentual de areia aumenta das margens em direção ao centro do canal (Pejrup, 1988). O sedimento da Bacia do Pina apresentou percentual de argila na fração lama variando de 51 a 78%. O diagrama triangular de Pejrup inseriu as amostras na seção hidrodinâmica II (Figura 30). Isso indica condições hidrodinâmicas calmas, que favorecem a deposição de sedimentos finos em suspensão (Pejrup, 1988).

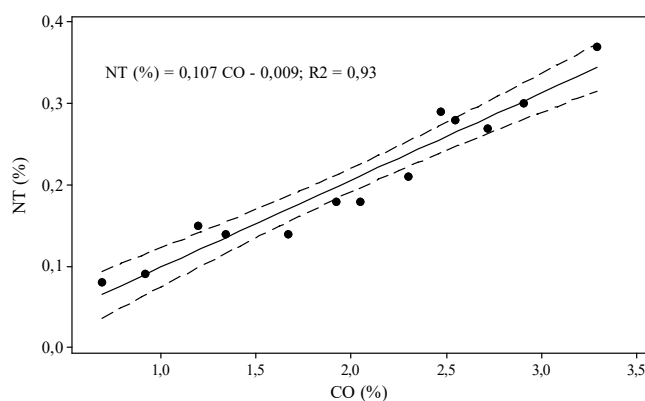
Figura 30 – Diagrama triangular de Pejrup apresentando os grupos (A-D) para classificação textural do sedimento, baseado no percentual de areia, e os grupos (I-IV) para classificação das condições hidrodinâmicas do ambiente de deposição. Nesta classificação, a energia das condições hidrodinâmicas aumenta de I até IV (Pejrup, 1988).



Fonte: O autor (2018).

No sublitoral, os percentuais de NT e CO da MOS variaram de 0,08 a 0,37% (média: 0,21%) e de 0,69 a 3,29% (média: 2,00%), respectivamente. As médias acima reportadas são similares aos valores reportados para outros estuários tropicais eutrofizados, cuja faixa varia entre 0,01 e 0,6% para NT e entre 0,1 e 9,0% para CO (Fernandes *et al.*, 1999; Gireeshkumar *et al.*, 2013; Resmi *et al.*, 2016; Sarkar *et al.*, 2016; Sousa *et al.*, 2016). O percentual de NT na MOS foi positivamente correlacionado com o percentual de CO (análise correlação de Pearson, $r = 0,97$; $p < 0,0001$; $n = 13$). O percentual de NT equivale à soma dos percentuais de NO, presente na biomassa dos organismos e nos detritos, e N inorgânico, na forma do íon amônio adsorvido aos minerais de argila e à própria MOS (Rosenfeld, 1979). A modelagem dessa relação pela análise de regressão linear indicou um intercepto (-0,009) aproximadamente igual a zero (Figura 31). Isso sugere que o percentual de NT estima o percentual de NO na MOS (Hedges *et al.*, 1986). Dessa forma, a razão $(C:N)_a$ ($C_{orgânico}:N_{orgânico}$) pode ser utilizada para inferir a origem biológica da MOS. Em sedimentos com reduzido percentual de CO ($< 0,3\%$) (e.g., sedimentos de bacias oceânicas), a adsorção de íons amônio (NH_4^+) aos minerais de argila pode reduzir a razão $(C:N)_a$ para valores menores que 2 e dificultar a identificação da origem da MOS (Müller, 1977 e referências citadas). Em sedimentos estuarinos, a MOS encontra-se adsorvida preferencialmente aos minerais na fração argila (Megens *et al.*, 2002), sendo comum reportar correlações significativas entre os percentuais de NT e CO (Andrews *et al.*, 1998; Resmi *et al.*, 2016; Sarkar *et al.*, 2016).

Figura 31 – Gráfico de dispersão do percentual de nitrogênio total (NT) e do percentual de carbono orgânico (CO) na matéria orgânica sedimentar das amostras ($n = 13$) coletadas no sublitoral. A equação descreve o modelo linear da relação. R^2 é o coeficiente de determinação da análise de regressão linear e a linha tracejada representa o intervalo de confiança 95%.



Fonte: O autor (2018).

A concentração de clorofila *a* no sedimento variou de 2,9 a 33 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s. (média: 9,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.). Em estuários, a MOS comumente reflete a produção primária na coluna de água em escalas espaciais e temporais características de cada ecossistema (Finlay e Kendall, 2007; Lesen, 2006). A concentração de clorofila *a* no sedimento é um marcador da produção primária do fitoplâncton e do microfitobentos (Burford *et al.*, 1994). As concentrações de clorofila *a* na MOS do sublitoral da Bacia do Pina foram similares às reportadas para sedimentos estuarinos e marinhos costeiros (Tabela 22). A contribuição do microfitobentos para a composição da MOS foi avaliada através da concentração de clorofila *a* normalizada para o teor de CO. A concentração normalizada variou de 192 a 1003 $\mu\text{g g}^{-1}$ CO (média: 459 $\mu\text{g g}^{-1}$ CO). Concentração similar foi reportada por Gireeshkumar *et al.* (2013) (315 $\mu\text{g g}^{-1}$ CO) para sedimentos superficiais do estuário Cochin, Índia. Concentrações baixas (< 2000 $\mu\text{g g}^{-1}$ CO) sugerem que o sedimento tem limitada produção microfitobentônica e que o aporte de pigmentos está majoritariamente relacionado à produção fitoplanctônica (Lesen, 2006; Moreno e Niell, 2004).

A concentração de feopigmentos e a razão Feopigmentos:Clorofila *a* variaram de 18 a 112 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s. (média: 53 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) e de 3,38 a 12 (média: 6,4), respectivamente. A razão Feopigmentos:Clorofila *a* é utilizada para avaliar a degradação dos pigmentos fotossintéticos, que ocorre através da herbivoria, da fotooxidação, da oxidação química e da degradação microbiana (Leavitt, 1993; Rasiq *et al.*, 2016). No presente estudo, a elevada razão Feopigmentos:Clorofila *a* observada no sublitoral indica predominância dos produtos de degradação da clorofila e reflete todos os processos de degradação que ocorrem na coluna de água e no sedimento. Em ecossistemas marinhos, esses processos degradam aproximadamente 90% da produção primária na água superficial antes da sedimentação (Cloern *et al.*, 2014; Duarte e Cebrián, 1996). Razões Feopigmentos:Clorofila *a* próximas do valor unitário são reportadas em sedimentos onde o microfitobentos influencia a composição da MOS (Gontharet *et al.*, 2015; Hardison *et al.*, 2013; Valença e Santos, 2013).

Tabela 22 – Concentrações de clorofila *a* reportadas em sedimentos estuarinos e marinhos costeiros. Legenda: LQ = limite de quantificação.

Local	Clorofila <i>a</i> (µg g ⁻¹ p.s.)			Referência
	Menor	Maior	Média	
<i>Estuários</i>				
Sublitoral da Bacia do Pina (Brasil)	2,9	33	9,6	Este estudo
Estuários do Mar Interior de Seto (Japão)	5,9	8,2	6,7	Magni et al. (2000)
Estuários na costa leste do Atlântico Norte	9,0	320		Kelly et al. (2001)
Estuário do Rio Palmones (Espanha)	2,0	15		Moreno e Neill (2004)
Estuário do Rio Tejo (Portugal)	21	77		Cartaxana et al. (2006)
Estuário Cochín (Índia)	0,05	19	7,1	Gireeshkumar et al. (2013)
Manguezais da costa oeste da Índia	3,53	26		Resmi et al. (2016)
<i>Plataforma continental</i>				
Mar dos Corais (Austrália)	0,3	19	7,4	Alongi et al. (1987)
Grande Barreira de Corais (Austrália)	0,1	2,0	0,6	Alongi et al. (1989)
Golfo de Carpentaria (Austrália)	0,005	0,7		Burford et al. (1994)
Baía de Ubatuba (Brasil)	6,1	37	23	Muniz et al. (2006)
Baía de Sonmiani (Paquistão)	0,8	4,9	2,0	Farooq e Siddiqui (2011)
Costa da Guiana Francesa	1,1	11	5,4	Gontharet et al. (2015)

Fonte: O autor (2018).

A composição dos pigmentos fotossintéticos foi analisada também através da quantificação das concentrações de clorofila *a*, *b* e *c* ($c1 + c2$) pelas equações propostas por Jeffrey e Humphrey (1975). Essa quantificação é útil para identificar a produção primária de grupos específicos de produtores primários (Tabela 23; Reuss, 2005). No sublitoral da Bacia do Pina, a clorofila *a* foi o pigmento predominante no sedimento (média: $36 \pm 23 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.). Isso decorre da presença desse pigmento em todos os grupos de produtores primários e da alta estabilidade da molécula (Leavitt, 1993; Reuss, 2005). A clorofila *c* foi o segundo pigmento mais abundante (média: $8,30 \pm 5,81 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.), indicando a produção primária de dinoflagelados e diatomáceas (Tabela 23). No baixo estuário do SERC, diatomáceas e dinoflagelados compõem aproximadamente 88% da abundância relativa do fitoplâncton no período seco (Tabela 23; Santiago *et al.*, 2010). A clorofila *b* apresentou a menor concentração na MOS coletada no sublitoral (média: $1,88 \pm 1,29 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.). Isso indica menor abundância de algas verdes, euglenóides e plantas superiores na produção primária aquática (Tabela 23; Reuss, 2005). No baixo estuário do SERC, algas verdes e euglenóides

compõem apenas 2% da abundância relativa do fitoplâncton no período seco (Santiago *et al.*, 2010).

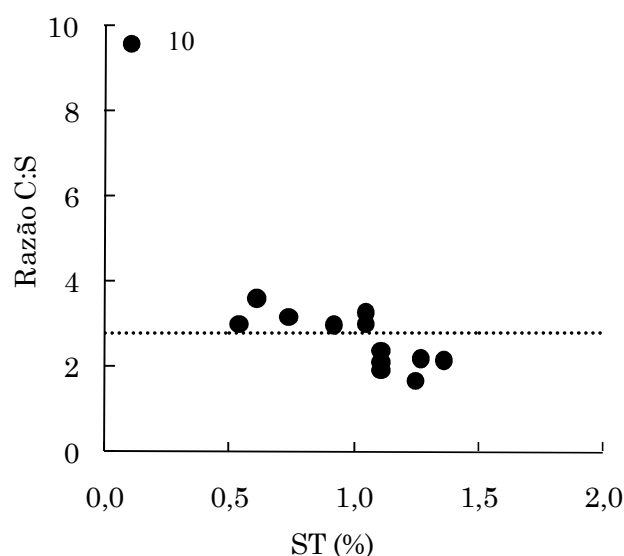
Tabela 23 – Pigmentos fotossintetizantes utilizados como marcadores bioquímicos de aportes orgânicos e grupos de produtores primários nos quais ocorrem cada pigmento (Leavitt, 1993). Os dados de abundância relativa dos produtores primários planctônicos foram reportados por Santiago *et al.* (2010).

Pigmento	Grupos	Abundância relativa na Bacia do Pina
Clorofila <i>a</i>	Presente em todos os produtores primários, exceto bactérias fotossintetizantes	
	Vegetais superiores	ver Tabela 5
Clorofila <i>b</i>	Algas verdes	Mais abundantes no período chuvoso (9,5%) relativamente ao período seco (2,1%)
	Euglenóides	Ocorrem apenas no período chuvoso (0,17%)
	Dinoflagelados	Ocorrem apenas no período seco (1,2%)
Clorofila <i>c</i>	Diatomáceas	Mais abundantes no período seco (86%) relativamente ao período chuvoso (49%)
	Algas douradas (crisofíceas)	Não ocorrem na Bacia do Pina

Fonte: O autor (2018).

O percentual de ST e a razão C:S variaram de 0,11 a 1,36% (média: 0,94%) e de 1,7 a 9,6 (média: 3,1), respectivamente. A estação 10 apresentou o menor percentual de ST e a maior razão C:S porque foi coletada em um banco arenoso periodicamente exposto ao ar durante maré baixa (ver Figura 4). Em sedimentos marinhos óxicos, o percentual médio de ST é 0,6% e a razão C:S média é $2,8 \pm 0,8$ (Goldhaber, 2005). Em condições de anoxia, há uma tendência de aumento no percentual de ST e, conseqüentemente, redução na razão C:S (Berner e Raiswell, 1983; Berner e Raiswell, 1984). A razão C:S foi menor que 2,8 na confluência dos rios (estações 1 e 2), na porção superior da Bacia do Pina (estações 3 a 5) e na confluência com o Rio Capibaribe (estação 13) (Figura 32). Nessas estações, os marcadores indicam condição predominantemente anóxica na interface água-sedimento. Essa condição provavelmente está relacionada à descarga de efluentes ricos em matéria orgânica e nutrientes a partir dos viveiros de cultivo de camarão e da ETE Cabanga (ver Figura 4). Além disso, os rios Jordão e Tejiupió recebem aportes difusos de esgoto doméstico não tratado e efluentes de outras estações de tratamento (Araújo, 2000). Em contraste, a razão C:S foi maior que 2,8 nas porções média e inferior da Bacia do Pina (estações 6 a 12) (Figura 32). Nessas estações, os marcadores indicam condição predominantemente óxica.

Figura 32 – Gráfico de dispersão da razão C:S versus o percentual de enxofre total (ST) nas amostras de sedimento coletadas no sublitoral. A linha pontilhada representa a razão C:S média (2,8) para sedimentos marinhos óxicos (Berner e Raiswell, 1984).



Fonte: O autor (2018).

A condição de anoxia é um efeito comumente reportado em estuários eutróficos (Bricker *et al.*, 2008; Pinckney *et al.*, 2001). Esse efeito está relacionado ao balanço entre o aporte de MO/nutrientes e as condições hidrodinâmicas (Cardoso-Mohedano *et al.*, 2016). Na confluência dos rios e na porção superior da Bacia do Pina, o elevado aporte de MO e a baixa renovação da água originam a condição predominante de anoxia na interface água-sedimento. Em contraste, o regime de mesomarés e o ambiente raso (profundidade média de 2,7 m) facilitam a diluição dos aportes de MO nas porções média e inferior da Bacia do Pina (estações 6 a 12). Em decorrência disso, uma condição predominantemente óxica é observada nessa porção do estuário. De acordo com Valença e Santos (2013), densidades elevadas (40,000 indivíduos m^{-2}) da macrofauna bentônica são reportadas na porção média da Bacia do Pina, evidenciando assim a condição predominantemente óxica. Na estação 13, a condição de anoxia provavelmente está relacionada à maior profundidade (10 m) da estação e ao elevado aporte de MO do Rio Capibaribe (Schettini, Paiva, *et al.*, 2016).

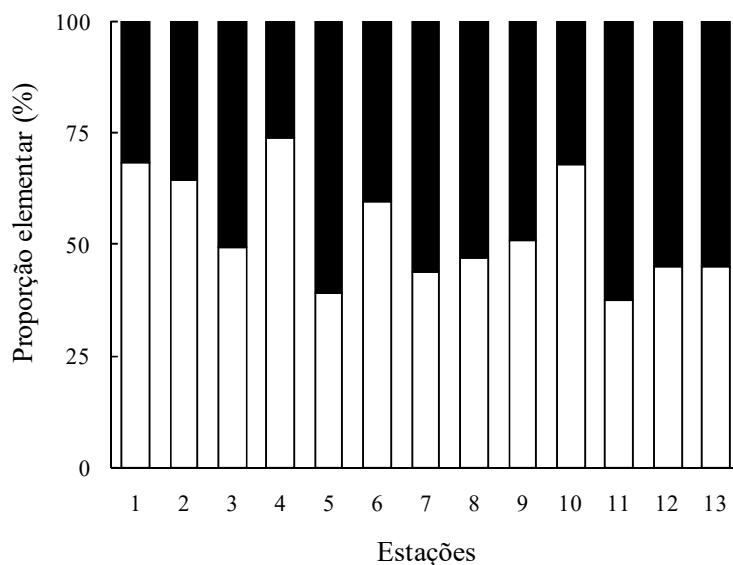
O percentual de ST foi significativamente correlacionado com o percentual de CO da MOS (análise de correlação de Pearson, $r = 0,71$, $p = 0,006$, $n = 13$). Em amostras de sedimento descarboxatadas, o percentual de ST inclui o mineral pirita (FeS_2) bem como a fração de enxofre orgânico (e.g., presente na composição de alguns aminoácidos) (Goldhaber, 2005). Correlações positivas entre esses percentuais são comumente reportadas em ambientes

costeiros (Burone *et al.*, 2003; Resmi *et al.*, 2016; Sweeney *et al.*, 1980). Isso decorre da ocorrência de condições anóxicas resultantes de aportes elevados de MO. A condição de anoxia na interface água-sedimento favorece as vias anaeróbicas dissimilatórias de redução do íon SO_4^{2-} , que produz H_2S e CO_2 (Libes, 2009). O sulfeto de hidrogênio reage, posteriormente, com minerais de ferro para formar FeS_2 , que predomina na composição de ST sedimentar (Berner, 1984; Goldhaber, 2005).

O percentual de CI variou de 1,39 a 3,80% (média: 2,39%). Em sedimentos marinhos, o percentual de CI é um marcador do aporte de organismos que constroem estruturas carbonáticas tais como produtores primários planctônicos (cocolitoforídeos) e bentônicos (algas calcárias), protozoários (foraminíferos), moluscos (pterópodos, bivalves, gastrópodes), cnidários (corais) e crustáceos (ostrácodos) (Lalli e Parsons, 1997). Em sedimentos estuarinos, o aporte biológico de CI está principalmente relacionado à produção secundária de moluscos, foraminíferos e ostrácodos (Bouillon *et al.*, 2011). No sublitoral da Bacia do Pina, o percentual de CI correlacionou-se significativamente com a concentração de pigmentos fotossintéticos no sedimento (análise de correlação de Pearson, $r = 0,58$, $p = 0,04$, $n = 13$). Isso pode ser um indício de que a distribuição longitudinal de organismos bentônicos com estruturas carbonáticas segue um gradiente estuarino de produção primária planctônica na Bacia do Pina (Galeão e Souza, 2015).

A soma dos percentuais de CI e CO equivale ao percentual de carbono total (CT) no sedimento (Schumacher, 2002), que variou de 2,18 a 6,49% (média: 4,55%). O CT sedimentar foi predominantemente composto por CI nas estações 1, 2, 4, 6 e 10 (Figura 33), enquanto o CO predominou nas estações 5, 7, 8, 11, 12 e 13 (Figura 33). Nas estações 3 e 9 não houve predominância de CI ou CO (Figura 33). Na Bacia do Pina, a predominância do CI sedimentar reflete o descarte das conchas dos moluscos bentônicos utilizados como recurso alimentar por marisqueiros (Oliveira *et al.*, 2014; Galeão e Souza, 2015) e a mortalidade de bancos de moluscos previamente existentes nas estações 1, 2, 4, 6 e 10. Em contraste, a predominância do CO sedimentar reflete os processos que favorecem a deposição de MPS, incluindo a biomassa planctônica e detritos.

Figura 33 – Proporção (%) de carbono orgânico (barras preenchidas) e carbono inorgânico (barras não preenchidas) no carbono total do sedimento da Bacia do Pina.



Fonte: O autor (2018).

6.4.2 Origem da MOS

A origem da MOS no sedimento total do sublitoral foi avaliada através de marcadores elementares [razão (C:N)_a] e isotópicos ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$). No presente estudo, as seguintes fontes naturais de MO foram consideradas: plantas superiores C₃, material particulado em suspensão na água do estuário e tapetes de microalgas. Entre as fontes antrópicas, o esgoto doméstico foi considerado a principal fonte.

A razão (C:N)_a da MOS variou de 9,59 a 13,7 (média: 11,5), enquanto o $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ variaram de +1,44 a +4,72‰ (média: +3,02‰) e de -25,20‰ a -23,38‰ (média: -24,10‰), respectivamente. Esses resultados foram similares aos reportados previamente para a MOS coletada na Bacia do Pina durante o período seco (Oliveira *et al.*, 2014) e aos valores observados em estuários que recebem aportes de esgoto doméstico (Sweeney *et al.*, 1980; Thornton e McManus, 1994). Não houve correlação significativa entre o $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ (análise de correlação de Pearson, $r = -0,26$, $p = 0,39$, $n = 13$) da MOS na Bacia do Pina. Uma correlação positiva entre esses marcadores é observada em estuários dominados pelo aporte de MO proveniente de PS-C3 e algas marinhas (Gearing, 2013; Middelburg e Nieuwenhuize, 1998). Inversamente, a ausência de correlação entre $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ tem sido relacionada a aportes de MO proveniente de uma terceira fonte (Wada, 2009) ou a mudanças diagenéticas

no $\delta^{15}\text{N}$ da MOS (Kurian *et al.*, 2013). Na Bacia do Pina, aportes de MO proveniente de esgoto doméstico são provavelmente a principal causa da ausência de correlação.

A origem da MOS foi inicialmente avaliada através do gráfico bivariado razão $(\text{C:N})_a$ e $\delta^{13}\text{C}$ (Figura 34a). Uma análise visual desse gráfico indicou que as amostras do sublitoral estão inseridas em um polígono cujos vértices são três fontes principais: PS-C3, MPS estuarino e esgoto doméstico. Aparentemente, os tapetes de microalgas não contribuem significativamente para a composição da MOS no sublitoral (Figura 34a). Essa menor contribuição provavelmente decorre do crescimento sazonal dos tapetes durante o período seco (setembro a fevereiro) sobre áreas restritas (planícies lamosas da zona intermareal).

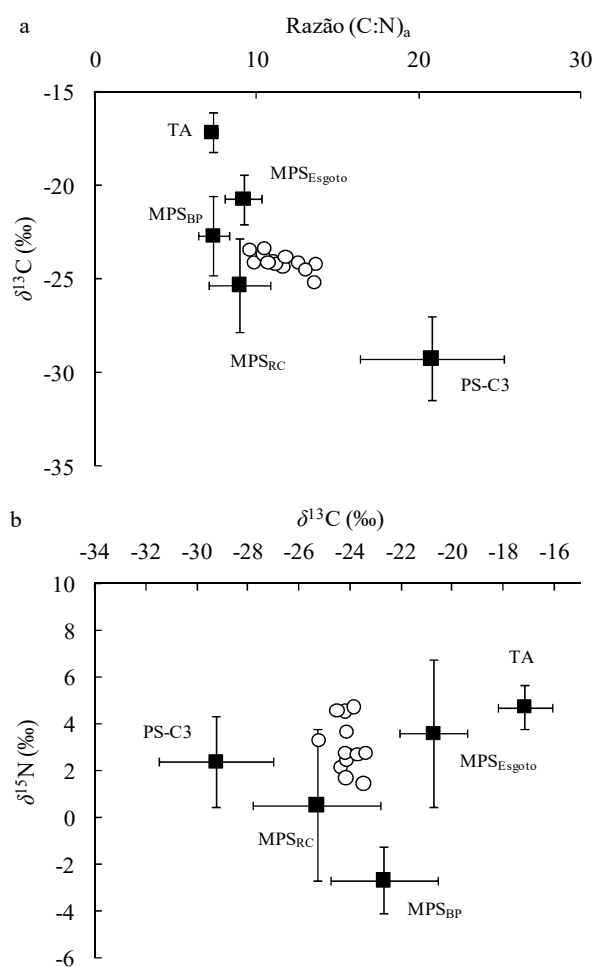
O modelo de mistura SIAR foi utilizado para estimar a contribuição das três principais fontes de MO para a MOS no sublitoral (ver Figura 34a). Nessa região, o modelo estimou que a MOS foi predominantemente composta de MPS estuarino (43%) e MO proveniente de esgoto doméstico não tratado (33%) (Tabela 24). O MPS estuarino reflete a assinatura do fitoplâncton estuarino (ver seção 6.3) e, portanto, a estimativa acima reportada está relacionada ao aporte do fitoplâncton estuarino para a MOS. Na Bacia do Pina, a alta contribuição do fitoplâncton sugere um efeito de fertilização do esgoto doméstico sobre a produtividade fitoplanctônica. A associação entre o aporte de esgoto doméstico e a produtividade tem sido reportada em ecossistemas costeiros (Laws e Redalje, 1979; Wu *et al.*, 2017). A contribuição de MO proveniente de esgoto doméstico na Bacia do Pina foi maior que a reportada para sedimentos da Baía de Tóquio (10%) (Kubo e Kanda, 2017). A diferença na contribuição do esgoto doméstico para ecossistemas costeiros reflete as condições de tratamento de esgoto e a hidrodinâmica de cada ambiente.

O modelo de mistura revelou que a MO proveniente de PS-C3 compôs 24% da MOS local (Tabela 24). A contribuição dessa fonte para a Bacia do Pina foi menor do que a reportada para outros estuários com diferentes aportes de esgoto doméstico (Tabela 24). Isso provavelmente está relacionado à área reduzida ocupada pelos fragmentos de Mata Atlântica (13,4 km²) e pelos fragmentos de mangue (3,2 km²) na altamente urbanizada cidade de Recife (218 km²) (Ferreira e Lacerda, 2016). Além disso, em estuários eutróficos aportes elevados de MO proveniente da produtividade primária aquática diluem o aporte de MO proveniente de vegetais superiores.

A contribuição do esgoto para a MOS do SERC foi previamente avaliada por Fernandes *et al.* (1999), que reportaram concentração média elevada de coprostanol ($3026 \pm 2322 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s.}$) em amostras de sedimento. O aporte de MOP proveniente de esgoto doméstico para o SERC foi estimado a partir da concentração de MPS na fonte de esgoto doméstico não tratado

(localizada na zona intermareal próxima à estação 3 - ver Figura 4) e do fluxo estimado de esgoto para o estuário do Rio Capibaribe (Tabela 5). O fluxo de esgoto foi estimado a partir do volume diário de esgoto coletado na cidade de Recife, que varia entre 0,81 e 2,31 m³ s⁻¹ (IBGE, 2011). A concentração de MPS na fonte de esgoto variou de 42 a 99 mg L⁻¹ (Tabela 25) e o fluxo de MPS para o estuário variou de 66 a 154 g s⁻¹ (média: 107 ± 26 g s⁻¹). Durante o período seco, o Rio Capibaribe tem concentração de MPS variando entre 10 e 30 mg L⁻¹, vazão média de 2 m³ s⁻¹ e fluxo de MPS entre 20 e 60 g s⁻¹ (Nascimento *et al.*, 2003; Schettini, Paiva, *et al.*, 2016). De acordo com essas estimativas, o aporte de MPS a partir de esgotos domésticos pode ser maior que o aporte de MPS fluvial durante o período seco.

Figura 34 – Diagramas de dispersão entre a razão (C:N)_a versus $\delta^{13}\text{C}$ (a) e $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{15}\text{N}$ (b) da matéria orgânica sedimentar coletada no sublitoral da Baía do Pina. Legenda: TA = tapetes de microalgas; MPS = material particulado em suspensão; BP = Baía do Pina; RC = Rio Capibaribe; PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via fotossintética C₃.



Fonte: O autor (2018).

Tabela 24 – Contribuição das principais fontes para a composição da matéria orgânica sedimentar coletada no sublitoral da Bacia do Pina. Valores entre parênteses equivalem ao intervalo de confiança 95%. Legenda: MPS = material particulado em suspensão; RC = Rio Capibaribe; BP = Bacia do Pina; PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via fotossintética C₃; SIAR = stable isotope analysis in R; EM = equação de mistura.

Local	Esgoto	MPS		PS-C3	Modelo	Referência
		MPS _{RC}	MPS _{BP}			
Sublitoral da Bacia do Pina (Brasil)	33 (19 - 48)	20 (3 - 35)	23 (4 - 41)	24 (18 - 30)	SIAR	Este estudo
Baía de Tóquio (Japão)	10 (5 - 15)	68 (64 - 72)		21 (15 - 27)	SIAR	Kubo e Kanda (2017)
Estuário do Rio Fenholloway (EUA)				(2 - 100)*	EM	Shultz e Calder (1976)
Estuário do Rio Ochlockonee (EUA)				(31 - 84)*	EM	Shultz e Calder (1976)
Estuário do Rio Mobile (EUA)				(52 - 86)*	EM	Shultz e Calder (1976)
Estuário Cochin (Índia)				(13 - 74)*	EM	Gireeshkumar et al. (2013)
Foz do Rio Amarelo (China)				(40 - 50)*	EM	Liu et al. (2015)
Estuário Vembanad (Índia)				(< 2 - 60)*	EM	Sarkar et al. (2016)

Fonte: O autor (2018).

* Faixa de variação estimada pela equação de mistura (Shultz e Calder, 1976).

Tabela 25 – Concentração de material particulado em suspensão (MPS, mg L⁻¹) em amostras de esgoto doméstico não tratado (fonte localizada próxima à estação 3 – ver Figura 4).

Amostra	Coleta	[MPS, mg L ⁻¹]
1	25/09/2015	42
2	15/02/2016	71
3	22/02/2016	66
4	02/03/2016	47
5	15/03/2016	70
6	28/03/2016	56
7	12/04/2016	86
8	26/04/2016	99
9	16/05/2016	62
10	24/05/2016	70
11	07/06/2016	85
12	05/10/2016	54
13	13/10/2016	86

Fonte: O autor (2018).

6.4.3 Fatores que influenciam a MOS no baixo estuário

A análise de fatores foi utilizada para identificar os principais fatores que regulam a distribuição e origem da MOS no baixo estuário (Hedges e Keil, 1995). Essa análise extraiu três componentes, que explicaram 86% da variância dos dados (Tabela 26). O componente principal 1 (PC1) explicou 40% da variância total e apresentou cargas elevadas ($> 0,70$) para os percentuais de lama, NT, CO e concentração de pigmentos fotossintéticos (Tabela 26; Figura 35a). O PC1 separou as amostras conforme o percentual de areia das mesmas (Figura 35b), corroborando o resultado visualizado no diagrama triangular de Pejrurp (ver Figura 30). No sublitoral, o PC1 parece estar relacionado aos processos hidrodinâmicos que regulam a deposição de sedimentos finos. Na coluna de água, a MO adsorve-se às partículas finas em suspensão (silte e argila) que se depositam sob condições hidrodinâmicas calmas (Pejrurp, 1988).

O PC2 explicou 27% da variância total e apresentou cargas positivas elevadas para a razão Feopigmentos:Clorofila *a*, $\delta^{15}\text{N}$ e razão (C:N)_a, bem como carga negativa elevada para a razão C:S (Tabela 26; Figura 35a). Dessa forma, o PC2 está provavelmente relacionado aos processos de preservação/degradação da MOS que são diretamente influenciados pelas condições redox. Reduzida razão C:S ($< 2,8$) indica condição de anoxia, que facilita a

preservação da MOS (Lehmann *et al.*, 2002). Em contraste, razão Feopigmentos:Clorofila *a* elevada e a associação positiva entre $\delta^{15}\text{N}$ e razão (C:N)_a indicam degradação da MO lábil (e.g., pigmentos) e modificação diagenética da assinatura elementar e isotópica da MOS (Lehmann *et al.*, 2002; Thornton e McManus, 1994).

No ambiente marinho, a modificação diagenética da razão (C:N)_a está relacionada à degradação seletiva de compostos nitrogenados lábeis (e.g., aminoácidos) durante diagênese (Meyers, 1994). Nos oceanos, esse processo explica o perfil vertical de variação da razão (C:N)_a na MOP (Schneider *et al.*, 2003). Em estuários, a degradação seletiva dos compostos orgânicos explica a diferença entre a razão (C:N)_a da MOP e da MOS tal como observado na Bacia do Pina (Andrews *et al.*, 1998; Hedges *et al.*, 1988). O aumento no $\delta^{15}\text{N}$, por sua vez, pode estar relacionado à degradação seletiva de compostos orgânicos lábeis (e.g., clorofila) ou ao fracionamento microbiológico durante degradação da MOS (Freudenthal *et al.*, 2001). Por exemplo, a clorofila *a* é empobrecida em ^{15}N por um fator médio de 5‰ relativamente à biomassa de produtores primários marinhos (Sachs *et al.*, 1999). Dessa forma, a degradação seletiva da clorofila *a* resulta em enriquecimento em ^{15}N da biomassa não degradada dos produtores primários. Intenso fracionamento isotópico do N ocorre durante assimilação microbiológica de aminoácidos, podendo modificar o $\delta^{15}\text{N}$ da MOS (Lehmann *et al.*, 2002; Macko e Estep, 1984). Lehmann *et al.* (2002) reportaram um aumento de 4‰ no $\delta^{15}\text{N}$ durante degradação de biomassa algal sob condições óxicas após 21 dias de experimento. Nos oceanos, o fracionamento microbiológico explica o aumento no $\delta^{15}\text{N}$ do N orgânico particulado (Saino, 1992) e sedimentar (Freudenthal *et al.*, 2001).

