



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA – UFBA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA**

**ANDRÉ LUIZ AMORIM DOS SANTOS JUNIOR**

**AVALIAÇÃO DAS PRINCIPAIS FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA  
UMA BAÍA TROPICAL**

Salvador - BA  
2017

**ANDRÉ LUIZ AMORIM DOS SANTOS JUNIOR**

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Oceanografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Cecília Rizzatti de Albergaria Barbosa

Co-orientador: MSc. Marcos de Almeida

**ANDRÉ LUIZ AMORIM DOS SANTOS JUNIOR**

**AVALIAÇÃO DAS PRINCIPAIS FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA  
UMA BAÍA TROPICAL**

Monografia apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia.

Aprovada em 4 de setembro de 2017.

**Banca Examinadora**

Ana Cecília Rizzatti de Albergaria Barbosa - Orientadora \_\_\_\_\_  
Doutora em Oceanografia Química e Geológica pela Universidade de São Paulo,  
USP, Brasil.  
Universidade Federal da Bahia

José Roberto Bispo de Souza \_\_\_\_\_  
Doutor em Geofísica pela Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil.  
Universidade Federal da Bahia

Letícia Lazzari \_\_\_\_\_  
Doutora em Química Analítica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de  
Janeiro, Brasil.  
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela sabedoria nas minhas escolhas, força e resignação para seguir em frente nos momentos difíceis.

Aos meus pais, pelo apoio e incentivo por todos esses anos. Sem eles este sonho não seria possível, amo vocês.

A minha grande família Torres por entenderem a minha ausência e pelo carinho que têm por mim.

A minha segunda família aqui em Salvador: Adriana, Felipe, Margarete e Adriano. Sou muito grato por tudo o que vocês fizeram por mim.

Aos meus amigos da faculdade, em especial a turma de 2011 de oceanografia.

As amigadas que o NEA me proporcionou: Clarinha, Maria, Mari, Isana, Igor, Jéssica Verâne, Jéssica Beatriz, Lucas, Ana Paula, Júlia (Deli), mãe Cintia, Ramilla, Cintia, Tita e Marcão pelas saídas, viagens e por tornar o laboratório mais divertido e familiar.

Aos meus amigos do IEA, por estarem presentes, até hoje, na minha vida apesar da distância.

Aos meus irmãos Tiago, Rafa e Edelson por todos esses anos de amizade nos bons e maus momentos.

Ao GeoqMar e ao NEA pelo apoio e estrutura disponibilizada.

Ao corpo técnico do LEPETRO, Gisele, Jucineide, Rui, Regina, Sarinha, Adriana, Karina, Alex, Jorginho e Cícero. Vocês são ótimos.

Ao meu co-orientador Marcos de Almeida, vulgo Descaramarcão. Sua amizade e apoio neste tempo todo no laboratório e fora dele foi muito importante para mim. Você terá minha eterna gratidão.

A minha orientadora Ana Cecilia pelo apoio e força nessa fase tão importante. Obrigado pela paciência e carinho.

Ao professor Danilo e Dani pela ajuda na construção das imagens do TCC, que contribuiu bastante no trabalho.

Ao professor Mafalda por disponibilizar um pouco do seu tempo que já estava corrido, para me auxiliar nas análises estatísticas.

Agradeço ao Laboratório de Física Nuclear Aplicada pelas análises realizadas, em especial ao Dr. José Roberto por ter analisado as minhas amostras.

Ao CNPq que me concedeu a bolsa de iniciação científica, contribuindo com a minha formação científica. À FAPESB pelo financiamento do projeto (FAPESB 9017/2014).

Por fim, a todos aqueles que fizeram parte da minha vida e que direta ou indiretamente contribuíram para realização desta etapa tão importante da minha vida.

“...Então, sinta mais  
Abraça cada sentimento, seja ele qual for  
Como se abraça a quem se ama  
E quando precisar, chore  
Onde estiver, chore  
E um dia, dance... Um dia dance do jeito que você quiser  
Sem dúvida as pessoas que dançam com verdade  
São pessoas muito mais felizes...”

(A carne dos deuses - Scambo)

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
SIGLAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1 INTRODUÇÃO.....	11
1.1 <i>n</i> -ALCANOS.....	11
1.2 ISÓTOPOS ESTÁVEIS.....	13
1.3. BAÍA DE TODOS OS SANTOS.....	15
2 HIPÓTESE, OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
2.1 HIPÓTESE.....	17
2.2 OBJETIVO GERAL.....	17
2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3 ÁREA DE ESTUDO.....	18
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1 ÁREA DE COLETA E AMOSTRAGEM.....	23
4.2 CARACTERÍSTICAS COMPOSICIONAIS DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR.....	25
4.3 ANÁLISE DOS <i>n</i> -ALCANOS.....	26
4.3.1 Extração, purificação e quantificação das amostras.....	26
4.3.2 Controle de Qualidade Analítico.....	28
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	31
4.5 MAPAS.....	32
5 RESULTADO E DISCUSSÃO.....	33
5.1 ANÁLISE ELEMENTAR DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	33
5.2. FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA A BAÍA DE TODOS OS SANTOS.....	38
5.2.1. Isótopos.....	38
5.2.2 <i>n</i> -Alcanos.....	41
6 CONCLUSÕES.....	43
7 REFERÊNCIAS.....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Abundância, razão isotópica e padrão aceito internacionalmente para os principais isótopos usados em estudos ecológicos .....	14
Tabela 2 - Posicionamento geográfico dos pontos amostrados usados no presente estudo, campanha no qual estes foram amostrados e análises realizadas (isótopos estáveis EA, <i>n</i> -alcanos – ALC) em cada amostra.....	24
Tabela 3 - Limite de detecção do método (LDM) obtido para o método de análise de <i>n</i> -alcanos usado no presente estudo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ de sedimento seco).....	29
Tabela 4 - Concentração ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) dos <i>n</i> -alcanos obtidos nas amostras 2S03 e 2S08 (A) e em suas duplicatas (B). Valores em vermelho estão abaixo ou acima daqueles propostos.....	31
Tabela 5 - Concentração dos <i>n</i> -alcanos das amostras 2S09 e S02 ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), concentração destas mesmas amostras fortificadas com padrão cuja concentração é conhecida (2S09F e S02F, $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), concentração do padrão usado na fortificação (Padrão, $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) e recuperação do padrão durante as análises das amostras fortificadas (Rec, %). Valores em vermelho estão abaixo ou acima daqueles propostos .....	31
Tabela 6 - Conteúdo de carbono orgânico total (TOC, %), conteúdo de nitrogênio total (TN, %) e concentração de Alcanos Totais (AlcTot, $\mu\text{g g}^{-1}$ ) encontrada nas amostras coletadas no presente estudo, na Baía de Todos os Santos (n.d. = não detectado; n.a. = não analisado) .....	33
Tabela 7 – Valores de carbono orgânico total (TOC; %) e nitrogênio total (TN; %) encontrados no presente estudo, em estudos feitos na Baía de Todos os Santos (BTS) e em outras baías do mundo .....	34
Tabela 8 - Valores de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{15}\text{N}$ do nitrogênio total (‰) encontrados no presente estudo para a Baía de Todos os Santos (n.a. = não analisado) .....	38
Tabela 9 - Variação da razão isotópica do Carbono $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e do Nitrogênio $\delta^{15}\text{N}$ (‰) encontrada nos sedimentos superficiais coletados em algumas baías .....	39
Tabela 10 - Valores de Índice preferencial do carbono (CPI), índice alcano (AI) e tamanho médio de cadeia (ACL <sub>23-33</sub> ) encontrados nas amostras coletadas na Baía de Todos os Santos.....	41



## ISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química básica do <i>n</i> -alcanos.....	12
Figura 2 - Localização da Bahia de Todos os Santos (BA, Brasil) e de suas principais cidades e atividades antrópicas.....	18
Figura 3 - Distribuição dos sedimentos de fundo da Baía de Todos os Santos .....	19
Figura 4 - Áreas de localização dos manguezais na Baía de Todos os Santos (BA, Brasil) .....	22
Figura 5 - Localização dos pontos amostrados no presente estudo .....	23
Figura 6 - Curva de aquecimento usada para extração dos <i>n</i> -alcanos avaliados no presente estudo.....	27
Figura 7 - Curva de aquecimento usada no cromatógrafo a gás acoplado a um detector de ionização de chamas usado na quantificação dos <i>n</i> -alcanos avaliados no presente estudo ....	28
Figura 8 – Porcentagens de areia, silte a argila encontradas por Almeida (2017) nas amostras usadas no presente estudo.....	35
Figura 9 - Distribuição das concentrações de carbono orgânico total (A) e nitrogênio total (B) encontradas na Baía de Todos os Santos (presente estudo).....	36
Figura 10 - Distribuição da concentração de <i>n</i> -alcanos totais (C) e padrão da circulação residual lagrangeana e euleriana ao final de 2 ciclos de maré (D, Fonte: Xavier, 2002). No círculo azul está representada a área de menor velocidade residual, e no de vermelho, maior velocidade residual.....	37
Figura 11 - Distribuição do $\delta^{13}\text{C}$ (‰) encontrado no bulk das amostras coletadas na na Baía de Todos os Santos.....	39
Figura 12 - Distribuição do $\delta^{15}\text{N}$ (‰) encontrado no bulk das amostras coletadas na na Baía de Todos os Santos.....	40

## SIGLAS

ACL – Tamanho médio de cadeia

ACL<sub>23-33</sub> – Tamanho médio de cadeia utilizando *n*-alcanos *n*-C<sub>23</sub> até *n*-C<sub>33</sub>

AcITot – *n*-Alcanos totais

AI –Índice alcano

BA – Estado da Bahia

BTS – Baía de Todos os Santos

CDT – Mineral Troilito da cratera do meteorito do “Canyon Diablo”

C/N – Razão entre teor de carbono orgânico total e nitrogênio total

CPI – Índice preferencial do carbono

EA – Analisador Elementar

FID – Detector de ionização de chamas

GC – Cromatógrafo a gás

GeoqMar – Laboratório de Geoquímica Marinha

IGEO – Instituto de Geociências

IRMS – Espectrômetro de massas de razão isotópica

LDM – Limite de detecção do método

Lepetro – Laboratório de Estudos do Petróleo

M.O. – Matéria orgânica

NEA – Núcleo de Estudos Ambientais

NIST - *National Institute os Standards and Technology*

O.M. – *Organic matter*

PCA – Análise dos Componentes Principais

PDB – Pee Dee Belemnite

SMOW – *Standard Mean Ocean Water*

TBS – *Todos os Santos Bay*

TN – Nitrogênio total

TOC – Carbono orgânico total

TotlAlk – *Total n-alkanes*

UFBA – Universidade Federal da Bahia

UR – Umidade relativa

USGS – *United State Geological Survey*

## RESUMO

A matéria orgânica (M.O.) sedimentar marinha é uma mistura heterogênea de moléculas orgânicas com diferentes características químicas. Ela pode ser proveniente da produção primária autóctone, plantas terrestres e atividades antropogênicas. Sua determinação pode ser feita através do emprego de isótopos estáveis de carbono e nitrogênio e da distribuição de *n*-alcanos. Neste presente estudo, avaliaram-se as principais fontes de M.O. para a Baía de Todos os Santos (BTS). Através do uso de um *Van-Veen*, 19 amostras de sedimento superficial foram coletadas ao longo da BTS. O  $\delta^{13}\text{C}$ , o  $\delta^{15}\text{N}$ , o teor de carbono orgânico total (TOC) e o teor de nitrogênio total (TN) foram avaliados em um analisador elementar acoplado a um espectrômetro de massa de razão isotópica. Os *n*-alcanos avaliados foram aqueles com 23 a 34 átomos de carbono na cadeia, representando, a M.O. de origem terrígena. Esta análise foi feita através de um cromatógrafo a gás acoplado em um detector de ionização de chamas. Os resultados de TOC, TN e *n*-alcanos totais (AlcTot) variaram de n.d. a 2,29 %; de n.d. a 0,26 % e de 168 a 5.423  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  da M.O. total variaram entre -24,6 a -19,4 ‰ e -0,28 a 6,22 ‰, respectivamente, mostrando uma predominância de M.O. autóctone. A maior entrada terrígena ocorre ao Noroeste da baía, onde há a presença dos maiores rios que nela deságua. Os valores encontrados do índice preferencial do carbono (CPI), que variaram de 1,02 a 5,19, demonstraram a existência de fontes antropogênicas em três pontos da BTS próximos às regiões onde há atividades humanas. Os resultados encontrados para o tamanho médio da cadeia ( $\text{ACL}_{23-33}$ ) e o índice alceno (AI) variaram, respectivamente, de 26,7 a 28,8 e de 0,25 a 0,50. Estes mostraram um aporte de plantas superiores do tipo  $\text{C}_3$  à M.O. sedimentar da região estudada. Assim, há diversas fontes de M.O. à Baía de Todos os Santos, podendo estas serem marinhas, terrígenas e antrópicas.

Palavras Chaves: Baía de Todos os Santos, Matéria Orgânica, Isótopos Estáveis, *n*-Alcanos.

## ABSTRACT

The marine sedimentary organic matter (O.M.) is a heterogeneous mixture of organic molecules with distinct chemical characteristics. Its sources can be the autochthonous primary production, terrestrial plants and anthropogenic activities. Its qualifications can be done by using stable isotopes of carbon and nitrogen and the distribution of *n*-alkanes. In this study, the main sources of organic matter to Todos os Santos bay (TSB) were evaluated. Using a Van-Veen, 19 samples of surface sediment were collected along the TSB. The  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) were evaluated in an elementary analyzer coupled to an isotope ratio mass spectrometer. The evaluated *n*-alkanes were those with 23 to 34 carbons in the chain, representing the terrigenous O.M. This analysis was made through a gas chromatographer coupled a flame ionization detector. Concentrations of TOC, TN, total *n*-alkanes (TotAlk) ranged from n.d. to 2.29 %; n.d. to 0.26 % and 168 from 5.423  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectively. The  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values of O.M. ranged from -24.6 to -19.4 ‰ and -0.28 to 6.22 ‰, respectively, representing predominance of autochthonous sources to the O.M. A greater terrestrial entrance occurs in the northwest, where is located the mainly rivers of the bay. The preferential carbon index (CPI) values, whose ranged from 1.02 to 5.19, demonstrated the existence of anthropogenic sources in three points of the TSB, near the regions with anthropic activities. The alkane chain length ( $\text{ACL}_{23-33}$ ) and the alkane index (AI) values ranged from 26.7 to 28.8 and from 0.25 to 0.50, respectively. Those results show a contribution of  $\text{C}_3$  higher plants to sedimentary O.M. of the studied region. So, there are several sources of O.M. to Todos os Santos Bay, which may be marine, terrestrial and anthropogenic.

Key-words: Todos os Santos Bay, Organic Matter, Stable Isotopes, *n*-Alkanes.

