



VI-139 – CARACTERIZAÇÃO DA ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA PARTICULADA DA BAÍA DA BABITONGA – UMA ABORDAGEM ISOTÓPICA

Virgínia Grace Barros⁽¹⁾

Engenheira Sanitarista pela UFSC. Mestre em Engenharia Ambiental pela FURB. Doutora em Ciências Ambientais pela Università Ca' Foscari di Venezia.

Therezinha Maria Novais de Oliveira⁽²⁾

Engenheira Sanitarista pela UFSC. Mestre e Doutora em Engenharia de Produção pela UFSC.

Mariele Simm⁽²⁾

Engenheira Ambiental pela UNIVILLE. Mestre em Saúde e Meio Ambiente pela UNIVILLE.

Cleiton Vaz⁽²⁾

Engenheira Químico pela FURB. Mestre em Saúde e Meio Ambiente pela UNIVILLE. Doutorando em Engenharia Ambiental pela UFSC.

Giovanni Maria Zuppi⁽²⁾

Geólogo pela Universidade de Roma. Doutorado e Pós doutorado em Hidrogeologia Isotópica na Universidade de Paris.

Endereço⁽¹⁾: UNIVILLE- Depto. Eng Ambiental. Campus Universitário Bom Retiro s/nº, Joinville-SC CEP 89201-972. Brasil e-mail: vbarros@gmail.com

Endereço⁽²⁾: UNIVILLE- Depto. Eng Ambiental. Campus Universitário Bom Retiro s/nº, Joinville-SC CEP 89201-972. Brasil e-mail: tnovais@univille.br; lelissimm@hotmail.com; cleiton.vaz@univille.br; zuppi@unive.it

RESUMO

Traçadores ambientais têm sido utilizados para definir o movimento e dispersão de compostos devido ao fato dos mesmos apresentarem o mesmo comportamento (isótopos estáveis) das características que precisam ser avaliadas, seja nos corpos hídricos superficiais ou subterrâneos, solo, atmosfera ou em organismos. A avaliação de medidas produzidas a partir de emissões difusas de uma quantidade desconhecida de traçador proporciona um método eficiente de obter informações necessárias sobre processos de interesse. Desta forma, o uso de isótopos de carbono e nitrogênio em estudos que visem traçar o ciclo da matéria orgânica em um meio torna-se bastante interessante. Em águas naturais eles podem estar presente tanto na fase aquosa, como na fase sólida. Na fase sólida as espécies de C e N são: carbono orgânico particulado (POC) e o nitrogênio orgânico particulado (PON) definidos como o carbono e o nitrogênio na matéria orgânica particulada (POM). O objetivo é descrever a origem e a dinâmica da matéria orgânica em suspensão particulada e nutrientes na Baía da Babitonga (BB) e principais afluentes. Os resultados evidenciam os problemas da falta de saneamento nas cidades que margeiam a BB.

PALAVRAS-CHAVE: Isótopos estáveis, Baía da Babitonga; Saneamento; Sedimento; Matéria orgânica particulada.

INTRODUÇÃO

Traçadores ambientais têm sido utilizados para definir o movimento e dispersão de compostos devido ao fato dos mesmos apresentarem o mesmo comportamento (isótopos estáveis) das características que precisam ser avaliadas, seja nos corpos hídricos superficiais ou subterrâneos, solo, atmosfera ou em organismos.

A avaliação de medidas produzidas a partir de emissões difusas de uma quantidade desconhecida de traçador proporciona um método eficiente de obter informações necessárias sobre processos de interesse. Existem dois tipos de isótopos, os estáveis e os radioativos, ambos podem ser utilizados como traçadores. Os isótopos radioativos não estão no escopo deste trabalho. O conhecimento desta diferença no número de massa é a chave para o uso dos isótopos estáveis em estudos ambientais, particularmente à luz de elementos que compõem a matéria orgânica, tais como: H, C, N, O, S que têm mais de uma forma isotópica estável, e que mostram abundâncias variáveis em amostras naturais.

A variação que ocorre é função das diferentes taxas de reação em diferentes reações termodinâmicas para diferentes espécies moleculares. Alguns exemplos de isótopos estáveis são: ^{18}O , ^2H , ^{13}C , ^{15}N , etc. As



diferenças nas massas dos isótopos irão conferir diferentes características físico-químicas para as moléculas que os mesmos fazem parte. Desta forma, o uso de isótopos de carbono e nitrogênio em estudos que visem traçar o ciclo da matéria orgânica em um meio torna-se bastante interessante.