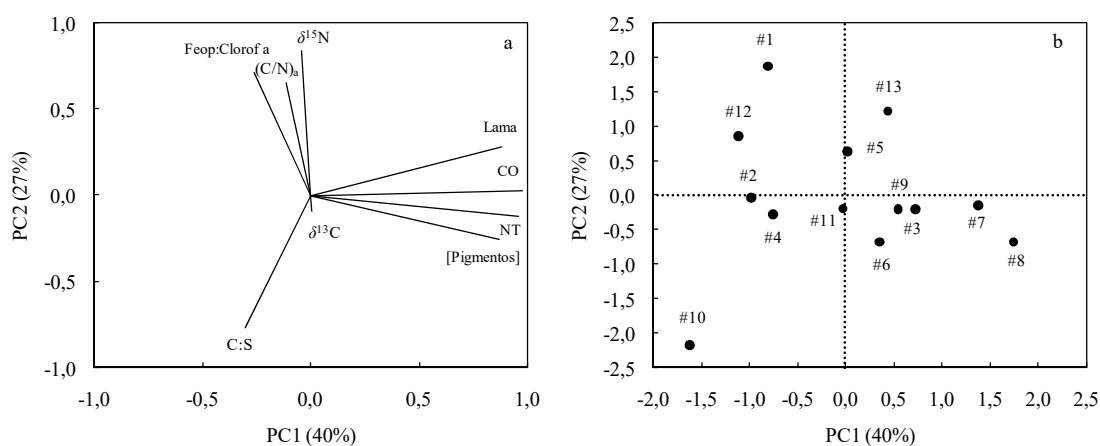
O PC3 explicou 19% da variância total, exibindo carga positiva para o $\delta^{13}\text{C}$ e carga negativa para a razão (C:N)_a (Tabela 26). Dessa forma, o PC3 provavelmente reflete a mistura conservativa de MO proveniente de PS-C3 (razão (C:N)_a média = 20,8; $\delta^{13}\text{C}$ médio = -29,25‰), MPS estuarino (razão (C:N)_a média = 8,13; $\delta^{13}\text{C}$ médio = -23,99‰) e MO proveniente de esgoto doméstico não tratado (razão (C:N)_a = 9,19; $\delta^{13}\text{C}$ médio = -20,73‰) (ver Tabela 18). Dessa forma, a mistura conservativa de MO é o processo primário que explica a variação nas assinaturas da MOS [$\delta^{13}\text{C}$ e razão (C:N)_a] no sublitoral da Bacia do Pina, tal como tem sido observado em outros estuários (Finlay e Kendall, 2007; Shultz e Calder, 1976).

Tabela 26 – Resultados da análise de fatores e componentes extraídos pelo método dos componentes principais após transformação ($\log(50 + x)$) e padronização das variáveis medidas nas amostras do sublitoral. Legenda: NT = nitrogênio total; CO = carbono orgânico; $(C:N)_a$ = razão estequiométrica carbono/nitrogênio; C:S = razão de massa carbono/enxofre. Valores em negrito indicam as maiores cargas absolutas ($> 0,70$) para cada variável.

	PC1	PC2	PC3	Comunalidade
Lama (%)	0,88	0,28	0,26	0,91
NT (%)	0,96	-0,12	-0,16	0,96
CO (%)	0,98	0,03	-0,04	0,96
Pigmentos ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.)	0,87	-0,25	0,23	0,87
razão C:S	-0,30	-0,77	-0,24	0,75
Feopigmentos:Clorofila <i>a</i>	-0,26	0,71	-0,25	0,64
$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	-0,04	0,84	-0,28	0,78
razão $(C:N)_a$	-0,11	0,65	-0,71	0,94
$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	0,01	0,09	0,95	0,91
Autovalores (<i>Eigenvalues</i>)	3,57	2,39	1,75	
Variância (%)	40%	27%	19%	

Fonte: O autor (2018).

Figura 35 – Gráficos de dispersão dos componentes principais (PC) extraídos da análise de fatores (a) e das cargas das amostras de sedimento coletadas na Bacia do Pina (b). Legenda: Feop = feopigmentos; Clorof *a* = clorofila *a*; CO = carbono orgânico; NT = nitrogênio total; [Pigmentos] = soma da concentração de clorofila *a* e feopigmentos.



Fonte: O autor (2018).

6.5 MATÉRIA ORGÂNICA NAS FRAÇÕES DO SEDIMENTO

A distribuição e origem da MOS total bem como dos hidrocarbonetos alifáticos nas frações do sedimento serão avaliadas nesta seção.

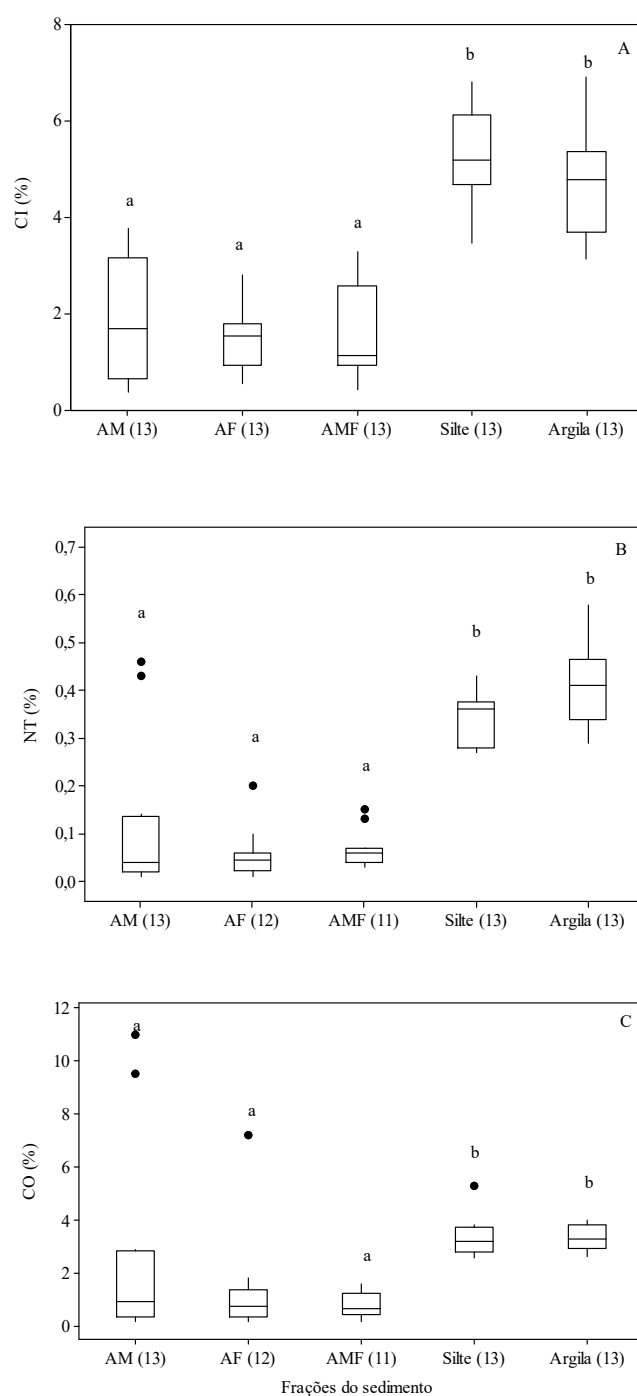
6.5.1 Distribuição e origem da MOS nas frações

A distribuição de CI, NT e CO nas frações areia ($> 63 \mu\text{m}$) e lama ($< 63 \mu\text{m}$) do sedimento coletado no sublitoral foi avaliada para quantificar a proporção contida nas frações. Nas frações areia, o percentual de CI variou de 0,38 a 3,76% (mediana: 1,52%), não havendo diferença relevante entre as medianas das frações AM (1,96%), AF (1,42%) e AMF (1,54%). Nas frações silte e argila, o percentual de CI variou de 3,15 a 6,91% (mediana: 5,01%) e foi significativamente maior que nas frações areia (teste de Kruskal-Wallis, $H = 44,9$, $gl = 4$, $p < 0,0001$) (Figura 36a).

Os percentuais de NT e CO nas frações areia variaram de 0,01 a 0,46% (mediana: 0,05%) e de 0,16 a 11% (mediana: 0,75%), respectivamente. Em contraste, nas frações silte e argila esses percentuais variaram de 0,27 a 0,58% (mediana: 0,37%) para NT e de 2,60 a 5,32% (mediana: 3,23%) para CO. Os percentuais de NT e CO foram significativamente maiores nas frações silte e argila relativamente às frações areia (teste de Kruskal-Wallis, $H < 38,2$, $gl = 4$, $p < 0,0001$) (Figura 36b,c). Na fração lama (silte + argila), os percentuais elementares apresentaram valores similares aos observados nas frações silte e argila separadamente, com percentuais de NT e CO variando de 0,25 a 0,44% (mediana: 0,35%) e de 2,53 a 3,59% (mediana: 3,28%), respectivamente. Isso indica que não houve perdas importantes de MO durante o peneiramento úmido das amostras. O aumento significativo dos percentuais elementares entre as frações areia, silte e argila pode ser explicado pela concentração de MO nas partículas com maior área superficial (Mayer, 1994a).

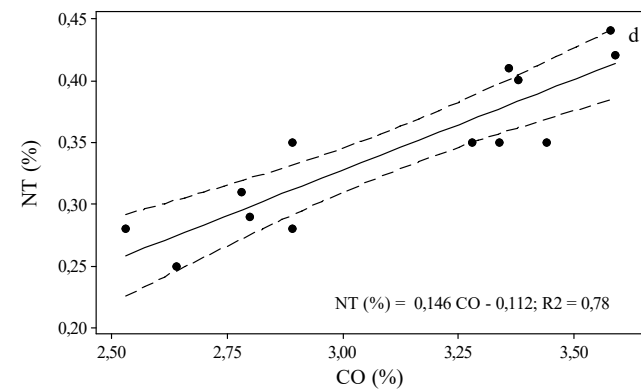
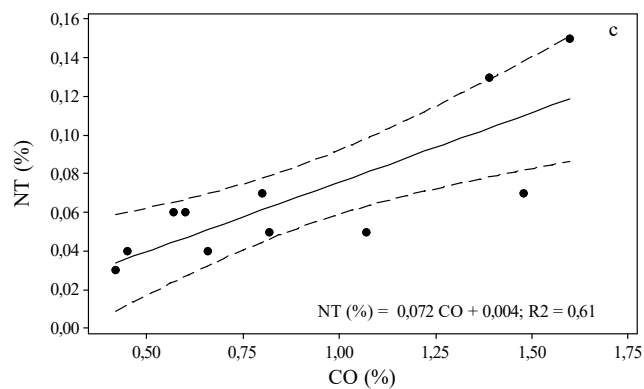
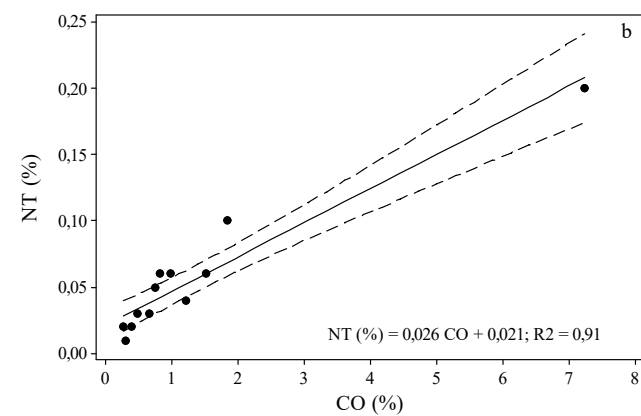
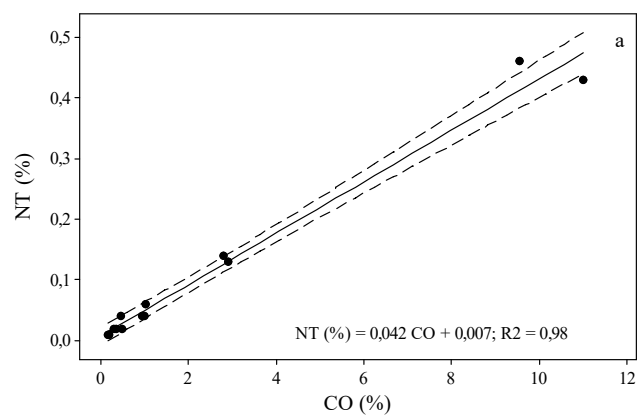
O percentual de NT esteve significativamente relacionado com o percentual de CO nas frações AM, AF, AMF, silte, argila e nas amostras de lama (Figura 37). Esse resultado foi similar ao observado nas amostras de sedimento total (ver seção 6.4) e indica predominância de NO na estimativa de NT das frações do sedimento (Hedges *et al.*, 1986).

Figura 36 – Boxplots com os percentuais de (A) carbono inorgânico (CI), (B) nitrogênio total (NT) e (C) carbono orgânico (CO) nas frações do sedimento (areia média - AM, areia fina - AF, areia muito fina - AMF, silte e argila). Letras iguais indicam ausência de diferenças significativas entre as medianas ($\alpha = 0,05$) e os valores entre parênteses equivalem ao n amostral. Os círculos preenchidos equivalem a valores extremos.



Fonte: O autor (2018).

Figura 37 – Gráfico de dispersão do percentual de nitrogênio total (NT) e do percentual de carbono orgânico (CO) na matéria orgânica sedimentar das frações areia média (a), fina (b), muito fina (c) e lama (d). A equação descreve o modelo linear da relação. R^2 é o coeficiente de determinação da análise de regressão linear e a linha tracejada representa o intervalo de confiança 95%.



Fonte: O autor (2018).

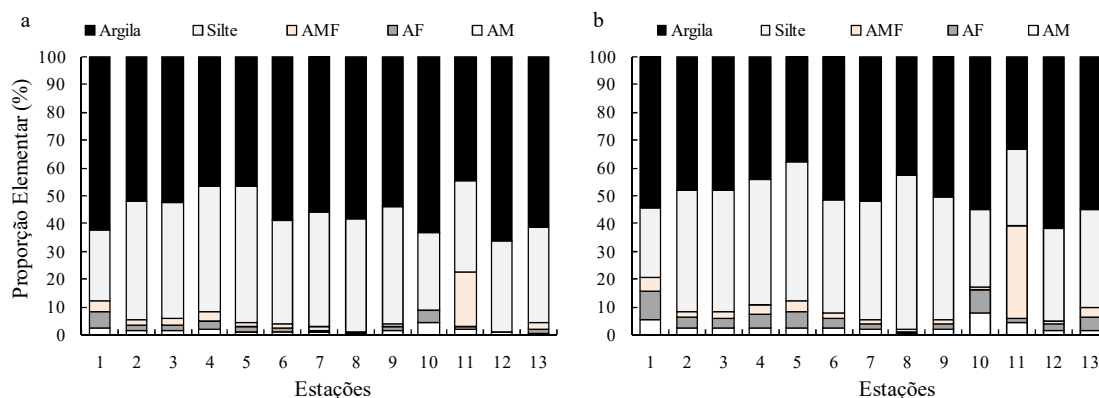
O balanço de massa foi conduzido para avaliar a distribuição de CI, NO e CO nas frações do sedimento. Esse balanço utilizou a proporção das frações granulométricas AM, AF, AMF, silte e argila no sedimento integral e os percentuais elementares em cada fração através da equação 28 (Megens *et al.*, 2002).

$$M_E = f_{AM} \times PE_{AM} + f_{AF} \times PE_{AF} + f_{AMF} \times PE_{AMF} + f_{\text{Silte}} \times PE_{\text{Silte}} + f_{\text{Argila}} \times PE_{\text{Argila}} \quad (28)$$

onde: M_E é a massa de determinado elemento (CI, NO ou CO) presente no sedimento integral; f é a proporção de cada fração granulométrica, isto é, o percentual da fração dividido por 100, e PE é o percentual elementar de cada fração dividido por 100. Após obtenção do M_E , foi calculada a proporção elementar presente em cada fração. Assumiu-se inicialmente que as frações cascalho, areia muito grossa e areia grossa não continham proporções significativas de NO e CO. Dessa forma, o balanço de massas não incluiu essas frações. No geral, a diferença entre a massa estimada e a massa real de NO e CO foi $< 10\%$, indicando que não houve perdas importantes através do peneiramento úmido das amostras. Em contraste, essa diferença foi maior que 20% para o CI, indicando que as frações grosseiras concentram a maior proporção de CI sedimentar.

O balanço de massas indicou que, na maioria das amostras, mais de 80% da massa de NO e CO sedimentar estiveram concentradas na fração lama do sedimento (Figura 38). Na estação 11 essa proporção foi menor devido a elevada proporção de macrofragmentos de plantas superiores na fração areia (Figura 38). Esse resultado reflete o elevado potencial de retenção de sedimentos finos em suspensão e MO particulada no estuário da Bacia do Pina (Maciel *et al.*, 2016; Schettini, Paiva, *et al.*, 2016).

Figura 38 – Proporção (%) de nitrogênio orgânico (a) e carbono orgânico (b) nas frações do sedimento coletado no sublitoral da Bacia do Pina. Legenda: AMF = areia muito fina; AF = areia fina; AM = areia média.



Fonte: O autor (2018).

A razão (C:N)_a variou de 10,5 a 43,1 nas frações areia (mediana: 20,1). Essa razão mediana indica predominância de detritos de vegetais superiores nas frações areia do sedimento do sublitoral (ver discussão na seção 6.2; Hedges *et al.* (1986)). Houve uma redução na razão (C:N)_a à medida que o tamanho médio dos grãos diminuiu (medianas: AM = 23,8, AF = 22,8 e AMF = 14,3). Essa redução está relacionada às pequenas variações nos percentuais de NT das frações areia, visto que não houve diferenças significativas entre os percentuais de NT e CO dessas frações (ver Figura 36b,c). Dessa forma, os percentuais de NT e CO foram estimados para a fração areia (63 a 499 µm) de cada amostra utilizando a equação 29 (Tabela 27).

$$E_A = \left(\frac{\sum E_f \times P_f}{100} \right) \quad (29)$$

onde, E_A equivale ao percentual elementar da fração areia, isto é, composta por alíquotas das frações AM, AF e AMF; E_f equivale ao percentual elementar de determinada fração de areia e P_f equivale à proporção de determinada fração.

A razão (C:N)_a da fração areia variou de 14 a 58 (mediana: 22,3; Tabela 27), confirmando a predominância de detritos de vegetais superiores nessa fração do sedimento (ver Figura 5). Nas frações silte, argila e lama, a razão (C:N)_a variou de 10 a 16,7 (mediana: 11,6), de 7,91 a 11,2 (mediana: 9,91) e de 9,49 a 12,5 (mediana: 10,4), respectivamente. A razão (C:N)_a mediana foi significativamente maior na fração areia relativamente às frações silte, argila e lama (teste de Kruskal-Wallis, $H = 34,6$, $gl = 3$, $p < 0,0001$). Não houve diferença significativa entre as razões (C:N)_a medianas das frações silte, argila e lama.

Tabela 27 – Percentual de areia média (AM), areia fina (AF) e areia muito fina (AMF) na fração areia (63 a 499 μm) do sedimento coletado no sublitoral e percentuais de nitrogênio total (NT), carbono orgânico (CO) e razão (C:N)_a da matéria orgânica contida nessas frações. Os percentuais elementares e a razão (C:N)_a foram estimados (E) usando a equação 23 para a fração areia.

Estações	Proporção (%)			NT (%)			CO (%)			Fração areia		
	AM	AF	AMF	AM	AF	AMF	AM	AF	AMF	NT _E (%)	CO _E (%)	(C:N) _E
1	16	48	35	0,04	0,03	0,03	0,99	0,66	0,42	0,032	0,63	23,2
2	27	55	17	0,02	0,01	0,04	0,36	0,30	0,45	0,018	0,34	22,3
3	34	40	25	0,06	0,06	0,13	1,03	0,99	1,39	0,078	1,11	16,6
4	34	40	26	0,02	0,03	0,06	0,31	0,49	0,57	0,034	0,45	15,3
5	37	37	26	0,02	0,04	0,05	0,50	1,22	1,07	0,035	0,92	30,4
6	27	40	32	0,04	0,05	0,06	0,94	0,75	0,60	0,050	0,75	17,4
7	21	27	52	0,14	0,10	0,07	2,80	1,84	0,80	0,093	1,50	18,9
8	9	40	51	0,13	0,06	0,05	2,92	1,52	0,82	0,061	1,29	24,6
9	53	35	12	0,04	0,06	0,15	0,46	0,82	1,60	0,060	0,73	14,0
10	54	40	7	0,01	0,02		0,20	0,28	0,26	0,013	0,24	20,7
11	2	14	84	0,43	0,02	0,07	11,0	0,40	1,48	0,068	1,47	25,1
12	35	44	22	0,01			0,17	0,18	0,16	0,003	0,17	58,2
13	2	10	88	0,46	0,20	0,04	9,56	7,23	0,66	0,066	1,53	27,0

Fonte: O autor (2018).

O $\delta^{15}\text{N}$ da MOS contida nas frações AM, AF e AMF variou de -1,96 a +9,41‰ (mediana: +3,19‰), de 0,69 a +9,57‰ (mediana: +3,05‰) e de +1,29 a +4,72‰ (mediana: +2,67‰), respectivamente (Tabela 28). O $\delta^{13}\text{C}$ da MOS variou de -26,18 a -21,40‰ (mediana: -24,82‰), de -25,03 a -21,48‰ (mediana: -24,00‰) e de -25,99 a -23,58‰ (mediana: -24,87‰) nas frações AM, AF e AMF, respectivamente (Tabela 28). As assinaturas isotópicas da fração areia foram estimadas a partir da equação 30 (Ogrinc *et al.*, 2005).

$$\delta^j\text{E}_A = f_{AM} \times \delta^j\text{E}_{AM} + f_{AF} \times \delta^j\text{E}_{AF} + f_{AMF} \times \delta^j\text{E}_{AMF} \quad (30)$$

onde, $\delta^j\text{E}_{AR}$ equivale à razão isotópica (‰) da fração areia; f equivale à proporção de NT ou CO contida nas frações AM, AF e AMF e $\delta^j\text{E}$ equivale à razão isotópica da MOS contida em cada fração areia.

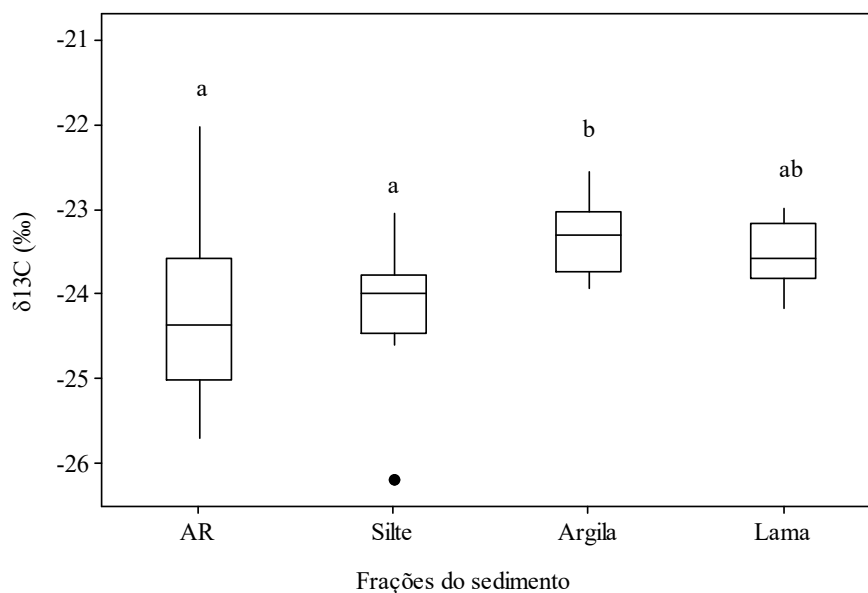
O $\delta^{15}\text{N}$ da MOS na fração areia variou de -0,37 a +6,72‰ (mediana: +3,08‰), enquanto o $\delta^{13}\text{C}$ variou de -25,71 a -22,02‰ (mediana: -24,37‰) (Tabela 28). Nas frações silte, argila e lama, o $\delta^{15}\text{N}$ variou de +0,13 a +5,04‰ (mediana: +2,18‰), de -1,06 a +4,46‰ (mediana: +1,54‰) e de +1,97 a 4,79‰ (mediana: +3,10‰), respectivamente. O $\delta^{13}\text{C}$ da MOS variou de -26,20 a -23,05‰ (mediana: -24,00‰), de -23,94 a -22,55‰ (mediana: -23,30‰) e de -24,18 a -22,99‰ (mediana: -23,59‰) nas frações silte, argila e lama, respectivamente. Não houve diferença estatisticamente significativa nos $\delta^{15}\text{N}$ medianos das frações areia, silte, argila e lama (teste de Kruskal-Wallis, $H = 6,41$, $gl = 3$, $p = 0,09$). Em contraste, houve diferenças significativas (teste de Kruskal-Wallis, $H = 16,69$, $gl = 3$, $p = 0,0008$) entre os $\delta^{13}\text{C}$ das frações do sedimento (Figura 39). O $\delta^{13}\text{C}$ da MOS contida na fração argila foi significativamente maior que os $\delta^{13}\text{C}$ das frações areia e silte (Figura 39). A ausência de diferença significativa entre as assinaturas isotópicas das frações lama relativamente às frações silte e argila indica que não houve perdas importantes e modificações diagenéticas durante separação das frações silte e argila.

Tabela 28 – Proporção de nitrogênio orgânico (NO) e carbono orgânico (CO) nas frações areia média (AM), areia fina (AF) e areia muito fina (AMF) e razão isotópica do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) e carbono ($\delta^{13}\text{C}$) da matéria orgânica contida em cada fração. A assinatura isotópica da fração areia foi estimada conforme a equação 24.

Estações	Proporção de NO (%)			Proporção de CO (%)			$\delta^{15}\text{N}$ (‰)			$\delta^{13}\text{C}$ (‰)			Fração areia (reconstituída)	
	AM	AF	AMF	AM	AF	AMF	AM	AF	AMF	AM	AF	AMF	$\delta^{15}\text{N}_\text{E}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_\text{E}$ (‰)
1	21	46	34	26	51	24	3,19	9,57	2,59	-25,13	-24,61	-25,08	5,91	-24,85
2	30	31	39	29	49	23	3,23	2,24	3,65	-24,93	-22,94	-25,13	3,08	-24,01
3	26	31	42	32	36	32	2,56	2,44	1,47	-23,71	-23,32	-24,38	2,06	-23,78
4	20	35	45	24	44	33	5,09	2,35	1,29	-23,43	-22,31	-23,77	2,42	-23,05
5	21	42	37	20	50	30	8,59	0,84	4,34	-24,82	-24,87	-25,24	3,75	-24,97
6	22	40	38	34	40	26	2,19	4,46	2,68	-25,69	-23,16	-24,53	3,29	-24,37
7	32	29	39	40	33	28	0,54	1,65	2,62	-25,24	-24,94	-24,87	1,67	-25,04
8	19	39	41	21	47	32	2,72	4,46	4,72	-24,95	-25,03	-25,22	4,23	-25,07
9	35	35	30	33	40	27	-1,96	0,69	1,32	-21,40	-21,48	-23,58	-0,04	-22,02
10	40	60		46	47	7	9,41	4,92		-23,47	-23,10	-24,67	6,72	-23,38
11	10	4	86	11	4	85	3,58	4,34	2,67	-24,24	-24,13	-25,99	2,83	-25,71
12	100			34	46	20	-0,37			-23,36	-24,00	-24,78	-0,37	-23,94
13	17	30	53	15	47	38	3,59	3,65	3,64	-26,18	-24,45	-25,22	3,64	-25,01

Fonte: O autor (2018).

Figura 39 – Boxplots com as razões isotópicas do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) nas frações areia (AR), silte, argila e lama. Letras minúsculas iguais indicam ausência de diferenças significativas entre as medianas ($\alpha = 0,05$). Os círculos preenchidos equivalem a valores extremos.

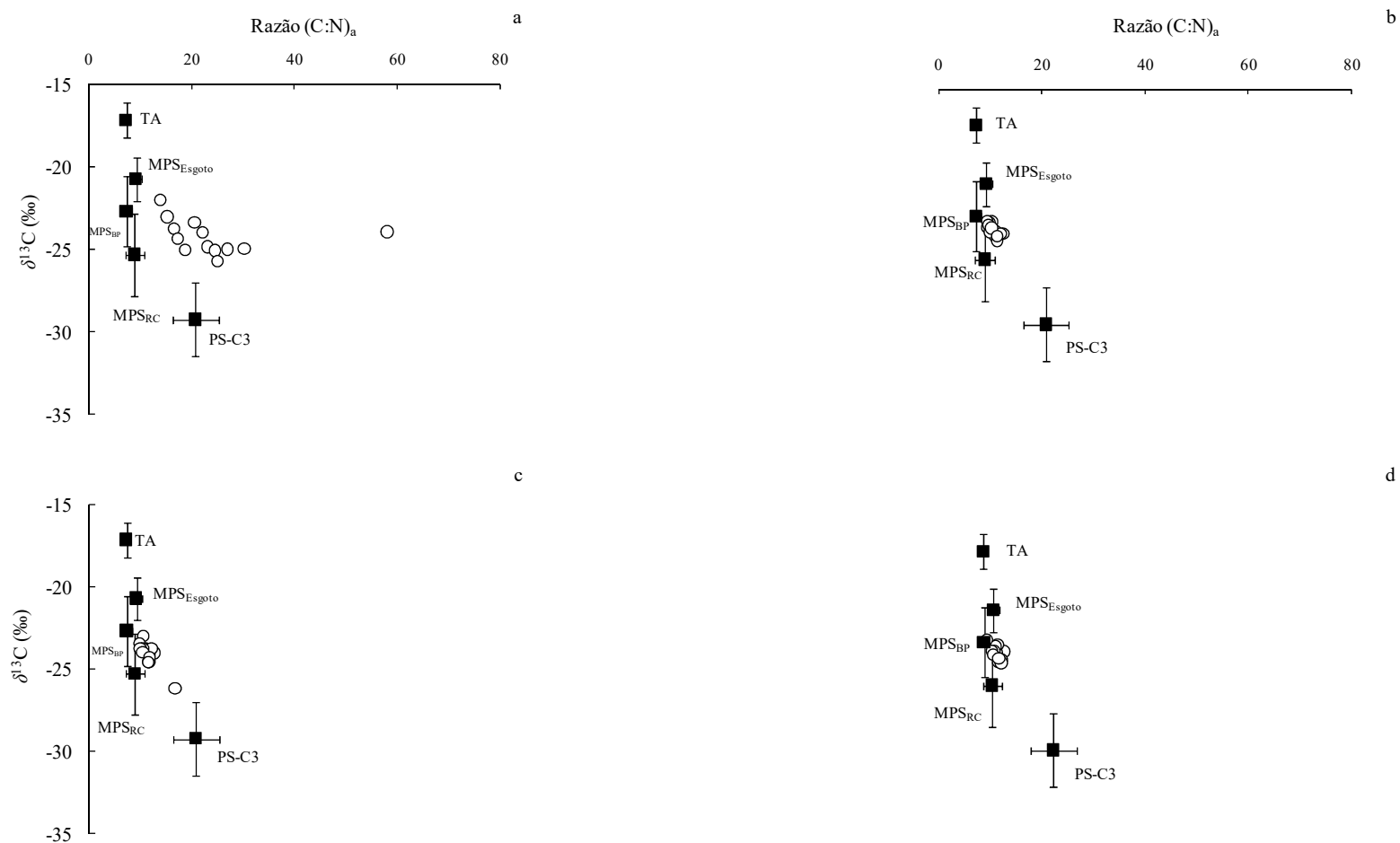


Fonte: O autor (2018).