## 1 INTRODUÇÃO

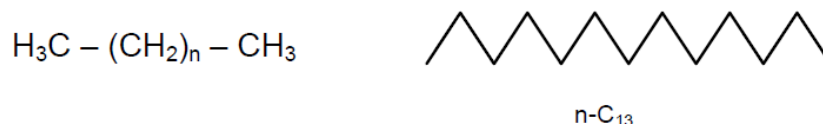
Os ecossistemas costeiros são um dos ambientes mais produtivos do mundo (DUARTE; CEBRIÀN, 1996; CRESSON et al., 2012). Eles representam somente 10 % da área total dos oceanos (VER et al., 1999), porém absorvem mais de 80 % do carbono orgânico global. Esses ambientes, portanto, possuem uma grande relevância no ciclo global da matéria orgânica (M.O.) (GONI et al., 2006).

Em solos e sedimentos marinhos costeiros, a matéria orgânica é uma mistura heterogênea e complexa oriunda de diversas fontes (GOÑI et al., 2006; TESI et al., 2007). No ambiente marinho costeiro, ela pode ter origens distintas: autóctones (originadas da produção primária de algas e fitoplâncton) e alóctone (derivadas de plantas superiores ou de atividades antropogênicas; DARRIEN, 2017).

Um recurso usado na caracterização das principais fontes de matéria orgânica para um ambiente aquático é aplicação de biomarcadores geoquímicos (BRASSELL et al., 1993). Estes se caracterizam por serem compostos estáveis e por apresentarem especificidade de fonte (COLOMBO et al., 1989). Através do uso de classes de compostos, como os *n*-alcanos, podemos inferir quais são as principais fontes de M.O. para uma região (ABREU-MOTA, 2014). Outra forma de avaliação é através do uso de isótopos estáveis do carbono e nitrogênio (SAMPAIO et al., 2010; WANG et al., 2015; PANCOST; BOOT, 2004; XIA et al., 2014).

### 1.1 *n*-ALCANOS

Os *n*-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados de cadeia aberta não ramificada (Figura 1). Eles são componentes significativos da M.O., sendo largamente distribuídos e encontrados nos ambientes aquáticos (ASIA et al., 2009).

**Figura 1** - Estrutura química básica do *n*-alcanos

Fonte: Martins (2001)

Uma diversidade de organismos marinhos e terrestres, como algas, bactérias, vegetação terrígena, fitoplâncton e animais sintetizam estes compostos (MEYERS, 2003). A biossíntese dos *n*-alcanos se dá através da descarboxilação dos ácidos graxos que têm, predominantemente, número par de átomos de carbono na cadeia (KILLOPS; KILLOPS, 2005). Assim, os *n*-alcanos biossintetizados apresentam, principalmente, números ímpares de átomos de carbono. Já *n*-alcanos provindos do petróleo não apresentam predomínio de cadeias pares ou ímpares (NISHIGIMA et al., 2001; JENG, 2006). Considerando esta diferença podemos distinguir a M.O. depositada em uma região como natural ou antrópica através da aplicação do Índice Preferencial do Carbono (CPI). Este índice é calculado conforme a Equação 1 (ABOUL-KASSIM; SIMONEIT, 1996):

$$\text{CPI} = \frac{1}{2} \times \left( \frac{[n - \text{C}_{25}] + [n - \text{C}_{27}] + [n - \text{C}_{29}] + [n - \text{C}_{31}] + [n - \text{C}_{33}]}{[n - \text{C}_{24}] + [n - \text{C}_{26}] + [n - \text{C}_{28}] + [n - \text{C}_{30}] + [n - \text{C}_{32}]} + \frac{[n - \text{C}_{25}] + [n - \text{C}_{27}] + [n - \text{C}_{29}] + [n - \text{C}_{31}] + [n - \text{C}_{33}]}{[n - \text{C}_{26}] + [n - \text{C}_{28}] + [n - \text{C}_{30}] + [n - \text{C}_{32}] + [n - \text{C}_{34}]} \right)$$

(Equação 1)

Valores de CPI menores ou iguais a 1,00 apontam, normalmente, contribuição de *n*-alcanos de origem antropogênica (petróleo e seus derivados). Já os valores de CPI maiores que 1,00 demonstram uma maior contribuição biogênica para a M.O. depositada (ABOUL-KASSIM; SIMONEIT, 1996).

Há, ainda, uma diferenciação dos *n*-alcanos biossintetizados por diferentes tipos de vegetação. As macrófitas emersas, submersas e flutuantes produzem principalmente cadeias carbônicas médias, com 23 e 25 átomos de carbono (FICKEN et al., 2000; MEAD et al., 2005). Em plantas terrestres superiores, há predomínio de cadeias carbônicas maiores ( $>n\text{-C}_{27}$ ), com

predominância do  $n\text{-C}_{29}$ ,  $n\text{-C}_{31}$  e  $n\text{-C}_{33}$  (WANG, 2013). Plantas do tipo  $C_3$  tendem a produzir principalmente o  $n\text{-C}_{27}$  e  $n\text{-C}_{29}$ , e as do tipo  $C_4$ , principalmente o  $n\text{-C}_{31}$  e  $n\text{-C}_{33}$  (SCHEFUß et al., 2003).

Com a necessidade de distinguir melhor a origem da matéria orgânica natural no sedimento marinho distintos índices baseados na distribuição dos compostos foram criados (ASIA et al., 2009; GAO et al., 2008). Um deles é o tamanho médio de cadeia (ACL). O ACL é a média ponderada dos vários comprimentos de cadeia de carbono e é calculado pela Equação 2, considerando compostos com 23 a 33 carbonos na cadeia ( $ACL_{23-33}$ ). Resultados com valores entre 23 e 25 indicam maior contribuição de macrófitas para a matéria orgânica marinha sedimentar (FICKEN et al., 2000). Valores entre 27 e 33 apontam um maior aporte de origem terrestre (ROMMERSKIRCHEN et al., 2006).

$$ACL_{23-33} = \frac{\sum(C_n \times n)}{\sum(C_n)}$$

(Equação 2)

$C_n$  =  $n$ -alcanos com  $n$  números de átomos de carbono ( $n$  variando de 23 a 33)

O índice alceno (AI) é outra forma de avaliar a origem da matéria orgânica para sistemas aquáticos. Este categoriza as fontes em plantas vasculares (do tipo  $C_3$ ) e gramíneas (do tipo  $C_4$ ) as fontes terrígenas (ZHANG et al., 2006; ROMMERSKIRCHEN et al., 2006). Se o valor do AI for acima de 0,5 a principal origem de M.O. para a região são as gramíneas do tipo  $C_4$ . Entretanto, se o valor for abaixo de 0,5, esta origem provem de plantas vasculares do tipo  $C_3$  (ZHANG et al., 2006).

$$AI = \frac{[n\text{-C}_{31}]}{[n\text{-C}_{29}] + [n\text{-C}_{31}]}$$

(Equação 3)

## 1.2 ISÓTOPOS ESTÁVEIS

A palavra “isótopo” vem do grego, isos (igual) e topos (lugar), isso devido aos isótopos ocuparem o mesmo lugar na tabela periódica (DAWSON; BROOKS, 2001; FRY, 2006). Isótopos são átomos de um mesmo elemento

químico que possuem número de prótons iguais, porém, quantidade de nêutrons diferentes. Portanto, os isótopos apesar de serem da mesma espécie química possuem massas diferentes. Eles são classificados em radioativos (radioisótopo) ou estáveis. Os isótopos radioativos elas emitem energia ou partículas subatômicas ocasionando o decaimento radioativo e conseqüentemente perda da massa. Já os estáveis mantêm sua massa constante ao longo do tempo (MARTINELLI et al., 2009).

Na tabela 1 estão os principais isótopos usados, sua abundância, razão isotópica e padrões.

A razão isotópica é expressa em termos  $\delta$ , calculada através da Equação 4, representa o grau de fracionamento da amostra em relação ao padrão de referência (PETERSON; FRY, 1987).

$$\delta X\text{‰} = \left( \frac{R_{amostra} - R_{padr\tilde{a}o}}{R_{padr\tilde{a}o}} \right) \times 1000$$

Equação 4

**Tabela 1** - Abundância, razão isotópica e padrão aceito internacionalmente para os principais isótopos usados em estudos ecológicos

Elemento	Isótopo	Abundância (%)	Razão	Padrão
<b>Hidrogênio</b>	<sup>1</sup> H	99,985	<sup>2</sup> H/ <sup>1</sup> H	SMOW <sup>a</sup>
	<sup>2</sup> H (D)	0,015		
<b>Carbono</b>	<sup>12</sup> C	98,98	<sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C	PDB <sup>b</sup>
	<sup>13</sup> C	1,11		
<b>Nitrogênio</b>	<sup>14</sup> N	99,63	<sup>15</sup> N/ <sup>14</sup> N	N <sub>2</sub> , atm <sup>c</sup>
	<sup>15</sup> N	0,37		
<b>Oxigênio</b>	<sup>16</sup> O	99,759	<sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O	SMOW, PDB
	<sup>18</sup> O	0,0037		
<b>Enxofre</b>	<sup>32</sup> S	95,00	<sup>34</sup> S/ <sup>32</sup> S	CDI <sup>d</sup>
	<sup>34</sup> S	4,22		

Fonte: Modificado de Dawson e Brooks (2001)

O uso de isótopos estáveis como traçadores biológicos é devido à composição isotópica mudar de maneira previsível ao passarem por processos químicos, físicos e biológicos (LOPES; BENEDITO-CECILIO, 2002).



Os organismos marinhos fotossintetizantes são dependentes da razão isotópica do carbono inorgânico dissolvido na água. Esta é encontrada nas formas de  $\text{CO}_2$  (aq),  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  (PANCOST; PAGANI, 2006). O carbono orgânico de origem fitoplanctônica apresenta um valor de  $\delta^{13}\text{C}$  variando de -23 ‰ a -12 ‰ (ZHOU et al., 2006)

As fontes terrígenas são classificadas, principalmente, em dois tipos a partir do seu processo fotossintético:  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$  (HUANG et al., 2001). Elas usam o  $\text{CO}_2$  como substrato do carbono. As plantas vasculares do tipo fotossintético  $\text{C}_3$  (Calvin-Benson) possuem valores para  $\delta^{13}\text{C}$  variando entre -23 ‰ a -34 ‰ (ZHOU et al., 2006). O seu fracionamento ocorre na carboxilação pela enzima ribulose-1,5 bifosfato carboxilase (RuBP-carboxilase ou Rubisco) que possui uma maior afinidade pelo  $^{12}\text{CO}_2$  do que por  $^{13}\text{CO}_2$ . Por tanto, as plantas do tipo  $\text{C}_3$  são empobrecidas de  $^{13}\text{C}$  (PANCOST; BOOT, 2004; LOPES; BENEDITO-CECILIO, 2002). Já as plantas vasculares com padrão fotossintético  $\text{C}_4$  (Hatch-Slack) apresentam  $\delta^{13}\text{C}$  entre -17 ‰ e -9 ‰ (ZHOU et al., 2006). O seu fracionamento ocorre pela enzima de carboxilação fosfoenolpiruvato carboxilase (PEP-carboxilase) que reduz o  $\text{CO}_2$  a ácido aspártico ou málico. Este processo leva a uma menor discriminação do  $^{13}\text{C}$  (LOPES; BENEDITO-CECILIO, 2002).

Para uma melhor avaliação das fontes de matéria orgânica, pode-se aplicar em conjunto com a razão isotópica do carbono  $\delta^{13}\text{C}$  a razão isotópica do nitrogênio  $\delta^{15}\text{N}$  (ZHOU et al., 2006). O  $\delta^{15}\text{N}$  também pode refletir fontes de matéria orgânica sedimentar como plantas terrestres e plantas marinhas (XIA et al., 2014). O Fracionamento isotópico do  $\delta^{15}\text{N}$  começa na fixação do  $\text{N}_2$  por microrganismos e bactérias. As plantas fixadoras de nitrogênio possuem razão isotópica  $\delta^{15}\text{N}$  próximas a 0 ‰. Estas são empobrecidas de  $^{15}\text{N}$  em relação aos não fixadores (ROBSON, 2001). As plantas que assimilam  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  possuem valores de  $\delta^{15}\text{N}$  entre 10 ‰ e -10 ‰ (XIA et al., 2014; EVANS, 2001). O fitoplâncton a razão isotópica do nitrogênio varia de 4 ‰ a 10 ‰ (XIA et al., 2014).

### 1.3. BAÍA DE TODOS OS SANTOS

O litoral brasileiro tem cerca de 7.300 km de extensão. O estado da Bahia contém a maior parte deste litoral. A Baía de Todos os Santos (BTS),

localizada na região nordeste do estado em questão (13°S e 38°W), é a segunda maior baía do Brasil (1.233 km<sup>2</sup>) e uma das maiores do mundo (CIRANO E LESSA, 2007). Ela apresenta riquezas naturais, com expressivas extensões de recifes de corais e estuários que abrigam uma rica biodiversidade de alto interesse ecológico (HATJE; ANDRADE, 2009). Cerca de 95 bacias de drenagem (61.110 km<sup>2</sup> de área drenada) deságuam na BTS (LIMA; LESSA, 2002). Estas podem ser divididas em três principais grupos: a bacia de drenagem do rio Paraguaçu, a do Recôncavo Sul e a do Recôncavo Norte (INEMA, 2015). Estas três bacias passam por diversas regiões do estado da Bahia, abrangendo climas semi-áridos, sub-úmidos e úmidos, com vegetações variando de Caatinga e Cerrado à Mata Atlântica. Neste último, podem ser observadas florestas do tipo ombrófila densa (primárias e secundárias), mangue, mata ciliar, vegetação de áreas úmidas e de restinga (INEMA, 2017). O entendimento da distribuição molecular na vegetação presente nas bacias supracitadas pode ser aplicado em estudos paleoambientais na costa brasileira, ainda escassos no país.

## 2 HIPÓTESE, OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS

### 2.1 HIPÓTESE

Há uma grande influência terrígena para matéria orgânica sedimentar da região de estudo e sua deposição está associada à proximidade das fontes e condições oceanográficas da Baía de Todos os Santos.

### 2.2 OBJETIVO GERAL

Avaliar as principais fontes de matéria orgânica para o sedimento superficial da Baía de todos os Santos (BTS), verificando a influência terrígena nesta.

### 2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Verificar a quantidade de matéria orgânica depositada na BTS.

Analisar quais fatores influenciam na deposição da M.O. (hidrodinâmica e granulometria).

