

**Uso da geocronologia e da
distribuição de lipídios e fósforo na
reconstituição histórica dos
sedimentos da Lagoa da Conceição,
Florianópolis, SC**

por

Inês Rosane Zwirtes

**Universidade Federal de Santa Catarina
Pós-Graduação em Química
Departamento de Química
Grupo de Geoquímica Orgânica**

Trabalho apresentado como parte dos requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Química na Universidade Federal de Santa Catarina., Florianópolis,
Santa Catarina - Brasil.

Florianópolis, 4 de setembro de 2003

APROVAÇÃO

Nome: Inês Rosane Zwirtes
Titulação: Mestre em Química Analítica
Título da Tese: Uso da geocronologia e da distribuição de lipídios e fósforo na reconstituição histórica dos sedimentos da Lagoa da Conceição, Florianópolis, SC

Banca Examinadora:

Orientador: Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira

Dr. Luiz A.S. Madureira
Departamento de Química - UFSC

Banca examinadora:

Dr. Maria Marta de Souza Sierra
Departamento de Química - UFSC

Dr. Moacir G. Pizzolatti
Departamento de Química - UFSC

Dr. Eduardo Carasek da Rocha
Departamento de Química - UFSC

Resumo

Amostras de sedimentos de fundo foram coletadas em cinco pontos da Lagoa da Conceição além de um perfil com 75 cm de profundidade. As seguintes análises foram realizadas para os sedimentos de fundo e para o perfil, neste último, em intervalos de 5 em 5 cm: fósforo total, inorgânico e orgânico; granulometria, para determinar as frações de areia, silte e argila; fracionamento do extrato orgânico total; e a composição elementar da matéria orgânica (carbono orgânico total (C_{org}) e nitrogênio total (N)). Para se interpretar os resultados obtidos foram utilizados índices tais como o C:N:P, razão entre as concentrações dos hidrocarbonetos e álcoois de origem terrestre e aquática (RTA) e o Índice Preferencial de Carbono (IPC). Os resultados para as amostras de superfície indicaram que a origem da matéria orgânica é predominantemente terrestre ($C/N \geq 10$, $IPC \geq 2$ e $RTA \geq 1$). Observou-se uma predominância do fósforo inorgânico em relação ao fósforo orgânico em todas as amostras de superfície e do perfil. Os teores de fósforo total e C_{org} nos sedimentos das amostras de fundo correlacionaram-se de forma significativa com as frações de silte e argila. Foi possível determinar a idade cronológica do sedimento até 40 cm, consistindo o mesmo em aproximadamente 114 anos, equivalente ao ano de 1885. Entre 1885 a 1980 as taxas de sedimentação mantiveram-se próximas de $0,1 \text{ g cm}^{-2} \text{ ano}$. Porém, a partir de 1990 observou-se um aumento considerável da taxa de sedimentação, possivelmente devido a influência antrópica. No intervalo de 55 a 75 cm de profundidade ocorreu um aumento no percentual de areia. No entanto, os teores de C_{org} , fósforo e lipídios não diminuíram, sugerindo um aumento no aporte de matéria orgânica terrestre nesse intervalo.

Abstract

Five bottom sediment samples and a profile with 75 cm depth were collected from Conceição Lagoon. The following analyses were carried out for the bottom sediments and for the profile, at 5 cm intervals: total, inorganic and organic phosphorus; granulometry, to determine fractions of sand, silt and clay; fractionation of the total organic extract; and the elementary composition of the organic matter (total organic carbon (C_{org}) and total nitrogen (N)). The results were interpreted based on the ratios of molar C:N:P; relative abundance of hydrocarbons and alcohols of terrestrial and aquatic origin (TAR); and the Carbon Preference Index (CPI). For the surface sediment samples the results indicated that the organic matter is predominantly of terrestrial origin (C/N > 10, CPI > 2, and TAR >1). The predominance of the inorganic over the organic phosphorus was seen for all the five surface samples as well as in the profile. Total phosphorus and C_{org} content were well correlated with the silt and clay fractions in the bottom sediments. It was possible to determine the ²¹⁰Pb chronological age of the sediment over the first 40 cm, corresponding to approximately 114 years, equivalent to the year of 1885. From 1885 to 1980 the accumulation rates remained close to 0.1 g cm⁻² year. However, since 1990 a considerable increase has been observed, possibly due to temporal trend of pollutants input into the aquatic ecosystem. The depth interval from 55 to 75 cm was dominated by the sand fraction. However, the C_{org} phosphorus and lipid content did not decrease, suggesting an increase in the contribution of terrestrial organic matter in the that interval.

***A Deus, aos meus pais
Ignácio e Maurícia e***

Agradecimentos

Aos meus pais, irmãs e André, pelo carinho e apoio nos momentos mais difíceis.