A razão $(\text{C:N})_a$ e o $\delta^{13}\text{C}$ indicam origens diferentes para a MOS presente nas frações areia, silte, argila e lama (Figura 40). Os gráficos bivariados indicam maior contribuição de vegetais superiores na fração areia (Figura 40a) do que nas frações lama, silte e argila (Figura 40b,c,d). O modelo de mistura SIAR confirmou que a contribuição das PS-C3 foi alta na fração areia, reduzindo à medida que o tamanho médio dos grãos diminuiu (Tabela 29; Figura 41). Em contraste, a contribuição das fontes aquáticas e do esgoto doméstico aumentou à medida que o tamanho médio diminuiu (Tabela 29).

A predominância de MO proveniente de vegetais superiores e de produtores aquáticos nas frações areia e lama é um resultado comumente reportado para sedimentos estuarinos (Keil *et al.*, 1994; Liu *et al.*, 2013; Megens *et al.*, 2002; Ogrinc *et al.*, 2005). Essa diferença decorre principalmente da adsorção seletiva da MO às diferentes frações do sedimento (Keil *et al.*, 1994). A MO de origem aquática, rica em proteínas, se adsorve preferencialmente aos minerais de tamanho argila devido às interações eletrostáticas entre aminoácidos e minerais (Hedges e Hare, 1987). Em contraste, a MO de origem terrestre, rica em carboidratos e lignina, não apresenta adsorção preferencial aos minerais que formam o sedimento (Keil *et al.*, 1994).

Figura 40 – Diagramas de dispersão entre a razão $(C:N)_a$ versus $\delta^{13}C$ das amostras (círculos abertos) das frações areia (a), lama (b), silte (c) e argila (d). Legenda: TA = tapetes de microalgas; MPS = material particulado em suspensão; BP = Bacia do Pina; RC = Rio Capibaribe; PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via C_3 .



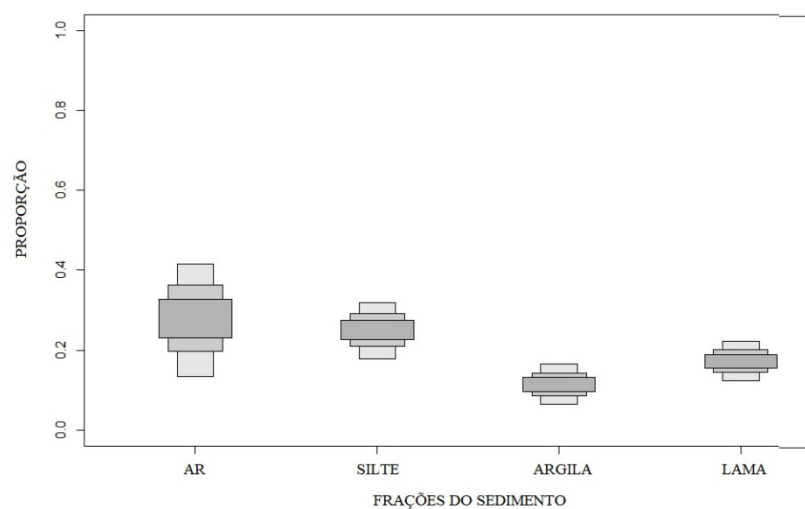
Fonte: O autor (2018).

Tabela 29 – Contribuição das principais fontes para a composição da matéria orgânica sedimentar contida nas frações do sedimento. Valores entre parênteses equivalem ao intervalo de confiança 95%. Legenda: MPS = material particulado em suspensão; RC = Rio Capibaribe; BP = Bacia do Pina; PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via fotossintética C_3 .

Frações	Esgoto	MPS		PS-C3
		MPS _{BP}	MPS _{RC}	
Areia	32 (13 - 52)	22 (0 - 42)	18 (0 - 38)	28 (13 - 42)
Silte	33 (17 - 49)	24 (2 - 42)	19 (1 - 35)	25 (18 - 32)
Argila	37 (22 - 53)	29 (8 - 48)	23 (5 - 39)	11 (6 - 17)
Lama	39 (24 - 54)	25 (6 - 43)	19 (3 - 34)	17 (12 - 22)

Fonte: O autor (2018).

Figura 41 – Distribuição das proporções da contribuição de plantas superiores que utilizam a via fotossintética C_3 para as frações do sedimento. Os intervalos de confiança 95%, 75% e 25% dos valores são representados por escalas da cor cinza. Essa escala se torna mais clara à medida que se amplia o intervalo de confiança. Legenda: AR = areia.



Fonte: O autor (2018).

6.5.2 Distribuição e origem dos hidrocarbonetos alifáticos

A distribuição e origem dos HAs foi avaliada nas frações areia e lama do sedimento coletado no sublitoral. A concentração total de HAs variou de 9,41 a 102 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s. (mediana: 33,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) na fração areia e de 211 a 595 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s. (mediana: 358 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) na fração lama (Tabela 30). No sedimento integral, a concentração estimada¹⁰ de HAs variou de 73 a 547 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s. (mediana: 186 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) (Tabela 30). Essa concentração mediana foi similar à reportada previamente (120 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) para sedimentos superficiais da Bacia do Pina (Maciel *et al.*, 2016).

A concentração total de HAs em sedimentos marinhos reflete a produção primária marinha, o aporte de detritos de plantas superiores, a biomassa de microorganismos e o aporte de fontes petrogênicas (Bícego *et al.*, 2008). As fontes petrogênicas incluem o petróleo bruto e seus derivados, cujos vetores antropogênicos de liberação no ambiente são os meios de transporte (e.g., veículos, embarcações) e os efluentes domésticos/urbanos (Farrington e Quinn, 1973). As amostras de sedimento podem apresentar concentração de HAs baixa (< 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.), moderada (entre 10 e 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.), alta (entre 100 e 500 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) e muito alta (acima de 500 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.). A concentração de HAs geralmente é baixa em sedimentos marinhos e costeiros não contaminados por aportes antropogênicos (Gogou *et al.*, 2000; Lourenço *et al.*, 2013, 2017; Martins *et al.*, 2012). Sedimentos de ecossistemas costeiros que recebem aportes de MO proveniente de plantas superiores podem apresentar concentração de HAs variando de moderada a alta (Assunção *et al.*, 2017; Resmi *et al.*, 2016). Apesar disso, concentrações altas e muito altas de HAs geralmente refletem a contaminação por resíduos de petróleo e derivados (Bícego *et al.*, 2006; Venturini *et al.*, 2008; Volkman *et al.*, 1992; Wagener *et al.*, 2012). Nas amostras da Bacia do Pina, as concentrações variaram de moderada a alta e isso provavelmente está relacionado aos elevados aportes naturais de MO e à contaminação local pelas fontes petrogênicas, tal como reportado previamente (Maciel *et al.*, 2016; Maciel *et al.*, 2015). A concentração total de HAs no sedimento integral se correlacionou positivamente (análise de correlação de Pearson, $r = 0,84$, $p = 0,001$, $n = 13$) com a concentração de pigmentos. Isso sugere alguma influência da produção fitoplanctônica local (ver seção 6.4) no acúmulo de HAs no sedimento.

¹⁰ A concentração no sedimento integral foi estimada considerando a proporção das frações areia e lama bem como a concentração dos HAs em cada fração (ver seção 5.8).

Tabela 30 – Percentual das frações granulométricas ($\geq 500 \mu\text{m}$, areia ($63 - 500 \mu\text{m}$) e lama ($< 63 \mu\text{m}$)) no sedimento e concentração total ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) de hidrocarbonetos alifáticos (HAs) nas frações areia ($63 - 500 \mu\text{m}$), lama ($< 63 \mu\text{m}$) e no sedimento integral. Legenda: p.s. = peso seco.

Estação	Percentual da fração granulométrica			[HAs, $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.]		
	$\geq 500 \mu\text{m}$	Areia ($63 - 500 \mu\text{m}$)	Lama ($< 63 \mu\text{m}$)	Areia	Lama	Sedimento Integral ^a
1	18	44	38	20,7	302	124
2	25	37	37	9,51	409	156
3	11	20	69	102	285	216
4	26	31	43	18,5	271	123
5	11	29	61	34,9	538	338
6	34	20	47	33,5	526	252
7	4	12	84	43,8	478	405
8	3	6	91	65,7	595	547
9	6	19	75	22,3	342	260
10	34	50	16	9,41	422	73
11	10	56	33	37,6	358	140
12	14	40	46	11,8	220	106
13	2	17	82	77,3	211	186

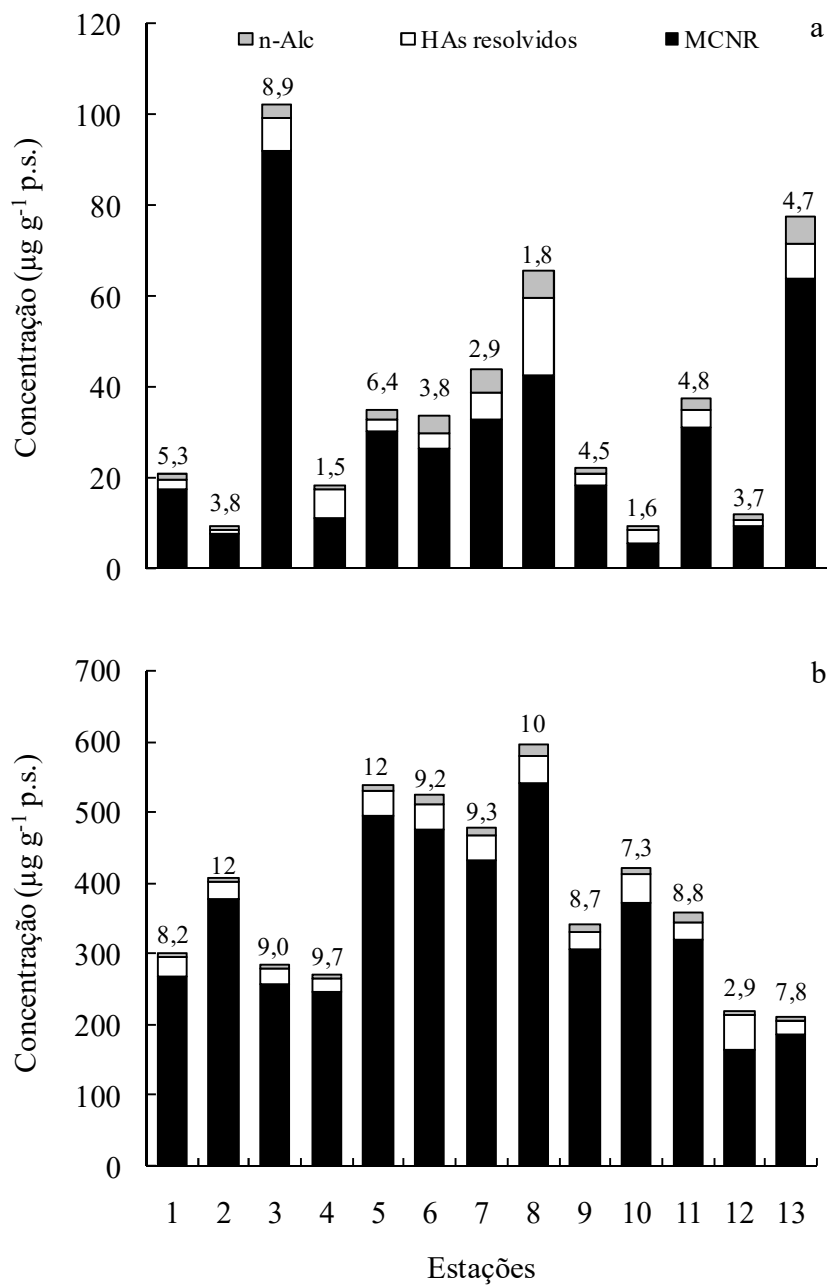
Fonte: O autor (2018).

^a A concentração de hidrocarbonetos alifáticos no sedimento total equivale à soma das concentrações de HAs nas frações areia e lama. Essas concentrações foram previamente estimadas para a base de sedimento total a partir da proporção de cada fração no sedimento.

A contaminação da Bacia do Pina pelas fontes petrogênicas é inicialmente indicada pela presença da MCNR (Volkman *et al.*, 1992). A MCNR predominou na composição dos HAs, com concentrações variando de 5,73 a 91,8 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s. (mediana: 26,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) na fração areia e de 164 a 542 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s. (mediana: 321 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) na fração lama (Figura 42). A MCNR é composta por hidrocarbonetos ramificados e cíclicos que não são individualmente identificados durante análise no cromatógrafo a gás (Simoneit, 1984). A MCNR não é detectada em amostras de produtores primários e sua detecção em amostras de sedimento marinho recente é predominantemente associada ao aporte de petróleo e derivados (Gough e Rowland, 1990; Simoneit, 1984; White *et al.*, 2013). A concentração de HAs resolvidos se correlacionou positivamente com a concentração da MCNR (análise de correlação de Pearson, $r = 0,88$, $p < 0,0001$, $n = 26$). Esse é um resultado característico de amostras com concentração de HAs variando de moderada a alta, tal como observado nas amostras coletadas na Bacia do Pina (Tabela 30). A correlação entre HAs resolvidos e a MCNR indica que os HAs resolvidos são compostos predominantemente por analitos semelhantes aos existentes na MCNR (Bouloubassi e Saliot, 1993; Wagener *et al.*, 2012). Em contraste, os HAs resolvidos são constituídos predominantemente por *n*-alcanos de origem biológica em amostras com concentrações baixas de HAs (Muniz *et al.*, 2006; Wagener *et al.*, 2012). Os *n*-alcanos compuseram de 13 a 52% (mediana: 41%) da concentração dos HAs resolvidos na fração areia, enquanto essa proporção variou de 9 a 34% (mediana: 25%) na fração lama. Isso sugere que a proporção de HAs proveniente de fontes naturais e antrópicas varia nas frações areia e lama.

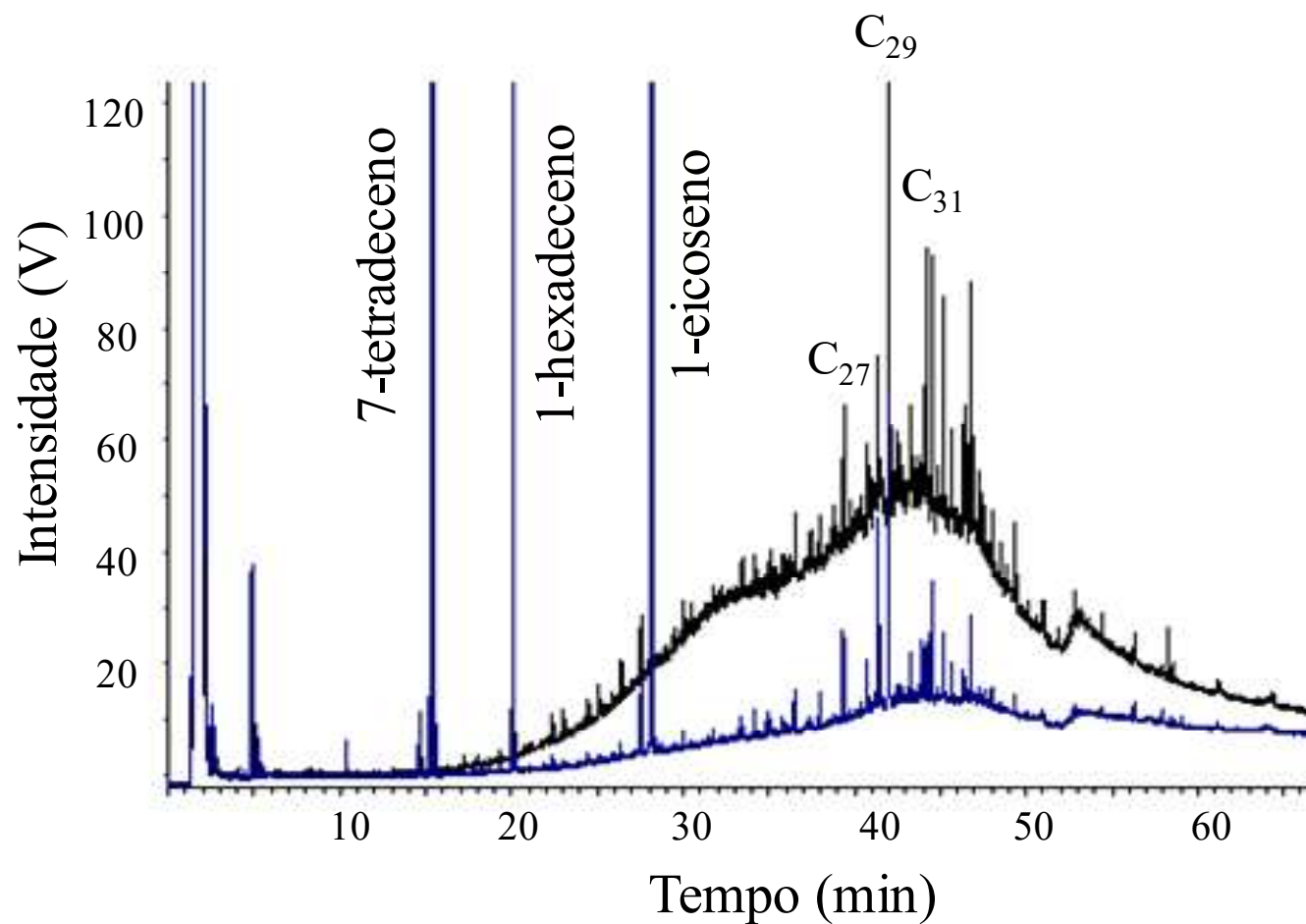
A contribuição das fontes petrogênicas foi avaliada através da razão MCNR:R (Volkman *et al.*, 1992). Na literatura, razões MCNR:R > 4 são utilizadas para indicar a contaminação do sedimento por derivados de petróleo (Bícego *et al.*, 2006; Simoneit, 1984). Em contraste, a razão MCNR:R tende a zero em amostras não contaminadas ou com concentrações reduzidas de HAs (Martins *et al.*, 2004, 2012; Muniz *et al.*, 2006). A proporção MCNR e HAs resolvidos foi diferente entre as frações do sedimento (Figura 43), com razões MCNR:R variando de 1,49 a 8,94 (mediana: 3,79) na fração areia e de 2,93 a 12,4 (mediana: 9,04) na fração lama (Figura 42a,b). Isso indica que as frações refletiram em graus distintos o aporte de HAs provenientes de fontes naturais e petrogênicas. Ao longo da Bacia do Pina, a fração lama parece refletir mais acuradamente a contaminação por derivados de petróleo. Em contraste, a fração areia parece refletir melhor a mistura de aportes de HAs provenientes de fontes naturais e petrogênicas.

Figura 42 – Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) de *n*-alcanos (n-Alc) (barras cinzas), hidrocarbonetos alifáticos (HAs) resolvidos (barra não preenchida) e da mistura complexa não resolvida (MCNR, barra preta) nas frações areia (a) e lama (b) do sedimento coletado no sublitoral da Baía do Pina. Os números apresentados equivalem à razão MCNR:R.



Fonte: O autor (2018).

Figura 43 – Cromatogramas dos hidrocarbonetos alifáticos extraídos das frações areia (linha azul) e lama (linha preta) exibindo os picos dos analitos resolvidos, incluindo o padrão interno cromatográfico (7-tetradeceno), os padrões internos (1-hexadeceno e 1-eicoseno) e os *n*-alcanos, e a mistura complexa não resolvida, representada pela área abaixo das linhas.



Fonte: O autor (2018).

A origem dos *n*-alcanos foi avaliada a partir da utilização dos seguintes índices: RTC, OEP, IPC₂₅₋₃₃, ACL₂₅₋₃₃ e RTA (Bourbonniere e Meyers, 1996; Commendatore *et al.*, 2000; Jeng, 2006; Marzi *et al.*, 1993; Scalan e Smith, 1970). O uso desses índices permite avaliar o processo de mistura de séries homólogas de *n*-alcanos provenientes de fontes terrígenas, aquáticas e petrogênicas, inferindo-se a partir deles a fonte predominante (Bray e Evans, 1961; Jeng, 2006).

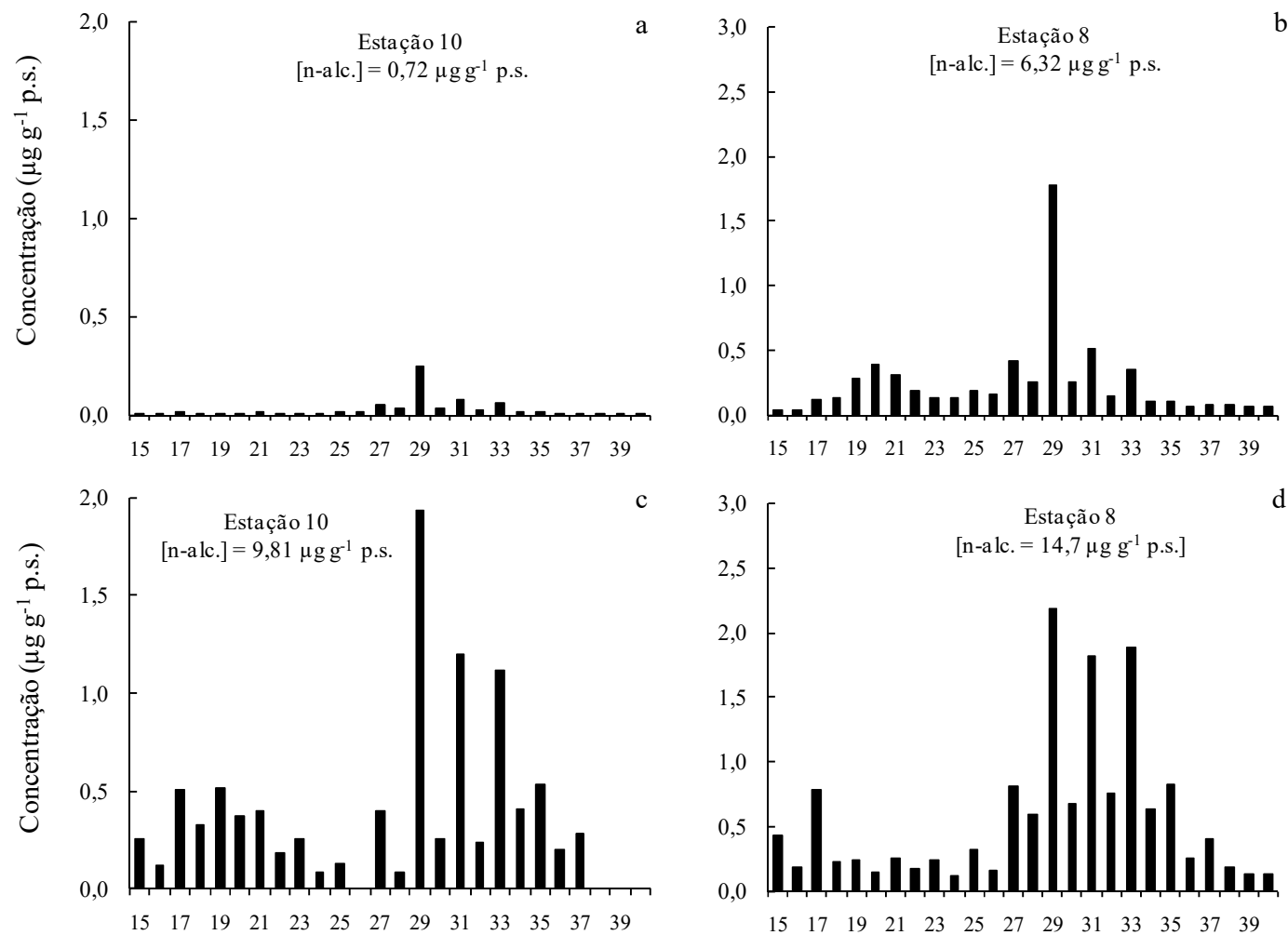
A concentração dos *n*-alcanos variou de 0,72 a 6,32 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s. (mediana: 1,93 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) na fração areia e de 5,24 a 14,7 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s. (mediana: 8,72 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) na fração lama (Tabela 31). Na fração areia, o alcano mais abundante foi *n*-C₂₉ (Figura 44a,b), que compôs em média 33% da concentração total dos *n*-alcanos. Em contraste, os alcanos mais abundantes na fração lama foram *n*-C₂₉, *n*-C₃₁ e *n*-C₃₃, compondo em média 50% da concentração total dos *n*-alcanos (Figura 44c,d). O RTC variou de 0,03 a 0,19 (mediana: 0,06) na fração areia e de 0,03 a 0,27 (mediana: 0,08) na fração lama (Tabela 31). Valores de RTC < 1 são comumente reportados para plantas superiores, que sintetizam predominantemente *n*-alcanos de alto peso molecular (Gearing *et al.*, 1976 e referências citadas). De forma similar, razões RTC < 1 também podem indicar biomassa microbiana devido à síntese de alguns *n*-alcanos de alto peso molecular (Bícego *et al.*, 2008; Han e Calvin, 1969). Apesar disso, evidências recentes indicam que a síntese microbiana de *n*-alcanos de alto peso molecular é relevante apenas sob condições aeróbicas, com taxas de produção alcançando irrisórios 0,1% da concentração total de *n*-alcanos por ano (Li *et al.*, 2018). Em contraste, razões RTC $\approx$ 1 são reportadas para produtores planctônicos e bentônicos, animais e para óleo bruto (Gearing *et al.*, 1976 e referências citadas). Nas frações do sedimento da Bacia do Pina, as razões RTC sugerem predominância de *n*-alcanos provenientes de plantas superiores relativamente ao aporte de produtores aquáticos e fontes petrogênicas.

Tabela 31 – Concentração de *n*-alcanos (*n*-Alc) e índices diagnósticos calculados nas frações areia (A) e lama (L) do sedimento coletado no sublitoral da Bacia do Pina.
 Legenda: RTC = razão de tamanho da cadeia; IPC = índice preferencial de carbono; ACL = *average chain length*; RTA = razão terrígeno aquático.

	Fração	Estações												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<i>n</i> -Alc (µg g ⁻¹ p.s.)	A	1,22	0,85	3,04	0,94	1,93	3,68	5,28	6,32	1,54	0,72	2,87	1,07	5,90
	L	7,33	8,00	6,97	5,65	8,72	13,9	11,4	14,7	10,5	9,81	12,4	5,24	5,94
RTC	A	0,03	0,07	0,05	0,07	0,04	0,05	0,04	0,19	0,07	0,09	0,04	0,19	0,04
	L	0,03	0,13	0,08	0,06	0,06	0,09	0,09	0,17	0,08	0,27	0,06	0,11	0,08
IPC ₂₅₋₃₃	A	3,97	3,50	6,66	3,19	4,11	4,25	7,12	3,63	3,37	4,25	5,31	2,33	4,71
	L	6,02	6,51	8,36	3,73	3,64	3,39	4,29	2,72	3,31	7,11	3,39	7,32	8,46
ACL ₂₅₋₃₃	A	29	29	30	30	29	29	29	29	30	30	29	29	29
	L	31	31	31	31	30	30	30	30	30	30	30	31	31
RTA	A	27,4	15,2	13,7	9,10	20,9	23,8	26,0	6,23	11,8	11,9	22,5	4,57	27,6
	L	17,6	5,7	7,02	10,6	9,73	6,77	7,34	3,28	7,31	2,76	11,5	4,90	6,99
Pristano/Fitano	A													0,21
	L		0,75		0,70	0,15	0,12	0,07	0,30	0,27	0,13	0,14		
n-C ₁₇ /Pristano	A													6,88
	L		0,93		0,95	3,67	7,91	12,69	3,65	2,86	8,56	8,42		
n-C ₁₈ /Fitano	A		1,13	0,93	0,80	1,16	0,83	0,86	1,52	0,55	0,89	0,71	1,69	0,63
	L		0,83	0,65	0,70	0,20	0,29	0,29	0,31	0,29	0,72	0,31	0,70	0,49

Fonte: O autor (2018).

Figura 44 – Perfis característicos da concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) de *n*-alcanos quantificados nas frações areia (a e b) e lama (c e d) do sedimento coletado no sublitoral da Bacia do Pina.



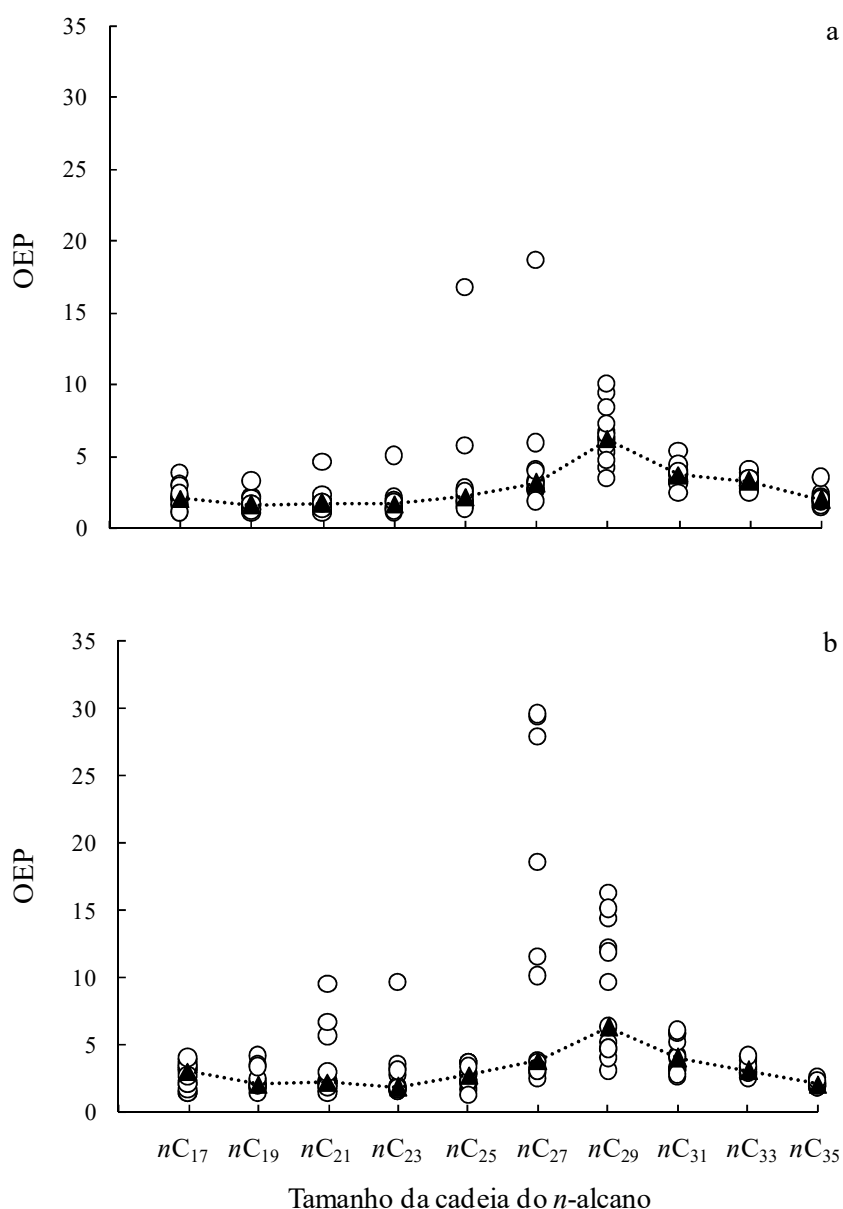
Fonte: O autor (2018).

