

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO DE ESTUDOS GERAIS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA AMBIENTAL**

MARIANA GALLUCCI NAZÁRIO

**ORIGEM E DESTINO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SISTEMA LAGUNAR
MUNDAÚ-MANGUABA – AL, BRASIL: SINAIS DA CANA-DE-AÇÚCAR.**

**Niterói
2008**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

MARIANA GALLUCCI NAZÁRIO

**ORIGEM E DESTINO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SISTEMA LAGUNAR
MUNDAÚ-MANGUABA – AL, BRASIL: SINAIS DA CANA-DE-AÇÚCAR.**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre. Área de concentração: Geoquímica Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Bastiaan Adriaan Knoppers

Co-Orientador: Prof. Dr. Marcelo Corrêa Bernardes

Niterói
2008

MARIANA GALLUCCI NAZÁRIO

**ORIGEM E DESTINO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SISTEMA LAGUNAR
MUNDAÚ-MANGUABA – AL, BRASIL: SINAIS DA CANA-DE-AÇÚCAR.**

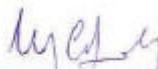
Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre. Área de concentração: Geoquímica Ambiental.

Aprovada em março de 2008.

BANCA EXAMINADORA



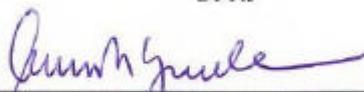
PROF. DR. BASTIAAN ADRIAAN KNOPPERS
ORIENTADOR/UFF



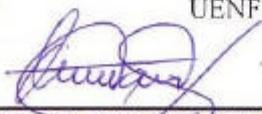
PROF. DR. MARCELO CORREA BERNARDES
CO-ORIENTADOR/UFF



PROF. DR. DÉBORA DE ALMEIDA AZEVEDO
UFRJ



PROF. DR. CARLOS EDUARDO REZENDE
UENF



PROF. DR. RENATO DA SILVA CARREIRA
UERJ



PROF. DR. RENATO CAMPELLO CORDEIRO
UFF

NITEROI

2008

***Aos meus amados pais
Ana e Dilson***

AGRADECIMENTOS

Ao professor Bastiaan Knoppers, pela orientação neste trabalho, dedicação e confiança depositada em mim durante período de convivência. Além disso, agradeço pela oportunidade dada para trabalhar no projeto Polcamar, que com certeza aumentou muito minha formação acadêmica.

Ao professor Marcelo Bernardes também pela orientação, dedicação e imensa colaboração nas análises de ligninas.

Ao CNPq e à Faperj pela concessão das bolsas de estudos, que permitiram a minha permanência no mestrado e realização deste trabalho.

Aos professores do LABMAR - UFAL, Paulo Petter Medeiros e professora Tereza Calado dos Santos, pela infra-estrutura cedida em Maceió, durante as campanhas de amostragem. Agradeço também ao técnico Manoel Messias do IMA/AL, pelas análises de nutrientes e por ceder esses dados e parâmetros físico-químicos para caracterização dos parâmetros ambientais.

Ao professor Renato Carreira e Maria Antônia Ribeiro pela realização das análises de carbono e nitrogênio na UERJ.

À Gertrud Spoerl e Tim Jennerjahn do ZMT, Bremen, pelas análises de $d^{13}C$.

A professora Mirian Crapez e à técnica Daniela, pela colaboração nas análises de carboidratos.

A Fernanda Savergnini e Maria Antônia Ribeiro pela ajuda no fracionamento das amostras e à Viviane Ka Ma pela realização das análises de granulometria.

A Nilva Brandini, pela grande ajuda nas análises de ligninas, carbono, realização de gráficos, conversas, noites e fins de semana de trabalho, e por se tornar uma amiga tão especial.

À Elisamara Sabadini Santos, pela grande ajuda com a estatística, realização dos gráficos, inglês, idéias, amizade e companheirismo sempre que eu precisava.

À Renata Zocatelli e Uanderson Pereira por me ensinar a técnica das ligninas.

Ao professor Renato Campello Cordeiro por emprestar a balança analítica para pesagem do material das ligninas.

Ao professor Ricardo Erthal Santelli e Wilson Machado por emprestar o espectrofotômetro na análise de carboidratos.

Aos amigos do Laboratório de Biogequímica Marinha, Daniela Claver, Elisamara Sabadini Santos (Lili), Eduardo Negri, Fernanda Savergnini (Nanda), Nilva Brandini e Viviane Ka Ma por tornarem minha vida no laboratório muito agradável, a custa de muita risada!

Aos amigos e colegas do mestrado e doutorado que fiz durante esse período em Niterói que com certeza ajudaram na concretização deste trabalho.

À minha grande amiga Lia, pelo incentivo e ajuda nas partes finais.

As minhas amigas da república Erva-Doce Rafaela Zem, Débora Duran, Patrícia Roeser e Nilva Brandini, principalmente pelo companheirismo.

Ao meu tio Dalton, pelo apoio e, que no fim, descobri um grande amigo aqui no Rio.

Aos meus queridos pais, Ana e Dilson, pelo apoio, confiança, amor e amizade, pelos quais apenas sinto todos os sentimentos bons. Aos meus irmãos, Michele, Melissa e Thiago pelo carinho sempre dado nos curtos momentos em que nos vimos neste período.

Ao meu companheiro Luiz Fernando, pelo amor, carinho, conforto e amizade. E pela paciência também.

À todos que de uma maneira ou outra colaboraram para este trabalho e que por puro esquecimento acabei não mencionando!!!

“... Não destrua suas próprias ilusões,
E plante flores, árvores,
Para que seus amigos sintam o aroma,
E descansem à sua sombra.

... E é por isso que eu faço força pra acreditar:
Que o homem um dia vai evoluir pra poder amar
E amar muito mais pra poder evoluir...”

O SOL – reflexo ativo
Casa das Máquinas, 1975.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar as condições atuais do impacto da cana-de-açúcar nos sedimentos superficiais do Sistema Lagunar Mundaú-Manguaba, estado de Alagoas, litoral nordeste do Brasil. Nas últimas três décadas, aproximadamente metade das bacias de drenagem no entorno do sistema estiveram cobertas por lavouras de cana. A utilização de marcadores geoquímicos orgânicos na determinação da origem da matéria orgânica tem-se mostrado uma ferramenta importante na avaliação da magnitude da poluição de sistemas lagunares por atividades agrícolas. Análises da composição elementar do carbono e nitrogênio orgânico (razão C:N) e isotópica do carbono ($d^{13}C$), associadas à determinação de carboidratos e ligninas foram realizadas em 30 amostras de sedimentos totais ao longo das duas lagoas, canais e principais rios, bem como nas frações fina e grossa dos sedimentos. Além disso, foram analisadas 8 amostras de solo, procurando abranger todos os estágios de plantio da cana. A distribuição dos compostos analisados evidenciou a compartimentação do sistema em setores distintos, sugerindo que ocorram diferentes padrões de produção, introdução e degradação de matéria orgânica em cada região. De uma maneira geral, os valores de C:N e $d^{13}C$ indicam a presença de material autóctone nas partes centrais das lagoas e nos canais, a influência de fontes terrestres nos rios e uma mistura entre os dois tipos de material nas saídas dos rios. Nas amostras de solo foram verificadas o sinal característico de plantas C_4 , como a cana, com $d^{13}C$ próximo a -15‰ e razão C:N de 16, em média. A baixa razão C:N dos solos pode ser resultado, principalmente, da introdução de fertilizantes nitrogenados. As razões carboidrato:carbono foram mais elevadas nos solos e rios, indicando a presença de material vegetal. Da mesma forma, as maiores concentrações de ligninas (?) foram encontradas nas desembocaduras dos rios, evidenciando o aporte de material terrestre nesses locais. A distribuição das razões dos grupos fenólicos (S/V e C/V) não se mostrou muito distinta entre as estações, mas na maioria das amostras apresentou valores elevados da razão C/V, indicando a contribuição de angiospermas não lenhosas, tais como a cana, na composição de ligninas. Foi verificada a evidência de contribuição alóctone nas partes medianas das lagoas, mas os altos valores da relação entre as formas ácida e aldeídica do grupo vanilina [(Ad/Al)v] identificam o estágio avançado da degradação desse material, mascarando sinais específicos da cana. A entrada de matéria orgânica nas lagoas contribui para o aumento da produtividade primária, fato evidenciado pelas maiores concentrações de carboidratos nas regiões centrais. De uma maneira geral, as frações finas apresentaram-se enriquecidas em carbono e carboidratos, enquanto que valores elevados de ligninas e C:N, associados a valores de $d^{13}C$ mais leves, indicam que a fração grossa dos rios e região montante das lagoas é constituída principalmente por fragmentos vegetais. Os rios Paraíba do Meio e Mundaú apresentaram maior participação de cana em seus sedimentos, com 44% e 39%, respectivamente, enquanto que o rio Sumaúma apresenta aproximadamente 15% de cana em sua estação após a usina. O material lixiviado das bacias de drenagem provavelmente já é introduzido nos rios bastante processado, devido ao constante revolvimento e manejo dos solos.

Palavras-chave: cana-de-açúcar, matéria orgânica, razão C:N, isótopos de carbono, carboidratos, ligninas, lagoas costeiras, Alagoas.

ABSTRACT

This work aims to evaluate the actual conditions of sugar cane impact on the superficial sediments of Mundaú-Manguaba Lagoon System, State of Alagoas, Northeastern Brazil. During the last three decades, almost half of catchments areas around the system have been covered by sugar cane crops. Organic geochemistry tracers are currently used for the determination of organic matter origin as important tools for the pollution evaluation in lagoon systems affected by agricultural activities. Organic carbon and nitrogen analysis (ratio C:N), carbon isotopic analysis and carbohydrates and lignins determination were performed among 30 samples of coarse and fine fractions from two lagoons, channels and main rivers. Eight soil samples were also analyzed in order to represent all sugar cane cultivation stages. The compounds distribution showed the system partition to distinct sectors suggesting that different patterns of organic matter production, introduction and degradation occur in each regions. Overall, C:N e $\delta^{13}\text{C}$ values indicate presence of autochthonous material along central parts of lagoons and channels, influence of terrigenous source in rivers and a mixture of both materials at rivers outlets. The characteristic signal of C4 plants like sugar cane, were found in soil samples: $\delta^{13}\text{C}$ near to -15‰ and C:N ratio average 16. Lower C:N ratios may result, mainly, from the introduction of nitrogen fertilizers. Carbohydrate:carbon ratios were higher in soil and rivers, which indicate the presence of vegetal fragments. In the same way, higher lignin (?) concentrations were found at rivers outlets, showing the input of terrigenous sources at these locations. The distribution of phenolic groups ratios (S/V e C/V) were not significantly distinct between samples, but most of them had high values of C/V ratio, which indicates the contribution of non-woody angiosperms to lignins composition. There is an evidence of allochthonous contribution at median sectors, but high values of the acid:aldehyde ratios of vanillyl group [(Ad/Al)v] able the identification of advanced degradation stage of this material, hiding the specific signature of sugar cane. The input of organic matter in the lagoons improves the primary production, as showed by higher concentrations of carbohydrates in central sectors. In general, fine fractions had higher carbon and carbohydrate content. Meanwhile, higher values of lignins and C:N associated with lighter values of $\delta^{13}\text{C}$ indicate that the coarse fraction from rivers and mouth lagoons sector is constituted mainly by vegetal fragments. Paraíba do Meio and Mundaú rivers sediments presented higher sugar cane content, with 44% and 39% respectively, while sugar cane content was close to 15% in the station close to the plant in Sumaúma River. The leaching material from the catchment area already reaches the rivers in a highly processed form due to the constant mixture and management of the soils.

Key-words: sugar cane, organic matter, C:N ratio, stable carbon isotope, carbohydrates, lignins, coastal lagoons, Alagoas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção anual: A) cana-de-açúcar; B) açúcar; C) álcool. [Fonte: UNICA (2006)].	19
Figura 2. Principais tipos de lagoas costeiras. [Fonte: KJERVE (1994)].	21
Figura 3. Fontes de CO ₂ e valores médios de d ¹³ C para os diversos tipos de vegetais. [Modificado de Libes (1992)].	27
Figura 4. Distribuição dos Grupos Fenólicos das ligninas e seus grupos funcionais. [Modificado de Orem <i>et al.</i> (1997)].	32
Figura 5. Relação entre as razões S/V e C/V e principais grupos de plantas associados à combinação dessas razões. [Modificado de Hedges <i>et al.</i> (1988)].	33
Figura 6. Sistema Lagunar Mundaú-Manguaba e principais formas de ocupação e uso das bacias de drenagem. [Fonte: Agência Nacional das Águas (2004)].	39
Figura 7. Mapa da Área de Estudo, com os pontos de amostragem de sedimento superficial e solos indicados pelos números.	40
Figura 8. Exemplos de Cromatogramas gerados: a) branco, com 9 padrões de recuperação; b) padrão, com 24 compostos; c) amostra com maior concentração de ligninas; d) amostras com menor concentração de ligninas.	51
Figura 9. Distribuição dos parâmetros físico-químicos da coluna da água ao longo das duas lagunas. MUN: Rio Mundaú, estação 301.	54
Figura 10. Valores de Umidade, Matéria Orgânica (MO) e Teor de finos ao longo das duas lagunas, canais e rios. PM: Rio Paraíba do Meio, estação 127; SUM: Rio Sumaúma (1) Antes Usina e (2) Após Usina, estações 316 e 317; MUN: Rio Mundaú, estação 301.	56
Figura 11. Distribuição de Carbono Orgânico, Clorofila <i>a</i> , Carboidratos totais e d ¹³ C ao longo das duas lagunas, canais e rios. PM: Rio Paraíba do Meio, estação 127; SUM: Rio Sumaúma (1) Antes Usina e (2) Após Usina, estações 316 e 317; MUN: Rio Mundaú, estação 301.	59
Figura 12. Concentração de Carbono Orgânico nas frações finas e grossas nas amostras de sedimentos dos diversos compartimentos. As barras indicam a média e os traços o desvio padrão. Valores Médios de C:N molar. PM: Rio Paraíba do Meio; MUN: Rio Mundaú; SUM: Rio Sumaúma.	60
Figura 13. Concentração de Carboidratos totais nas frações finas e grossas das amostras de sedimentos dos diversos compartimentos. As barras indicam a média e os traços indicam o desvio padrão. PM: Rio Paraíba do Meio; MUN: Rio Mundaú; SUM: Rio Sumaúma.	61
Figura 14. Distribuição da razão d ¹³ C nas frações finas e grossas das amostras de sedimentos dos diversos compartimentos. As barras indicam a média e os traços indicam o desvio padrão. PM: Rio Paraíba do Meio; MUN: Rio Mundaú; SUM: Rio Sumaúma.	63
Figura 15. Distribuição de Ligninas Totais ao longo das duas Lagunas, canais e rios. PM: Rio Paraíba do Meio, estação 127; SUM: Rio Sumaúma (1) Antes Usina e (2) Após Usina, estações 316 e 317; MUN: Rio Mundaú, estação 301.	66
Figura 16. Distribuição dos grupos fenólicos ao longo das duas lagunas, canais e rios. Vanilina, Siringil, Cinamil e P-hidroxifenil. PM: Rio Paraíba do Meio, estação 127; SUM: Rio Sumaúma (1) Antes Usina e (2) Após Usina, estações 316 e 317; MUN: Rio Mundaú, estação 301.	68
Figura 17. Concentração de Ligninas totais (lambda e S8) e grupos fenólicos nas frações finas e grossas das amostras de sedimentos dos diversos compartimentos. As barras	

indicam a média e os traços indicam o desvio padrão. Vanilina, Sinamil, Cinamil e P-hidroxifenil. PM: Rio Paraíba do Meio; MUN: Rio Mundaú; SUM: Rio Sumaúma.	69
Figura 18. Concentração de Carbono Orgânico, Carboidratos totais e $d^{13}C$ em diferentes etapas do plantio e uso do solo. SC: cana-de-açúcar (<i>sugarcane</i>).	72
Figura 19. Distribuição de Ligninas totais e grupos fenólicos nos diferentes estágios de utilização dos solos. * S8 = 159,45 mg/10g p.s. SC: cana-de-açúcar (<i>sugarcane</i>).	74
Figura 20. Dendograma dos grupos formados a partir dos resultados obtidos nos sedimentos superficiais, considerando os seguintes parâmetros: teor de finos, umidade, matéria orgânica, clorofila a, carboidratos, carbono e nitrogênio e $d^{13}C$	76
Figura 21. Composição da matéria orgânica dos sedimentos totais. Relação entre: a. teor de finos e carbono orgânico; b. carbono orgânico e nitrogênio total, c. carbono orgânico e carboidratos; d. $d^{13}C$ e Razão C:N; e. ligninas totais e Razão C:N e f. clorofila a e ligninas totais. RS: Rio Sumaúma; RPM: Rio Paraíba do Meio. Na figura 21c o faixa de valores para as fontes de MO estão adaptadas de Meyers (2003) F: Fitoplâncton; C3: Plantas C3 (lenhosas); C4: Plantas C4 (cana).	86
Figura 22. Relação S/V x C/V das amostras totais analisadas nos diferentes compartimentos. As faixas de valores são as descritas por Hedges <i>et al.</i> (1988). Gimnospermas (G), Angiospermas Lenhosas (A) e angiospermas não lenhosas (a). O ponto hachurado (cana) é referente à análises realizadas por Bernardes (2000).	88
Figura 23. Razão pBn/P das amostras totais ao longo das duas lagunas e rios.	89
Figura 24. Relação entre os compostos nas das frações finas (quadrados cheios) e grossas (quadrados vazios). a. Carboidratos (CHO) e carbono orgânico (C); b. Razão C:N e $d^{13}C$; c. Ligninas totais (?) e razão C:N e d. Razão entre os grupos fenólicos C/V e S/V.	90
Figura 25. Relação entre Ligninas e razão (Ad/Al)v das frações finas (quadrados cheios) e grossas (quadrados vazios).	92
Figura 26. Relação entre feopigmentos e clorofila a dos sedimentos totais dos diferentes compartimentos.	94
Figura 27. Correlação entre Ligninas totais e razão (Ad/Al)v dos sedimentos dos diferentes compartimentos.	95
Figura 28. Relação entre Razão ácido:aldeído do grupo vanilina e carboidratos totais nos sedimentos totais dos diferentes compartimentos.	97
Figura 29. Modelo conceitual da origem, transformação e destino da matéria orgânica em Mundaú-Manguaba. A escala da direita indica os valores das razões C:N, CHO/CO, C/V, S/V, (Ad/Al)v e Lambda (em mg/100mgCO). A escala da direita é referente aos valores de $d^{13}C$ em ‰. A linha tracejada com valores de porcentagem indicam a estimativa da participação média de material oriundo da cana-de-açúcar na composição total das amostras, calculada a partir dos valores de $d^{13}C$. O números acima (de 1 a 6) representam as etapas explicadas abaixo.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Grupos fenólicos e respectivas concentrações (em percentual de Carbono Orgânico) encontradas em cada tipo de vegetal.	32
Tabela 2. Sinais dos marcadores para as principais fontes de matéria orgânica, com destaque para a cana-de-açúcar (em itálico).	34
Tabela 3. Código, data, localização e observações gerais das amostras coletadas nas campanhas de agosto/06 e março/07.....	42
Tabela 4. Lista de Compostos utilizados no processo de extração e detecção de lignino-fenóis. Em itálico, 9 padrões de recuperação adicionados durante a extração. Os 16 compostos restantes correspondem aos padrões de concentração, utilizados na fase de detecção. * <i>Fenol utilizado como padrão de recuperação</i>	50
Tabela 5. Médias dos parâmetros físico-químicos da coluna da água das Lagunas Mundaú e Manguaba e dos canais. Nota: Temperatura; Salinidade; Concentração de Oxigênio Dissolvido; Saturação de Oxigênio Dissolvido; Turbidez e Clorofila-a. Entre parênteses valores de desvio-padrão. n: número de amostras.....	53
Tabela 6. Médias das concentrações de nutrientes inorgânicos dissolvidos da coluna da água das Lagunas Mundaú e Manguaba e dos canais. Nota: Entre parênteses estão descritos os valores de desvio-padrão. n: número de amostras. NID: Nitrogênio Inorgânico Dissolvido, soma das concentrações de Amônio, Nitrito e Nitrato.....	53
Tabela 7. Carbono orgânico e nitrogênio total, Razão C:N por peso, $d^{13}C$, carboidratos totais (CHO) e relação Carboidratos Totais: Carbono Orgânico $([CHO:CO]*100)$ nas amostras de sedimento. - indica que o cálculo C:N não foi realizado, pois não foi detectado Nitrogênio Orgânico (0 %).	58
Tabela 8: Concentração dos fenóis produtos da oxidação de moléculas de lignina. Vanilina, Siringil, Cinamil, <i>p</i> -hidroxifenil. ?: monômeros ou ligninas totais, somatório de V, S e C, em mg/100 mg de Carbono Orgânico. S8 monômeros ou ligninas totais em mg/10g de peso seco. * Razão das formas Ácidas (Ad) sobre Aldeídica (Al) dos compostos do grupo Vanilina.	65
Tabela 9. Parâmetros sedimentológicos das amostras de solo. Nota: Teor de Matéria Orgânica. Valores de granulometria representam a participação em percentagem de cada classe na composição das amostras. SC: cana-de-açúcar (<i>sugarcane</i>).	70
Tabela 10. Teores de Carbono Orgânico e Nitrogênio Total (em mg/g), razão C:N e Razão $d^{13}C$ das amostras de solo em diversos estágios de desenvolvimento da planta e uso do solo. SC: cana-de-açúcar (<i>sugarcane</i>).	71
Tabela 11. Distribuição de Lignino-fenóis nos diferentes estágios de utilização do solo. (Ad/Al)v: razão entre as formas ácidas e aldeídicas do grupo vanilina. SC: cana-de-açúcar (<i>sugarcane</i>).	73
Tabela 12. Comparação dos valores médios de Carbono Orgânico (CO), Razão C:N, Carboidratos (CHO), Razão CHO/CO, $d^{13}C$ e parâmetros de lignino fenóis nos compartimentos do sistema investigado com valores descritos para outros sistemas costeiros.....	99

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 BASE TEÓRICA	18
2.1 A CANA-DE-AÇÚCAR.....	18
2.1.1 Produção Brasileira de Cana-de-açúcar	18
2.1.2 Poluição causada pela atividade canavieira	20
2.2 SISTEMAS LAGUNARES.....	21
2.2.1 Características gerais	21
2.2.2 Fontes de Matéria Orgânica em Sistemas lagunares	22
2.2.3 Processos de transporte e sedimentação em Lagunas	23
2.3 COMPOSTOS ORGÂNICOS COMO INDICADORES DA ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA	25
2.3.1 Carbono orgânico e nitrogênio total e o Isótopo estável de carbono	26
2.3.2 Carboidratos	28
2.3.3 Ligninas	31
2.3.4 Sinais indicadores da origem da Matéria Orgânica	34
2.4 DEGRADAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	34
2.5 MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS	35
3 ÁREA DE ESTUDO	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 LOCAIS DE COLETA	40
4.2 AMOSTRAGEM.....	43
4.2.1 Coluna da água	43
4.2.2 Sedimentos e Solos	43
4.3 PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS E ANÁLISES GEOQUÍMICAS.....	43
4.3.1 Fracionamento das amostras	43
4.3.2 Determinação da Granulometria	44
4.3.3 Determinação dos Teores de Umidade e de Matéria Orgânica	44
4.3.4 Determinação de Carbono Orgânico e Nitrogênio Total e d ¹³C	45
4.3.5 Determinação de Carboidratos Totais	45
4.3.6 Determinação de Clorofila-a e Feopigmentos	46
4.3.7 Determinação de Lignino-Fenóis	46
4.4 TRATAMENTO ESTATÍSTICO	51
5 RESULTADOS	52
5.1 COLUNA DA ÁGUA	52
5.2 SEDIMENTOS	55
5.2.1 Parâmetros sedimentológicos	55
5.2.2 Carbono orgânico e nitrogênio total	56
5.2.2.1 Total.....	56
5.2.2.2 Frações.....	59
5.2.3 Carboidratos	60

5.2.3.1 Total.....	60
5.2.3.2 Frações.....	61
5.2.4 d¹³C	62
5.2.4.1 Total.....	62
5.2.4.2 Frações.....	62
5.2.5 Clorofila-a e Feopigmentos	63
5.2.6 Ligninas	64
5.2.6.1 Total.....	64
5.2.6.2 Frações.....	68
5.3 SOLOS.....	70
5.4 ANÁLISE DE CLUSTER.....	75
6. DISCUSSÃO	77
6.1 AS CONDIÇÕES DE CONTORNO E A COMPARTIMENTAÇÃO DO SISTEMA.....	77
6.1.1 Lagunas	78
6.1.2 Canais	79
6.1.3 Rios	79
6.2 Origem e o Destino da Matéria Orgânica nos Sedimentos.....	79
6.2.1 As fontes de Matéria Orgânica	79
6.2.2 Composição da Matéria Orgânica	80
6.2.3 Composição de Lignino-Fenóis	87
6.3 DISTRIBUIÇÃO DOS COMPOSTOS NAS FRAÇÕES SEDIMENTARES.....	89
6.4 A DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	93
6.5 COMPARAÇÃO COM OUTROS SISTEMAS.....	97
6.6 Sinais da Cana-de-açúcar nos Sedimentos.....	101
7 CONCLUSÕES	106
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
APÊNDICE.....	116

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, por apresentar condições climáticas ideais para o cultivo, bem como pelos incentivos governamentais e privados atualmente dados à atividade. Apesar da cana-de-açúcar estar presente na economia brasileira desde períodos coloniais, a produção intensificou-se a partir da década de 70, com a criação do Programa Brasileiro do Álcool (Pró-Álcool). A cada ano a produção de cana-de-açúcar vem aumentando, sendo que na safra 2006/2007 foi constatada uma produção superior a 400 milhões de toneladas (UNICA, 2006).

A produção de cana-de-açúcar é associada a uma série de impactos ambientais, geralmente relacionados à produção e ao processamento nas usinas, acarretando na poluição por fertilizantes, pesticidas e compostos orgânicos, principalmente pelo escoamento superficial das bacias de drenagem com cultivo, bem como o despejo direto de efluentes (vinhoto) pelas usinas sucroalcooleiras.

Sistemas estuarinos e lagunares, de uma maneira geral, são sistemas receptores de todo o escoamento das bacias de drenagem e, desta forma, podem se tornar receptores dos resíduos despejados pelas usinas, bem como do material proveniente do escoamento das áreas agrícolas. Para identificar e monitorar como as atividades agrícolas podem afetar sistemas naturais e, ainda, como esses sistemas respondem a tais pressões, freqüentemente têm-se usado compostos orgânicos como traçadores.

Os seres vivos geralmente são constituídos das mesmas classes químicas básicas (biopolímeros), diferenciados principalmente pela forma como esses biopolímeros se combinam. Geoquimicamente, as mais importantes são os carboidratos, as proteínas e os lipídios. Adicionalmente, plantas superiores contêm quantidade significativa de ligninas, componente essencial na construção de tecidos de suporte das plantas (KILLOPS; KILLOPS, 2005).

Desta maneira, compostos como carbono orgânico e nitrogênio total, isótopos estáveis de carbono e nitrogênio, pigmentos e carboidratos, juntamente com a identificação de lignino-fenóis, podem auxiliar na identificação da origem da matéria orgânica que compõem os sedimentos de um determinado local (GORDON; GONI, 2004; PAEZ-OSUNA *et al.*, 1998; ZOCATELLI, 2005). Como em ambientes aquáticos, as fontes de matéria orgânica são tanto de origem autóctone (plâncton,

plantas aquáticas) ou de origem alóctone (material proveniente da bacia de drenagem) (MUNSON; CAREY, 2004; VICHKOVITTEN; HOLMER, 2004), a comparação entre a concentração e a relação desses traçadores nos sedimentos de locais deposicionais com as concentrações em prováveis fontes pode indicar qual a origem do material orgânico ali presente.

Co o a cana-de-açúcar se adapta e se desenvolve bem em regiões costeiras, a atividade sucroalcooleira é bastante praticada nessas regiões, podendo gradativamente impactar e modificar suas características ambientais naturais (CHEESMAN, 2004).

Esse trabalho está inserido no projeto POLCAMAR, do convênio em Ciência e Tecnologia Brasil Alemanha, área de Ciências do Mar, intitulado “O impacto de Poluentes da Monocultura da Cana-de-açúcar em Estuários e Águas Costeiras do NE-E do Brasil: Transporte, Destino e Estratégias de Gerenciamento Sustentável”, que pretende verificar as condições atuais e pretéritas do impacto dos efluentes da indústria canavieira lançados nas lagoas costeiras Mundaú e Manguaba, Alagoas.

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o impacto da cana-de-açúcar sobre a qualidade da matéria orgânica nos sedimentos do sistema Lagunar Mundaú-Manguaba (AL). Para tanto, pretende-se cumprir os seguintes objetivos específicos:

- Verificar distribuição espacial da composição da matéria orgânica nos sedimentos superficiais do sistema através da razão elementar C:N, razão isotópica $d^{13}C$, carboidratos e lignino-fenóis, bem como nas principais fontes alóctones, como solos e rios;
- Qualificar lignino-fenóis em sedimentos e fontes, a fim de determinar sinais específicos da cana-de-açúcar para esses compostos;
- Avaliar a distribuição de carbono orgânico e nitrogênio total, $d^{13}C$, carboidratos e lignino-fenóis nas frações grossas e finas dos sedimentos, na tentativa de verificar em qual fração estes compostos estão predominantemente presentes;
- Avaliar o comportamento dos compostos nos solos ao longo dos vários estágios de desenvolvimento da cana;

- Verificar o padrão de distribuição dos parâmetros investigados ao longo das lagoas e associá-lo aos padrões de degradação e transformação da matéria orgânica.

2 BASE TEÓRICA

2.1 A CANA-DE-AÇÚCAR

2.1.1 Produção Brasileira de Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma gramínea do gênero *Saccharum*, do qual se destacam quatro espécies produzidas comercialmente. As plantas podem atingir até 5 metros de altura e, uma vez plantada, a cana pode render, normalmente, até cinco cortes (cinco safras) (UNICA, 2006).

A produção de cana-de-açúcar no Brasil é registrada desde períodos coloniais, com a intensiva produção e exportação de açúcar como especiaria, com maior produção, inicialmente, na região nordeste. O aumento na produção canavieira no país ocorreu principalmente a partir de 1970, com o surgimento do Pró-Álcool, Programa Brasileiro do Álcool. O principal objetivo deste programa era aumentar a produção de cana, visando o aumento da frota automobilística movida a álcool no país, bem como a exportação do álcool, levando em consideração a crise do petróleo que se instalava em um cenário mundial neste período. Aproximadamente nos anos 90, a produção sucroalcooleira passou por um processo de estagnação, uma vez que o preço do petróleo apresentava-se mais baixo. Atualmente, principalmente a partir de 2004, o Pró-álcool ressurgiu, principalmente com o surgimento dos carros bicombustíveis, bem como o atual incentivo pela produção de combustíveis mais limpos (MELO, 2003).

Nos últimos anos, todas as safras nacionais anuais batem novos recordes, sendo registrada uma produção em 2007 de aproximadamente 400 milhões de toneladas, confirmando o Brasil como maior produtor mundial de cana-de-açúcar, seguido da Índia e Austrália.

Cerca de 87 % da cana produzida no país é proveniente dos estados do centro-sul, com destaque para os estados de São Paulo, Paraná e Minas Gerais, com 62 %, 8% e 7 % da cana produzida no Brasil, respectivamente (Figura 1). O restante da cana (13 %) é produzido na região nordeste, com maior produção no estado de Alagoas, que representa mais da metade da produção da região e cerca de 6 % da produção nacional. Em média, 55 % da cana brasileira é destinada à produção de álcool e 45 % de açúcar. Como se planta cana nos estados do Centro-

Sul e do Nordeste tem-se dois períodos de safra no Brasil. Existem cerca de 307 usinas de açúcar e/ou álcool espalhadas pelo país, 128 das quais estão no estado de São Paulo. Na sua maioria, a cana ainda é colhida à mão, mas em São Paulo, cerca de 25 % da cana já é colhida de forma mecanizada. Cerca de 2,35 milhões de hectares são utilizados no Brasil para o plantio da cana e, todo o processo de produção de álcool, desde o plantio, colheita e industrialização propriamente dita, emprega cerca de 1 milhão de pessoas (UNICA, 2006).

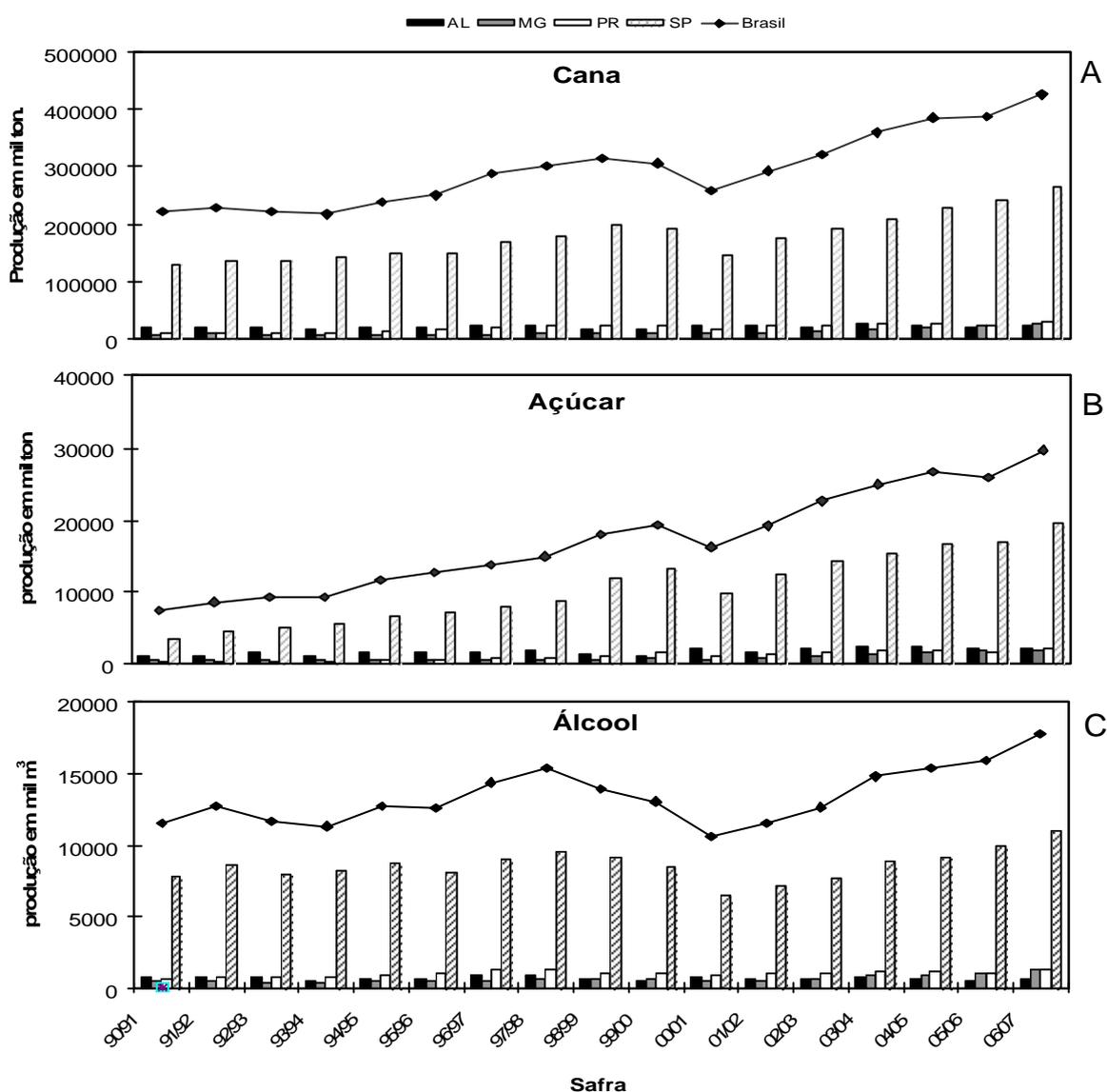


Figura 1: Produção anual: A) cana-de-açúcar; B) açúcar; C) álcool. [Fonte: UNICA (2006)].

2.1.2 Poluição causada pela atividade canavieira

De uma maneira geral, impactos da monocultura da cana-de-açúcar estão associados à perda de biodiversidade dos solos, devido à mudança no habitat natural, bem como à poluição da água, dos solos e do ar. Os problemas ambientais ligados à atividade são relacionados principalmente às fases de plantio, colheita e processamento da cana (CHEESMAN, 2004; UNICA, 2006).

A poluição das águas associada ao plantio da cana é decorrente principalmente do escoamento superficial das áreas cultivadas, acarretando na contaminação de corpos hídricos com nutrientes, sedimentos e pesticidas, devido à erosão e lixiviação dos solos. A lavagem dos solos e, conseqüentemente, o carreamento de materiais nas bacias de drenagem é geralmente influenciada pelo regime de chuvas do local. Estudos em áreas agrícolas demonstram que a aplicação de fertilizantes e pesticidas em períodos secos diminui a lixiviação e perda desses compostos (CHEESMAN, 2004).

Durante o processamento da cana nas indústrias, a principal forma de poluição é associada ao despejo de rejeitos industriais, principalmente o vinhoto e águas de lavagem da cana, ricos em matéria orgânica. O despejo do vinhoto em águas naturais acarreta no aumento da DBO, concentração de metais e óleos da água (CHEESMAN, 2004).

Tanto o material proveniente da drenagem das bacias de drenagem, quanto o material despejado pelas usinas é altamente associado a altas concentrações de carboidratos, podendo aumentar à sua concentração em águas e sedimentos (CHEESMAN, 2004; PAEZ-OSUNA *et al.*, 1998). O carboidrato presente nesses resíduos é composto principalmente por celulose e glicose, bem como é verificada a presença de outros açúcares geralmente em menores proporções. Além de carboidratos, fibras de cana-de-açúcar são ricas em ligninas, de maneira diferente das ligninas originalmente presentes no ambiente.

O plantio intermitente de cana-de-açúcar, e de todas as culturas de uma maneira geral, aumenta os riscos de erosão, lixiviação, salinização e posterior empobrecimento dos solos. A erosão e perda de solos é influenciada principalmente ao grau de perturbação dos solos, à intensidade de chuvas e ao gradiente topográfico (CHRISTOFOLETTI, 1980). O impacto da cana-de-açúcar em sistemas

costeiros depende principalmente da tipologia do sistema receptor, evidenciando se há maior retenção ou exportação desse material.