Em águas naturais os isótopos podem estar presente tanto na fase aquosa, como na fase sólida. As espécies presentes na fase aquosa são: DIC (carbono inorgânico dissolvido), DIN (nitrogênio inorgânico dissolvido), DOC (carbono orgânico dissolvido), DON (nitrogênio orgânico dissolvido), definidos como o C e o N em matéria orgânica dissolvida (MOD). Na fase sólida as espécies de C e N são: carbono orgânico particulado (POC) e o nitrogênio orgânico particulado (PON) definidos como o carbono e o nitrogênio na matéria orgânica particulada (POM).

Zonas estuarinas e de transição, sabidamente ricas em matéria orgânica, constituem áreas de reatores naturais nas quais processos heterogêneos podem afetar o equilíbrio ecológico local devido a mudanças nas condições biogeoquímicas, (Barros et al., 2008). A Baía de Babitonga (BB), uma das principais formações estuarinas e o último grande maciço de manguezais no sul do Brasil, pode ser considerado como um excelente local para acompanhar e entender esses processos.

Este trabalho apresenta uma abordagem multi-paramétrica combinando métodos hidroquímicos clássicos e isotópicos que retratam os processos biogeoquímicos que ocorrem na BB. Todos eles são investigados de acordo com a configuração hidrológica da BB e da sua bacia de drenagem que definem os principais controles sobre a qualidade das águas estuarinas. O objetivo é descrever a origem e a dinâmica da matéria orgânica em suspensão particulada e nutrientes na BB e principais afluentes.

ÁREA DE ESTUDO

O sistema estuarino da Baía da Babitonga (BB) abrange uma área de 1400 km², incluindo o último grande ecossistema manguezal do hemisfério sul (130 km², a Figura 1). O complexo está localizado próximo a Joinville, a cidade mais industrializada e urbanizada do estado de Santa Catarina. A bacia de drenagem da baía (26 ° 02' 26 ° 28'S e 48 ° 28' 48 ° 50'W) forma um grande ambiente, onde a agricultura, maricultura, bem como um vasto espectro de indústrias como: têxtil, Metal-mecânica, fundições, etc, coexistem com uma área natural única de Floresta Atlântica. A BB é ligada ao Oceano Atlântico através de uma abertura de 1850 metros e apresenta um sistema de circulação de cunha salina. A oscilação significativa maré traz uma apreciável renovação da água para todo o ecossistema. A média de amplitudes das marés na BB varia entre 0,14 m durante as marés baixas a 1,53 m durante marés altas.

MATERIAIS E MÉTODO

As amostras destinadas à matéria orgânica particulada foram amostradas em dezembro de 2004, a maré durante os trabalhos de campo variaram de baixa a alta. As análises isotópicas (¹³C e ¹⁵N) foram realizadas no Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA - USP (Piracicaba, SP). ¹³C do DIC foi analisado pela acidificação direta da amostra de água com ácido fosfórico (Kroopnick 1974) e o CO₂ liberado recuperado na linha de vácuo para posterior análise através da dupla entrada do espectrômetro de massa (precisão analítica de 0,01 por mil). As composições isotópicas para o carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) na matéria particulada foram determinadas em amostras orgânicas através da combustão de massa conhecida dos filtros de fibra de vidro em um analisador elementar (Carlo Erba EA 1400), em linha com o espectrômetro de massa (Finnigan Mat Delta Plus). Estes resultados são expressos em ‰ V-PDB e padrões de nitrogênio atmosférico AIEA 1995).

Para a análise e composição dos percentuais de contribuição de cada pólo considerado nos pontos de amostragem foi utilizado o método EMMA (End Member Mixing Analysis) que aplica cálculos de balanço de massa para a separação de cada soluto individualmente, desta maneira, é possível uma descrição da composição do sistema. O EMMA é uma abordagem analítica para resolver um conjunto de equações determinadas, e de acordo com Mas-Pla e Vilanova (2004), consiste em estabelecer o número de membros, n, e o número de componentes, m, que permitem uma delineação correta do sistema, ou seja, permite descrever a composição hidroquímica das amostras, supondo que esta derive de uma mistura linear dos membros extremos. As suposições iniciais utilizadas foram: os componentes devem ser linearmente independentes, e se



comportar de forma conservativa, de maneira que, reações entre componentes não possam ocorrer; cada componente (ou conjunto deste) deve ser representativo de cada membro final.