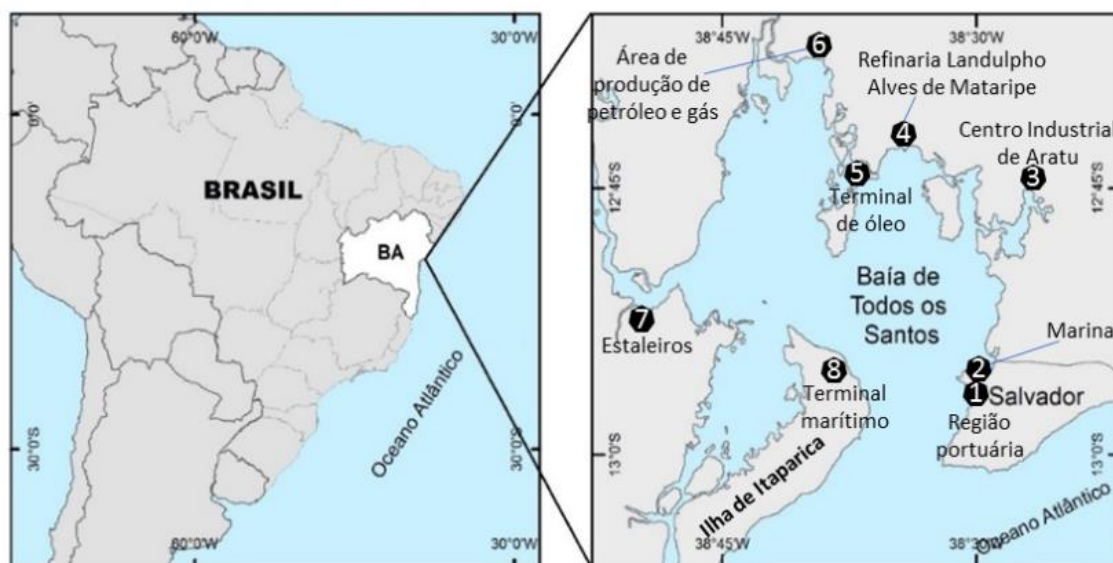
Avaliar a predominância de fontes marinhas e/ou terrígenas para a região de estudo, através da análise do  $\delta^{13}\text{C}$  e o  $\delta^{15}\text{N}$  da M.O. sedimentar.

Avaliar as contribuições terrígena para a matéria orgânica sedimentar através das análises dos *n*-alcanos.

### 3 ÁREA DE ESTUDO

A Baía de Todos os Santos (BTS) é a segunda maior baía do Brasil, com uma área de 1.233 km<sup>2</sup> (CIRANO; LESSA 2007). Ela está localizada na porção leste da faixa litorânea brasileira, no estado da Bahia, entre as coordenadas 12°39'40"S e 13°00'00"S e 38°30'00"W e 38°43'30" W. Ela está inserida sobre a sub-bacia sedimentar do Recôncavo, fazendo parte da bacia Recôncavo-Tucano-Jatobá (DOMINGUEZ; BITTENCOURT, 2009).

**Figura 2** - Localização da Bahia de Todos os Santos (BA, Brasil) e de suas principais cidades e atividades antrópicas



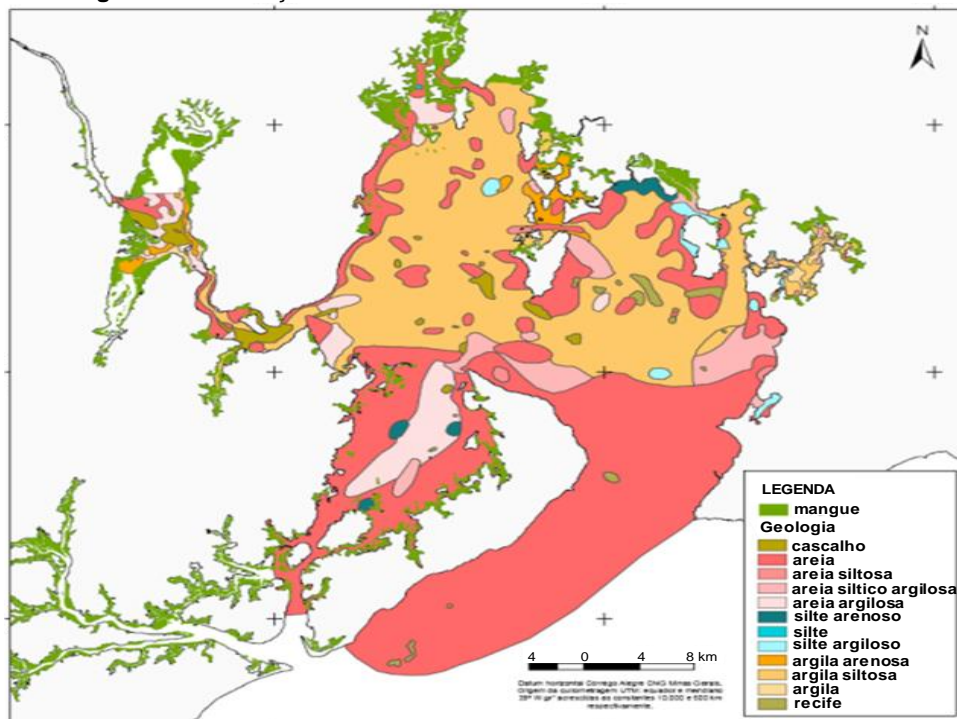
FONTE: Almeida (2017)

A formação da BTS começou há, aproximadamente, 145 milhões de anos, quando houve a separação da América do Sul e África. Sua morfologia é controlada por movimentos tectônicos (LESSA et al., 2000) e pela erosão diferenciada das rochas sedimentares (DOMINGUEZ; BITTENCOURT., 2009), sendo delimitadas pelas falhas geológicas de Salvador e Maragogipe (LESSA et al., 2000).

A profundidade média da BTS é 9,8 m, podendo chegar a 100 m na região do Canal de Salvador (CIRANO; LESSA, 2007). Seus sedimentos de fundo têm origens terrígenas e biogênicas. As primeiras são provindas das descargas fluviais e da desagregação de rochas. As segundas provêm da fragmentação e retrabalhamento de esqueleto de organismos marinhos (LESSA et al., 2000). Lessa e Dias (2009) encontraram 11 fácies texturais de

sedimento que variaram de argila até cascalho, nestes (Figura 3). As fácies argilosas e argilo-arenosas predominam ao norte da baía. Fácies arenosas são predominantes no canal de Salvador e no extremo norte no canal do rio Subaé. Predomínio de cascalhos ocorre principalmente no canal de São Roque e no centro e norte da BTS (LESSA; DIAS, 2009).

**Figura 3** - Distribuição dos sedimentos de fundo da Baía de Todos os Santos



Fonte: Lessa e Dias (2009)

Os teores de matéria orgânica encontrados nos sedimentos da BTS são variáveis. Regiões arenosas, que dominam na parte sul da baía, contêm valores menores que 1 %. Regiões argilo-siltosas, que dominam na porção norte, têm valores superiores a 6 % (DOMINGUEZ; BITTENCOURT, 2009; LESSA; DIAS, 2009).

O clima da região onde a BTS está é considerado tropical úmido. Sua temperatura anual média é 25,3 °C, com mensais variando de 21 °C a 26 °C (LESSA et al., 2009, LESSA et al., 2001). A precipitação média anual é 2.144 mm (INMET, 2017). De abril a setembro, ocorre um período chuvoso, onde a umidade relativa (UR) do ar varia de 78 % a 85 %. Entre outubro e março, ocorre o período seco. A UR neste período varia de 72 % a 75 % (INMET, 2017). Esta sazonalidade altera a distribuição de água na baía (CIRANO;

LESSA, 2007). A Água Tropical, com temperaturas maiores que 20 °C e salinidade acima de 36, ocorre durante as estações secas. A Água Costeira, mais fria e com salinidade inferior à 36, ocorre principalmente nos meses de inverno (CIRANO; LESSA, 2007).

As características gerais da BTS são oceânicas, com salinidade variando entre 28 e 36 (WAGENER et al., 2010). A sua maré é classificada como semi-diurna com número de forma menor ou igual a 0,6 (CIRANO; LESSA, 2007). A onda de maré é amplificada e distorcida ao entrar na baía, gerando longos períodos de maré enchente e curtos períodos de maré de vazante (LESSA et al., 2009). Este último período está associado às marés de maior velocidade de fluxos, observados principalmente nos canais de Salvador e Itaparica. Isso propicia maior capacidade de transporte de partículas durante a maré vazante devido a maior velocidade das correntes nesse período (GENZ, 2006).

Águas menos salinas são observadas nas proximidades das desembocaduras dos rios que deságuam na BTS. As três bacias de drenagem que vazam para a BTS são: a do rio Paraguaçu, do Recôncavo Sul e do Recôncavo Norte. No total, elas têm 1.713 Km<sup>2</sup> e descarga fluvial média de 34 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (CIRANO; LESSA, 2007). A Bacia do rio Paraguaçu é a maior entre elas, com 54.877 km<sup>2</sup>. Ela passa por climas do tipo sub-úmido, semi-árido e seco, bem como por florestas estacionais, campos rupestres, vegetações de Caatinga, áreas de pastagem, áreas agrícolas e as áreas com espécies florestais secundárias da Mata Atlântica (INEMA, 2017). Seu principal rio é o Paraguaçu, com descarga anual média anual de 62,4 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, controlada pela Barragem de Pedra do Cavalo (GENZ, 2006).

A bacia hidrográfica do Recôncavo Sul tem uma área de drenagem de 16.990 km<sup>2</sup>. Nesta, localiza-se o rio Jaguaripe, que representa o segundo maior rio que deságua na BTS, com 2.200 Km<sup>2</sup> e descargas fluviais de 9,0 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (LIMA; LESSA, 2002). Esta bacia possui na maior parte de sua extensão clima semi-árido. Na região mais próxima do litoral, o clima é mais úmido com a presença de vegetação de Mata Atlântica bem conservada, com extensos manguezais e restingas, as quais formam um amplo estuário (INEMA, 2017).

A bacia hidrográfica do Recôncavo Norte abrange a região nordeste do estado da Bahia, com uma área de drenagem de 1.8015 km<sup>2</sup>. Nela temos a presença do rio Subaé, que é o terceiro principal rio que deságua na BTS, em

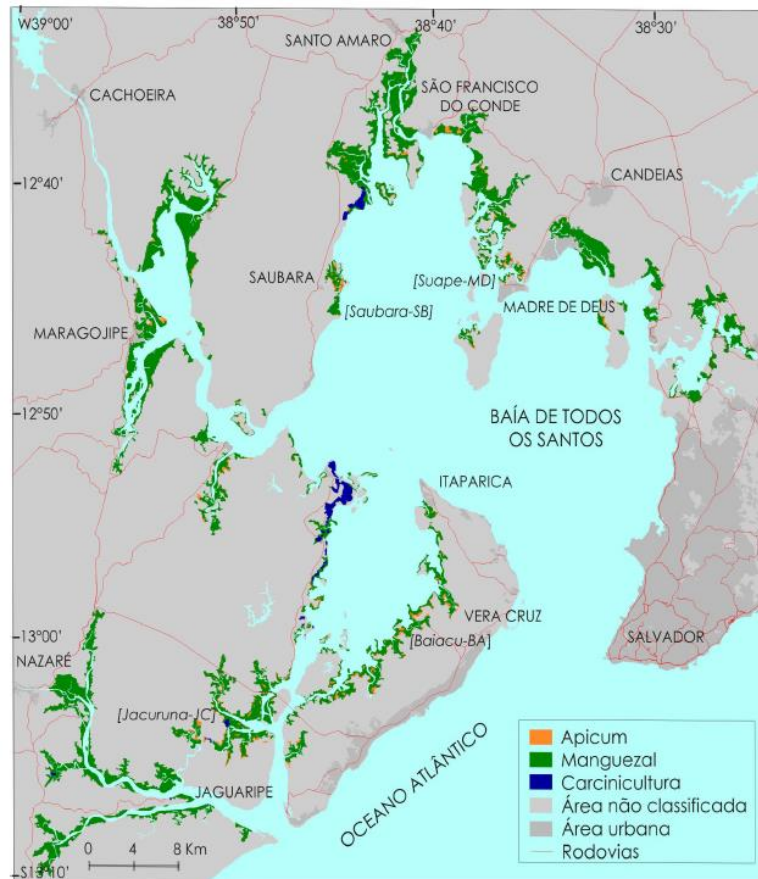
termos de área drenada. Este rio tem 660 Km<sup>2</sup> de área de drenagem e 4,5 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> de descarga fluvial (LESSA et al., 2009). O clima na bacia em questão varia de úmido, a sub-úmido e seco. Sua cobertura vegetal encontra-se antropizada, com áreas de pastagens, agrícolas e urbanizadas e remanescentes de vegetação de Caatinga e Mata Atlântica (INEMA, 2017).

Na BTS e em seu entorno há uma grande diversidade de ecossistemas. Os seus arredores são compostos, basicamente, por Mata Atlântica. Já na zona inter-mareal, observa-se recifes de corais, apicuns, praias, gramíneas marinhas e manguezais (CRA, 2004). Este último se destaca por ser bem desenvolvido ao longo dos estuários da BTS (Figura 4; HADLICH; UCHA; CELINO, 2008), abrangendo uma área de aproximadamente 177 km<sup>2</sup> (HADLICH; UCHA; CELINO, 2008).

A Baía de Todos os Santos está sobre a influência de uma diversidade de atividades antrópicas (WAGENER et al., 2010; VENTURINI et al., 2008; SILVA et al., 2014). Estas atividades são consideradas fontes de contaminação e vêm ocorrendo na BTS desde o século XVI com o início do desenvolvimento humano na região. Porém, foi a partir de 1950 com a crescente industrialização e exploração de seus recursos naturais que os impactos ambientais foram acelerados (VENTURINI; TOMASI, 2004).

Entre as atividades antrópicas com grande potencial de contaminação na BTS podem ser destacados: a indústria petrolífera, a exemplo da Refinaria Landulpho Alves - Mataripe (RLAM) com atividades de extração, refino e transporte (VENTURINI et al., 2008); atividades portuárias, como os de Salvador e Aratu (HATJE; ANDRADE, 2009; WAGENER et al., 2010); lançamentos de efluentes domésticos e industriais (CRA, 2004; WAGENER et al., 2010); a carcinicultura, importante fonte de contaminação (e.g. fosfato, uréia e antibióticos) para a zona costeira (HATJE; DE ANDRADE, 2009); entre outros.