A predominância ímpar-par na série homóloga dos *n*-alcanos foi avaliada através da curva OEP (Figura 45). A curva OEP indicou elevada (> 6) predominância ímpar-par em torno do alcano *n*-C₂₉ nas frações areia e lama (Figura 45). Os *n*-alcanos de cadeia curta (*n*-C₁₅ a *n*-C₂₀) exibiram OEP₁₇₋₁₉ mediano variando de 1,10 a 2,88 na fração areia e de 1,66 a 3,25 na fração lama (Figura 45). A predominância de *n*-alcanos com número ímpar de átomos de carbono está associada ao aporte das fontes biogênicas tais como microalgas planctônicas e bentônicas (C₁₅-C₂₁) (Blumer *et al.*, 1971; Clark e Blumer, 1967), macroalgas (C₁₅-C₂₅) (Chevalier *et al.*, 2015) e plantas superiores (C₂₁-C₃₅) (Badewien *et al.*, 2015; Bush e McInerney, 2013). Em contraste, valores OEP₁₇₋₁₉ próximos do valor unitário indicam aportes de *n*-alcanos provenientes de fontes petrogênicas (Bray e Evans, 1961; Zhang *et al.*, 2014). Razões OEP₁₇₋₁₉ ≈ 1 ocorrem devido a concentrações elevadas dos alcanos *n*-C₁₆ e *n*-C₁₈, que são os principais *n*-alcanos encontrados em sedimentos contaminados por óleo (Clark e Finley, 1973; Commendatore *et al.*, 2000; Thompson e Eglinton, 1978). Razões OEP₁₇₋₁₉ ≈ 1 foram observadas na fração areia coletada nas estações 2, 8, 10 e 12, sugerindo aportes recentes de fontes petrogênicas. A fração areia das estações 2, 10 e 12 apresentou concentrações reduzidas de HAs (ver Figura 42), facilitando a identificação de *n*-alcanos de origem petrogênica. Na estação 8, foram observadas concentrações elevadas de HAs e pigmentos (ver seção 6.4.1 e Figura 42), sugerindo uma associação entre a produção fitoplanctônica e a dispersão de HAs proveniente das fontes petrogênicas.

Os índices IPC₂₅₋₃₃ e ACL₂₅₋₃₃ foram utilizados para melhor descrever a série homóloga de *n*-alcanos com alto peso molecular. Esses índices têm sido amplamente utilizados para identificar *n*-alcanos provenientes de plantas superiores (IPC₂₅₋₃₃ > 5 e ACL₂₅₋₃₃ ≈ 30), produtores primários aquáticos (IPC₂₅₋₃₃ ≈ 1 e ACL₂₅₋₃₃ ≈ 29) e fontes petrogênicas (IPC₂₅₋₃₃ ≈ 1 e ACL₂₅₋₃₃ ≈ 28) (Derrien *et al.*, 2017). Na fração areia, o IPC₂₅₋₃₃ variou de 2,33 a 7,12 (mediana: 4,11) e o ACL₂₅₋₃₃ de 29 a 30 (Tabela 31). Na fração lama, os valores variaram de 2,72 a 8,46 (mediana: 4,29) para o IPC₂₅₋₃₃ e de 30 a 31 para o ACL₂₅₋₃₃ (Tabela 31). O IPC₂₅₋₃₃ foi significativamente correlacionado com as concentrações de HAs nas frações areia e lama (análise de correlação de Pearson, $r = 0.61$ para areia e $r = -0.63$ para lama, $p < 0,02$, $n = 13$). As correlações inversas sugerem que as frações refletem de formas distintas os aportes de HAs de fontes terrestres, aquáticas e petrogênicas. O gráfico bivariado IPC₂₅₋₃₃ vs. ACL₂₅₋₃₃ (Figura 46) indicou uma clara predominância de *n*-alcanos provenientes de plantas superiores na fração areia das estações 3 e 7 (Figura 46a) bem como na fração lama das estações 1, 2, 3, 10, 12 e 13 (Figura 46b). Plantas superiores locais exibem IPC₂₅₋₃₃ médio de $8,90 \pm 2,71$ (ver Tabela 18). Em contraste, o gráfico bivariado IPC₂₅₋₃₃ vs. ACL₂₅₋₃₃ indicou um claro

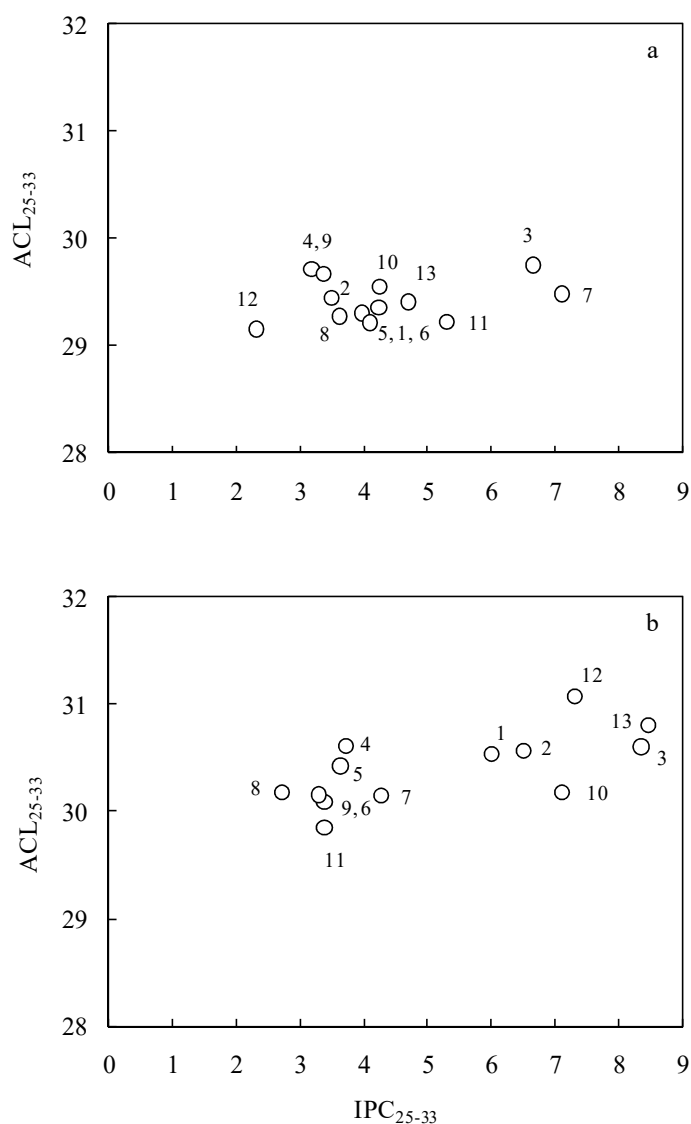
predomínio de *n*-alcanos provenientes de fontes aquáticas e/ou petrogênicas na fração areia da estação 12 (Figura 46a) e na fração lama da estação 8 (Figura 46b). Visto que a fração areia da estação 12 exibiu a mais alta razão (C:N)_a (58, ver Tabela 27), fontes petrogênicas parecem ser a fonte predominante dos *n*-alcanos nessa amostra.

Figura 45 – Curva de predominância de *n*-alcanos com número ímpar de átomos de carbono sobre *n*-alcanos com número par nas frações areia (a) e lama (b). Os círculos e triângulos representam os valores de cada amostra ($n = 13$) e as medianas, respectivamente. Legenda: OEP = *odd-to-even predominance*.



Fonte: O autor (2018).

Figura 46 – Gráfico de dispersão do tamanho médio das cadeias (em inglês, *average chain length* – ACL_{25-33}) em função do índice preferencial de carbono (IPC_{25-33}) nas amostras da fração areia (a) e lama (b).



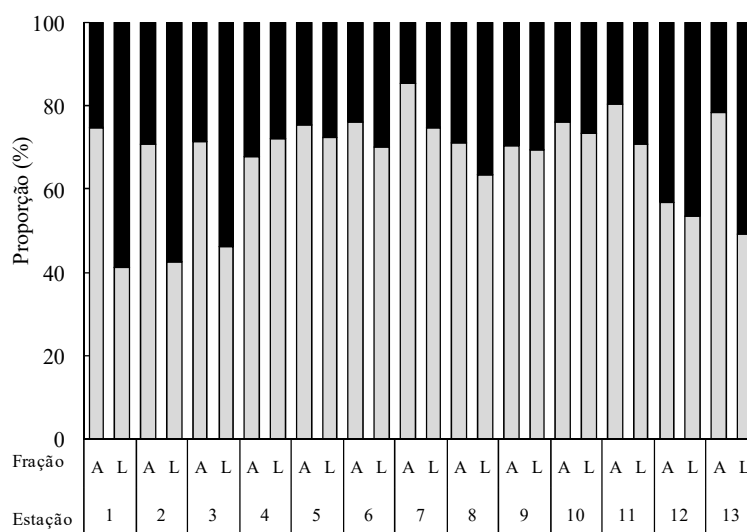
Fonte: O autor (2018).

A contribuição relativa de plantas superiores e produtores aquáticos foi avaliada através do índice RTA (Bourbonniere e Meyers, 1996). Esse índice é uma razão entre a concentração dos *n*-alcanos sintetizados por plantas superiores (*n*-C₂₇, *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁) e por produtores aquáticos (*n*-C₁₅, *n*-C₁₇ e *n*-C₁₉). Quanto maior a contribuição de produtores fitoplanctônicos, menor será o RTA. Na fração areia, o RTA foi < 7 nas amostras das estações 8 e 12, indicando contribuição elevada dos produtores fitoplanctônicos. Nas demais amostras dessa fração, o RTA variou de 9,10 a 27,6 (mediana: 20,9) (Tabela 31), indicando contribuição

elevada de plantas superiores no aporte de *n*-alcanos. Na fração lama, o RTA foi elevado (17,6) na amostra coletada na estação 1, enquanto nas demais amostras variou de 2,76 a 11,5 (mediana: 7,01) (Tabela 31).

A contribuição relativa das plantas superiores e fontes petrogênicas foi quantificada através do índice WNC (Wang *et al.*, 2015). Esse índice se baseia nas diferenças de assinatura de *n*-alcanos de alto peso molecular provenientes de plantas superiores ($IPC_{25-33} > 5$) e fontes petrogênicas ($IPC_{25-33} \approx 1$) (Derrien *et al.*, 2017; Simoneit e Robinson, 1990). O índice WNC assume que os *n*-alcanos com número ímpar (*n*-C₂₅ a *n*-C₃₃) são predominantemente provenientes de plantas superiores e as fontes petrogênicas diluem a contribuição das mesmas (Gao e Chen, 2008; Simoneit e Robinson, 1990). O WNC variou de 57 a 85% (mediana: 75%) e de 41 a 75% (mediana: 69%) nas frações areia e lama, respectivamente (Figura 47). Isso indica uma maior contribuição das fontes petrogênicas na fração lama relativamente à fração areia. A fração lama coletadas nas estações 1, 2 e 13 apresentou contribuição elevada (> 50%) de *n*-alcanos provenientes das fontes petrogênicas (Figura 47). Essas estações localizam-se próximas à confluência dos rios Jordão, Tejipió, Pina e Capibaribe (ver Figura 4), que são as principais fontes de MPS (Schettini *et al.*, 2016) e hidrocarbonetos provenientes de fontes petrogênicas (Maciel *et al.*, 2016; Maciel, Souza, *et al.*, 2015). A fração lama coletada na estação 3 também apresentou contribuição elevada das fontes petrogênicas (Figura 47), possivelmente refletindo a proximidade a uma fonte de esgoto doméstico não tratado (ver Figura 4) e de uma marina.

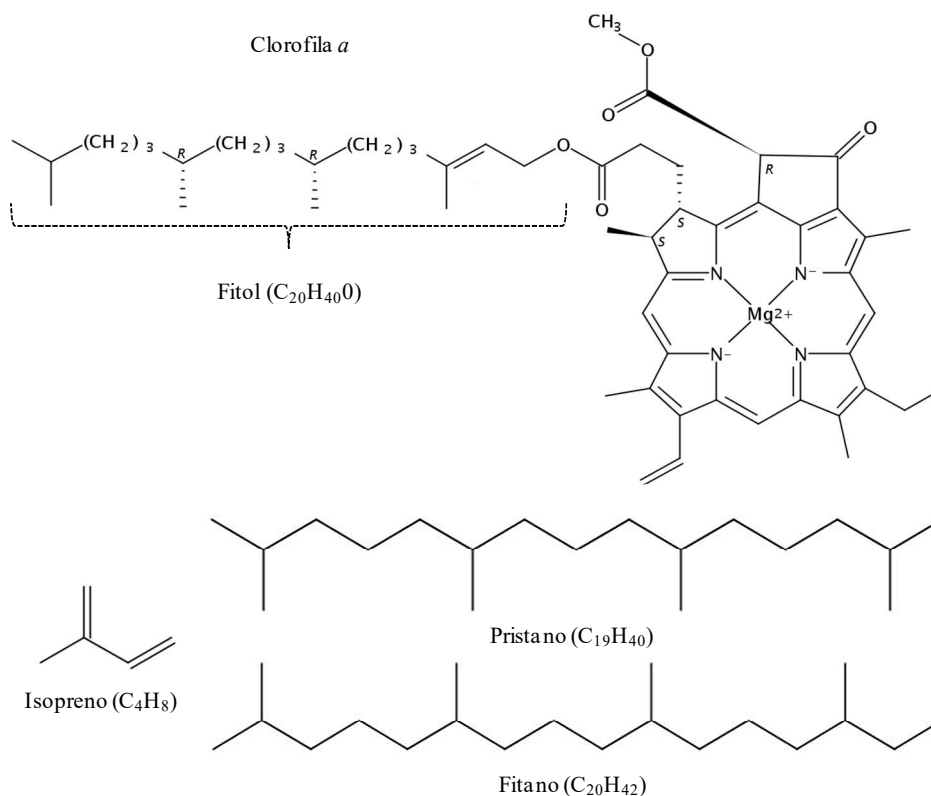
Figura 47 – Proporção de *n*-alcanos derivados de plantas superiores (barras cinzas) e fontes petrogênicas (barras pretas) nas frações areia (A) e lama (L).



Fonte: O autor (2018).

A razão pristano/fitano na fração areia foi calculada apenas na amostra coletada na estação 13 (razão = 0,21) (Tabela 31). Na fração lama, essa razão variou de 0,07 a 0,75 (mediana: 0,15) (Tabela 31). Os isoprenóides são polímeros derivados do isopreno (2-metil-1,3-butadieno) (McNaught e Wilkinson, 1997). Os isoprenóides mais abundantes são pristano e fitano, cuja origem está associada à degradação da cadeia fitol presente em diferentes moléculas (clorofila *a* e *b*, bacterioclorofila *a*, carotenóides) (Figura 48; Volkman e Maxwell, 1986). A concentração e a razão dos isoprenóides na MOS reflete três processos: 1) consumo da biomassa de produtores primários aquáticos por herbívoros, que metabolizam o fitol produzindo exclusivamente pristano (Avigan e Blumer, 1968; Blumer *et al.*, 1963, 1964); 2) biodegradação do fitol em condições oxidantes, que origina o pristano, ou redutoras, que origina o fitano (Didyk *et al.*, 1978; Rontani e Bonin, 2011); e 3) contaminação por petróleo, que exibe concentrações elevadas de ambos os isoprenóides com razão aproximadamente igual a 1 (Blumer e Sass, 1972). Sedimentos marinhos não contaminados e depositados em ambientes oxidantes usualmente apresentam razão pristano/fitano entre 3 e 5 (Powell, 1988; Steinhauer e Boehm, 1992). Em contraste, sedimentos depositados em ambientes anóxicos exibem razões muito reduzidas ($< 0,8$) (Powell, 1988). Dessa forma, no sublitoral da Bacia do Pina, a predominância do fitano em ambas as frações (razão pristano/fitano < 1) provavelmente reflete a condição de anoxia na interface sedimento-água (Didyk *et al.*, 1978). De acordo com Didyk *et al.* (1978), a condição de anoxia e a alternância óxico/anóxico produzem razões pristano/fitano ≤ 1 . Além disso, as razões observadas no presente trabalho também refletem a contaminação do sublitoral da Bacia do Pina por derivados de petróleo, conforme reportado previamente (Maciel *et al.*, 2016). As razões reportadas no presente trabalho são similares às reportadas para sedimentos marinhos (Zaghden *et al.*, 2007) e estuarinos (Bícego *et al.*, 2006) contaminados por óleo.

Figura 48 – Exemplo de molécula de clorofila associada à produção dos isoprenóides pristano e fitano.



Fonte: O autor (2018).

A biodegradação dos *n*-alcanos foi avaliada através das razões *n*- C_{17} /pristano e *n*- C_{18} /fitano. Essas razões também são úteis para avaliar a contaminação do sedimento por fontes petrogênicas (Blumer e Sass, 1972). O uso das razões como marcadores de degradação se baseia na diferença relativa à taxa de biodegradação dos *n*-alcanos lineares e ramificados (Leahy e Colwell, 1990). Os *n*-alcanos lineares são degradados mais facilmente que os ramificados e espera-se uma redução nas razões à medida que ocorre a biodegradação (Barron *et al.*, 2015; Hurst e Schmidt, 2005). Na fração areia, a razão *n*- C_{17} /pristano foi calculada apenas na estação 13 (razão = 6,88) (Tabela 31). Na fração lama, essa razão variou de 0,93 a 12,7 (mediana: 3,67) (Tabela 31). Em contraste, a razão *n*- C_{18} /fitano variou de 0,55 a 1,69 (mediana: 0,88) na fração areia e de 0,20 a 0,83 (mediana: 0,40) na fração lama (Tabela 31). Em ambas as frações, a razão elevada *n*- C_{17} /pristano indica reduzida degradação dos *n*-alcanos (Colombo *et al.*, 1989), isto é, a magnitude do aporte é maior que a magnitude da degradação. De forma similar ao observado na Bacia do Pina, razões *n*- C_{17} /pristano elevadas

(> 10) têm sido reportadas em sedimentos com grande contribuição de produtores aquáticos (Martins *et al.*, 2012). Isso ocorre porque produtores aquáticos sintetizam predominantemente *n*-alcanos de cadeia curta e ímpar como o *n*-C₁₇ (Clark e Blumer, 1967; Shaw e Wiggs, 1979). Na Bacia do Pina, os produtores fitoplanctônicos são a principal fonte do alcano *n*-C₁₇ para a MOS na fração areia (ver seção 6.5.1). Em contraste, as razões *n*-C₁₈/fitano reduzidas (≤ 1) observadas na Bacia do Pina refletem a predominância do fitano como produto de degradação sob condições anóxicas (Didyk *et al.*, 1978). Razões *n*-C₁₈/fitano > 1,5 foram observadas na fração areia das amostras coletadas nas estações 8 e 12. O *n*-C₁₈ é um alcano abundante em fontes petrogênicas juntamente com os isoprenóides (Clark e Finley, 1973). Dessa forma, a razão *n*-C₁₈/fitano corrobora a predominância de aportes provenientes de fontes petrogênicas na fração areia coletada na estação 12 e a contribuição dessa fonte para a mesma fração coletada na estação 8.

6.5.3 Fatores que regulam a distribuição e origem dos hidrocarbonetos

O MDS foi utilizado para representar o agrupamento das amostras conforme o teor de CO e HAs nas frações areia e lama do sedimento (Figura 49). No MDS, dois grupos são visualizados: amostras com baixo (< 50%) percentual de lama e reduzido teor de CO e HAs nas frações areia e lama (estações 1, 2, 4, 6, 10, 11 e 12); e amostras com alto percentual de lama e elevado teor de CO e HAs nas frações (estações 3, 5, 7, 8, 9 e 13) (Figura 49). A PERMANOVA indicou diferenças significativas entre os grupos representados no MDS da Figura 49 (pseudo- $F_{1,24} = 5,78$, $p = 0,006$). Adicionalmente, o PERMDISP indicou que não há diferenças significativas na dispersão dos grupos ($F_{1,24} = 0,97$, $p = 0,32$).

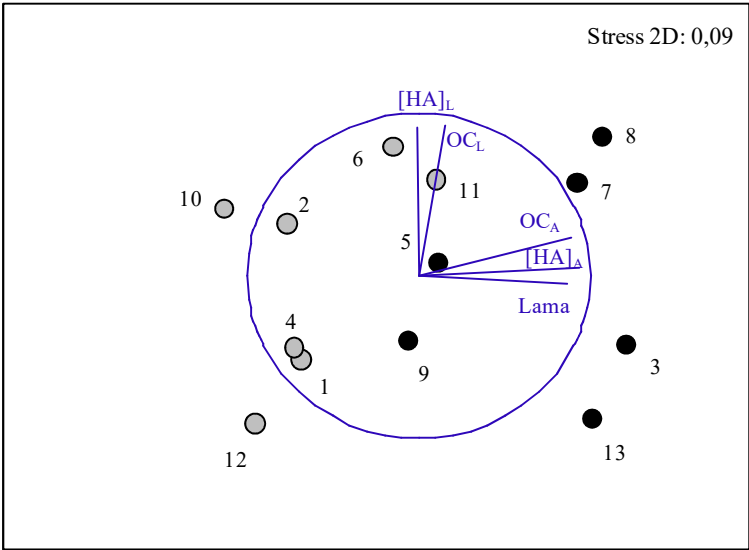
A análise de fatores extraiu dois componentes, que explicaram 84% da variância dos dados (Figura 49; Tabela 32). O PC1 extraiu 49% da variância total e exibiu cargas elevadas para percentual de lama, percentual de CO e concentração de HAs na fração areia (Figura 49; Tabela 32). O PC2 extraiu 35% da variância total e apresentou cargas elevadas para percentual de CO e concentração de HAs na fração lama (Figura 49; Tabela 32). Dessa forma, a análise de fatores indicou que a concentração dos HAs na fração areia está sendo regulada pelas condições hidrodinâmicas no sublitoral (avaliadas pelo percentual de lama no sedimento total). A fração areia continha predominantemente detritos de plantas superiores (ver Figura 5). Esses detritos são descritos como materiais de baixa densidade (< 2 g cm⁻³) e, de forma similar à deposição de silte e argila, depositam-se sob condições hidrodinâmicas calmas (Ertel

e Hedges, 1985; Fagherazzi *et al.*, 2014; Rullkötter, 2006). Na fração lama, a análise de fatores indicou que o teor de MO não está relacionado ao percentual de lama no sedimento. Nessa fração, o teor de MO reflete o seu processo de adsorção a partículas com maior área superficial (Mayer, 1994b).

O MDS também representou o agrupamento das amostras conforme a fração do sedimento (Figura 50). Os marcadores utilizados para caracterização da MOS e dos HAS separaram as frações areia e lama (Figura 50) e a PERMANOVA indicou diferenças significativas entre as frações (pseudo- $F_{1,24} = 13,9$, $p = 0,0001$). Os grupos das frações apresentam dispersões homogêneas (PERMDISP, $F_{1,24} = 1,58$, $p = 0,27$). Esses resultados corroboram as evidências apresentadas nas seções acima de que as frações areia e lama concentram MO de origens diferentes. A análise de fatores extraiu dois componentes que explicaram 65% da variância total (Tabela 33). O PC1 extraiu 37% da variância total e exibiu cargas elevadas e positivas para razão (C:N)_a, razão Alc/R e RTA (Figura 50; Tabela 33). Em contraste, cargas negativas foram observadas para $\delta^{13}\text{C}$ e MCNR. O PC2 extraiu 28% da variância total e exibiu cargas positivas para OEP₁₇₋₁₉ e IPC₂₅₋₃₃ (Figura 50; Tabela 33). Nesse componente, as variáveis razão (C:N)_a e MCNR também apresentaram cargas elevadas e opostas (Figura 50; Tabela 33).

A análise de fatores indicou uma associação direta entre as variáveis $\delta^{13}\text{C}$ e concentração da MCNR (Figura 50). De acordo com White *et al.* (2013), a MCNR proveniente de combustíveis fósseis exibe uma assinatura isotópica empobrecida em ^{13}C ($\delta^{13}\text{C} = -27,65 \pm 0,51\text{‰}$). Dessa forma, espera-se uma redução no $\delta^{13}\text{C}$ da MOS à medida que aumenta a contribuição da MCNR. Na Bacia do Pina, a relação direta entre $\delta^{13}\text{C}$ e MCNR pode ocorrer devido à adsorção preferencial do óleo à biomassa de produtores primários planctônicos e/ou assimilação por essa fonte enriquecida em ^{13}C (Shi *et al.*, 2001). Adicionalmente, a MCNR pode ser derivada de fontes petrogênicas enriquecidas em ^{13}C , tais como o esgoto doméstico (ver Tabela 18) e efluentes da drenagem urbana (Farrington e Quinn, 1973). Visto que a produção primária é muito reduzida (0,05 a 0,5 mg m⁻³ ao longo do ano) na plataforma continental adjacente ao estuário (Resurreição *et al.*, 1996), as fontes urbanas provavelmente têm maior contribuição no aporte de hidrocarbonetos para a Bacia do Pina.

Figura 49 – Gráfico de cargas da análise de fatores e MDS de agrupamento das amostras conforme o percentual de lama, percentual de carbono orgânico (CO) e concentração de hidrocarbonetos alifáticos (HAs) nas frações areia e lama. Os círculos cinza e preto representam as amostras com predominância de areia e lama no sedimento integral, respectivamente.



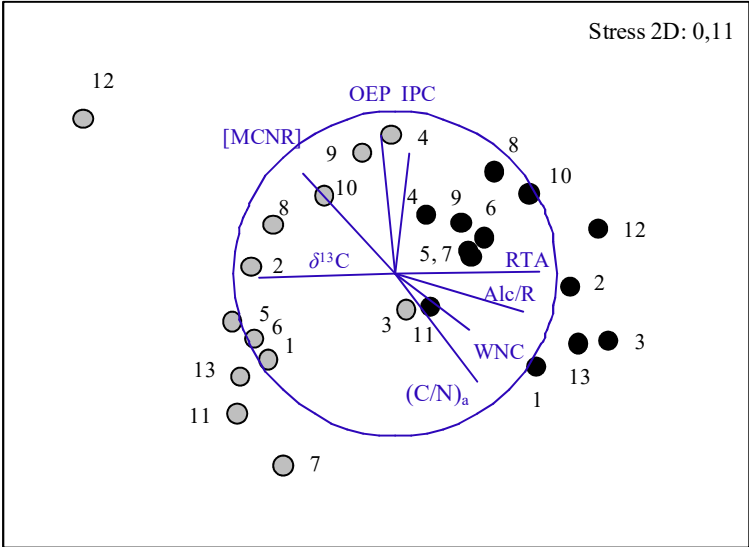
Fonte: O autor (2018).

Tabela 32 – Resultados da análise de fatores e componentes extraídos pelo método dos componentes principais após transformação e padronização do percentual de lama, percentual de carbono orgânico (CO) e concentração de hidrocarbonetos alifáticos (HAs, $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) nas frações areia e lama do sedimento coletado no sublitoral da Bacia do Pina. Valores em negrito indicam as maiores cargas em módulo.

	PC1	PC2	Comunalidade
<i>Sedimento total</i>			
Lama (%)	0,86	-0,05	0,75
<i>Fração areia</i>			
CO (%)	0,89	0,24	0,85
HAs ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.)	0,93	0,05	0,87
<i>Fração lama</i>			
CO (%)	0,15	0,92	0,86
HAs ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.)	-0,01	0,91	0,83
Autovalores (<i>Eigenvalues</i>)	2,43	1,73	
Variância (%)	49	35	

Fonte: O autor (2018).

Figura 50 – Gráfico de cargas da análise de fatores e MDS de agrupamento das frações areia (círculos cinzas) e lama (círculos pretos). Legenda: MCNR = mistura complexa não resolvida; OEP = *odd-to-even predominance*; IPC = índice preferencial de carbono; RTA = razão terrígeno aquático; Alc = *n*-alcanos; R = resolvidos; WNC = *wax n-alkane content*; (C/N)_a = razão estequiométrica entre os percentuais de carbono orgânico e nitrogênio total.



Fonte: O autor (2018).

Tabela 33 – Resultados da análise de fatores e componentes extraídos pelo método dos componentes principais após transformação e padronização das seguintes variáveis: razão (C:N)_a, $\delta^{13}\text{C}$, concentração da mistura complexa não resolvida (MCNR), proporção entre a concentração de *n*-alcanos (Alc) e hidrocarbonetos alifáticos resolvidos (R), *odd-to-even predominance* (OEP), índice preferencial de carbono (IPC), razão terrígeno aquático (RTA) e *wax n-alkane content* (WNC). Valores em negrito indicam as maiores cargas em módulo.

	PC1	PC2	Comunalidade
Razão (C:N) _a	0,51	-0,67	0,71
$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	-0,84	-0,03	0,71
MCNR (µg g ⁻¹ p.s.)	-0,57	0,61	0,69
Alc/R	0,79	-0,23	0,68
OEP ₁₇₋₁₉	-0,09	0,85	0,73
IPC ₂₅₋₃₃	0,09	0,74	0,56
RTA	0,89	0,01	0,80
WNC (%)	0,46	-0,34	0,33
Autovalores (<i>Eigenvalues</i>)	2,95	2,27	
Variância (%)	37	28	

Fonte: o autor (2018).

6.6 MATÉRIA ORGÂNICA NA ZONA INTERMAREAL DA BACIA DO PINA

A distribuição e origem da MOS na zona intermareal da Bacia do Pina foi avaliada utilizando marcadores bioquímicos (clorofila), elementares (razão (C:N)_a), isotópicos ($\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$) e moleculares (concentração de HAs). Nesse estudo, a hipótese é que o microfitobentos tem contribuição importante na composição da MOS e regula a variação temporal na composição da MOS.

O percentual de lama no sedimento da zona intermareal foi reduzido, variando de 5,54 a 10,8% (Tabela 34). Os percentuais de NT, CO e CI variaram de 0,05 a 0,09% (média: 0,06%), de 0,52 a 0,86% (média: 0,59%) e de 0,43 a 0,66% (média: 0,50%), respectivamente (Tabela 34). Uma relação linear significativa ($F_{1,8} = 48,7$, $p = 0,0003$) entre os percentuais de NT e CO ($\text{NT} = -0,0055 + 0,118 \text{ CO}$; $R^2 = 0,84$) foi observada, com intercepto aproximadamente igual a zero. Isso indica predominância de NO na estimativa de NT da MOS (Hedges *et al.*, 1986), tal como observado no sublitoral da Bacia do Pina (ver seção 6.4).

Tabela 34 – Variáveis quantificadas nas amostras coletadas na zona intermareal da Bacia do Pina durante período seco (novembro de 2016 a fevereiro de 2017).

Tempo (dias)	Lama (%)	NT (%)	CO (%)	CI (%)	[Clorofila <i>a</i>] ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.)	[Feopigmentos] ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.)	(C:N) _a	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
0	8,25	0,05	0,52	0,45	3,90	6,14	12,1	7,06	-24,69
7	7,88	0,06	0,57	0,43	5,06	6,60	11,1	6,05	-24,11
14	6,80	0,09	0,86	0,51	5,24	10,5	11,2	1,42	-24,99
21	5,54	0,07	0,59	0,47	5,81	9,46	9,84	3,58	-23,03
28	8,15	0,06	0,56	0,49	5,73	10,6	10,9	3,43	-23,40
35	10,2	0,06	0,55	0,52	5,70	12,4	10,7	3,35	-23,56
42	10,8	0,06	0,55	0,66	4,63	12,3	10,7	2,88	-26,33
49	8,56	0,07	0,61	0,59	4,93	11,5	10,2	0,34	-25,17
56	7,28	0,06	0,53	0,43	4,15	12,7	10,3	2,67	-25,50
63	7,11	0,06	0,55	0,45	2,73	10,3	10,7	5,27	-24,44

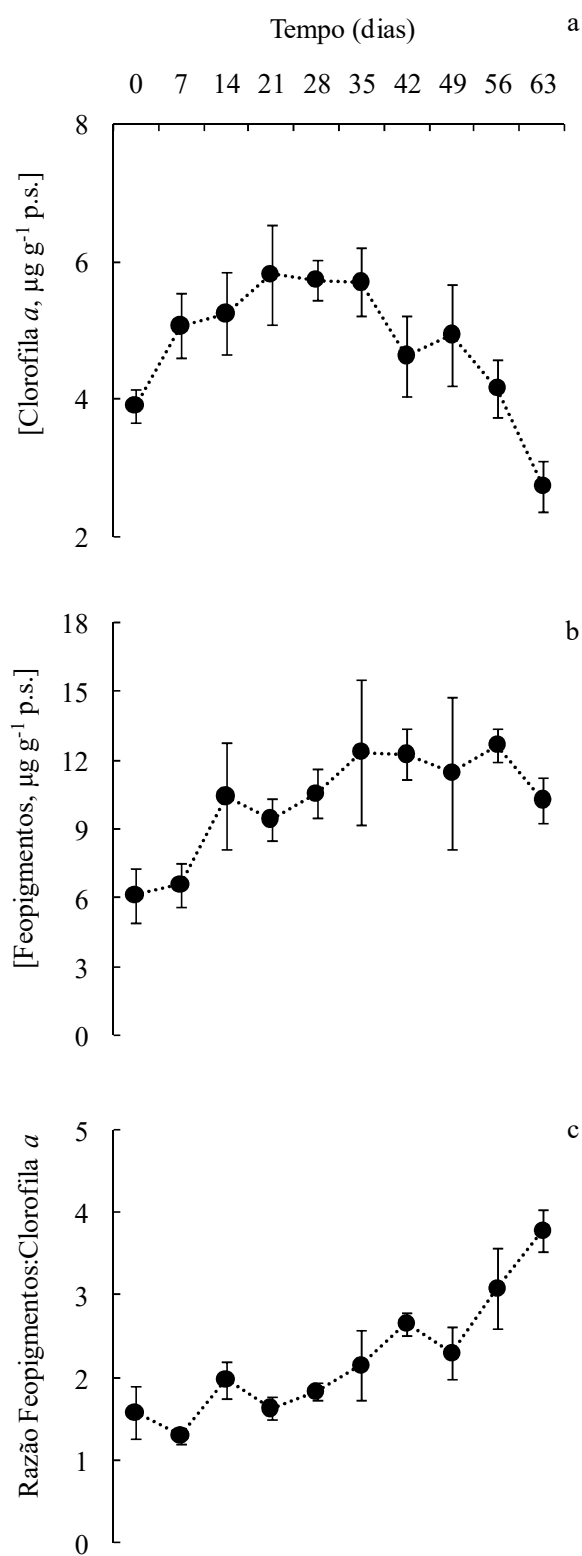
Fonte: O autor (2018).