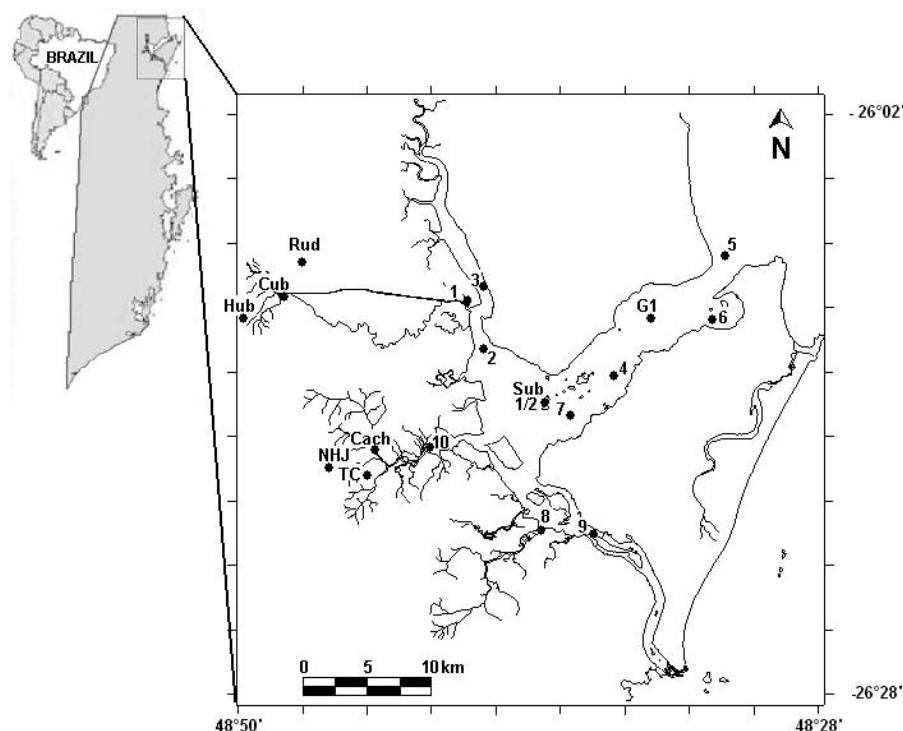


Figura 1: Localização Geográfica da Baía da Babitonga e dos pontos de coleta.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análises de isótopos estáveis ambientais foram usadas em um grande número de estudos para determinar a distribuição espacial e temporal das diferentes fontes de matéria orgânica (detritos alóctones e fitoplâncton local) na matéria em suspensão e sedimentos dos sistemas estuarinos (Cifuentes et al. 1996). Esta abordagem faz uso do fato de que diferentes vias bioquímicas, e o grau de degradação do carbono e nitrogênio, vai levar a diferentes razões isotópicas de ^{13}C e ^{15}N .

Quando a assinatura isotópica estável resultante de diferentes origens são suficientemente desiguais, é possível determinar as fontes da matéria orgânica. A maioria dos estudos, porém, incidem sobre os ecossistemas temperados, mas vários autores têm utilizado este método para caracterizar a origem da matéria orgânica suspensa em estuários tropicais e ecossistemas de manguezais (Cifuentes et al., 1996). A proporção muito variável de detrito terrestres e algas (e ervas marinhas quando presentes), e pode haver grande variação espacial e sazonal no sinal do $\delta^{13}\text{C}$ da matéria em suspensão.

O Carbono Orgânico particulado (POC) representa uma mistura variável de matéria orgânica do solo, serapilheira de manguezal e outros componentes, tais como detritos, bactérias, zooplâncton e produtos antrópicos (Fry e Sherr, 1984). POC transportado por águas superficiais reflete também as fontes antropogênicas que caracterizam as áreas (industrial, agrícola e urbana), sendo geralmente empobrecido em relação ao fitoplâncton vivo e morto. Além disso, matéria orgânica (MO) terrestre é produzida por plantas continentais, essencialmente C3 do ciclo fotossintético de Calvin, na região em questão neste estudo. Desta forma, um valor médio de $\delta^{13}\text{C}$ de -28 ‰, é realista e consistente com dados da literatura.