**Figura 4 -** Áreas de localização dos manguezais na Baía de Todos os Santos (BA, Brasil)



**Fonte:** Hadlich, Ucha e Celino (2008)

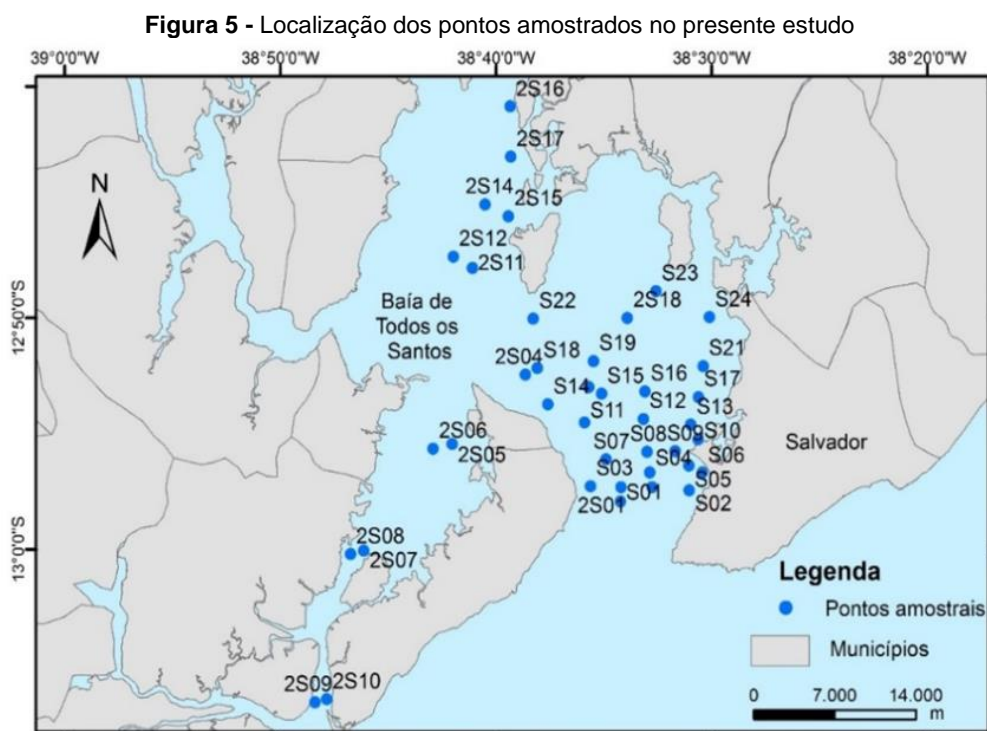


## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho em questão está vinculado ao projeto de pesquisa intitulado “Avaliação da concentração e distribuição de contaminantes no material particulado em suspensão e nos sedimentos depositados na Baía de Todos os Santos” (FAPESB 9017/2014), desenvolvido no Laboratório de Geoquímica Marinha (GeoqMar) e no Núcleo de Estudos Ambientais (NEA), ambos do Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

### 4.1 ÁREA DE COLETA E AMOSTRAGEM

As amostras de sedimento superficial foram coletadas com o auxílio de uma embarcação motorizada em dois momentos distintos: de julho a agosto de 2015 (1ª campanha) e em abril de 2016 (2ª campanha). No total, 37 pontos (Figura 5) foram amostrados através do uso de um amostrador de fundo de aço inoxidável do tipo *Van-Veen*.



Fonte: Almeida (2017)

Os sedimentos coletados foram transferidos com uma espátula de aço inoxidável previamente descontaminada com solventes orgânicos (*n*-hexano e

diclorometano) para potes de vidro calcinados (4 h a 400 °C). Depois de armazenadas, elas foram colocadas em um freezer a -20 °C, levadas para o Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e liofilizadas.

Das 37 amostras coletadas, 19 foram selecionadas conforme a distribuição geográfica (Tabela 2) para serem avaliados no presente estudo. Dos pontos selecionados, foi possível realizar análises isotópicas em 18 amostras (Tabela 2). As análises dos *n*-alcanos foram feitas em onze amostras (Tabela 2). Nas demais, a recuperação dos *surrogate* ficou abaixo de 60 % ou acima de 120 %, sendo descartadas.

**Tabela 2** - Posicionamento geográfico dos pontos amostrados usados no presente estudo, campanha no qual estes foram amostrados e análises realizadas (isótopos estáveis – EA, *n*-alcanos – ALC) em cada amostra

<b>Estações de Amostragem</b>	<b>Latitude (S)</b>	<b>Longitude (O)</b>	<b>Campanha</b>	<b>EA</b>	<b>ALC</b>
<b>S05</b>	12°56'40.08"	38°30'26.13"	1 <sup>a</sup>	X	X
<b>S16</b>	12°53'9.810"	38°33'5.580"	1 <sup>a</sup>	X	X
<b>2S01</b>	12°57'18.00"	38°34'12.00"	2 <sup>a</sup>	X	X
<b>2S02</b>	12°57'18.00"	38°32'45.60"	2 <sup>a</sup>	X	
<b>2S03</b>	12°52'58.80"	38°35'42.00"	2 <sup>a</sup>	X	X
<b>2S04</b>	12°52'26.40"	38°38'38.40"	2 <sup>a</sup>	X	
<b>2S05</b>	12°55'26.05"	38°42'2.01"	2 <sup>a</sup>	X	
<b>2S06</b>	12°55'37.93"	38°42'54.62"	2 <sup>a</sup>	X	X
<b>2S07</b>	13° 0'2.50"	38°46'7.63"	2 <sup>a</sup>	X	X
<b>2S08</b>	13° 0'11.35"	38°46'44.69"	2 <sup>a</sup>	X	X
<b>2S09</b>	13° 6'34.74"	38°48'23.32"	2 <sup>a</sup>	X	X
<b>2S10</b>	13° 6'27.17"	38°47'50.96"	2 <sup>a</sup>	X	
<b>2S11</b>	12°47'50.16"	38°41'5.22"	2 <sup>a</sup>	X	
<b>2S12</b>	12°47'20.58"	38°41'58.68"	2 <sup>a</sup>	X	X
<b>2S14</b>	12°45'5.25"	38°40'30.18"	2 <sup>a</sup>	X	
<b>2S15</b>	12°45'36.07"	38°39'25.52"	2 <sup>a</sup>	X	
<b>2S16</b>	12°40'50.93"	38°39'20.24"	2 <sup>a</sup>	X	X
<b>2S17</b>	12°43'1.62"	38°39'19.02"	2 <sup>a</sup>	X	
<b>2S18</b>	12°49'59.28"	38°33'54.60"	2 <sup>a</sup>	X	X

Fonte: Autor (2017)

## 4.2 CARACTERÍSTICAS COMPOSICIONAIS DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR

As características composicionais da matéria orgânica dos sedimentos coletados foram determinadas segundo os seguintes descritores: teor de carbono orgânico total (TOC), razão isotópica do carbono orgânico total ( $\delta^{13}\text{C}$ ), teor de nitrogênio total (TN), razão isotópica do nitrogênio total ( $\delta^{15}\text{N}$ ). Estas análises foram feitas no GeoqMar do IGEO-UFBA, em conjunto com o Laboratório de Isótopos Estáveis do Instituto de Física da UFBA.

O TN e o  $\delta^{15}\text{N}$  foram determinados em alíquotas de sedimento liofilizadas. O TOC e o  $\delta^{13}\text{C}$  foram determinados em alíquotas de sedimento liofilizadas submetidas à remoção do  $\text{CaCO}_3$ . Para isso, homogeneizou-se uma alíquota de sedimento (aproximadamente 2 g) com 4 mL de ácido clorídrico (HCl, 1 mol  $\text{L}^{-1}$ ), permanecendo em repouso por, pelo menos, 10 h. Foram, então, adicionadas duas a três gotas de HCl concentrado (Padrão analítico - P.A.) afim de certificar a total eliminação do  $\text{CaCO}_3$ . Adicionou-se 12 mL de água Milli-Q, para posterior centrifugação a 2.500 rpm por 10 min. O sobrenadante foi descartado, permanecendo somente o sedimento. Esse procedimento de lavagem foi repetido três vezes para total eliminação do HCl. As amostras foram secas em estufa a 60 °C.

Aproximadamente 12 mg de sedimento carbonatado para TN e  $\delta^{15}\text{N}$  e descarbonatado para TOC e  $\delta^{13}\text{C}$ , pesados em balança analítica, foram acondicionados em cartuchos de estanho (5 x 9 mm) e submetidos a análise elementar e isotópica no analisador elementar Costec Instruments Elemental Combustion System acoplado a um detector de espectrometria de massas com razão isotópica Thermo Scientific Delta V Advantage Isotope Ratio MS (EA-IRMS). Os teores de TOC e TN, expressos em porcentagem (%). O  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  foram expressos em partes por mil (‰), conforme Equação 4.

A calibração foi verificada por um padrão de sedimento marinho de referência certificado pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Os valores isotópicos do carbono orgânico e nitrogênio total foram referenciados em relação a dois padrões certificados pela *United State Geological Survey* (USGS): USGS-40 (ácido L-glutâmico:  $\delta^{13}\text{C} = -26,39$  ‰ vs *Pee Dee Belemnite* - PDB;  $\delta^{15}\text{N} = -4,52$  ‰ vs ar) e USGS-41 (ácido L-

glutamínico enriquecido em  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$ :  $\delta^{13}\text{C} = +37,63 \text{ ‰}$  vs *Pee Dee Belemnite* - PDB;  $\delta^{15}\text{N} = +47,57 \text{ ‰}$  vs ar). O desvio padrão aceito para considerar o método válido para o  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  foi de 0,83 e 0,60, respectivamente.

#### 4.3 ANÁLISE DOS *n*-ALCANOS

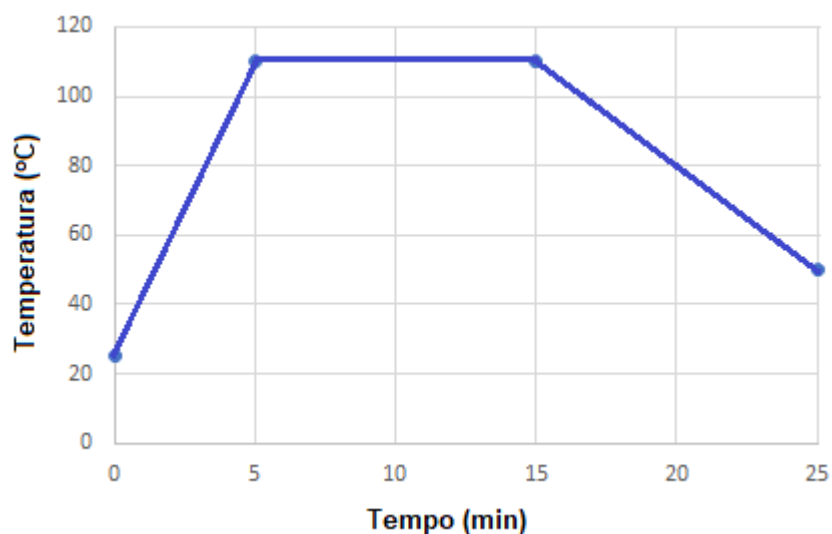
As análises de *n*-alcanos foram realizadas no GeoqMar e no LEPETRO, ambos do IGEO-UFBA. Foi utilizado apenas solvente para análise de resíduos orgânicos (exceção para a acetona, cujo grau foi HPLC). A sílica e o sulfato de sódio usados foram calcinados a 400 °C por 4 horas em uma mufla para eliminar possíveis interferentes orgânicos. Depois, estes foram armazenados em frascos de vidro calcinados e estocados em um dessecador a vácuo, evitando umidade. Antes da utilização, a sílica foi ativada em uma estufa a 170 °C por 3 horas e resfriada em dessecador a vácuo.

Toda a vidraria e demais materiais utilizados foram deixados em banho de Extran alcalino (Merk) durante, pelo menos, 8 horas. O material foi enxaguado em água corrente e por fim em água destilada, sendo seco em estufa. Depois de secos, estes materiais foram calcinados por aproximadamente 4 horas a 400 °C, com exceção dos materiais volumétricos e de teflon, que foram secos à temperatura ambiente e limpos com *n*-hexano e diclorometano antes do uso.

##### 4.3.1 Extração, purificação e quantificação das amostras

O procedimento analítico usado foi adaptado do método 3546 da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 2007). Cerca de 10 g de cada amostra foram pesados em balança analítica e acondicionados em tubos de extração de teflon. Nestas alíquotas, foram adicionados 10  $\mu\text{L}$  dos *surrogates* (eicoseno e hexadeceno, 10  $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ ) e 25 mL da mistura acetona/*n*-hexano (1:1; v:v). As extrações foram feitas em micro-ondas (*Anton Paar*, 16SOLV MF100), através da curva de aquecimento mostrada na Figura 6.

**Figura 6** - Curva de aquecimento usada para extração dos *n*-alcanos avaliados no presente estudo



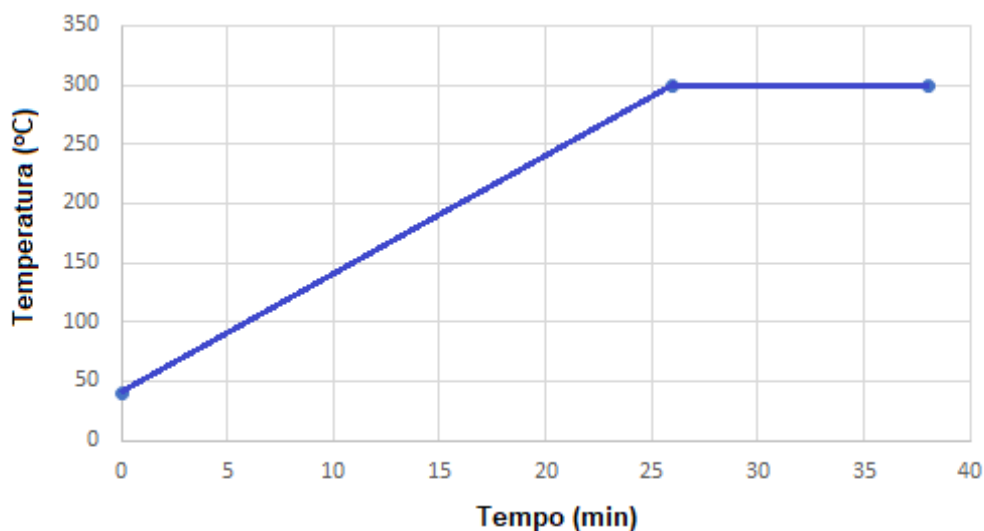
**Fonte:** Autor (2017)

Após finalizada a extração, as amostras foram deixadas em repouso até atingirem a temperatura ambiente. As soluções resultantes foram transferidas para balões de vidro, sendo adicionados fios de cobre ativados para remoção do enxofre presente. Estes podem interferir nas análises. Após 1 hora, os fios de cobre foram retirados e o extrato foi concentrado em evaporador rotativo a vácuo até o volume de 1 mL. A solução resultante foi submetida ao procedimento de purificação e separação em uma coluna de vidro contendo 3 g de sílica. Foi utilizado, como eluente, 10 mL de *n*-hexano. O extrato final foi novamente concentrado para aproximadamente 1 mL, transferidos para *vials*. Nestes, as amostras foram novamente concentradas para aproximadamente 200  $\mu$ L através do uso de fluxo de  $N_2$ , sendo transferida para *microvials* onde os volumes foram ajustados para 100  $\mu$ L (fluxo de  $N_2$ ).

As soluções resultantes foram injetadas em um cromatógrafo a gás (GC; Agilent Technologies modelo 7890B) com injetor automático (Agilent Technologies modelo 7890B) acoplados a um detector de ionização de chamas (Agilent Technologies modelo 7890B; FID). Foi utilizado uma coluna capilar de sílica (HP-1, 15 m x 250  $\mu$ m x 0,25  $\mu$ m de espessura do filme). A temperatura do sistema de injeção foi programada para 300 °C. A temperatura inicial do forno foi de 40 °C, com posterior aquecimento de 10 °C  $min^{-1}$  até 300 °C, permanecendo por 12 minutos (Figura 7). Utilizou-se Hidrogênio de 99,999 pureza, como gás de arraste a um fluxo de 1 mL  $min^{-1}$ . Os compostos

quantificados foram aqueles que continham de 21 a 33 átomos de carbono na cadeia ( $n\text{-C}_{21}$  a  $n\text{-C}_{33}$ ).