A concentração de clorofila *a* variou de 2,73 a 5,81 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s. (média: 4,79 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.), aumentando ao longo das três primeiras semanas e, então, reduzindo até a última semana de amostragem (Figura 51a). A concentração de clorofila *a* normalizada para o teor de CO variou de 500 a 1040 $\mu\text{g g}^{-1}$ CO (média: 823 $\mu\text{g g}^{-1}$ CO). Isso indica maior contribuição do microfitobentos na composição da MOS relativamente ao observado no sublitoral da Bacia do Pina (ver seção 6.4; Moreno e Niell, 2004). A variação semanal na concentração de clorofila *a*

não esteve relacionada às variações na pluviometria, insolação total e temperatura média compensada da área de estudo (ver Figura 6). Isso indica que fatores endógenos ao sedimento (e.g., concentração de nutrientes dissolvidos na água intersticial, herbivoria por organismos bentônicos) regulam a produção primária do microfitobentos nessa zona intermareal da Bacia do Pina (Murolo *et al.*, 2006).

A concentração de feopigmentos e a razão Feopigmentos:Clorofila *a* variaram de 6,14 a 12,7 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s. (média: 10,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) (Tabela 34) e de 1,30 a 3,79 (média: 2,23), respectivamente. As razões Feopigmentos:Clorofila *a* próximas do valor unitário corroboram a evidência de maior contribuição do microfitobentos na composição da MOS (Gontharet *et al.*, 2015; Hardison *et al.*, 2013; Valença e Santos, 2013). Ao longo das semanas, observaram-se aumentos lineares significativos ($F_{1,8} > 9,68$, $p < 0,01$) na concentração média de feopigmentos ($[\text{Feopigmentos, } \mu\text{g g}^{-1} \text{ p.s.}] = 7,63 + 0,08 \text{ tempo (dias)}; R^2 = 0,53$) e na razão média Feopigmentos:Clorofila *a* (Figura 51b,c). A taxa de aumento diário na concentração de feopigmentos observada no presente trabalho ($0,08 \text{ dia}^{-1}$) foi similar às taxas de decaimento da clorofila ($0,04 - 0,07 \text{ dia}^{-1}$) e acúmulo de seus produtos de degradação ($0,01 - 0,04 \text{ dia}^{-1}$) reportados na literatura (Bianchi *et al.*, 2000 e referências citadas).

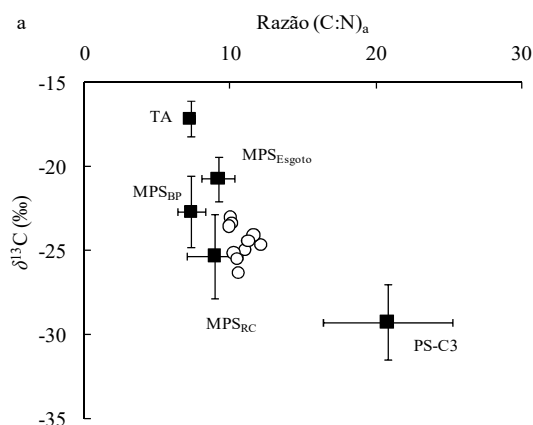
Figura 51 – Variação semanal na concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) de clorofila *a* (a), feopigmentos (b) e razão Feopigmentos:Clorofila *a* (c) no sedimento da zona intermareal da Baía do Pina. As barras de erro equivalem a um desvio padrão.



Fonte: O autor (2018).

A razão $(C:N)_a$, o $\delta^{13}C$ e o $\delta^{15}N$ da MOS variaram de 9,84 a 12,1 (média: 10,8), de -26,33 a -23,03‰ (média: -24,52‰) e de +0,34 a +7,06‰ (média: +3,60‰), respectivamente (Tabela 34). O gráfico bivariado razão $(C:N)_a$ versus $\delta^{13}C$ indicou que as amostras da zona intermareal refletiram principalmente o aporte de MO proveniente do MPS estuarino e do esgoto doméstico, com menor contribuição das PS-C3 (Figura 52). Visto que os marcadores concentração normalizada de clorofila *a* e razão Feopigmentos:Clorofila *a* indicam aporte de MO proveniente do microfitobentos, a contribuição dessa fonte foi também estimada no modelo de mistura SIAR (Tabela 35). O modelo SIAR estimou maior aporte de MO proveniente do MPS estuarino (56%), seguido por PS-C3 (21%), esgoto doméstico (16%) e dos produtores primários bentônicos (7%), representados pelos tapetes de cianobactérias (Tabela 35).

Figura 52 – Diagramas de dispersão entre a razão $(C:N)_a$ versus $\delta^{13}C$ da matéria orgânica sedimentar coletada na zona intermareal da Bacia do Pina. Legenda: TA = tapetes de microalgas; MPS = material particulado em suspensão; BP = Bacia do Pina; RC = Rio Capibaribe; PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via fotossintética C_3 .



Fonte: O autor (2018).

Tabela 35 – Contribuição das fontes para a composição da matéria orgânica sedimentar na zona intermareal estimada pelo modelo de mistura SIAR. Valores entre parênteses equivalem ao intervalo de confiança 95%. Legenda: MPS = material particulado em suspensão; RC = Rio Capibaribe; BP = Bacia do Pina; PS-C3 = plantas superiores que utilizam a via fotossintética C_3 ; TA = tapetes de microalgas.

Fontes	Contribuição (%)
MPS _{BP}	26 (3 - 45)
MPS _{RC}	30 (12 - 49)
PS-C3	21 (14 - 27)
Esgoto	16 (0 - 32)
TA	7 (0 - 18)

Fonte: O autor (2018).

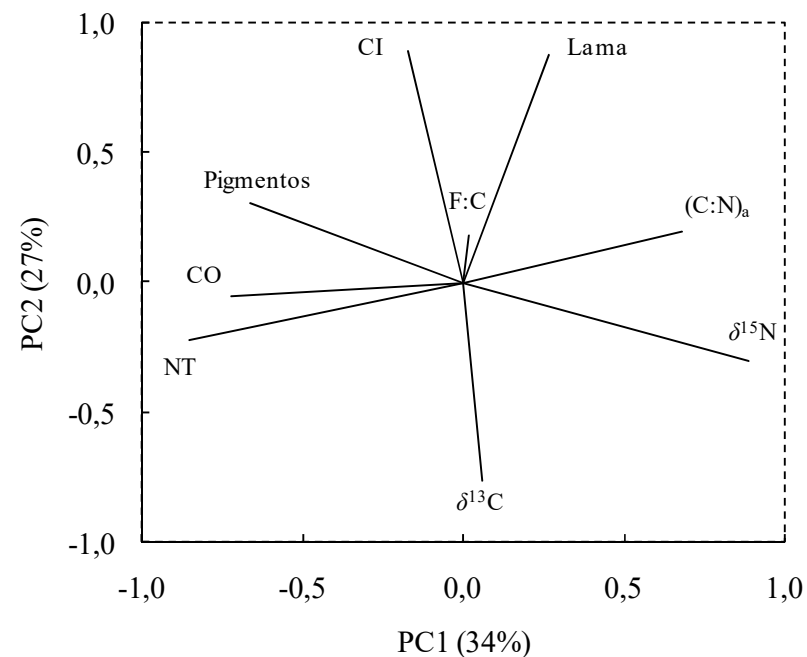
A análise de fatores também foi utilizada para resumir a estrutura das variáveis na zona intermareal da Bacia do Pina (Tabela 36; Figura 53). Essa análise extraiu três componentes, que explicaram 76% da variância dos dados (Tabela 36). O PC1 explicou 34% da variância total e exibiu cargas negativas para os percentuais de NT, CO e concentração de pigmentos (Tabela 36; Figura 53). Além disso, cargas positivas foram observadas para a razão (C:N)_a e o $\delta^{15}\text{N}$ (Tabela 36; Figura 53). Na zona intermareal, o PC1 parece indicar o controle biológico sobre o teor de MO no sedimento (Mayer *et al.*, 1985). Esse controle equivale ao aporte de MO proveniente dos produtores primários. O controle biológico é evidenciado pela associação entre os percentuais de NT, CO e a concentração de pigmentos totais assim como pela ausência de correlação dessas variáveis com o percentual de lama (Tabela 36; Figura 53). A correlação inversa das variáveis acima destacadas com o $\delta^{15}\text{N}$ e a razão (C:N)_a sugere um efeito do microfitobentos sobre as assinaturas. No sedimento superficial, a biomassa do microfitobentos pode representar uma proporção alta (aproximadamente 20%) do teor de NO sedimentar (Eyre *et al.*, 2016). O PC2 extraiu 27% da variância total e apresentou cargas positivas para os percentuais de lama e CI, enquanto o $\delta^{13}\text{C}$ apresentou carga negativa (Tabela 36; Figura 53). Dessa forma, o PC2 parece refletir a deposição de partículas em suspensão e de detritos provenientes da produção primária de PS-C3 e do fitoplâncton estuarino, cuja MO é empobrecida em ^{13}C . Na zona intermareal, a redução na hidrodinâmica favorece a deposição de detritos e produz uma redução no $\delta^{13}\text{C}$ da MOS. O PC3 explicou 15% da variância total e apresentou carga elevada apenas para a razão Feopigmentos:Clorofila *a* (Tabela 36; Figura 53). De forma similar ao observado no sublitoral, esse componente parece refletir as mudanças diagenéticas que ocorrem na MOS.

Tabela 36 – Resultados da análise de fatores e componentes extraídos pelo método dos componentes principais após transformação e padronização das variáveis medidas nas amostras coletadas na zona intermareal da Bacia do Pina. Valores em negrito indicam as maiores cargas em módulo. Legenda: NT = nitrogênio total; CO = carbono orgânico; CI = carbono inorgânico.

	PC1	PC2	PC3	Comunalidade
[Pigmentos, $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.]	-0,66	0,31	0,37	0,66
NT (%)	-0,85	-0,22	-0,22	0,82
CO (%)	-0,72	-0,05	-0,09	0,52
Razão (C:N) _a	0,68	0,20	-0,49	0,74
$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	0,89	-0,30	-0,23	0,95
Lama (%)	0,27	0,88	-0,06	0,85
CI (%)	-0,17	0,89	0,07	0,82
$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	0,06	-0,76	-0,26	0,64
Razão Feopigmentos:Clorofila <i>a</i>	0,02	0,18	0,91	0,86
Autovalores (<i>Eigenvalues</i>)	3,02	2,45	1,39	
Variância (%)	34	27	15	

Fonte: O autor (2018).

Figura 53 – Componentes extraídos na análise de fatores aplicada às variáveis medidas nas amostras da zona intermareal da Bacia do Pina. Legenda: NT = nitrogênio total; CO = carbono orgânico; CI = carbono inorgânico; F:C = razão feopigmentos:clorofila *a*.



Fonte: O autor (2018).

A concentração total de HAs na zona intermareal foi moderada, variando de 23,5 a 39,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s. (média: 29,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.; Tabela 37). Isso sugere contribuição reduzida de fontes petrogênicas no aporte de HAs para essa região (Volkman *et al.*, 1992). A concentração da MCNR e a razão MCNR/R variaram de 14,0 a 34,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s. (média: 22,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.; Tabela 37) e de 1,03 a 6,45 (média: 4,09), respectivamente (Tabela 37). Os *n*-alcanos compuseram em média 28% da concentração dos HAs resolvidos, com concentrações variando de 0,88 a 2,15 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s. (média: 1,74 $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.; Tabela 37). Os alcanos de baixo peso molecular mais abundantes foram o *n*-C₁₅ e o *n*-C₁₇, enquanto o *n*-C₂₉ foi o alcano de alto peso molecular mais abundante (Figura 54).

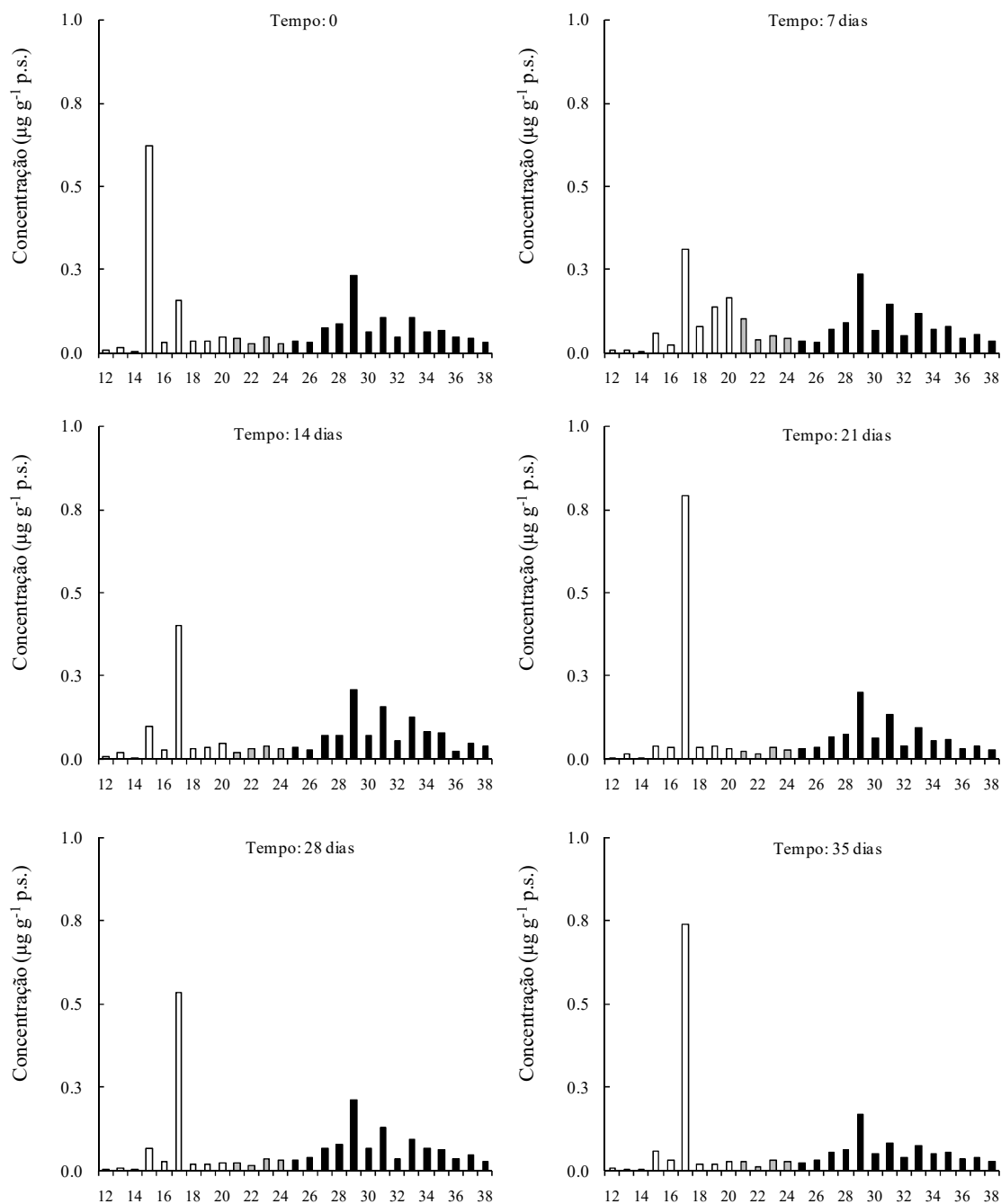
A origem e a degradação dos *n*-alcanos foram avaliadas utilizando os seguintes índices diagnósticos: razão RTC, IPC₂₅₋₃₃, ACL₂₅₋₃₃, RTA, OEP, razão pristano/fitano, razão *n*-C₁₇/pristano e *n*-C₁₈/fitano. O RTC, IPC₂₅₋₃₃, ACL₂₅₋₃₃ e o RTA variaram de 0,30 a 1,00 (média: 0,58), de 1,94 a 2,67 (média: 2,18) de 29 a 30 e de 0,38 a 1,81 (média: 0,98), respectivamente (Tabela 37). Os índices concordam em indicar a mistura de *n*-alcanos provenientes de fontes biogênicas bentônicas tais como produtores primários e bactérias na zona intermareal. Produtores primários bentônicos sintetizam predominantemente *n*-alcanos de baixo e médio peso molecular com número ímpar de átomos de C (Bourbonniere e Meyers, 1996; Chevalier *et al.*, 2015; Shaw e Wiggs, 1979). Dessa forma, espera-se um aumento no RTC e uma redução no IPC₂₅₋₃₃ e ACL₂₅₋₃₃ das séries homólogas de *n*-alcanos à medida que aumenta a contribuição de produtores primários bentônicos para a MOS (produtores bentônicos locais têm IPC₂₅₋₃₃ médios iguais a $1,99 \pm 0,67$ - ver Tabela 18). Em contraste, a biomassa microbiana pode influenciar os índices RTC, IPC₂₅₋₃₃ e ACL₂₅₋₃₃ (Elias e Cardoso, 1996). Bactérias sintetizam *n*-alcanos com uma ampla faixa de tamanhos (*n*-C₁₅ a *n*-C₂₉; razão RTC entre 0 e 1) com elevada proporção de *n*-alcanos com número par de átomos de C ($\text{IPC}_{25-33} \leq 1$) (Bícego *et al.*, 2008; Cranwell *et al.*, 1987; Gearing *et al.*, 1976; Han e Calvin, 1969). Em condições oxidantes, bactérias contribuem para o aporte de *n*-alcanos de alto peso molecular (Gearing *et al.*, 1976), porém essa contribuição é menor que a contribuição de plantas superiores e fontes petrogênicas (Li *et al.*, 2018). Dessa forma, o presente trabalho considera apenas as plantas superiores e as fontes petrogênicas como fontes relevantes de *n*-alcanos de alto peso molecular para a zona intermareal da Bacia do Pina.

Tabela 37 – Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) de hidrocarbonetos alifáticos totais (HAs), resolvidos (R), n-alcenos (n-Alc), da mistura complexa não resolvida (MCNR) e índices diagnósticos nas amostras de sedimento coletadas semanalmente na zona intermareal entre 30/11/2016 e 01/02/2017. Legenda: RTC = razão de tamanho da cadeia; IPC = índice preferencial de carbono; ACL = *average chain length*; RTA = razão terrígeno aquático; Prist = pristano; Fit = fitano.

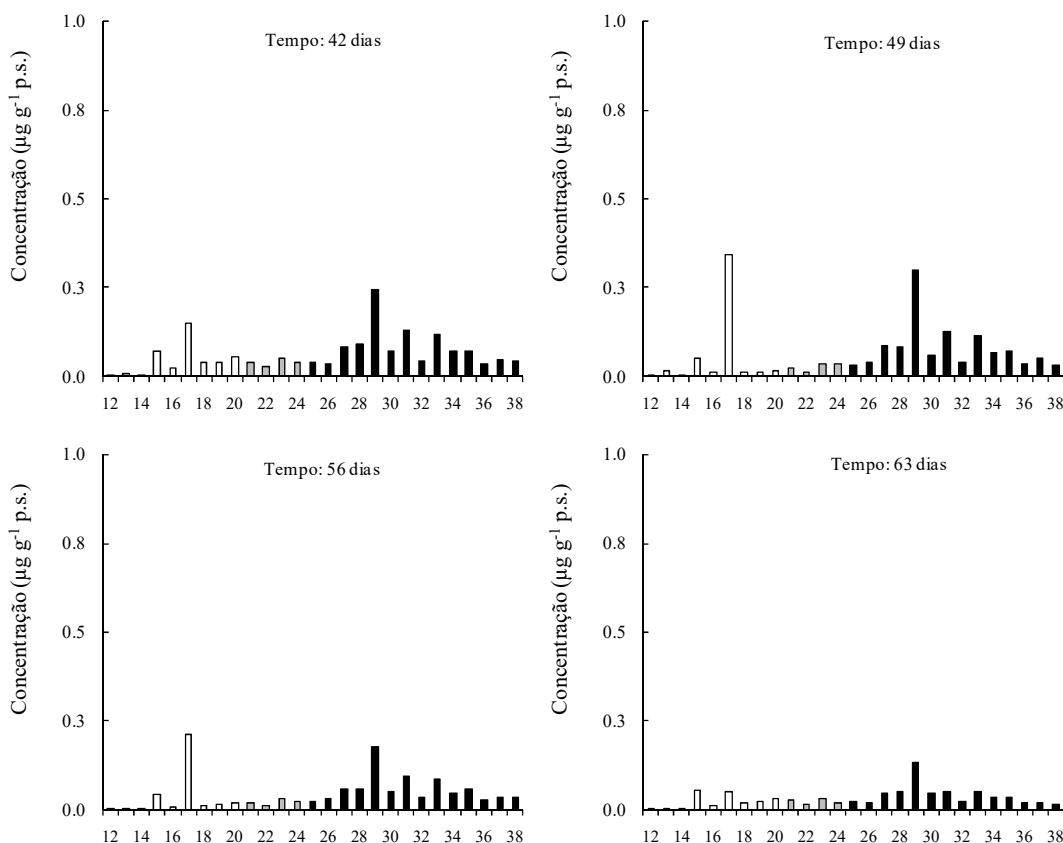
Tempo (dias)	Sedimento total				Índices							
	[n-Alc]	[R]	[MCNR]	[HAs]	MCNR/R	RTC	IPC ₂₅₋₃₃	ACL ₂₅₋₃₃	RTA	Prist/Fit	nC17/Prist	nC18/Fit
	($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.)											
0	2,14	7,21	24,8	32,0	3,44	0,81	2,11	30	0,51	0,45	14,0	1,50
7	2,15	6,18	24,0	30,1	3,88	0,58	2,17	30	0,90	0,38	19,2	1,89
14	1,89	13,9	14,4	28,3	1,03	0,54	2,25	30	0,81	0,40	38,4	1,20
21	2,06	11,1	14,0	25,1	1,27	0,93	2,19	30	0,46	0,24	87,0	0,97
28	1,81	4,51	23,2	27,7	5,14	0,63	2,14	30	0,66	0,33	69,6	0,83
35	1,81	8,95	21,9	30,9	2,45	1,00	1,94	30	0,38			0,87
42	1,68	5,40	34,0	39,4	6,31	0,31	2,21	30	1,75	0,27	15,8	1,18
49	1,71	4,46	27,0	31,5	6,06	0,38	2,67	30	1,24			0,58
56	1,24	4,26	20,9	25,2	4,92	0,35	2,18	30	1,23			0,63
63	0,88	3,16	20,4	23,5	6,45	0,30	1,97	29	1,81	0,38	6,60	0,90

Fonte: O autor (2018).

Figura 54 – Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) de *n*-alcanos nas amostras de sedimento coletadas na zona intermareal da Baía do Pina nos tempos de amostragem zero até sessenta e três dias com intervalos semanais. As barras brancas, cinzas e pretas equivalem aos *n*-alcanos de baixo, médio e alto peso molecular, respectivamente.



Fonte: O autor (2018).

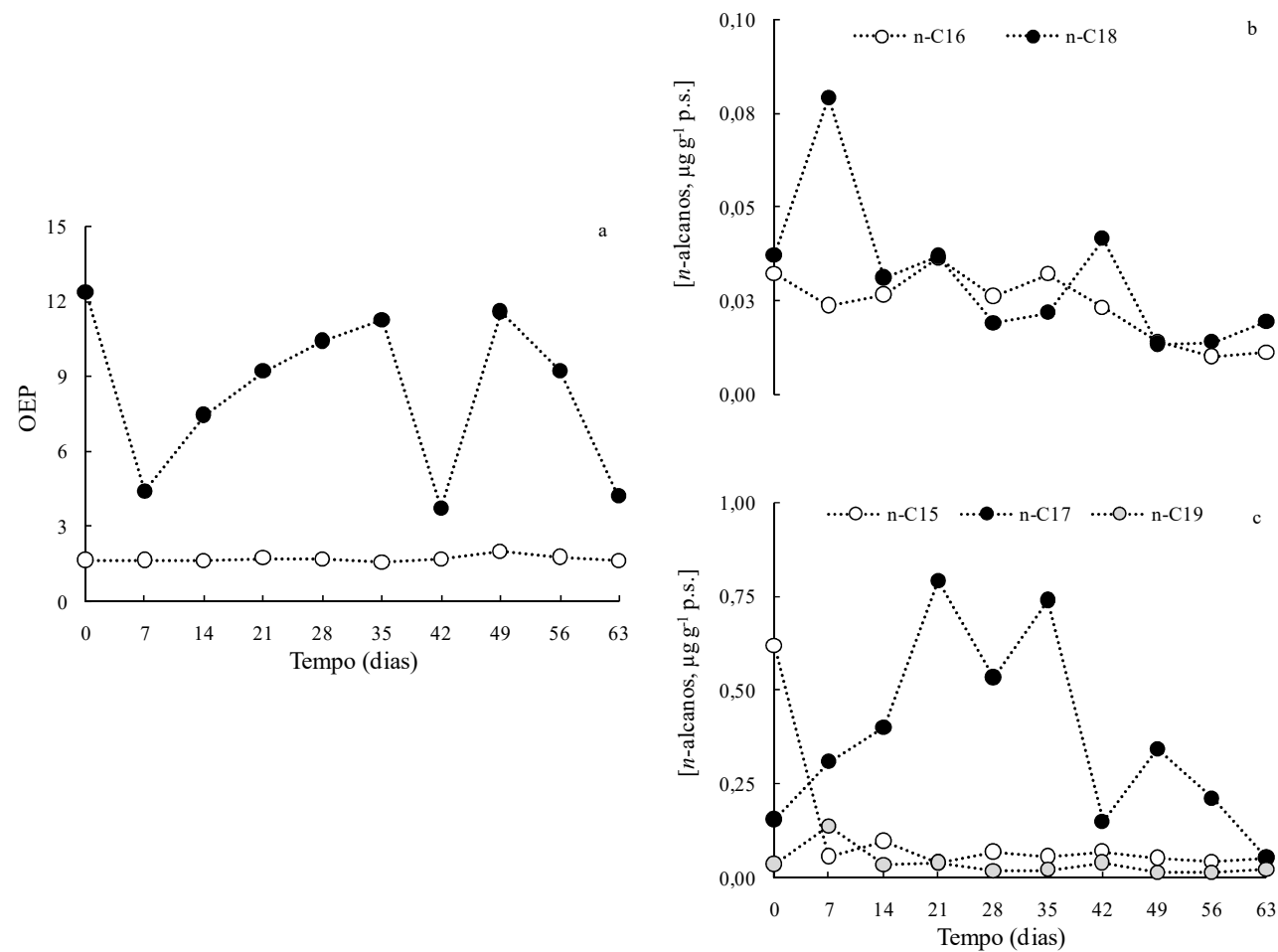
Figura 54 – *continuação*.

Fonte: O autor (2018).

A curva OEP apresentou perfis diferentes de variação temporal para os *n*-alcanos de baixo (número de átomos de carbono < 20) e alto (número de átomos de carbono ≥ 20) peso molecular (Figura 55). O índice OEP_{15-19} médio foi elevado (> 3) ao longo de todo o período de amostragem (Figura 55a), enquanto o OEP_{21-35} médio manteve-se próximo ao valor unitário e variou ligeiramente de 1,57 a 1,99 (Figura 55a). Uma predominância ímpar-par reflete indiscutivelmente o aporte de *n*-alcanos de fontes biogênicas (Bianchi e Canuel, 2011), enquanto uma equivalência ímpar-par reflete o aporte de fontes petrogênicas (Scalan e Smith, 1970; Zhang *et al.*, 2014). A variação temporal no OEP_{15-19} médio refletiu principalmente a redução na concentração dos alcanos *n*-C₁₆ e *n*-C₁₈ (Figura 55b) bem como a variação na concentração do alcano *n*-C₁₇ (Figura 55c). Os alcanos *n*-C₁₆ e *n*-C₁₈ são marcadores

específicos do aporte de hidrocarbonetos provenientes de fontes petrogênicas (Colombo *et al.*, 1989; Thompson e Eglinton, 1978). Dessa forma, a redução em suas concentrações sugere uma diminuição ao longo do tempo no aporte das fontes petrogênicas para a zona intermareal da Bacia do Pina.

Figura 55 – (a) Perfil de variação temporal do índice OEP (em inglês, *odd-to-even predominance*) médio (a), da concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) de *n*-alcanos com número par (b) e ímpar (c) de átomos de carbono. O OEP foi calculado para os *n*-alcanos de baixo (*n*-C₁₅, *n*-C₁₇ e *n*-C₁₉, círculos preenchidos) e alto peso molecular (de *n*-C₂₁ a *n*-C₃₅, círculos abertos).

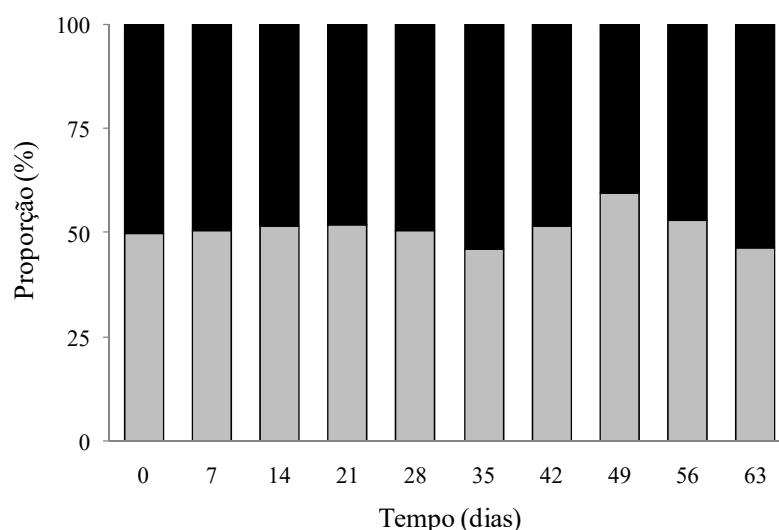


Fonte: O autor (2018).

A variação temporal no OEP₁₅₋₁₉ e na concentração do alcano *n*-C₁₇ provavelmente reflete a dinâmica de crescimento do microfitobentos. Isso é corroborado pela correlação elevada observada entre as concentrações de clorofila *a* e do alcano *n*-C₁₇ (análise de correlação de Pearson, $r = 0,86$, $p = 0,001$, $n = 10$). Interessantemente, não foram observadas correlações significativas entre a concentração de clorofila *a* e a concentração dos alcanos *n*-C₁₅ e *n*-C₁₉ (análise de correlação de Pearson, $r < 0,30$, $p > 0,39$, $n = 10$). O microfitobentos é uma fonte importante de CO em sedimentos da zona intermareal e do sublitoral fótico (Gontharet *et al.*, 2015; Hardison *et al.*, 2013). Essa fonte pode apresentar concentrações elevadas de HAs com predominância de *n*-alcanos de baixo peso molecular (Clark e Blumer, 1967; Shaw e Wiggs, 1979). Esses compostos são relativamente lábeis e sua detecção no sedimento indica aportes recentes das fontes bentônicas.

