



Influência da Matéria Orgânica na Plataforma Continental de Cabo Frio, RJ – Brasil.

Tatiana B. M. Mello¹; Livia Gebara M. S. Cordeiro¹; Bernardo Rangel¹; Marcelo C. Bernardes¹; Ana Luiza S. Albuquerque¹; Ramsés Capilla²; Regina C. Oliveira¹.

1 Projeto Ressurgência – Universidade Federal Fluminense / ANP / Petrobras

2 CENPES – Petrobras

Copyright 2012, ALAGO.

This paper was selected for presentation by an ALAGO Technical Committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s).

Resumo

O Projeto Ressurgência estuda, detalhadamente e com uma abordagem multidisciplinar, o banco de lama localizado na plataforma continental de Cabo Frio (CF). O objetivo deste trabalho é identificar as possíveis fontes terrestres de matéria orgânica (MO) que contribuem para a formação deste banco de lama utilizando os produtos da oxidação alcalina com CuO como marcadores nos sedimentos. Para isto, foram analisados 4 testemunhos curtos (box-cores, com ~20 cm de profundidade), coletados em abril de 2010. Esta análise extrai os fenóis oriundos da quebra da lignina (grupos siringil (S), vanilil (V) e cinamil (C)), indicadores de MO terrestre e os fenóis do grupo p-hidroxi (P) que é indicador de MO marinha. Os testemunhos analisados apresentaram baixos teores do total de ligninas ($\lambda 8$ (S+V+C)): de 20,5 $\mu\text{g}/100\text{mgCO}$ no testemunho mais offshore (BCCF10-01) a 31 $\mu\text{g}/100\text{mgCO}$ no testemunho mais costeiro (BCCF10-15). A razão ácido/aldeído do grupo V ([Ad/Al]V; mediana entre 0,34 e 0,47) não revelou degradação da MO na região central do banco de lama (BCCF10-04 e BCCF10-09), mas revelou alta degradação em BCCF10-01 entre 100 e 40 anos cal AP – quando as concentrações fenólicas são maiores – e em BCCF10-15 em 13 e 0 anos cal AP. No testemunho BCCF10-15 observou-se um maior acúmulo dos compostos avaliados em 16 anos cal AP. Nos testemunhos BCCF10-04 e BCCF10-09 observou-se uma relativa estabilidade nas concentrações de todos os fenóis até 58-59 anos cal AP, quando elas diminuem bruscamente, sugerindo menor aporte continental para o centro do banco de lama neste período. Particularmente em BCCF10-04, em 100 anos cal AP, observou-se um aumento abrupto do grupo C e queda no grupo S, o que pode indicar maior aporte de material foliar nesta época. Apesar das amostras analisadas apresentarem baixos valores dos produtos

da oxidação alcalina com CuO, foi possível perceber um gradiente decrescente de matéria orgânica de origem terrestre da área mais costeira do banco de lama ao largo de CF, com maior influência continental, até a área mais offshore. O aumento percebido nas concentrações de 3,5Bd, composto traçador de MO de origem de solos, nas camadas superiores em todos os testemunhos, sugere um aumento na contribuição da MO fluvial no último século (depois de 1920).

Introdução

Áreas de ressurgência costeira representam apenas 1% da área total dos oceanos, mas a produção primária dessas áreas de ressurgência são responsáveis por 90% da produção primária global (Ryther, 1969; Nelson et al., 1995). A ressurgência costeira depende de uma série de fatores meteorológicos e da morfologia da plataforma continental (Cury et al, 2011). O afloramento da Água Central do Atlântico Sul (ACAS), mais fria e rica em nutrientes na costa tropical do Brasil, caracteriza um sistema de ressurgência episódico na costa de Cabo Frio (Mascarenhas et al., 1971). Embora esse sistema de ressurgência não seja constante, ele é responsável por uma grande zona de alimentação de sardinha na área (Matsuura, 1986).

Os nutrientes trazidos pelas correntes mais profundas durante este processo chegam a superfície dos oceanos e promovem um aumento na produtividade primária planctônica (matéria orgânica autóctone). As altas taxas de produtividade biológica nessas regiões aumentam o fluxo de matéria orgânica (MO) tanto na coluna d'água quanto para a região bêntica. Parte dessa produtividade primária pode então ser acumulada / degradada e preservada ao longo do tempo produzindo sedimentos ricos em MO. Além, desta MO autóctone, a zona

costeira pode contribuir de maneira significativa em função do aporte de rios na zona costeira e aporte eólico (Hedges *et al.*, 1997). Quando esse material terrestre é transportado pelas correntes marinhas, ele pode ser depositado em diferentes regiões, contribuindo dessa maneira como MO alóctone de origem terrestre. Embora esse material represente uma pequena fração do total da MO depositada no fundo dos oceanos, ela não é negligenciável.