Ao professor Dr. Luiz A. S. Madureira pela orientação, amizade e compreensão.

Ao Fabrício Hansel, pelo apoio e pelas valiosas dicas, VALEU.

Ao Sandro pelas análises de granulometria.

Aos demais amigos e colegas do laboratório 214 e 216 : Vanilde, Eduardo, Carlos, Thalita, Edson, Deise, Andréia, Marcelo, Rogério, Renato.

A Jadir e Graça, pelo bom desempenho de suas funções e por tantos favores.

Ao grupo de Busca e Salvamento do Corpo de Bombeiros, pela ajuda nas coletas das amostras.

A UFSC e Central de Análises, pela infra-estrutura oferecida

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pelo apoio financeiro.

Sumário

Aprovação	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Sumário	vi
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Lista de Abreviações e Símbolos	xiii
Capítulo 1	
Introdução	1
1.1 Lagoas costeiras – ocorrência, origem e definição	1
1.2 Lagoa da Conceição	2
1.3 Matéria orgânica sedimentar	4
1.3.1 Degradação da matéria orgânica	4
1.4 Hidrocarbonetos alifáticos	5
1.5 Álcoois	7
1.6 Esteróis	7
1.7 Geocronologia.....	8
1.8 Nutrientes.....	10
1.9 Objetivos	12

Capítulo 2	
Parte experimental	13
2.1 Limpeza da vidraria.....	13
2.2 Reagentes, padrões e solventes utilizados	14
2.3 Equipamentos.....	15
2.4 Coleta das amostras.....	15
2.5 Preparo das amostras para análise	16
2.6 Análise de carbono, nitrogênio e hidrogênio	16
2.7 Granulometria.....	16
2.8 Análise de fósforo	18
2.8.1 Preparo das soluções utilizadas na análise de fósforo	18
2.8.2 Extração do Fósforo Total	19
2.8.3. Extração do Fósforo Inorgânico.....	19
2.8.4 Determinação da Concentração de Ortofosfato	19
2.8.5 Curva analítica.....	20
2.9 Extração da fração lipídica.....	20
2.9.1 Fracionamento do extrato lipídico	21
2.9.2 Silanização	22
2.9.3 Parâmetros cromatográficos.....	23
2.10 Cronologia.....	23
2.10.1 Determinação radiométrica de ^{210}Pb e ^{226}Ra através da abertura total da amostra. 23	
Capítulo 3	
Resultados e discussão	25
3.1 Amostras de superfície.....	25
3.1.1 Granulometria.....	25
3.1.2 Carbono orgânico total e nitrogênio total	26
3.1.3 Fósforo total, Fósforo inorgânico e orgânico	28
3.1.4 Extrato lipídico	31
3.2 Amostras do Perfil.....	38
3.2.1 Geocronologia.....	38
3.2.2 Carbono orgânico total e nitrogênio total	40
3.2.3 Granulometria.....	42
3.2.4 Fósforo total, Fósforo inorgânico e orgânico	44
3.2.5 Extrato lipídico	47

Capítulo 4
Conclusões **50**

Referências Bibliográficas **52**

Apêndice A
57

A.1 Espectro de massas do composto 5,22-colestadieno-3 β -ol (C ₂₇ $\Delta^{5,22}$) na forma trimetilsilileter.....	57
A.2 Espectro de massas do composto 22-colesteno-3 β -ol (C ₂₇ Δ^{22}) na forma trimetilsilileter.....	58
A.3 Espectro de massas do composto 5-colesteno-3 β -ol (colesterol) (C ₂₇ Δ^5) na forma trimetilsilileter.....	59
A.4 Espectro de massas do composto colesteno-3 β -ol (estanol C ₂₇ Δ^0)na forma trimetilsilileter	60
A.5 Espectro de massas do composto 24-metil-5,22-di-colesteno-3 β -ol (C ₂₈ $\Delta^{5,22}$)na forma trimetilsilileter.....	61
A.6 Espectro de massas do composto 24-metil-22-colesteno-3 β -ol (C ₂₈ Δ^{22})na forma trimetilsilileter.....	62
A.7 Espectro de massas do composto 24 α -metil-5-colesteno-3 β -ol (campesterol C ₂₈ Δ^5)na forma trimetilsilileter, identificado na fração F3.....	63
A.8 Espectro de massas do composto 24 α -metilcolesteno-3 β -ol (estanol C ₂₈ Δ^0) na forma trimetilsilileter.....	64
A.9 Espectro de massas do composto 24 α -etil-5,22-di-colestano-3 β -ol(estigmasterol C ₂₉ $\Delta^{5,22}$), na forma trimetilsilileter.....	65
A.10 Espectro de massas do composto 24 α -etil-5,22-di-colestano-3 β -ol(estigmasterol C ₂₉ Δ^{22}), na forma trimetilsilileter.....	66
Espectro de massas do composto 24 α -etil-5-colestano-3 β -ol (sitosterol - C ₂₉ Δ^5), na forma trimetilsilileter.....	67
Espectro de massas do composto 24 α -etil-5-colestano-3 β -ol (sitosterol - C ₂₉ Δ^5), na forma trimetilsilileter.....	67
A.11 Espectro de massas do composto 24 α -etilcolestano-3 β -ol (C ₂₉ Δ^0), na forma trimetilsilileter.....	68