A contribuição relativa das plantas superiores e das fontes petrogênicas foi quantificada através do índice WNC (Wang *et al.*, 2015). O WNC variou de 46 a 60% (média: 51%; Figura 56), indicando uma alta diluição da contribuição das plantas superiores para a zona intermareal. A elevada contribuição das fontes petrogênicas provavelmente reflete o aporte de esgoto doméstico não tratado a partir de uma fonte pontual (localizada próximo à estação 3 - ver Figura 4) ou óleo proveniente de pequenas embarcações ancoradas no local. Isso corrobora o resultado do modelo de mistura SIAR, que estimou uma contribuição média de 16% (variando de 0 - 32%) para o esgoto doméstico (ver Tabela 35).

Figura 56 – Proporção de *n*-alcanos derivados de plantas superiores (barras cinzas) e fontes petrogênicas (barras pretas) no sedimento coletado na zona intermareal da Bacia do Pina.



Fonte: O autor (2018).

A razão pristano/fitano variou de 0,24 a 0,45 (média: 0,35) (Tabela 37), indicando predominância do fitano na composição dos isoprenóides. Isso provavelmente está relacionado à alternância entre condições oxidantes e redutoras na interface água-sedimento (Didyk *et al.*, 1978), tal como observado no sublitoral da Bacia do Pina (ver seção 6.4.1). As razões $n\text{-C}_{17}$ /pristano e $n\text{-C}_{18}$ /fitano variaram de 6,60 a 87,0 (média: 35,8) e de 0,58 a 1,89 (média: 1,06), respectivamente (Tabela 37). As razões $n\text{-C}_{17}$ /pristano e $n\text{-C}_{18}$ /fitano são comumente utilizadas para avaliar a biodegradação dos n -alcanos e a contaminação por petróleo e derivados (Bicego *et al.*, 2006; Colombo *et al.*, 1989). Em virtude da similaridade entre n -alcanos lineares ($n\text{-C}_{17}$ e $n\text{-C}_{18}$) e ramificados (pristano e fitano), espera-se que ambas as razões reduzam à medida que ocorre a biodegradação (Hurst e Schmidt, 2005; Liu *et al.*, 2017). Além disso, espera-se que a contaminação por fontes petrogênicas (razões $n\text{-C}_{17}$ /pristano e $n\text{-C}_{18}$ /fitano médias iguais a 2,66 e 3,18, respectivamente) seja indicada por razões $n\text{-C}_{17}$ /pristano e $n\text{-C}_{18}$ /fitano similares na MOS (Hurst e Schmidt, 2005; Mohialdeen *et al.*, 2015; Nady *et al.*, 2016; Nwadinigwe e Alumona, 2018). Na zona intermareal da Bacia do Pina, as razões $n\text{-C}_{17}$ /pristano foram maiores que as razões $n\text{-C}_{18}$ /fitano. Dessa forma, as razões $n\text{-C}_{17}$ /pristano elevadas provavelmente refletem o aporte de n -alcanos provenientes de produtores primários bentônicos. Em contraste, as razões $n\text{-C}_{18}$ /fitano reduzidas refletem predominantemente os processos de degradação da MOS.

Os fatores que regulam a concentração dos HAs na zona intermareal da Bacia do Pina foram avaliados através da análise de fatores (Tabela 38; Figura 57). Essa análise extraiu três componentes, que explicaram 89% da variância (Tabela 38). O PC1 extraiu 40% da variância total, exibindo cargas negativas para as variáveis tempo de amostragem e razão feopigmentos:clorofila *a*, e cargas positivas para as concentrações de n -alcanos, HAs resolvidos e razão $n\text{-C}_{18}$ /fitano (Tabela 38; Figura 57). O PC2 extraiu 25% da variância total, exibindo cargas negativas para as variáveis concentração de pigmentos e razão $n\text{-C}_{17}$ /pristano (Tabela 38; Figura 57). A razão $n\text{-C}_{18}$ /fitano também apresentou carga positiva no componente PC2 (Tabela 38). O PC3 extraiu 24% da variância total e exibiu cargas negativas para as variáveis percentual de lama e concentração da MCNR (Tabela 38; Figura 57). A análise de fatores indicou que as concentrações de n -alcanos, HAs resolvidos e da MCNR são reguladas por processos diferentes ao longo do tempo. Essa variação provavelmente está relacionada à origem dos analitos presentes na composição dos HAs. Os n -alcanos e HAs resolvidos podem ter origem natural ou petrogênica, enquanto a MCNR está primariamente associada a fontes petrogênicas (Volkman *et al.*, 1992; Wagener *et al.*, 2012; White *et al.*, 2013). A concentração total de n -alcanos e HAs resolvidos reduziu ao longo do tempo,

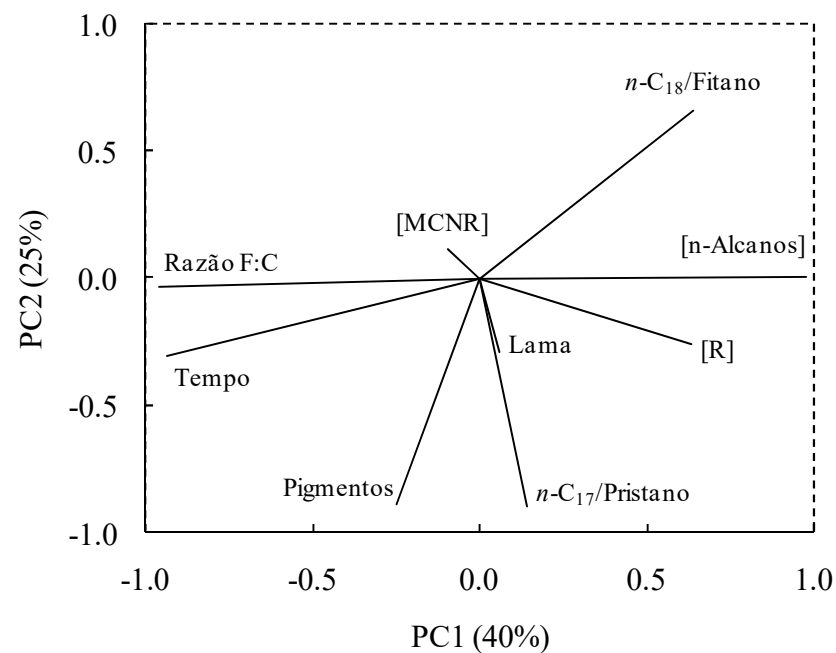
indicando que o componente PC1 parece refletir o processo de biodegradação. Conforme o esperado, a razão $n\text{-C}_{18}$ /fitano reduziu à medida que a concentração dos analitos também foi reduzida (Hurst e Schmidt, 2005; Liu *et al.*, 2017). O PC2, por sua vez, parece refletir o controle biológico do microfitobentos sobre o aporte de MO. Apesar da concentração de pigmentos não estar associada com a concentração total de n -alcanos, há uma relação positiva entre a concentração de clorofila a e a concentração do alcano $n\text{-C}_{17}$. Dessa forma, o controle biológico ocorreria sobre a concentração de n -alcanos especificamente sintetizados por esse grupo de produtores primários. Por último, o PC3 parece refletir o controle de processos hidrodinâmicos sobre a deposição de partículas em suspensão e a contaminação da área de estudo por fontes petrogênicas. Dessa forma, o PC3 indicaria o MPS como a principal fonte de dispersão de HAs provenientes de fontes petrogênicas.

Tabela 38 – Resultados da análise de fatores e componentes extraídos pelo método dos componentes principais após padronização das variáveis tempo de amostragem, percentual de lama, concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) dos marcadores de origem e razões diagnósticas medidas nas amostras coletadas na zona intermareal da Baía do Pina. Valores em negrito indicam as maiores cargas em módulo.
Legenda: MCNR = mistura complexa não resolvida.

	PC1	PC2	PC3	Comunalidade
Tempo (dias)	-0,93	-0,31	-0,14	0,98
Alifáticos resolvidos ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.)	0,63	-0,26	0,56	0,78
n-Alcanos ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.)	0,98	0,01	-0,03	0,96
Razão Feopigmentos:Clorofila <i>a</i>	-0,96	-0,03	-0,05	0,91
<i>n</i> -C ₁₈ /Fitano	0,64	0,66	-0,12	0,86
Pigmentos ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.)	-0,25	-0,89	-0,09	0,86
<i>n</i> -C ₁₇ /Pristano	0,14	-0,90	-0,02	0,83
Lama (%)	0,06	-0,29	-0,91	0,92
MCNR ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.)	-0,09	0,11	-0,97	0,97
Autovalores (<i>Eigenvalues</i>)	3,64	2,29	2,14	
Variância (%)	40	25	24	

Fonte: O autor (2018).

Figura 57 – Componentes extraídos na análise de fatores aplicada às variáveis tempo de amostragem, percentual de lama, concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) dos marcadores de origem e razões diagnósticas. Legenda: MCNR = mistura complexa não resolvida; R = hidrocarbonetos alifáticos resolvidos; Razão F:C = feopigmentos/clorofila *a*.



Fonte: O autor (2018).

7 CONCLUSÕES

O SERC recebe aportes elevados de MO proveniente de fontes naturais (produtores primários terrestres e aquáticos - planctônicos e bentônicos) e antrópicas (esgoto doméstico). As principais fontes de MO para o SERC exibem assinaturas elementares (razão C:N), isotópicas ($\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$) e moleculares (perfil de HAs) distintas, que permitem agrupá-las em quatro categorias: (1) fonte rica em material refratário, empobrecida em ^{13}C , enriquecida em ^{15}N e com predomínio de n-alcanos de cadeia longa e com número ímpar de átomos de C (plantas terrestres e mangues); (2) fonte rica em proteínas, empobrecida em ^{13}C e com assinatura isotópica do N que varia de empobrecida a enriquecida em ^{15}N (fitoplâncton estuarino); (3) fonte rica em proteínas, enriquecida em ^{13}C , enriquecida em ^{15}N e com predomínio de n-alcanos de cadeia curta e com número ímpar de átomos de C (algas bentônicas); e (4) fonte enriquecida em ^{13}C e ^{15}N (esgoto doméstico).

A MOP no médio e baixo estuário do SERC é predominantemente proveniente da produção primária fitoplanctônica. Ao longo dos ciclos de maré ocorre a mistura conservativa de MO sintetizada por fitoplâncton estuarino com assinaturas isotópicas distintas. Esse processo origina no estuário gradientes longitudinais de variação das assinaturas isotópicas. Processos diagenéticos modificam a assinatura elementar e isotópica da MOP após a sedimentação. Apesar disso, a magnitude da diferença na assinatura da MOP superficial e de fundo depende das condições hidrodinâmicas e da profundidade da coluna de água no estuário.

No sublitoral da Baía do Pina, os marcadores elementares e isotópicos indicaram que a MOS é composta por três fontes principais: fitoplâncton estuarino, esgoto doméstico e plantas C_3 terrestres. A contribuição dessa última diminui à medida que o tamanho médio das partículas de sedimento também diminui. As frações areia e lama registram em graus diversos a contaminação da área de estudo pelas fontes petrogênicas. A fração lama apresenta proporção elevada de n-alcanos provenientes das fontes petrogênicas, revelando que a dispersão dos hidrocarbonetos de origem petrogênica está predominantemente associada às partículas finas em suspensão. No sublitoral, o aporte excessivo de MO proveniente de fontes antrópicas gera um gradiente estuarino de condições óxicas/anóxicas na interface sedimento-coluna de água. Condições anóxicas predominam na porção superior da Baía do Pina, enquanto condições óxicas predominam nas porções média e inferior. Essas condições estão

relacionadas à hidrodinâmica de cada porção da Bacia do Pina. Processos diagenéticos modificam a composição da MOS devido à degradação de compostos lábeis.

Na zona intermareal, há contribuição reduzida dos produtores bentônicos na composição da MOS. Apesar disso, esses produtores conseguem regular a variação temporal de n-alcanos como o $n\text{-C}_{17}$. Em contraste, processos de degradação da MO regulam a variação temporal de pigmentos fotossintéticos e n-alcanos no sedimento.

8 PERSPECTIVAS

O presente trabalho encontrou alguns resultados que requerem estudos futuros para correta explicação e descrição. Esses resultados foram:

1. O presente trabalho caracterizou as assinaturas isotópicas de uma fonte de esgoto doméstico e indicou que essa fonte tem assinatura similar a da biomassa fitoplanctônica sintetizada sob condições marinhas, isto é, no baixo estuário. A similitude de assinaturas entre essas fontes requer a utilização de novos marcadores para melhor quantificar seus aportes. A razão isotópica do enxofre ($\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$) e a concentração de marcadores moleculares (e.g., esteróis) são ferramentas úteis para discriminação dos aportes e quantificação mais acurada das contribuições das fontes acima indicadas (Dover *et al.*, 1992; Martins *et al.*, 2012; Peterson *et al.*, 1985). Dessa forma, futuros estudos deverão ser planejados para melhor caracterizar a MO proveniente dos esgotos domésticos utilizando múltiplos marcadores isotópicos e moleculares. Adicionalmente, a utilização de um marcador bioquímico resistente à degradação (e.g., sílica biogênica) será útil para refinar a contribuição do aporte de grupos específicos de produtores primários (diatomáceas).
2. A concentração de clorofila *a* e as assinaturas isotópicas ($\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$) médias da MOS coletada em diferentes regiões da Bacia do Pina (confluência dos rios (estações 1 e 2), porção superior (estações 3 - 5), média (estações 6 - 8) e inferior (estações 9 - 12), e confluência com o Rio Capibaribe (estação 13)) apresentaram perfis longitudinais de variação. O $\delta^{15}\text{N}$ reduziu da confluência dos rios em direção à porção média da Bacia do

Pina, em seguida aumentando em direção à confluência com o Rio Capibaribe. O $\delta^{13}\text{C}$ e a concentração de clorofila *a* no sedimento aumentaram da confluência dos rios em direção à porção média da Bacia do Pina, em seguida reduzindo em direção à confluência com o Rio Capibaribe. Esses resultados sugerem que existe na Bacia do Pina um gradiente longitudinal de produção primária planctônica, que está registrado na MOS. Os perfis inversos de variação longitudinal para o $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ da MOS contrastam com os perfis longitudinais frequentemente reportados na literatura em estuários (Gearing, 2013). Isso sugere que a MOS na Bacia do Pina está registrando o início de um crescimento fitoplanctônico provavelmente induzido pelo aporte de esgoto doméstico (Montoya, 2007). Futuros estudos devem utilizar uma estratégia amostral mais ampla para avaliar a existência de gradientes longitudinais de produção fitoplanctônica no SERC e a fertilização do estuário pelo aporte de esgoto doméstico.

3. A análise de fatores indicou que o $\delta^{15}\text{N}$ da MOS esteve diretamente associado à razão Feopigmentos:Clorofila *a*, refletindo a modificação diagenética da assinatura isotópica. Apesar disso, não foi possível estimar o fator de discriminação isotópica do N ($\Delta^{15}\text{N}$) devido a processos diagenéticos. Esse fator é essencial para estimar com maior exatidão a contribuição das diferentes fontes de MO para o sedimento (Bond e Diamond, 2011). Dessa forma, experimentos de laboratório deverão ser planejados para estimar o $\Delta^{15}\text{N}$ associado à diagênese da MO. Uma boa estratégia seria estimar esses fatores para misturas de MO (e.g., MOS, MOP) e para diferentes tipos de MO (e.g., biomassa de algas e plantas superiores).
4. Os marcadores moleculares utilizados no presente trabalho (hidrocarbonetos alifáticos) indicaram contribuição elevada das fontes petrogênicas para a Bacia do Pina. Apesar disso, essas fontes não foram caracterizadas quanto às suas assinaturas isotópicas e moleculares. Dessa forma, futuros estudos deverão considerar a caracterização dessas fontes para quantificação de suas contribuições. Isso requer o estabelecimento de metodologias analíticas apropriadas e a amostragem de diferentes fontes (e.g., combustíveis fósseis, aerossóis produzidos pela combustão dos derivados do petróleo, material particulado depositado em vias urbanas e o esgoto doméstico).

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, V. L. S.; MELÃO, M. DA G. G.; MOURA, A. N. Plankton diversity and limnological characterization in two shallow tropical urban reservoirs of Pernambuco State, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 84, n. 2, p. 537–550, 2012.
- ALONGI, D. M. The distribution and composition of deep-sea microbenthos in a bathyal region of the western Coral Sea. **Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers**, v. 34, n. 7, p. 1245–1254, 1987.
- ALONGI, D. M. Benthic processes across mixed terrigenous-carbonate sedimentary facies on the central Great Barrier Reef continental shelf. **Continental Shelf Research**, v. 9, n. 7, p. 629–663, 1989.
- AMC. Analytical Methods Committee - Evaluation of analytical instrumentation. Part XIX CHNS elemental analysers. **Journal of Accreditation and Quality Assurance**, v. 11, n. 11, p. 569–576, 2006.
- AMEND, J. P.; LAROWE, D. E.; MCCOLLOM, T. M.; SHOCK, E. L. The energetics of organic synthesis inside and outside the cell. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 368, n. 1622, p. 1–15, 2013.
- ANDERSON, L. A. On the hydrogen and oxygen content of marine phytoplankton. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research**, v. 42, n. 1, p. 1675–1680, 1995.
- ANDERSON, M. J. A new method for non-parametric multivariate analysis of variance. **Austral Ecology**, v. 26, p. 32–46, 2001.
- ANDERSON, M. J. Distance-Based Tests for Homogeneity of Multivariate Dispersions. **Biometrics**, v. 62, p. 245–253, 2006.
- ANDREWS, J. E.; GREENAWAY, A. M.; DENNIS, P. F. 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.
- ANDREWS, J. E.; SAMWAYS, G.; SHIMMIELD, G. B. Historical storage budgets of organic carbon, nutrient and contaminant elements in saltmarsh sediments: Biogeochemical context for managed realignment, Humber Estuary, UK. **Science of The Total Environment**, v. 405, n. 1–3, p. 1–13, 2008.
- AQUINO, E. P.; FIGUEIRÊDO, L. G. P.; ANJOS, D. L.; PASSAVANTE, J. Z. O.; SILVA-CUNHA, M. G. G. Biomassa fitoplanctônica e fatores ambientais em um estuário tropical do Brasil. **Tropical Oceanography**, v. 40, n. 1, p. 167–184, 2012.
- ARAÚJO, A. M. Qualidade das águas estuarinas em Recife (1995/1996). **Ciência & Engenharia**, v. 9, n. 1, p. 32–39, 2000.
- ARAÚJO, A. M.; MINEIRO, A. L. B.; CANTALICE, J. R. DE B. Estimativa do potencial de

sedimentação e erosão: caso Manguezal do Pina, Recife (PE). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 2, p. 133–140, 2011.

ARNDT, S.; JORGENSEN, B. B.; LAROWE, D. E.; MIDDELBURG, J. J.; PANCOST, R. D.; REGNIER, P. Quantifying the degradation of organic matter in marine sediments: A review and synthesis. **Earth-Science Reviews**, v. 123, p. 53–86, 2013.

ASSUNÇÃO, M. A.; FRENA, M.; SANTOS, A. P. S.; SANTOS MADUREIRA, L. A. DOS. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments collected from mangroves with different levels of urbanization in southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 119, n. 1, p. 439–445, 2017.

AVIGAN, J.; BLUMER, M. On the origin of pristane in marine organisms. **Journal of Lipid Research**, v. 9, p. 350–352, 1968.

BADEWIEN, T.; VOGTS, A.; RULLKÖTTER, J. n-Alkane distribution and carbon stable isotope composition in leaf waxes of C3 and C4 plants from Angola. **Organic Geochemistry**, v. 89–90, p. 71–79, 2015.

BARBANTI, A.; BOTHNER, M. H. A procedure for partitioning bulk sediments into distinct grain-size fractions for geochemical analysis. **Environmental Geology**, v. 21, n. 1–2, p. 3–13, 1993.

BARRON, M.; AWKERMANN, J.; RAIMONDO, S. Oil Characterization and Distribution in Florida Estuary Sediments Following the Deepwater Horizon Spill. **Journal of Marine Science and Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1136–1148, 2015.

BARSDATE, R. J.; DUGDALE, R. C. Rapid conversion of organic nitrogen to N₂ for mass spectrometry: an automated dumas procedure. **Analytical Biochemistry**, v. 13, n. 1, p. 1–5, 1965.

BAUMGARTEN, M. G. Z.; ROCHA, J. M. B.; NIENCHESKI, L. F. H. Manual de análises em oceanografia química. Rio Grande: Editora da FURG, 1996.

BENDASSOLLI, J. A.; MORTATTI, J.; TRIVELIN, P. C. O.; IGNOTO, R. DE F.; BONASSI, J. A.; TAVARES, G. A. Reciclagem de cobre proveniente de analisador automático de carbono e nitrogênio. **Química Nova**, v. 25, p. 312–315, 2002.

BENTO, E. S. **Aspectos etnoecológicos da carcinicultura no Parque dos Manguezais e Ilha de Deus**. 2012. 179 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

BERNER, R. A. Sedimentary pyrite formation: An update. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, n. 4, p. 605–615, 1984.

BERNER, R. A.; RAISWEL, R. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 47, p. 855–862, 1983.

BERNER, R. A.; RAISWELL, R. C/S method for distinguishing freshwater from marine

sedimentary rocks. **Geology**, v. 12, p. 365–368, 1984.

BERTO, D.; RAMPAZZO, F.; NOVENTA, S.; CACCIATORE, F.; GABELLINI, M.; AUBRY, F. B.; GIROLIMETTO, A.; BRUSÀ, R. B. Stable carbon and nitrogen isotope ratios as tools to evaluate the nature of particulate organic matter in the Venice lagoon. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 135, p. 66–76, 2013.

BIANCHI, T. S. Biogeochemistry of Estuaries. Nova Iorque: Oxford University Press, 2007.

BIANCHI, T. S.; CANUEL, E. A. Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems. Oxford: Princeton University Press, 2011.

BIANCHI, T. S.; JOHANSSON, B.; ELMGREN, R. Breakdown of phytoplankton pigments in Baltic sediments: effects of anoxia and loss of deposit-feeding macrofauna. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 251, n. 2, p. 161–183, 2000.

BÍCEGO, M. C.; SEYFFERT, B. H.; MARTINS, C. C.; FILLMAN, G. Poluição por petróleo. *In*: NETO, J. A. B.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S. M. (Eds.). Poluição Marinha. Rio de Janeiro: Interciência, 2008. p. 412.

BÍCEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G. T.; MONTONE, R. C.; SILVA, D. A. M.; LOURENÇO, R. A.; MARTINS, C. C.; SASAKI, S. T.; PELLIZARI, V. H.; WEBER, R. R. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n. 12, p. 1804–1816, 2006.

BICKERT, T. Influence of geochemical processes on stable isotope distribution in marine sediments. *In*: SHULZ, H. D.; ZABEL, M. (Eds.). Marine geochemistry. Bremen: Springer-Verlag, 2006. p. 574.

BLUMER, M.; GUILLARD, R. R. L.; CHASE, T. Hydrocarbons of marine phytoplankton. **Marine Biology**, v. 8, n. 3, p. 183–189, 1971.

BLUMER, M.; MULLIN, M. M.; THOMAS, D. W. Pristane in Zooplankton. **Science**, v. 140, n. 3570, p. 974, 1963.

BLUMER, M.; MULLIN, M.; THOMAS, D. W. Pristane in the marine environment. **Helgoländer Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen**, v. 1438, p. 187–201, 1964.

BLUMER, M.; SASS, J. Indigenous and petroleum-derived hydrocarbons in a polluted sediment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 3, n. 6, p. 92–94, 1972.

BOLIN, B.; FUNG, I. Report: The carbon cycle revisited. Modeling the Earth System: Papers arising from the 1990 OIES Global Change Institute. 1992

BOND, A. L.; DIAMOND, A. W. Recent Bayesian stable-isotope mixing models are highly sensitive to variation in discrimination factors. **Ecological Applications**, v. 21, n. 4, p. 1017–1023, 2011.

BOND, A. L.; HOBSON, K. A. Reporting Stable-Isotope Ratios in Ecology: Recommended

Terminology, Guidelines and Best Practices. **Waterbirds**, v. 35, n. 2, p. 324–331, 2012.

BORGES, G. C. P.; SILVA-CUNHA, M. DA G. G. DA; SANTIAGO, M. F.; LIMA, J. C. DE. Comunidade fitoplanctônica e variáveis ambientais em área portuária, nordeste do Brasil. **Tropical Oceanography**, v. 40, n. 2, p. 309–318, 2012.

BOUILLON, S.; CONNOLLY, R. M.; GILLIKIN, D. P.; WOLANSKI, E.; MCLUSKY, D. Use of Stable Isotopes to Understand Food Webs and Ecosystem Functioning in Estuaries. *In*: WOLANSKI, E.; MCLUSKY, D. S. (Eds.). *Treatise on Estuarine and Coastal Science*. Waltham: Academic Press, 2011. p. 143–173.

BOUILLON, S.; CONNOLLY, R. M. Carbon Exchange Among Tropical Coastal Ecosystems. *In*: NAGELKERKEN, I. (Ed.). *Ecological connectivity among tropical coastal ecosystems*. Dordrecht: Springer, 2009. p. 45–70.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). **Oceanologica Acta**, v. 16, p. 145–161, 1993.

BOURBONNIERE, R. A.; MEYERS, P. A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnology and Oceanography**, v. 41, n. 2, p. 352–359, 1996.

BRAND, W. Mass Spectrometer Hardware for Analyzing Stable Isotope Ratios. *In*: GROOT, P. A. DE (Ed.). *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*. Amsterdam: Elsevier, 2004. p. 835–856.

BRAY, E.; EVANS, E. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 22, n. 1, p. 2–15, 1961.

BRICKER, S. B.; LONGSTAFF, B.; DENNISON, W.; JONES, A.; BOICOURT, K.; WICKS, C.; WOERNER, J. Effects of nutrient enrichment in the nation's estuaries: A decade of change. **Harmful Algae**, v. 8, n. 1, p. 21–32, 2008.

BRITO, A.; NEWTON, A.; TETT, P.; FERNANDES, T. F. Development of an optimal methodology for the extraction of microphytobenthic chlorophyll. **Journal of International Environmental Application and Science**, v. 4, n. 1, p. 42–54, 2009.

BURFORD, M. A.; LONG, B. G.; ROTHLSBERG, P. C. Sedimentary pigments and organic carbon in relation to microalgal and benthic faunal abundance in the Gulf of Carpentaria. **Marine Ecology Progress Series**, v. 103, p. 111–117, 1994.

BURONE, L.; MUNIZ, P.; PIRES-VANIN, A. M. S.; RODRIGUES, M. Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay (Southeastern – Brazil). **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, v. 75, n. 1, p. 77–90, 2003.

BUSH, L. Market profile: elemental analyzer. **Spectroscopy**, v. 28, p. 8, 2013.

BUSH, R. T.; MCINERNEY, F. A. Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. **Geochimica et Cosmochimica**

Acta, v. 117, p. 161–179, 2013.

CANUEL, E. A.; HARDISON, A. K. Sources, Ages, and Alteration of Organic Matter in Estuaries. **Annual Review of Marine Science**, v. 8, n. 1, p. 409–434, 2016.

CANUEL, E. A.; MARTENS, C. S. Seasonal variations in the sources and alteration of organic matter associated with recently-deposited sediments. **Organic Geochemistry**, v. 20, n. 5, p. 563–577, 1993.

CANUEL, E. A.; MARTENS, C. S. Reactivity of recently deposited organic matter: Degradation of lipid compounds near the sediment-water interface. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 10, p. 1793–1806, 1996.

CARDOSO-MOHEDANO, J.-G.; BERNARDELLO, R.; SANCHEZ-CABEZA, J.-A.; PÁEZ-OSUNA, F.; RUIZ-FERNÁNDEZ, A.-C.; MOLINO-MINERO-RE, E.; CRUZADO, A. Reducing nutrient impacts from shrimp effluents in a subtropical coastal lagoon. **Science of The Total Environment**, v. 571, p. 388–397, 2016.

CARTAXANA, P.; MENDES, C. R.; LEEUWE, M. A. VAN; BROTAS, V. Comparative study on microphytobenthic pigments of muddy and sandy intertidal sediments of the Tagus estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 66, n. 1–2, p. 225–230, 2006.

CARTER, J. F.; BARWICK, V. J. Good practice guide for isotope ratio mass spectrometry. Forensic Isotope Ratio Mass Spectrometry Network (FIRMS), 2011.

CERNUSAK, L. A.; UBIERNA, N.; WINTER, K.; HOLTUM, J. A. M.; MARSHALL, J. D.; FARQUHAR, G. D. Environmental and physiological determinants of carbon isotope discrimination in terrestrial plants. **New Phytologist**, v. 200, n. 4, p. 950–965, 2013.

CHANTON, J. P.; LEWIS, F. G. Plankton and Dissolved Inorganic Carbon Isotopic Composition in a River-Dominated Estuary: Apalachicola Bay, Florida. **Estuaries**, v. 22, n. 3, p. 575, 1999.

CHERIF, M. Biological Stoichiometry: The Elements at the Heart of Biological Interactions. In: INNOCENTI, A. (Ed.). Stoichiometry and Research – The Importance of Quantity in Biomedicine. Rijeka: InTech, 2012. p. 388 p.

CHEVALIER, N.; SAVOYE, N.; DUBOIS, S.; LAMA, M. L.; DAVID, V.; LECROART, P.; MÉNACH, K. LE; BUDZINSKI, H. Precise indices based on n-alkane distribution for quantifying sources of sedimentary organic matter in coastal systems. **Organic Geochemistry**, v. 88, p. 69–77, 2015.

CIFUENTES, L. A.; SHARP, J. H.; FOGEL, M. L. Stable carbon and nitrogen isotope biochemistry in the Delaware estuary. **Limnology and Oceanography**, v. 33, n. 5, p. 1102–1115, 1988.

CIVIDANES, S.; INCERA, M.; LÓPEZ, J. Temporal variability in the biochemical composition of sedimentary organic matter in an intertidal flat of the Galician coast (NW Spain). **Oceanologica Acta**, v. 25, p. 1–12, 2002.

CLARK, R. C.; BLUMER, M. Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment. **Limnology and Oceanography**, v. 12, p. 79–87, 1967.

CLARK, R. J.; FINLEY, J. S. Techniques for Analysis of Paraffin Hydrocarbons and for Interpretation of Data to Assess Oil Spill Effects in Aquatic Organisms. Proceedings of Joint Conference on Prevention and Control of Oil Spills. Washington, DC.: American Petroleum Institute, 1973.

CLARKE, K. R. Non-parametric multivariate analyses of changes in community structure. **Australian Journal of Ecology**, v. 18, n. 1988, p. 117–143, 1993.

CLARKE, K. R.; GORLEY, R. N. Primer: User Manual/Tutorial. Plymouth: Plymouth Marine Laboratory, 2006.

CLARKE, K. R.; WARWICK, R. M. Change in marine communities: an approach to statistical analysis and interpretation. 2. ed. Plymouth: Plymouth Marine Laboratory, 2001.

CLOERN, J. E.; CANUEL, E. A.; 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.

CLOERN, J. E.; FOSTER, S. Q.; KLECKNER, A. E. Phytoplankton primary production in the world's estuarine-coastal ecosystems. **Biogeosciences**, v. 11, n. 9, p. 2477–2501, 2014.

COHEN, E. R.; CVITAS, T.; FREY, J. G.; HOLSTRÖM, B.; KUCHITSU, K.; MARQUARDT, R.; MILLS, I.; PAVESE, F.; QUACK, M.; STOHNER, J.; STRAUSS, H. L.; TAKAMI, M.; THOR, A. J. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry. 3. ed. The Royal Society of Chemistry, 2007.