As propriedades da MO, como carbono orgânico total, razão C/N e $\delta^{13}\text{C}$, fornecem informações gerais sobre sua composição assim, informações detalhadas sobre a qualidade da MO são perdidas. Por outro lado, marcadores orgânicos são uma ferramenta usada para identificar fontes específicas de MO e podem fornecer informações adicionais sobre os processos de transporte e degradação. Os fenóis da lignina são usados para identificar fontes de MO terrestre uma vez que essa molécula é encontrada exclusivamente em plantas vasculares – angiospermas e gimnospermas (Hedges; Mann 1979)

O objetivo principal deste estudo é identificar possíveis fontes de MO terrestre que contribuem para a formação de um banco de lama na plataforma continental de Cabo Frio. Para tanto, foram analisados os produtos da oxidação alcalina com CuO em sedimentos.

Materiais e Métodos

A costa Fluminense, entre a cidade do Rio de Janeiro e Cabo Frio, é caracterizada pela existência de uma importante série de sistemas lagunares formadas durante as variações do nível do mar durante o Quaternário. Dentro dos limites da zona tropical húmida, a região de Cabo Frio tem um microclima semiárido particular, com baixa pluviosidade (600-700 mm / ano) e altas taxas de evaporação (1300-1400 mm / ano) (Barbieri, 1984).

Na plataforma de Cabo Frio há um banco de lama, onde foram coletados 4 testemunhos curtos (~20cm - Figura 1). Estes foram fatiados a cada centímetro. As amostras foram então congeladas, secas em estufa e maceradas para a análise dos produtos da oxidação alcalina com CuO.

A análise dos produtos da oxidação alcalina com CuO, foi baseada em metodologia publicada por Hedges; Ertel, 1982 e Goñi; Hedges, 1995. Esse método extrai dos sedimentos os fenóis oriundos da quebra da lignina (grupos siringil - S, vanilil - V e cinamil - C). Este método extrai também compostos que não são derivados exclusivamente da quebra da lignin, como o ácido 3,5 dihidroxibenzóico (3,5 Bd) e o grupo fenólico p-Hidroxi (P). Resumidamente, pesa-se uma massa de aproximadamente 250 mg de sedimento (em função da quantidade de carbono orgânico) que será oxidado em meio alcalino (8% NaOH) com CuO e $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 155°C por 3h em mini-bombas de aço inoxidável. Depois deste procedimento, as mini-bombas são imediatamente

resfriadas e abertas. Quantidades conhecidas de ácido trans-cinâmico e etilvanilina são adicionados a amostra como padrões de recuperação. A amostra é acidificada a pH 1 com HCl concentrado e os compostos de interesse são extraídos através da adição de acetato de etila. Para retirar água remanescente do processo, as amostras são tratadas com Na_2SO_4 e o acetato de etila é evaporado sob fluxo de N_2 . Os extratos são redissolvidos em piridina e uma alíquota é derivatizada com BSTFA a 60°C por 10 minutos. As amostras foram injetadas no modo *splitless* em um cromatógrafo a gás com detector de chama ionizante (Agilent 6890N).

Resultados e Discussão

Datação obtida através da análise do ^{210}Pb mostrou uma taxa de alta sedimentação no testemunho mais distante da costa (BCCF10-01: 0,55 cm/ano) e uma menor taxa no testemunho mais próximo da costa (BCCF10-15: 0,1 cm/ano). Embora todos os testemunhos tivessem aproximadamente o mesmo comprimento, o BCCF10-15 englobou apenas as 4 últimas décadas a partir do presente e em contraste, o BCCF10-01 abrangeu quase dois séculos de sedimentação de MO (tabela 1).

Lignina é uma macromolécula, altamente resistente a degradação e presente somente em plantas vasculares como as angiospermas, vegetal característico do bioma tropical. Desta maneira, essa molécula tem sido utilizada por muitos autores como traçador de MO terrestre (Tareq *et al.*, 2004; Goñi *et al.*, 2009; Smidt *et al.*, 2010). Outra informação relevante, é que a quebra dos grupos fenólicos da lignina (grupo siringil - S, vanilil - V, e cinamil - C), há informações específicas que permitem a diferenciação do material de origem lenhoso do material foliar. O grau de degradação da MO pode ser obtido através da razão entre as formas ácidas pela forma aldeído do grupo vanilil. Todas as amostras apresentaram baixas concentrações do total de lignina. Todavia, foi percebida uma tendência de valores decrescentes para os grupos V, S, P e 3,5 Bd do ponto mais costeiro para o ponto mais afastado da costa com o BCCF10-15 apresentando os maiores valores e o BCCF10-01 os menores valores (tabela 1 e figura 2). Esse padrão era esperado, pois como o BCCF10-15 está mais próximo da costa, ele está mais susceptível a influência dos rios e das águas costeiras. Por outro lado, Sanders *et al.*, 2012 (dados não publicados) menciona que as estações do meio do banco de lama (BCCF10-4 e BCCF10-9) mostraram um discreto aumento na razão C/N e um empobrecimento no $\delta^{13}\text{C}$. Esse autor justifica esse comportamento pelo transporte de material terrígeno do rio Paraíba do Sul (que fica a 150 km do banco de lama) pela corrente do Brasil. Através da análise dos produtos da oxidação alcalina com CuO, percebeu-se que a MO terrestre chega no banco de lama, não só nas estações centrais, mas em todos os quatro testemunhos porém com diferentes contribuições.