2.2 SISTEMAS LAGUNARES

2.2.1 Características gerais

Lagunas são corpos de água geralmente de baixa profundidade, direcionados paralelamente à linha de costa, normalmente separados do oceano por uma barreira arenosa e conectado a ele por um ou mais canais (KJERFVE, 1994; KNOPPERS; KJERFVE, 1999). Kjerfve (1994) classifica sistemas lagunares como enclausurados, restritos ou abertos, dependendo da ligação que a laguna tem com o oceano (Figura 2), sendo que o Sistema Lagunar Mundaú-Manguaba se encaixa na primeira classificação. Dependendo desses fatores geomorfológicos, a troca de água com o mar pode ser amenizada, influenciando no tempo de residência da água no interior da laguna, bem como na distribuição da salinidade, verificando-se lagunas com água doce à hipersalina. Além disso, a salinidade também é influenciada por fatores climáticos, como taxas de precipitação e evapotranspiração.

No mundo, cerca de 13 % da região costeira é composta por sistemas lagunares que são gradativamente modificados por processos naturais, além de geralmente sofrerem grande pressão antrópica (KJERFVE, 1994). Por estarem geralmente associadas à grande produtividade primária e secundária, lagoas costeiras apresentam grande importância sócio-econômica relacionada principalmente à atividade pesqueira. Além disso, são sistemas altamente sensíveis a impactos ambientais, principalmente em lagunas enclausuradas, que apresentam maior tempo de residência.

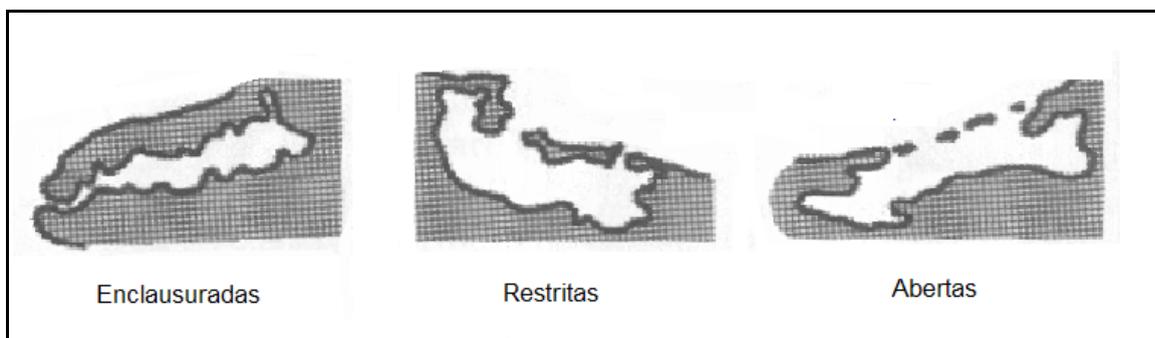


Figura 2. Principais tipos de lagoas costeiras. [Fonte: KJERVE (1994)].

2.2.2 Fontes de Matéria Orgânica em Sistemas lagunares

Estuários e sistemas lagunares são locais de intensa mistura de material orgânico proveniente da drenagem continental, da produção primária autóctone, bem como materiais provenientes da troca de material com o oceano adjacente. No entanto, esses sistemas são geralmente associados a altas taxas de produtividade primária e, desta forma, sinais de matéria orgânica autóctone podem prevalecer em relação ao alóctone (HEDGES; KEIL, 1999). Em locais dominados por rios, a grande descarga de sedimentos faz com o material alóctone tenha participação significativa na quantidade e qualidade da matéria orgânica presente (GORDON; GONI, 2004).

Adicionalmente, ambientes costeiros normalmente são densamente povoados, implicando em uma fonte extra de material orgânico, relacionada ao despejo de efluentes domésticos e/ou industriais. Associado ao despejo direto de efluentes, a modificação na utilização das bacias de drenagem, como o desenvolvimento de práticas agrícolas, pode acarretar na modificação do tipo de material carregado para dentro dos corpos da água em relação ao material que seria proveniente de bacias naturais.

A produção primária é uma das maiores fontes de matéria orgânica para o ambiente marinho, podendo indicar o estado trófico, o potencial de eutrofização e capacidade pesqueira de um determinado local (KNOPPERS, 1994). Dentre os fatores que possam limitar a produção primária, podem ser citados o suprimento de nutrientes, a disponibilidade de luz, a salinidade e temperatura (KILLOPS; KILLOPS, 2005).

Dentre os produtores primários encontrados em lagunas, estão espécies de fitoplâncton, micro e macroalgas, microfitobentos, macrófitas, marismas e mangues, com dominância de alguns grupos, mas, geralmente, o que se verifica é a mistura de fontes. Ainda, pode haver uma alternância no domínio das espécies fitoplanctônicas, que pode variar temporal e espacialmente. Em lagunas enclausuradas e restritas, pode haver crescimento de macrófitas, devido ao alto tempo de residência das águas, associado ao à introdução de nutrientes (KNOPPERS, 1994).

Em sistemas lagunares, as taxas de produção primária são normalmente associadas a padrões sazonais, como pluviosidade e temperatura, podendo ser observada variação no tipo de metabolismo nestes sistemas, havendo geralmente

um balanço entre o metabolismo autotrófico e heterotrófico (CARMOUZE, 1994; KNOPPERS, 1994).

Além da produtividade primária, em regiões tropicais os rios podem ser um agente importante na introdução de material para dentro de lagoas, uma vez que carregam grande parte do material intemperizado e produzido nas bacias de drenagem (CHRISTOFOLETTI, 1980). O volume de água transportado pelos rios varia conforme características geomorfológicas locais, regime de chuvas, taxas de infiltração e condições climáticas de uma maneira geral. A turbulência e velocidade de fluxo dos rios irão afetar diretamente a quantidade de material carregado, determinando o *trabalho* realizado pelo rio, ou seja, a capacidade de erosão, transporte e deposição final dos detritos (CHRISTOFOLETTI, 1980).

O material pode ser transportado de três formas por um rio: i) por solução, quando o material intemperizado está dissolvido na água, sendo depositado quando há a supersaturação dos compostos dissolvidos; ii) por suspensão, principalmente no caso materiais mais finos, como argilas e silte, os quais permanecem em suspensão enquanto houver velocidade suficiente para seu transporte, sedimentando principalmente em locais com águas mais paradas e, finalmente, iii) por saltação, processo relacionado ao transporte de partículas mais grossas, como areias e seixos, raramente colocados em suspensão (CHRISTOFOLETTI, 1980; SUGUIO; BIGARELLA, 1979).

Além de padrões pluviométricos, o escoamento superficial é dependente da topografia do local (grau de declividade) e das taxas de evapotranspiração (CHEESMAN, 2004). Ainda, a cobertura e tipo de manejo dos solos, bem como do tipo de vegetação predominante no local também irão influenciar nas taxas de escoamento superficial e, conseqüentemente, na drenagem continental (ODUM, 1986). Atividades agrícolas podem intensificar a lixiviação e lavagem dos solos, uma vez que ocorre a intensa aplicação de produtos agro-químicos, bem como revolvimento e exposição do solo, facilitando processos erosivos (KRUSCHE *et al.*, 2002; MUNSON; CAREY, 2004; ODUM, 1986; VAGSTAD *et al.*, 2000).

2.2.3 Processos de transporte e sedimentação em Lagoas

Em zonas tropicais úmidas os aportes de materiais pelo escoamento e drenagem continental e fluvial são intensificados, principalmente pelo padrão de

chuvas destas regiões. O suprimento de sedimentos para sistemas lagunares é fortemente relacionado aos padrões climáticos, principalmente devido às diferenças do escoamento superficial em diferentes taxas de pluviosidade. A distribuição deste material é influenciada pelos padrões de circulação da laguna, associados às correntes de maré, fluxo fluvial e ao regime de ventos (BIRD, 1994), este último fundamental em lagunas enclausuradas. Além de rios, o mar e o transporte atmosférico também podem ser possíveis fontes de sedimentos para sistemas lagunares.

Quando a principal fonte material para dentro da laguna são os rios, os sedimentos podem ser compostos por partículas de tamanho que varia de argilas à areia grossa. Geralmente, o material mais grosso é logo depositado nas desembocaduras dos rios, enquanto o material mais fino pode ser depositado ao longo de todo o corpo lagunar. Além disso, a distribuição de sedimentos ao longo das lagunas é fortemente influenciada por seus padrões hidrodinâmicos, com partículas mais finas geralmente depositadas nas partes internas, onde a hidrodinâmica geralmente é menos intensa. De uma maneira geral, sedimentos finos permanecem mais tempo em suspensão, além de serem facilmente ressuspensos e retrabalhados por processos físicos. A sedimentação de finos, além de associados à hidrodinâmica, como citado, está associada também à agregação com pelotas fecais e/ou a coagulação das partículas (NICHOLS; BOON, 1994). A existência de vegetal marginal, como bancos de marismas, pode influenciar na introdução de sedimentos para dentro da laguna, uma vez que esse tipo de vegetação pode agir como uma barreira, impedindo que parte dos materiais adentre na lagoa.

Processos de transporte e modificações dos sedimentos podem ser induzidos principalmente pela energia de ondas e marés, em lagunas abertas, bem como por ação dos ventos e atividade biológica (NICHOLS; BOON, 1994). Características das partículas como tamanho, formato, densidade, composição e processamento biológico também são fatores de grande influência nos processos de transporte, deposição e acumulação de sedimentos (SUGUIO; BIGARELLA, 1979).

Modificações biológicas dos sedimentos estão relacionadas a processos de estabilização e desestabilização. No primeiro caso, a secreção de filmes orgânicos por organismos, como poliquetas e algas, acaba ligando as partículas de sedimentos, tornando-as mais resistentes a processos erosivos e de ressuspensão. Já a desestabilização dos sedimentos é fortemente associada à bioturbação,

mecanismo o qual causa o revolvimento dos sedimentos por organismos bentônicos, que acabam bioirrigando e oxigenando camadas mais profundas dos sedimentos, alterando-os quimicamente (MARINELLI; WILLIAMS, 2003; SUN; DAI, 2005).

2.3 COMPOSTOS ORGÂNICOS COMO INDICADORES DA ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA

Todos os seres vivos, incluindo vegetais e animais, são constituídos por elementos químicos básicos como o carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre (CHONPS), bem como alguns elementos traço (Mg, F, Fe, Na, Cl, Si, entre outros). A maior diferença é a essencialidade de cada elemento nos processos metabólicos de cada ser vivo. Desta forma, os elementos se combinarão de formas diferentes, sendo encontrados em diferentes proporções (BENNET; FRIEDEN, 1971) e formando diferentes compostos, os biopolímeros.

De uma maneira geral, os polímeros orgânicos mais importantes são as proteínas, lipídios e carboidratos, além da presença de ligninas em vegetais superiores (KILLOPS; KILLOPS, 2005). Tais compostos podem ser denominados marcadores biogeoquímicos (EGLINTON; MURPHY, 1969; OREM *et al.*, 1997). A composição bioquímica de cada organismo, ou seja, a qualidade orgânica dos organismos irá variar de acordo com a combinação desses biopolímeros (BENNET; FRIEDEN, 1971; KILLOPS; KILLOPS, 2005). Por exemplo, cerca de 40 a 60 % do carbono orgânico de fitoplâncton é composto por proteínas, 20 a 40 % de carboidratos e 5 a 20 % por lipídeos (LIBES, 1992).

O ambiente costeiro, de uma maneira geral, representa um local de intensa mistura de materiais de origem marinha e terrestre. Este último pode perfazer grande parte do carbono orgânico presente em sedimentos marinhos, que podem ser introduzidos principalmente por rios, mas, também por marismas e manguezais (BIANCHI *et al.*, 1999; DATTA *et al.*, 1999). A diferenciação do tipo da matéria orgânica, ou seja, qual a origem deste material encontrado em sedimentos pode ser realizada através de análises químicas, avaliando a concentração de determinados marcadores geoquímicos (EGLINTON; MURPHY, 1969) e comparando-a com padrões verificados em possíveis fontes.

Orem *et al.* (1997) sugerem que bons marcadores geoquímicos devem apresentar quatro características principais: i) refletir as respostas dos organismos

precursores às mudanças ambientais; ii) apresentar baixa degradabilidade; iii) ser o mais particular possível e iv) que os sinais permaneçam estáveis após deposição. Processos de oxidação, redução e outras reações evidentemente ocorrem, mas as moléculas alteradas podem ser na maioria das vezes, relacionadas ao seu precursor biológico original (EGLINTON; MURPHY, 1969).

Estudos com sedimentos superficiais podem auxiliar no entendimento da evolução e composição de sedimentos antigos, uma vez que refletem o ambiente imediato após a deposição (EGLINTON; MURPHY, 1969). A observação da distribuição vertical da quantidade e qualidade da matéria orgânica pode indicar a evolução temporal das fontes para um determinado ambiente, avaliar o nível de base dos compostos (ESTEVES, 1988), bem como observar mudanças nas formas de utilização das bacias de drenagem (HEDGES; KEIL, 1999).

2.3.1 Carbono orgânico e nitrogênio total e o Isótopo estável de carbono

A forte ligação covalente entre as moléculas de carbono permite que ocorra a acumulação, bem como a preservação de toda ou parte do carbono originalmente depositado após processos diagenéticos, na forma dos biopolímeros já citados (EGLINTON; MURPHY, 1969). A utilização de marcadores como carbono orgânico e nitrogênio total, associada à razão entre os isótopos estáveis do carbono (^{13}C e ^{12}C) pode indicar qual a origem da matéria orgânica, ou seja, qual o organismo precursor.

As concentrações de carbono orgânico e nitrogênio total em sedimentos podem variar bastante, resultado das diferentes taxas de entrada de material orgânico para diferentes locais. No entanto, a identificação da origem da matéria orgânica é realizada através da razão entre esses dois elementos, uma vez que representa a proporção de carbono e nitrogênio requerida pelo produtor primário para a realização da fotossíntese. De uma maneira geral, razões C:N entre 6 e 10 indicam a produção fitoplanctônica como principal fonte de material orgânico (GORDON; GONI, 2003; LIBES, 1992; MUNSON; CAREY, 2004; REDFIELD *et al.*, 1963). Já razões mais elevadas, maiores que 20, indicam que plantas superiores são as principais fontes de material para o sistema, pois são constituídas de um material mais duro e rico em carbono, como galhos e folhas.

Por sua vez, a razão entre os isótopos estáveis do carbono, denominada $\delta^{13}\text{C}$, também podem indicar qual o tipo de vegetal deu origem aquele material, uma

vez que seus valores são resultado de como o produtor primário assimilou o dióxido de carbono, ou seja, a trajetória assimilatória utilizada e a qual o isótopo preferencialmente assimilado (KILLOPS; KILLOPS, 2005; ODUM, 1986).

Na figura 3 estão representadas as formas de assimilação e valores de $\delta^{13}\text{C}$ encontrados nas diferentes classes de vegetais. De uma maneira geral, plantas C3, representadas pela maioria das plantas lenhosas, assimilam gás carbônico através do ciclo de Calvin-Benson, apresentando valores $\delta^{13}\text{C}$ de aproximadamente -28 ‰, uma vez que assimilam preferencialmente moléculas do isótopo ^{12}C . Por outro lado, plantas C4, representadas pelas gramíneas, utilizam o ciclo de Hatch-Slack e apresentam valores de $\delta^{13}\text{C}$ próximos a -12 ‰. Ainda, existem plantas CAM, como leguminosas, que aparentemente utilizam processos e valores de $\delta^{13}\text{C}$ intermediários às duas classes anteriormente citadas. E, finalmente, o fitoplâncton, que utiliza o carbonato que está dissolvido na água para realizar a fotossíntese, apresentando valores de $\delta^{13}\text{C}$ próximos à -20 ‰ (GLEIXNER *et al.*, 2002; GORDON; GONI, 2003; KILLOPS; KILLOPS, 2005; ODUM, 1986).

Os valores de C:N e $\delta^{13}\text{C}$ encontrados em sedimentos muitas vezes podem mostrar-se intermediários aos valores encontrados na literatura, de acordo com determinado tipo de fonte (HEDGES; PARKER, 1976). Esse fato indica e comprova como sedimentos são heterogêneos e, na maioria das vezes, como ocorre a mistura de material orgânica de diversos tipos de fonte.

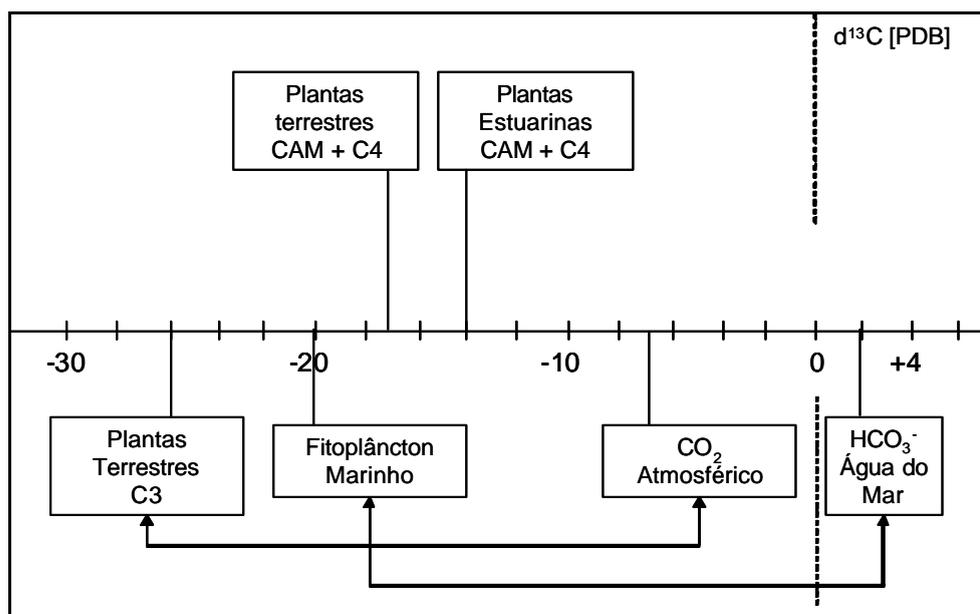


Figura 3. Fontes de CO₂ e valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ para os diversos tipos de vegetais. [Modificado de Libes (1992)].

As respostas desses marcadores às mudanças ambientais geralmente são rápidas, corroboradas por diferenças dos valores dessas razões ao longo do tempo e do espaço. Esse padrão é resultado da variação de dominância de fontes para um determinado local e, principalmente, mudanças nos padrões de material terrestre trazido para dentro do sistema, o que pode ser resultado direto nas mudanças da forma de utilização de solo (JOLIVET *et al.*, 2006).

Muitas vezes podem ocorrer modificações nas razões C:N, como resultado de processos de degradação, geralmente ocasionando um aumento da razão, uma vez que compostos nitrogenados são mais lábeis. No entanto, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ permanecem constantes mesmo quando existem evidências de degradação (KILLOPS; KILLOPS, 2005; LIBES, 1992).

2.3.2 Carboidratos

Carboidratos compreendem uma grande fração da matéria orgânica de solos e sedimentos, podendo abranger de 2 a 30 % do estoque de carbono orgânico encontrado em sedimentos (TEECE; FOGEL, 2006). Por apresentarem uma grande interação com metais e outros compostos orgânicos, estudos com carboidratos podem ser importantes na bioavaliação de poluentes inorgânicos e orgânicos (MECOZZI *et al.*, 2000).

Por serem os primeiros constituintes produzidos no processo fotossintético, carboidratos são os compostos na natureza normalmente presentes em maiores quantidades (BENNET; FRIEDEN, 1971; BURDLOFF *et al.*, 2001; MOERS *et al.*, 1994). Pertencentes aos grupos orgânicos funcionais dos aldeídos e cetonas têm como função biológica a reserva de energia, formação da parte estrutural e antidessecante de plantas e organismos (BENNET; FRIEDEN, 1971; BLOOMFIELD; STEPHENS, 1980; KILLOPS; KILLOPS, 2005). Como são facilmente e preferencialmente degradados, açúcares menores podem ser rapidamente reciclados dentro do sistema (MOERS *et al.*, 1994; TEECE; FOGEL, 2006).

Naturalmente, os carboidratos ocorrem desde formas mais simples a formas estruturais mais complexas (MECOZZI *et al.*, 2000). As formas mais simples compreendem moléculas precursoras diretas da fotossíntese, os monossacarídeos, presentes em maior quantidade nas formas de pentoses e hexoses. Por exemplo,

pode-se citar a glicose, normalmente presente em maiores quantidades quando comparada a outros açúcares.

Sacarídeos mais complexos e resistentes são formados pela condensação de dois ou mais monossacarídeos: dissacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos, compostos por duas, de três a dez e acima de dez moléculas de monossacarídeos, respectivamente. Carboidratos, de uma maneira geral, são também são compostos percussores de outros biopolímeros como proteínas e lipídeos, uma vez que provém a energia e elementos necessários na biossíntese de ácido graxos, aminoácidos e terpenos, percussores na formação dos compostos citados (BLOOMFIELD; STEPHENS, 1980; KILLOPS; KILLOPS, 2005).

Dentre os polissacarídeos, o mais importante e abundante é a celulose, que caracteriza grande parte da matéria orgânica de vegetais (BURDLOFF *et al.*, 2001; KILLOPS; KILLOPS, 2005). No algodão, por exemplo, cerca de 90 % da concentração total de carboidratos é composta de celulose. Já em madeiras (troncos) essa proporção pode atingir 50 % (BENNET; FRIEDEN, 1971).

As principais fontes de carboidratos em sedimentos marinhos são a produção primária fitoplanctônica, incluindo dinoflagelados, diatomáceas e cianobactérias. Nesses sedimentos, carboidratos compreendem na maioria monômeros (como glicose e galactose) ou como açúcares combinados, como polissacarídeos (BORCH; KIRCHMAN, 1997). Em estuários e ambientes lagunares, de uma maneira geral, além da produção do fitoplâncton, que é elevada, existe a entrada de materiais provenientes da drenagem continental, bem como o despejo de efluentes, que podem alterar a concentração e a qualidade natural destes açúcares (COTANO; VILLATE, 2006; MOERS *et al.*, 1994).

A distribuição de monossacarídeos e polissacarídeos pode ser usada na diferenciação de fontes diferentes de material orgânico, distinguindo fontes marinhas de terrestres (PAEZ-OSUNA *et al.*, 1998), bem como na distinção de diferentes grupos vegetais, uma vez que certos açúcares são característicos de determinadas classes de organismos (EGLINTON; MURPHY, 1969). No entanto, apenas a relação entre carboidratos totais no sedimento e carbono orgânico total (CHO:CO) já pode indicar qualitativa e quantitativamente se o material orgânico dos sedimentos é de origem natural ou proveniente de dejetos (PAEZ-OSUNA *et al.*, 1998). Em locais nos quais a matéria orgânica é baseada na produção fitoplanctônica e/ou plantas nativas, essa razão normalmente é inferior a 20, enquanto que locais que recebem

material de bacias de drenagem com produção agrícola, incluindo produção de cana-de-açúcar, esses valores podem ser mais elevados que 20. No caso de dejetos industriais e/ou urbanos, essa razão pode ser ainda maior que 30 (PAEZ-OSUNA *et al.*, 1998).

Entretanto, carboidratos são facilmente degradados e, muitas vezes, a interpretação com base apenas nesses biopolímeros pode ser comprometida, necessitando a utilização conjunta de outros biomarcadores geoquímicos (BERGAMASCHI *et al.*, 1997; COTANO; VILLATE, 2006; MOERS *et al.*, 1994).

Métodos de quantificação de carboidratos abrangem desde metodologias mais simples, como análises colorimétricas, a métodos mais complexos, com o emprego de cromatografia. O primeiro método avalia principalmente a quantidade total dos carboidratos, enquanto que no segundo método estão incluídos trabalhos de qualificação dos açúcares presentes em determinadas matrizes.

A avaliação de carboidratos totais pode ser realizada com a extração com ácidos fortes e/ou extração em água. O primeiro tipo de extração quantifica carboidratos estocados, incluindo carboidratos estruturais, enquanto que a extração com água avalia carboidratos mais lábeis, facilmente extraíveis (BURDLOFF *et al.*, 2001).

O método de determinação de carboidratos totais descrito por Dubois (1956) e Gerchakov e Hatcher (1972), consiste no tratamento da amostra com fenol e ácido sulfúrico, após extração em água e homogeneização em ultra-som. Este método é recomendado para determinação total de carboidratos em amostras geológicas que contenham quantidades razoáveis de açúcares (EGLINTON; MURPHY, 1969; GREENLAND; HAYES, 1978). No método colorimétrico, geralmente utiliza-se glicose como padrão de quantificação, uma vez que este açúcar é encontrado em grandes quantidades e geralmente é produzido na quebra de moléculas maiores durante a extração (GERCHAKOV; HATCHER, 1972; LIU *et al.*, 1973). Os resíduos formados resultam em uma solução que varia da cor amarela a marrom, dependendo da concentração, lida em espectrofotômetro. O comprimento de onda de 485 nm mostra-se adequado para diversos tipos de açúcar (DUBOIS *et al.*, 1956; GREENLAND; HAYES, 1978; LIU *et al.*, 1973).

2.3.3 Ligninas

Ligninas são biopolímeros aromáticos encontrados única e exclusivamente em vegetais superiores (HEDGES; PARKER, 1976; MUNSON; CAREY, 2004; TAREQ *et al.*, 2006). É considerado o segundo composto orgânico mais abundante nas plantas, uma vez que a celulose é encontrada geralmente em maiores quantidades (HEDGES; MANN, 1979). Aproximadamente de 40 a 60 % do material lenhoso é composto por moléculas de celulose, enquanto que ligninas perfazem cerca de 20 a 30 % deste material (KILLOPS; KILLOPS, 2005). Pelo fato de estarem presentes apenas em vegetais superiores, ligninas são compostos orgânicos amplamente utilizados como marcadores de fontes terrestres, bem como utilizados na sua diferenciação do material de origem marinha (BIANCHI *et al.*, 1999; MUNSON; CAREY, 2004).

Originalmente formadas a partir de monossacarídeos, as moléculas de ligninas são utilizadas na formação e maturação do xilema, sendo essencial na formação estrutural e capacidade de suporte das plantas (HEDGES; MANN, 1979; KILLOPS; KILLOPS, 2005). Desta forma, ligninas estão muitas vezes associadas à celuloses e hemiceluloses (EL-GAMMAL *et al.*, 1998) e, geralmente, de menor degradabilidade, quando comparadas a outros biopolímeros, como carboidratos, proteínas e lipídeos.

A oxidação das moléculas de ligninas em condições alcalinas dá origem a grupos fenólicos mais simples, usados como indicadores da fonte da matéria orgânica (GONI; HEDGES, 1990; HEDGES; PARKER, 1976). De uma maneira geral, as ligninas são classificadas em quatro grupos: siringil, vanilina, *p*-hidroxifenil e cinamil. Os três primeiros são encontrados nas formas de cetônica, ácida e aldeídica, enquanto que o cinamil apenas é verificado na forma ácida (OREM *et al.*, 1997) (Figura 4). Os grupos siringil, vanilina e cinamil são encontrados exclusivamente em plantas superiores, enquanto que algumas formas de *p*-hidroxifenil podem também ser verificadas em macroalgas e fitoplâncton (KILLOPS; KILLOPS, 2005). Assim, podem ser classificados como principais indicativos de aporte de matéria orgânica de origem terrestre os grupos siringil, vanilina e cinamil.

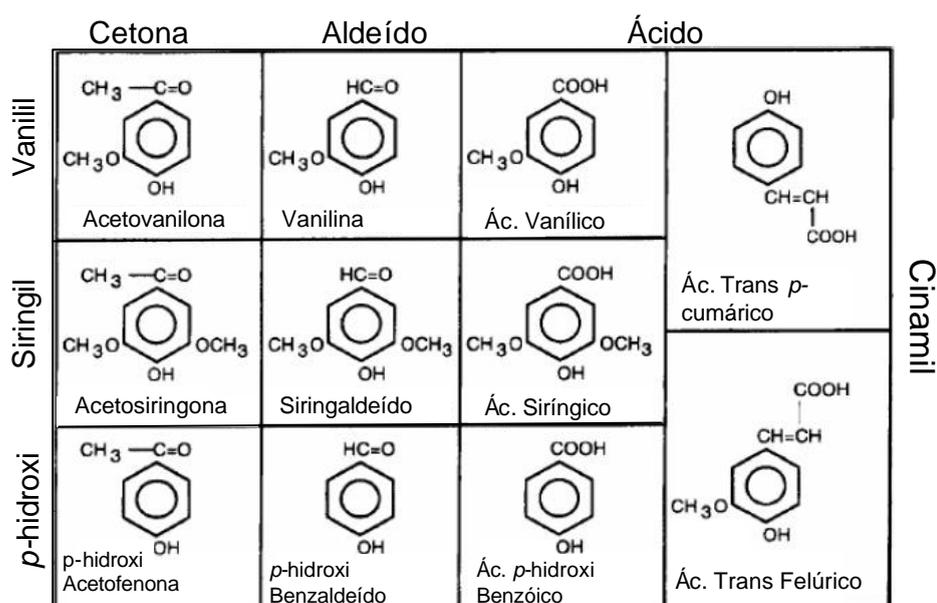


Figura 4. Distribuição dos Grupos Fenólicos das ligninas e seus grupos funcionais. [Modificado de Orem *et al.* (1997)].

Além da concentração de cada um desses fenóis e, principalmente, dos grupos fenólicos como um todo, a razão entre esses compostos poderá indicar quais o (s) tipo (s) de vegetal (is) der (am) origem à matéria orgânica presente em um determinado local (GONI; HEDGES, 1990; HEDGES; MANN, 1979), uma vez que essas concentrações, razões e combinações entre os compostos variam de acordo com o tipo de planta, se é mais lenhosa ou foliar (Tabela 1).

Tabela 1. Grupos fenólicos e respectivas concentrações (em percentual de Carbono Orgânico) encontradas em cada tipo de vegetal.

Grupo	VEGETAÇÃO			
	<i>Gimnospermas lenhosas</i>	<i>Angiospermas Lenhosas</i>	<i>Gimnospermas não-lenhosas</i>	<i>Angiospermas não-lenhosas</i>
Vanilina	4,0 - 13,0	2,7 - 8,0	1,9 - 2,1	0,6 - 3,0
Siringil		7,0 - 8,0		1,0 - 3,0
Cinamil			0,8 - 1,2	0,4 - 3,1
Exemplos	<i>Coníferas</i>	<i>Árvores com flores em geral</i>		<i>Gramíneas</i>

[Modificado de Killops e Killops (2005)].

De uma maneira geral, gimnospermas e angiospermas lenhosas apresentam maiores quantidades de fenóis do grupo Siringil, enquanto que angiospermas não lenhosas, como as gramíneas, apresentam em sua composição fenóis do grupo Cinamil. O grupo Vanilina está presente em todos os tipos e tecidos vegetais, sendo utilizado como um composto normalizador dos demais grupos (KILLOPS; KILLOPS, 2005; ZOCATELLI, 2005). Desta forma, os grupos Siringil e Cinamil serão sempre relacionado com o grupo Vanilina. Geralmente, baixas razões Siringil/Vanilina (S/V), associadas a baixas razões Cinamil/Vanilina (C/V) caracterizam tecidos de gimnospermas lenhosas, enquanto que altas razões C/V são associadas a plantas vasculares não lenhosas (HEDGES; MANN, 1979) (Figura 5). Em plantas não lenhosas normalmente são encontrados uma maior grupo de fenóis, além dos dois observados no grupo cinamil (HEDGES; PARKER, 1976).

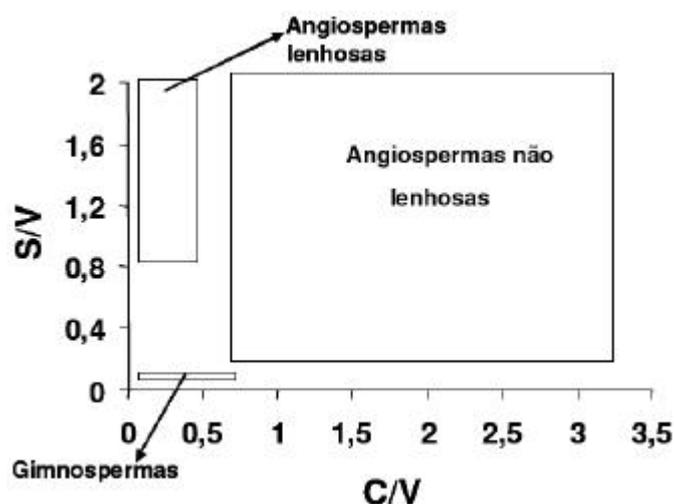


Figura 5. Relação entre as razões S/V e C/V e principais grupos de plantas associados à combinação dessas razões. [Modificado de Hedges *et al.* (1988)].

Apesar de lignino-fenóis serem relativamente de baixa degradação, alguns tipos de fungos e bactérias são capazes de quebrar e degradar suas moléculas (KILLOPS; KILLOPS, 2005). A história oxidativa de ligninas em sedimentos pode ser representada pelas razões das formas Ácida/Aldeídica do grupo vanilina ($[Ad/Al]_v$), uma vez que ocorre uma maior produção da forma ácida nos processos de oxidação das ligninas. Razões $(Ad/Al)_v$ superiores a 0,4 são indicativos que esse material já está sofrendo processos de degradação (GORDON; GONI, 2004; OREM *et al.*, 1997).

Estudos com lignino-fenóis são importantes tanto na caracterização da origem orgânica do material presente em sedimentos superficiais, para diferenciação de

matéria de origem alóctone da de origem autóctone, quanto em estudos de dispersão de material terrestre ao longo de gradientes de salinidade e/ou estuarino (GORDON; GONI, 2004; HEDGES; MANN, 1979; HEDGES; PARKER, 1976). Além disso, ligninas como biomarcadores geoquímicos ao longo da coluna sedimentar, em estudos paleoambientais, podem indicar a mudança na dominância de certos tipos de vegetais e, assim, indicar mudanças de padrões climáticos de uma maneira geral e de formas de uso do solo (TAREQ *et al.*, 2006; TAREQ *et al.*, 2004; ZOCATELLI, 2005).

2.3.4 Sinais indicadores da origem da Matéria Orgânica

Resumidamente, os sinais encontrados em sedimentos que possam indicar qual a origem da matéria orgânica, anteriormente indicados ao longo da base teórica, estão descritos na tabela 2.

Tabela 2. Sinais dos marcadores para as principais fontes de matéria orgânica, com destaque para a cana-de-açúcar (em itálico).

Marcador	<i>Cana-de-açúcar</i>	Plantas C3	Fitoplâncton
C:N ¹	<i>Maior que 20</i>	Maior que 20	~6,6
$\delta^{13}\text{C}^2$	<i>Entre -12 e -16 ‰</i>	Entre -25 e -27 ‰	~-20 ‰
CHO:CO ³	<i>Entre 20 e 30</i>	Entre 20 e 30	Menor que 10
Razão do fenóis de Ligninas ⁴	<i>C/V maior que S/V</i>	S/V maior que C/V	-

[Fontes: ¹Redfield *et al.* (1963); ²Killops e Killops (2005); ³Paez-Osuna *et al.* (1998); ⁴Hedges *et al.* (1988)].

2.4 DEGRADAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

A ciclagem da matéria orgânica em sistemas lagunares tropicais é geralmente rápida, principalmente devido às baixas profundidades geralmente encontradas, bem como às altas temperaturas nessas regiões (ESTEVES, 1988). O tempo de residência e a oxigenação das águas também podem incrementar as taxas de degradação nesses sistemas. Tais condições criam ambientes propícios para o crescimento microbiano, que atua diretamente na degradação da matéria orgânica (COTANO; VILLATE, 2006).

A formação de sedimentos ricos em matéria orgânica encontrada em sedimentos varia muito de acordo com uma série de fatores, como as taxas de produção primária, representando o material de origem autóctone, bem como condições que permitam a preservação desse material, como baixa energia física e baixos teores de oxigênio (FAHL; STEIN, 1997; KILLOPS; KILLOPS, 2005). Além disso, como parte da matéria orgânica é degradada na própria coluna da água, a profundidade do local é um fator importante nas taxas de preservação desse material, principalmente pelo tempo de exposição das partículas orgânicas e, conseqüentemente, na sua degradação durante a deposição (ALONGI, 1994; FRIEDL *et al.*, 1998).

As taxas nas quais cada uma das classes de compostos é degradada difere muito. De uma maneira geral, moléculas simples, como aminoácidos, peptídeos e carboidratos de baixo peso molecular são solúveis e mais facilmente degradados. Já proteínas e carboidratos estruturais são mais resistentes que os compostos anteriormente citados, mas também são rapidamente reciclados, quando comparados a materiais mais recalcitrantes, como material oriundo de vegetais. Ligninas são pouco degradadas, sendo o biopolímero mais resistente. Compostos orgânicos mais simples ligados a essas macromoléculas podem ser mais bem preservados e encontrados em maiores quantidades (EL-GAMMAL *et al.*, 1998; KILLOPS; KILLOPS, 2005).

2.5 MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS

A matéria orgânica presente em solos é constituída por resíduos principalmente de plantas, mas também de animais e microorganismos. Esse material pode ser encontrado de maneira bastante alterada, denominado húmus, como também pode estar em formas orgânicas mais resistentes (GLEIXNER *et al.*, 2002; MACHADO, 2002; ROSCOE; MACHADO, 2002; SOLOMON *et al.*, 2000).

Dentre as funções da matéria orgânica em solos as principais são a formação de agregados estáveis e proteção da superfície do solo e manutenção das amplas funções biológicas, incluindo a imobilização e liberação de nutrientes necessários para o crescimento de plantas e estocagem de carbono (BENDING *et al.*, 2004; MACHADO, 2001; ROSCOE; MACHADO, 2002). Estima-se que 58 % da matéria

orgânica de solos é composto por carbono orgânico o que, desta forma, implica em um fator de aproximadamente 1,74 ($MO = 1,74 * CO$) (CONCEIÇÃO *et al.*, 1999; MACHADO, 2001; MACHADO *et al.*, 2003). No entanto, dependendo da origem desse material, esse fator pode variar bastante, podendo ser de até 2,5 (CONCEIÇÃO *et al.*, 1999).

A maioria das funções do solo definida acima está relacionada à fração húmica da matéria orgânica, que é bastante reativa e resistente, sendo relacionada principalmente a processos de adsorção de nutrientes, bem como estabilização dos solos (GREENLAND; HAYES, 1978). No entanto, a estabilidade proporcionada pelo húmus é facilmente perturbada por mudanças ambientais, principalmente mudanças da cobertura vegetal e tipo de manejo de solo (SOLOMON *et al.*, 2000)

A quantificação e qualificação da matéria orgânica de solos são importantes para entender a dinâmica do carbono orgânico em diferentes sistemas com diferentes formas de uso e, assim, aplicar formas mais adequadas de manejo para cada local.