**Figura 7** - Curva de aquecimento usada no cromatógrafo a gás acoplado a um detector de ionização de chamas usado na quantificação dos  $n$ -alcanos avaliados no presente estudo



Fonte: Autor (2017)

Foram identificados e quantificados os  $n$ -alcanos  $n\text{-C}_{23}$  a  $n\text{-C}_{34}$ . Para realizar a quantificação dos compostos é necessária a construção de uma curva analítica obtida a partir da injeção de sete concentrações diferentes de  $n$ -alcanos. O coeficiente de correlação linear de Pearson foi igual ou superior a 99,5 % ( $r^2 = 0,995$ ) para todos os compostos analisados.

A concentração final do analito foi calculada com base no volume final de extrato e na massa de sedimento seca. O resultado final foi reportado em  $\mu\text{g g}^{-1}$  de sedimento seco.

#### 4.3.2 Controle de Qualidade Analítico

O controle de qualidade das análises é o conjunto de técnicas e atividades operacionais que são usadas para fornecer requerimentos de qualidade. Descreve medidas individuais, as quais são relativas à qualidade das análises das amostras, individual ou em grupo (CITAC/EURACHEM, 2002).

O cálculo de recuperação do padrão *surrogate* é uma estimativa das variações que ocorrem durante o processamento das amostras. No presente

estudo, ele foi realizado através da área de quantificação de padrões (hexadeceno/eicoseno) injetados no GC-FID antes das amostras serem injetadas e da área obtida para estes padrões em cada amostra. A faixa de recuperação considerada aceita foi entre 60 % e 120 %. As análises das amostras que não obtiveram esta faixa de recuperação foram refeitas.

O limite de detecção de um método (LDM) é definido como a concentração mínima de uma substância que pode ser medida com 99% de confiança (WADE; CANTILLO, 1994). Para a determinação do LDM, foram analisadas 7 replicatas de uma amostra de sedimento calcinado (4 horas a 400 °C) fortificada com 100 µL de uma solução padrão de concentração conhecida contendo todos os compostos avaliados. O cálculo do LDM foi realizado através da Equação 5. Na Tabela 3 estão os LDMs obtidos para o presente estudo.

$$LDM = t(n - 1) \times S$$

(Equação 5)

S= desvio padrão;

t= é o valor de *t-student* (com 95 % de confiança – para n=10; *t-student*=3,14);

n= n° de replicatas (para o presente estudo, n=10).

**Tabela 3** - Limite de detecção do método (LDM) obtido para o método de análise de *n*-alcanos usado no presente estudo (µg g<sup>-1</sup> de sedimento seco)

	LDM (µg g <sup>-1</sup> )
<i>n</i> -C <sub>23</sub>	0,03
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	0,03
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	0,04
<i>n</i> -C <sub>26</sub>	0,04
<i>n</i> -C <sub>27</sub>	0,04
<i>n</i> -C <sub>28</sub>	0,03
<i>n</i> -C <sub>29</sub>	0,04
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	0,04
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	0,05
<i>n</i> -C <sub>32</sub>	0,04
<i>n</i> -C <sub>33</sub>	0,05

Fonte: Autor (2017)

A análise de amostra branco se faz necessário para averiguar possíveis interferências nas análises que ocorram devido contaminações dos solventes, reagentes, adsorventes ou vidrarias. Foi considerado como não contaminadas as amostras branco cuja concentração dos compostos analisados ficaram com

concentrações menores que três vezes a concentração do LMD, conforme sugerido pela CITAC/EURACHEM (2002).

A análise de uma amostra em duplicata é feita a fim de verificar a repetibilidade do método. Para o presente estudo, as concentrações dos *n*-alcanos estudados ficaram entre 60 e 150 % em, no mínimo, 80 % dos compostos (Tabela 4).

A análise da matriz fortificada avalia a precisão e o comportamento dos analitos de interesse durante o processamento analítico: extração, purificação, identificação e quantificação. Para isto, foram adicionados 100 µL de um padrão *n*-alcanos em duas amostras de sedimento cuja concentração de *n*-alcanos era conhecida. Os critérios adotados foram que 80 % dos analitos deviam ter recuperação entre 60 e 150 %. No presente estudo, os *n*-alcanos tiveram seus valores com uma variação dentro da faixa permitida tanto para o branco fortificado quanto para a matriz fortificada (Tabela 5).



**Tabela 4** - Concentração ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) dos *n*-alcanos obtidos nas amostras 2S03 e 2S08 (A) e em suas duplicatas (B). Valores em vermelho estão abaixo ou acima daqueles propostos

	2S03A	2S03B		2S08A	2S08B
<i>n</i> -C <sub>23</sub>	15,5	9,65	<i>n</i> -C <sub>23</sub>	63,1	67,3
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	40,4	35,0	<i>n</i> -C <sub>24</sub>	110	117
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	48,4	34,4	<i>n</i> -C <sub>25</sub>	91,2	112
<i>n</i> -C <sub>26</sub>	46,4	33,3	<i>n</i> -C <sub>26</sub>	36,8	47,7
<i>n</i> -C <sub>27</sub>	271	203	<i>n</i> -C <sub>27</sub>	129	182
<i>n</i> -C <sub>28</sub>	323	299	<i>n</i> -C <sub>28</sub>	59,3	130
<i>n</i> -C <sub>29</sub>	56,0	55,3	<i>n</i> -C <sub>29</sub>	237	239
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	4,20	1,97	<i>n</i> -C <sub>30</sub>	81,8	91,4
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	34,6	32,0	<i>n</i> -C <sub>31</sub>	118	122
<i>n</i> -C <sub>32</sub>	4,46	0,95	<i>n</i> -C <sub>32</sub>	2,46	9,53
<i>n</i> -C <sub>33</sub>	46,9	45,2	<i>n</i> -C <sub>33</sub>	79,4	83,3

Fonte: Autor (2017)

**Tabela 5** - Concentração dos *n*-alcanos das amostras 2S09 e S02 ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), concentração destas mesmas amostras fortificadas com padrão cuja concentração é conhecida (2S09F e S02F,  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), concentração do padrão usado na fortificação (Padrão,  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) e recuperação do padrão durante as análises das amostras fortificadas (Rec, %). Valores em vermelho estão abaixo ou acima daqueles propostos

	Padrão	2S09	2S09F	Rec	S02	S02F	Rec
<i>n</i> -C <sub>23</sub>	9,03	<i>n</i> -C <sub>23</sub> 7,15	17,7	106	<i>n</i> -C <sub>23</sub> -	15,6	157
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	8,55	<i>n</i> -C <sub>24</sub> 17,7	28,0	103	<i>n</i> -C <sub>24</sub> -	14,5	145
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	7,77	<i>n</i> -C <sub>25</sub> 16,5	28,3	117	<i>n</i> -C <sub>25</sub> 7,69	15,3	76
<i>n</i> -C <sub>26</sub>	8,45	<i>n</i> -C <sub>26</sub> 6,54	16,5	100	<i>n</i> -C <sub>26</sub> 7,41	14,5	76
<i>n</i> -C <sub>27</sub>	8,61	<i>n</i> -C <sub>27</sub> 34,2	48,2	140	<i>n</i> -C <sub>27</sub> 12,0	19,4	74
<i>n</i> -C <sub>28</sub>	8,43	<i>n</i> -C <sub>28</sub> 10,6	26,4	158	<i>n</i> -C <sub>28</sub> 10,3	17,3	70
<i>n</i> -C <sub>29</sub>	8,46	<i>n</i> -C <sub>29</sub> 72,5	90,1	176	<i>n</i> -C <sub>29</sub> 19,1	22,7	36
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	8,52	<i>n</i> -C <sub>30</sub> 19,1	31,3	123	<i>n</i> -C <sub>30</sub> 7,79	15,0	72
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	7,42	<i>n</i> -C <sub>31</sub> 26,2	38,9	128	<i>n</i> -C <sub>31</sub> 13,8	19,9	60
<i>n</i> -C <sub>32</sub>	8,18	<i>n</i> -C <sub>32</sub> 5,11	14,8	097	<i>n</i> -C <sub>32</sub> -	14,8	48
<i>n</i> -C <sub>33</sub>	8,32	<i>n</i> -C <sub>33</sub> 13,4	24,5	112	<i>n</i> -C <sub>33</sub> 15,8	22,8	70

Fonte: Autor (2017)

#### 4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística descritiva das variáveis sedimentológicas (areia e lama) e geoquímicas (isótopos estáveis) envolveu a interpretação do coeficiente de variação percentual, onde os valores foram baixos e moderados (McCUNE & GRACE, 2002). Estes, então foram interpretados como tendência de normalidade. A partir desta consideração foi empregada a análise de correlação linear Pearson entre as variáveis, para elaboração de uma matriz de correlações, cujos resultados foram testados através do Teste do coeficiente de correlação linear Pearson, revelando valores significativos ( $p < 0,05$ ). Todas a

análises descritivas e inferenciais foram realizadas através do programa BioEstat 5.3 (AYRES et al., 2000).

#### 4.5 MAPAS

Os mapas foram elaborados no software *ArcGIS for desktop*, versão 10.4 (ESRI, 2016). Foi utilizado o método Ponderação pelo inverso da distância, comumente conhecido pela sigla IDW (do inglês, *Inverse Distance Weighted*).

Este método consiste na atribuição de um peso para cada ponto amostrado vizinho, em função da distância que ele se encontra do ponto a ser calculado (ANDRIOTTI, 2009). De acordo com Landim (2000), pontos amostrados com localização próxima ao ponto que será calculado recebem peso maior que os pontos amostrados de localização mais distante, sendo que a soma de todos os pesos sejam iguais a 1.

## 5 RESULTADO E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE ELEMENTAR DA MATÉRIA ORGÂNICA

Na Tabela 6, estão apresentados os valores de TOC (%), TN (%) e AlcTot (somatório das concentrações dos *n*-alcanos avaliados;  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) encontrados nos sedimentos superficiais usados no presente estudo.

**Tabela 6** - Conteúdo de carbono orgânico total (TOC, %), conteúdo de nitrogênio total (TN, %) e concentração de Alcanos Totais (AlcTot,  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) encontrada nas amostras coletadas no presente estudo, na Baía de Todos os Santos (n.d. = não detectado; n.a. = não analisado)

Estações	TOC (%)	TN (%)	AlcTot ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Estações	TOC (%)	TN (%)	AlcTot ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
<b>S05</b>	n.d.	n.d.	576	<b>2S09</b>	0,60	0,14	2247
<b>S16</b>	2,05	0,14	168	<b>2S10</b>	n.d.	0,08	n.a.
<b>2S01</b>	n.d.	0,09	940	<b>2S11</b>	1,96	0,25	n.a.
<b>2S02</b>	n.d.	n.d.	n.a.	<b>2S12</b>	2,08	0,26	2805
<b>2S03</b>	n.d.	0,11	802	<b>2S14</b>	1,82	0,24	n.a.
<b>2S04</b>	0,69	0,14	n.a.	<b>2S15</b>	2,04	0,25	n.a.
<b>2S05</b>	1,04	0,19	n.a.	<b>2S16</b>	2,11	0,26	5423
<b>2S06</b>	2,29	0,19	839	<b>2S17</b>	1,54	0,24	n.a.
<b>2S07</b>	0,53	0,14	1726	<b>2S18</b>	1,72	0,20	1024
<b>2S08</b>	0,20	0,11	1205				

Fonte: Autor (2017)

Os resultados de TOC e TN variaram de n.d. a 2,29 % e n.d. a 0,26 %, respectivamente. Estes resultados assemelharam-se àqueles encontrados anteriormente na BTS e em outras baías do mundo (Tabela 7). Os valores de AlcTot das amostras onde estes foram detectados ficaram entre 168 a 5.423  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Não foi possível comparar estes resultados com os encontrados em outros estudos, uma vez que o número de compostos avaliados (23 a 34 átomos de carbono na cadeia) varia, mudando a concentração total dos *n*-alcanos.

As concentrações de TOC, TN e AlcTot, de um modo geral, apresentaram correlações significativas entre si ( $p < 0,05$ ). Estes parâmetros representam a quantidade de M.O. depositada na BTS. A única exceção está para AlcTot e TOC, cuja correlação não foi significativa ( $p = 0,28$ ). O TOC representa tanto a M.O. terrígena quanto a marinha. O AlcTot representa somente a terrígena. Uma diferença de aporte destas fontes, pode ser a causa desta não correlação significativa entre os parâmetros.

**Tabela 7** – Valores de carbono orgânico total (TOC; %) e nitrogênio total (TN; %) encontrados no presente estudo, em estudos feitos na Baía de Todos os Santos (BTS) e em outras baías do mundo

	TOC (%)	TN (%)	Local
<b>Presente Estudo (2017)</b>	0,20 - 2,44	0,08 - 0,26	BTS
<b>Santos et al, (2013)</b>	0,09 - 2,05	-	BTS: canal de Itaparica, próximo ao estuário do rio Jaguaripe,
<b>Venturini e Tommasi (2004)</b>	0,12 - 3,52	0,01 - 0,26	BTS: próximo as regiões do rio Mataripe e São Paulo
<b>Guimarães (2016)</b>	0,10 - 2,18	0,04 - 0,22	BTS
<b>Souza et al. (2017)</b>	0,7 - 1,6	0,10 - 0,30	BTS: próximo ao canal do rio Paraguaçu e às regiões estuarinas do rio Subaé e São Paulo
<b>Lin et al,(2014)</b>	0,03 - 0,95	-	Southern Bohai Sea and the Yellow Sea - China
<b>Frena et al, (2017)</b>	0,03 - 1,82	0,01 - 0,14	Sistema Estuarino Itajaí-Açu - Brasil
<b>Tarozo et al, (2010)</b>	0,46 - 3,74	0,12 - 0,74	Sistema Estuarino de Laguna - Brasil
<b>Hu et al, (2009)</b>	0,08 - 0,69	0,02 - 0,10	Bohai Sea - China
<b>Gao et al, (2008)</b>	0,86 - 1,60	0,096 - 0,206	Daya Bay - China
<b>Xia et al, (2014)</b>	0,17 - 0,87	0,05 - 0,14	Sanggou Bay -China