COLE, J. J.; PRAIRIE, Y. T.; CARACO, N. F.; MCDOWELL, W. H.; TRANVIK, L. J.; STRIEGL, R. G.; DUARTE, C. M.; KORTELAINE, P.; DOWNING, J. A.; MIDDELBURG, J. J.; MELACK, J. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. **Ecosystems**, v. 10, n. 1, p. 171–184, 2007.

COLIJN, F. Light absorption in the waters of the Ems-Dollard estuary and its consequences for the growth of phytoplankton and microphytobenthos. **Netherlands Journal of Sea Research**, v. 15, n. 2, p. 196–216, 1982.

COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M.; CATOGGIO, J. A. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. **Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 7, p. 888–894, 1989.

COMMENDATORE, M.; ESTEVES, J. L.; COLOMBO, J. C. Hydrocarbons in costal sediments of Patagonia, Argentina. levels and probable sources. **Marine Pollution Bulletin**, v. 11, n. 11, p. 989–998, 2000.

COOPER, J. .; BRAY, E. . A postulated role of fatty acids in petroleum formation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 27, n. 11, p. 1113–1127, 1963.

COPLEN, T. B. Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 25, n. 17, p. 2538–2560, 2011.

COPLEN, T. B.; BÖHLKE, J. K.; BIÈVRE, P. DE; DING, T.; HOLDEN, N. E.; HOPPLE, J. A.; KROUSE, H. R.; LAMBERTY, A.; PEISER, H. S.; REVESZ, K.; RIEDER, S. E.; ROSMAN, K. J. R.; ROTH, E.; TAYLOR, P. D. P.; VOCKE, R. D.; XIAO, Y. K. Isotope-abundance variations of selected elements (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 10, p. 1987–2017, 2002.

CORDEIRO, I. A.; FEITOSA, F. A. N.; FLORES MONTES, M. J.; SILVA, M. H. Distribuição sazonal e espacial da clorofila a e variáveis ambientais na Plataforma Continental de Pernambuco (Porto do Recife), Brasil. **Tropical Oceanography**, v. 42, n. 1, p. 60–76, 2014.

CORRELL, D. Estuarine productivity. **BioScience**, v. 28, n. 10, p. 646–650, 1978.

CPRH. Unidades de conservação estaduais de Pernambuco. Recife: Agência Estadual de Meio Ambiente. 2015.

CRAIG, H. The geochemistry of the stable carbon isotopes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 3, p. 53–92, 1953.

CRAIG, H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 12, n. 1–2, p. 133–149, 1957.

CRANWELL, P. A.; EGLINTON, G.; ROBINSON, N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II. **Organic Geochemistry**, v. 11, n. 6, p. 513–527, 1987.

CRESSIE, N. A. C. Statistics for Spatial Data (revised edition). Nova Iorque: Wiley-Interscience, 1993.

CUADROS-RODRÍGUEZ, L.; BAGUR-GONZ, M. G.; MERCEDES, S.; GONZ, A.; ANTONIO, M. G. Principles of analytical calibration/quantification for the separation sciences. **Journal of Chromatography A**, v. 1158, p. 33–46, 2007.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, v. 391, p. 105–126, 1999.

CURRIN, C. A.; NEWELL, S. Y.; PAERL, H. W. The role of standing dead *Spartina alterniflora* and benthic microalgae in salt marsh food webs: considerations based on multiple stable isotope analysis. **Marine Ecology Progress Series**, v. 121, p. 99–116, 1995.

DENIRO, M. J.; EPSTEIN, S. Mechanism of carbon isotope fractionation associated with lipid synthesis. **Science**, v. 197, n. 4300, p. 261–263, 1977.

DENIRO, M. J.; EPSTEIN, S. Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in

animals. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 42, n. 5, p. 495–506, 1978.

DERRIEN, M.; YANG, L.; HUR, J. Lipid biomarkers and spectroscopic indices for identifying organic matter sources in aquatic environments: A review. **Water Research**, v. 112, p. 58–71, 2017.

DIAZ, R. J.; ROSENBERG, R. Spreading Dead Zones and Consequences for Marine Ecosystems. **Science**, v. 321, n. 5891, p. 926–929, 2008.

DIAZ, R.; ROSENBERG, R.; DÍAZ, R.; CORRAL, R.; DIAZ-GARCIA, R.; ROSENBERG, R. D. Marine benthic hypoxia: A review of its ecological effects and the behavioural responses of benthic macrofauna, **Oceanography and Marine Biology: an Annual Review**, v. 33, p. 245–303, 1995.

DIDYK, B. M.; SIMONEIT, B. R. T.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. **Nature**, v. 272, n. 16, p. 216–222, 1978.

DITTMAR, T.; LARA, R. J.; KATTNER, G. River or mangrove? Tracing major organic matter sources in tropical Brazilian coastal waters. **Marine Chemistry**, v. 73, p. 253–271, 2001.

DOVER, C. L. V.; GRASSLE, J. F.; FRY, B.; GARRITT, R. H.; STARCZAK, V. R. Stable isotope evidence for entry of sewage-derived organic material into a deep-sea food web. **Nature**, v. 360, n. 6400, p. 153–156, 1992.

DUARTE, C. M.; CEBRIÁN, J. The fate of marine autotrophic production. **Limnology and Oceanography**, v. 41, n. 8, p. 1758–1766, 1996.

EGLINTON, G.; HAMILTON, R. J. Leaf epicuticular waxes. **Science**, v. 156, n. 3780, p. 1322–1335, 1967.

EILER, J. M. “Clumped-isotope” geochemistry-The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 262, n. 3–4, p. 309–327, 2007.

EKSPERIANDOVA, L. P.; FEDOROV, O. I.; STEPANENKO, N. A. Estimation of metrological characteristics of the element analyzer EuroVector EA-3000 and its potential in the single-reactor CHNS mode. **Microchemical Journal**, v. 99, n. 2, p. 235–238, 2011.

ELIAS, V. O.; CARDOSO, J. N. Sources and transport of lipids on Amazon continental shelf. **Geo-Marine Letters**, v. 16, n. 1, p. 11–16, 1996.

EMERSON, S.; HEDGES, J. Chemical oceanography and the marine carbon cycle. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.

ENGEL, M. H.; MACKO, S. A. Organic geochemistry. Nova Iorque: Plenum Press, 1993.

EPA. Method 446.0: In vitro determination of chlorophylls a, b, c1 + c2 and pheopigments in marine and freshwater algae by visible spectrophotometry. Ohio: United States Environmental

Protection Agency, 1997.

ERTEL, J. R.; HEDGES, J. I. Sources of sedimentary humic substances: vascular plant debris. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 49, n. 10, p. 2097–2107, 1985.

EVANS, R. D. Soil nitrogen isotope composition. *In*: MICHENER, R.; LATJHA, K. (Eds.). . Stable isotopes in ecology and environmental science. Malden: BlackWell Publishing, 2007. p. 83–98.

EYRE, B. D.; OAKES, J. M.; MIDDELBURG, J. J. Fate of microphytobenthos nitrogen in subtropical subtidal sediments: A ^{15}N pulse-chase study. **Limnology and Oceanography**, v. 61, n. 6, p. 2108–2121, 2016.

FADEEVA, V. P.; TIKHOVA, V. D.; NIKULICHEVA, O. N. Elemental analysis of organic compounds with the use of automated CHNS analyzers. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 63, n. 11, p. 1094–1106, 2008.

FAGERBAKKE, K. M.; HELDAL, M.; NORLAND, S. Content of carbon, nitrogen, oxygen, sulfur and phosphorus in native aquatic and cultured bacteria. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 10, n. 1, p. 15–27, 1996.

FAGHERAZZI, S.; MARIOTTI, G.; BANKS, A. T.; MORGAN, E. J.; FULWEILER, R. W. The relationships among hydrodynamics, sediment distribution, and chlorophyll in a mesotidal estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 144, n. 0, p. 54–64, 2014.

FAROOQ, S.; SIDDIQUI, P. J. A. Distribution of chlorophyll in the mangrove sediments of Sonmiani bay, Pakistan. **Pakistan Journal of Botany**, v. 43, n. 1, p. 405–410, 2011.

FARQUHAR, G. D.; EHLERINGER, J. R.; HUBICK, K. T. Carbon Isotope Discrimination and Photosynthesis. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, v. 40, n. 1, p. 503–537, 1989.

FARRINGTON, J. W.; QUINN, J. G. Petroleum Hydrocarbons in Narragansett Bay in Sediments and Clams. **Estuarine and Coastal Marine Science**, v. I, n. 2880, p. 71–79, 1973.

FÁVERO, L. P. L.; BELFIORE, P. P.; SILVA, F. L.; CHAN, B. L. Análise de dados: modelagem multivariada para tomada de decisões. Rio de Janeiro: Elsevier, 2009.

FEDERHERR, E.; CERLI, C.; KIRKELS, F. M. S. A.; KALBITZ, K.; KUPKA, H. J.; DUNSBACH, R.; LANGE, L.; SCHMIDT, T. C. A novel high-temperature combustion based system for stable isotope analysis of dissolved organic carbon in aqueous samples. I: Development and validation. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 28, n. 23, p. 2559–2573, 2014.

FEITOSA, F. A. N.; NASCIMENTO, F. C. R.; COSTA, K. M. P. Distribuição espacial e temporal da Biomassa Fitoplancônica relacionada com Parâmetros Hidrológicos na Bacia do Pina (Recife – PE). **Tropical Oceanography**, v. 27, n. 2, p. 1–13, 1999.

FEITOSA, F. A. N.; PASSAVANTE, J. Z. O. Variação sazonal da biomassa primária do fitoplâncton da Bacia do Pina (Recife, Pernambuco, Brasil). **Tropical Oceanography**, v. 21,

n. 1, p. 33–46, 1990.

FEITOSA, F. A. N.; PASSAVANTE, J. Z. O. Variação sazonal da produção primária na Bacia do Pina (Recife-PE). **Tropical Oceanography**, v. 22, n. 1, p. 65–82, 1991.

FERNANDES, M. B.; SICRE, M.; CARDOSO, J. N.; MACEDO, S. J. Sedimentary 4-desmethyl sterols and n -alkanols in an eutrophic urban estuary, Capibaribe River, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 231, p. 1–16, 1999.

FERREIRA, A. C.; LACERDA, L. D. Degradation and conservation of Brazilian mangroves, status and perspectives. **Ocean & Coastal Management**, v. 125, p. 38–46, 2016.

FICKEN, K. J.; LI, B.; SWAIN, D. L.; EGLINTON, G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 7–8, p. 745–749, 2000.

FIELD, C. B.; BEHRENFELD, M. J.; RANDERSON, J. T.; FALKOWSKI, P.; KEELING, R. F.; FRANCEY, R. J.; *et al.* Primary production of the biosphere: integrating terrestrial and oceanic components. **Science**, v. 281, n. 537, p. 237–240, 1998.

FINLAY, J. C. Controls of streamwater dissolved inorganic carbon dynamics in a forested watershed. **Biogeochemistry**, v. 62, n. 3, p. 231–252, 2003.

FINLAY, J. C.; KENDALL, C. Stable Isotope Tracing of Temporal and Spatial Variability in Organic Matter Sources to Freshwater Ecosystems. *In*: MICHENER, R.; LAJTHA, K. (Eds.). *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Malden: BlackWell Publishing, 2007. p. 283–333.

FLORES MONTES, M. D. J.; PAULO, J. G.; NASCIMENTO FILHO, G. A.; GASPAR, F. L.; FEITOSA, F. A.; SANTOS JUNIOR, A. C.; BATISTA, T. N. F.; TRAVASSOS, R. K.; PITANGA, M. E. The trophic status of an urban estuarine complex in Northeast Brazil. **Journal of Coastal Research**, v. 64, p. 408–411, 2011.

FOGEL, M. I.; CIFUENTES, L. A. Isotope fractionation during primary production. *In*: ENGEL, M. H.; MACKO, S. A. (Eds.). *Organic Geochemistry - principles and applications*. Nova Iorque: Plenum Press, 1993. p. 73–100.

FRANCE, R. L. Carbon-13 enrichment in benthic compared to planktonic algae: foodweb implications. **Marine Ecology Progress Series**, v. 124, n. 1–3, p. 307–312, 1995.

FRANCISQUINI, M. I.; LIMA, C. M.; PESSENDA, L. C. R.; ROSSETTI, D. F.; FRANÇA, M. C.; COHEN, M. C. L. Relation between carbon isotopes of plants and soils on Marajó Island, a large tropical island: Implications for interpretation of modern and past vegetation dynamics in the Amazon region. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 415, p. 91–104, 2014.

FREUDENTHAL, T.; WAGNER, T.; WENZHOFFER, F.; ZABEL, M.; WEFER, G. Early diagenesis of organic matter from sediments of the eastern subtropical Atlantic: evidence from stable nitrogen and carbon isotopes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 11, p. 1795–1808, 2001.

FRIEDMAN, I.; O'NEIL, J.; CEBULA, G. Two New Carbonate Stable-Isotope Standards. **Geostandards Newsletter**, v. 6, n. 1, p. 11–12, 1982.

FRY, B. Stable Isotope Diagrams of Freshwater Food Webs. **Ecology**, v. 72, n. 6, p. 2293–2297, 1991.

FRY, B. Conservative mixing of stable isotopes across estuarine salinity gradients: A conceptual framework for monitoring watershed influences on downstream fisheries production. **Estuaries**, v. 25, n. 2, p. 264–271, 2002.

FRY, B. *Stable Isotope Ecology*. Baton Rouge: Springer, 2006.

FRY, B.; BRAND, W.; MERSCH, F. J.; THOLKE, K.; GARRITI, R. Automated analysis system for coupled $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ measurements. **Analytical Chemistry**, v. 64, n. 288–291, 1992.

FRY, B.; SHERR, E. B. $\delta^{13}\text{C}$ Measurements as Indicators of Carbon Flow in Marine and Freshwater Ecosystems. **Contributions to Marine Science**, v. 27, p. 13–47, 1984.

GALEÃO, G. M. R. F.; SOUZA, J. R. B. Space-time distribution of the non-indigenous bivalve *Mytilopsis leucophaeta* (Conrad, 1831) in estuarine areas of the Capibaribe River, Recife, Pernambuco State. **Arquivos de Ciências do Mar**, v. 48, n. 1, p. 33–38, 2015.

GAO, X.; CHEN, S. Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 80, n. 1, p. 95–102, 2008.

GEARING, J. N. The use of stable isotope ratios for tracing the nearshore-offshore exchange of organic matter. *In*: JANSON, B. O. (Ed.). *Coastal-Offshore Ecosystem Interactions*. Lecture Notes on Coastal and Estuarine Studies Series. Berlin: Springer, 2013. p. 69–101.

GEARING, P.; GEARING, J. N.; LYTLE, T. F.; LYTLE, J. S. Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 40, n. 9, p. 1005–1017, 1976.

GIARRIZZO, T.; SCHWAMBORN, R.; SAINT-PAUL, U. Utilization of carbon sources in a northern Brazilian mangrove ecosystem. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 95, n. 4, p. 447–457, 2011.

GIREESHKUMAR, T. R.; DEEPULAL, P. M.; CHANDRAMOHANAKUMAR, N. Distribution and sources of sedimentary organic matter in a tropical estuary, south west coast of India (Cochin estuary): A baseline study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 66, n. 1–2, p. 239–245, 2013.

GOGOU, A.; BOULOUBASSI, I.; STEPHANOU, E. G. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. **Marine Chemistry**, v. 68, p. 265–282, 2000.

GOLDHABER, M. B. Sulfur-rich sediments. *In*: MACKENZIE, F. T. (Ed.). *Sediments*,

diagenesis, and sedimentary rocks . Treatise on geochemistry. Oxford: Elsevier, 2005. p. 257–288.

GOÑI, M. A.; TEIXEIRA, M. J.; PERKEY, D. W. Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 57, p. 1023–1048, 2003.

GONTHARET, S.; ARTIGAS, L. F.; MATHIEU, O.; LEVÊQUE, J.; MILLOUX, M.-J.; CAILLAUD, J.; PHILIPPE, S.; LESOURD, S.; GARDEL, A. Effect of emersion/immersion cycles on the elemental and isotopic compositions of the organic matter from surface sediments of an intertidal mud bank (French Guiana): a preliminary study. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 29, n. 22, p. 2147–2157, 2015.

GOUGH, C. M. Terrestrial Primary Production: Fuel for Life. **Nature Education Knowledge**, v. 3, n. 10, p. 28, 2011.

GOUGH, M.; ROWLAND, S. Characterization of Unresolved Complex Mixtures of Hydrocarbons from Lubricating Oil Feedstocks. **Nature**, v. 344, p. 648–650, 1990.

GRICE, R. E.; LOCKSLEY, H. D.; SCHEINMANN, F. Alkane distribution as biological markers: presence and possible origin of n-alkanes in Guttiferae Heartwoods. **Nature**, v. 218, p. 892–893, 1968.

GRINHAM, A. R.; CARRUTHERS, T. J. B.; FISHER, P. L.; UDY, J. W.; DENNISON, W. Accurately measuring the abundance of benthic microalgae in spatially variable habitats. **Limnology and Oceanography: Methods**, v. 5, p. 119–125, 2007.

GROB, R. L.; BARRY, E. F. Modern Practice of Gas Chromatography. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

GRONING, M. International stable isotope reference materials. In: GROOT, P. A. (Ed.). . Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques. Amsterdam: Elsevier, 2004. v. 1p. 1258.

HAIR, J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L. Análise multivariada de dados. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HAN, J.; CALVIN, M. Hydrocarbon distribution of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 64, p. 436–443, 1969.

HARDISON, A. K.; CANUEL, E. A.; ANDERSON, I. C.; TOBIAS, C. R.; VEUGER, B.; WATERS, M. N. Microphytobenthos and benthic macroalgae determine sediment organic matter composition in shallow photic sediments. **Biogeosciences**, v. 10, n. 8, p. 5571–5588, 2013.

HAYES, J. M. Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. **Marine Geology**, v. 113, p. 111–125, 1993.

HEDGES, J. I.; BALDOCK, J. A.; GÉLINAS, Y.; LEE, C.; PETERSON, M. L.; WAKEHAM, S. G. The biochemical and elemental compositions of marine plankton: A

NMR perspective. **Marine Chemistry**, v. 78, p. 47–63, 2002.

HEDGES, J. I.; CLARK, W. A.; COWIE, G. L. Organic matter sources to the water column and surficial sediments of a marine bay. **Limnology and Oceanography**, v. 33, n. 5, p. 1116–1136, 1988.

HEDGES, J. I.; CLARK, W. A.; QUAY, P. D.; RICHEY, J. E.; DEVOL, A. H.; SANTOS, U. D. M. Compositions and fluxes of particulate material in the Amazon River. **Limnology and Oceanography**, v. 31, n. 4, p. 717–738, 1986.

HEDGES, J. I.; HARE, P. E. Amino acid adsorption by clay minerals in distilled water. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, n. 2, p. 255–259, 1987.

HEDGES, J. I.; KEIL, R. G. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. **Marine Chemistry**, v. 49, p. 81–115, 1995.

HEDGES, J. I.; MANN, D. C. The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, n. 11, p. 1803–1807, 1979.

HEDGES, J. I.; STERN, J. H. Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids. **Limnology and Oceanography**, v. 29, n. 3, p. 657–663, 1984.

HOEFS, J. Stable isotope geochemistry. Berlim, Alemanha: Springer, 2009.

HOLTUM, J. A. M.; WINTER, K. Carbon isotope composition of canopy leaves in a tropical forest in Panama throughout a seasonal cycle. **Trees**, v. 19, p. 545–551, 2005.

HURST, R. W.; SCHMIDT, G. W. Age significance of $\delta^{13}C/Pr$ ratios in forensic investigations of refined product and crude oil releases. **Environmental Geosciences**, v. 12, n. 3, p. 177–192, 2005.

IBGE. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>, 2008

IBGE. Atlas de saneamento. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>, 2011.

IBGE. Censo demográfico. Instituto Brasileiro de Geografia Estatística. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>, 2017.

INMET. Normais climatológicas do Brasil (1961 - 1990). Brasília: Instituto Nacional de Meteorologia, 2017.

IRELAND, T. R. Recent developments in isotope-ratio mass spectrometry for geochemistry and cosmochemistry. **Review of Scientific Instruments**, v. 84, n. 1, p. 11101, 2013.

JEFFREY, S. W.; HUMPHREY, G. F. New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. **Biochemie und Physiologie der Pflanzen**, v. 167, p. 191–194, 1975.

JENDE, V. O. **Carbon stocks and ecological implications of open spaces - a case study in Recife - Brazil**. 2011. 153 f. Tese (Doutorado em Ciências Agrárias) - Institute of Crop Science and Resource Conservation, University of Bonn, Bonn, 2011.

JENG, W. L. Higher plant n-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments. **Marine Chemistry**, v. 102, n. 3–4, p. 242–251, 2006.

KAISER, H. F. A second generation Little Jiffy. **Psychometrika**, v. 35, n. 4, p. 401–415, 1970.

KALAS, F. A.; CARREIRA, R. S.; MACKO, S. A.; ANGELA, A. L. Molecular and isotopic characterization of the particulate organic matter from an eutrophic coastal bay in SE Brazil. **Continental Shelf Research**, v. 29, n. 19, p. 2293–2302, 2009.

KAMPEL, M. Estimativa da produção primária e biomassa fitoplanctônica através de sensoriamento remoto da cor do oceano e dados in situ na costa sudeste brasileira. 2003. 279 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

KEIL, R. G.; TSAMAKIS, E.; FUH, C. B.; GIDDINGS, J. C.; HEDGES, J. I. Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments: Hydrodynamic separation using SPLITT-fractionation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, n. 2, p. 879–893, 1994.

KELLY, J. A.; HONEYWILL, C.; PATERSON, D. M. Microscale analysis of chlorophyll-a in cohesive, intertidal sediments: the implications of microphytobenthos distribution. **Journal of the Marine Biological Association of the UK**, v. 81, n. 1, p. 151–162, 2001.

KENDALL, C.; CALDWELL, E. A. Fundamentals of Isotope Geochemistry. *In: Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Amsterdam: Elsevier, 1998. p. 51–86.

KOHL, D. H.; SHEARER, G. Isotopic Fractionation Associated With Symbiotic N(2) Fixation and Uptake of NO(3) by Plants. **Plant Physiology**, v. 66, n. 1, p. 51–56, 1980.

KOHN, M. J. Carbon isotope compositions of terrestrial C3 plants as indicators of (paleo)ecology and (paleo)climate. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 107, n. 46, p. 19691–19695, 2010.

KROTZ, L.; LEONE, F.; GIAZZI, G. Elemental Analysis: CHN characterization of soils and plants using argon as carrier gas. Thermo Fisher Scientific: Application note AN42252-EN0917S, 2017.

KUBO, A.; KANDA, J. Seasonal variations and sources of sedimentary organic carbon in Tokyo Bay. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, p. 637–643, 2017.

KURAMOTO, T.; MINAGAWA, M. Stable Carbon and Nitrogen Isotopic Characterization of Organic Matter in a Mangrove Ecosystem on the Southwestern Coast of Thailand. **Journal of Oceanography**, v. 57, p. 421–431, 2001.

KURIAN, S.; NATH, B. N.; KUMAR, N. C.; NAIR, K. K. C. Geochemical and Isotopic

Signatures of Surficial Sediments from the Western Continental Shelf of India: Inferring Provenance, Weathering and the Nature of Organic Matter. **Journal of Sedimentary Research**, v. 83, n. 3, p. 427–442, 2013.

LAETER, J.; KURZ, M. D. Alfred Nier and the sector field mass spectrometer. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 41, n. 7, p. 847–854, 2006.

LALLI, C. M.; PARSONS, T. R. Biological Oceanography: An Introduction. 2. ed. Vancouver: Elsevier, 1997.

LAWS, E. A.; REDALJE, D. G. Effect of sewage enrichment on the phytoplankton population of a subtropical estuary. **Pacific Science**, v. 33, n. 2, p. 129–144, 1979.

LEAHY, J. G.; COLWELL, R. R. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. **Microbiological Reviews**, v. 54, n. 3, p. 305–315, 1990.

LEAVITT, P. R. A review of factors that regulate carotenoid and chlorophyll deposition and fossil pigment abundance. **Journal of Paleolimnology**, v. 9, n. 2, p. 109–127, 1993.

LECKRONE, K.; RICCI, M.; GROOT, P. A. DE. Oxygen Isotope Corrections in Continuous - Flow Measurements of SO₂. *In*: Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques. Amsterdam: Elsevier, 2004. p. 971–991.

LEFFLER, A. J.; ENQUIST, B. J. Carbon isotope composition of tree leaves from Guanacaste, Costa Rica: comparison across tropical forests and tree life history. **Journal of Tropical Ecology**, v. 18, p. 151–159, 2002.

LEGENDRE, L. Chlorophyll a to estimate the particulate organic carbon available as food to large zooplankton in the euphotic zone of oceans. **Journal of Plankton Research**, v. 21, n. 11, p. 2067–2083, 1999.

LEHMANN, M. F.; BERNASCONI, S. M.; BARBIERI, A.; MCKENZIE, J. A. Preservation of organic matter and alteration of its carbon and nitrogen isotope composition during simulated and in situ early sedimentary diagenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, n. 20, p. 3573–3584, 2002.

LESEN, A. E. Sediment organic matter composition and dynamics in San Francisco Bay, California, USA: Seasonal variation and interactions between water column chlorophyll and the benthos. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 66, n. 3–4, p. 501–512, 2006.

LI, G.; LI, L.; TAROZO, R.; LONGO, W. M.; WANG, K. J.; DONG, H.; HUANG, Y. Microbial production of long-chain n-alkanes: Implication for interpreting sedimentary leaf wax signals. **Organic Geochemistry**, v. 115, p. 24–31, 2018.

LIBES, S. M. Introduction to marine biogeochemistry. 2nd. ed. California: Academic Press, 2009.

LIÉNART, C.; SAVOYE, N.; BOZEC, Y.; BRETON, E.; CONAN, P.; SULTAN, E.; *et al.* Dynamics of particulate organic matter composition in coastal systems: A spatio-temporal study at multi-systems scale. **Progress in Oceanography**, v. 156, p. 221–239, 2017.

LIU, Y.; XU, J.; CHEN, W.; LI, Y. Effects of short-term weathering on the stable carbon isotope compositions of crude oils and fuel oils. **Marine Pollution Bulletin**, v. 119, n. 1, p. 238–244, 2017.

LIU, Z.; BREECKER, D.; MAYER, L. M.; ZHONG, J. Composition of size-fractioned sedimentary organic matter in coastal environments is affected by difference in physical forcing strength. **Organic Geochemistry**, v. 60, p. 20–32, 2013.

LONERAGAN, N. R.; BUNN, S. E.; KELLAWAY, D. M. Are mangroves and seagrasses sources of organic carbon for penaeid prawns in a tropical Australian estuary? A multiple stable-isotope study. **Marine Biology**, v. 130, n. 2, p. 289–300, 1997.

LONGO, A. F. P. **Produtividade primária em bosque de franja e bacia no manguezal do Rio Ariquindá (Tamandaré - Pernambuco, Brasil)**. 2009. 70 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

LORENZEN, C. J. Determination of chlorophyll and pheopigments: spectrophotometric equations. **Limnology and Oceanography**, v. 12, n. 2, p. 343–346, 1967.

LORRAIN, A.; SAVOYE, N.; CHAUVAUD, L.; PAULET, Y. M.; NAULET, N. Decarbonation and preservation method for the analysis of organic C and N contents and stable isotope ratios of low-carbonated suspended particulate material. **Analytica Chimica Acta**, v. 491, n. 2, p. 125–133, 2003.

LOURENÇO, R. A.; ARAUJO JÚNIOR, M. A. G.; MEIRELES JÚNIOR, R. O.; MACENA, L. F.; ELEINE, E. F.; CARNEIRO, M. E. R. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements as indicators of contamination status near oil and gas platforms in the Sergipe-Alagoas Basin (Southwest Atlantic Ocean). **Continental Shelf Research**, v. 71, p. 37–44, 2013.

LOURENÇO, R. A.; MARTINS, C. C.; TANIGUCHI, S.; MAHIQUES, M. M.; MONTONE, R. C.; MAGALHÃES, C. A.; BÍCEGO, M. C. Distribution and evolution of sterols and aliphatic hydrocarbons in dated marine sediment cores from the Cabo Frio upwelling region, SW Atlantic, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 24, p. 19888–19901, 2017.

MACIEL, D. C.; COSTA, B. V. M.; SOUZA-SANTOS, L. P.; SOUZA, J. R. B.; ZANARDI-LAMARDO, E. Avaliação da toxicidade dos sedimentos do sistema estuarino do rio Capibaribe (Pernambuco, Brasil) utilizando o copépodo bentônico *Tisbe biminiensis* Volkmann Rocco (1973). **Tropical Oceanography**, v. 43, n. 1, p. 26–37, 2015.

MACIEL, D. C.; SOUZA, J. R. B. DE; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C.; ZANARDI-LAMARDO, E. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 101, p. 429–433, 2015.

MACIEL, D. C.; SOUZA, J. R. B. DE; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C.; SCHETTINI, C. A. F.; ZANARDI-LAMARDO, E. Hydrocarbons in sediments along a tropical estuary-shelf transition area: Sources and spatial distribution. **Marine Pollution Bulletin**, v. 113, n. 1–2, p.

566–571, 2016.

MACKO, S. A.; ESTEP, M. L. F. Microbial alteration of stable nitrogen and carbon isotopic compositions of organic matter. **Organic Geochemistry**, v. 6, p. 787–790, 1984.

MAGNI, P.; ABE, N.; MONTANI, S. Quantification of microphytobenthos biomass in intertidal sediments: layer-dependent variation of chlorophyll a content determined by spectrophotometric and HPLC methods. **La Mer**, v. 38, n. 2, p. 57–63, 2000.

MARCONDES, A. C. J. **Sedimentologia e Morfologia da Bacia do Pina, Recife-PE**. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

MARSHALL, J. D.; BROOKS, J. R.; LAJTHA, K. Source of variation in the stable isotopic composition of plants. *In*: MICHENER, R.; LAJTHA, K. (Eds.). *Stable isotopes in ecology and environmental science*. 2nd. ed. Malden: Blackwell Publishing, 2007. p. 22–60.

MARTINELLI, L. A.; OMETTO, J. P. H. B.; FERRAZ, E. S.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; MOREIRA, M. Z. *Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis*. São Paulo: Oficina de Textos, 2009.

MARTINS, C. C.; BCEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; MONTONE, R. C. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Antarctic Science**, v. 16, n. 2, p. 117–122, 2004.

MARTINS, C. C.; BÍCEGO, M. C.; FIGUEIRA, R. C. L.; ANGELLI, J. L. F.; COMBI, T.; GALLICE, W. C.; MANSUR, A. V.; NARDES, E.; ROCHA, M. L.; WISNIESKI, E.; CESCHIM, L. M. M.; RIBEIRO, A. P. Multi-molecular markers and metals as tracers of organic matter inputs and contamination status from an Environmental Protection Area in the SW Atlantic (Laranjeiras Bay, Brazil). **Science of the Total Environment**, v. 417–418, p. 158–168, 2012.

MARZI, R.; TORKELOSON, B. E.; OLSON, R. K. A revised carbon preference index. **Organic Geochemistry**, v. 20, n. 8, p. 1303–1306, 1993.

MAYER, L. M. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, n. 4, p. 1271–1284, 1994a.

MAYER, L. M.. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. **Chemical Geology**, v. 114, n. 3–4, p. 347–363, 1994b.

MAYER, L. M.; RAHAIM, P. T.; GUERIN, W.; MACKO, S. A.; WATLING, L.; ANDERSON, F. E. Biological and granulometric controls on sedimentary organic matter of an intertidal mudflat. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 20, n. 4, p. 491–503, 1985.

MCCLELLAND, J. W.; VALIELA, I. Linking nitrogen in estuarine producers to land-derived sources. **Limnology and Oceanography**, v. 43, n. 4, p. 577–585, 1998.