3 ÁREA DE ESTUDO

O sistema lagunar Mundaú-Manguaba está situado no estado de Alagoas, entre as latitudes de 9° 35' e 9° 46' Sul, e entre as longitudes de 35° 44' e 35° 58' Oeste (ANA, 2004) (Figura 6). O sistema é constituído pelas lagunas Manguaba (a oeste) e Mundaú (a leste), canais de ligação entre as lagunas e diversas ilhas. A desembocadura do sistema é comum às duas lagunas, com aproximadamente 250 metros de largura (OLIVEIRA *et al.*, 1993). O clima predominante na região é definido como tropical, com chuvas nas estações de outono e inverno e verão seco com chuvas escassas.

A laguna Mundaú possui uma área de 27 km² e profundidade média de dois metros. A principal bacia hidrográfica drena uma área de aproximadamente 4.126 km², constituída pelo do Rio Mundaú, que percorre trinta municípios nos estados de Alagoas e Pernambuco. Já Manguaba possui uma área de 42 km² e profundidade média de aproximadamente 2,5 metros e uma malha hidrográfica mais extensa que Mundaú. Os principais rios que drenam material para esta laguna são o Paraíba do Meio e Sumaúma, sendo que Rio Paraíba do Meio, principal bacia hidrográfica da laguna, drena uma área de 3.330 km², percorrendo vinte municípios. O Rio Sumaúma drena uma área de 206 km², percorrendo cinco municípios. Além dos rios citados, existe a micro bacia do Rio dos Remédios, localizada entre as duas lagunas, que drena uma área de aproximadamente 54 km² (ANA, 2004). A vazão média anual do rio Mundaú é de 35 m³/s e dos rios Paraíba do Meio e Sumaúma são, respectivamente, 23 e 5 m³/s. Esses valores variam grandemente entre as épocas seca e chuvosas (OLIVEIRA; KJERFVE, 1993).

A maré na região é definida como meso-maré semi-diurna, com uma amplitude de aproximadamente 1,44 metros. No entanto, essa variação é apenas verificada na desembocadura do sistema, sendo bastante reduzida no interior das lagoas, devido a uma amortização da maré pelo canal de entrada (OLIVEIRA; KJERFVE, 1993). Mundaú recebe maiores influências das correntes de maré que Manguaba que, por sua vez, apresenta um maior tempo de residência de suas águas em seu interior, enquanto que Manguaba praticamente não recebe aporte de água marinha. O tempo de residência das águas em Mundaú é de cerca de duas semanas, enquanto que em Manguaba é de aproximadamente dois meses (ANA, 2004; OLIVEIRA; KJERFVE, 1993).

A vegetação existente ao redor do sistema é composta principalmente pela floresta atlântica úmida, constituída por manguezais, tabuleiros, mata ciliar e restingas. Os três últimos subsistemas são os mais degradados, sendo os tabuleiros e a mata ciliar amplamente substituídos por plantação de cana-de-açúcar. Principalmente na região dos canais de ligação, há uma cobertura vegetal composta por extensos bosques de manguezal, transformados em Unidades de Conservação (UC), nas formas de Área de Preservação Permanente (APA) e Reserva Ecológica (ANA, 2004).

A modificação e processos antrópicos que vêm ocorrendo na região pelo menos nos últimos quatro séculos, mas com uma significativa intensificação nas últimas três décadas. Entre as mudanças pode ser citado o intensivo desmatamento desde o período imperial, ocorrendo a substituição da mata nativa por extensas fazendas de coqueirais e canaviais. Além disso, neste período já se inicia a implantação dos engenhos de açúcar, posteriormente substituídos por grandes usinas, principalmente nos séculos XIX e XX (ANA, 2004). Atualmente, existem 10 usinas sucroalcooleiras na região, que processam a cana de uma área de aproximadamente 180.000 ha.

A partir do século XX, ocorre uma maior ocupação demográfica no entorno da laguna Mundaú em relação à Manguaba, devido à construção da estrada de ferro no vale do Rio Mundaú. A partir da década de setenta ocorre então a expansão de Maceió, iniciando-se o processo de favelização nas margens da laguna, aumentando significativamente o lançamento direto de efluentes domésticos para o seu interior.

Dentre as principais atividades econômicas exercidas na região, pode-se destacar a pesca artesanal e a extração do sururu, esta última apenas em Mundaú. Porém essas atividades vêm sendo bastante prejudicadas com o aumento da poluição nas lagunas, sendo verificado uma diminuição expressiva no estoque do pescado (ANA, 2004). Além da pesca, outras atividades realizadas no entorno das lagunas, bem como em suas bacias de drenagem, merecem um maior destaque, como a produção intensiva de cana-de-açúcar, instalação de usinas sucroalcooleiras, instalação de uma indústria cloroquímica ao lado de Maceió, existência de uma fábrica de fertilizantes próximo ao Rio Mundaú, atividade agropecuária e implantação de matadouros em locais inadequados.

A monocultura de cana-de-açúcar é a principal atividade agrícola nas bacias de drenagem, que vem inclusive substituindo diversas culturas que existiam na região.

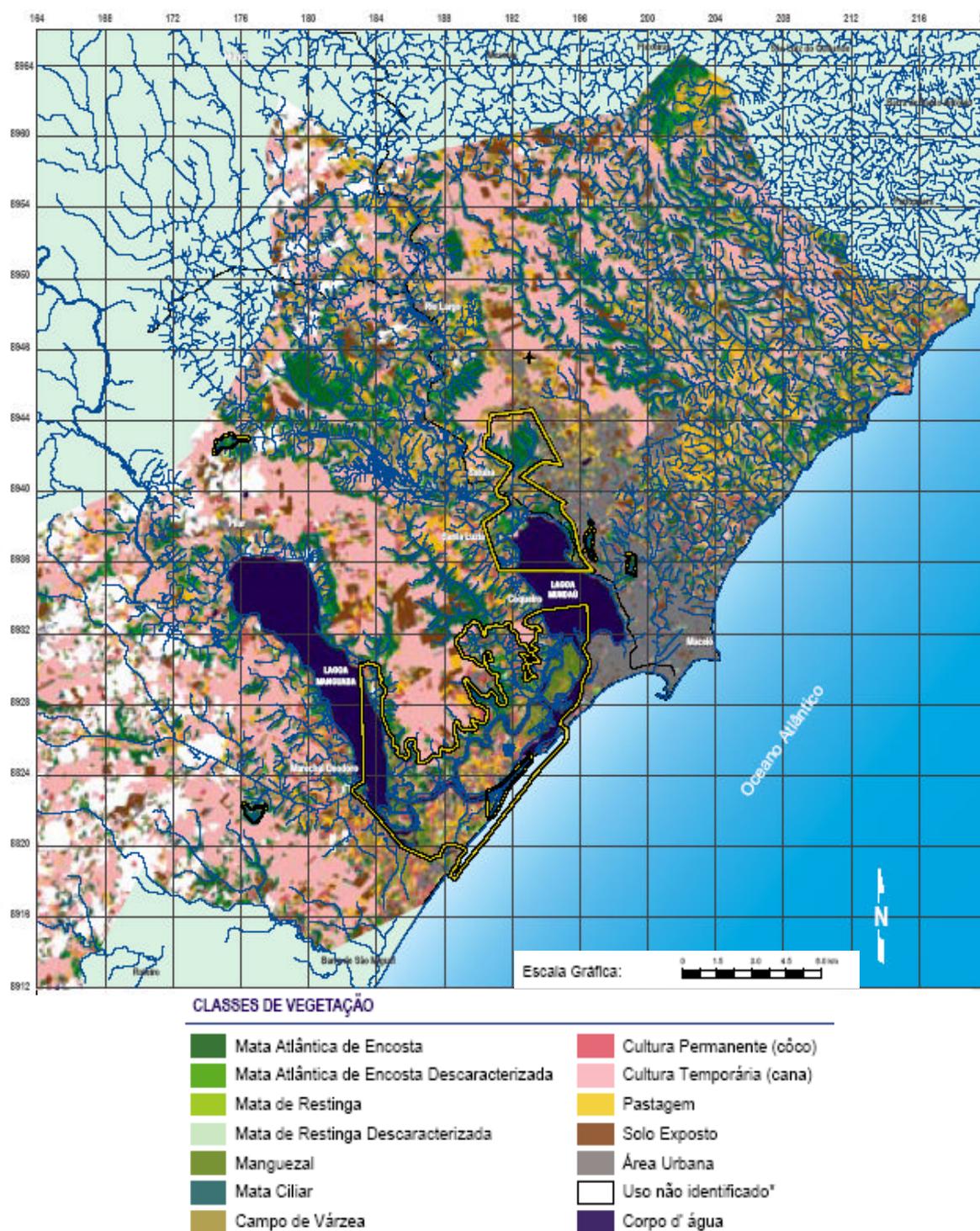


Figura 6. Sistema Lagunar Mundaú-Manguaba e principais formas de ocupação e uso das bacias de drenagem. [Fonte: Agência Nacional das Águas (2004)].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 LOCAIS DE COLETA

A estratégia de amostragem adotada para este trabalho consistiu na coleta de sedimentos superficiais ao longo das lagunas de Mundaú e Manguaba, em seus canais de ligação ao mar, dos principais rios que drenam material para o interior das lagunas e de amostras superficiais de solos em vários estágios de desenvolvimento da cana-de-açúcar. Ademais, nos locais onde foram coletadas amostras de sedimento no interior das lagunas também foram coletadas amostras de água para um controle das condições ambientais da área estudada. Na tabela 3 estão descritos os pontos de amostragem, com observações sobre os locais e na figura 7 estão plotados os pontos de amostragem de sedimentos. As amostras de água correspondem aos mesmos números marcados para os sedimentos, com exceção dos rios Paraíba do Meio e Sumaúma, nos quais não foram coletadas amostras da coluna da água.

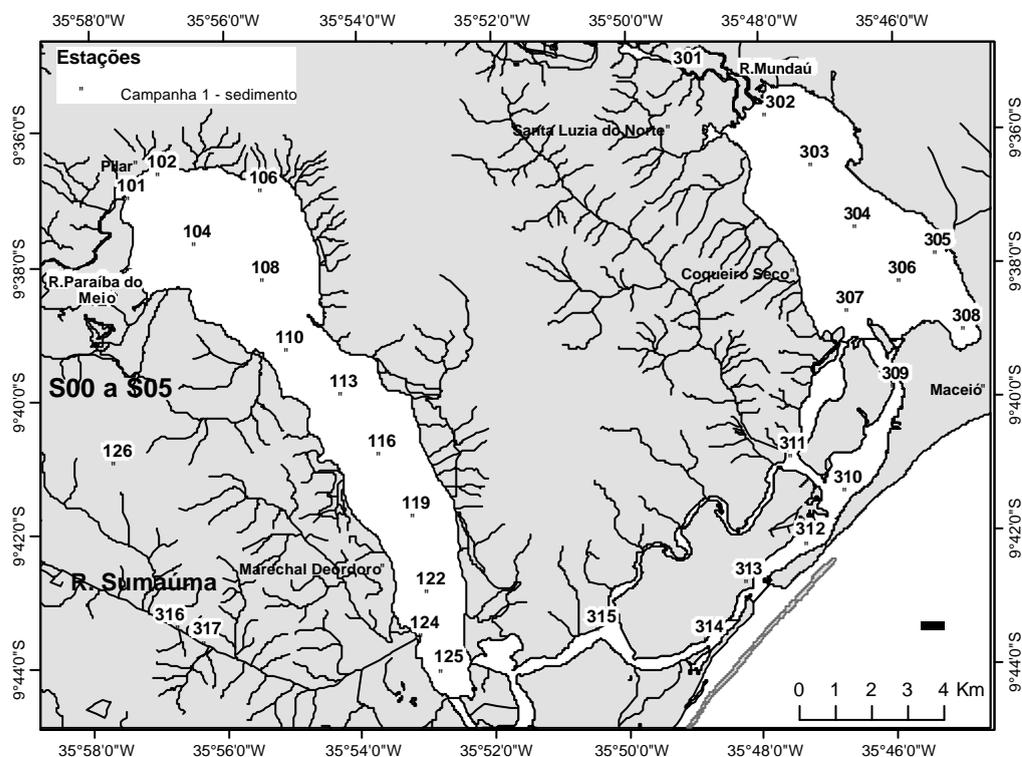


Figura 7. Mapa da Área de Estudo, com os pontos de amostragem de sedimento superficial e solos indicados pelos números.

As coletas dos sedimentos superficiais das lagoas, canais e rios foram realizadas em agosto de 2006, enquanto que as amostras de solos foram realizadas em março de 2007. Na primeira campanha, foram coletadas trinta amostras de água e trinta de sedimento, incluindo as dos rios e dos canais, e uma amostra de solo (126). Na segunda campanha foram coletadas mais oito amostras de solo, representando diversas etapas do plantio da cana. Além dos solos que abrangem os diversos tamanhos de plantas, também foram coletadas amostras de solos aleatórias (S091 e S093), bem como uma amostra de caxixe, que consiste em uma fase do solo anterior ao plantio, na qual é misturado ao solo restos de fibras de cana, fertilizantes e o vinhoto como adubo.

Tabela 3. Código, data, localização e observações gerais das amostras coletadas nas campanhas de agosto/06 e março/07.

Local	Amostras		Data da		Localização			Observações
	Sedimento/Solo	Amostragem	Latitude	Longitude				
L. Manguaba	101	8/8/2006	9° 37'	2,2	35° 57'	23		
	102	8/8/2006	9° 36'	41	35° 56'	57,3		
	106	8/8/2006	9° 37'	44,4	35° 56'	25,1		
	104	8/8/2006	9° 36'	56,2	35° 55'	25,1		
	108	8/8/2006	9° 38'	15,3	35° 55'	24,1		
	110	8/8/2006	9° 39'	18,1	35° 55'	2,6		
	113	8/8/2006	9° 39'	58,7	35° 54'	14,3		
	116	8/8/2006	9° 40'	52,3	35° 53'	41,3		
	119	8/8/2006	9° 41'	47,6	35° 53'	10,9		
	122	8/8/2006	9° 42'	56,1	35° 52'	58,4		
	124	8/8/2006	9° 43'	36,4	35° 53'	3	Saída do Rio Sumaúma	
	125	8/8/2006	9° 44'	6,9	35° 52'	46	Próximo aos Canais	
	L. Mundaú	302	10/8/2006	9° 35'	51,1	35° 47'	52	Saída do Rio Mundaú
303		10/8/2006	9° 36'	35,8	35° 47'	10,1		
304		10/8/2006	9° 37'	31,3	35° 46'	32		
305		10/8/2006	9° 37'	56,4	35° 45'	20,1		
306		10/8/2006	9° 38'	19,7	35° 45'	52,8		
307		10/8/2006	9° 38'	46,8	35° 46'	40,4		
308		10/8/2006	9° 39'	3,3	35° 44'	55,9	Próximo a Maceió	
Canais		309	10/8/2006	9° 39'	55,5	35° 45'	59,6	
	310	10/8/2006	9° 41'	27	35° 46'	43,3		
	311	10/8/2006	9° 40'	56,7	35° 47'	30,6		
	312	10/8/2006	9° 42'	15	35° 47'	17		
	313	10/8/2006	9° 42'	50	35° 48'	12	Desembocadura	
	314	10/8/2006	9° 43'	41	35° 48'	49		
	315	10/8/2006	9° 43'	32,4	35° 50'	25,2		
Rios	301	10/8/2006	9° 35'	12,3	35° 49'	2,7	Rio Mundaú	
	127	8/8/2006	9° 35'	46	35° 0'	18,5	Rio Paraíba do Meio	
	316	10/8/2006	9° 43'	26,2	35° 56'	42,5	Rio Sumaúma – antes da Usina	
	317	10/8/2006	9° 43'	40	35° 56'	19,4	Rio Sumaúma – após a Usina	
Solo	126	8/8/2006	9° 40'	59,6	35° 57'	38,6	Cana com 200 cm de altura	
	S00	4/3/2007	9° 40'	8,3	35° 54'	91	Solo com ripas de cana	
	S01	4/3/2007	9° 41'	32,7	35° 57'	19	Recém Arado – sem plantas	
	S02	4/3/2007	9° 41'	32,7	35° 57'	19	Cana com 20 cm de altura	
	S03	4/3/2007	9° 41'	32,7	35° 57'	19	Cana com 100 cm de altura	
	S04	4/3/2007	9° 41'	32,7	35° 57'	19	Caxixe	
	S05	4/3/2007	9° 41'	7,8	35° 57'	60	Cana com 250 cm de altura	
	S091	10/3/2007	9° 34'	43,6	35° 52'	21	Solo próximo à fábrica	
	S093	10/3/2007	9° 35'	8,1	35° 74'	74	Pós queimada	

[Fonte: Este estudo].

4.2 AMOSTRAGEM

4.2.1 Coluna da água

Parâmetros físico-químicos da coluna da água como temperatura, condutividade, salinidade pH, concentração e saturação de oxigênio dissolvido, turbidez e clorofila-*a* foram medidos *In situ*, com a utilização de multissonda Fa. *Yellow Springs Instruments*, YSI 6600D, assim como a obtenção da profundidade dos pontos de amostragem. Além disso, com a utilização de uma garrafa tipo *Van Dorn*, foram coletadas amostras de água para análise dos nutrientes inorgânicos dissolvidos (fosfato, nitrato, nitrito, amônio e silicato). As amostras coletadas permaneceram refrigeradas até o momento da filtração em laboratório, com filtros *Whatmann* GF/F (vibra de vidro e diâmetro de 47 mm). A metodologia empregada na determinação dos nutrientes inorgânicos dissolvidos foi de acordo com Grasshoff *et al.* (1983), realizada no LABMAR, na UFAL, pelo técnico Manoel Messias.

4.2.2 Sedimentos e Solos

As amostras de sedimento foram coletadas com um amostrador de fundo tipo *Van Veen* (cerca de 5 cm superiores), enquanto que as amostras de solo foram obtidas com o auxílio de uma espátula. Todas as amostras foram armazenadas em sacos plásticos, previamente identificados, e mantidas congeladas até o posterior processamento em laboratório.

4.3 PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS E ANÁLISES GEOQUÍMICAS

4.3.1 Fracionamento das amostras

Em laboratório, as amostras foram descongeladas e homogeneizadas em um ambiente escuro, uma vez que um dos parâmetros da matriz analisada inclui pigmentos. Primeiramente, foi separada uma quantidade suficiente de material para a determinação dos teores de umidade e de matéria orgânica, granulometria e concentração de pigmentos sedimentares. Do restante do material úmido, parte foi seca sem a realização do fracionamento e outra parte foi lavada exaustivamente

com água destilada em peneiras de 2 mm e de 63 μm , para a separação das frações grossas (de 63 μm a 2 mm de tamanho) das frações finas (menores que 63 μm de tamanho), para posterior análise nessas frações também. Colocadas em beckers, as amostras foram deixadas em estufa a 70 °C. O tempo de secagem deste material variou bastante, de acordo com a quantidade de água necessária no peneiramento. Quando secas, as amostras foram maceradas e armazenadas em frascos previamente descontaminados com HCl 10 % e identificados, até o momento das análises. Em algumas amostras a quantidade de material em algumas das frações após o peneiramento e secagem foi muito pequena, não sendo possível a realização de todas as análises previstas nestas frações. Na maioria dos casos, preferiu-se usar esse pouco material para análises elementares e isotópicas de carbono e nitrogênio, parâmetros que serão utilizados por todo o grupo de pesquisa.

4.3.2 Determinação da Granulometria

As amostras foram pesadas em beckers (cerca de três gramas) e durante duas semanas foi adicionado peróxido de hidrogênio, para a queima da matéria orgânica. Quando verificado o fim desse processo (ausência de borbulhamento), as amostras foram centrifugadas e lavadas várias vezes com água destilada, sendo em seguida adicionado o agente dispersante hexametáfosfato (20 g/L), agitado por 24 horas. As amostras foram então lidas em um analisador de partículas a laser (CILAS, 1064). A curva granulométrica foi calculada com a utilização do programa estatístico *GRADISTAT 4.0*.

4.3.3 Determinação dos Teores de Umidade e de Matéria Orgânica

Uma pequena quantidade de amostra úmida foi pesada em papel alumínio, disposta de maneira que ficasse uma fina camada de sedimento, a fim de facilitar a secagem completa das amostras. O material foi então colocado em estufa a 60 °C e pesadas após 72 horas. Quando secas, as amostras foram pesadas em cadinhos e colocadas em mufla a 450 °C durante 10 horas, para determinação gravimétrica do teor de matéria orgânica (Müller, 1967).

4.3.4 Determinação de Carbono Orgânico e Nitrogênio Total e $d^{13}C$

Para as análises de carbono orgânico e nitrogênio total, bem como de $d^{13}C$, foi realizada descarbonatação das amostras com ácido clorídrico 1M (MÜLLER, 1967). As amostras acidificadas permaneceram sob agitação durante a noite, sendo centrifugadas e lavadas várias vezes com água destilada, para retirada completa do ácido, e colocadas, então, para secar em estufa a 60 °C. Depois de secas, as amostras descarbonatadas foram maceradas e parte foi encaminhada para o Laboratório de Oceanografia Química da UERJ, para análise de carbono orgânico e nitrogênio total (analisador elementar CE Instruments, modelo EA 1110). Outra parte das amostras descarbonatadas foi enviada para o Centro de Ecologia Marinha Tropical, em Bremen, na Alemanha, Instituto o qual também está vinculado o projeto, para as análises do isótopo estável de carbono ($d^{13}C$), utilizando o padrão PBD. A determinação de $d^{13}C$ foi realizada no espectrômetro de massas marca Finigan – Delta plus.

4.3.5 Determinação de Carboidratos Totais

O método utilizado para avaliar a concentração de carboidratos totais foi o método ácido sulfúrico – fenol, sugerido por Gerchakov e Hatcher (1972). Cerca de 50 mg de sedimento seco foram pesados em tubos tipo *falcon*, sendo adicionados 20 ml de água deionizada e homogeneizados durante 10 minutos em ultra-som. Em tubos de ensaio foi recolhida uma alíquota de 1 ml dessa solução, sendo adicionado 1 ml de fenol 5 %, agitando-se em *vortex* e adicionando em seguida 5 ml de ácido sulfúrico concentrado, de maneira rápida para facilitar a homogeneização dos reagentes. Após atingirem temperatura ambiente, os tubos foram centrifugados e realizada a leitura em espectrofotômetro (Fento, 700 *plus*) em comprimento de onda 485 nm. As concentrações finais de carboidratos foram calculadas com a equação gerada na curva de calibração, para qual foi utilizada uma solução estoque de glicose de 50 mg/g de solução. Desta forma, os valores de carboidratos estão expressos em mg de glicose por grama de sedimento seco.

4.3.6 Determinação de Clorofila-a e Feopigmentos

Aproximadamente 500 mg de sedimento foi pesado em um tubo apropriado para análise de clorofila. A metodologia realizada para extração de pigmentos foi a sugerida por Strickland; Parsons (1972), com acetona p.a. por 20 horas em freezer e leitura em espectrotômetro (Spectrophotometer Hitachi, modelo 100) nos comprimentos de onda de 750 nm, 665 nm, 648 nm e 630 nm, com posterior acidificação com HCl 1M, para leitura nos comprimentos de onda 750 nm e 665 nm. Procurou-se padronizar o tempo de homogeneização das amostras com acetona em um minuto de agitação em vortex. Os cálculos utilizados para a concentração de clorofila a e feopigmentos são os sugeridos por Lorenzen (1967):

$$\text{Chl-a (mg g}^{-1}\text{)} = (A'_{665} - A'_{665a}) * 2,43 * 11 * v \text{ (ml)} * [P \text{ (g)}]^{-1} * l^1 \text{ e}$$

$$\text{Feo (mg L}^{-1}\text{)} = (1,7 A'_{665a} - A'_{665}) * 2,43 * 11 * v \text{ (ml)} * [P \text{ (g)}]^{-1} * l^1$$

Onde:

Chl-a: concentração de clorofila a expressos em microgramas por grama de sedimento úmido;

Feo: concentração de feopigmentos expressos em microgramas por grama de sedimento úmido;

A'665 = (A₆₆₅ - A₇₅₀): Absorbância lida a 665 nm, descontada da leitura de turbidez (750 nm), antes da acidificação;

A'665a = (A_{665a} - A_{750a}): Mesmo que acima, após acidificação;

v: Volume de acetona utilizado na extração (ml);

P: Peso do sedimento amostrado (g) e,

l: Percurso óptico (comprimento da cubeta) (neste caso, 5 cm).

4.3.7 Determinação de Lignino-Fenóis

O método utilizado para determinação de lignino-fenóis é o modificado de Hedges *et al.* (1982), que consiste na oxidação da lignina com óxido de cobre (CuO) em meio alcalino associado a altas temperaturas (GONI; HEDGES, 1995; HEDGES; ERTEL, 1982).

Durante a oxidação, as macromoléculas de lignina são quebradas, sendo produzidos pequenos grupos fenólicos simples e detectados através da cromatografia gasosa. As concentrações e razões entre esses fenóis podem indicar qual a quantidade e qualidade de tecido e planta vascular que esteve presente na amostra (GONI; HEDGES, 1990; HEDGES; MANN, 1979). Para que fenóis possam ser eficientemente extraídos é necessário que se tenha uma quantidade adequada de material a ser analisado (10 a 200 mg de sedimento seco), uma vez que esse volume irá depender do teor de carbono orgânico de cada amostra. Como em algumas frações, principalmente nas grossas, foram encontrados baixos valores de carbono, não foi possível realizar a análise, pois a quantidade de amostra necessária para a detecção era superior que o máximo suportado pelas bombas de digestão (aproximadamente 500 mg).

A metodologia consiste na pesagem das amostras juntamente com os reagentes ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 300 mg de CuO) em cápsulas de aço inoxidável (denominadas minibombas), adicionando em seguida NaOH (previamente borbulhado em N_2) com o cuidado para evitar a formação de bolhas. Durante 45 minutos as minibombas foram colocadas em um purgador de N_2 para retirada total do oxigênio. Após esse procedimento, as minibombas foram cuidadosamente fechadas e colocadas em um carroussel acoplado ao forno, para digestão das amostras por aproximadamente duas horas e meia, à uma temperatura de 155-160°C. Terminada esta outra etapa, esperava-se as minibombas atingirem temperatura ambiente para iniciar o procedimento de extração.

Na etapa de extração, o conteúdo do interior das minibombas foi colocado em tubos de ensaio, sendo realizada a lavagem e recolhimento dos resíduos das minibombas por três vezes com NaOH 4 %, para certificar que não ocorre perdas de material durante essa etapa. Esse material foi centrifugado e o sobrenadante colocado em outros tubos de ensaio. Em seguida, foi adicionado 1 ml de HCl concentrado (retirado do congelador) aos extratos, verificando o pH em seguida (que deveria estar em torno de 1). Então, foi adicionado a cada amostra 25 μl de uma solução com 9 compostos conhecidos, utilizados como padrões de recuperação (Tabela 4). Após isso, foi adicionado 3 ml de éter previamente bi-destilado às amostras acidificadas, homogeneizando e centrifugando em seguida por 10 minutos a 2000 rpm. Com isso, formavam-se duas camadas bem distintas, das quais o

extrato orgânico (superior) foi retirado dos tubos de ensaio com o auxílio de pipetas *pasteur* e colocados em outros tubos de ensaio. Esse processo de centrifugação com éter foi repetido por três vezes, para minimizar perdas dos fenóis durante essa fase.

O material recolhido nos tubos de ensaio foi então cuidadosamente transferido para as colunas de Na₂OH₄, colocadas em um *rack* de secagem, com fluxo de N₂ de 100 ml/min, para secagem do éter quando ele passa pela coluna para os vials, nos quais ficam isolados os fenóis das ligninas secas.

Os extratos de lignina após a extração, são eluídos em 75 µl de piridina e derivatizadas com 25 µl de Bstfa, sendo 2 µl dessa solução final, injetados em cromatografia gasosa a gás HP 5890 equipado com detector de chama ionizante (FID) e coluna capilar de sílica DB-1 (*J&W Scientific*) com 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno, programada para elevar a temperatura de 100 a 320 °C a 3 °C.min⁻¹ e com o gás carreador hidrogênio. A identificação dos fenóis é realizada através de padrões de referências (16 compostos mais os 9 de recuperação, totalizando 25) conforme descrito na tabela 7. A média da precisão analítica é de ± 10 % para os produtos de lignina oriundos da oxidação de CuO. O tempo total para que a amostra percorra toda a coluna é de aproximadamente 77 minutos, sendo que cada composto tem seu tempo de retenção e detecção. No final, foi gerado um cromatograma com os compostos identificados de acordo com o tempo de saída e quantificados do padrão de recuperação eVI* (Figura 8; Tabela 4). Os resultados da quantidade de lignina são expressos em ng por 100 mg de Carbono Orgânico de amostra (CO). O total dos fenóis oriundo da oxidação da lignina (Λ) é dividido em 4 grupos de fenóis conforme os compostos: Vanilil (V), Siringil (S), Cinamil (C) e p-Hidroxi (P) (Tabela 4). O índice de degradação é obtido através das razões entre ácidos/aldeídos entre os grupos de fenóis analisados. Os cálculos das concentrações dos compostos fenólicos oriundos da lignina são realizados a partir da equação que segue, utilizando a etil vanilina (eVI*) para corrigir o valor da massa encontrada para cada um dos fenóis:

$$MX_{amostra} = \frac{\text{Área } X_{amostra}}{\text{Área } eV_{amostra}} \times \left(\frac{mX_{padrão}}{\text{Área } X_{padrão}} \right) \times \left(\frac{\text{Área } eV_{padrão}}{m eV_{padrão}} \right)$$

Onde:

$MX_{amostra}$: massa em mg da amostra;

Área $X_{amostra}$: área do pico da amostra;

Área $eV_{amostra}$: área da *etil vanilina* encontrada na amostra;

$mX_{padrão}$: massa em mg de um padrão de concentração;

Área $X_{padrão}$: área do pico de um padrão concentração e,

$meV_{padrão}$: massa em mg do padrão injetado de *etil vanilina* na amostra.

As faixas de recuperação de Etilvanilina (eVI) encontradas nas amostras de sedimentos totais foram de 58,4 % ($\pm 41,6$) e nas de solo foram de 83,5 % ($\pm 13,4$). Nas frações fina e grossa dos sedimentos, os valores de recuperação de eVI foram de 51,8 % ($\pm 24,4$) e 35,3 ($\pm 15,6$), respectivamente.

Tabela 4. Lista de Compostos utilizados no processo de extração e detecção de lignino-fenóis. Em itálico, 9 padrões de recuperação adicionados durante a extração. Os 16 compostos restantes correspondem aos padrões de concentração, utilizados na fase de detecção.* **Fenol utilizado como padrão de recuperação.**

Sigla do Composto	Tempo de Retenção (min)	Composto	Grupo fenólico
<i>CHxd</i>	<i>7,18</i>	<i>Ácido ciclohexanocarboxílico</i>	
Bd	8,35	Ácido benzóico	
pBl	12,85	p-Hidroxibenzaldeído	P
pBn	17,13	p-Hidroxiacetofenona	P
VI	20,07	Vanilina	V
<i>Cnd</i>	<i>20,93</i>	<i>Ácido Cinâmico</i>	
MBd	23,05	Ácido m-Hidroxibenzóico	
eVI	23,36	<i>Etil vanilina*</i>	
Vn	24,5	Acetovanilona	V
pBd	26,54	Ácido p-Hidroxibenzóico	P
SI	28,54	Siringaldeído	S
<i>3,4MeOBd</i>	<i>29,53</i>	<i>Ácido 3,4 dimetoxi benzóico</i>	
Sn	32,29	Acetosiringona	S
Vd	33,28	Ácido Vanílico	V
3,5Bd	37,14	Ácido 3,5 Dihidroxibenzóico	
Sd	39,94	Ácido Siringico	S
Cd	41,87	Ácido p-Coumarico (<i>trans</i>)	C
Fd	49,04	Ácido Ferúlico (<i>trans</i>)	C
<i>C11DA</i>	<i>54</i>	<i>Ácido 1,11-Undecanodicarboxílico</i>	
wC16MA	63,14	Ácido 16-Hidroxihexadecanóico	
<i>4,4'Bn</i>	<i>64,05</i>	<i>4,4'-dihidroxibenzofenona</i>	
<i>12C18MA</i>	<i>65,27</i>	<i>Ácido 12-Hidroxiocetadecanóico</i>	
C16DA	66,31	Ácido Hexadecano-1,16-dióico	
<i>C23MA</i>	<i>76,18</i>	<i>Ácido Tricosanóico</i>	

[Fonte: Este estudo].

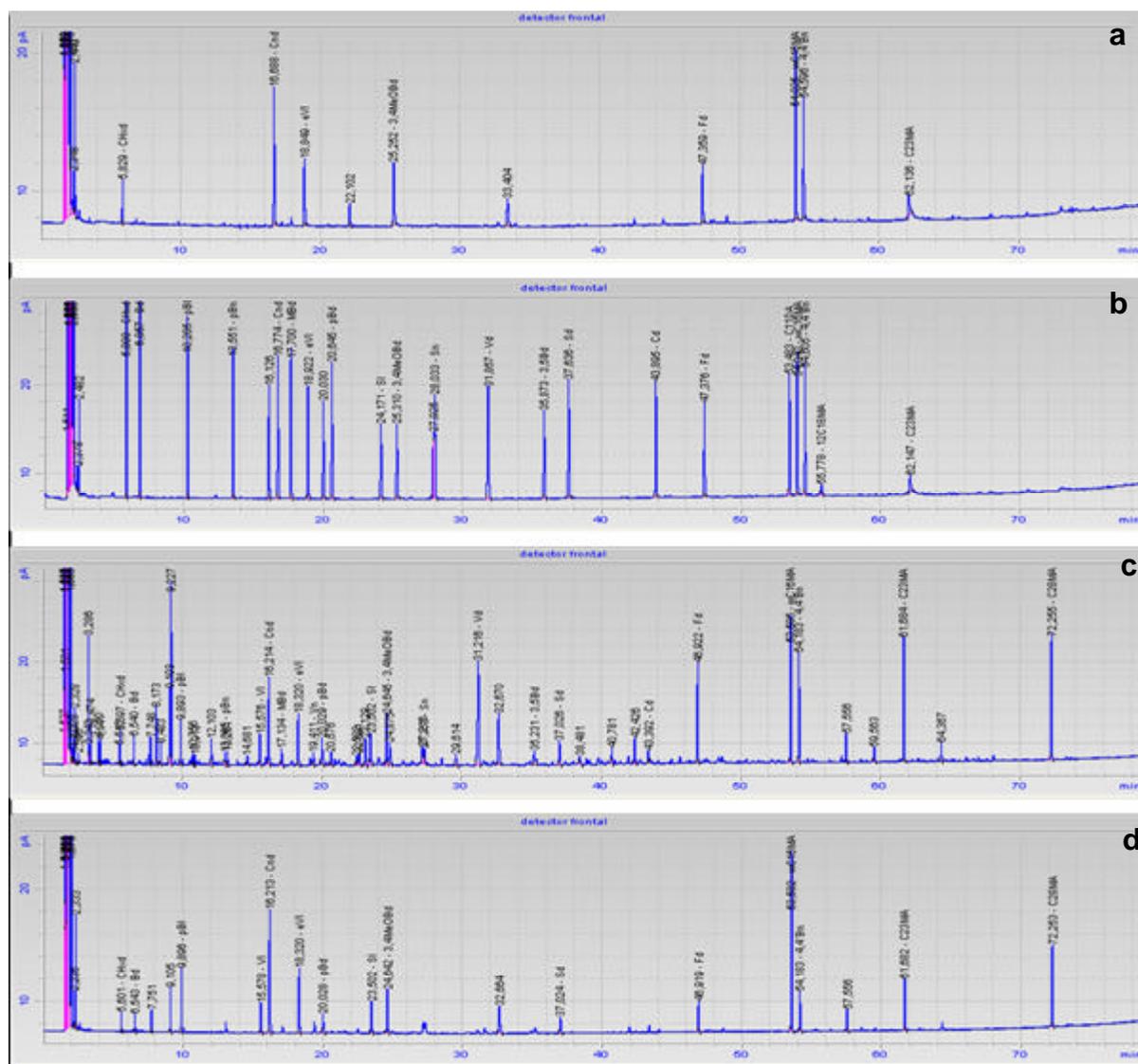


Figura 8. Exemplos de Cromatogramas gerados: a) branco, com 9 padrões de recuperação; b) padrão, com 24 compostos; c) amostra com maior concentração de ligninas; d) amostras com menor concentração de ligninas.

4.4 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Para a análise de agrupamento (Cluster), os resultados determinados neste trabalho foram normalizados pelo método de “ranging” $(x - x_{\min}) / (x_{\max} - x_{\min})$. As análises foram realizadas com o auxílio do programa STATISTICA 6.0 (Copyright© 1984-1987, StatSoft, Inc.), utilizando o método de Ward, com distância euclidiana entre as estações.

5 RESULTADOS

Os resultados obtidos neste trabalho serão apresentados em quatro etapas. A primeira consiste na caracterização das condições de contorno da coluna da água nos locais de amostragem dos sedimentos. Já a segunda e terceira etapas abrangem a caracterização das condições físicas e geoquímicas dos sedimentos e solos. Sendo que, em condições físicas estão incluídos os resultados de granulometria e umidade, enquanto que condições geoquímicas abrangem os teores de matéria orgânica das amostras, bem como de clorofila-a, carbono orgânico e nitrogênio total, carboidratos, $\delta^{13}\text{C}$ e lignino-fenóis, tanto das amostras totais, quanto das frações fina e grossa. Os resultados das frações serão apresentados em gráficos de médias, com os valores de cada amostra apresentados em tabelas nos apêndices. A última etapa consiste no agrupamento das amostras totais através da análise de Cluster.

5.1 COLUNA DA ÁGUA

Os valores dos parâmetros físicos químicos da coluna da água em cada ponto de amostragem, como temperatura, condutividade, salinidade, sólidos dissolvidos totais, saturação e concentração de oxigênio, pH, turbidez e clorofila-a, bem como as concentrações dos nutrientes inorgânicos dissolvidos estão descritos nos apêndices 1 e 2.