De fato, algumas amostras apresentam composição isotópica em concordância com este valor. No entanto, amostras coletadas no Rio Cachoeira em Joinville reportam valores de -24 ‰ em $\delta^{13}\text{C}$. Este valor se localiza dentro da faixa de valores medidos em áreas impactadas por esgotos (Kendall e McDonnell, 1998). A matéria orgânica marinha mostra valores que podem variar até -12 ‰. De modo geral, o padrão de distribuição espacial do sinal $\delta^{13}\text{C}$ POC no oceano do mundo é caracterizado por valores em torno de -20 ‰. Dados de Fischer et al. (1998) revelam que entre cerca de 20° N e 30° S, no Oceano Atlântico, uma dependência

latitudinal discreta é percebida e os valores médios do $\delta^{13}\text{C}$ do POC variam em torno de -21‰ . Os valores observados na BB e afluentes apresentam um empobrecimento isotópico em relação a este valor. Esta diferença pode ser entendida pelo processo de mistura natural que ocorre entre as águas continentais e marinhas. Assim, a diferença entre os pólos continental e marinho Figura 2, é uma das bases para estimar a importância do ciclo de carbono nas águas e nos sedimentos da BB, uma vez que os processos de degradação que ocorrem na matéria orgânica podem ser evidenciados.

Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ utilizados da mesma forma que os de $\delta^{13}\text{C}$ para determinar as contribuições de fontes terrestres e marinhas para o nitrogênio orgânico da BB águas descreve um cenário semelhante. A composição dos isótopos estáveis de nitrogênio de águas residuárias são geralmente mais leves, em comparação com a composição isotópica de detritos terrestres, ou seja: $\delta^{15}\text{N}$ média aproximadamente $0,0 \pm 1\text{‰}$ e $+5,0 \pm 1\text{‰}$, respectivamente (Kendall e McDonnell, 1998).

Os valores oceânicos encontrados na BB estão em torno de $+10\text{‰}$ com relação ao $\delta^{15}\text{N}$, ligeiramente enriquecidos com relação ao padrão de distribuição latitudinal $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ relatados na literatura. O enriquecimento em $\delta^{15}\text{N}$ sugere processos de desnitrificação com uma decomposição preferencial de componentes orgânicos contendo isótopos mais leves de N (Cloern et al., 2002). Nas águas da BB, os dados são consistentes com contribuições continentais (ambas terrestre (solo) ou efluentes urbanos), e marinhas.

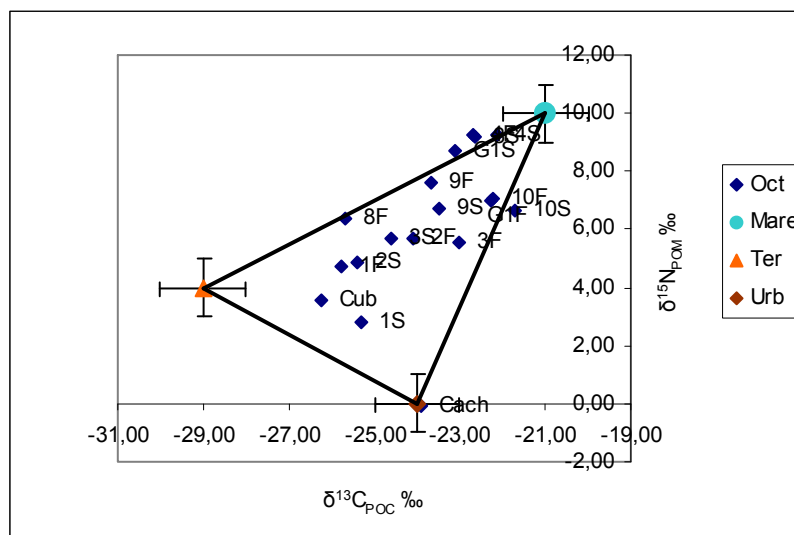


Figura 2: Valores de $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$ evidenciando o sistema tri-polar (end-members) nas águas do complexo da BB.

O gráfico dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{15}\text{N}$ mostra uma correlação moderada com $R^2 = 0,35$, Figura 3.

No entanto outliers indicam que as fontes de matéria orgânica não podem ser modeladas apenas variando a proporção dos polos marinho e terrestre. O sistema é tri-polar, devido à forte influência das águas residuárias sobre as águas da BB, Figura 2. Para estimar a fração de cada componente misturado nas águas, um EMMA (End Members Mixing Analysis), análise de membros extremos foi utilizado. Os percentuais avaliados foram normalizados em um diagrama ternário clássico, Figura 4. Em quase todas as amostras da BB, o N orgânico caracteriza-se por fontes marinhas (sendo exceções: 1S, 1F, 2S, 2F, 3S, 8F).