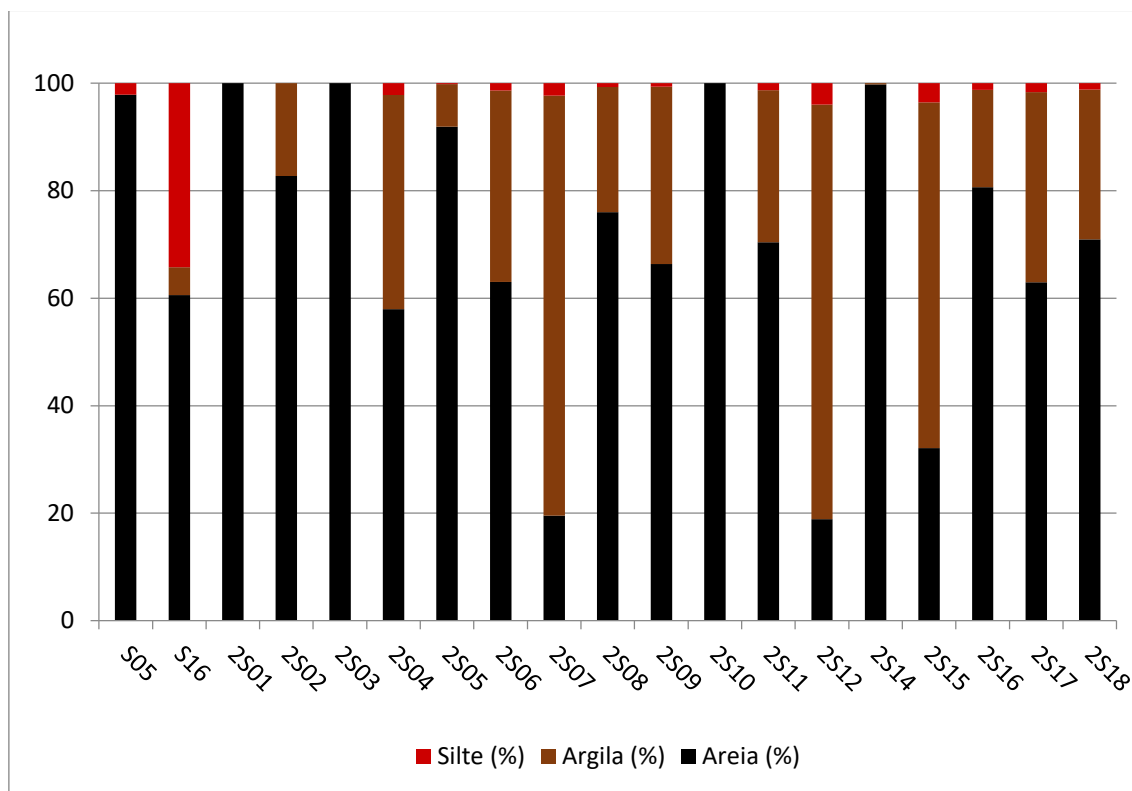
Fonte: Autor (2017)

Usando os dados de granulometria de Almeida (2017; Figura 8), que avaliou as mesmas amostras usadas no presente estudo, observou-se que não houve correlação significativa entre AlcTot, TOC e TN com a porcentagem de areia, silte e argila ( $p > 0,05$ ). Geralmente, há uma correlação positiva significativa entre a porcentagem de frações granulométricas mais finas e da quantidade de M.O. depositada nos sedimentos (RAMASWAMY et al., 2008; GIREESHKUMAR et al., 2013). A ausência de correlação pode estar mostrando que as fontes de M.O. para a região de estudo estão influenciando mais na quantidade de material depositado que a presença de frações mais finas.

Na Figura 9, estão representadas as variações horizontais dos níveis de TOC, TN e AlcTot encontrados no presente estudo. Através destas, podemos verificar que as menores concentrações de M.O. ocorrem principalmente próximas ao Canal de Salvador, na entrada da baía. Este local, segundo o trabalho de Xavier (2002), possui maiores velocidades residuais (Figura 10D). Já as maiores concentrações encontram-se principalmente no Noroeste da BTS, onde as velocidades residuais são menores (XAVIER, 2002). Isso também foi observado por Guimarães (2016). Uma vez que circulação residual é o movimento resultante de uma partícula após um período de tempo de um

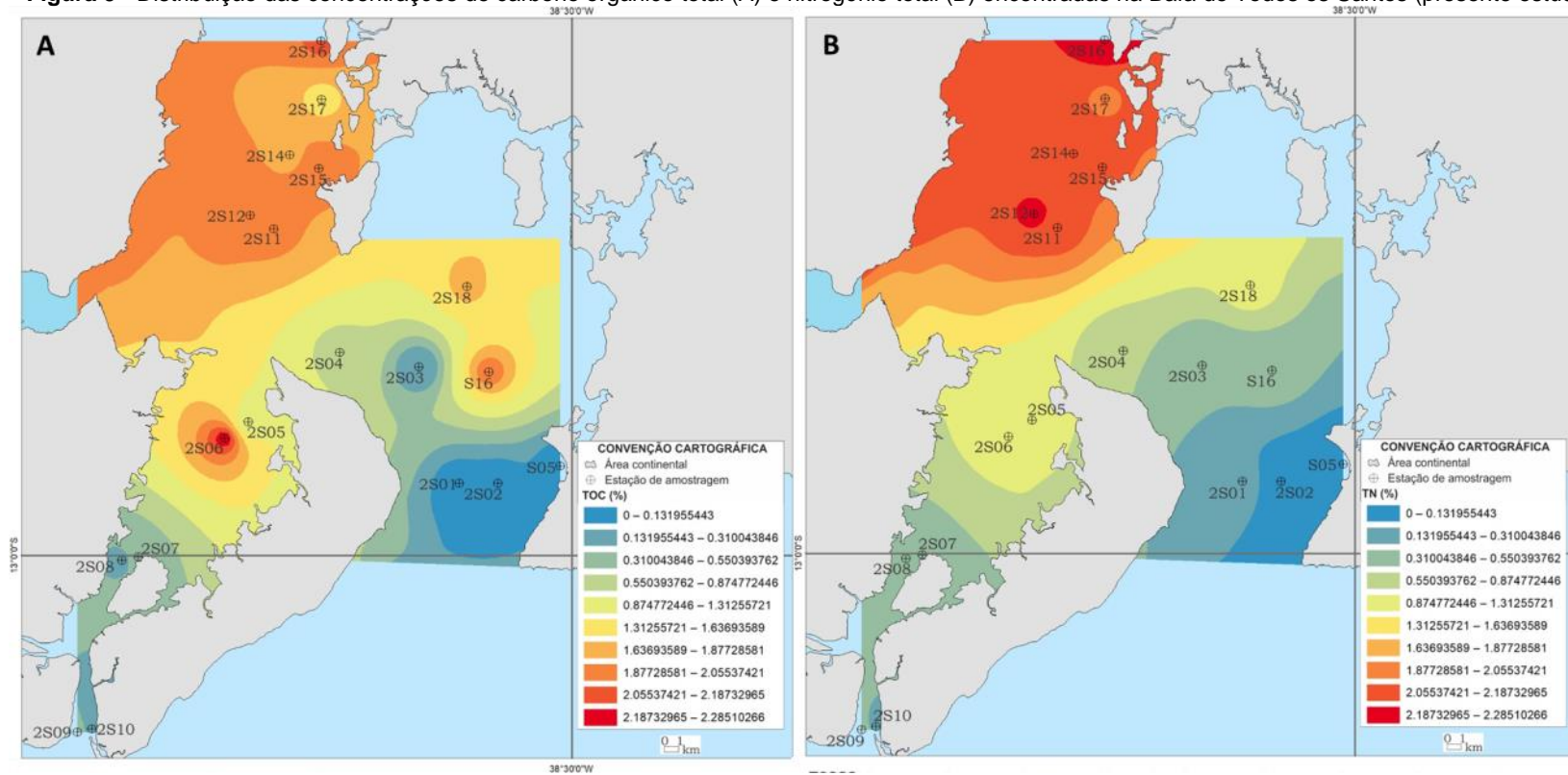
ou múltiplos ciclos de maré (HANSEN; RATRAY, 1965), ela é importante no estabelecimento de locais de maior e/ou menor deposição do material particulado em suspensão (XAVIER, 2002; GUIMARÃES, 2016) e, por consequência, de M.O.

**Figura 8** – Porcentagens de areia, silte a argila encontradas por Almeida (2017) nas amostras usadas no presente estudo



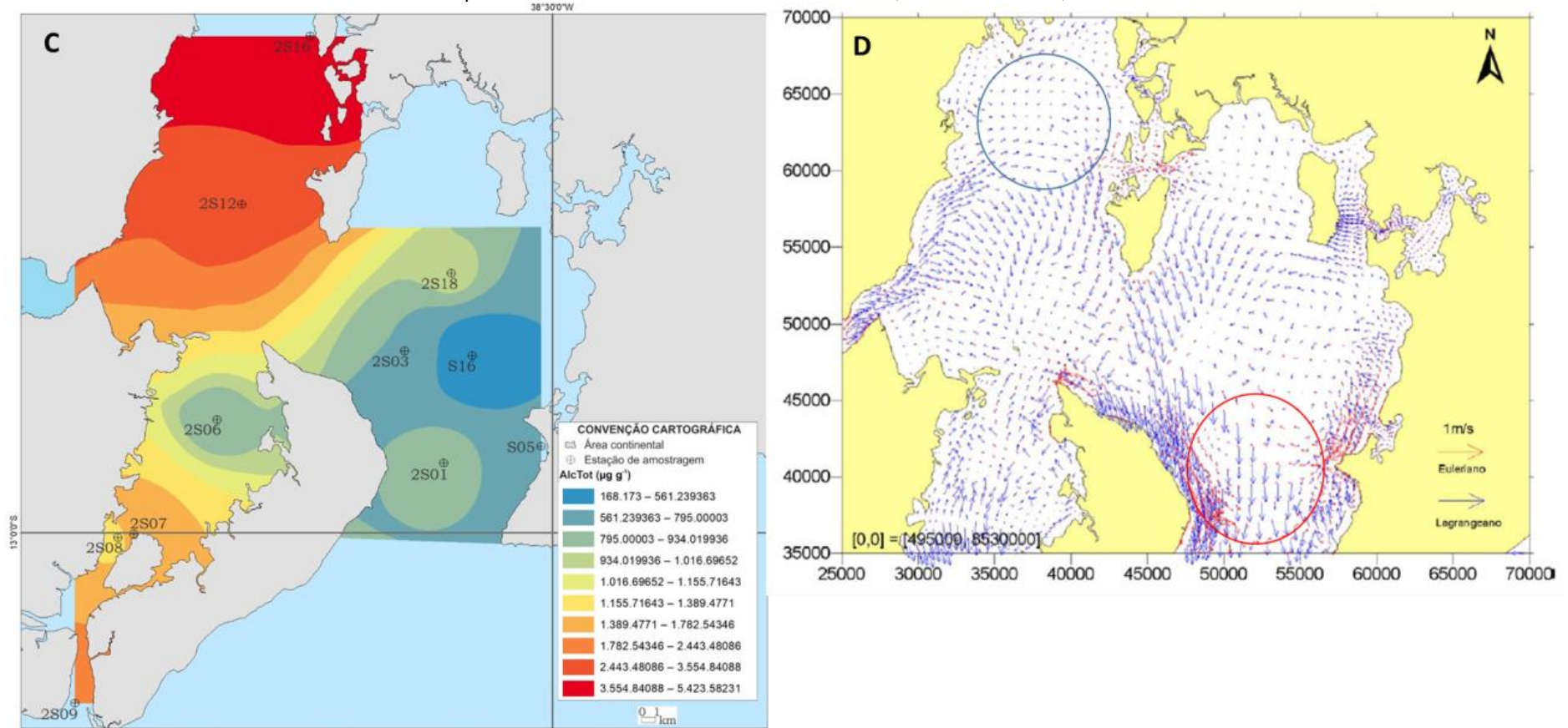
**Fonte:** modificado de Almeida (2017)

**Figura 9** - Distribuição das concentrações de carbono orgânico total (A) e nitrogênio total (B) encontradas na Baía de Todos os Santos (presente estudo)



Fonte: Autor (2017)

**Figura 10** - Distribuição da concentração de *n*-alcanos totais (C) e padrão da circulação residual lagrangeana e euleriana ao final de 2 ciclos de maré (D, Fonte: Xavier, 2002). No círculo azul está representada a área de menor velocidade residual, e no de vermelho, maior velocidade residual.



Fonte: Autor (2017)

## 5.2. FONTES DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA A BAÍA DE TODOS OS SANTOS

### 5.2.1. Isótopos

Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variaram de -24,6 a -19,4 ‰ (Tabela 8). A maioria destes resultados indicaram que a principal fonte de M.O. para os sedimentos superficiais da BTS é marinha (-12 ‰ a -23 ‰; ZHOU et al., 2006). Outros autores, através da análise de  $\delta^{13}\text{C}$ , também encontraram predomínio autóctone na M.O. sedimentar de distintas baías (Tabela 9; BARROS et al., 2010; CRESSON et al., 2012; XIA et al., 2014; ZHANG et al., 2014). Para a BTS, esta qualidade pode ser ocasionada pelo fato de que ela possui características oceânicas (CIRANO; LESSA, 2007). Isso pode ser observado através da Figura 11. Nesta, maiores valores de  $\delta^{13}\text{C}$  ocorrem na saída do Canal de Salvador e do Canal de Itaparica, onde a influência marinha é maior. Os menores valores, que mostram uma maior influência terrígena, ocorrem no Noroeste da BTS. Isso inclui o ponto 2S16, que obteve valores de  $\delta^{13}\text{C}$  típicos de M.O. terrígena.

**Tabela 8** - Valores de  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) e  $\delta^{15}\text{N}$  do nitrogênio total (‰) encontrados no presente estudo para a Baía de Todos os Santos (n.a. = não analisado)

Estações	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	Estações	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
<b>S05</b>	n.a.	n.a.	<b>2S09</b>	-23,2	0,52
<b>S16</b>	-19,4	5,73	<b>2S10</b>	n.a.	-3,86
<b>2S01</b>	n.a.	-4,25	<b>2S11</b>	-22,9	5,60
<b>2S02</b>	n.a.	n.a.	<b>2S12</b>	-22,4	6,22
<b>2S03</b>	n.a.	-1,55	<b>2S14</b>	-22,7	5,96
<b>2S04</b>	-21,8	2,42	<b>2S15</b>	-23,3	5,91
<b>2S05</b>	-22,9	3,55	<b>2S16</b>	-24,6	5,78
<b>2S06</b>	-21,8	3,88	<b>2S17</b>	-23,1	5,48
<b>2S07</b>	-21,7	0,70	<b>2S18</b>	-20,1	6,18
<b>2S08</b>	-21,2	-0,29			

Fonte: Autor (2017)