De uma maneira geral, Manguaba apresentou maiores médias de temperatura (26,2 °C), saturação e concentração de oxigênio dissolvido (94,6 % e 7,6 mg/L, respectivamente) e de turbidez (100,9 NTU) em relação aos outros locais, bem como valores de similares pH com os canais (8,1 nos dois locais) (tabela 5 e figura 9). Já Mundaú apresentou maiores valores médios de pH (8,8) e clorofila a (49,0 µg/L), enquanto que nos canais foram observadas as maiores médias de condutividade (21867 µS cm⁻¹) e de salinidade (13 ups).

Os parâmetros que apresentaram maiores variações (com maiores valores de desvio-padrão) ao longo das lagunas e canais foram condutividade em Mundaú e Canais, devido ao aumento dos valores desses parâmetros na região dos canais.

Geralmente, temperatura, salinidade, concentração de oxigênio e pH apresentaram-se distribuídos de maneira uniforme ao longo dos três locais (com baixos valores de desvio-padrão), enquanto que saturação de oxigênio dissolvido, turbidez e concentração de clorofila mostraram-se mais variáveis entre os pontos amostrados, tanto nas lagunas, quanto nos canais (Tabela 5).

Tabela 5. Médias dos parâmetros físico-químicos da coluna da água das Lagunas Mundaú e Manguaba e dos canais. **Nota:** Temperatura; Salinidade; Concentração de Oxigênio Dissolvido; Saturação de Oxigênio Dissolvido; Turbidez e Clorofila-*a*. Entre parênteses valores de desvio-padrão. **n**: número de amostras.

Local	T (°C)	S (ups)	pH	OD (mg/L)	Sat. OD (%)	Turbidez (NTU)	Chl <i>a</i> (µg/L)
Manguaba (n=10)	26,2 (± 0,3)	0,2 (± 0,1)	8,1 (± 0,6)	7,6 (± 0,5)	94,6 (± 7,0)	100,9 (± 26,4)	24,0 (± 7,8)
Mundaú (n=9)	26,0 (± 0,1)	1,9 (± 2,3)	8,8 (± 0,7)	7,2 (± 0,2)	89,3 (± 3,8)	67,8 (± 27,1)	49,0 (± 45,2)
Canais (n=7)	25,9 (± 0,3)	13,0 (±5,6)	8,1 (± 0,2)	6,9 (± 0,5)	91,6 (± 6,9)	38,9 (± 12,5)	20,5 (± 11,3)

[Fonte: Este estudo].

As concentrações médias de nutrientes inorgânicos dissolvidos foram maiores em Mundaú do que em Manguaba, com exceção às concentrações de silicato. Nos canais, todos os nutrientes apresentaram-se em baixas concentrações, em relação aos outros dois locais (Tabela 6).

Tabela 6. Médias das concentrações de nutrientes inorgânicos dissolvidos da coluna da água das Lagunas Mundaú e Manguaba e dos canais. **Nota:** Entre parênteses estão descritos os valores de desvio-padrão. **n**: número de amostras. **NID**: Nitrogênio Inorgânico Dissolvido, soma das concentrações de Amônio, Nitrito e Nitrato.

Local	Amônio	Nitrito	Nitrato	NID	Silicato	Fosfato	Razões	
							N:P	Si:N
Manguaba (n=10)	1,22 (±0,3)	0,2 (±0,1)	2,43 (±2,7)	3,91 (±3,1)	159,26 (±43,7)	0,44 (±0,2)	12,37 (±11,6)	68,62 (±48,4)
Mundaú (n=9)	1,95 (±1,7)	0,28 (±0,3)	5,7 (±7,5)	7,93 (±9,5)	139,9 (±60,2)	0,51 (±0,5)	12,39 (±4,5)	54,32 (±44,2)
Canais (n=7)	0,91 (±0,3)	0,03 (±0,1)	1,17 (±1,5)	2,11 (±1,6)	86,3 (±19,5)	0,15 (±0,1)	17,13 (± 16,8)	61,24 (±39,5)

[Fonte: Este estudo].

Para a maioria dos parâmetros investigados, as principais mudanças foram observadas nas saídas dos rios, caracterizadas pelos pontos 101 (Rio Paraíba do Meio), 124 (Rio Sumaúma) e 302 (Rio Mundaú). Nesses pontos, ocorreu uma diminuição nos valores de temperatura, oxigênio, pH e clorofila *a*, enquanto que as concentrações de todos os nutrientes aumentaram em relação aos outros pontos (Figura 9). Vale ressaltar que os pontos 101 e 124 em Manguaba correspondem, respectivamente, às distâncias -25,5 e -10,9 km da foz, e o ponto 302 em Mundaú corresponde à distância de -15,7 km.

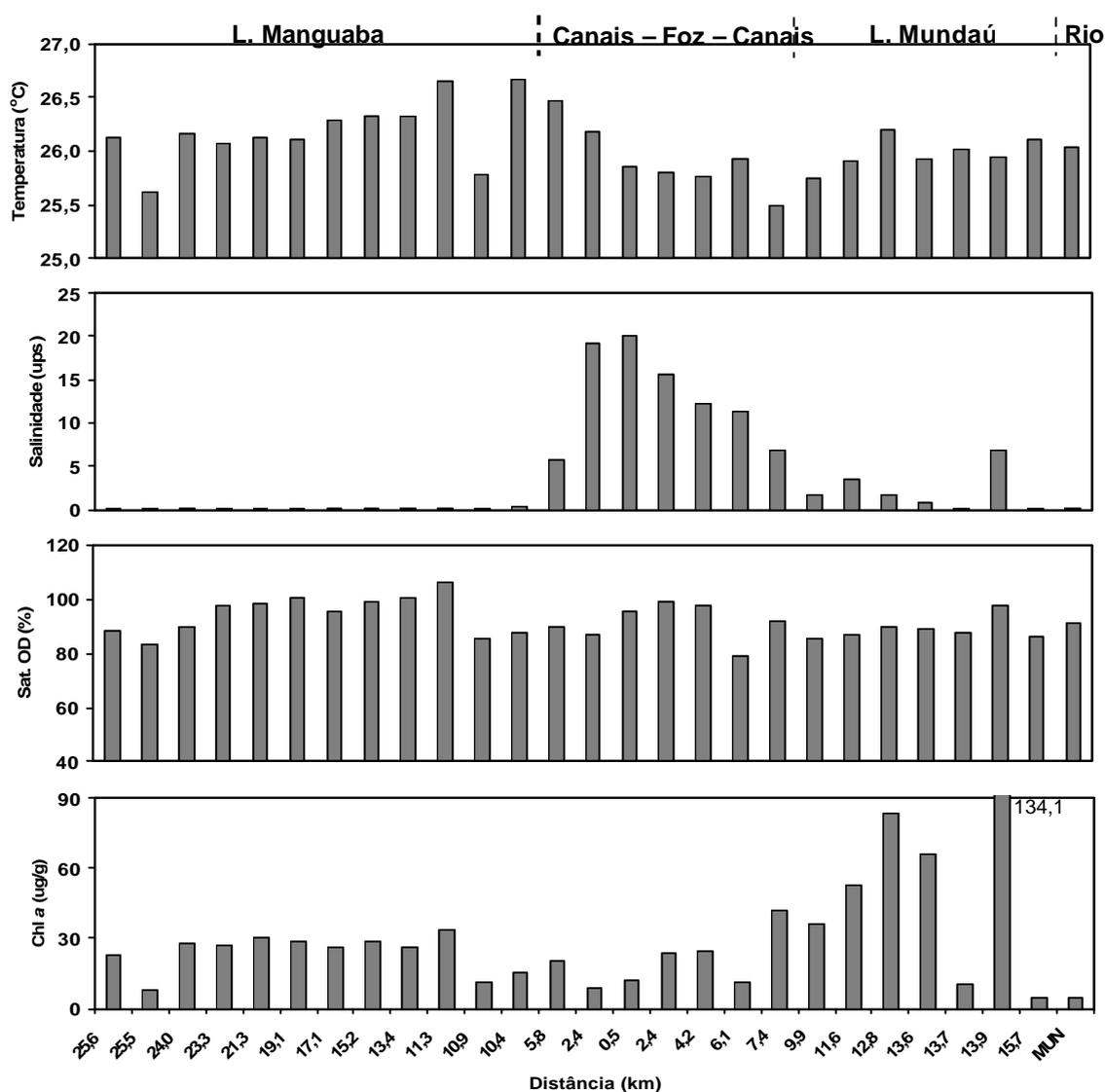


Figura 9. Distribuição dos parâmetros físico-químicos da coluna da água ao longo das duas lagoas. MUN: Rio Mundaú, estação 301.

5.2 SEDIMENTOS

5.2.1 Parâmetros sedimentológicos

Na maioria das estações, com exceção dos sedimentos dos canais, o percentual de finos (menor que 63 μm , definido como lama) foi maior que o de grossos (entre 2 mm e 63 μm , definido como areia) (Apêndice 3). Na parte mediana das duas lagunas foi verificada principalmente a presença de material inferior a 63 μm , com quase todas as amostras com 100 % de finos (Figura 10). Nas estações situadas nos canais, bem como a 106, foi verificada uma presença significativa de partículas grossas, com mais de 75 % de areia. Além disso, nas estações dos rios (127, 301, 316 e 317) foi observada uma grande participação de material superior que 63 μm .

Do mesmo modo que o observado para a distribuição do tamanho dos grãos, maiores valores de teor de umidade e de matéria orgânica foram verificados na parte mediana das lagunas, com menores valores verificados nos canais (Figura 10; Apêndice 3). De uma maneira geral, a Laguna Mundaú apresentou maiores teores de matéria orgânica e de umidade, com um máximo observado no ponto amostral próximo à Maceió (308). Em Manguaba, os maiores valores de matéria orgânica foram verificados nos pontos 108 e 116, na parte mediana da laguna. Além disso, foi observado um grande aumento no percentual de matéria orgânica na estação 124 (desembocadura do Rio Sumaúma), em relação ao ponto 122 (de 1,2 % para 15,9 % de Matéria Orgânica). Nesses locais, de maiores teores de matéria orgânica, também foram observados os maiores teores de umidade (Figura 10).

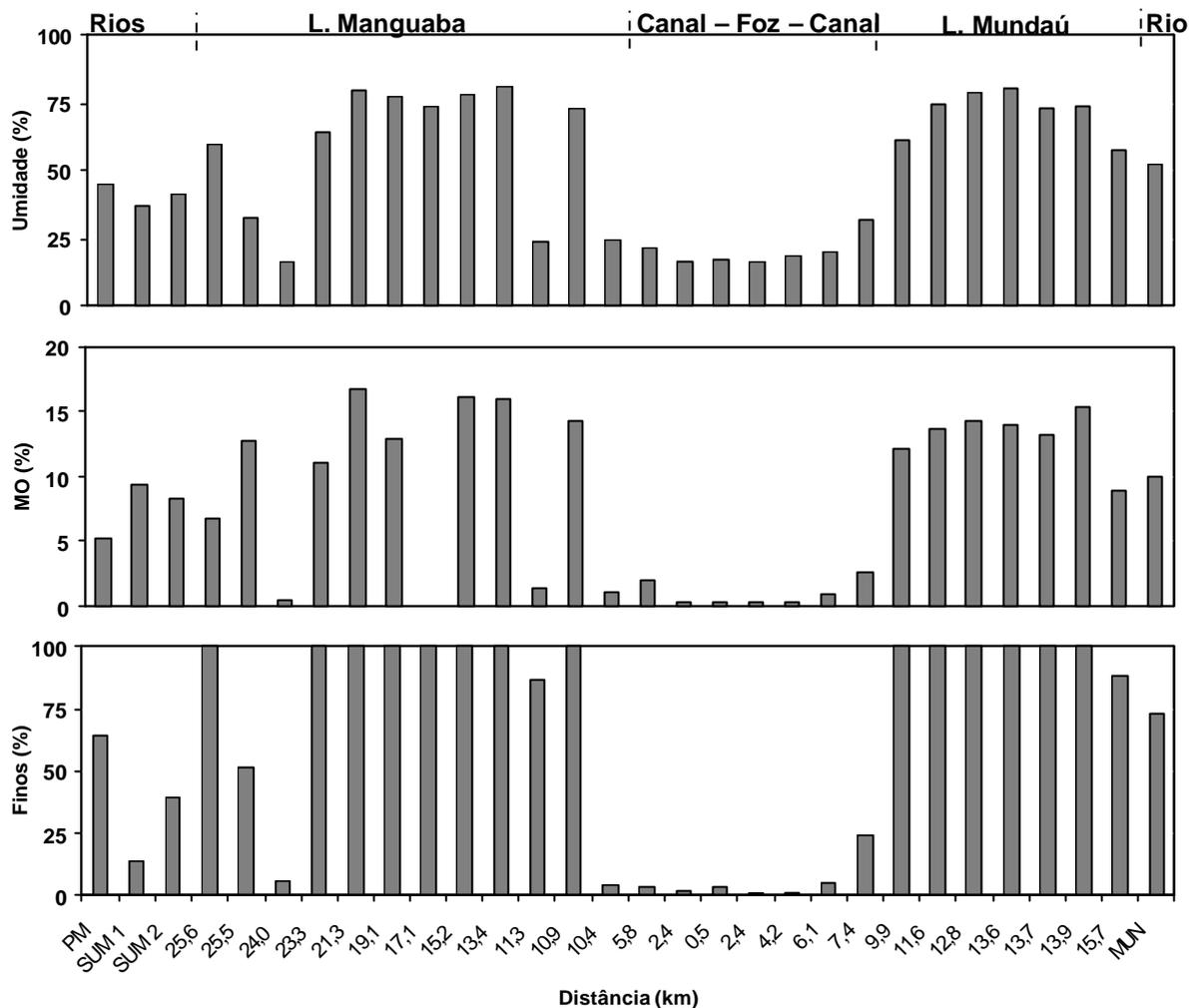


Figura 10. Valores de Umidade, Matéria Orgânica (MO) e Teor de finos ao longo das duas lagoas, canais e rios. PM: Rio Paraíba do Meio, estação 127; SUM: Rio Sumaúma (1) Antes Usina e (2) Após Usina, estações 316 e 317; MUN: Rio Mundaú, estação 301.

5.2.2 Carbono orgânico e nitrogênio total

5.2.2.1 Total

Na tabela 7 estão descritos os valores de Carbono Orgânico (CO) e Nitrogênio Total (N_{total}) em miligramas por grama, bem como a razão entre os dois (C:N) das amostras totais dos sedimentos.

Em Mundaú, o percentual de CO foi geralmente menor que em Manguaba, com um acréscimo nos valores observados nos pontos 307 e 308, com 33,15 e 37,25 mg/g, respectivamente, lembrando que esses pontos estão localizados na

saída do sistema e próximo à Maceió. Nas outras amostras ao longo da laguna, os valores mostraram-se semelhantes, variando de 23 a 28,5 mg/g de carbono orgânico. Além disso, as razões C:N nesta laguna também foram menores que em Manguaba, com valores no seu interior variando de 6,8 a 8,1, excluindo o ponto 302, na desembocadura do Rio Mundaú, no qual foi evidenciada uma razão mais elevada que nos outros locais na laguna, com um C:N de 11,9 (Tabela 7).

Em Manguaba, por sua vez, os valores mais elevados de carbono orgânico (CO) foram verificados na região próxima ao rio Sumaúma, nas estações 122 e 124, com 43,31 e 50,78 mg/g de CO, respectivamente (Tabela 7; Figura 11). Além disso, pode ser observado um aumento dos valores de CO da região montante para a parte mediana-jusante da laguna, com uma diminuição bastante evidente no ponto 125 (3,6 mg/g). O menor valor observado foi no ponto 106, na margem direita da laguna, com 8,1 mg/g de CO. As razões C:N na laguna variaram de 7,9 (estação 108) a 13,5 (estação 124), com valores similares na parte mediana da laguna, entorno de 9. As razões C:N mais elevadas foram observadas nas desembocaduras dos Rios Paraíba do Meio (estação 101) e Sumaúma (estação 124).

Nos canais foram verificados os menores percentuais, em média, de carbono orgânico, com valores mais elevados nos pontos próximos às entradas das lagunas (estações 309 e 315) (Figura 11).

Entre os rios, os maiores valores de CO foram observados no Rio Sumaúma, com 25,03 mg/g no ponto 316 e 27,76 mg/g no ponto 317. A razão C:N das amostras 127 (Rio Paraíba do Meio), 301 (Rio Mundaú) e 316 (Rio Sumaúma) foram similares, com valores variando de 11,4 a 11,9, sendo observado um grande aumento na estação 317 do Rio Sumaúma, com uma razão de 18,4.

Tabela 7. **Carbono orgânico e nitrogênio total**, Razão **C:N** por peso, $\delta^{13}\text{C}$, carboidratos totais (**CHO**) e relação Carboidratos Totais: Carbono Orgânico (**[CHO:CO]*100**) nas amostras de sedimento. - indica que o cálculo C:N não foi realizado, pois não foi detectado Nitrogênio Orgânico (0 %).

<i>Local</i>	<i>Estação</i>	<i>Distância Foz (km)</i>	<i>C (mg/g)</i>	<i>N (mg/g)</i>	<i>C:N</i>	<i>CHO (mg/g)</i>	<i>(CHO : CO) *100</i>	<i>Clorofila a (µg/g)</i>	<i>Feofitina (µg/g)</i>	<i>$\delta^{13}\text{C}$ (%)</i>
Manguaba	101	-25,5	7,28	0,68	10,68	1,33	18,21	3,43	0,89	-22,97
	102	-25,6	25,64	3,22	7,94	1,89	7,37	3,19	11,31	-22,12
	104	-23,3	37,99	3,95	9,59	2,42	6,37	4,02	14,41	-22,61
	106	-24	0,81	0,00	-	1,15	-	1,83	0,03	-21,56
	108	-21,3	36,12	4,54	7,93	2,81	7,77	6,19	20,70	-21,14
	110	-19,1	38,84	4,26	9,09	3,97	10,21	9,15	36,24	-20,78
	113	-17,1	39,13	4,00	9,76	2,42	6,19	14,57	40,32	-20,82
	116	-15,2	37,88	3,90	9,69	4,39	11,60	11,19	44,06	-19,79
	119	-13,4	35,22	4,18	8,40	3,42	9,71	8,19	33,20	-20,91
	122	-11,3	43,31	4,75	9,09	0,35	0,81	5,45	3,87	-21,73
	124	-10,9	50,78	3,76	13,46	2,00	3,94	5,62	10,55	-24,28
	125	-10,4	3,60	0,41	8,79	0,30	8,41	17,90	0,63	-21,83
	Mundaú	302	-15,7	23,00	1,93	11,87	1,10	4,79	5,59	5,08
303		-13,7	27,00	3,54	7,60	1,58	5,87	2,45	8,39	-21,21
304		-13,6	25,15	3,17	7,90	2,42	9,63	6,23	20,97	-20,95
305		-12,8	23,28	3,20	7,25	3,15	13,52	5,07	13,81	-20,93
306		-11,6	28,52	4,19	6,79	2,53	8,86	6,27	18,49	-21,25
307		-9,9	33,15	4,30	7,69	3,60	10,87	10,47	29,06	-21,02
308		-13,9	37,25	4,59	8,10	3,59	9,64	3,86	24,24	-20,64
Canais	309	-7,4	8,19	1,04	7,85	1,56	19,10	6,29	9,29	-20,66
	310	-4,2	0,26	0,00	-	0,43	-	4,24	0,00	-22,01
	311	-6,1	1,67	0,24	6,93	0,77	46,20	18,64	0,00	-21,00
	312	-2,4	0,38	0,00	-	0,56	-	8,81	0,00	-20,62
	313	-0,5	0,16	0,00	-	0,44	-	1,00	0,00	-22,21
	314	-2,4	0,27	0,00	-	0,55	-	3,24	0,00	-22,46
	315	-5,8	2,54	0,38	6,77	0,86	33,78	26,44	0,37	-21,66
R. Paraíba do Meio	127	-29	13,60	1,18	11,44	1,72	12,62	2,43	5,28	-21,57
Rio Mundaú	301	-19	24,31	2,08	11,63	4,00	16,46	1,55	1,90	-22,20
Rio Sumaúma	316	-17,4	25,03	2,11	11,85	2,66	10,64	0,87	0,00	-26,51
	317	-16,6	27,76	1,50	18,44	2,67	9,62	0,74	1,75	-24,87

[Fonte: Este estudo].

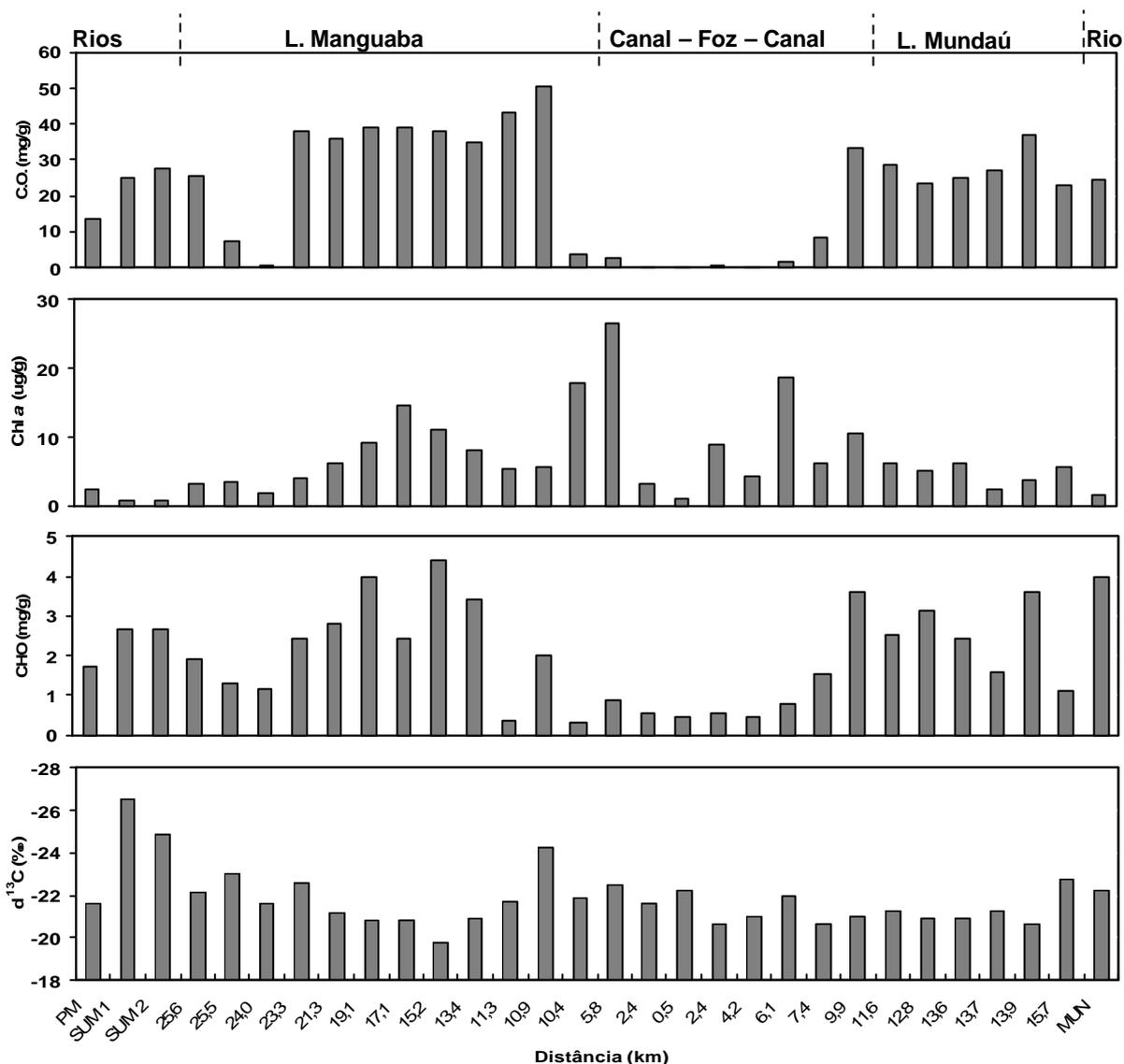


Figura 11. Distribuição de Carbono Orgânico, Clorofila *a*, Carboidratos totais e $\delta^{13}\text{C}$ ao longo das duas lagoas, canais e rios. PM: Rio Paraíba do Meio, estação 127; SUM: Rio Sumaúma (1) Antes Usina e (2) Após Usina, estações 316 e 317; MUN: Rio Mundaú, estação 301.

5.2.2.2 Frações

Avaliando a distribuição dos percentuais de carbono nas frações finas (menor que 63 μm) e grossas (entre 63 μm e 2 mm), pode-se verificar que em todas as amostras as concentrações de carbono (Figura 12) foram maiores na fração fina que na fração grossa (Apêndice 4).

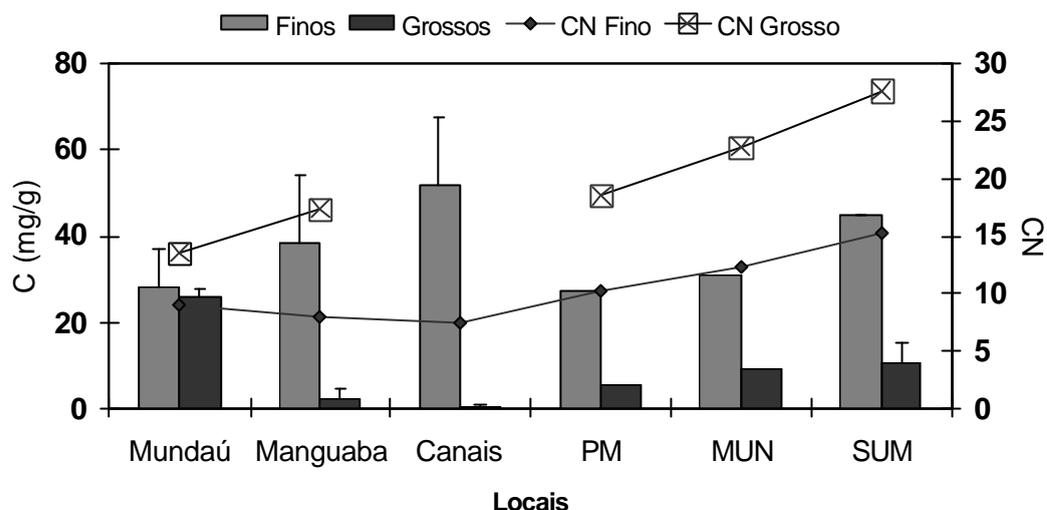


Figura 12. Concentração de Carbono Orgânico nas frações finas e grossas nas amostras de sedimentos dos diversos compartimentos. As barras indicam a média e os traços o desvio padrão. Valores Médios de C:N molar. PM: Rio Paraíba do Meio; MUN: Rio Mundaú; SUM: Rio Sumaúma.

De uma maneira geral, a concentração de carbono orgânico das frações finas comportaram similarmente as concentrações das amostras totais, com exceção das amostras dos canais, nas quais estão presentes as amostras com maiores concentrações de CO na fração fina. Por outro lado, as razões C:N foram mais elevadas nas frações grossas dos sedimentos.

5.2.3 Carboidratos

5.2.3.1 Total

Os valores de carboidratos totais, bem como a razão entre a concentração de carboidratos totais e carbono orgânico encontrada nos sedimentos, estão descritos na tabela 7. Na figura 11 as concentrações de carboidratos totais estão plotadas em relação à distância da foz do ponto de amostragem.

Em Mundaú, os valores foram maiores em pontos na parte mediana da laguna e mais próximos à Maceió, com concentração de 3,59 mg/g no ponto 308 (ao lado de Maceió) e 3,60 mg/g no ponto 307, já na saída da laguna. Já em Manguaba, é possível observar maiores valores de carboidratos na área central, principalmente na estação 108 (2,81 mg/g), até o ponto 119 (3,42 mg/g), além da diminuição das

concentrações de carboidratos próximo aos canais. Na saída do Rio Sumaúma (ponto 124) foi verificado um aumento na concentração, quando comparada com os valores dos pontos 122 e 125.

Dentre os rios, a maior concentração de carboidratos totais foi verificada no Rio Mundaú, com aproximadamente 4,0 mg/g. Os dois pontos amostrados no Rio Sumaúma (316 e 317) apresentaram valores similares de carboidratos, enquanto o Rio Paraíba do Meio apresentou os menores valores (cerca de 1,72 mg/g).

Nos canais foram observadas as menores concentrações de carboidratos de todas estações, sendo encontrados os maiores valores em pontos mais próximos à entrada das lagoas (ponto 309, com 1,56 mg/g, e ponto 315, com 0,86 mg/g).

5.2.3.2 Frações

A concentração de carboidratos nas duas frações separadamente está apresentada no apêndice 5. A concentração de carboidratos na fração fina (menor que 63 μm) foi maior que a encontrada na fração grossa (entre 2 mm e 63 μm) em todas as amostras (Figura 13).

De uma maneira geral, as maiores concentrações na fração grossa foram observadas nos rios, na desembocadura do Rio Mundaú e nas estações próximas à desembocadura do Rio Sumaúma em Manguaba (pontos 122, 124 e 125).

Como verificado nas frações totais, nos canais as amostras que apresentaram maiores concentrações de carboidratos na fração fina foram as dos pontos 309 e 315, mais próximos à entrada das lagoas.

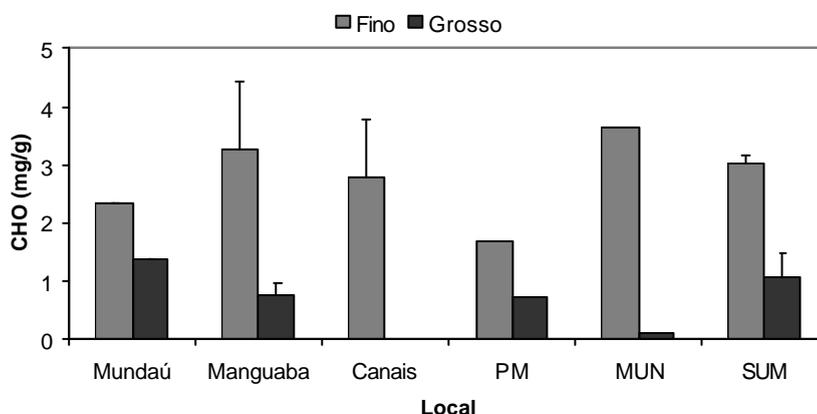


Figura 13. Concentração de Carboidratos totais nas frações finas e grossas das amostras de sedimentos dos diversos compartimentos. As barras indicam a média e os traços indicam o desvio padrão. PM: Rio Paraíba do Meio; MUN: Rio Mundaú; SUM: Rio Sumaúma.

5.2.4 $d^{13}C$

5.2.4.1 Total

Nas duas lagunas os menores valores de $d^{13}C$ (valores mais negativos ou valores mais leves) foram encontrados nas desembocaduras dos rios, nas amostras 101 e 124, em Manguaba, e 302 em Mundaú, com -22,97, -24,28 e -22,75 ‰, respectivamente (Tabela 7; Figura 11).

Em Mundaú o valor mais elevado de $d^{13}C$ (menos negativo ou mais pesado) foi observado no ponto 308 (-20,64 ‰), enquanto que em Manguaba foi verificado um aumento dos valores na parte central da laguna, com um máximo observado na estação 116, com -19,79 ‰.

Dentre as estações dos rios, o Rio Sumaúma apresentou menores razões de $d^{13}C$ em relação aos rios Paraíba do Meio e Mundaú, com -21,57 e -22,2 ‰, respectivamente. No Rio Sumaúma, na amostra 317 foi observado um aumento na relação $d^{13}C$ em relação à amostra 316, com valores variando de -26,51 a -24,87 ‰. Já nos canais, os valores de $d^{13}C$ variaram de -20,62 ‰ (ponto 312) a -22,66 ‰ (ponto 309), sendo que na desembocadura, estação 313, $d^{13}C$ foi igual a -22,21 ‰.

5.2.4.2 Frações

A distribuição dos valores de $d^{13}C$ nas frações das amostras pode ser observada na figura 14 e no apêndice 4. De uma maneira geral, as amostras 125, 127, 301, 304 e 317 apresentaram valores mais próximos a zero (e, desta forma mais pesados) na fração grossa, enquanto que as amostras 108, 302 e 316 mostraram um padrão contrário, apresentaram maiores valores nas frações finas.

Nos canais, os resultados obtidos nas frações finas foram os mais elevados de todo o sistema, com um máximo observado no ponto 312, com -18,68 ‰. Assim como nas amostras totais, nas amostras do Rio Sumaúma foram evidenciados um aumento nos valores de $d^{13}C$ do ponto 316 para o 317, nas duas frações.

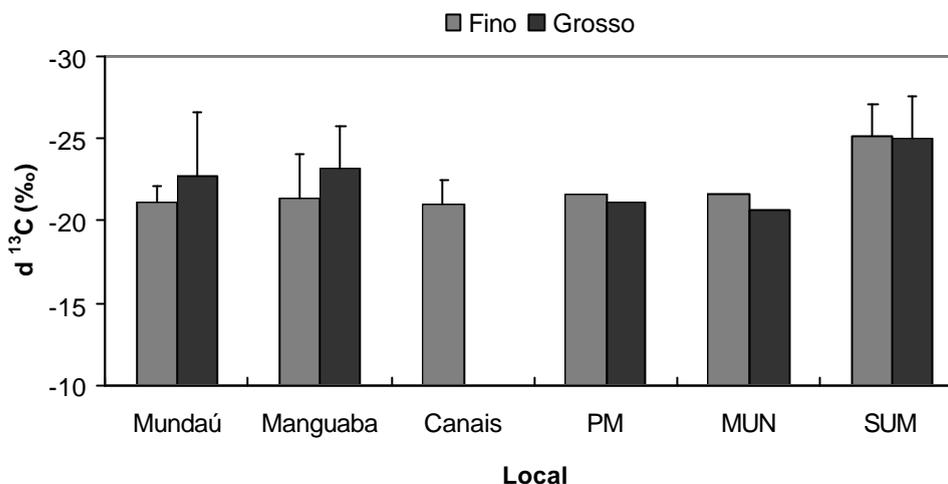


Figura 14. Distribuição da razão $d^{13}C$ nas frações finas e grossas das amostras de sedimentos dos diversos compartimentos. As barras indicam a média e os traços indicam o desvio padrão. PM: Rio Paraíba do Meio; MUN: Rio Mundaú; SUM: Rio Sumaúma.

5.2.5 Clorofila-a e Feopigmentos

As menores concentrações de clorofila *a* foram observadas em amostras de sedimentos coletadas nos rios, com valores similares nos pontos do Rio Sumaúma (316 e 317) e com o máximo no Rio Paraíba do Meio, com 2,43 $\mu\text{g/g}$ (Tabela 7; Figura 11). Os valores mais elevados foram encontrados na região dos canais, nas amostras 311 e 315, com 18,6 e 26,4 $\mu\text{g/g}$, respectivamente.

Em Manguaba foi verificado um aumento na concentração de clorofila *a* na parte mediana da laguna, principalmente a partir do ponto 110. Houve uma diminuição nas concentrações, sendo observado um grande aumento no ponto 125 (de 5,2 no ponto 124 para 17,9 $\mu\text{g/g}$ no ponto 125). Em Mundaú um máximo de 10,5 $\mu\text{g/g}$ foi observado no ponto 307, já próximo à saída da laguna. De uma maneira geral, os valores encontrados em Mundaú foram menores que os encontrados em Manguaba (Figura 11).

5.2.6 Ligninas

5.2.6.1 Total

De uma maneira geral, as concentrações de ligninas totais (monômeros totais ou ?) observadas em Manguaba foram maiores que as observadas em Mundaú e nos canais (Tabela 8; Figura 15). Além disso, os rios que drenam material para Manguaba (Rios Sumaúma e Paraíba do Meio) também apresentaram maiores valores que os que drenam material para Mundaú (Rio Mundaú). Neste rio, foi observado um grande incremento na concentração de ligninas do ponto 316 ao 317, este último localizado após a usina, com ? aumentando de 0,64 a 3,10 mg/100 mg de carbono orgânico.

A maior concentração de ? foi verificada na desembocadura do rio Paraíba do Meio, com 6,66 mg/100 mg de carbono orgânico. Conforme observado na distribuição dos carboidratos, próximo aos canais em Manguaba houve um aumento na concentração de ligninas totais no ponto 124 em relação aos pontos 122 e 125, com ? igual a 3,59 mg/100 mg CO. Já em Mundaú, a maior concentração foi observada no ponto 302, na saída do Rio Mundaú.

Quando se leva em consideração a concentração de monômeros totais por peso de sedimento seco (**S8**), o padrão de distribuição das ligninas não é sempre igual ao observado para valores mostrados acima que são normalizados para o teor de carbono orgânico. Em Manguaba, os maiores valores de **S8** foram observados nos pontos 122 e 124, próximo à desembocadura do rio Sumaúma, com 10,86 e 18,26 mg/10mg de peso seco, respectivamente. Já em Mundaú os padrões continuaram os mesmos, com um máximo observado no ponto 302, na saída do rio.

Tabela 8: Concentração dos fenóis produtos da oxidação de moléculas de lignina. **Vanilina**, **Siringil**, **Cinamil**, **p**-hidroxifenil. **?**: monômeros ou ligninas totais, somatório de V, S e C, em mg/100 mg de Carbono Orgânico. S8 monômeros ou ligninas totais em mg/10g de peso seco. * Razão das formas Ácidas (Ad) sobre Aldeídica (Al) dos compostos do grupo Vanilina.

Local	Estação	Distância Foz (km)	C (mg/g)	mg/100 mg de C.O.					S8 (mg/10g p. s.)	Razões		
				V	S	C	P	?		C/V	S/V	(Ad/Al)v *
Manguaba	101	-25,5	7,28	3,84	1,81	1,00	0,78	6,66	4,86	0,26	0,47	2,25
	102	-25,6	25,64	0,65	0,65	0,56	0,30	1,86	4,76	0,87	1,01	0,77
	108	-21,3	36,12	0,41	0,27	0,40	0,19	1,08	3,91	1,00	0,67	2,51
	110	-19,1	38,84	0,34	0,20	0,41	0,13	0,95	3,69	1,23	0,60	2,84
	113	-17,1	39,13	0,52	0,26	0,49	0,31	1,28	5,00	0,94	0,49	3,20
	116	-15,2	37,88	0,61	0,32	0,49	0,21	1,42	5,40	0,80	0,53	4,45
	122	-11,3	43,31	1,51	0,06	0,94	1,51	2,51	10,86	0,62	0,04	0,01
	124	-10,9	50,78	1,60	1,52	0,48	0,49	3,59	18,26	0,30	0,95	0,37
	125	-10,4	3,60	1,04	0,35	0,48	0,51	1,87	0,67	0,46	0,33	6,20
Mundaú	302	-15,7	23,00	0,82	0,96	0,66	0,27	2,45	5,63	0,81	1,16	0,38
	304	-13,6	25,15	0,12	0,22	0,19	0,17	0,53	1,34	1,54	1,82	0,38
	307	-9,9	33,15	0,66	0,41	0,38	0,20	1,45	4,83	0,58	0,62	2,11
	308	-13,9	37,25	0,21	0,32	0,51	0,15	1,04	3,86	2,48	1,54	0,25
Canais	311	-6,1	1,67	0,04	0,16	0,83	0,15	1,04	0,18	18,82	3,58	0,72
Rio Paraíba do Meio	127	-29,0	13,60	1,29	1,40	0,50	0,42	3,18	4,33	0,38	1,09	0,44
Rio Mundaú	301	-19,0	24,31	0,44	0,56	0,99	0,09	1,99	4,84	2,26	1,29	0,55
Rio Sumaúma	316	-17,4	25,03	0,10	0,03	0,51	0,03	0,64	1,60	5,21	0,31	0,12
	317	-16,6	27,76	1,19	1,32	0,59	0,23	3,10	8,62	0,50	1,10	0,02

[Fonte: Este estudo].