MCCUSKER, E. M.; OSTROM, P. H.; OSTROM, N. E.; JEREMIASON, J. D.; BAKER, J. E. Seasonal variation in the biogeochemical cycling of seston in Grand Traverse Bay, Lake

Michigan. **Organic Geochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1543–1557, 1999.

MCKINNEY, C. R.; MCCREA, J. M.; EPSTEIN, S.; ALLEN, H. A.; UREY, H. C. Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. **Review of Scientific Instruments**, v. 21, n. 8, p. 724–730, 1950.

MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. Compendium of chemical terminology. 2nd. ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.

MEGENS, L.; PLICHT, J. VAN DER; LEEUW, J. . DE; SMEDES, F. Stable carbon and radiocarbon isotope compositions of particle size fractions to determine origins of sedimentary organic matter in an estuary. **Organic Geochemistry**, v. 33, n. 8, p. 945–952, 2002.

MEIER-AUGENSTEIN, W. GC and IRMS Technology for ^{13}C and ^{15}N Analysis on Organic Compounds and Related Gases. *In*: GROOT, P. A. DE (Ed.). Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques. Amsterdam: Elsevier, 2004. v. 1, p. 153–176.

MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, v. 114, p. 289–302, 1994.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 5–6, p. 213–250, 1997.

MEYERS, P. A.; ISHIWATARI, R. The earle diagenesis of organic matter in lacustrine sediments. *In*: ENGEL, M.; MACKO, S. A. (Eds.). . Organic Geochemistry - principles and applications. Nova Iorque: Plenum Press, 1993. p. 185–210.

MICHENER, R.; LAJTHA, K. Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science. Malden: BlackWell Publishing, 2007.

MIDDELBURG, J. J.; HERMAN, P. M. J. Organic matter processing in tidal estuaries. **Marine Chemistry**, v. 106, p. 127–147, 2007.

MIDDELBURG, J. J.; NIEUWENHUIZE, J. Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary. **Marine Chemistry**, v. 60, n. 3–4, p. 217–225, 1998.

MILLIKEN, K. L. 7.07 - Late Diagenesis and Mass Transfer in Sandstone – Shale Sequences. *In*: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K. (Eds.). Sediments, diagenesis, and sedimentary rocks. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003. p. 159–190.

MOHIALDEEN, I. M. J.; HAKIMI, M. H.; AL-BEYATI, F. M. Biomarker characteristics of certain crude oils and the oil-source rock correlation for the Kurdistan oilfields, Northern Iraq. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 8, n. 1, p. 507–523, 2015.

MONTOYA, J. P. Natural abundance of ^{15}N in marine planktonic ecosystems. *In*: MICHENER, R.; LAJTHA, K. (Eds.). Stable isotopes in ecology and environmental science. Malden: BlackWell Publishing, 2007. p. 176–201.

MOOK, W. G.; BOMMERSON, J. C.; STAVERMAN, W. H. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 22, n. 2, p. 169–176, 1974.

MORAIS, J. C. **Avaliação da eficiência e dos problemas operacionais de uma estação de tratamento de esgotos ao longo de 13 anos de monitoramento**. 2011. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

MORENO, S.; NIELL, F. . Scales of variability in the sediment chlorophyll content of the shallow Palmones River Estuary, Spain. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 60, n. 1, p. 49–57, 2004.

MOURA, J. A. S.; YOGUI, G. T. Caracterização da matéria orgânica no material particulado em suspensão na água do estuário do Rio Capibaribe. Trabalho em Congresso: 18ª Jornada Científica - PIBIC/FACEPE, 2014.

MÜLLER, P. J. CN ratios in Pacific deep-sea sediments: Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 41, n. 6, p. 765–776, 1977.

MULLER, P. J.; SUESS, E. Productivity, sedimentation rate, and sedimentary organic matter in the oceans - I. Organic carbon preservation. **Deep-Sea Research**, v. 26A, p. 1347–1362, 1979.

MUNIZ, P.; PIRES-VANIN, A. M. S.; MARTINS, C. C.; MONTONE, R. C.; BÍCEGO, M. C. Trace metals and organic compounds in the benthic environment of a subtropical embayment (Ubatuba Bay, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n. 9, p. 1098–1105, 2006.

MUROLO, P. P. D. A.; CARVALHO, P. V. V. D. C.; CARVALHO, M. L. B.; SOUZA-SANTOS, L. P. DE; SANTOS, P. J. P. DOS. Spatio-Temporal Variations of Microphytobenthos in the Botafogo and Siri estuaries (Northeast - Brazil). **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 54, n. 1, p. 19–30, 2006.

MUS, F.; CROOK, M. B.; GARCIA, K.; COSTAS, A. G.; GEDDES, B. A.; KOURI, E. D.; PARAMASIVAN, P.; RYU, M.; OLDROYD, G. E. D.; POOLE, P. S.; UDVARDI, M. K.; VOIGT, C. A. Symbiotic Nitrogen Fixation and the Challenges to Its Extension to Nonlegumes. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 82, n. 13, p. 3698–3710, 2016.

NADY, M. M.; MOHAMED, N. S.; SHARAF, L. M. Geochemical and biomarker characteristics of crude oils and source rock hydrocarbon extracts: An implication to their correlation, depositional environment and maturation in the Northern Western Desert, Egypt. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 2, p. 263–268, 2016.

NAJAFPOUR, M. M.; PASHAEI, B. Photosynthesis: How and Why? *In*: NAJAFPOUR, M. M. (Ed.). *Advances in Photosynthesis - Fundamental Aspects*. Nova Iorque: InTech, 2012. p. 3–12.

NASCIMENTO, F. C. R.; MUNIZ, K.; FEITOSA, F. A. N.; ARAÚJO, J. P.; SILVA, R. M. S.; SILVA, G. S.; FLORES-MONTES, M. J. Disponibilidade Nutricional da Bacia do Pina e

Rio Tejiþiþ (Recife-PE-Brasil) em Relação aos Nutrientes e Biomassa Primária (Setembro/2000). **Tropical Oceanography**, v. 31, n. 2, p. 149–169, 2003.

NICOLAOU, K. C. Organic synthesis: the art and science of replicating the molecules of living nature and creating others like them in the laboratory. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 470, n. 2163, p. 1–17, 2014.

NIER, A. O. A mass spectrometer for routine isotope abundance measurements. **Review of Scientific Instruments**, v. 11, n. 7, p. 212–216, 1940.

NIER, A. O. A Mass Spectrometer for Isotope and Gas Analysis. **Review of Scientific Instruments**, v. 18, n. 6, p. 398–411, 1947.

NIER, A. O. A Redetermination of the Relative Abundances of the Isotopes of Carbon, Nitrogen, Oxygen, Argon, and Potassium. **Physical Review**, v. 77, n. 6, p. 789–793, 1950.

NIER, A. O.; GULBRANSEN, E. A. Variations in the Relative Abundance of the Carbon Isotopes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 61, n. 3, p. 697–698, 1939.

NIXON, S. W. Coastal marine eutrophication: A definition, social causes, and future concerns. **Ophelia**, v. 41, n. 1, p. 199–219, 1995.

NOAA. Global greenhouse gas reference network. National Oceanic and Atmospheric Administration. Disponível em: <https://www.esrl.noaa.gov>. Acesso em: 19/12/2017.

NORIEGA, C.; ARAUJO, M. Nitrogen and phosphorus loading in coastal watersheds in northeastern Brazil. **Journal of Coastal Research**, v. 56, p. 871–875, 2009.

NWADINIGWE, C. A.; ALUMONA, T. N. Assessment of n-alkanes and acyclic isoprenoids (geochemical markers) in crudes: A case study of Iraq and Niger delta, Nigeria. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 1, p. 111–116, 2018.

O’LEARY, M. H. Carbon isotope fractionation in plants. **Phytochemistry**, v. 20, n. 4, p. 553–567, 1981.

O’LEARY, M. H. Carbon isotopes in photosynthesis. **BioScience**, v. 38, n. 5, p. 328–335, 1988.

OESSELMANN, J.; HILKERT, A.; DOUTHITT, C. B. Trends in stable isotope analysis and applications - Application presentation. Germany Thermo Finnigan MAT GmbH, 2001.

OGRINC, N.; FONTOLAN, G.; FAGANELI, J.; COVELLI, S. Carbon and nitrogen isotope compositions of organic matter in coastal marine sediments (the Gulf of Trieste, N Adriatic Sea): indicators of sources and preservation. **Marine Chemistry**, v. 95, n. 3–4, p. 163–181, 2005.

OHNO, T.; OHNO, P. E. Influence of heteroatom pre-selection on the molecular formula assignment of soil organic matter components determined by ultrahigh resolution mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 10, p. 3299–3306, 2013.

OIV. Quantification of total nitrogen according to the Dumas method. International Organisation of Vine and Wine: method OIV-MA-AS323-02A, 2002.

OLIVEIRA, T. DE S.; BARCELLOS, R. L.; SCHETTINI, C. A. F.; CAMARGO, P. B. DE. Processo sedimentar atual e distribuição da matéria orgânica em um complexo estuarino tropical, Recife, PE, Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, v. 14, n. 3, p. 399–411, 2014.

OLIVEIRA, T. S. **Processo Sedimentar Atual e Distribuição da Matéria Orgânica no Sistema Estuarino do Rios Capibaribe, Beberibe e Bacia do Pina (Recife-PE)**. 2014. 112 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014.

OTSUKI, A.; INO, Y.; FUJII, T. Simultaneous measurements and determinations of stable carbon and nitrogen isotope ratios, and organic carbon and nitrogen contents in biological samples by coupling of a small quadrupole mass spectrometer and modified carbon-nitrogen elemental analyzer. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics**, v. 48, p. 343–346, 1983.

OVERMAN, J. Principles of enrichment, isolation, cultivation and preservation of prokaryotes. In: DWORKIN, M. *et al.* (Eds.). *The Prokaryotes*. Nova Iorque: Springer, 2006. p. 80–136.

PAIVA, L. M. Variação anual da produção de serapilheira do manguezal Chico Science (Olinda, Pernambuco). 2011. 63 f. Monografia (Graduação em Ciências Biológicas) - Universidade de Pernambuco, Recife, 2011.

PARNELL, A. C.; INGER, R.; BEARHOP, S.; JACKSON, A. SIAR: stable isotope analysis in R. Available at: <http://cran.r-project.org/web/packages/siar/index.html>. 2008.

PARNELL, A. C.; INGER, R.; BEARHOP, S.; JACKSON, A. L. Source Partitioning Using Stable Isotopes : Coping with Too Much Variation. **PLoS ONE**, v. 5, n. 3, p. 1–5, 2010.

PARSONS, T. R.; STRICKLAND, J. D. H. Discussion of spectrophotometric determination of marine plankton pigments, with revised equations of as curtaining chlorophyll a and carotenoids. **Journal of Marine Research**, v. 21, n. 3, p. 155–163, 1963.

PEJRUP, M. The triangular diagram used for classification of estuarine sediments: a new approach. In: BOER, P. L. DE; GELDER, A. VAN; NIO, S. D. (Eds.). *Tidal-influenced sedimentary environments and facies*. Dordrecht: Reidel, 1988. p. 289–300.

PENNOCK, J.; VELINSKY, D.; LUDLAM, J.; SHARP, J. H. Isotopic fractionation of ammonium and nitrate during uptake by *Skeletonema costatum*: Implications for $\delta^{15}\text{N}$ dynamics under bloom conditions. **Limnology and Oceanography**, v. 41, n. 3, p. 451–459, 1996.

PETERSON, B. J.; FRY, B. Stable Isotopes in Ecosystem Studies. **Annual Review of Ecology and Systematics**, v. 18, p. 293–320, 1987.

PETERSON, B. J.; HOWARTH, R. W.; GARRITT, R. H. Multiple Stable Isotopes Used to Trace the Flow of Organic Matter in Estuarine Food Webs. **Science**, v. 227, n. 4692, p. 1361–1363, 1985.

PINCKNEY, J. L.; PAERL, H. W.; TESTER, P.; RICHARDSON, T. L. The role of nutrient loading and eutrophication in estuarine ecology. **Environmental Health Perspectives**, v. 109, n. suppl 5, p. 699–706, 2001.

POOLE, H. H.; ATKINS, W. R. G. Photo-electric Measurements of Submarine Illumination throughout the Year. **Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom**, v. 16, p. 297–324, 1929.

POPPE, L. J.; ELIASON, A. E. A BASIC program to calculate gravitational and centrifugal parameters. **Geological Society of America**, v. 41, n. 3, p. 21, 2009.

POPPE, L. J.; FREDERICKS, J. J.; HATHAWAY, J. C. A computer program to calculate centrifugation parameters for sedimentation analyses. **Computers & Geosciences**, v. 14, n. 4, p. 541–545, 1988.

POST, D. M.; LAYMAN, C. A.; ARRINGTON, D. A.; TAKIMOTO, G.; QUATTROCHI, J.; MONTAÑA, C. G. Getting to the fat of the matter: Models, methods and assumptions for dealing with lipids in stable isotope analyses. **Oecologia**, v. 152, n. 1, p. 179–189, 2007.

POWELL, T. G. Pristane/phytane ratio as environmental indicator. **Nature**, v. 333, n. 6174, p. 604, 1988.

PRAST, A. E.; BASTVIKEN, D.; CRILL, P. Chemosynthesis. *In*: LIKENS, G. E. (Ed.). . Encyclopedia of Inland Waters. Oxford: Elsevier, 2009. v. 3p. 211–225.

PRESTON, T.; OWENS, N. J. P. Interfacing an automatic elemental analyser with an isotope ratio mass sepectrometer: the potential for fully automated total nitrogen and nitrogen-15 analysis. **Analyst**, v. 108, n. 1289, p. 971–977, 1983.

RASIQ, K. T.; KURIAN, S.; KARAPURKAR, S. G.; NAQVI, S. W. A. Sedimentary pigments and nature of organic matter within the oxygen minimum zone (OMZ) of the Eastern Arabian Sea (Indian margin). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 176, p. 91–101, 2016.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. *Biologia Vegetal*. 8. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2014.

PORTO DO RECIFE. Frequencia de navios (2008-2017). Disponível em: <http://www.portodorecife.pe.gov.br/>. Acessado em: 16/08/2018, 2018.

REIBACH, P. H.; BENEDICT, C. R. Fractionation of Stable Carbon Isotopes by Phosphoenolpyruvate Carboxylase from C4 Plants. **Plant Physiology**, v. 59, n. 4, p. 564–568, 1977.

REJMÁNKOVÁ, E.; KOMÁRKOVÁ, J.; REJMÁNEK, M. $\delta^{15}\text{N}$ as an indicator of N_2 -fixation by cyanobacterial mats in tropical marshes. **Biogeochemistry**, v. 67, n. 3, p. 353–

368, 2004.

RESENDE, J. S. S. **Caracterização de fontes e distribuição da matéria orgânica no sedimento do estuário do Rio Capibaribe (Pernambuco, Brasil) através de marcadores elementares, isotópicos e moleculares**. 2015. 101 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

RESMI, P.; MANJU, M. N.; GIREESHKUMAR, T. R.; RATHEESH KUMAR, C. S.; CHANDRAMOHANAKUMAR, N. Source characterisation of Sedimentary organic matter in mangrove ecosystems of northern Kerala, India: Inferences from bulk characterisation and hydrocarbon biomarkers. **Regional Studies in Marine Science**, v. 7, p. 43–54, 2016.

RESURREIÇÃO, M. G.; PASSAVANTE, J. Z. O.; MACÊDO, S. J. Estudo da Plataforma Continental na Área do Recife (Brasil): Variação Sazonal da Biomassa Fitoplanctônica (08° 03' 38" Lat.S; 34° 42' 28" A 34° 52' 00" Long.W). **Tropical Oceanography**, v. 24, n. 1, p. 39–59, 1996.

REUSS, N. **Sediment pigments as biomarkers of environmental change**. 2005. 35 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de Copenhagen, Copenhagen, 2005.

REZENDE, C. E.; PFEIFFER, W. C.; MARTINELLI, L. A.; TSAMAKIS, E.; HEDGES, J. I.; KEIL, R. G. Lignin phenols used to infer organic matter sources to Sepetiba Bay – RJ, Brasil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 87, n. 3, p. 479–486, 2010.

RIBAS, L. M. Caracterização de fontes de matéria orgânica do estuário do Rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. Tese de Doutorado: Centro de Biociências e Biotecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2012.

RICKLEFS, R. E. *A Economia da Natureza*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2010.

RODELLI, M. R.; GEARING, J. N.; GEARING, P. J.; MARSHALL, N.; SASEKUMAR, A. Stable isotope ratio as a tracer of mangrove carbon in Malaysian ecosystems. **Oecologia**, v. 61, p. 326–333, 1984.

ROESKE, C. A.; O'LEARY, M. H. Carbon Isotope Effects on the Enzyme-Catalyzed Carboxylation of Ribulose Bisphosphate. **Biochemistry**, v. 23, n. 25, p. 6275–6284, 1984.

RONTANI, J. F.; BONIN, P. Production of pristane and phytane in the marine environment: Role of prokaryotes. **Research in Microbiology**, v. 162, p. 924–933, 2011.

ROSENFELD, J. K. Ammonium adsorption in nearshore anoxic sediments. **Limnology and Oceanography**, v. 24, n. 2, p. 356–364, 1979.

RULLKÖTTER, J. Organic matter: the driving force for early diagenesis. *In*: SCHULZ, H. D.; ZABEL, M. (Eds.). *Marine geochemistry*. Bremen: Springer-Verlag, 2006. p. 574.

SACHS, J.; REPETA, D.; GOERICKE, R. Nitrogen and carbon isotopic ratios of chlorophyll from marine phytoplankton. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 9, p. 1431–1441, 1999.

SAINO, T. ^{15}N and ^{13}C natural abundance in suspended particulate organic matter from a Kuroshio warm-core ring. **Deep-Sea Research. Part A: Oceanographic Research Papers**, v. 39, n. 1A, suppl., p. S347–S362, 1992.

SANTIAGO, M. F.; SILVA-CUNHA, M. DA G. G. DA; NEUMANN-LEITÃO, S.; COSTA, K. M. P. DA; PALMEIRA, G. C. B.; PORTO NETO, F. DE F.; NUNES, F. S. Phytoplankton dynamics in a highly eutrophic estuary in tropical Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 58, n. 3, p. 189–205, 2010.

SANTOS, P. J. P.; BOTTER-CARVALHO, M. L.; NASCIMENTO-JÚNIOR, A. B. DO; MARINHO, R. G. C.; CARVALHO, P. V. V. C.; VALENÇA, A. P. M. C. Response of estuarine meiofauna assemblage to effects of fertilizer enrichment used in the sugar cane monoculture. Pernambuco, Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 57, n. 1, p. 43–55, 2009.

SANTROCK, J. .; STUDLEY, S. A. .; HAYES, J. M. Isotopic analysis based on mass spectrum of carbon dioxide. **Analytical Chemistry**, v. 57, p. 1444–1448, 1985.

SARKAR, A.; CHAKRABORTY, P.; NAGENDER NATH, B. Distribution and nature of sedimentary organic matter in a tropical estuary: An indicator of human intervention on environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 102, n. 1, p. 176–186, 2016.

SATHYENDRANATH, S.; STUART, V.; NAIR, A.; OKA, K.; NAKANE, T.; BOUMAN, H.; FORGET, M. H.; MAASS, H.; PLATT, T. Carbon-to-chlorophyll ratio and growth rate of phytoplankton in the sea. **Marine Ecology Progress Series**, v. 383, p. 73–84, 2009.

SCALAN, R. S.; SMITH, J. E. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 34, p. 611–620, 1970.

SCHETTINI, C. A. F.; MIRANDA, J. B. DE; VALLE-LEVINSON, A.; TRUCCOLO, E. C.; DOMINGUES, E. C. The circulation of the lower Capibaribe Estuary (Brazil) and its implications for the transport of scalars. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 64, n. 3, p. 263–276, 2016.

SCHETTINI, C. A. F.; PAIVA, B. P.; BATISTA, R. DE A. L.; OLIVEIRA FILHO, J. C. DE; TRUCCOLO, E. C. Observation of an Estuarine Turbidity Maximum in the Highly Impacted Capibaribe Estuary, Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 64, n. 2, p. 185–190, 2016.

SCHNEIDER, B.; SCHLITZER, R.; FISCHER, G.; NOTHIG, E. M. Depth-dependent elemental compositions of particulate organic matter (POM) in the ocean. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 17, n. 2, p. 1032, 2003.

SCHUBEL, J. R.; CARTER, H. H. The estuary as a filter for fine-grained suspended sediment. In: KENNEDY, V. S. (Ed.). *The estuary as a filter*. New York: Academic Press, 1984. p. 81–105.

SCHUMACHER, B. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. Las Vegas: United States Environmental Protection Agency, 2002.

SCHWAMBORN, R.; EKAU, W.; VOSS, M.; SAINT-PAUL, U. How important are mangroves as a carbon source for decapod crustacean larvae in a tropical estuary? **Marine Ecology Progress Series**, v. 229, p. 195–205, 2002.

SHARP, Z. Principles of stable isotope geochemistry. Nova Jersey: Pearson Prentice Hall, 2007.

SHAW, D. G.; WIGGS, J. N. Hydrocarbons in alaskan marine intertidal algae. **Phytochemistry**, v. 18, n. 12, p. 2025–2027, 1979.

SHI, X.; WANG X., X.; HAN, X.; JIANG, Y.; ZHU M., M.; CHEN, S.; KOSHIKAWA, H. Relationship between petroleum hydrocarbon and plankton in a mesocosm experiment. **Acta Oceanologica Sinica**, v. 20, p. 231–240, 2001.

SHIEA, J.; BRASSEL, S. C.; WARD, D. M. Comparative analysis of extractable lipids in hot spring microbial mats and their component photosynthetic bacteria. **Organic Geochemistry**, v. 17, n. 3, p. 309–319, 1991.

SHULTZ, D. J.; CALDER, J. A. Organic carbon $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ variations in estuarine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 40, n. 4, p. 381–385, 1976.

SILVA, A. P.; SILVA, C. M. Planejamento ambiental para bacias hidrográficas: convergências e desafios na bacia do Rio Capibaribe, em Pernambuco-Brasil. **Holos**, v. 1, p. 20, 2014.

SIMONEIT, B. R. T. Organic matter of the troposphere - III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western united states. **Atmospheric Environment**, v. 18, n. 1, p. 51–67, 1984.

SIMONEIT, B. R. T.; ROBINSON, J. N. C. An assessment of the origin and composition of higher molecular weight organic matter in aerosols over Amazonia. **Chemosphere**, v. 21, p. 1285–1301, 1990.

SOPHONSIRI, C.; MORGENROTH, E. Chemical composition associated with different particle size fractions in municipal, industrial, and agricultural wastewaters. **Chemosphere**, v. 55, n. 5, p. 691–703, 2004.

SOUSA, S. H. M.; FERREIRA, P. A. L.; MARTINS, M. V. A.; SIEGLE, E.; AMARAL, P. G. C.; FIGUEIRA, R. C. L.; YAMASHITA, C.; RODRIGUES, A. R.; MAHIQUES, M. M. Spatial sediment variability in a tropical tide dominated estuary: Sources and drivers. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 72, p. 115–125, 2016.

SRH. Plano hidroambiental da bacia hidrográfica do rio Capibaribe. Secretaria de Recursos Hídricos do Estado de Pernambuco. Disponível em: <http://www.srhe.pe.gov.br>. 98 p.

STEINHAUER, M. S.; BOEHM, P. D. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. **Marine Environmental Research**, v. 33, n. 4, p. 223–253, 1992.

SUGUIO, K. Introdução a sedimentologia. São Paulo: Editora Edgar Blucher, 1973.

SULZMAN, E. W. Stable isotope chemistry and measurement: a primer. *In*: MICHENER, R.; LAJTHA, K. (Eds.). Stable isotopes in ecology and environmental science. Blackwell Publishing, 2007. p. 1–18.

SWEENEY, R. E.; KALIL, E. K.; KAPLAN, I. R. Characterisation of domestic and industrial sewage in Southern California coastal sediments using nitrogen, carbon, sulphur and uranium tracers. **Marine Environmental Research**, v. 3, n. 3, p. 225–243, 1980.

THOMPSON, S.; EGLINTON, G. Composition and Sources of Pollutant Hydrocarbons in the Severn Estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 9, p. 133–136, 1978.

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 from the Tay Estuary, Scotland. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 38, n. 3, p. 219–233, 1994.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. Petroleum Formation and Occurrence. Berlim: Springer-Verlag, 1984.

TRAVASSOS, P. E. P. F.; MACEDO, S. J. DE; KOENING, M. L. Aspectos hidrológicos do estuário do Rio Capibaribe (Recife-PE-Brasil). **Trabalhos Oceanográficos**, v. 22, p. 9–38, 1991.

TRAVASSOS, R. K. **Determinação de nitrogênio e carbono orgânico particulado em ambientes oceânicos e estuarino-costeiro, na região nordeste do Brasil**. 2016. 123 f. Tese (Doutorado em Oceanografia) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

TRAVASSOS, R. K.; FLORES MONTES, M. J.; COSTA, B. V. M. DA; SILVA JÚNIOR, J. M. DA. The Influence of Urban Effluents on the Elemental C/N Ratio in a Tropical Coastal Area of Northeastern Brazil. **Journal of Coastal Research**, v. 75, sp. 1, p. 168–172, 2016.

UNEP. Determination of petroleum hydrocarbon in sediments. Reference methods for marine pollution studies. United Nations Environment Programme, 1992.

USEPA. National coastal condition report II - Washington D. C. United States Environmental Protection Agency, 2005. Disponível em: <http://www.epa.gov/owow/oceans/nccr2>.

VALENÇA, A. P. M. C.; CLEMENTE, C. C. C.; NEVES, J. R.; SILVA, J. F.; BEZERRA, R. S.; BOTTER-CARVALHO, M. L.; CARVALHO, P. V. V. C.; SANTOS, P. J. P. Effects of algal mats on a tropical estuarine benthic system: sediment biogeochemistry and macrofauna. **Hydrobiologia**, v. 775, n. 1, p. 197–211, 2016.

VALENÇA, A. P. M. C.; SANTOS, P. J. P. Macrobenthic community structure in tropical estuaries: the effect of sieve mesh-size and sampling depth on estimated abundance, biomass and composition. **Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom**, v. 93, n. 6, p. 1441–1456, 2013.

VENTURINI, N.; MUNIZ, P.; BICEGO, M. C.; MARTINS, C. C.; TOMMASI, L. R. Petroleum contamination impact on macrobenthic communities under the influence of an oil refinery: Integrating chemical and biological multivariate data. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 78, n. 3, p. 457–467, 2008.

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, D. G.; NEILL, G. P.; BAVOR JR, H. J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Science of the Total Environment**, v. 112, n. 2-3, p. 203–219, 1992.

VOLKMAN, J. K.; MAXWELL, J. R. Acyclic isoprenoids as biological markers. *In*: JOHNS, R. B. (Ed.). Biological markers in the sedimentary record. Amsterdam: Elsevier, 1986. p. 1–46.

WADA, E. Stable $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ isotope ratios in aquatic ecosystems. **Proceedings of the Japan Academy. Series B, Physical and Biological Sciences**, v. 85, n. 3, p. 98–107, 2009.

WADA, E.; OHKI, K.; YOSHIKAWA, S.; PARKER, P. L.; BAALEN, C. VAN; MATSUMOTO, G. I.; AITA, M. N.; SAINO, T. Ecological aspects of carbon and nitrogen isotope ratios of cyanobacteria. **Plankton and Benthos Research**, v. 7, n. 3, p. 135–145, 2012.

WAGENER, A. DE L. R.; MENICONI, M. DE F. G.; HAMACHER, C.; FARIAS, C. O.; SILVA, G. C. DA; GABARDO, I. T.; SCOFIELD, A. DE L. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: The challenge of source assignment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 2, p. 284–294, 2012.

WALDRON, S.; TATNER, P.; JACK, I.; ARNOTT, C. The Impact of Sewage Discharge in a Marine Embayment: A Stable Isotope Reconnaissance. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 52, n. 1, p. 111–115, 2001.

WANG, G.; ZHOU, W.; CAO, W.; YIN, J.; YANG, Y.; SUN, Z.; ZHANG, Y.; ZHAO, J. Variation of particulate organic carbon and its relationship with bio-optical properties during a phytoplankton bloom in the Pearl River estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 9, p. 1939–1947, 2011.

WANG, J.; HO, S. S. H.; CAO, J.; HUANG, R.; ZHOU, J.; ZHAO, Y.; XU, H.; LIU, S.; WANG, G.; SHEN, Z.; HAN, Y. Characteristics and major sources of carbonaceous aerosols in PM_{2.5} from Sanya, China. **Science of the Total Environment**, v. 530–531, p. 110–119, 2015.

WASER, N. A.; YU, Z.; TADA, K.; PAUL, J.; TURPIN, D. H.; CALVERT, S. E. Nitrogen isotope fractionation during nitrate, ammonium and urea uptake by marine diatoms and coccolithophores under various conditions of N availability. **Marine Ecology Progress Series**, v. 169, p. 29–41, 1998.

WATANABE, K.; KUWAE, T. How organic carbon derived from multiple sources contributes to carbon sequestration processes in a shallow coastal system? **Global Change Biology**, v. 21, n. 7, p. 2612–2623, 2015.

WEETE, J. D. Aliphatic Hydrocarbons. *In*: WEETE, J. D. (Ed.). Lipid Biochemistry of Fungi and Other Organisms. Boston: Springer, 1980. p. 196–223.

WERNER, R. A.; BRUCH, B. A.; BRAND, W. A. ConFlo III – an interface for high precision $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ analysis with an extended dynamic range. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 13, n. 13, p. 1237–1241, 1999.

WHITE, H. K.; XU, L.; HARTMANN, P.; QUINN, J. G.; REDDY, C. M. Unresolved complex mixture (UCM) in coastal environments is derived from fossil sources. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 726–731, 2013.

WIESER, M. E.; SCHWIETERS, J. B. The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 242, n. 2–3, p. 97–115, 2005.

WILCKE, W.; AMELUNG, W.; MARTIUS, C.; GARCIA, M. V. B.; ZECH, W. Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian rain forest. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 163, p. 27–30, 2000.

WILKES, E. B.; CARTER, S. J.; PEARSON, A. CO_2 -dependent carbon isotope fractionation in the dinoflagellate *Alexandrium tamarense*. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 212, p. 48–61, 2017.

WU, G.; CAO, W.; HUANG, Z.; KAO, C. M.; CHANG, C. T.; CHIANG, P. C.; WANG, F. Decadal changes in nutrient fluxes and environmental effects in the Jiulong River Estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 124, n. 2, p. 871–877, 2017.

XAVIER, L. R. C. C.; SCHERNER, F.; BURGOS, D. C.; BARRETO, R. C.; PEREIRA, S. M. B. Urbanization effects on the composition and structure of macrophytes communities in a lotic ecosystem of Pernambuco State, Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 76, n. 4, p. 888–897, 2016.

YAMAMURO, M.; KAYANNE, H.; MINAGAWA, M. Carbon and nitrogen stable isotopes of primary producers in coral reef ecosystems. **Limnology and Oceanography**, v. 40, n. 3, p. 617–621, 1995.

ZAGHDEN, H.; KALLEL, M.; ELLEUCH, B.; OUDOT, J.; SALIOT, A. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean Sea. **Marine Chemistry**, v. 105, n. 1–2, p. 70–89, 2007.

ZANARDI-LAMARDO, E.; NÓBREGA, A. S. C.; SANTOS, R. H. A.; MACIEL, D. C. Fontes e níveis de contaminação do Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (Pernambuco/Brasil). **Tropical Oceanography**, v. 44, n. 2, p. 118–131, 2016.

ZHANG, J. H.; FENG, Z. H.; FANG, W.; HUO, Q. L.; ZHANG, K.; LI, J. K.; ZENG, H. SEN; ZHANG, B. W. Crude-oil hydrocarbon composition characteristics and oil viscosity prediction in the northern Songliao Basin. **Science China Earth Sciences**, v. 57, n. 2, p. 297–312, 2014.

ZIMMERMAN, A. R.; CANUEL, E. A. Bulk organic matter and lipid biomarker composition of Chesapeake Bay surficial sediments as indicators of environmental processes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 53, n. 3, p. 319–341, 2001.