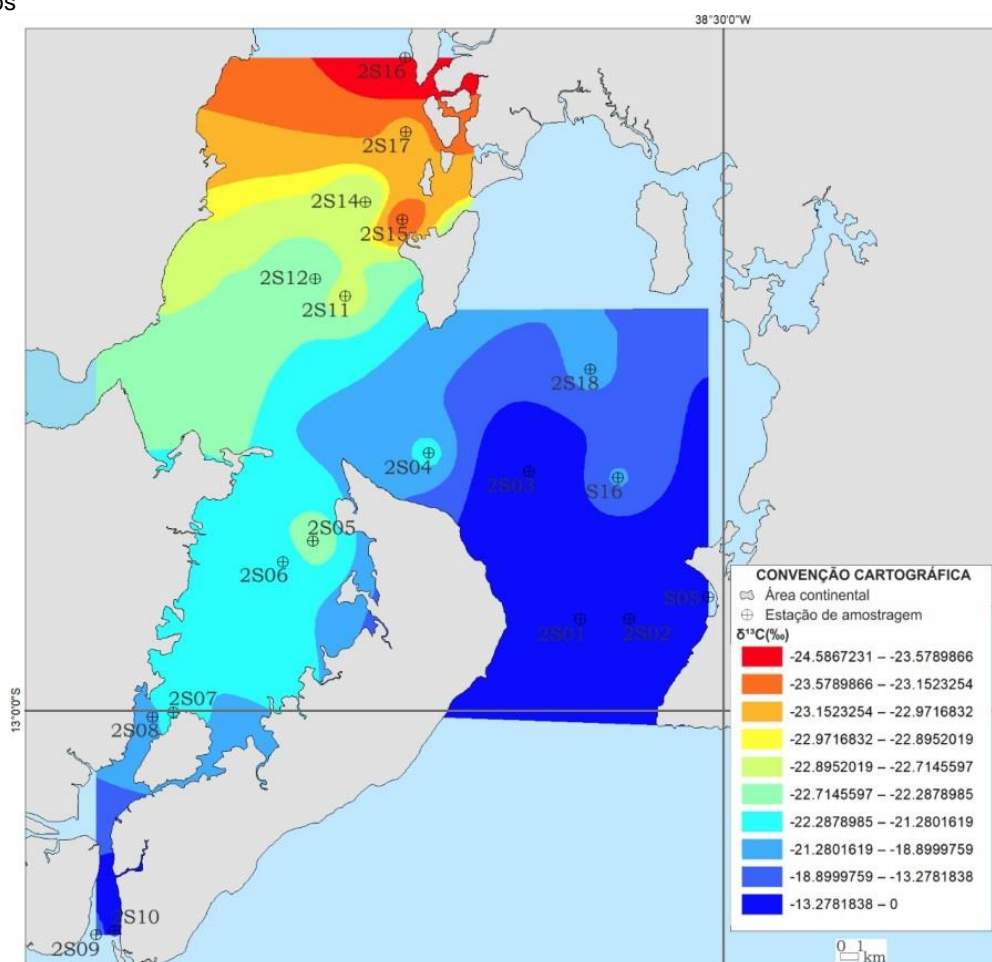


**Tabela 9** - Variação da razão isotópica do Carbono  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) e do Nitrogênio  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) encontrada nos sedimentos superficiais coletados em algumas baías

Trabalhos	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Área de estudo
Xia et al, (2014)	-23,1 – -21,3	5,13 – 7,3	Baía Sanggou, China
Barros et al, (2010)	-24,9 – -22,7	3,6 – 6,4	Baía de Babitonga – SC, Brasil
Hu et al, (2009)	-23,9 – -21,6	-	Baía de Bohai, China
Cresson et al, (2012)	-22,5 – -21,7	3,42 – 3,92	Baía de Marseilles, França
Presente estudo	-24,6 - -21,8	-4,25 - 6,22	Baía de Todos os Santos - Brasil

Fonte: Autor (2017)

**Figura 11** - Distribuição do  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) encontrado no *bulk* das amostras coletadas na Baía de Todos os Santos



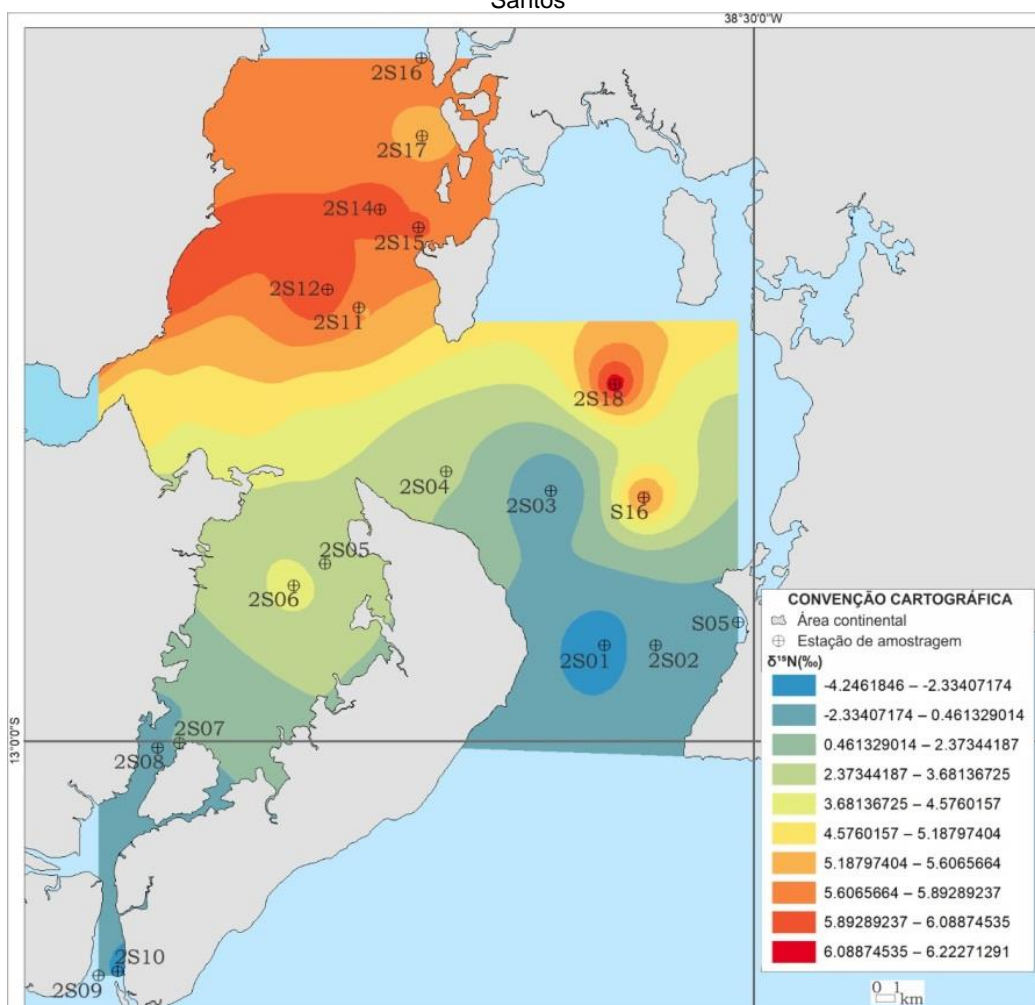
Fonte: Autor (2017)

Apesar da BTS receber o aporte de três grandes rios (Paraguaçu, Subaé e Jaguaripe), as descargas de água fluvial para a baía são consideradas relativamente pequenas em comparação ao grande volume de água que ela possui (LESSA et al., 2009). As regiões onde o  $\delta^{13}\text{C}$  indicou maior influência terrígena são aquelas próximas às descargas do rio Paraguaçu e Subaé. A estação 2S16, inclusive, que aponta predomínio de origem terrestre, está

próxima a este último rio. Ele é considerado o terceiro mais significativo da BTS, com 600 Km<sup>2</sup> de área de drenagem e 9 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> de descarga fluvial (LESSA et al., 2009). Os manguezais nesta região também são bem desenvolvidos, o que poderia ser outra fonte significativa de M.O. terrígena (Figura 4).

Os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  variaram de -4,25 a 6,22 ‰ (Tabela 8). SOUZA et al. (2017) propuseram valores de  $\delta^{15}\text{N}$  para a BTS de 3 ‰ para M.O. terrígena, 7,7 ‰ para M.O. marinha e 1 ‰ para aquela provinda de esgotos. Assim, segundo os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  encontrados no presente estudo, há uma mistura de fontes de M.O. para as áreas amostradas. Ao contrário do que os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  propuseram, regiões mais ao norte da baía e no canal de Itaparica apresentaram influência marinha. Regiões mais próximas do Canal de Salvador tiveram valores de  $\delta^{15}\text{N}$  próximos àquele proposto para entrada M.O. provinda de esgoto (SOUZA et al., 2017).

**Figura 12** - Distribuição do  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) encontrado no bulk das amostras coletadas na Baía de Todos os Santos



Fonte: Autor (2017)

Não houve correlação significativa entre  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  ( $p=0,34$ ), mostrando que estes dois parâmetros estão indicando distintas fontes para a região. Entretanto, houve correlações significativas com TN e  $\delta^{15}\text{N}$  ( $p<0,01$ ) e TOC e  $\delta^{13}\text{C}$  ( $p<0,01$ ). Isto pode estar mostrando que a fonte e quantidade de M.O. depositadas são influenciadas pelos mesmos fatores tais como: proximidade da fonte, tipos de transporte e hidrodinâmica da região.

### 5.2.2 *n*-Alcanos

Na Tabela 10 estão apresentados os valores de CPI,  $\text{ACL}_{23-33}$  e AI encontrados no presente estudo.

**Tabela 10** - Valores de Índice preferencial do carbono (CPI), índice alcano (AI) e tamanho médio de cadeia ( $\text{ACL}_{23-33}$ ) encontrados nas amostras coletadas na Baía de Todos os Santos

Estações de Amostragem	CPI	AI	$\text{ACL}_{23-33}$
S05	2,68	0,42	28,6
S16	1,71	0,50	26,7
2S01	1,02	0,26	27,0
2S03	1,15	0,38	27,3
2S06	5,19	0,33	27,9
2S07	4,85	0,25	27,7
2S08	2,94	0,33	26,7
2S09	4,75	0,49	28,8
2S12	3,88	0,32	28,7
2S16	4,40	0,47	28,3
2S18	3,75	0,50	27,7

**CPI (Índice Preferencial de Carbono) =**

$$0,5 * \left( \frac{[n-C_{25}] + [n-C_{27}] + [n-C_{29}] + [n-C_{31}] + [n-C_{33}]}{[n-C_{24}] + [n-C_{26}] + [n-C_{28}] + [n-C_{30}] + [n-C_{32}]} + \frac{[n-C_{25}] + [n-C_{27}] + [n-C_{29}] + [n-C_{31}] + [n-C_{33}]}{[n-C_{26}] + [n-C_{28}] + [n-C_{30}] + [n-C_{32}] + [n-C_{34}]} \right)$$

$$\text{AI (Índice Alcano)} = \frac{[n-C_{31}]}{[n-C_{29}] + [n-C_{31}]}$$

$\text{ACL}_{23-33}$  (Tamanho Médio de Cadeia) =  $\frac{\sum [n-C_i] * i}{\sum [n-C_i]}$ , para  $i=23-33$ , onde  $C_i$  é o  $n$ -alcanos com  $i$  números de carbono

Fonte: Autor (2017)

Os resultados encontrados de CPI variaram entre 1,02 e 5,19. A maioria dos pontos apresentou valores indicando predomínio de M.O. de origem natural. Os pontos S16, 2S01 e 2S03 obtiveram valores próximos àqueles que indicam introdução petrogênica de M.O. (ABOUL-KASSIM; SIMONEIT, 1996). Diversas atividades humanas são desenvolvidas ao longo da costa da BTS. Portos, terminais marítimos, dragagens, estaleiros, petrolíferas, comunidades pesqueiras, fazendas agrícolas e aquícolas, adensamento urbano e efluentes industriais colaboram para a contaminação do ambiente (HATJE; ANDRADE, 2009). Os pontos mencionados acima estão localizados próximos a portos, rotas de navegação de grandes embarcações e às regiões com alta densidade populacional como Salvador. Todas essas atividades mencionadas oferecem riscos de introdução de contaminantes, como óleo (VIÑAS, 2010; WAGENER, 2011). Outros trabalhos como os de Venturine (2008), Wagener (2010) e Souza (2017) também encontraram indícios de fontes petrogênicas para M.O. da BTS.

Os valores de  $ACL_{23-33}$  e AI variaram entre 26,7 a 28,8 e 0,25 a 0,50, respectivamente, indicando que a principal fonte terrígena de M.O. para a BTS são as plantas do tipo  $C_3$  (ZHANG et al., 2006). O tipo de vegetação predominante que ocorre no entorno desta baía é a Mata Atlântica (CRA, 2004), incluindo os manguezais bem desenvolvidos que há ao longo de seus estuários (HADLICH; UCHA; CELINO, 2008). Estes podem ser uma grande fonte de material terrígeno constituída principalmente pelas espécies *Avicennia schaueriana*, *Rizophora mangle L.* e *Laguncularia racemosa R.* (CRA, 2004). Estas espécies apresentam padrão fotossintético do tipo  $C_3$  (Albergaria-Barbosa, 2013).

## 6 CONCLUSÕES

O estudo geoquímico dos sedimentos superficiais da Baía de Todos os Santos, através da determinação do TOC (%), TN (%),  $\delta^{13}\text{C}$  (‰),  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) AlcTot ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), CPI, ACL e AI, possibilitou caracterizar as fontes e a distribuição da matéria orgânica na Baía de Todos os Santos.

As concentrações encontradas no presente estudo foram semelhantes àquelas encontradas em outras baías. O principal fator que determina suas distribuições é velocidade residual. As fontes predominantes variam, podendo elas ser: marinha, terrígena ou antropogênica (esgotos e petróleo). Estas variam conforme a proximidade das fontes.

A principal fonte terrígena natural de M.O. para a BTS são as plantas do tipo  $\text{C}_3$ , provavelmente provindas dos mangues bem desenvolvidos da região.

## 7 REFERÊNCIAS

- ABOUL-KASSIM, T. A. T.; SIMONEIT, B. R. T. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egipt, I. Aliphatic hydrocarbons – characterization and sources. **Marine Chemistry**, v. 54, p. 135-158, 1996.
- ABREU-MOTA, M. A.; BARBOZA, C. A. M.; BÍCEGO, M. C.; MARTINS, C. C. Sedimentary biomarkers along a contamination gradient in a human-impacted sub-estuary in Southern Brazil: A multi-parameter approach based on spatial and seasonal variability. **Chemosphere**, v. 103, p. 156–163, 2014.
- ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R. **Avaliação da influência do canal do Valo Grande na composição molecular e isotópica da matéria depositada no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape-SP**. 2013. 126 f. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- ALMEIDA, M. **Distribuição e origem dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nos sedimentos superficiais da Baía de Todos os Santos, Brasil**. 2017. 50 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Instituto Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.
- ANDRIOTTI, J. L. S. **Fundamentos de Estatística e Geoestatística**. São Leopoldo, RS: Unisinos. 2ª reimpressão, 2009.
- ASIA, L.; MAZOUZ, S.; GUILIANO, M.; DOUMENQ, P.; MILLE, G. Occurrence and distribution of hydrocarbons in surface sediments from Marseille Bay (France). **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, p. 424–455, 2009.
- AYRES, M. P.; WILKENS, R. T.; RUEL, J. J.; LOMBARDERO, M.J.; VALLERY, E. Nitrogen budgets of phloem-feeding bark beetles with and without symbiotic fungi (Coleoptera: Scolytidae). **Ecology** v. 81, p. 2198-2210, 2000.
- BARROS, G. V.; MARTINELLI, L. A.; NOVAIS, T. M. O.; OMETTOJ, P. H. B.; ZUPPI, G. A. Stable isotopes of bulk organic matter to trace carbon and nitrogen dynamics in an estuarine ecosystem in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). **Science of the Total Environment**, v.408, p. 2226–2232, 2010.
- BRASSEL, S. C. Application of biomarkers for delineating marine paleoclimatic fluctuations during the Pleistocene. In: ENGEL, M. H.; MACKO, S. A. **Organic Geochemistry: principles and applications**. New York: Plenum, p. 699-738, 1993.
- CIRANO, M.; LESSA, G. C. Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos, Brasil. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 25, p. 363-387, 2007.