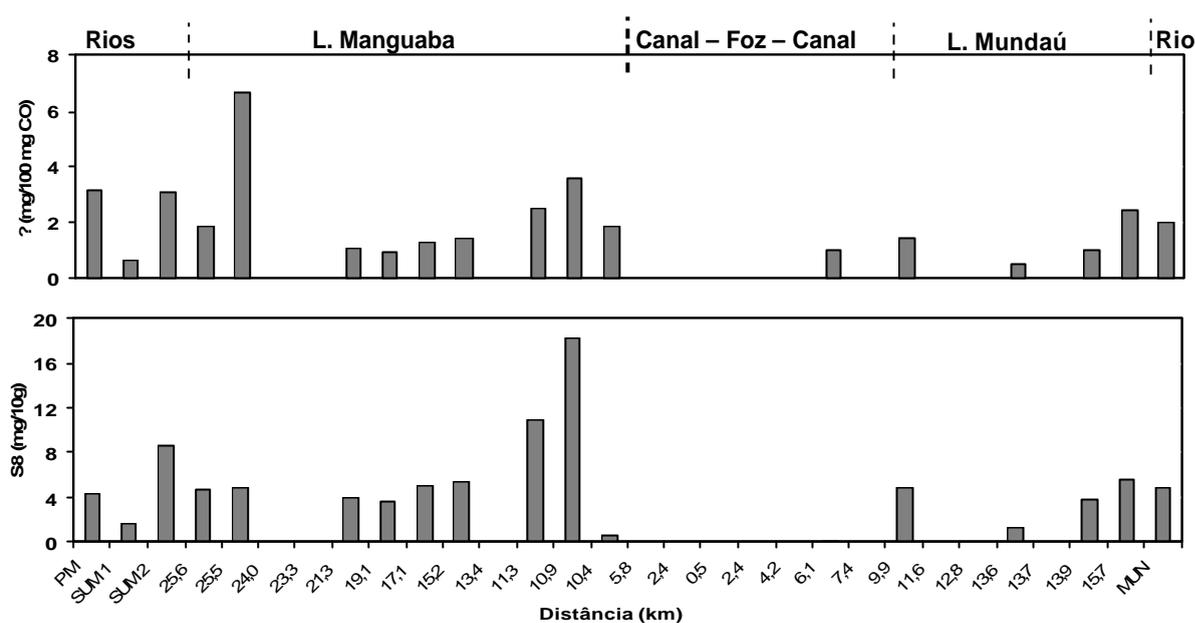


Figura 15. Distribuição de Ligninas Totais ao longo das duas Lagunas, canais e rios. PM: Rio Paraíba do Meio, estação 127; SUM: Rio Sumaúma (1) Antes Usina e (2) Após Usina, estações 316 e 317; MUN: Rio Mundaú, estação 301.

Dentre os rios, foi observado um valor maior de **S8** no ponto 317 do Rio Sumaúma, como observado nos valores de **?**. No entanto, o Rio Mundaú (amostra 301) apresentou uma concentração maior de monômeros por peso seco que o ponto localizado no Rio Paraíba do Meio (amostra 127). Na amostra analisada no canal (311), foi observada uma diferença bastante evidente entre os valores de **?** e **S8**, com valores de **S8** bastante reduzidos (Figura 15)

Na maioria das estações, o grupo vanilina teve a maior participação na concentração total das ligninas (Tabela 8; Figura 16). A maior concentração de vanilina foi observada no ponto 101, em Manguaba. Aliás, nessa laguna em todas as estações foi verificada a maior quantidade deste grupo em relação aos outros. O fenol Vanilina (**VI**) foi o maior representante do grupo na maioria dos pontos de amostragem, com exceção de algumas estações na parte central de Manguaba, bem como as estações 101, 125 e 307 (em Mundaú), que apresentaram uma maior concentração do fenol Ácido Vanílico (**Vd**) na composição deste grupo (Apêndice 7).

Por outro lado, na estação 311, nos canais, bem como nas estações 301, 308 e 316 foi observada uma maior concentração de fenóis do grupo Cinamil na

composição das ligninas, com maior participação do fenol Ácido Trans Ferúlico (**Fd**) na composição deste grupo em todas as amostras.

O grupo Siringil esteve em maiores concentrações, em relação aos outros grupos, apenas nas amostras das estações 302, 304 127 e 317, sendo que em todos os casos, o fenol Siringaldeído (**SI**) foi o principal fenol encontrado neste grupo (Apêndice 7). O grupo *p*-hidroxifenil esteve presente em menores concentrações na maioria das amostras, com uma maior representatividade nas amostras 122 e 304. O fenol pBI foi verificado em maiores concentrações, em relação aos outros fenóis, em todas as estações, com exceção da estação 122, na qual foi verificada uma maior participação de pBn na composição do grupo (Apêndice 7).

Em Mundaú, as razões S/V foram geralmente mais elevadas que as razões C/V, com exceção apenas da estação 308, que apresentou uma razão C/V igual a 2.48. A maior razão S/V na laguna foi verificada na parte mediana, na estação 304 (1.82).

Ao contrário do observado em Mundaú, na maioria das estações em Manguaba foram verificadas razões C/V mais elevadas que S/V. Esta última somente foi mais representativa nos pontos 101, 102 e 124, nas desembocaduras dos rios, com um maior valor observado na estação 102 (~ 1). A razão C/V mais elevada foi observada no ponto 110, na parte mediana da laguna, com um valor de aproximadamente 1.2 (Figura 16).

Nos rios, as amostras das estações dos Rios Paraíba do Meio (127) e Sumaúma pós-usina (317) apresentaram razões S/V maiores que razão C/V, com S/V de aproximadamente 1.1 nas duas amostras. A maior razão C/V foi verificada no ponto 316 no rio Sumaúma (5.21). Na amostra 311, localizada nos canais, foi observada a maior razão C/V de todo o CELLM, com C/V igual a 18.82.

A razão (Ad/Al)_v verificada em Manguaba apresentou um aumento nos valores da região montante para região mediana, com uma diminuição nas estações 122 e 124 e um máximo observado na estação 125 (6.20) (Tabela 8). Já em Mundaú, os valores foram geralmente inferiores aos encontrados em Manguaba, com o valor máximo encontrado na saída do sistema, na estação 307.

Os valores da razão (Ad/Al)_v encontrados no Rio Sumaúma foram menores que os valores verificados nos outros rios. De uma maneira geral, os valores verificados nos rios foram mais baixos que os observados nas estações das lagunas.

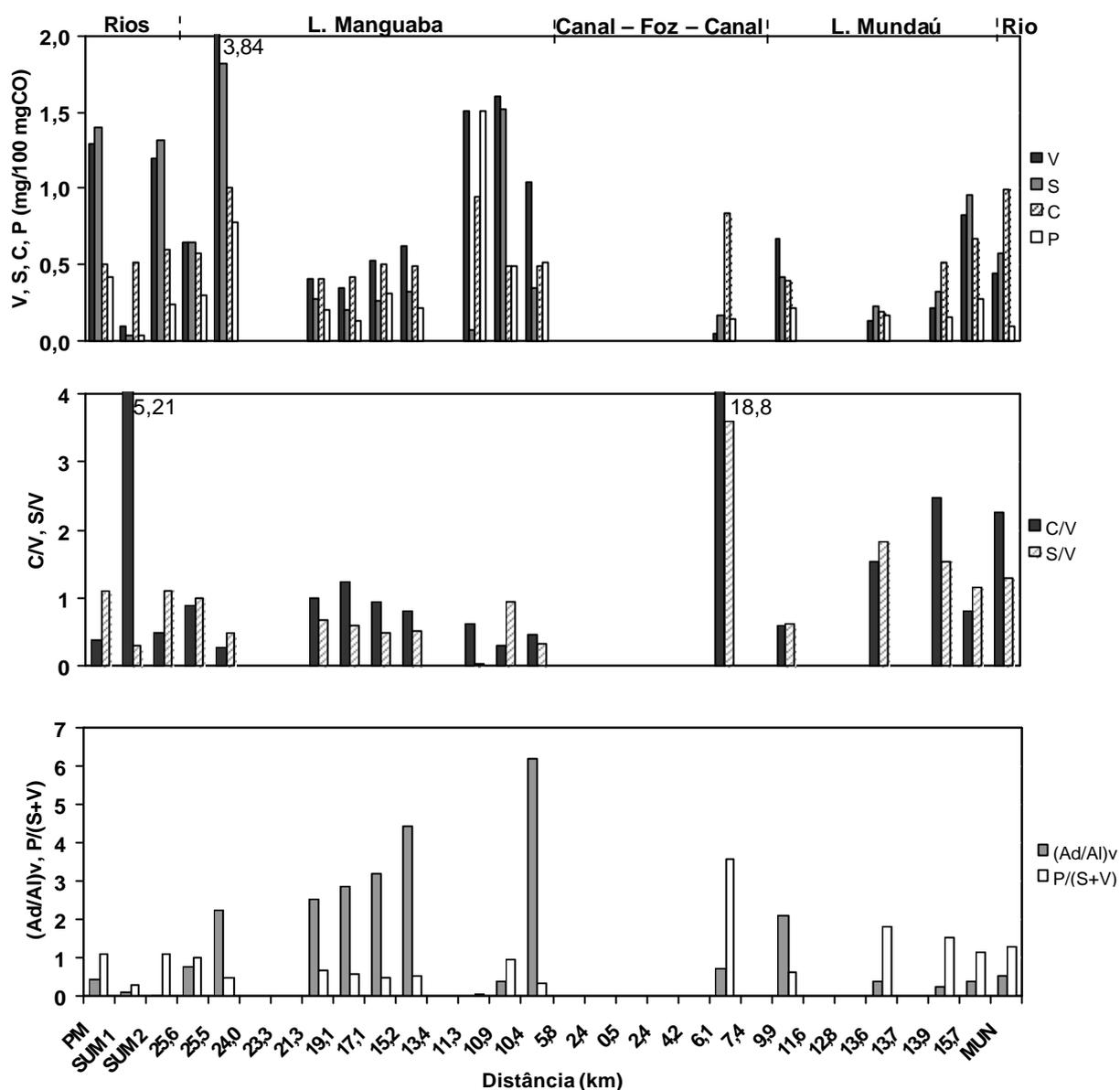


Figura 16. Distribuição dos grupos fenólicos ao longo das duas lagoas, canais e rios. Vanilina, Siringil, Cinamil e P-hidroxifenil. PM: Rio Paraíba do Meio, estação 127; SUM: Rio Sumaúma (1) Antes Usina e (2) Após Usina, estações 316 e 317; MUN: Rio Mundaú, estação 301.

5.2.6.2 Frações

As concentrações, tanto do somatório total, Σ , quanto de cada grupo de fenóis separadamente, foram maiores na fração grossa de quase todas as amostras, com exceção apenas da estação 317, em todos os parâmetros, bem como as estações 127 e 316, quando verificada a concentração total de ligninas por massa de peso

seco. Nas amostras das estações 301 e 302, a concentração do somatório dos compostos foi maior na fração grossa em várias ordens de grandeza para todos os parâmetros (Apêndice 8; Figura 17).

As maiores concentrações de λ na fração grossa foram observadas nas amostras das estações 301, 302 (em Mundaú) e 108 (em Manguaba). Dentre as concentrações verificadas nas frações finas das amostras, as que apresentaram maiores valores foi a 127 (Rio Paraíba do Meio) e a 317 (Rio Sumaúma).

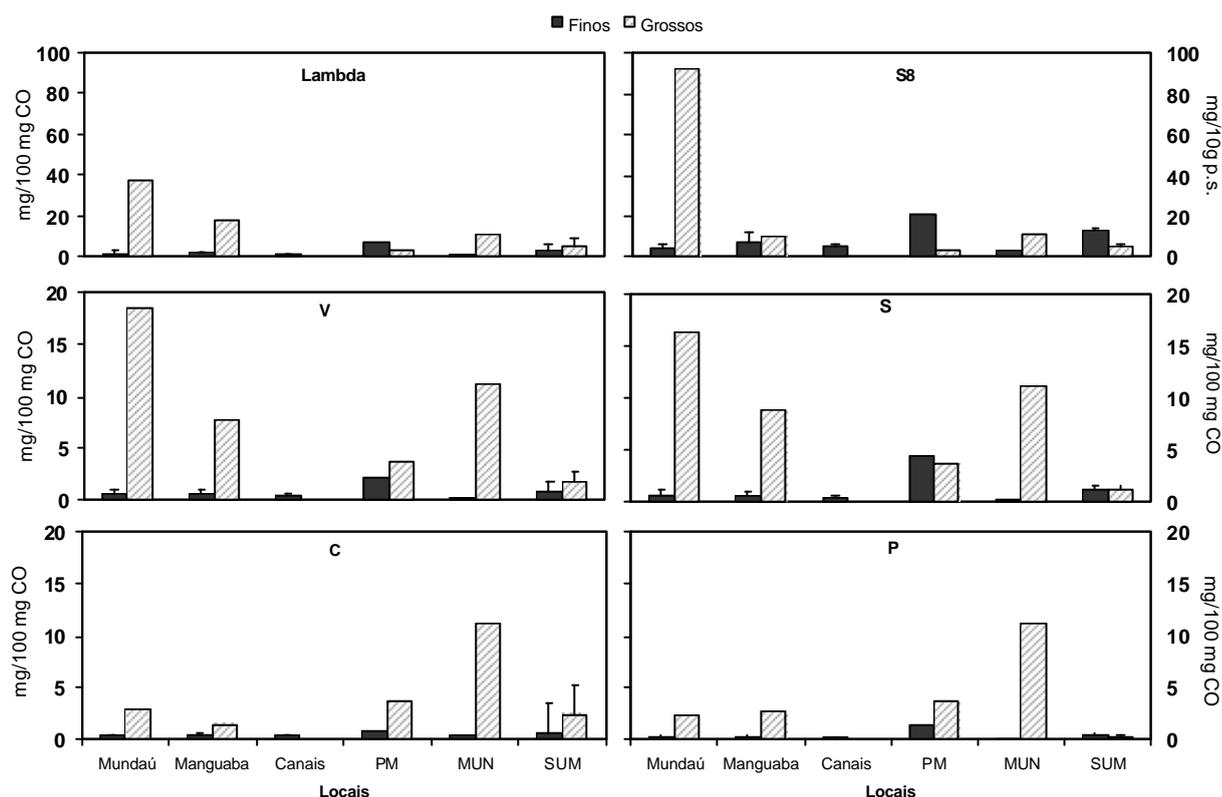


Figura 17. Concentração de Ligninas totais (λ e S8) e grupos fenólicos nas frações finas e grossas das amostras de sedimentos dos diversos compartimentos. As barras indicam a média e os traços indicam o desvio padrão. **V**anilina, **S**inamil, **C**inamil e **P**-hidroxifenil. **PM**: Rio Paraíba do Meio; **MUN**: Rio Mundaú; **SUM**: Rio Sumaúma.

De uma maneira geral, todas as razões C/V, S/V e P(S+V), bem como a razão (Ad/Al)_v, indicativa de degradação, foram mais elevadas das frações finas, com exceção de algumas amostras, como a 316 (Apêndice 9).

5.3 SOLOS

A ordem da apresentação dos resultados de solos procura representar a seqüência dos diferentes estágios do plantio da cana.

De uma maneira geral, a amostra S04, denominada caxixe, apresentou os maiores valores teores de Matéria orgânica (cerca de 90 %) e, conseqüentemente, de carbono orgânico e carboidratos, com valores de 400,64 % e 6,9 mg/g, respectivamente (Tabela 9 e 10). As amostras de solo que apresentaram um maior percentual de finos foi a de caxixe e pós queimada, com quase 100 % de finos.

Tabela 9. Parâmetros sedimentológicos das amostras de solo. Nota: Teor de **Matéria Orgânica**. Valores de granulometria representam a participação em percentagem de cada classe na composição das amostras. SC: cana-de-açúcar (*sugarcane*).

<i>Estação</i>	<i>Estágio do Solo</i>	<i>Umidade (%)</i>	<i>MO (%)</i>	<i>Areia (%)</i>	<i>Lama (%)</i>
S01	sem plantas	11,74	4,30	91,76	8,24
S02	20 cm	22,01	5,63	85,25	14,75
S03	SC 100 cm	13,20	5,24	82,57	17,43
126	SC 200 cm	12,00	3,6	86,61	13,39
S05	SC 250 cm	15,87	6,01	30,22	69,78
S091	pós queimada	11,11	5,27	0,00	100,00
S04	Caxixe	81,17	89,53	0,87	99,13
S093	ripas SC	26,96	11,41	48,50	51,50
S00	Usina	9,52	3,35	54,88	45,12

[Fonte: Este estudo].

Os valores de carbono nas amostras de solo foram semelhantes, com cerca de 1 %, com exceção da amostra de caxixe, como já citado.

Os valores de $d^{13}C$ variaram de -12,6 ‰, em solos com vegetação de aproximadamente 100 cm (amostra S03), a -20,4 ‰, em solos pós queimada (amostras S091) (Tabela 10).

Tabela 10. Teores de Carbono Orgânico e Nitrogênio Total (em mg/g), razão C:N e Razão $d^{13}C$ das amostras de solo em diversos estágios de desenvolvimento da planta e uso do solo. SC: cana-de-açúcar (*sugarcane*).

<i>Estação</i>	<i>Estágio do solo</i>	C (mg/g)	N (mg/g)	C:N	CHO (mg/g)	(CHO/CO)*100	$d^{13}C$ (‰)
S01	sem plantas	9,1	0,7	13,0	2,54	27,96	-14,73
S02	SC 20 cm	10,28	0,85	12,1	1,27	12,31	-17,12
S03	SC 100 cm	10,3	0,79	13,1	1,91	18,55	-12,57
126	SC 200 cm	10,03	0,57	17,5	2,05	20,5	-16,2
S05	SC 250 cm	11,82	0,92	12,8	2,72	22,99	-16,81
S091	pós queimada	15,97	2,18	7,3	2,68	16,79	-20,41
S04	Caxixe	400,64	18,22	21,9	6,86	1,71	-16,94
S093	ripas SC	9,66	0,74	13,0	2,97	30,71	-15,34
S00	Usina	11	0,94	11,6	2,15	19,65	-17,77

[Fonte: Este estudo].

Como já citado, a amostra de caxixe apresentou a maior concentração de carboidratos, sendo verificado um aumento nos valores conforme aumentam o tamanho das plantas (Figura 18; Tabela 10). A menor concentração do composto foi observada na amostra de solo em que as plantas de cana-de-açúcar estavam com aproximadamente 20 cm de altura, cerca de 1,3 mg/g de peso seco (amostra S02).

Assim como observado para outros compostos, a concentração de ligninas totais foi maior na amostra de caxixe (3,98 mg/ 100 mg CO), bem como as concentrações de siringil e cinamil, separadamente, com 2,65 e 1,16 mg/ 100 mg de CO, respectivamente (Tabela 11; Figura 19). Os valores de $\delta^{13}C$ aumentaram de acordo com o aumento das plantas, com uma diminuição observada na vegetação com 250 cm em relação às de 200 cm. O menor valor de $\delta^{13}C$ foi observado no solo pós queimada (S091), com 0,52 mg/ 100 mg de CO.

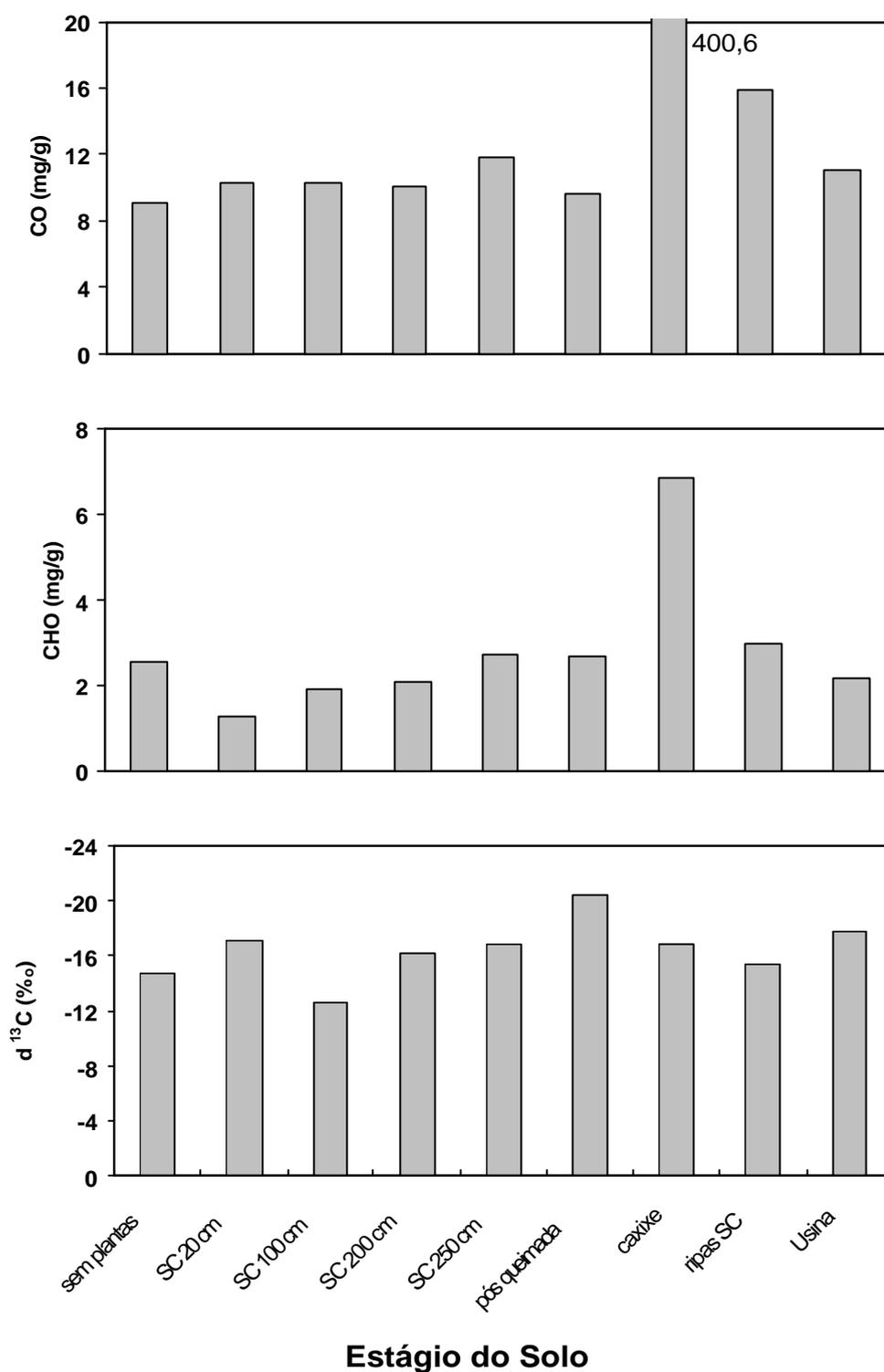


Figura 18. Concentração de Carbono Orgânico, Carboidratos totais e $\delta^{13}\text{C}$ em diferentes etapas do plantio e uso do solo. SC: cana-de-açúcar (*sugarcane*).

Quando avaliada a concentração de ligninas totais por miligrama de peso seco (**S8**), nota-se que em algumas amostras o padrão de distribuição não foi similar

ao padrão observado para concentrações normalizadas para o teor de carbono orgânico. O maior valor encontrado foi também na amostra de caxixe, com 159,45 mg/10 mg de sedimento seco. Nota-se que há um aumento na concentração de **S8** conforme aumento o tamanho da planta, sem a diminuição observada nos valores de ? nos solos com plantas de 250 cm (Figura 19).

Tabela 11. Distribuição de Lignino-fenóis nos diferentes estágios de utilização do solo. (Ad/Al)v: razão entre as formas ácidas e aldeídicas do grupo vanilina. SC: cana-de-açúcar (*sugarcane*).

Estação	Estágio	mg/100 mg C.O.				S8 (mg/10g p.s.)	Razões		
		V	S	C	?		C/V	S/V	(Ad/Al)v
S01	Sem plantas	0,39	0,46	0,48	1,34	1,22	1,25	1,19	0,87
S02	SC 20 cm	0,17	0,24	0,51	0,92	0,95	2,99	1,40	0,47
S03	SC 100 cm	0,30	0,28	0,60	1,18	0,60	2,00	0,94	0,51
126	SC 200 cm	0,75	1,07	0,41	2,22	2,20	0,55	1,44	0,74
S05	SC 250 cm	0,77	0,78	0,58	2,14	2,53	0,75	1,01	1,12
S091	Pós queimada	0,14	0,11	0,26	0,52	0,95	1,82	0,76	0,39
S04	caxixe	0,17	2,65	1,16	3,98	159,45	6,64	15,19	0,06
S093	Ripas SC	0,25	0,29	0,44	0,98	1,21	1,80	1,17	1,41
S00	Usina	0,28	0,30	0,52	1,10	0,83	1,84	1,04	0,59

[Fonte: Este estudo].

Na maioria das amostras de solo, o maior grupo de fenóis presente na composição de ligninas foi o Cinamil, com exceção das amostras 126 (plantas com 200 cm), S05 (plantas com 250 cm) e de caxixe, que apresentaram maior participação de grupo Siringil em sua composição (Figura 19).

Na composição do grupo Cinamil a amostra de caxixe apresentou maior concentração do Ácido Coumárico (**Cd**) em relação ao Ácido Ferúlico (**Fd**). A composição do grupo Vanilina na maioria das amostras apresentou o Ácido Siríngico (**Sd**) em concentrações mais elevadas que os outros fenóis do grupo. Já na composição do grupo Vanilina, o fenol Vanilina (**VI**) esteve presente em maior quantidade na maioria das amostras, com exceção das amostras S05 (plantas com 2 metros) e S093 (solo próximo à usina), que apresentaram uma maior participação de Ácido Vanílico (**Vd**) (Apêndice 7).

Na tabela 11 podem ser observadas as razões entre os grupos fenólicos. Apenas nas amostras S05 e 126 a razão S/V foi mais elevada que a razão C/V, com uma razão S/V de aproximadamente 1,4 e 1,0, respectivamente. A maior razão C/V foi observada na amostra de caxixe, com um valor de 6,4.

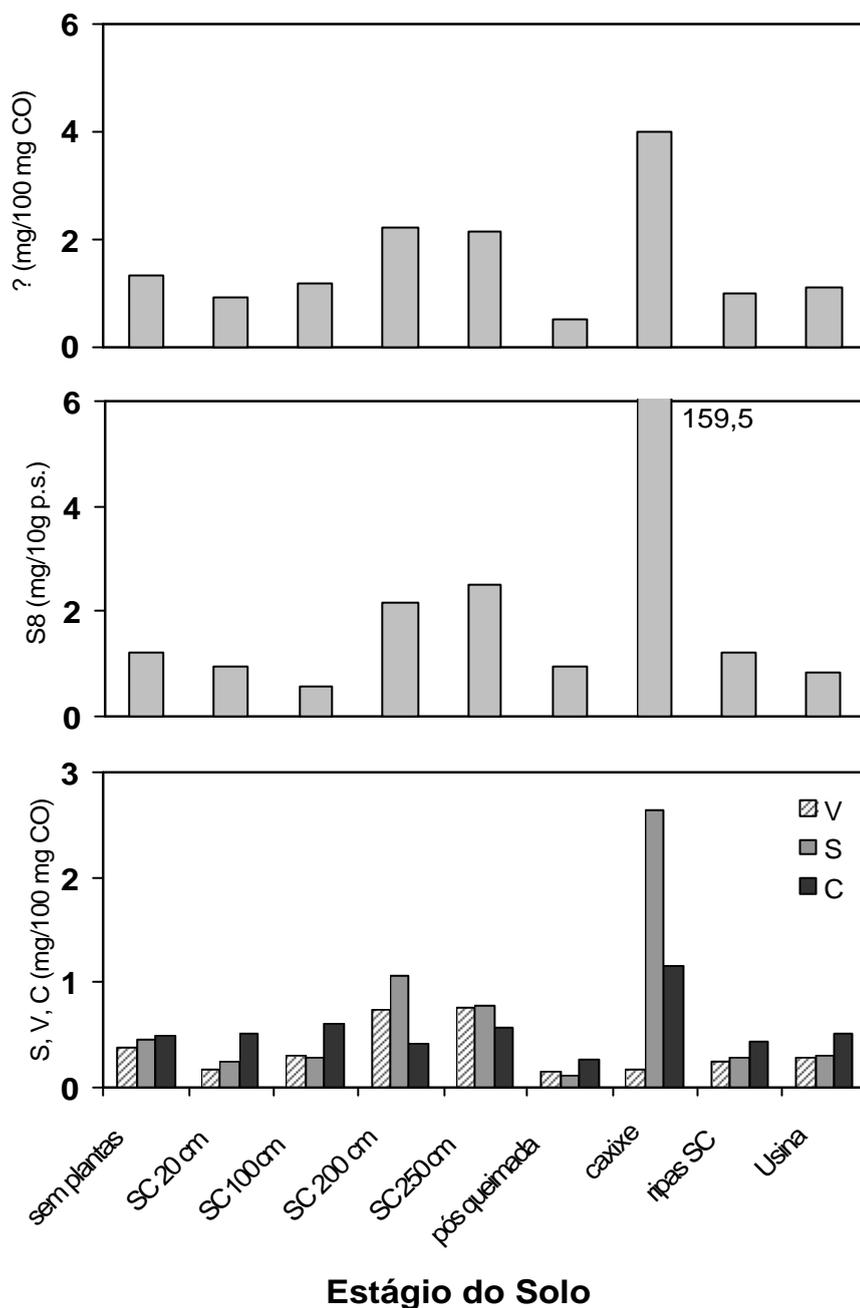


Figura 19. Distribuição de Ligninas totais e grupos fenólicos nos diferentes estágios de utilização dos solos. * S8 = 159,45 mg/10g p.s. SC: cana-de-açúcar (*sugarcane*).

5.4 ANÁLISE DE CLUSTER

O objetivo de se realizar análises de agrupamento em estudos geoquímicos é a tentativa de formar grupos de amostras que apresentem semelhanças em sua composição. Então, através da análise de Cluster, foi gerado um gráfico no qual as amostras foram agrupadas de acordo com as características físicas e geoquímicas apresentadas anteriormente (Figura 20).

O gráfico apresentando é resultado da análise estatística para a qual foram utilizadas apenas as amostras de sedimento, excluindo as amostras de água. Além disso, os resultados de C:N e ligninas também não foram incluídos pelo fato de não terem sido obtidos resultados ou realizadas essas análises em todas as amostras, principalmente nas estações dos canais, o que comprometia a formação dos grupos e, conseqüentemente, na interpretação final dos resultados.

De uma maneira geral, o parâmetro que parece estar contribuindo com a compartimentação do sistema é o teor de finos de cada estação, sendo verificada a formação de dois grupos bem distintos: alto teor de finos (com 80 % ou mais) e baixo teor de finos (com 50 % ou menos) (Figura 20). No primeiro grupo (A) estão todas as estações do interior das lagunas, com exceção das estações 101, 106 e 125, podendo ser observada uma separação dos pontos localizados próximos às saídas dos rios das demais estações de amostragem. Já no segundo grupo (B), estão inseridas estações localizadas nos rios e nos canais, bem com as três estações excluídas do grupo anterior. Neste grupo também ocorre uma subdivisão, agrupando apenas as estações dos rios, juntamente com a 101, as estações dos canais mais pobres em carbono, juntamente com a 106 e, finalmente, as estações localizadas nos canais, com maior percentual de carbono, juntamente com a estação 125.

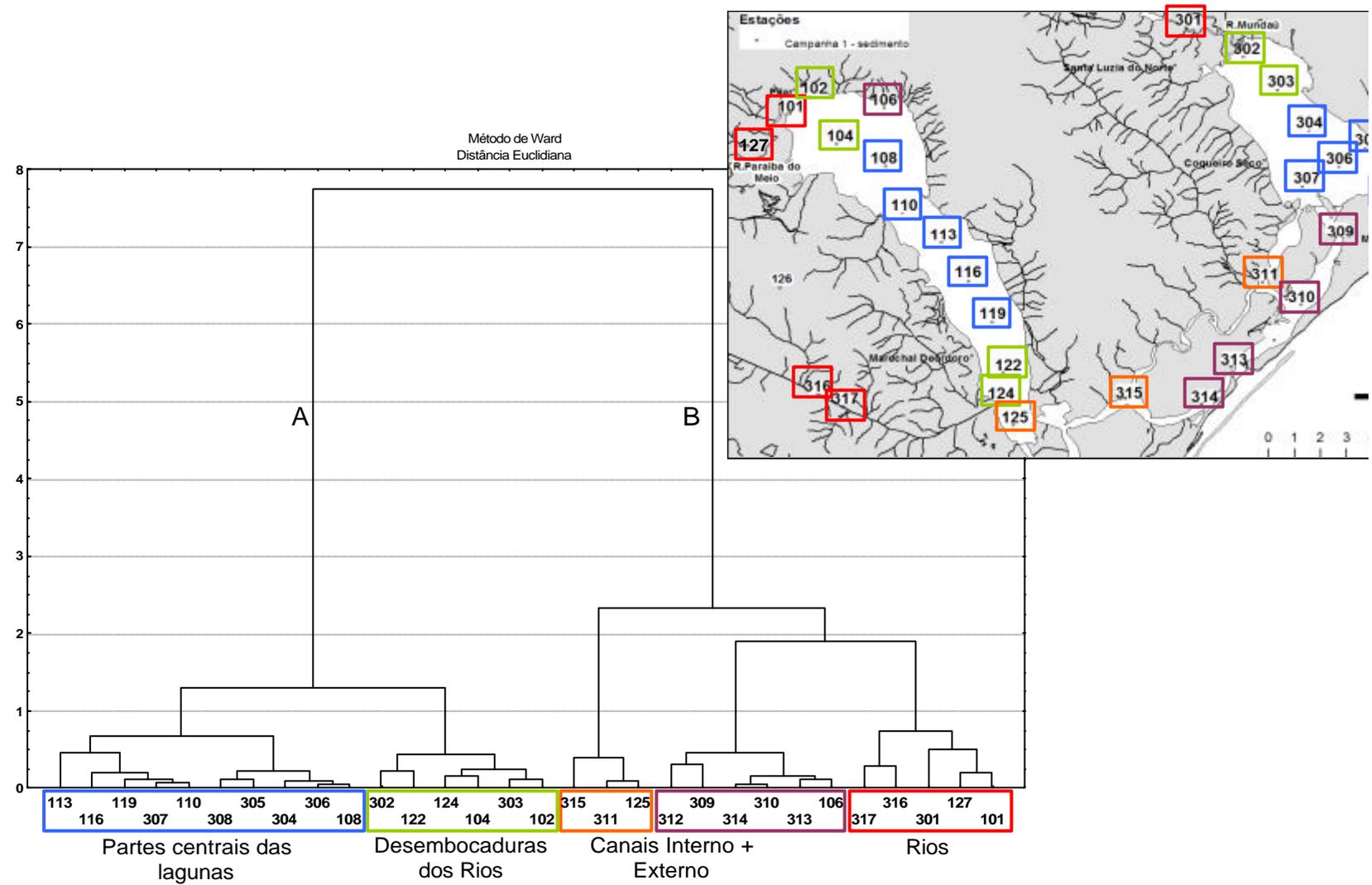


Figura 20. Dendrograma dos grupos formados a partir dos resultados obtidos nos sedimentos superficiais, considerando os seguintes parâmetros: teor de finos, umidade, matéria orgânica, clorofila *a*, carboidratos, carbono e nitrogênio e $d^{13}C$.

6 DISCUSSÃO

A discussão dos resultados tentará abranger quatro principais abordagens: i) a compartimentação sugerida para o sistema Lagunar Mundaú-Manguaba, comparando-a com as condições de contorno e distribuição dos parâmetros geoquímicos investigados; ii) a origem e destino da matéria orgânica encontrada nos sedimentos, avaliados através das relações e razões entre os parâmetros investigados; iii) como esses parâmetros investigados se distribuem nas frações sedimentares analisadas (finos e grossos) e, iv) quais são os sinais geoquímicos que indiquem aporte de matéria orgânica oriunda da monocultura da cana-de-açúcar, tanto nos compartimentos lagunares, quanto nos solos investigados.

6.1 AS CONDIÇÕES DE CONTORNO E A COMPARTIMENTAÇÃO DO SISTEMA

Apesar do agrupamento das estações ter sido inicialmente formado a partir dos padrões de distribuição de sedimentos finos, como citado anteriormente, pode-se notar através dos gráficos gerados nos resultados, que a compartimentação sugerida pela análise estatística também se aplica a outros parâmetros investigados, como as características físico-químicas da coluna da água e maioria dos compostos orgânicos analisados. Desta maneira, nota-se que ocorre uma diferenciação na concentração desses parâmetros entre as regiões das saídas dos rios, estações internas das lagunas, canais e rios, propriamente ditos.

Em sistemas aquáticos, parte da matéria orgânica (autóctone ou alóctone) é parcialmente degradada na própria coluna da água e outra parte é depositada e degradada nos sedimentos (ALONGI, 1994). Em ambientes rasos, processos de sedimentação são acentuados e, a forma como os sinais da origem da matéria orgânica serão observados, dependerá da produção líquida do sistema (material autóctone) e da quantidade de material trazido para este sistema (material alóctone), bem como outros fatores anteriormente ditos, como profundidade, tipo de sedimentos, atividade microbiana, oxigenação das águas, entre outros.