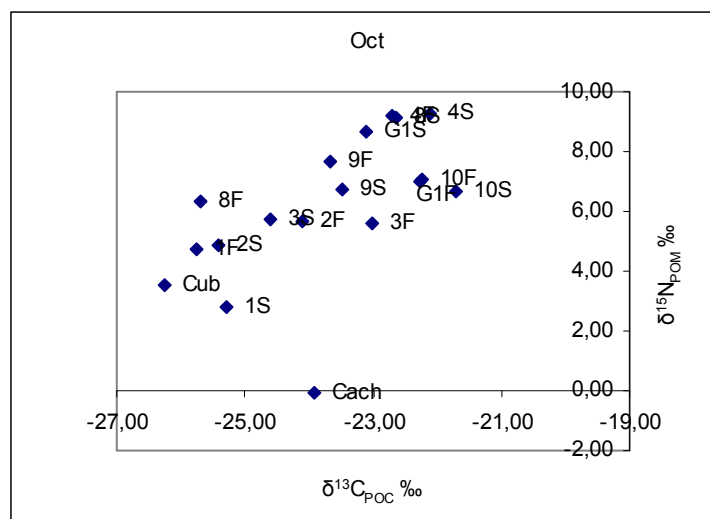


Figura 3: Valores de $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$ mostram correlação moderada $R^2 = 0.35$, $\delta^{15}\text{N} = 1\delta^{13}\text{C} + 29.9$.

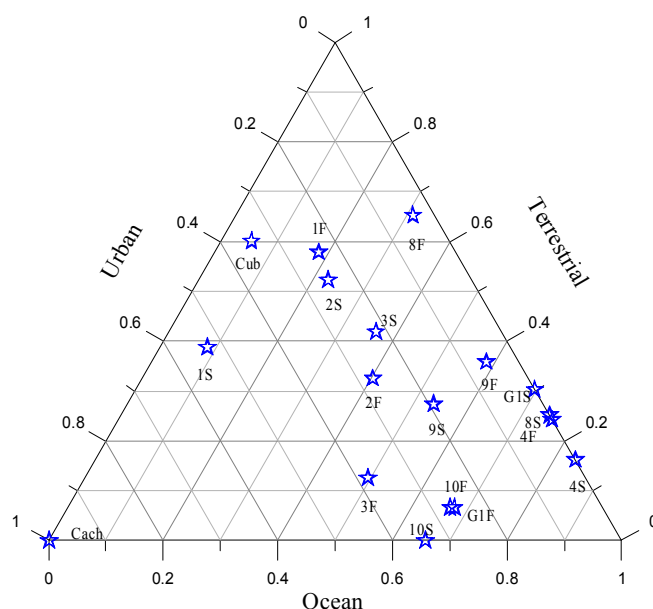


Figure 4: Resultados do EMMA para $\delta^{13}\text{C}_{\text{POC}}$ e $\delta^{15}\text{N}_{\text{POM}}$ nas amostras da BB.

CONCLUSÕES

Na BB é possível verificar a participação em diferentes proporções dos componentes que interagem na mesma, nos seus limites até a boca.

O efeito continental é substancial, isto pode ser observado através da mudança das assinaturas isotópicas da MO da BB.

O tratamento das águas residuárias é um ponto importante a ser confrontado na bacia de drenagem. As assinaturas isotópicas da matéria orgânica particulada dos Rios Cubatão e Cachoeira, especialmente deste, representam ambientes fortemente poluídos.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARROS, V.G; Mas-Pla J; Oliveira, T. M. N.; Sacchi, E.; Zuppi, G.M. Hydrological mixing and geochemical processes characterization in an estuarine mangrove system using environmental tracers in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). *Continental Shelf Research* 28:, 682-695. 2008.
2. CIFUENTES, LA, Coffin RB, Solorzano L, Cardenas W, Espinoza J, Twilley RR-. Isotopic and elemental variations of carbon and nitrogen in a mangrove estuary. *Estuar Coast-Shelf Sci.*, 43, 781–800. 1996.
3. CLOERN, J. E., Canuel E.A., Harris D., Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system. *Limnol. Oceanogr.*, 47(3), 2002, 713–729. 2002.
4. FISCHER, G., Muller, P.J., Wefer, G., Latitudinal $\delta^{13}\text{C}$ org variations in sinking matter and sediments from the South Atlantic: effects of anthropogenic CO_2 and implications for paleo- PCO_2 reconstructions. *J. Mar. Syst.* 17, 471–495. 1998.
5. FRY, B., Sherr E.B.. $\delta^{13}\text{C}$ measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems, *Contr. Mar. Sci.* 27, 13–47. 1984
6. KENDALL, C., McDonnell J. J. (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 839 p. 1998.
7. MAS-PLA J., Vilanova E.,. Aplicación del Análisis de Mezcla de Mienbros extremos en el Sistema Hidrogeológico Gavarres - Baix Ter (Cuencas Internas de Cataluña) *Geo-Temas* 6(4) 165-168. 2004