- CITAC; EURACHEM. **Guide to quality in analytical chemistry**. United Kingdom, 2002.
- COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M. Determination of hydrocarbon sources using *n*-alkane and potyaromatic hydrocarbon distribution indexes, Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. **Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 7, p. 888-894, 1989.
- CRA. Diagnóstico ambiental do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos. **Relatório Técnico**, Salvador, 394p, 2004.
- CRESSON, P.; RUITTON, S.; FONTAINE, M. F.; HARMELIN-VIVIEN, M. Spatio-temporal variation of suspended and sedimentary organic matter quality in the Bay of Marseilles (NW Mediterranean) assessed by biochemical and isotopic analyses. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 1112–1121, 2012.
- DAWSON, T. E.; BROOKS, P. D. Fundamentals of stable isotope chemistry and measurement, In: Unkovich M, et al, (Ed.), Stable isotope techniques in the study of biological processes and functioning of ecosystems. **Dordrecht: Kluwer Academic Publisher**, cap. I, p. 1-18, 2001.
- 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.
- DOMINGUEZ, J. M. L. BITTENCOURT, A. C. S. P. Geologia, In HATJE, V.; ANDRADE, J. B de (Org.). **Baía de Todos os Santos – Aspectos oceanográficos**, Salvador: EDUFBA, cap. 2, p. 25-66, 2009.
- DUARTE C, M.; CEBRIÁN, J. The fate of marine autotrophic production. **Limnology and Oceanography**, v. 41(8), p. 1758-1766, 1996.
- ENVIRONMENTAL SYSTEMS RESEARCH INSTITUTE (ESRI). **ArcGIS for Desktop, versão. 10.4**. Redlands: ESRI, 2016.
- EVANS, R. D. Physiological mechanisms influencing plant nitrogen isotope composition. **Trends in Plant Science**, v. 6, n. 3, 2001.
- FICKEN, K. J.; LI, B.; SWAIN, D. L.; EGLINTON, G. An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic 104 macrophytes. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 7/8, p. 745–749, 2000.
- FRENA, M.; BATAGLION, G. A.; SANDINI, S. S.; KUROSHIMA, K. N.; EBERLIN, M. N.; MADUREIRA, L. A. S. Distribution and Sources of Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of Itajaí-Açu Estuarine System in Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 4, p. 603-614, 2017.

- FRY, B. **Stable isotope ecology**. New York: Springer, 2006.
- GAO, X.; CHEN, S. LONG, A. Composition and sources of organic matter and its solvent extractable components in surface sediments of a bay under serious anthropogenic influences: Daya Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 56 p. 1066–1075, 2008.
- GENZ, F. **Avaliação dos efeitos da Barragem Pedra do Cavalo sobre a circulação estuarina do Rio Paraguaçu e Baía de Iguape**. 2006. 245 f., Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2006.
- 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.
- GONI, M. A.; MONACCI, N.; GISEWHITE R.; OGSTON, A.; CROCKETT, J.; NITTROUER, C. Distribution and sources of particulate organic matter in the water column and sediments of the Fly River Delta, Gulf of Papua (Papua New Guinea). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 69, p. 225–245, 2006.
- GUIMARÃES, L. M. **Distribuição e origem da matéria orgânica presente nos sedimentos superficiais depositados da Baía de Todos os Santos – Ba, Brasil**. 2016. 53f. Monografia (Graduação em Oceanografia) – Instituto Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.
- HADLICH, G. M.; UCHA, J. M.; CELINO, J. J. **Apícuns na Baía de Todos os Santos: distribuição espacial, descrição e caracterização física e química**, In: QUEIROZ, A. F. de S.; CELINO, J. J. (Org.). *Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos*. 1 ed. Salvador: Universidade Federal da Bahia, p. 59-72, 2008.
- HANSEN, D. V.; RATTRAY, M. Gravitational circulation in straits and estuaries. **Journal of Marine Research**. v.23, p. 104–122, 1965.
- HATJE, V.; ANDRADE, J. B. **Baía de Todos os Santos: Aspectos Oceanográficos**. Ed. Salvador: EDUFBA, p. 15-23, 2009.
- HU, L.; GUA, Z.; FENG, J.; YANG, Z.; FANG, M. Distributions and sources of bulk organic matter and aliphatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China. **Marine Chemistry**, v. 113, n. 3/4, p. 197–211, 2009.
- HUANG, Y.; STREET-PERROTT, F. A.; METCALFE, S. E.; BRENNER, M.; MORELAND, M.; FREEMAN, K. H. Climate change as the dominant control on Glacial-Interglacial variations in C3 and C4 plant abundance. **Science**, v. 293, p. 1647-1650, 2001.



- INEMA - INSTITUTO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS. **Comitê de bacias**. Disponível em: <<http://www.inema.ba.gov.br/gestao-2/comites-de-bacias>>. Acessado em: 21/08/2017.
- INMET. **Instituto Nacional de Meteorologia**, Normais climatológicas - 1961 a 1990. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br>>. Acessado em: 15/08/2017.
- 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.
- KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. **Introduction to organic geochemistry**. 2nd ed. Malden: Blackwell, 2005.
- LANDIM, P. M. B. **Introdução aos métodos de estimação espacial para confecção de mapas**. Rio Claro: UNESP, 2000. 20 p. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/textodi.html>>. Acesso em: 15 ago. 2017.
- LESSA, G. C.; BITTENCOURT, A. C. S. P.; BRICHTA, A.; DOMINGUEZ, J. M. L. A Reevaluation of the Late Quaternary Sedimentation in Todos os Santos Bay (BA), Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 72, n. 4, p. 573-590, 2000.
- LESSA, G. C.; CIRANO, M.; GENZ, F.; TANAJURA, C. A. S.; SILVA, R. R. da. Oceanografia Física. In HATJE, V.; ANDRADE, J.B de (Org.). **Baía de Todos os Santos – Aspectos oceanográficos**. Salvador: EDUFBA, cap.3, p. 67-120, 2009.
- LESSA, G.; DIAS, K. Distribuição espacial das litofácies de fundo da Baía de Todos os Santos. **Quaternary and Environmental Geosciences**, v. 01, n. 2, p. 84-97, 2009.
- LIMA, G. M. P.; LESSA, G. C. The fresh-water discharge in Todos os Santos Bay (BA) and its significance to the general water circulation. **Revista Pesquisas**, v. 28, n. 2, p. 85-98, 2002.
- LIN, T.; WANG, L.; CHEN, Y.; TIAN, C.,; PAN, X.; TANG, J.; LI, J. Sources and preservation of sedimentary organic matter in the Southern Bohai Sea and the Yellow Sea: Evidence from lipid biomarkers. **Marine Pollution Bulletin**, v. 86, p. 210–218, 2014.
- LOPES, C. A.; BENEDITO-CECILIO, E. Variabilidade isotópica ( $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ ) em produtores primários de ambientes terrestres e de água doce. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 24, n. 2, p. 303-312, 2002.
- MARTINELLI, L. A.; OMETTO, J. P. H. B.; FERRAZ, E. S.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B. de; MOREIRA, M. Z. **Desvendando as questões ambientais com isótopos estáveis**. São Paulo: Oficina de Textos, 2009.

- MARTINS, C. C. **Marcadores Orgânicos Geoquímicos em Testemunhos de Sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarboneto no ambiente marinho.** 2005. 215 f. Tese (Doutorado em Ciências, área de Oceanografia Química e Geológica) – Instituto Oceanográfico, Universidade São Paulo, São Paulo, 2005.
- McCUNE, B.; GRACE, J. B. **Analysis of Ecological Communities.** MjM Software, Gleneden Beach, Oregon, USA, 304p, 2002.
- MEAD, R.; XU, Y.; CHONG, J.; JAFFÉ, R. Sediment and soil organic matter source assessment as revealed by the molecular distribution and carbon isotopic composition of *n*-alkanes. **Organic Geochemistry**, v. 36, n. 3, p. 363–370, 2005.
- MEYERS, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. **Organic Geochemistry**, v. 34 p. 261–289, 2003.
- NISHIGIMA, F. N.; WEBER, R. R.; BÍCEGO, M. C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 11, p. 1064- 1072, 2001.
- PANCOST, R. D.; BOOT, C. S. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. **Marine Chemistry**, v. 92, n. 1-4, p. 239–261, 2004.
- PANCOST, R. D.; PAGANI, M. Controls on the carbon isotopic compositions of lipids in marine environments In: VOLKMAN, J. K. (Ed.). **Marine organic matter: biomarkers, isotopes and DNA.** New York: Springer, p. 209-249, 2006.
- PETERSON B. J.; FRY, B. Stable isotopes in ecosystem studies. **Annual Review of Ecology and Systematics**, Palo Alto, v. 18, p. 293-320, 1987.
- RAMASWAMY, V.; GAYE, B.; SHIRODKAR, P. V.; RAO, P. S.; CHIVAS, A. R. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopic signatures in sediments from the Ayeyarwady (Irrawaddy) continental shelf, northern Andaman Sea. **Marine Chemistry**, v. 111, n. 3/4, p. 137-150, 2008.
- ROBISON, D.  $\delta^{15}\text{N}$  as an integrator of the nitrogen cycle. **Trends in Ecology & Evolution**, v.16, n. 3, 2001.
- ROMMERSKIRCHEN, F.; EGLINTON, G.; DUPONT, L.; RULLKOTTER, J. Glacial/interglacial changes in southern Africa: Compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$  land plant biomarker and pollen records from southeast Atlantic continental margin sediments. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 7, n. 8, 2006.
- SAMPAIO, L.; FREITAS R.; MÁGUAS C.; RODRIGUES, A.; QUINTINO, V. Coastal sediments under the influence of multiple organic enrichment sources: An

- evaluation using carbon and nitrogen stable isotopes. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, p. 272–282, 2010.
- SANTOS, E. C.; CELINO, J. J.; CANCIO, V.; SOUZA, J. R. P. Source and distribution of organic matter in surface sediments from mangroves on the island of Itaparica, Bahia/Brazil. **Springer Environ Monit Assess** v. 185, p. 9857–9869, 2013.
- SCHEFUß, E.; SCHOUTEN, S.; JANSEN, J. H. F.; DAMSTÉ, J. S. African vegetation controlled by tropical sea surface temperatures in the mid-Pleistocene period. **Nature**, v. 422, n. 6930, p. 418-421, 2003.
- SILVA, C. S.; MOREIRA, I. A.; OLIVEIRA, O. M. C.; QUEIROZ, A. F. S.; GARCIA, K. S.; FALCÃO, B. A.; ESCOBAR, N. F. C.; RIOS, M. C. Spatial distribution and concentration assessment of total petroleum hydrocarbons in the intertidal zone surface sediment of Todos os Santos Bay, Brazil. **Environ Monit Assess**, v. 186, p. 1271–1280, 2014.
- SOUZA, J. R. B.; ZUCCHI, M. R.; COSTA, A. B.; AZEVEDO, A. E. G.; SPANO, S. Geochemical markers of sedimentary organic matter in Todos os Santos Bay, Baía – Brazil. Indicators of sources and preservation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 199, p. 239-246, 2017.
- TAROZO, R.; FRENA, M.; MADUREIRA, L. A. S. Geochemical Markers as a Tool to Assess Sedimentary Organic Matter Sources of the Laguna Estuarine System, South Brazil: Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 12, p. 2308-2318, 2010.
- TESI T.; MISEROCCHI, S.; GOÑI, M. A.; LANGONE, L.; BOLDRIN, A.; TURCHETTO, M. Organic matter origin and distribution in suspended particulate materials and surficial sediments from the western Adriatic Sea (Italy). **Estuarine, Coastal and Shelf Science** v. 73, p. 431-446, 2007.
- VENTURINI, N.; MUNIZ A.; BÍCEGO, 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 p. 457–467, 2008.
- VENTURINI, N.; TOMMASI, L. R. Polycyclic aromatic hydrocarbons and changes in the trophic structure of polychaete assemblages in sediments of Todos os Santos Bay, Northeastern, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, p. 97–107, 2004.
- VER, L. M. B.; MACKENZIE, F. T.; LERMAN, A. Carbon cycle in the coastal zone: effects of global perturbations and change in the past three centuries. **Chemical Geology**, v. 159, p. 283–304, 1999.

- VIÑAS, L.; ANGELES, M. F.; ANTONIO, J. S.; José, J.; GONZÁLEZ, J.; PON, J.; ALBAIGÉS, J. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Spanish northern continental shelf, Assessment of spatial and temporal trends. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 1551-1560, 2010.
- WADE, T. L.; CANTILLO, Y. A. Use of standards and reference material in the measurement of chlorinated hydrocarbon residues. **NOAA Technical Memorandum NOS ORCA**, n. 77, p. 1-59, 1994.
- WAGENER, A. L. R.; CARREIRA, R. S.; HAMACHER, C.; SCOFIELD, A. L.; FARIAS, C. O.; CORDEIRO, L. G. M. S.; LUZ, L. G.; BAÊTA, A. P.; KALAS, F. A. Hydrocarbon composition and distribution in a coastal region under influence of oil production in northeast Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62 p. 1877–1882, 2011.
- WAGENER, A.; HAMACHER, C.; FARIAS, C.; GODOY, J. M.; SCOFIELD, A. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. **Marine Chemistry**, v. 121, p. 67–79, 2010.
- WANG, Y. V.; LARSEN, T.; LEDUC, G.; ANDERSEN, N.; BLANZ, T.; SCHNEIDER, R. R. What does leaf wax dD from a mixed C3/C4 vegetation region tell us?. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 111, p. 128-139, 2013.
- WANG, Y.; YANG, H.; ZHANG, J.; GAO, W.; HUANG, C.; XIE, B. Characterization of *n*-alkanes and their carbon isotopic composition in sediments from a small catchment of the Dianchi watershed. **Chemosphere**, v. 119, p. 1346–1352, 2015.
- XAVIER, Andrea Gallo. **Análise da Hidrodinâmica da Baía de Todos os Santos**. 2002. 221 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Oceânica) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.
- XIA, B.; CUI, Y.; CHEN, B.; CUI, Z.; QU, K.; MA, F. Carbon and nitrogen isotopes analysis and sources of organic matter in surface sediments from the Sanggou Bay and its adjacent areas, China. **Acta Oceanologica Sinica**, v. 33, n. 12, p. 48–57, 2014.
- ZHANG, Y.; XUEQIANG, L.; HONGLEI, L.; QIONGQIONG, L.; DAN, Y. Identifying the sources of organic matter in marine and riverine sediments of Bohai Bay and its catchment using carbon and nitrogen stable isotopes. **Chinese Journal of Oceanology and Limnology**, v. 33 n. 1, p. 204-209, 2014.
- ZHANG, Z.; ZHAO, M.; EGLINTON, G.; LU, H.; HUANG, C-Y. Leaf wax lipids as paleovegetational and paleoenvironmental proxies for the Chinese Loess Plateau over the last 170 kyr. **Quaternary Science Reviews**, v. 25, n 5/6, p. 575-594, 2006.

ZHOU, J.; WU, Y.; ZHANG, J.; KANG, Q.; LIU, Z. Carbon and nitrogen composition and stable isotopes as potential indicators of source and fate of organic matter in the salt marsh of the Changjiang Estuary, China. **Chemosphere**, v. 65, p. 310-317, 2006.