Outro potencial indicador de MO terrestre é o 3,5Bd. Esse composto é encontrado em quantidades relativamente altas em

materiais degradados tais como solos e substâncias húmicas (Prahl *et al.*, 1994). Porém, ele também pode ser encontrado em algas marrons e nos tecidos lenhosos de vegetais superiores (Goñi; Hedges, 1992, 1995). Por esse motivo, o uso deste composto deve ser usado com cautela. Contudo, Kuzyk *et al.* (2008) mostra que a razão 3,5Bd pelo grupo vanilil pode avaliar a contribuição de restos de plantas em solos. Esse mesmo autor, afirma também que o aumento desta razão (valores entre aproximadamente 0,1 e 0,4) indica fonte de materiais oriundos de solos superficiais e valores ainda mais altos (acima de 0,4) indica fonte de solos subsuperficiais ou solos minerais. A figura 3 apresenta um comportamento decrescente deste parâmetro nas estações mais rasas (e mais costeiras) à regiões mais profundas em função do afastamento da influência fluvial e costeira.

A razão de degradação - (Ad/Al)V, não mostrou uma variação muito grande entre os testemunhos. Esse parâmetro apresentou mediana entre 0,34 a 0,47, com os valores mais altos encontrados depois de 100 anos no testemunho BCCF10-01.

Conclusões

Embora as amostras tenham apresentado baixos valores dos produtos da oxidação alcalina com CuO, foi possível perceber um gradiente decrescente da MO de origem terrestre da estação mais rasa e costeira (BCCF10-15) a estação mais profunda do banco de lama. O aumento percebido nas concentrações de 3,5Bd, composto traçador de MO de origem de solos, nas camadas superiores em todos os testemunhos, sugere um aumento na contribuição da MO fluvial no último século (depois de 1920).

Referências

- Ryther, J.H., 1969. Photosynthesis and fish production in the sea. *Science* **166**, 72–76. <http://dx.doi.org/10.1126/science.166.3901.72>.
- Nelson, D., Tréguer, P., Brzezinski, M., Leynaert, A., Quéguiner, B., 1995. Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Global Biogeochemical Cycles* **9**, 359–372. <http://dx.doi.org/10.1029/95GB01070>.
- Kuzyk, Z. Z. A.; Goñi, M. A.; Stern, G. A.; Macdonald, R. W. 2008. Sources, pathways and sinks of particulate organic matter in Hudson Bay: Evidence from lignin distributions. *Marine Chemistry* **112**, 215-229.
- Cury, J. C.; et al. Microbial Diversity of a Brazilian Coastal Region Influenced by an Upwelling System and Anthropogenic Activity. *PLoS ONE* **6** (1): e16553, 2011.
- Goñi, M. A.; Hedges, J. I. 1995. Sources and reactivities of marine-derived organic matter in coastal sediments as determined by alkaline CuO oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. **59**, p. 2965–2981.
- Hedges, J. I.; Ertel, J. R. 1982. Characterization of Lignin by Gas Capillary Chromatography of Cupric Oxide Oxidation Products. *Analytical Chemistry*, v. **54**, p. 174–178.
- Hedges, J. I.; Mann, D. C. 1979. The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. **43**, p. 1803-1807.
- Hedges, J. I.; Keil, R. G.; Benner, R. 1997. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Organic Geochemistry*, v. **27**, p. 195-212.
- Mascarenhas, A.S., Miranda, L.B., Rock, N.J., 1971. A study of oceanographic conditions in the region of CaboFrio. In: Costlow, J.D. (Ed.), *Fertility of the Sea*, vol. 1. Gordon and Breach, NY, pp. 285–308.
- Matsuura, Y., 1986. Contribuição ao estudo da estrutura oceanográfica da região sudeste entre Cabo Frio (RJ) e Cabo de Santa Marta (SC). *Ciência e Cultura* **38**, 1439–1450.
- Prahl, F. G., Ertel, J.R., Goñi, M. A., Sparrow, M. A., Eversmeyer, B., 1994. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 3035–3048.
- Tareq, S. M.; Tanaka, N.; Ohta, K. 2004. Biomarker signature in tropical wetland: lignin phenol vegetation index (LPVI) and its implications for reconstructing the paleoenvironment. *Science of the Total Environment*, **324**, 91–103.
- Goñi, M. A.; Aceves, H.; Benitez-Nelson, B.; Tappa, E.; Thunell, R.; Black, D. E.; Muller-Karger, F.; Astor, Y.; Varela, R. 2009. Oceanographic and climatologic controls on the compositions and fluxes of biogenic materials in the water column and sediments of the Cariaco Basin over the Late Holocene. *Deep-Sea Research I*, **56**, 614–640.
- Schmidt, F.; Hinrichs, K. U.; Elvert, M. Sources, transport, and partitioning of organic matter at a highly dynamic continental margin. *Marine Chemistry*, **118**, 37–55