As partes centrais das duas lagunas podem ser caracterizadas por uma alta produtividade autóctone. Os altos valores de clorofila *a* da coluna da água em Mundaú sugerem uma produção pelágica elevada, confirmando o metabolismo eutrófico da laguna. Já em Manguaba, foram encontrados menores valores de

clorofila em relação à Mundaú, mas geralmente altos valores de saturação de oxigênio dissolvido, inclusive com supersaturação em algumas estações. Esse padrão em Manguaba indica que o sistema também é autotrófico, mas com menores índices de biomassa fitoplanctônica, evidenciando diferentes taxas de produção primária nos dois locais e, conseqüentemente, isso poderá explicar algumas diferenças na distribuição de compostos orgânicos nos sedimentos. De fato, florações de algas nas duas lagunas são descritos como ocasionais pela Agência Nacional das Águas (ANA, 2006), principalmente nas partes medianas, o que é corroborado pelas condições verificadas neste trabalho.

Assim como na água, as distribuições dos compostos orgânicos avaliados nos sedimentos, como carbono orgânico e nitrogênio total, carboidratos, $d^{13}C$, clorofila-*a*, feopigmentos e ligninas também caracterizam a divisão do sistema dessa forma, sugerindo que realmente ocorrem processos diferentes de produção, degradação e acumulação em cada compartimento, bem como pode ocorrer uma diferenciação nas fontes de matéria orgânica para cada local.

De uma maneira geral, ao longo desse trabalho, puderam ser observadas diferentes fontes de matéria orgânica para cada um dos compartimentos sugeridos:

6.1.1 Lagunas

Na parte interna das duas lagunas a principal fonte de matéria orgânica é a produção autóctone. Além disso, os rios que drenam material para as lagunas também são possíveis fontes, influenciando principalmente na distribuição e concentração dos parâmetros investigados nas amostras das suas desembocaduras, caracterizadas principalmente por uma mistura destes sinais.

Principalmente em Mundaú, os valores de salinidade indicam que há entrada de águas marinhas pela maré, podendo então haver a introdução de algum material de origem marinha, bem como o despejo de efluentes domésticos e industriais, principalmente pela cidade de Maceió e a instalação de uma indústria cloroquímica. Em Manguaba, a entrada de efluentes domésticos é menos expressivo que em Mundaú, sendo lançado principalmente pelos municípios de Pilar e Marechal Deodoro.

6.1.2 Canais

Primeiramente, é verificada uma diferenciação entre o canal interno e canal externo, caracterizada principalmente pela grande diferença nas concentrações de clorofila-*a* entre os dois locais.

No canal interno, pode-se inferir que ocorra uma mistura do material proveniente das lagunas, uma vez que a troca de material entre as lagunas ocorra por esse canal, com material proveniente de manguezais e dos canaviais na bacia do Rio dos Remédios. Ainda, pode haver influência marinha na composição da matéria orgânica, mas de maneira bem menos intensa que o canal externo. Este, por sua vez, apresenta um gradiente salino bem definido, com sedimentos predominantemente arenosos e com baixo teor de carbono. A principal fonte de matéria orgânica para este local é oriunda da produção primária pelágica marinha, sendo caracterizada a intensa renovação da água neste local, devido à proximidade com a foz do sistema. Além disso, este local poderia ainda receber algum material proveniente dos manguezais, fato não observado neste trabalho, devido à alta energia destes locais, que não permite a deposição de matéria orgânica.

6.1.3 Rios

Ao longo das bacias de drenagem, estão localizadas usinas sucroalcooleiras e plantações de cana-de-açúcar, que podem atingir os rios através do escoamento superficial. Plantas da mata ciliar presente em alguns trechos dos rios também podem ser responsáveis pela introdução de material orgânico, principalmente em épocas mais chuvosas.

Em Mundaú, o Rio Mundaú é o principal exportador de matéria orgânica, enquanto que em Manguaba, o principal rio é o Paraíba do Meio, que apresentou maior influência da cana na composição da matéria orgânica, conforme visto posteriormente.

6.2 Origem e o Destino da Matéria Orgânica nos Sedimentos

6.2.1 As fontes de Matéria Orgânica

O material proveniente do escoamento superficial dos solos pode ser indicado como a principal fonte alóctone de matéria orgânica para o sistema Lagunar Mundaú-Manguaba, podendo ser introduzido por duas formas diferentes. A primeira, através do escoamento do material lixiviado diretamente dos solos, caracterizando fontes difusas, uma vez que esse processo pode ocorrer em todo o entorno das lagunas, principalmente em Manguaba. Por outro lado, o material lixiviado ao longo das bacias de drenagem, é introduzido e transportado pelos rios, caracterizando fontes pontuais de matéria orgânica para dentro dos sistemas.

Os sinais encontrados nos solos analisados parecem ser claramente próximos aos esperados para a cana-de-açúcar, caracterizados principalmente pela razão isotópica do carbono, com $d^{13}C$ de -15,5 ‰, razões C:N de aproximadamente 16 e CHO:CO de 20,5, bem como razões entre os grupos fenólicos cinamil:vanilina mais elevadas que as razões entre siringil:vanilina, características de plantas não lenhosas.

Normalmente, rios tropicais e da costa brasileira, sem a presença de cultivo de cana-de-açúcar, apresentam razões de $d^{13}C$ entre -25 ‰ e -27 ‰ (Ekan; Knoppers, 1996), padrão encontrado apenas no rio Sumaúma. Já nos rios Paraíba do Meio e Mundaú, apresentaram valores de -21,6 ‰ e -22,2 ‰, respectivamente, o que sugere que até 44 % do material encontrado nos sedimentos dos rios é oriundo da cana-de-açúcar, com menor influência no rio Sumaúma, como será verificado em seguida.

Desta forma, pode-se dizer que os solos apresentam sinais mais evidentes da cana, enquanto que os rios apresentam sinais menos expressivos, mas com indícios de modificação devido à introdução de material escoado das bacias de drenagem, conforme apresentado posteriormente.

6.2.2 Composição da Matéria Orgânica

A composição da matéria orgânica, procurando definir qual a sua origem nos sedimentos, será descrita a partir dos parâmetros anteriormente citados, carbono orgânico e nitrogênio total, carboidratos, clorofila, $d^{13}C$ e ligninas da fração total dos sedimentos (amostras não peneiradas). Nas figuras 21a a 21f estão apresentadas as principais relações entre estes parâmetros, bem como a relação entre finos e carbono orgânico (Figura 21a).

O comportamento na distribuição de finos mostra claramente como a hidrodinâmica do sistema tem importância no transporte e sedimentação de partículas. Locais com maior hidrodinâmica, como os canais e rios, apresentam em sua composição presença significativa de partículas grossas, resultado do transporte das partículas mais finas (CHRISTOFOLETTI, 1980). O material mais fino é transportado e depositado em locais mais calmos, corroborando o padrão de distribuição de finos encontrado ao longo das lagunas investigadas. Estudos que associam a distribuição de finos com parâmetros geoquímicos buscam, principalmente, verificar como características hidrodinâmicas possam vir a contribuir na distribuição destes parâmetros nos sedimentos, bem como em diferentes frações sedimentares (BIANCHI *et al.*, 1999).

De acordo com a literatura, a correlação entre teor de finos e concentração de carbono orgânico geralmente é positiva e significativa, uma vez que partículas finas possuem maior área superficial e, desta forma, maior capacidade de adsorção da matéria orgânica (BERGAMASCHI *et al.*, 1997; GORDON; GONI, 2004; HEDGES; KEIL, 1999; KEIL *et al.*, 1998; MERTZ *et al.*, 2005).

Na maioria das estações em Mundaú-Manguaba, a relação entre os dois parâmetros é coerente com o esperado, com algumas exceções, como algumas estações dos rios e desembocaduras (Figura 21a). Nestes locais, a concentração de carbono orgânico pode também estar fortemente associada a fragmentos vegetais, uma vez que essas amostras apresentam uma quantidade significativa de partículas grossas na sua composição granulométrica. De fato, durante o peneiramento destas amostras foram observados fragmentos vegetais (fibras) na fração superior a 63 μm , principalmente na amostra 302. Além disso, foram encontradas concentrações similares de carbono entre algumas amostras de rios e desembocaduras quando comparadas com estações da parte mediana das lagunas, praticamente compostas por apenas partículas finas, o que pode indicar que a porcentagem de finos não seja o fator determinante na concentração de matéria orgânica nos sedimentos. Entre as amostras internas das lagunas, a maioria com 100 % de finos, também é verificada uma variação nas concentrações de carbono, que pode estar também relacionada às peculiaridades de cada local, como taxas de produção autóctone e de degradação da matéria orgânica.

Foi encontrada uma correlação positiva entre as concentrações de carbono orgânico e nitrogênio total (Figura 21b), considerando as amostras de sedimentos

como um único grupo. Esse padrão verificado pode indicar que a maior parte do nitrogênio encontrado nos sedimentos é predominantemente orgânico, uma vez que os valores tendem a interceptar o zero (ANDREWS *et al.*, 1998; BERGAMASCHI *et al.*, 1997). No entanto, verificando as correlações com as amostras agrupadas de acordo com os compartimentos anteriormente definidos, percebe-se que ocorre uma maior variação na proporção entre os dois elementos, o que indica que realmente existem diferentes fontes de matéria orgânica e formas de misturas entre os compartimentos avaliados, dos quais se destacam os solos, com menores teores de carbono e nitrogênio, relacionado à maior exposição e processos degradativos, e os sedimentos lagunares com maiores teores de carbono e levemente enriquecidos em nitrogênio.

A concentração absoluta de carbono é um parâmetro que indica a quantidade de material depositado e/ou produzido em um determinado local, mas o que indicará qual é a origem da matéria orgânica é a razão entre carbono e nitrogênio, assimilados diferentemente por cada produtor primário. Geralmente as estações da parte mediana das lagunas tiveram maiores concentrações de carbono e menores razões C:N, provavelmente como resultado da alta produção fitoplantônica nestes locais. Por outro lado, as estações localizadas nas desembocaduras dos rios apresentaram razão C:N mais elevada em relação aos pontos internos das lagunas, indicando uma certa influência de fontes terrestres nestes locais (GORDON; GONI, 2003; TESI *et al.*, 2007), o que corrobora a afirmativa em que altos teores de carbono em sedimentos com partículas grossas possam estar associados à fragmentos vegetais (MEYERS, 1994). Essas fibras são compostas por um material mais refratário, proveniente de plantas superiores que, por serem pobres em nitrogênio e ricas em carbono, apresentam uma razão C:N mais elevada (MANNINO; HARVEY, 2000; SANTOS, 2007; SOLOMON *et al.*, 2000). Além disso, na desembocadura dos rios Paraíba do Meio e Mundaú ocorre uma formação deltáica, mais evidente em Mundaú, aonde a deposição de material é intensificada, inclusive o material grosso e rico em carbono trazido pelos rios (OLIVEIRA; KJERFVE, 1993).

Apesar de apenas a estação 317 no Rio Sumaúma apresentar uma razão C:N mais elevada (próxima a 20), indicativo de aporte de material terrestre, percebe-se que já pode ocorrer uma influência desse tipo de fonte nos outros rios, nas suas desembocaduras e na parte montante das lagunas, uma vez que esses valores, em média, são próximos a 12:1. Também, percebe-se que mesmo com diferenças nas

concentrações de carbono, a razão C:N no interior das lagunas permanece, em média, a mesma, com valores ligeiramente mais elevados em Manguaba que em Mundaú. Isto pode ser relacionado à origem da matéria orgânica e/ou diferentes taxas de degradação da matéria orgânica em cada laguna. No primeiro caso, a maior influência de fontes terrestres faria com que as razões aumentassem e, no segundo, a preferencial degradação de compostos nitrogenados também as aumentariam (MEYERS *et al.*, 1995).

A correlação entre carboidratos totais e carbono orgânico, de uma maneira geral, foi positiva, mas com algumas variações entre as amostras, principalmente nas estações dos rios e nas suas desembocaduras (Figura 21c). O fato de estas amostras apresentarem diferentes correlações entre os dois compostos pode ser uma indicação que nestes locais os processos de produção e degradação da matéria orgânica sejam diferentes das demais amostras localizadas no interior das lagunas (LIBES, 1992; MOERS *et al.*, 1994).

A colaboração de carboidratos para a concentração final de carbono orgânico é associada à natureza da fonte de matéria orgânica de um determinado local. Fontes terrestres tendem a aumentar essa razão, em função do aumento da concentração de carboidratos mais resistentes, enquanto que fontes autóctones, baseada na produção fitoplantônica tende a aumentar carboidratos mais simples, normalmente mais lábeis (KILLOPS; KILLOPS, 2005; MOERS *et al.*, 1994).

A razão entre carboidratos totais e carbono orgânico (CHO:CO) variou bastante entre as amostras de sedimentos e de solo. De uma maneira geral, os valores mais elevados foram observados nas amostras de solo e rios, enquanto que os menores valores foram encontrados nas saídas dos rios e partes centrais das lagunas. Nas estações dos canais, interno e externo, apresentaram as razões mais elevadas, as quais muitas apresentaram valores superiores a 100, o que não é possível. Uma explicação poderia ser encontrada no método utilizado na extração e determinação de carboidratos, que provavelmente não se aplica a amostras grossas e com baixos teores de carbono, podendo-se ter uma super-estimativa das concentrações de carboidratos totais, o que não é mencionado na literatura.

Através do gráfico que relaciona as razões C:N com os valores de $\delta^{13}\text{C}$ (Figura 21d) pode-se notar a influência de três principais fontes para o sistema lagunar Mundaú-Manguaba. De uma maneira geral, nota-se que as amostras de solos apresentam um sinal isotópico bastante próximo ao citado na literatura para

gramíneas, que é em torno de -12 ‰ a -14 ‰ (GORDON; GONI, 2004; MARTINELLI *et al.*, 1999). Já as amostras da parte interna das duas lagunas realmente a maior evidência é da produção fitoplanctônica, com valores em torno de -20 ‰, assim como nos canais. Nas estações localizadas nos rios, os valores de $d^{13}C$ são os mais leves, normalmente inferiores à -22 ‰, indicando a presença de material de origem terrestre (Hedges; Parker, 1976), mais evidente no rio Sumaúma, com valores médios de $d^{13}C$ próximos à -25 ‰. As amostras das estações localizadas nas desembocaduras apresentam na sua maioria, valores intermediários entre os verificados nos rios e no interior das lagunas, indicando a mistura dos dois tipos de material.

O material carregado pelos rios Mundaú e Paraíba do Meio se diferencia pela composição elementar e isotópica do material observado no rio Sumaúma. Os dois primeiros apresentam uma razão C:N menor, associada a uma razão isotópica mais pesada, enquanto que o rio Sumaúma apresenta na estação 317 a maior razão C:N e menor $d^{13}C$ verificada entre as estações (Figura 21d), o que influencia também a composição das amostras das estações 122 e, principalmente, 124, na sua desembocadura, que apresenta razões C:N e $d^{13}C$ bastante similares à estação 317.

Através da observação da relação de $d^{13}C$ com C:N, bem como a relação da concentração de ligninas totais (?) com C:N, figuras 21d e 21e, é possível visualizar quais estações recebem e acumulam mais material de origem terrestre, bem como quais os tipos de vegetais possam estar colaborando para esses padrões. Principalmente nas estações dos rios, as maiores concentrações de ligninas estão associadas a valores $d^{13}C$ mais leves, indicando fontes terrestres. Por outro lado, estações no interior das lagunas que apresentam as menores concentrações estão associadas a valores de $d^{13}C$ mais pesados e C:N menor, indicando a presença de material fitoplanctônico. Isso pode ser corroborado através da relação clorofila e ligninas totais (Figura 21f), na qual se pode observar que o material da parte interna das lagunas é mais rico em clorofila a, enquanto que concentrações de ligninas realmente são mais expressivas nos rios e desembocaduras, locais normalmente associados a menores concentrações de clorofila.

No entanto, é importante lembrar que os valores de ligninas totais expresso em miligramas para cada 100 mg de carbono orgânico (?) é um indicativo da qualidade orgânica do material analisado, objetivo principal desta análise. Os valores

expressos em miligramas por grama de peso seco (S8) encontrados em Mundaú-Manguaba mostra-se um pouco diferentes dos padrões observados para lambda, o que é o indicativo da quantidade de matéria orgânica na forma de ligninas que está presente em um determinado local (KEIL *et al.*, 1998). Essa observação pode ser relevante na comparação entre os rios investigados neste trabalho, que mostra claramente como a qualidade da matéria orgânica trazida pelos rios Mundaú e Paraíba do Meio se diferencia da trazida pelo rio Sumaúma, confirmando os padrões observados para razão C:N e $\delta^{13}\text{C}$.

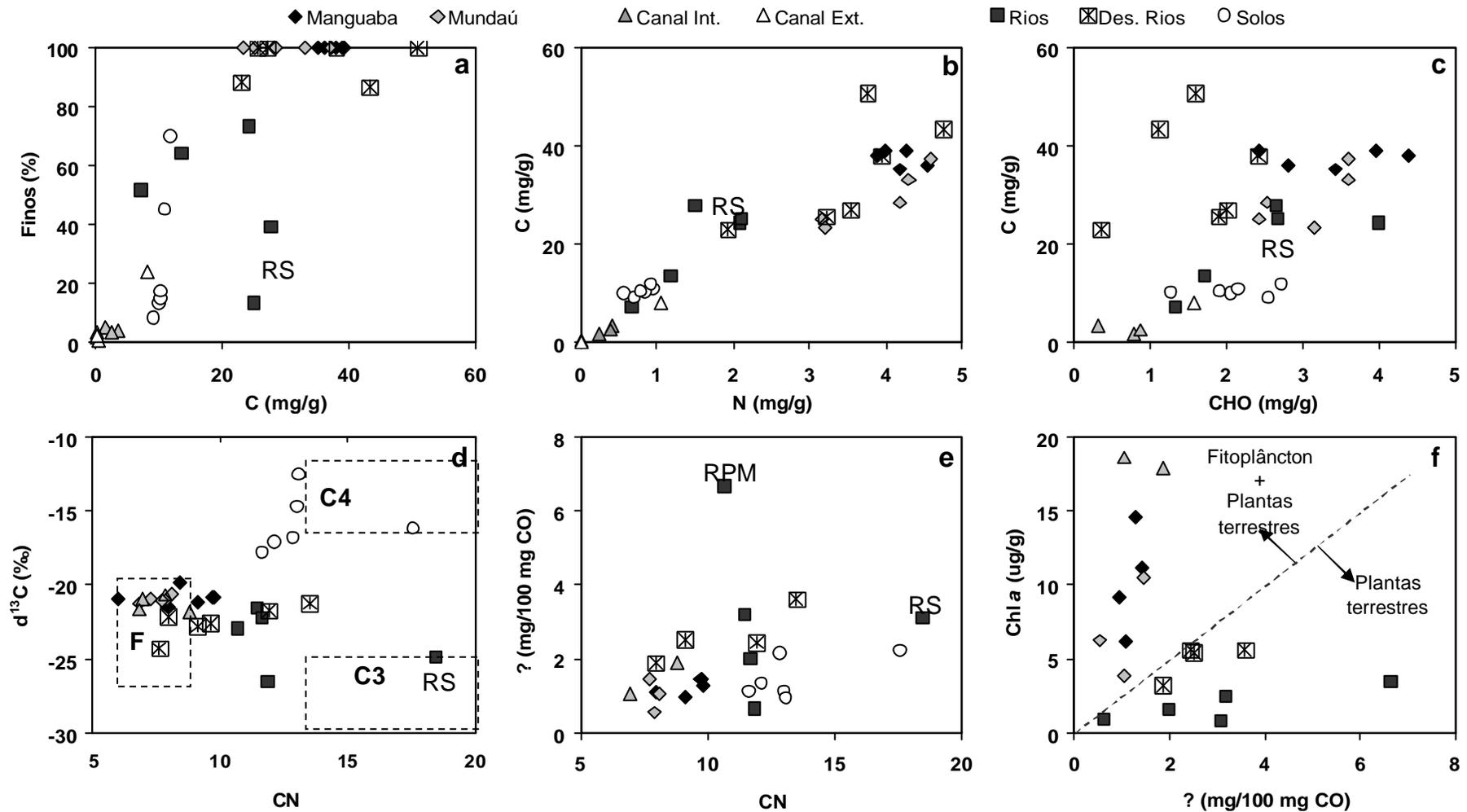


Figura 21. Composição da matéria orgânica dos sedimentos totais. Relação entre: a. teor de finos e carbono orgânico; b. carbono orgânico e nitrogênio total, c. carbono orgânico e carboidratos; d. $d^{13}C$ e Razão C:N; e. ligninas totais e Razão C:N e f. clorofila a e ligninas totais. RS: Rio Sumaúma; RPM: Rio Paraíba do Meio. Na figura 21c o faixa de valores para as fontes de MO estão adaptadas de Meyers (2003) F: Fitoplâncton; C3: Plantas C3 (lenhosas); C4: Plantas C4 (cana).

6.2.3 Composição de Lignino-Fenóis

A presença ou não de ligninas é uma indicação se há influência de material terrestre na composição da matéria orgânica. No entanto, a qualidade desta lignina será determinada pelas razões entre os grupos fenólicos, principalmente siringil e cinamil, ambos normalizados para as unidades do grupos vanilina (S/V e C/V, respectivamente) (HEDGES; MANN, 1979; KILLOPS; KILLOPS, 2005). Na figura 22 estão correlacionadas as razões S/V e C/V das amostras analisadas, bem como estão inseridas as faixas de valores esperados para tecidos lenhosos de gimnospermas (G) e angiospermas (A) e tecidos não lenhosos de angiospermas (a), propostas por Hedges *et al.* (1988), bem como as razões encontradas na cana-de-açúcar por Bernardes (2000).

O que se pode observar é que valores superiores a aproximadamente 0,5-0,6 da razão C/V já indicam que as fontes terrestres são baseadas em tecidos não lenhosos de angiospermas, mesmo com elevados valores de S/V. No entanto, apesar da cana-de-açúcar pertencer ao grupo das gramíneas, também contém material fibroso e resistente no seu talo, o que pode aumentar as razões S/V, dependendo do estágio de desenvolvimento da cana. Esse padrão foi observado nas amostras de solo, nas quais as razões C/V foram mais elevadas em solos com plantas de até 100 cm, havendo um aumento das razões S/V nos solos com plantas de 200 e 250 cm. De fato, as amostras que aparentemente apresentam a relação das razões mais próximos à da cana são, na sua maioria, amostras de solo.

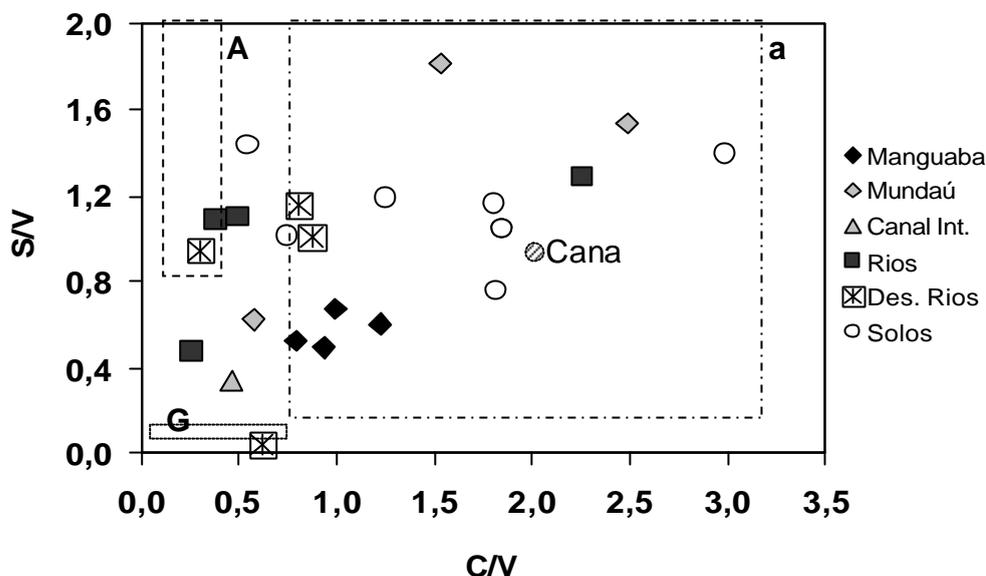


Figura 22. Relação S/V x C/V das amostras totais analisadas nos diferentes compartimentos. As faixas de valores são as descritas por Hedges *et al.* (1988). Gimnospermas (G), Angiospermas Lenhosas (A) e angiospermas não lenhosas (a). O ponto hachurado (cana) é referente à análises realizadas por Bernardes (2000).

Em Mundaú-Manguaba, a maioria das amostras está dentro dos valores propostos para o esperado para tecidos não lenhosos havendo, no entanto, uma grande variação nas razões encontradas nos diferentes compartimentos e diferentes amostras de um mesmo compartimento. No entanto, quando comparada a outros locais estudados, as razões C/V encontradas nos sedimentos e solos podem ser consideradas altas (Tabela 12).

A análise e interpretação dos resultados obtidos para os 11 fenóis individualmente não permitiram o esclarecimento de quais fenóis estejam presentes em maior ou menor quantidade nas amostras e, dessa forma, não foi possível interpretar a assinatura de determinadas fontes a partir de tais compostos. Habitualmente, a razão pBn/P é um indicativo que o grupo p -hidroxifenil esteja realmente sendo representado por fontes terrestres, uma vez que os outros dois fenóis do grupos são produzidos pelo fitoplâncton (Dittmar; Lara, 2001; Zocatelli, 2005) (Apêndice 7; Figura 23). Nas amostras avaliadas neste trabalho, de fato, as maiores razões pBn/P são encontradas nos rios e na estação 122. Novamente, esse padrão, que indica a menor contribuição do fitoplâncton para a composição da

matéria orgânica é corroborada pelas concentrações de fitol verificadas por Ribeiro (dados não publicados).

A razão entre os fenóis do grupo cinamil (razão Cd/Fd) pode ser um indicativo mais específico de maior presença de material foliar (KEIL *et al.*, 1998; ZOCATELLI, 2005), mas não foi encontrado um padrão muito claro na sua distribuição, pois em todas as amostras foram encontradas maiores concentrações de Fd em relação ao Cd, principalmente pela preferencial degradação de Cd em relação ao Fd.

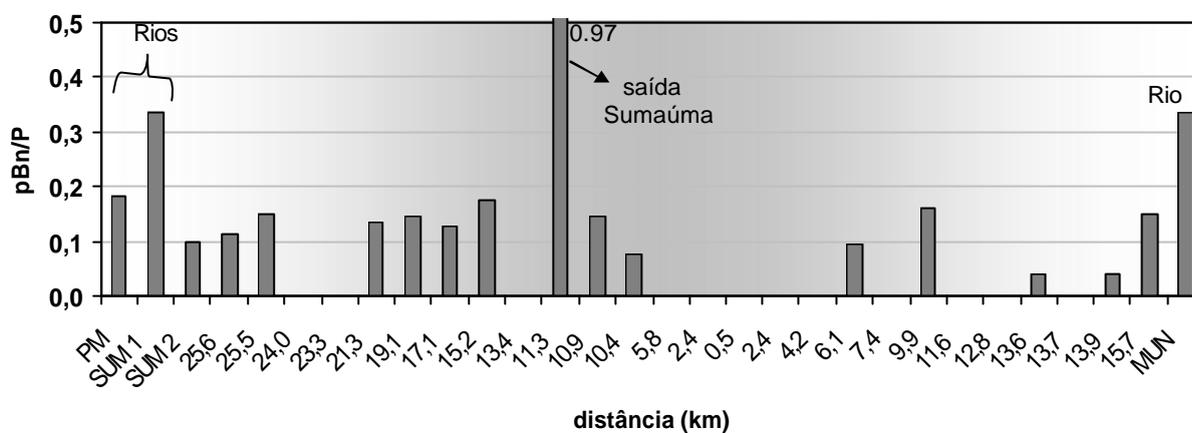


Figura 23. Razão pBn/P das amostras totais ao longo das duas lagunas e rios.

6.3 DISTRIBUIÇÃO DOS COMPOSTOS NAS FRAÇÕES SEDIMENTARES

A composição granulométrica de uma amostra depende principalmente de padrões hidrodinâmicos do local em questão, enquanto que a qualidade orgânica de frações sedimentares distintas é associada às diferentes fontes de material orgânico, bem como da história diagenética de cada composto (BERGAMASCHI *et al.*, 1997).

A análise das frações fina e grossa dos sedimentos permitiu a melhor visualização de como a parte montante das lagunas recebe o aporte de material vegetal oriundo das bacias de drenagem, corroborando os padrões verificados para as amostras totais dos rios e suas saídas. Estes locais apresentaram altas concentrações de carbono, mesmo havendo a grande participação de sedimentos grossos em sua composição, o que é claramente evidenciado análise conjunta dos

resultados de C:N das frações, associadas aos valores de $d^{13}C$ e ligninas (Figuras 24b e 24c).

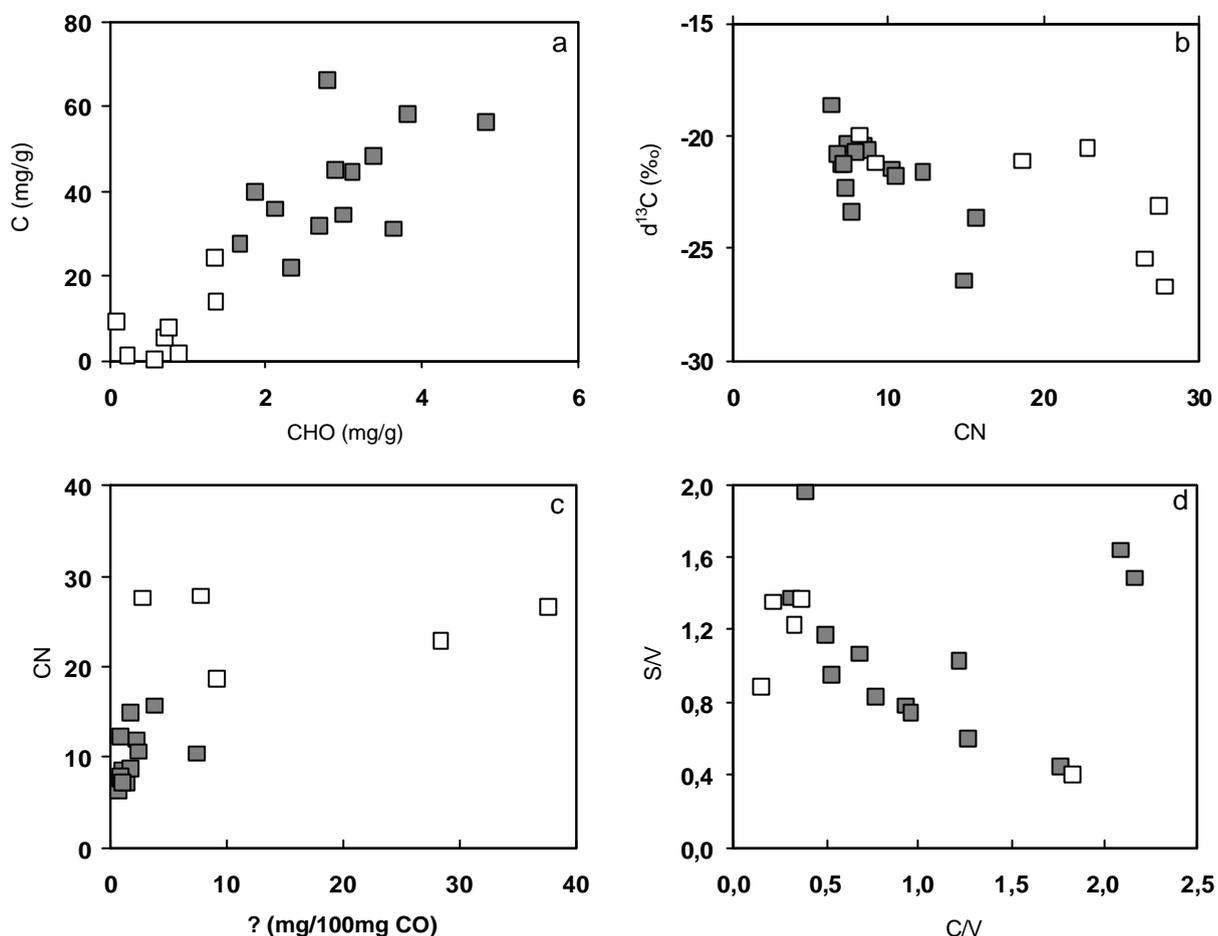


Figura 24. Relação entre os compostos nas das frações finas (quadrados cheios) e grossas (quadrados vazios). a. Carboidratos (CHO) e carbono orgânico (C); b. Razão C:N e $d^{13}C$; c. Ligninas totais (?) e razão C:N e d. Razão entre os grupos fenólicos C/V e S/V.

Nas amostras grossas, os altos valores de C:N, maiores que 20, associados a valores mais leves de $d^{13}C$, sugerem que realmente esse material seja composto por fragmentos vegetais (MERTZ *et al.*, 2005; SOLOMON *et al.*, 2000). Os menores valores de C:N encontrados principalmente nas frações finas, bem como nas frações grossas das estações 125 e 304. De fato, a estação 304 apresentou uma quantidade mínima de material superior a 63 μm , o que sugere que a participação de material vegetal nesta amostra não seja representativa.

Assim como verificados nas amostras totais, as maiores razões C:N das frações finas foram verificadas nas estações dos rios e saídas. Do mesmo modo, verificou-se um padrão similar de valores de $d^{13}C$, sendo mais leves nas amostras de rios, principalmente nas estações do rio Sumaúma, indicando que a participação de material vegetal também pode estar associado às partículas finas nestas amostras.

Bergamaschi *et al.* (1997) verificaram que existe uma diferenciação na composição de açúcares entre partículas finas e grossas, com maiores concentrações de manoses e arabinoses, indicando origem fitoplanctônica e terrestres, respectivamente. No entanto, não necessariamente isso indicará que maiores razões carboidratos total:carbono sejam encontradas em partículas mais grossas, o que irá depender principalmente do balanço entre o material produzido e introduzido nos sedimentos, bem como das diferentes formas de degradação nos diferentes tamanhos de partícula (KEIL *et al.*, 1998) e hidrodinâmica do sistema. As razões carboidratos:carbono observadas nas frações, de fato, não indicam com clareza em qual fração preferencialmente ocorre a maior participação de carboidratos na composição da matéria orgânica (Figura 24a). De uma maneira geral, as razões entre os dois compostos foram similares entre as duas frações, com valores mais elevados nos rios e desembocaduras, para os dois tamanhos de partícula (Apêndice 5). A relação entre carbono e carboidratos foi positiva em ambas as frações (Figura 24a), com maior variação nas partículas finas, o que pode ser explicado pelos valores da razão (Ad/Al)_v encontrados nessa fração (Figura 25).

Ao contrário do observado nos padrões de carbono orgânico e carboidratos, assim como é associado a diversos outros compostos orgânicos e inorgânicos, a concentração de ligninas totais é mais elevada em partículas grossas que em partículas finas (Figura 24c), o que corrobora a sugestão que as partículas grossas encontradas nas desembocaduras dos rios e nos rios são constituídas por fragmentos vegetais, indicadas pelos valores elevados da razão C:N e valores de $d^{13}C$ mais leves (GORDON; GONI, 2004; SOLOMON *et al.*, 2000). Nestes locais, inclusive, também foram observadas maiores concentrações de ligninas na fração fina, quando comparada com as demais regiões amostradas neste estudo.

A correlação entre as razões dos grupos fenólicos S/V e C/V deixa bastante claro que frações finas apresentam em sua composição maior participação de material foliar que partículas grossas, com exceção da fração grossa da amostra

316, no Rio Sumaúma (Figura 24d). Por outro lado, as amostras grossas apresentam valores característicos de tecidos lenhosos, com elevados valores de S/V em relação a C/V. Esse padrão é verificado no baixo sistema amazônico, onde maiores razões C/V são associadas à presença de material foliar e cerca de 60 % da matéria orgânica está nas formas dissolvida e fina (HEDGES; KEIL, 1999). De uma maneira geral, a tendência verificada nas frações finas é bastante similar às encontradas nas amostras totais para todos os parâmetros, o que está coerente, uma vez que as amostras apresentam, na sua maioria, maior participação de partículas finas na sua composição.

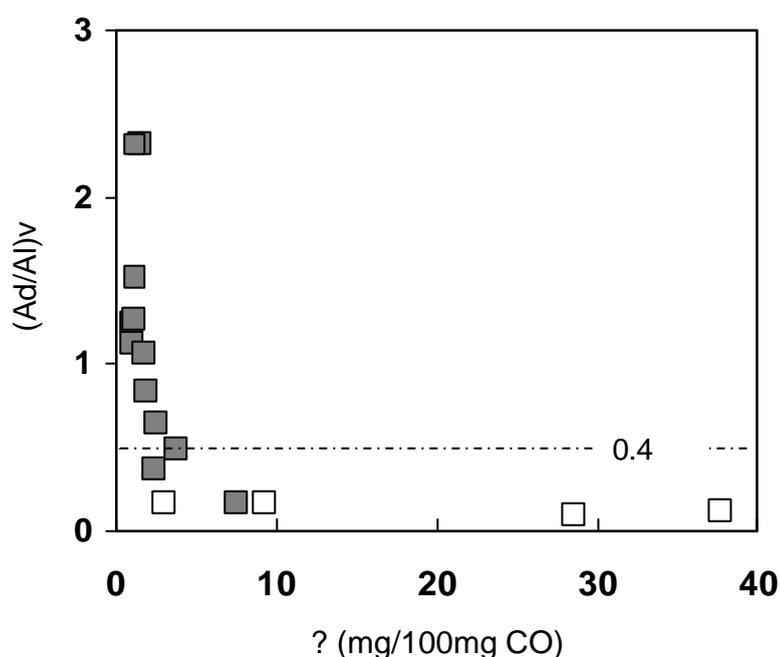


Figura 25. Relação entre Ligninas e razão (Ad/Al)v das frações finas (quadrados cheios) e grossas (quadrados vazios).

As razões (Ad/Al)v encontradas nas partículas finas da maioria das amostras comprovam que é esta fração que sofre maiores processos de degradação, sendo o comportamento normalmente verificado em outros ecossistemas e tipos de substrato (Figura 25) (BERGAMASCHI *et al.*, 1997; HEDGES; KEIL, 1999; KEIL *et al.*, 1998; SOLOMON *et al.*, 2000). Partículas finas tendem a ficar mais tempo em suspensão, bem como são facilmente colocadas em ressuspensão e, desta forma, podem estar

e ficar mais expostas à degradação que ocorre com maior intensidade na coluna da água. Por outro lado, partículas maiores sedimentam mais rapidamente, não sendo tão alteradas como as partículas que permanecem mais tempo na coluna da água (BERGAMASCHI *et al.*, 1997; HEDGES; KEIL, 1999).