Figuras e Tabelas

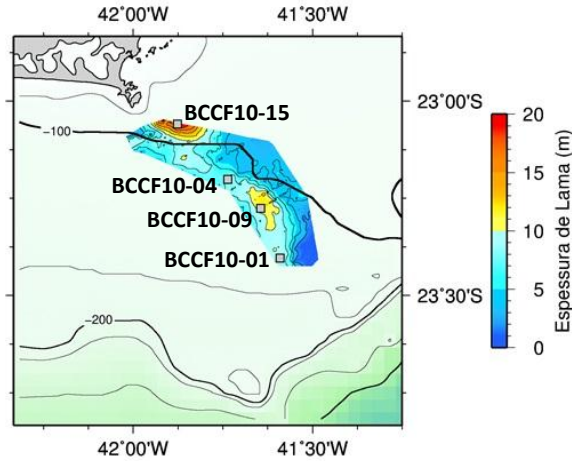


Figura 1: Localização das amostras no banco de lama

Tabela 1: Características dos testemunhos, medianas do total dos fenóis da lignina ($\lambda 8$ (V+S+C)), total de cada grupo e razões de degradação (Ad/Al)V e 3,5Bd/V. (*) Valores aproximados

Box-core (medianas)	Distância da costa* (km)	Prof.* (m)	Tamanho testemunho (cm)	Idade última camada (ano)	Tx. sedimentação (cm/ano)	$\lambda 8$	V	S	C	P	3,5Bd	(Ad/Al) V	3,5Bd/V
							(ug/100mgCO)						
BCCF10-15	12	100	20,5	1973	0,10	30,8	15,6	14,0	1,4	6,7	6,9	0,36	0,43
BCCF10-09	13	100	19,5	1895	0,12	31,0	14,6	15,7	1,4	6,5	5,9	0,37	0,38
BCCF10-04	45	100	21,0	1835	0,17	25,8	13,6	11,3	0,9	5,4	5,1	0,34	0,36
BCCF10-01	61	125	19,0	1820	0,55	20,5	11,1	7,6	1,3	4,7	4,2	0,47	0,44

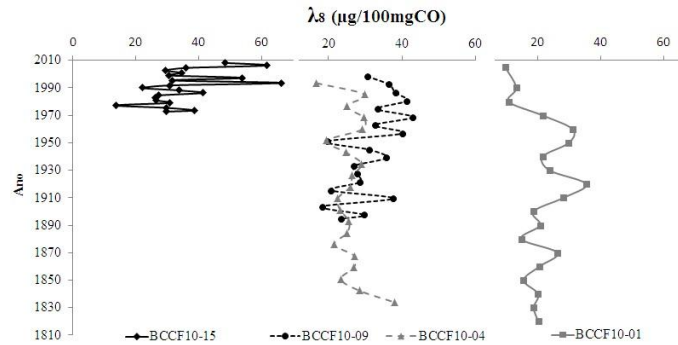


Figura 2: Perfil vertical do total de lignina ($\lambda 8 = V+S+C$) nos testemunhos.

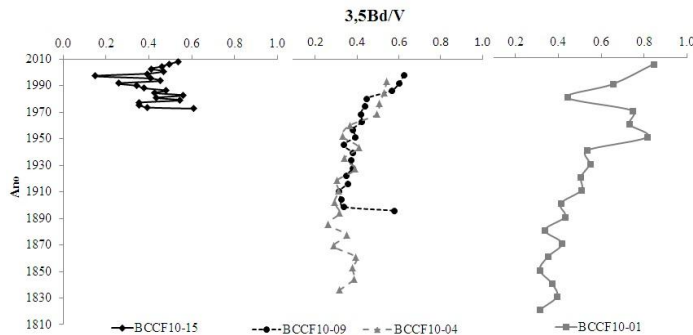


Figure 3: Perfil vertical da razão 3,5Bd/V nos testemunhos