Além disso, a maior adsorção de compostos orgânicos nas frações finas proporciona a formação de sítios de degradação nestas partículas, favorecendo a degradação da matéria orgânica nos sedimentos como um todo, uma vez que a maior parte dos sedimentos do sistema é composta principalmente ou totalmente por partículas finas.

6.4 A DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Neste trabalho, os parâmetros investigados que podem indicar processos diagenéticos sobre a matéria orgânica depositada nos sedimento foram a razão feopigmentos/clorofila *a* e a razão Ácida/Aldeídica do grupo fenólico Vanilina. O primeiro é o produto da degradação da clorofila (CHEN *et al.*, 2003), enquanto que o segundo indica as ligninas presentes já podem estar sofrendo degradação microbiana da sua forma aldeídica para a forma ácida (OREM *et al.*, 1997).

Os valores de feopigmentos encontrados nos sedimentos foram maiores em locais de sedimentos mais finos, principalmente na parte internas das lagunas. A relação entre feopigmentos e clorofila *a* mostra as diferenças entre Mundaú e Manguaba, relacionadas principalmente aos padrões de degradação e produção em cada uma das lagunas (Figura 26).

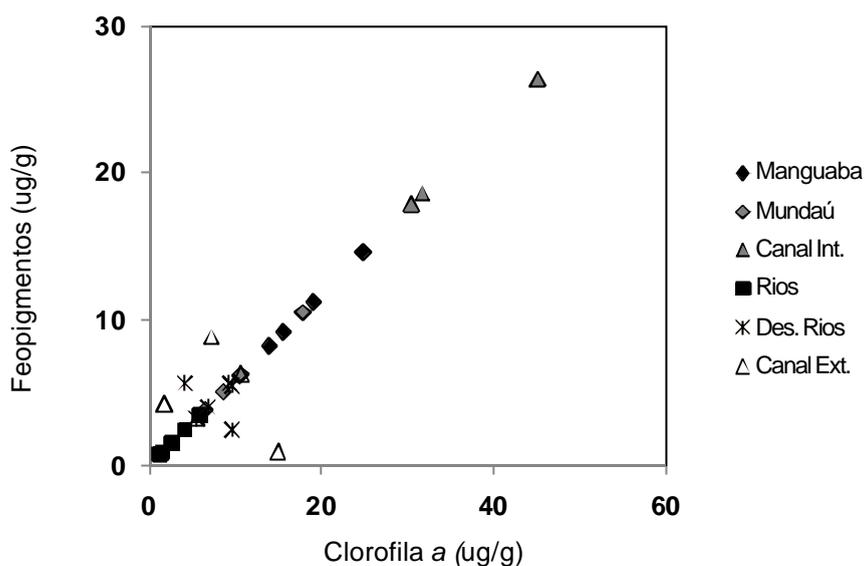


Figura 26. Relação entre feopigmentos e clorofila *a* dos sedimentos totais dos diferentes compartimentos.

Principalmente em Manguaba, os valores da razão (Ad/Al)_v corroboram o padrão de degradação verificada através das análises de feopigmentos, com exceção da estação 125. Neste local, foi encontrada a maior razão (Ad/Al)_v, que pode ser explicado pela aproximação desta estação dos canais que, desta forma, poderia receber algum material já alterado do manguezal. De uma maneira geral, é verificada a tendência esperada, na qual maiores taxas de degradação (maiores razões (Ad/Al)_v) são relacionadas às menores concentrações de ligninas (OREM *et al.*, 1997; SANTOS, 2007; ZOCATELLI, 2005) (Figura 27).

Normalmente, os maiores valores de degradação estão associados com altos teores de finos das amostras, como anteriormente citado (BERGAMASCHI *et al.*, 1997; SANTOS, 2007), com exceção da estação 308, próxima à Maceió, o que pode indicar que neste local a matéria orgânica é mais recente, introduzida principalmente por esgotos domésticos. Por outro lado, as amostras de rios e desembocaduras apresentaram menores valores da razão, corroborando que a degradação realmente seja mais evidente em sedimentos mais finos, uma vez que esses sedimentos são mais trabalhados, bem como associados à locais de baixa hidrodinâmica, os quais oferecem melhores condições de degradação que, neste caso, seriam as estações localizadas nas partes medianas das lagunas.

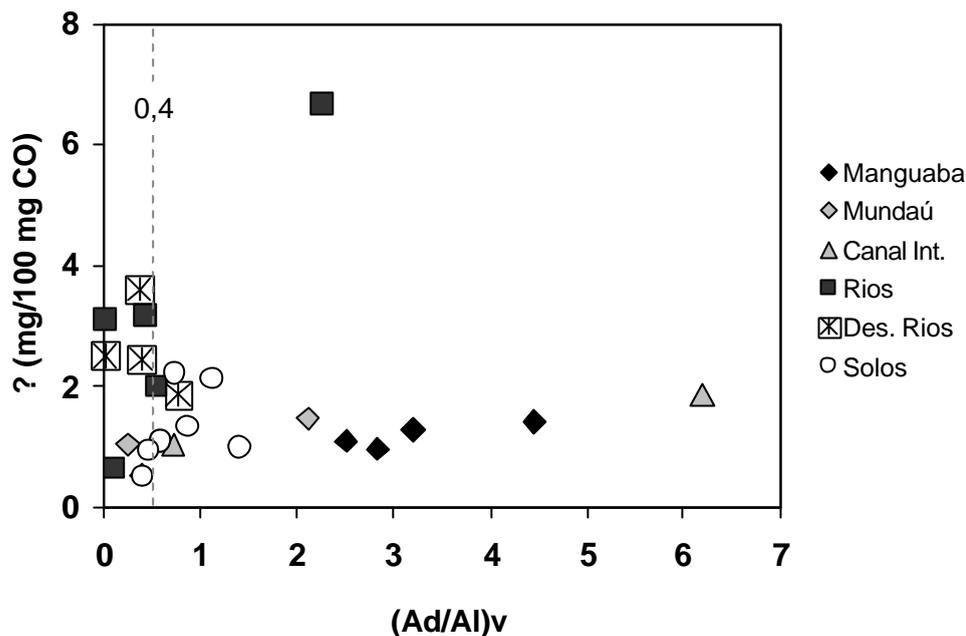


Figura 27. Correlação entre Ligninas totais e razão (Ad/Al)v dos sedimentos dos diferentes compartimentos.

A maioria dos valores de (Ad/Al)v encontrados neste trabalho são superiores a 0.4 que, o que já indica a presença de ligninas alteradas (GORDON; GONI, 2004). Deste modo, pode-se dizer que na maioria das amostras analisadas existem processos de degradação, que possam vir a comprometer os sinais procurados neste trabalho (OREM *et al.*, 1997). Normalmente carboidratos e proteínas são mais lábeis que ligninas e lipídeos. Uma vez que ligninas são biopolímeros altamente resistentes à degradação, a confirmação de processos da degradação de lignino-fenóis indica que, provavelmente todos os demais compostos, normalmente mais lábeis, já vêm sendo degradados também. Ainda, entre as ligninas, as taxas de degradação entre os grupos também podem ser diferentes sendo, geralmente, degradados fenóis do grupo cinamil, seguidos de siringil e vanilina e, finalmente, *p*-hidroxifenil (KILLOPS; KILLOPS, 2005). Essa desproporção na degradação dos grupos fenólicos, bem como de outros compostos orgânicos também, pode afetar as razões entre eles, afetando a interpretação dos resultados (EGLINTON; MURPHY, 1969; KILLOPS; KILLOPS, 2005; OREM *et al.*, 1997).

Com exceção dos canais, em Manguaba, os maiores valores de (Ad/Al)v corroboram o padrão verificado para feopigmentos, confirmando que ali a degradação da matéria orgânica é mais eficiente que nos outros locais do sistema,

provavelmente pelo maior tempo de residência neste local. Ainda, pode ser verificado o aumento das razões (Ad/Al)_v em direção à foz nesta laguna. Esse comportamento pode induzir à conclusão que o material à montante de Manguaba seria mais antigo e, logo, mais degradado. No entanto, a razão (Ad/Al)_v não é relacionada com a idade deste material e sim indica que as características físico-químicas e biológicas de um determinado local realmente permitam que processos degradativos ocorram, como oxigenação das águas e da coluna sedimentar, diferentes populações microbianas e tipo de material presente nos sedimentos (EL-GAMMAL *et al.*, 1998; KEIL *et al.*, 1998).

O fato de Manguaba apresentar razões C:N levemente mais elevadas que em Mundaú, como anteriormente descrito, pode ser corroborado pelas altas taxas de degradação neste local, já que os valores de $d^{13}C$ são similares nas duas lagunas e próximas aos descritos para materiais de origem fitoplantônica (cerca de -20 ‰).

Os padrões de degradação verificados no sistema lagunar Mundaú-Manguaba são coerentes com os descritos para sistemas lagunares, de uma maneira geral. Esses ambientes são locais com tempo de residência geralmente elevados, nos quais a matéria orgânica é constante e rapidamente reciclada (ESTEVES, 1988). A eficiente degradação da matéria nestes locais impulsiona a produção primária, uma vez que nutrientes são constantemente liberados para a coluna da água. O aumento de carboidratos na região mediana das lagunas, em relação às saídas dos rios, parece estar relacionada a este padrão de intensa reciclagem da matéria orgânica (Figura 28), uma vez que principalmente no interior das lagunas existe uma correlação entre a concentração de carboidratos e razão (Ad/Al)_v. Além disso, outro fator que pode corroborar o aumento de carboidratos associado à produtividade primária elevada das lagunas é a elevada concentração de clorofila *a* da água, indicativo de biomassa fitoplanctônica. Como dito anteriormente, esse material fitoplanctônico, mais lábil e rico em nitrogênio, proporciona maiores condições de degradação, que atuará inclusive sobre o material alóctone, oriundo das bacias de drenagem, conforme é verificado pelas razões de degradação das ligninas (ácido:aldeído).

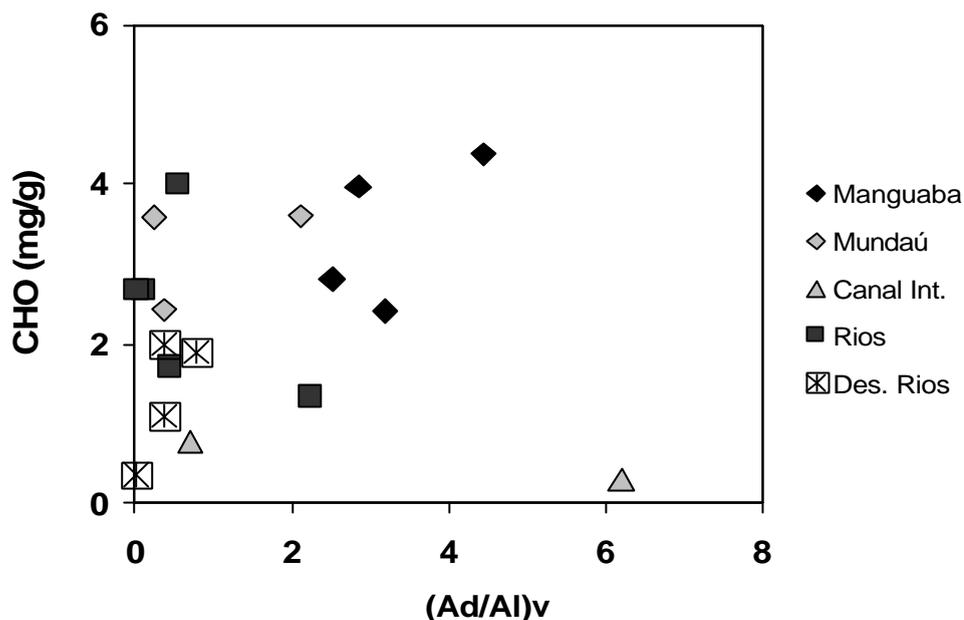


Figura 28. Relação entre Razão ácido:aldeído do grupo vanilina e carboidratos totais nos sedimentos totais dos diferentes compartimentos.

6.5 COMPARAÇÃO COM OUTROS SISTEMAS

A concentração de compostos orgânicos em sedimentos depende principalmente das fontes naturais e antrópicas de matéria orgânica para um determinado local e, quais as formas de transformação, retenção e exportação deste material pelos sistemas. De uma maneira geral, os parâmetros investigados estão coerentes e dentro das faixas de valores encontradas em diversos ecossistemas, que variam de acordo com o tipo e forma de utilização de cada local (Tabela 12). A comparação entre os resultados encontrados neste trabalho com outros sistemas foi realizada utilizando as médias para cada compartimento, uma vez que foi observada uma diferenciação nos tipos de fonte e mistura em cada um.

A razão C:N encontrada nas lagunas é levemente mais elevada que as encontradas em ambientes cuja fonte principal é a fitoplantônica, o que pode ser resultado da degradação acentuada, como dito anteriormente. No canal principal do rio São Francisco, SE, onde a matéria orgânica é predominante de origem marinha, valores médios de C:N são próximos a 9, enquanto que valores de $d^{13}C$ variam de -19,7 a -21,8 ‰, padrão observado nos canais de acesso ao mar em Mundaú-Manguaba, os quais apresentam baixas concentrações de carbono e $d^{13}C$ de

aproximadamente -21,5 ‰, em média. Em Itamaracá, PE, fontes marinhas também estão associadas à razão isotópica de -21,5 ‰. Sistemas lagunares do litoral fluminense, com a matéria orgânica predominante autóctone, apresentam valores da razão C:N entre 8,4 e 10 e, valores de $d^{13}C$ de -17,8 a -22,1 ‰ (KNOPPERS, *et al.* 1999).

De acordo com a forma do uso dos solos, a razão C:N da água de 30 rios da costa leste brasileira varia de 9 a 16, valores encontrados nos rios do sistema lagunar Mundaú-Manguaba. Do mesmo modo, valores de $d^{13}C$ destes rios variam de -23 a -26 ‰, mostrando coerência nos valores encontrados principalmente no sedimentos do rio Sumaúma, bem como os valores dos rios Paraíba do Meio e Mundaú realmente possam estar enriquecidos em função da descarga de material proveniente da cana. No rio Paraíba do Sul (RJ) (EKAN; KNOPPERS, 1996), que apresenta em sua bacia de drenagem expressiva monocultura de cana-de-açúcar, além de usinas ao longo de sua extensão, foram encontrados valores de $d^{13}C$ em sedimentos de aproximadamente -16 ‰, indicando a grande influência da cana na composição desses sedimentos. Em Mundaú-Manguaba, os sedimentos dos rios não apresentaram uma influência tão expressiva da cana em sua composição.

Como dito anteriormente, a concentração de ligninas nos sedimentos é mais elevada nos compartimentos dos rios e desembocaduras, resultado da introdução de material vegetal pelas bacias de drenagem. Esse escoamento pode ser intensificado em períodos chuvosos, tal como o período de amostragem em que os sedimentos foram coletados, padrão corroborado por Zocatelli (2005) na lagoa do Caçó, MA, que associa maiores concentrações de ligninas em períodos de maior intensidade pluviométrica. Por outro lado, Orem *et al.* (1997) observa em regiões frias e secas, baixas concentrações de ligninas totais, evidenciando o baixo transporte de material para o lago estudado. De uma maneira geral, os valores encontrados em Mundaú-Manguaba são maiores que os observados em demais ecossistemas descritos pela literatura, o que realmente pode ser resultado da maior introdução de material neste período de amostragem, que é caracterizado pela estação das chuvas.

Tabela 12. Comparação dos valores médios de Carbono Orgânico (CO), Razão C:N, Carboidratos (CHO), Razão CHO/CO, $d^{13}C$ e parâmetros de lignino fenóis nos compartimentos do sistema investigado com valores descritos para outros sistemas costeiros.

Local	Obs	CO (mg/g)	C:N	CHO (mg/g)	CHO/CO *100	$d^{13}C$ (‰)	Ligninas				
							?	C/V	S/V	P/V	(Ad/Al)v
Est. Rio São Francisco (SE/Al) ¹	Manguezal (sedimentos)	9,3	20,9			-25,2	0,4	0,05	0,8		0,2
	Água		8			-24,5					
Lagoa do Caçó (MA) ²	Margem	80	18			-28	3,8	0,3	0,9	0,2	0,8
Sist. Estuarino Lagunar Itapocu (SC) ³	Carcinocultura – Norte da Laguna	49	22,9			-26					
Rio Paraíba do Sul (Rio) ⁴	Cana + usinas (sedimentos)		11,4			-16,5					
	Saída Tubulão		13			-11,1					
	Fonte Marinha		6,7			-21,8					
Rio Vaza Barris ⁴			12,9			-23,6					
Estuário At-Pabelon ⁵	Monocultura de Cana	38,8		5,7	~ 15						
Lago Baikal ⁶	Baixas temperatures	35	6				0,3	0,6	0,4	0,7	
Margem Peruana ⁷	Alta PPL	6,6	10,7	0,54	8,2		0,6	0,5	2,7		1
	100 metros prof.										
Enseada Mundaka ⁸	Pouco antropizados	40,4		2,5	6,2						
Enseada Bilbao ⁸	Alta Urbanização	93,4		5,4	5,8						
Sistema Lagunar Mundaú- Manguaba ⁹	Manguaba	37,4	9,0	3,4	9,1	-20,7	1,2	1,0	0,6	0,4	0,7
	Mundaú	29,5	8,8	3,1	10,5	-21,0	1,0	1,5	1,3	0,8	3,2
	Canal Interno	2,6	7,5	0,6	29,5	-22,1	1,5	9,6	2,0	1,9	3,5
	Canal Externo	1,9	9,2	0,7	19,1	-21,2	-	-	-	-	-
	Rios	19,6	12,8	2,5	13,5	-23,6	3,1	1,7	0,9	0,2	0,9
	Des. Rios	34,6	11,6	1,6	4,9	-22,4	2,6	0,6	0,8	0,5	0,4
	Solos	10,3	16,0	2,1	20,5	-15,5	1,6	1,5	1,2	0,4	0,7

¹Santos (2007); ²Zocatelli (2005); ³Frietzen (2007); ⁴Ekan; Knoppers (1996); ⁵Paez-Osuna (1998); ⁶Orem (1997); ⁷Bergamaschi *et al.* (1997); ⁸Cotano; Villate *et al.* (2007); ⁹Este estudo.

Locais com produção autóctone acentuada são associados às razões carboidratos:carbono normalmente inferiores à 10, padrão encontrado no interior das lagoas e corroborado por padrões encontrados por Cotano e Villate (2006) em dois sistemas na baía de Biscay, com uma tendência de menor participação de carboidratos em locais com maior aporte de esgoto, padrão não observado neste trabalho, uma vez que valores médios da razão são superiores em Mundaú que em Manguaba, que recebe menor quantidade de efluentes domésticos que Mundaú.

Paez-Osuna *et al.* (1998) associam razões médias de CHO:CO próximas a 15 à introdução de material oriundo da cana-de-açúcar, valores próximos aos encontrados nos rios e nos solos deste trabalho. Já em locais onde o aporte é de efluentes é direto, as razões podem ultrapassar 30:1. Em sedimentos próximos à saída de vinhoto de uma usina no rio Paraíba do Sul, RJ, Sarvegnini (dados não publicados) verifica razões próximas à 30.

Por outro lado, ambientes enclausurados como o sistema lagunar Mundaú-Manguaba, recebem e retém bastante material orgânico, deveriam apresentar maiores concentrações de clorofila *a* do sedimento (DANOVARO *et al.*, 2001; DELL'ANNO *et al.*, 2002). Dell'Anno *et al.* (2002) verificam em uma enseada semi-fechada no Mar Adriático concentrações de clorofila de aproximadamente 28 µg/g em locais mais poluídos e cerca de 13 µg/g em locais mais abertos e não poluídos. Valores próximos a estes somente foram observados em algumas estações da parte mediana de Manguaba e nos canais internos. Apesar disso, percebe-se um aumento nas concentrações de clorofila nas partes internas em relação aos demais locais, como rios e desembocaduras. As maiores concentrações de clorofila nos sedimentos observadas nas estações do canal interno estão coerentes com os padrões e concentrações de fitol nessa região (Ribeiro, dados não publicados).

A comparação do sistema lagunar Mundaú-Manguaba com o estuário do Rio São Francisco permite verificar como o primeiro é um local altamente retentor e depurador de matéria orgânica, enquanto que o segundo é um exportador de matéria orgânica, evidenciado principalmente pelas diferenças nas taxas de degradação (razão ácido:aldeídica) e concentração de carbono orgânico, ambos parâmetros muito mais elevados no sistema avaliado neste trabalho.

6.6 Sinais da Cana-de-açúcar nos Sedimentos

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que o sinal isotópico médio encontrado nos solos, entorno de $-15,5\text{‰}$, é bastante similar aos valores normalmente encontrados em plantas C4 (gramíneas), que abrange valores que variam de -12 a -16‰ (GLEIXNER *et al.*, 2002; GORDON; GONI, 2004; KILLOPS; KILLOPS, 2005). Bernardes (2000) verifica valores de $\delta^{13}\text{C}$ para a cana-de-açúcar próximos a $-13,3\text{‰}$.

De uma maneira geral, os valores médios de C:N dos solos deste trabalho estão coerentes com o verificado em outros solos, nativos e cultivados (BENDING *et al.*, 2004; GUGGENBERGER *et al.*, 1995), sendo inferiores à 20, o que seria esperado em locais com vegetais superiores. Esses baixos valores (16 em média) pode ser resultado da adição de fertilizantes nitrogenados, bem como do constante revolvimento dos solos, que causaria perda de carbono e diminuição dessa razão, o que indica que o material lixiviado introduzido nos rios já deve estar sendo transformado e processado durante o manejo dos solos. A variação nos valores de carbono e C:N estão associados principalmente à forma de como o solo é manejado (BENDING *et al.*, 2004; GREENLAND; HAYES, 1978).

A partir dos valores de $\delta^{13}\text{C}$, percebe-se uma diferença nítida entre os sinais verificados nos rios da região montante das lagoas (Paraíba do Meio e Mundaú) do sinal verificado na estação 316 do rio Sumaúma, bem como diferenças entre esta estação com os valores encontrados na estação 317, logo após a usina. Os sedimentos da estação 316 apresentam um valor de $\delta^{13}\text{C}$ mais leve que os outros sedimentos dos demais rios, o que é normalmente encontrado em bacias de drenagem com vegetação composta principalmente por plantas C3 ($-26,5\text{‰}$), indicando que o material encontrado nos demais rios e na estação 317 está sendo modificado pelo aporte de material oriundo da cana. Ainda, percebe-se que os rios Paraíba do Meio e Mundaú apresentam valores mais pesados, próximos a -22‰ , sugerindo que nestes locais o aporte de material da cana é maior que na estação localizada após a usina (317), que apresentou $\delta^{13}\text{C}$ igual a $-24,9\text{‰}$. O fato dos sinais isotópicos apresentarem maior clareza nos rios localizados à montante das lagoas pode ser resultado da grande diferença na vazão destes rios com a vazão do Sumaúma, bem como pela diferença no tamanho das suas bacias de drenagem, ocupadas pela monocultura da cana-de-açúcar.

Melo (2003) avalia a influência do sinal de pastagens em solos através da equação:

$$Cp = \frac{d - d_0}{d_c - d_0} \times 100$$

Onde:

Cp: percentual da participação de $d^{13}C$ de pastagem na composição total da amostra;

d: valor de $d^{13}C$ encontrado na amostra;

d_c: valor de $d^{13}C$ normalmente encontrado em plantas C4 (-14 ‰);

d₀: valor de $d^{13}C$ normalmente encontrado em plantas C3 (-28 ‰).

No entanto, observando à atual condição verificada nos solos e sedimentos, os valores sugeridos por esse autor devem ser adaptados para cada um dos rios investigados neste trabalho, levando em consideração o sinal encontrado nos solos como indicativo de cana-de-açúcar e o sinal encontrado na estação 316 o esperado para sedimentos sem influência da cana. Desta forma, d_c e d_0 seriam iguais a -15,5 ‰ e -26,5 ‰, respectivamente. Então, assumindo que a diferença encontrada entre os sinais isotópicos é justificada pelo aporte de material de cana nos rios Paraíba do Meio e Mundaú e a estação 317 no rio Sumaúma, pode-se estimar que a contribuição da cana para os sinais de $d^{13}C$ dos sedimentos destes rios seja de aproximadamente 45 %, 39 % e 15 %, respectivamente.

Neste trabalho, foi verificada uma mistura de materiais em praticamente todos os compartimentos, não sendo observado um único sinal que possa indicar apenas o aporte de cana. De fato, o despejo direto de efluentes pelas usinas não ocorre há dois anos e, associado a isto, o sistema apresentou altas taxas de degradação. Deste modo, o conjunto desses parâmetros permite inferir que a ciclagem da matéria orgânica em Mundaú-Manguaba é bastante eficiente, não permitindo que sinais mais claros da cana permaneçam ou sobreponham os sinais da alta produção autóctone nas partes mais internas das lagunas. Apesar disso, como visto anteriormente, é verificada a presença de lignino fenóis nas partes centrais das duas lagunas, além de maiores razões C/V em relação ao S/V, indicando que a matéria orgânica presente nesses sedimentos não é totalmente de origem autóctone, restando vestígios do material trazido das bacias de drenagem. A partir disto, é possível criar

um modelo conceitual dos principais processos que ocorrem no sistema, desde a entrada do material no sistema, transformação, deposição e mistura com material autóctone, e possível saída pelos canais de acesso ao mar.

Apesar de terem sido verificadas diferenças entre os rios investigados, a média dos parâmetros avaliados não se mostrou diferente entre as duas lagunas. Deste modo, optou-se por fazer um modelo conceitual único, avaliando o sistema lagunar de Mundaú-Manguaba como um todo (Figura 29). A determinação do percentual de cana em cada compartimento foi realizada de acordo com a equação sugerida por Melo (2003), anteriormente citada, levando em consideração as possíveis fontes para cada local, que poderiam interferir no seu sinal isotópico. Para determinar como o sinal poderia estar presente, foi considerado o material alóctone estaria sendo introduzindo no sistema tanto por fontes difusas quanto pontuais, uma vez que a amostragem dos sedimentos foi realizada no período chuvoso (agosto), resultando na intensificação da quantidade de material trazida pelo escoamento superficial (fonte difusa) e pelos rios (fontes pontuais).

Os valores da contribuição de material proveniente da cana-de-açúcar para cada compartimento apresentados na figura 29 representam uma estimativa, uma vez que a partir das desembocaduras dos rios, a mistura de fontes é maior, o que dificulta determinar exatamente qual a contribuição de cada fonte na composição de cada amostra. Como foi verificada a modificação dos sinais isotópicos ao longo dos compartimentos, para as desembocaduras dos rios o valor de d_0 utilizado foi o valor médio dos rios anteriormente encontrado (-22,6 ‰), considerando que este é o sinal que possivelmente alterará os valores de $d^{13}C$ destas amostras. Já nas lagunas, como é evidenciada a alta produtividade primária, o valor de d_0 utilizado foi de -21 ‰, uma vez que essa é a média verificada para a fonte marinha no sistema e o valor esperado que indique produção autóctone.

O que se pode observar com o modelo (Figura 29) é que o material encontrado nos solos, enriquecido em nitrogênio, já pode estar sofrendo processos de degradação, representado principalmente pelas baixas razões C:N (próximas a 16), como anteriormente explicado. Esse material, quando lixiviado e transportado para os rios (que apresentaram valores médios de 26 % de cana em sua composição) é misturado com o material autóctone produzido nas partes internas das lagunas. Nestes locais, a degradação é incrementada principalmente pelo alto valor nutritivo do material oriundo da produção primária, que incentiva a atividade

microbiana, o que acaba degradando também o material alóctone introduzido pelos rios. Desta forma, o material orgânico encontrado no interior das lagunas é constituído por apenas 2 % de material proveniente das lavouras de cana, resultado da alta degradação evidenciada, bem como da maior participação de outras fontes de matéria orgânica, como a produção primária e esgotos, principalmente em Mundaú. Resumidamente, o material terrestre introduzido em Mundaú-Manguaba é transformado e retido ao longo dos compartimentos, abastecendo a produção primária e confirmando o padrão eutrófico normalmente encontrado para sistemas lagunares tropicais.

MODELO CONCEITUAL DA ORIGEM, TRANSFORMAÇÃO E DESTINO DA MATÉRIA ORGÂNICA NO SISTEMA LAGUNAR MUNDAÚ-MANGUABA

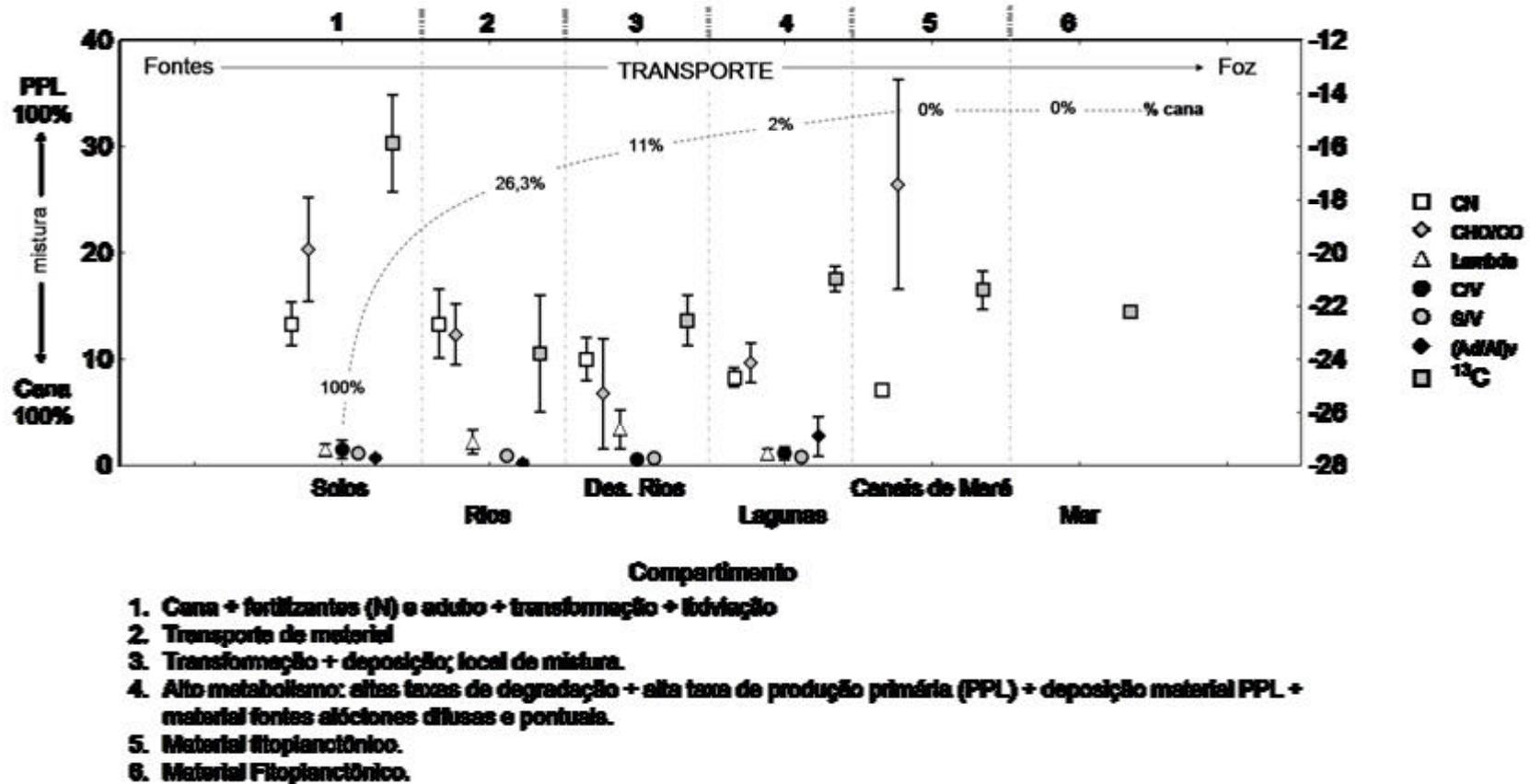


Figura 29. Modelo conceitual da origem, transformação e destino da matéria orgânica em Mundaú-Manguaba. A escala da direita indica os valores das razões C:N, CHO/CO, C/V, S/V, (Ad/Al)v e Lambda (em mg/100mgCO). A escala da direita é referente aos valores de $d^{13}C$ em ‰. A linha tracejada com valores de porcentagem indicam a estimativa da participação média de material oriundo da cana-de-açúcar na composição total das amostras, calculada a partir dos valores de $d^{13}C$. O números acima (de 1 a 6) representam as etapas explicadas abaixo.

7 CONCLUSÕES

- Os padrões de distribuição dos compostos orgânicos e parâmetros geoquímicos avaliados neste trabalho permitiram dividir o Sistema Lagunar Mundaú-Manguaba em compartimentos distintos, sendo verificadas em cada compartimento características diferenciadas de produção, introdução e degradação da matéria orgânica. Principalmente pelas razões C:N e $\delta^{13}\text{C}$, ficou evidente que a nas regiões de rios há o aporte de material vegetal, enquanto que nas suas desembocaduras ocorre uma mistura de fontes e as partes internas e dos canais predominantemente apresentam sinais de produção autóctone.
- A associação dos parâmetros acima com análises qualitativas, como determinação dos fenóis da lignina, permitiu corroborar a influência de material vegetal no sistema, principalmente nos rios e suas desembocaduras. A razão entre os grupos fenólicos (S/V e C/V) não apresentou um sinal específico para a cana-de-açúcar, mas, no entanto, a correlação entre as duas razões indica que a maioria das amostras é composta por material oriundo de angiospermas não lenhosas.
- As análises de solos permitiram uma observação nítida de como a quantidade de orgânicos aumenta à medida que as plantas se desenvolvem, tais como teor de carbono, ligninas e carboidratos. O sinal isotópico encontrado nos solos é característico de plantas C₄, o que permitiu assumir que os sinais da cana-de-açúcar procurados neste trabalho fossem os verificados nestas amostras. A partir disto, estima-se que a contribuição de material oriundo da cana-de-açúcar seja, de em média, de 45 %, 39 % e 15 % na composição dos sedimentos dos rios, Paraíba do Meio, Mundaú e Sumaúma (estação 317), respectivamente.
- A distribuição dos compostos orgânicos nas frações sedimentares permite concluir que a fração grossa dos sedimentos, exceto nos canais, é composta predominantemente por fragmentos vegetais refratários, enquanto que o material fino é composto por um material mais lábil e altamente degradado, apresentando mistura de restos de plantas com material fitoplanctônico. De uma maneira geral, o padrão de distribuição de finos é coerente com padrões hidrodinâmicos das lagunas, sendo verificada a presença de partículas grossas exclusivamente nas estações dos

rios e suas saídas, com exceção dos canais, que são compostos praticamente por areia.

- A ausência de sinais evidentes de cana nas lagunas pode estar associada às altas taxas de degradação da matéria orgânica, principalmente nas partes internas, bem como à proibição do despejo de efluentes de usinas. As razões (Ad/Al)_v encontradas nos sedimentos indicam que a degradação nestes locais é tão eficiente a ponto de não permitir que sinais mais claros da cana sejam preservados e/ou sobreponham sinais da alta produtividade primária destes locais. No entanto, nos rios observa-se que a cana está presente, em média, em 26 % da composição da matéria orgânica dos sedimentos.

- As modificações nos padrões de distribuição dos compostos investigados em resposta à introdução de efluentes agroindustriais, bem como a mudanças na forma de utilização dos solos, poderão ser melhor observadas com a avaliação destes parâmetros em testemunhos sedimentares, bem como com a associação dos parâmetros já investigados com outros marcadores, como esteróis e ácidos graxos, para melhor interpretação da origem da matéria orgânica. Além disso, a utilização de Sistemas de Informação Geográfica (SIG) como ferramenta associada a estas análises geoquímicas, pode corroborar os padrões encontrados, uma vez que se terá certeza de como os solos das bacias de drenagem são realmente utilizados.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONGI, D. M. **Decomposition and recycling of organic matter in muds of the Gulf of Papua, northern Coral Sea.** *Continental Shelf Research*, v.15, p.1319-1337, 1994.

ANA. Agência Nacional das Águas. **Elaboração do Plano de Ações e Gestão Integrada do Complexo Estuarino-Lagunar Mundaú/Manguaba - CELMM: R1 – Diagnóstico Consolidado e Matriz de Fontes de Poluição.** Brasília, DF. 2004, p.331.

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, p.743-756, 1998.

BENDING, G. D.; TURNER, M. K.; RAYNS, F.; MARX, M.-C.; WOOD, M. Microbial and biochemical soil quality indicators and their potential for differentiating areas under contrasting agricultural management regimes. **Soil Biology and Biochemistry**, v.36, n.11, p.1785-1792, 2004.

BENNET, T. P.; FRIEDEN, E. **Tópicos Modernos de Bioquímica - Estrutura e Função das Moléculas Biológicas.** São Paulo: Edgard Blücher, 1971. 176 p.

BERGAMASCHI, B. A.; TSAMAKIS, E.; KEIL, R. G.; EGLINTON, T. I.; MONTLUCON, D. B.; HEDGES, J. I. The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.61, n.6, p.1247-1260, 1997.

BERNARDES, M. C. **Dinâmica do carbono orgânico dissolvido e o uso de biomarcadores na bacia hidrográfica do rio Piracicaba - SP.** Piracicaba, 2000. Tese (Doutorado em Ciências). Departamento de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.

BIANCHI, T. S.; ARGYROU, M.; CHIPPETT, H. F. Contribution of vascular-plant carbon to surface sediments across the coastal margin of Cyprus (eastern Mediterranean). **Organic Geochemistry**, v.30, n.5, p.287-297, 1999.

BIRD, E. C. F. Physical Setting and Geomorphology of Coastal Lagoons. In: Kjerfve, B. (Ed.). **Coastal Lagoon Processes.** Columbia: Elsevier, 1994. 577 p.

BLOOMFIELD, M. M.; STEPHENS, L. J. **Chemistry and the Living Organism.** New York: Wiley, 1980. v. 6, 599 p.

BORCH, N. H.; KIRCHMAN, D. L. Concentration and composition of dissolved combined neutral sugars (polysaccharides) in seawater determined by HPLC-PAD. **Marine Chemistry**, v.57, n.1-2, p.85-95, 1997.

BURDLOFF, D.; ETCHEBER, H.; BUSCAIL, R. Improved procedures for extraction of water-extractable carbohydrates from particulate organic matter. **Oceanologica Acta**, v.24, n.4, p.343-347, 2001.

CARMOUZE, J. P. **O Metabolismo dos Ecossistemas Aquáticos: Fundamentos Teóricos, Métodos de Estudo e Análises Químicas**. São Paulo: Editora Edgard Blücher: FAPESP, 1994. 253 p.

CHEESMAN, O. D. **Environmental Impacts of Sugar Production**. Londres: Cabi, 2004. 253 p.

CHEN, N.; BIANCHI, T. S.; BLAND, J. M. Implications for the role of pre- versus post-depositional transformation of chlorophyll-a in the Lower Mississippi River and Louisiana shelf. **Marine Chemistry**, v.81, n.1-2, p.37-55, 2003.

CHRISTOFOLETTI, A. **Geomorfologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 1980. 188 p. 2.

CONCEIÇÃO, M.; MANZATTO, C. V.; ARAÚJO, W. S.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S. C.; CUNHA, T. J. F.; FREIXO, A. A. **Estudo comparativo de métodos de determinação do teor de matéria orgânica em solos orgânicos do estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1999, p.6.

COTANO, U.; VILLATE, F. Anthropogenic influence on the organic fraction of sediments in two contrasting estuaries: A biochemical approach. **Marine Pollution Bulletin**, v.52, n.4, p.404-414, 2006.

DANOVARO, R.; DELL'ANNO, A.; FABIANO, M. Bioavailability of organic matter in the sediments of the Porcupine Abyssal Plain, northeastern Atlantic. **Marine Ecology Progress Series**, v.220 p.25-32, 2001.

DATTA, D. K.; GUPTA, L. P.; SUBRAMANIAN, V. Distribution of C, N and P in the sediments of the Ganges-Brahmaputra-Meghna river system in the Bengal basin. **Organic Geochemistry**, v.30, n.1, p.75-82, 1999.

DELL'ANNO, A.; MEI, M. L.; PUSCEDDU, A.; DANOVARO, R. Assessing the trophic state and eutrophication of coastal marine systems: a new approach based on the biochemical composition of sediment organic matter. **Marine Pollution Bulletin**, v.44, n.7, p.611-622, 2002.

DITTMAR, T.; LARA, R. J. Molecular evidence for lignin degradation in sulfate-reducing mangrove sediments (Amazonia, Brazil). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.65, n.9, p.1417-1428, 2001.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v.28, n.3, p.350-356, 1956.

EGLINTON, G.; MURPHY, M. T. J. **Organic Geochemistry. Methods and Results**. New York: Springer-Verlag 1969. 828 p.

EKAN, W.; KNOPPERS, B. **Sedimentation processes and productivity in the continental shelf waters of East-Northeast Brazil. Cruise report and the first results of the Brazilian-German project JOPS II.** Bremen. Centre of tropical marine ecology. 1996, p.151.

EL-GAMMAL, A. A.; KAMEL, Z.; ADEEB, Z.; HELMY, S. M. Biodegradation of lignocellulosic substances and production of sugars and lignin degradation intermediates by four selected microbial strains. **Polymer Degradation and Stability**, v.61, n.3, p.535-542, 1998.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos da Limnologia.** Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 1988. 574 p. 2.

FAHL, K.; STEIN, R. Modern organic carbon deposition in the Laptev Sea and the adjacent continental slope: surface water productivity vs. terrigenous input. **Organic Geochemistry**, v.26, n.5-6, p.379-390, 1997.

FRIEDL, G.; DINKEL, C.; WEHRLI, B. Benthic fluxes of nutrients in the northwestern Black Sea. **Marine Chemistry**, v.62, p.77-88, 1998.

FRITZEN, L. B. **Composição, origem e grau de enriquecimento do material orgânico sedimentar no setor norte do Sistema Estuarino-Lagunar do Rio Itapocu, SC.** Florianópolis, 2007. 114 f. Dissertação (Pós-Graduação em Geografia). Universidade Federal de Santa Catarina.

GERCHAKOV, S. M.; HATCHER, P. G. Improved Technique for Analysis of Carbohydrates in Sediments. **Limnology and Oceanography**, v.17, p.938-942, 1972.

GLEIXNER, G.; POIRIER, N.; BOL, R.; BALESSENT, J. Molecular dynamics of organic matter in a cultivated soil. **Organic Geochemistry**, v.33, n.3, p.357-366, 2002.

GONI, M. A.; HEDGES, J. I. Cutin-derived CuO reaction products from purified cuticles and tree leaves. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.54, p.3065-3072, 1990.

GONI, M. A.; HEDGES, J. I. Potential applications of cutin-derived CuO reaction products for discriminating vascular plant sources in natural environments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.54, p.3073-3081, 1995.

GONI, M. A.; YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; EGLINTON, T. I. The supply and preservation of ancient and modern components of organic carbon in the Canadian Beaufort Shelf of the Arctic Ocean. **Marine Chemistry**, v.93, n.1, p.53-73, 2004.

GORDON, E. S.; GONI, M. A. Sources and distribution of terrigenous organic matter delivered by the Atchafalaya River to sediments in the northern Gulf of Mexico. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.67, n.13, p.2359-2375, 2003.

GORDON, E. S.; GONI, M. A. Controls on the distribution and accumulation of terrigenous organic matter in sediments from the Mississippi and Atchafalaya river margin. **Marine Chemistry**, v.92, n.1-4, p.331-352, 2004.

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. **Methods of Seawater Analysis**. Weinheim: Verlag Chemie, 1983. 419 p.

GREENLAND, P. J.; HAYES, M. H. B. **The Chemistry of Soil Constituents**. New York: Wiley, 1978. 469 p.

GUGGENBERGER, G.; ZECH, W.; THOMAS, R. J. Lignin and carbohydrate alteration in particle-size separates of an oxisol under tropical pastures following native savanna. **Soil Biology and Biochemistry**, v.27, n.12, p.1629-1638, 1995.

HEDGES, J. I.; CLARK, W. A.; COWIE, G. L. Organic matter sources to the column and surficial sediments of a marine bay. **Limnol Oceanogr.**, v.33, p.1116-1136, 1988.

HEDGES, J. I.; ERTEL, J. R. Characterization of lignin by capillary gas chromatography of cupric oxide oxidation products. **Analytical Chemistry**, v.54, p.174-178, 1982.

HEDGES, J. I.; KEIL, R. G. Organic geochemical perspectives on estuarine processes: sorption reactions and consequences. **Marine Chemistry**, v.65, p.55-65, 1999.

HEDGES, J. I.; MANN, D. C. The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.43, p.1809-1818, 1979.

HEDGES, J. I.; PARKER, P. L. Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.40, p.1019-1029, 1976.

JOLIVET, C.; ANGERS, D. A.; CHANTIGNY, M. H.; ANDREUX, F.; ARROUAYS, D. Carbohydrate dynamics in particle-size fractions of sandy spodosols following forest conversion to maize cropping. **Soil Biology and Biochemistry**, v.38, n.9, p.2834-2842, 2006.

KEIL, R. G.; TSAMAKIS, E.; GIDDINGS, J. K.; HEDGES, J. I. Biochemical distributions (amino acids, neutral sugars and lignin phenols) among size-classes of modern marine sediments from the Washington coast. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.62, n.8, p.1347-1364, 1998.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to organic geochemistry**. Malden, MA: Blackwell 2005. 393 p. 2.

KJERFVE, B. **Coastal Lagoon Processes**. Columbia: Elsevier, 1994

KNOPPERS, B. Aquatic Primary Production in Coastal Lagoons. In: Kjerve, B. (Ed.). **Coastal Lagoon Processes**. Columbia: Elsevier, 1994. 577 p.

KNOPPERS, B.; CARMOUZE, J. P.; MOREIRA-TURCQ, P. F. Nutrient dynamics, metabolism and eutrophication of lagoons along the East Fluminense Coast, State of Rio de Janeiro, Brazil. In: Knoppers, B., et al (Ed.). **Environmental Geochemistry of Coastal Lagoon Systems of Rio de Janeiro, Brazil**. Niterói: Finep, 1999. 210 p.

KNOPPERS, B.; KJERFVE, B. **Coastal Lagoons of Southeastern Brazil: Physical and Biogeochemical Characteristics**. Berlin: Springer, 1999. 223 p.

KRUSCHE, A. V.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; BERNARDES, M.; DE CAMARGO, P. B.; BALLESTER, M. V.; TRUMBORE, S. E. Composition of particulate and dissolved organic matter in a disturbed watershed of southeast Brazil (Piracicaba River basin). **Water Research**, v.36, n.11, p.2743-2752, 2002.

LIBES, S. M. **An Introduction to Marine Biogeochemistry**. New York, John Wiley & Sons, 1992. 752 p.

LIU, D.; WONG, P. T. S.; DUTKA, B. J. Determination of carbohydrate in lake sediment by modified phenol-sulfuric acid method. **Water Research**, v.7, p.741-746, 1973.

LORENZEN, C. J. Determination of chlorophyll and phaeopigments: Spectrophotometric equations. **Limnol Oceanogr.**, v.12, p.343-346, 1967.

MACHADO, P. L. O. **Manejo da matéria orgânica de solos tropicais Rio de Janeiro, RJ**: abrangência e limitações. Rio de Janeiro: Embrapa, 2001, p.25.

MACHADO, P. L. O. **Fracionamento físico do solo por densidade e granulometria para a quantificação de compartimentos da matéria orgânica do solo** - um procedimento para a estimativa pormenorizada do seqüestro de carbono pelo solo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2002, p.6.

MACHADO, P. L. O.; CAMPOS, A. C.; SANTOS, F. S. **Métodos de Preparo de Amostras e de Determinação de Carbono em Solos Tropicais**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Rio de Janeiro, p.9. 2003

MANNINO, A.; HARVEY, H. R. Terrigenous dissolved organic matter along an estuarine gradient and its flux to the coastal ocean. **Organic Geochemistry**, v.31, n.12, p.1611-1625, 2000.

MARINELLI, R. L.; WILLIAMS, T. J. Evidence for density-dependent effects of infauna on sediment biogeochemistry and benthic-pelagic coupling in nearshore systems. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.57, p.179-192, 2003.

MARTINELLI, L. A.; BALLESTER, M. V.; KRUSCHE, A. V.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; BERNARDES, M.; OMETTI, J. P. H. B. Landcover changes and

$d^{13}C$ composition of riverine particulate organic matter in the Piracicaba River Basin (Southeast region of Brazil). **Limnol Oceanogr.**, v.44, n.7, p.1826-1833, 1999.

MECOZZI, M.; DRAGONE, P.; AMICI, M.; PIETRANTONIO, E. Ultrasound assisted extraction and determination of the carbohydrate fraction in marine sediments. **Organic Geochemistry**, v.31, n.12, p.1797-1803, 2000.

MELO, A. W. F. **Avaliação do estoque e composição isotópica do carbono do solo no Acre**. Piracicaba, 2003. 90 f. Dissertação (Pós-Graduação em Ciências e Energia Nuclear na Agricultura). Universidade de São Paulo.

MERTZ, C.; KLEBER, M.; JAHN, R. Soil organic matter stabilization pathways in clay sub-fractions from a time series of fertilizer deprivation. **Organic Geochemistry**, v.36, n.9, p.1311-1322, 2005.

MEYERS, P. A. Preservation of sources identification of sedimentary organic matter during and after deposition. **Chemical Geology**, v.144, p.289-302, 1994.

MEYERS, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. **Organic Geochemistry**, v.34, n.2, p.261-289, 2003.

MEYERS, P. A.; LEENHEER, M. J.; BOURBONNIERE, R. A. Diagenesis of Vascular Plant Organic Matter Components during Burial in Lake Sediments. **Aquatic Geochemistry**, v. 1, p.35-52, 1995.

MOERS, M. E. C.; LEEUW, J. W.; BAAS, M. Origin and diagenesis of carbohydrates in ancient sediments. **Organic Geochemistry**, v.21, n.10/11, p.1093-1106, 1994.

MÜLLER, G. Methods in Sedimentary Petrology. In: (Ed.). **Sedimentary Petrology**. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1967. 1-283 p.

MUNSON, S. A.; CAREY, A. E. Organic matter sources and transport in an agriculturally dominated temperate watershed. **Applied Geochemistry**, v.19, p.1111-1121, 2004.

NICHOLS, M. M.; BOON, J. D. Sediment Transport Processes in Coastal Lagoons. In: Kjerfve, B. (Ed.). **Coastal Lagoon Processes**. Columbia: Elsevier, 1994. 577 p.

ODUM, E. P. **Ecologia**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1986. 434 p.

OLIVEIRA, A. M.; KJERFVE, B. Environmental Responses of a Tropical Coastal Lagoon System to Hydrological Variability: Mundau-Manguaba, Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.37, n.6, p.575-591, 1993.

OREM, W. H.; COLMAN, S. M.; LERCH, H. E. Lignin phenols in sediments of Lake Baikal, Siberia: application to paleoenvironmental studies. **Organic Geochemistry**, v.27, n.3-4, p.153-172, 1997.

PAEZ-OSUNA, F.; BOJORQUEZ-LEYVA, H.; GREEN-RUIZ, C. Total carbohydrates: organic carbon in lagoon sediments as an indicator of organic effluents from agriculture and sugar-cane industry. **Environmental Pollution**, v.102, p.321-326, 1998.

REDFIELD, A. C.; KETCHUM, B. H.; RICHARDS, F. A. The influence of organisms on the composition of seawater. . In: HILL, M. N. (Ed.). **The Sea**. New York: Interscience, 1963. v.2, 26– 77 p.

ROSCOE, R.; MACHADO, P. L. O. D. A. **Fracionamento Físico do Solo em Estudos da Matéria Orgânica**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Dourados, MS, p.88. 2002

SANTOS, E. S. **Aplicação de marcadores geoquímicos para a avaliação dos impactos das barragens nos sedimentos do estuário do Rio São Francisco (Al/Se)**. Niterói, 2007. 151 f. - Tese (Doutorado em Geoquímica), Programa de Pós-graduação em Geoquímica. Universidade Federal Fluminense.

SOLOMON, D.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Land use effects on soil organic matter properties of chromic luvisols in semi-arid northern Tanzania: carbon, nitrogen, lignin and carbohydrates. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v.78, n.3, p.203-213, 2000.

STRICKLAND J.L.H.; PARSONS T.R. A Practical Handbook of Seawater Analysis. **Bull. Fish Res. Board Can.**, 1972, 167 p

SUGUIO, K.; BIGARELLA, J. J. **Ambiente fluvial**. Curitiba: UFPR, 1979. 183 p. 1.

SUN, M.-Y.; DAI, J. Relative influences of bioturbation and physical mixing on degradation of bloom-derived particulate organic matter: Clue from microcosm experiments. **Marine Chemistry**, v.96, n.3-4, p.201-218, 2005.

TAREQ, S. M.; HANDA, N.; TANOUE, E. A lignin phenol proxy record of mid Holocene paleovegetation changes at Lake DaBuSu, northeast China. **Journal of Geochemical Exploration**, v.88, n.1-3, p.445-449, 2006.

TAREQ, S. M.; TANAKA, N.; OHTA, K. Biomarker signature in tropical wetland: lignin phenol vegetation index (LPVI) and its implications for reconstructing the paleoenvironment. **Science of The Total Environment**, v.324, n.1-3, p.91-103, 2004.

TEECE, M. A.; FOGEL, M. L. Stable carbon isotope biogeochemistry of monosaccharides in aquatic organisms and terrestrial plants. **Organic Geochemistry**, 2006 (*in printing*).

TESI, T.; MISEROCCHI, S.; GONI, M. A.; LANGONE, L. Source, transport and fate of terrestrial organic carbon on the western Mediterranean Sea, Gulf of Lions, France. **Marine Chemistry**, v.105, n.1-2, p.101-117, 2007.

UNICA. **Estatísticas Produção Cana de Açúcar Brasil**, 2006. Disponível em: <http://www.portalunica.com.br/portalunica/?Secao=referencia&SubSecao=estatisticas>. Acesso em março de 2008.

VAGSTAD, N.; JANSON, V.; LOIGU, E.; DEELSTRA, J. Nutrient losses from agricultural areas in the Gulf of Riga drainage basin. **Ecological Engineering**, v.14 p.435–441, 2000.

VICHKOVITTEN, T.; HOLMER, M. Contribution of plant carbohydrates to sedimentary carbon mineralization. **Organic Geochemistry**, v.35, n.9, p.1053-1066, 2004.

ZOCATELLI, R. O. **Composição da matéria orgânica em função de eventos paleoclimáticos na Lagoa do Caçó, Maranhão, Brasil**. Niterói, 2005. 106 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica Ambiental), Programa de Pós-graduação em Geoquímica. Universidade Federal Fluminense.

APÊNDICES

Apêndice 1. Parâmetros físico-químicos da coluna da água dos pontos de amostragem. **Temp.:** Temperatura; **Cond.:** Condutividade; **Sat.OD:** Saturação de Oxigênio Dissolvido; **OD:** Oxigênio Dissolvido.

<i>Local</i>	<i>Estação</i>	<i>distância da foz (km)</i>	<i>Profundidade (m)</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Cond. (uS/cm)</i>	<i>Salinidade (ups)</i>	<i>Sat. OD (%)</i>	<i>OD (mg/L)</i>	<i>pH</i>	<i>Turbidez (NTU)</i>
Manguaba	201	-25,5	1,8	25,6	0,27	0,13	83,3	6,80	7,09	97,51
	202	-25,6	1,8	26,1	0,33	0,15	88,43	7,15	8,04	148,57
	204	-23,3	1,5	26,1	0,30	0,14	97,32	7,88	8,47	83,49
	205	-	-	26,2	0,30	0,14	97,21	7,85	8,51	80,32
	206	-24,0	2,6	26,2	0,34	0,16	89,64	7,25	8,01	150,91
	208	-21,3	3,7	26,1	0,30	0,14	98,59	7,98	8,30	115,02
	210	-19,1	3,8	26,1	0,30	0,14	100,73	8,15	8,19	82,87
	213	-17,1	3,5	26,3	0,36	0,17	95,5	7,71	8,37	81,69
	216	-15,2	3,5	26,3	0,34	0,16	99,00	7,98	8,42	94,71
	219	-13,4	3,0	26,3	0,39	0,18	100,33	8,09	8,54	79,64
	222	-11,3	1,3	26,7	0,34	0,16	106,34	8,52	8,81	128,78
	224	-10,9	2,1	25,8	0,18	0,08	85,17	6,93	7,03	90,68
225	-10,4	1,0	26,7	0,66	0,31	87,97	7,04	7,36	77,08	
Mundaú	401	-19,0	6	26,0	361	0,17	91,2	7,39	8,15	89,2
	402	-15,7	0,9	26,1	267	0,12	86,6	7,01	7,66	82,4
	403	-13,7	1,6	26,0	261	0,12	88,0	7,13	7,98	95,3
	404	-13,6	2,1	25,9	1662	0,82	89,0	7,20	9,36	85,4
	405	-12,8	1,8	26,2	3202	1,63	89,7	7,18	9,43	64,9
	406	-11,6	2,3	25,9	6665	3,57	87,0	6,93	9,38	21,9
	407	-9,9	2	25,8	3271	1,68	85,4	6,90	9,06	71,4
	408	-13,9	1,3	25,9	12027	6,73	97,6	7,63	9,12	32,1
Canais	409	-7,4	6	25,5	11975	6,76	91,86	7,24	8,12	61,11
	410	-4,2	3	25,8	20682	12,16	97,61	7,43	8,28	33,66
	411	-6,1	1	25,9	19301	11,23	79,25	6,05	7,82	31,26
	412	-2,4	3	25,8	26100	15,66	99,44	7,41	8,20	38,61
	413	-0,5	6	25,9	32557	19,95	95,7	6,95	8,17	32,6
	414	-2,4	4	26,2	31716	19,25	87,3	6,34	8,01	24,9
	415	-5,8	1	26,5	10741	5,89	89,9	7,00	7,78	49,95

[Fonte: Este estudo].

Apêndice 2. Concentrações de Clorofila-a e Nutrientes Inorgânicos Dissolvidos da Coluna da Água dos Pontos de Amostragem.

Local	Estação	distância da foz (km)	Profundidade (m)	Clorofila a (ug/L)	Nutrientes Inorgânicos Dissolvidos (uM)				
					Amônio	Nitrito	Nitrato	Silicato	Fosfato
Manguaba	201	-25,5	1,8	7,5	1,7	0,6	6,2	178,4	0,8
	202	-25,6	1,8	22,68	1,3	0,2	0,2	161,8	0,6
	204	-23,3	1,5	26,85	0,8	0,1	0,1	142,9	0,4
	205			25,95	1,3	0,2	0,7	171,8	0,6
	206	-24,0	2,6	27,97	1,2	0,2	1,9	221,2	0,7
	208	-21,3	3,7	30,62	1,2	0,2	0,7	177,9	0,5
	210	-19,1	3,8	28,73	0,9	0,1	0,4	224,6	0,4
	213	-17,1	3,5	26,2	0,9	0,1	2,0	153,4	0,3
	216	-15,2	3,5	28,78	1,1	0,2	0,7	166,2	0,4
	219	-13,4	3,0	26,59	1,3	0,1	6,5	143,4	0,3
	222	-11,3	1,3	33,58	1,1	0,1	0,8	109,0	0,1
	224	-10,9	2,1	10,97	1,8	0,3	8,1	55,7	0,3
	225	-10,4	1,0	15,53	1,4	0,2	3,4	164,0	0,4
Mundau	401	-19,0	6	4,9	5,3	0,6	17,2	176,2	1,3
	402	-15,7	0,9	4,9	4,0	0,6	12,5	167,9	1,1
	403	-13,7	1,6	10,2	1,7	0,8	14,0	227,3	0,9
	404	-13,6	2,1	66,1	1,1	0,1	0,1	150,7	0,2
	405	-12,8	1,8	83,2	0,8	0,0	0,2	115,7	0,1
	406	-11,6	2,3	52,9	0,8	0,0	0,4	66,8	0,1
	407	-9,9	2	36,0	1,0	0,2	1,2	168,4	0,2
	408	-13,9	1,3	134,1	0,9	0,0	0,0	46,2	0,1
Canais	409	-7,4	6	41,76	1,1	0,0	3,5	107,3	0,1
	410	-4,2	3	24,84	0,6	0,0	0,0	83,4	0,2
	411	-6,1	1	11,02	0,7	0,0	3,2	95,1	0,2
	412	-2,4	3	23,96	1,1	0,0	0,9	72,9	0,1
	413	-0,5	6	12,0	0,8	0,0	0,0	66,8	0,2
	414	-2,4	4	9,2	0,8	0,0	0,2	65,1	0,1
	415	-5,8	1	20,5	1,3	0,1	0,3	113,4	0,1

[Fonte: Este estudo].

Apêndice 3. Parâmetros sedimentológicos das amostras de sedimento. Nota: Teor de Matéria Orgânica. Valores de granulometria representam a participação em porcentagem de cada classe na composição das amostras. [Fonte: Este estudo].

<i>Local</i>	<i>Amostra</i>	<i>Distância da foz (km)</i>	<i>Teor de Umidade (%)</i>	<i>Teor de M.O. (%)</i>	<i>Granulometria (%)</i>	
					<i>Areia</i>	<i>Lama</i>
Manguaba	101	-25,5	32,8	12,8	48,4	51,6
	102	-25,6	59,6	6,8	0,0	100,0
	104	-23,3	64,3	11,1	0,1	99,9
	106	-24,0	16,4	0,4	94,6	5,4
	108	-21,3	79,7	16,7	0,0	100,0
	110	-19,1	76,9	12,9	0,0	100,0
	113	-17,1	73,8	-	0,0	100,0
	116	-15,2	77,9	16,2	0,0	100,0
	119	-13,4	81,1	15,9	0,0	100,0
	122	-11,3	23,9	1,4	13,5	86,5
	124	-10,9	72,7	14,3	0,0	100,0
	125	-10,4	24,3	1,2	95,9	4,1
Mundaú	302	-15,7	57,7	8,9	11,8	88,2
	303	-13,7	73,4	13,3	0,2	99,8
	304	-13,6	80,6	13,9	0,0	100,0
	305	-12,8	78,5	14,3	0,2	99,8
	306	-11,6	74,8	13,7	0,1	99,9
	307	-9,9	61,6	12,1	0,0	100,0
	308	-13,9	74,0	15,3	0,0	100,0
Canais	309	-7,4	32,3	2,6	76,2	23,8
	310	-4,2	18,6	0,3	98,5	1,5
	311	-6,1	19,8	1,0	94,8	5,2
	312	-2,4	16,4	0,3	99,2	0,8
	313	-0,5	17,3	0,2	96,4	3,6
	314	-2,4	16,5	0,3	97,7	2,3
	315	-5,8	21,5	2,0	96,4	3,6
Rio Paraíba do Meio	127	-29,0	44,8	5,3	35,9	64,1
Rio Mundaú	301	-19,0	52,3	10,0	26,9	73,1
Rio Sumaúma	316	-17,4	37,2	9,4	86,6	13,4
	317	-16,6	40,9	8,4	60,7	39,3

Apêndice 4. Concentração de Carbono orgânico e nitrogênio total, Razão C:N e $d^{13}C$ nas frações fina (menor que 63 μm) e grossa (entre 2 mm e 63 μm) nos pontos de amostragem. - amostras que não foram analisadas por insuficiência de material. ** o cálculo da razão foi possível por não ser detectado nitrogênio das amostras.

Local	Estação	Nitrogênio (mg/g)		Carbono (mg/g)		C:N		$d^{13}C$	
		Fino	Grosso	Fino	Grosso	Fino	Grosso	Fino	Grosso
Manguaba	101	4,2		35,8		8,5	-	-20,51	-
	106	5,1	0	37,3	0,6	7,3	**	-22,34	**
	108	1,5	0,3	15,3	5,6	10,2	18,0	-21,27	-24,94
	122	7,6	0	48,4	0,8	6,3	**	-20,68	**
	124	5,6	-	66,1	-	11,9	-	-23,29	-
	125	8	0,2	56,4	1,5	7,0	9,2	-21,29	-21,26
Mundaú	302	2,1	0,9	21,7	24,4	10,5	26,6	-21,83	-25,48
	304	4,6	3,3	34,3	27,2	7,4	8,1	-20,38	-19,97
Canais	309	3,7	0	31,8	0,4	8,6	**	-20,67	**
	310	6,3	0	48,5	0,3	7,6	**	-23,38	**
	311	5	0	39,5	0,8	7,9	**	-20,76	**
	312	9,2	0	58,6	0,4	6,3	**	-18,68	**
	313	-	0	-	0,2		**	-	**
	314	11,2	0	75,6	0,2	6,8	**	-20,80	**
	315	8,1	0	58,1	1	7,1	**	-21,31	**
Rio Paraíba do Meio	127	2,7	0,3	27,4	5,4	10,3	18,6	-21,52	-21,11
Rio Mundaú	301	2,5	0,4	30,8	9,1	12,2	22,8	-21,61	-20,59
Rio Sumaúma	316	3	0,3	44,5	7,5	14,9	27,7	-26,51	-26,77
	317	2,9	0,5	44,9	13,8	15,6	27,4	-23,72	-23,13

[Fonte: Este estudo].

Apêndice 5. Concentração de carboidratos totais (em miligramas por grama de sedimento seco) nas frações fina (menor que 63 µm) e grossa (entre 2 mm e 63 µm) nos pontos de amostragem. ---- amostras não analisadas por insuficiência de material.

<i>Local</i>	<i>amostra</i>	<i>distância da foz (km)</i>	<i>Carboidratos (mg/g)</i>	
			<i>Finos</i>	<i>Grossos</i>
Manguaba	101	-25,5	2,13	----
	104	-23,3	3,69	----
	106	-24,0	----	0,41
	108	-21,3	2,48	0,11
	122	-11,3	3,39	0,59
	124	-10,9	2,79	0,58
	125	-10,4	4,83	0,90
Mundaú	302	-15,7	2,35	1,36
	304	-13,6	2,99	----
Canais	309	-7,4	2,68	0,41
	310	-4,2	----	0,25
	311	-6,1	1,87	0,39
	312	-2,4	----	0,22
	313	-0,5	----	0,27
	314	-2,4	----	0,38
	315	-5,8	3,82	0,23
Rio Mundaú	301	-19,0	3,65	0,09
Rio Paraíba do Meio	127	-29,0	1,67	0,71
Rio Sumaúma	316	-17,4	3,12	0,76
	317	-16,6	2,89	1,36

[Fonte: Este estudo].

Apêndice 6. Razões entre os grupos fenólicos das Ligninas (C/V, S/V e P/V) e razões indicativas de degradação da matéria orgânica (Cd/Fd, [Ad/Al]v, P/(V+S) e pBn/p) em sedimentos totais. [Fonte: Este estudo].

<i>Local</i>	<i>Estação</i>	<i>C / V</i>	<i>S / V</i>	<i>P / V</i>	<i>Cd / Fd</i>	<i>[Ad / Al]v</i>	<i>P/(V+S)</i>	<i>pBn/p</i>
Manguaba	101	0,26	0,47	0,20	0,43	2,25	0,14	0,15
	102	0,87	1,01	0,46	0,21	0,77	0,23	0,11
	108	1,00	0,67	0,47	0,10	2,51	0,28	0,13
	110	1,23	0,60	0,39	0,06	2,84	0,24	0,14
	113	0,94	0,49	0,59	0,02	3,20	0,39	0,13
	116	0,80	0,53	0,35	0,09	4,45	0,23	0,18
	122	0,62	0,04	1,00	0,03	0,01	0,96	0,97
	124	0,30	0,95	0,31	0,74	0,37	0,16	0,14
	125	0,46	0,33	0,49	0,02	6,20	0,37	0,08
Mundaú	302	0,81	1,16	0,33	0,23	0,38	0,15	0,15
	304	1,54	1,82	1,35	0,08	0,38	0,48	0,04
	307	0,58	0,62	0,31	0,09	2,11	0,19	0,16
	308	2,48	1,54	0,72	0,03	0,25	0,28	0,04
Canal	311	18,82	3,58	3,31	0,02	0,72	0,72	0,10
R. Paraíba do Meio	127	0,38	1,09	0,32	0,90	0,44	0,15	0,18
R. Mundaú	301	2,26	1,29	0,20	0,06	0,55	0,09	0,33
R. Sumaúma	316	5,21	0,31	0,33	0,12	0,12	0,25	0,34
	317	0,50	1,10	0,20	0,57	0,02	0,09	0,10
Solos	S01	1,25	1,19	0,40	0,23	0,87	0,18	0,23
	S02	2,99	1,40	0,58	0,08	0,47	0,24	0,21
	S03	2,00	0,94	0,54	0,09	0,51	0,28	0,20
	S05	0,75	1,01	0,40	0,20	1,12	0,20	0,18
	S091	1,82	0,76	0,51	0,11	0,39	0,29	0,19
	126	0,62	1,53	0,36	0,58	0,79	0,14	0,13
	S04	6,64	15,19	0,26	2,09	0,06	0,02	0,11
	S093	1,80	1,17	0,42	0,17	1,41	0,19	0,22
	S00	1,84	1,04	1,15	0,10	0,59	0,56	0,11

Apêndice 7. Distribuição dos 11 fenóis na composição dos grupos de lignino-fenóis nas amostras de sedimentos superficiais. [Fonte: Este estudo].

Local	Estações	Mg/ 100 mg de Carbono Orgânico										
		Grupo p Hidroxifenil			Grupo Vanilina			Grupo Siringil			Grupo Cinamil	
		pBl	pBn	pBd	VI	Vn	Vd	SI	Sn	Sd	Cd	Fd
Manguaba	101	0,34	0,12	0,33	1,06	0,39	2,39	0,87	0,56	0,39	0,3	0,7
	102	0,15	0,03	0,11	0,31	0,1	0,24	0,38	0,14	0,13	0,1	0,46
	108	0,1	0,03	0,07	0,1	0,04	0,26	0,15	0,06	0,06	0,04	0,37
	110	0,06	0,02	0,05	0,08	0,03	0,23	0,11	0,04	0,05	0,02	0,39
	113	0,15	0,04	0,11	0,11	0,05	0,36	0,16	0,05	0,06	0,01	0,49
	116	0,1	0,04	0,08	0,1	0,05	0,46	0,17	0,08	0,08	0,04	0,45
	122	0,02	1,47	0,02	1,46	0,03	0,02	0,03	0,01	0,02	0,02	0,91
	124	0,25	0,07	0,17	0,97	0,27	0,36	0,83	0,31	0,37	0,2	0,28
	125	0,22	0,04	0,25	0,14	0,07	0,84	0,18	0,1	0,06	0,01	0,47
Mundaú	302	0,13	0,04	0,1	0,5	0,14	0,19	0,5	0,19	0,26	0,12	0,54
	304	0,11	0,01	0,05	0,08	0,01	0,03	0,16	0,01	0,06	0,01	0,17
	307	0,09	0,03	0,08	0,19	0,07	0,4	0,28	0,06	0,07	0,03	0,35
	308	0,09	0,01	0,05	0,12	0,05	0,03	0,19	0,07	0,06	0,01	0,5
Canal	311	0,06	0,01	0,08	0,02	0,02	0,01	0,14	0,01	0,01	0,02	0,82
Rio Paraíba do Meio	127	0,22	0,08	0,12	0,73	0,23	0,32	0,7	0,34	0,37	0,23	0,26
Rio Mundaú	301	0,03	0,03	0,03	0,26	0,04	0,14	0,34	0,02	0,2	0,06	0,93
Rio Sumaúma	316	0,01	0,01	0,01	0,08	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,06	0,45
	317	0,19	0,02	0,02	0,95	0,22	0,02	0,71	0,2	0,41	0,22	0,38
Solos	S01	0,07	0,03	0,05	0,17	0,07	0,15	0,15	0,13	0,18	0,09	0,39
	S02	0,05	0,02	0,03	0,09	0,03	0,04	0,08	0,05	0,11	0,04	0,48
	S03	0,07	0,03	0,06	0,16	0,06	0,08	0,09	0,09	0,10	0,05	0,55
	S05	0,14	0,06	0,11	0,31	0,12	0,34	0,29	0,24	0,25	0,10	0,48
	126	0,10	0,03	0,09	0,29	0,11	0,22	0,32	0,19	0,42	0,14	0,24
	S091	0,04	0,01	0,02	0,09	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,24
	S04	0,04	0,00	0,00	0,10	0,07	0,01	0,19	0,00	2,45	0,78	0,37
	S093	0,04	0,02	0,04	0,09	0,04	0,12	0,09	0,08	0,12	0,06	0,38
	S00	0,08	0,03	0,21	0,14	0,06	0,08	0,12	0,11	0,07	0,05	0,48

Apêndice 8. Concentração do Grupos Fenólicos e Ligninas Totais (?) nas frações de sedimentos – não foi realizada a análise. ** quantidade de CO insuficiente para realização da extração.

Local	Estação	Vanilina		Siringil		Cinamil		p-hidroxifenil		?	
		Finos	Grossos	Finos	Grossos	Finos	Grossos	Finos	Grossos	Finos	Grossos
Manguaba	101	0,36	-	0,37	-	0,44	-	0,24	-	1,17	-
	108	1,03	7,66	1,13	8,88	0,8	1,51	0,6	2,65	2,96	18,05
	122	0,28	**	0,12	**	0,46	**	0,13	**	0,86	**
	124	0,92	**	0,87	**	0,49	**	0,34	**	2,29	**
	125	0,56	**	0,46	**	0,43	**	0,35	**	1,44	**
Mundaú	302	0,92	18,57	1,08	16,35	0,47	2,83	0,38	2,29	2,47	37,74
	304	0,33	-	0,26	-	0,31	-	0,21	**	0,9	-
Canais	309	0,63	**	0,67	**	0,43	**	0,31	**	1,72	**
	311	0,4	**	0,29	**	0,38	**	0,16	**	1,07	**
	315	0,39	**	0,23	**	0,49	**	0,25	**	1,11	**
Rios	127	2,26	3,68	4,41	4,48	0,88	1,09	1,49	0,95	7,55	9,25
	301	0,2	11,1	0,33	15,01	0,42	2,39	0,12	2,42	0,96	28,49
	316	0,4	2,42	0,59	0,97	0,87	4,44	0,51	0,34	1,86	7,83
	317	1,41	1,08	1,94	1,47	0,44	0,4	0,46	0,25	3,8	2,94

[Fonte: Este estudo].

Apêndice 9. Razões dos grupos fenólicos **Cinamil**, **Vanilina**, **Siringil** e **P-hidroxifenil** e razão entres as formas **Ácida** e **Aldeídica** do grupo vanilina **(Ad/Al)v** nas frações de sedimentos – não foi realizada a análise. ** quantidade de CO insuficiente para realização da extração.

<i>Local</i>	<i>Estação</i>	<i>C/V</i>		<i>S/V</i>		<i>P/(V+S)</i>		<i>(Ad/Al)v</i>	
		<i>Fino</i>	<i>Grosso</i>	<i>Fino</i>	<i>Grosso</i>	<i>Fino</i>	<i>Grosso</i>	<i>Fino</i>	<i>Grosso</i>
Manguaba	101	1,22	-	1,02	-	0,32	-	1,51	-
	108	0,78	0,2	1,09	1,16	0,28	0,16	0,68	0,06
	122	1,77	**	0,44	**	0,33	**	3,92	**
	124	0,53	**	0,95	**	0,19	**	0,37	**
	125	0,77	**	0,83	**	0,35	**	2,32	**
Mundaú	302	0,51	0,15	1,17	0,88	0,19	0,07	0,65	0,12
	304	2,03	**	2,42	**	0,33	**	1,06	**
Canais	309	0,68	**	1,06	**	0,24	**	1,06	**
	311	0,96	**	0,74	**	0,22	**	1,27	**
	315	1,26	**	0,6	**	0,41	**	2,31	**
Rio Paraíba do Meio	127	0,39	0,33	1,95	1,22	0,22	0,12	0,17	0,17
Rio Mundaú	301	2,09	0,21	1,63	1,35	0,22	0,09	1,12	0,1
Rio Sumaúma	316	2,17	1,83	1,48	0,4	0,51	0,1	0,84	5,69
	317	0,31	0,37	1,37	1,36	0,14	0,1	0,49	0,17

[Fonte: Este estudo].

N336 Nazário, Mariana Gallucci

Origem e destino da matéria orgânica do sistema lagunar
Mundaú-Manguaba – AL, Brasil: sinais da cana de açúcar /
Mariana Gallucci Nazário. – Niterói : [s. n.], 2008.
118f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado em Geociências - Geoquímica
Ambiental) Universidade Federal Fluminense, 2008. Orientador:
Prof. Dr. Bastiaan Adriaan Knoppers. Co-orientadora: Prf^a. Dr^a.
Eunice da Costa Machado.

1. Cana de açúcar 2. Matéria orgânica 3. Isótopo de carbono
4. Carboidratos 5. Lignina 6. Laguna costeira I. Título.

CDD 551.9098135

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)