Lista de Figuras

Figura 1.1	Mapa da Lagoa da Conceição, com os pontos de coleta das amostras de superfície (LC ₂ , LC ₃ , LC ₄ , LC ₅ , L ₆) e do perfil LC ₃	3
Figura 1.2	Decaimento do núcleo do ²³⁸ U ₉₂ , ilustrando as partículas alfa e beta emitidas no processo de transmutação e o tempo de vida média correspondente a cada elemento intermediário, chegando a estabilidade somente na forma de ²⁰⁶ Pb ₈₂	9
Figura 2.1	Gráfico absorvância versus comprimento de onda, para determinação do comprimento de onda, no qual a absorvância do fósforo é máxima.	20
Figura 2.2	Fluxograma do procedimento analítico para determinação de ²¹⁰ Pb e ²⁶ Ra.	24
Figura 3.1	Composição granulométrica das cinco amostras de sedimentos de superfície, coletadas na Lagoa da Conceição.	25
Figura 3.2	Correlação entre a composição granulométrica dos sedimentos e o teor de carbono orgânico total nos cinco pontos de amostragem, lc ₂ , lc ₃ , lc ₄ , lc ₅ , lc ₆	28
Figura 3.3	Correlação entre a composição granulométrica dos sedimentos de superfície é a concentração de fósforo total (PT) nos cinco pontos de amostragem.	30
Figura 3.4	Cromatograma da fração neutra (F ₁) contendo a distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos, amostra lc ₃ . Os números sobre os picos indicam o número de átomos de carbono na cadeia. Padrão interno α colestano.	32

Figura 3.5 Distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos presentes nas amostras de superfície da Lagoa da Conceição, (concentração em $\mu\text{g g}^{-1}$).	33
Figura 3.6 Fragmentograma dos álcoois alifáticos monitorados pelo m/z 75, da amostra de superfície LC ₃	35
Figura 3.7 Fragmentograma dos esteróis e estanois, da amostra de superfície, LC ₃ . a identificação dos picos está listada na Tabela 3.4	37
Figura 3.8 Decaimento da atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ versus profundidade.....	40
Figura 3.9 Concentrações das frações de carbono orgânico total (C_{org}), nitrogênio total (NT), e razões molares entre Corg e NT (C/N), para as amostras de sedimento do perfil de 75 cm de profundidade.....	41
Figura 3.10 Composição granulométrica das amostras de sedimentos do perfil LC ₃ da Lagoa da Conceição.....	43
Figura 3.11 Concentração das frações de fósforo total (PT), inorgânico (IP), orgânico (P_{org}) das amostras do perfil LC ₃	46
Figura 3.12 Comparação da variação do C_{org} com a variação do fósforo total nas mesmas profundidades.....	46
Figura 3.13 Distribuições das concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos presentes nas amostras do perfil LC ₃ da Lagoa da Conceição.....	49

Lista de Tabelas

Tabela 1.1	Aumento do número de habitantes da Lagoa da Conceição entre os anos de 1756 a 1996.....	2
Tabela 2.1	Reagentes, padrões e solventes utilizados.....	14
Tabela 2.2	Tempos, profundidades e granulações para análise pelo método da pipetagem. ^[28]	18
Tabela 2.3	Parâmetros cromatográficos utilizados para as análises do sedimentos.....	23
Tabela 3.1	Concentrações das frações de carbono orgânico total (C_{org}), nitrogênio total (N), e razões molares entre nitrogênio total e carbono orgânico total (C/N), para as amostras de sedimento de superfície.....	27
Tabela 3.2	Concentração das frações de fósforo total (PT), inorgânico (PI), orgânico (PO) e as razões molares de C_{org}/PO , N/PT.....	29
Tabela 3.3	Resultados das concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos, com seus índices de IPC e RTA.....	34
Tabela 3.4	Identificação e abreviações dos esteróis grifados na figura 3.7.	38
Tabela 3.5	Sumário da datação do ^{210}Pb nas amostras de sedimento do perfil LC ₃	39
Tabela 3.6	Concentração das frações de fósforo total (PT), inorgânico (PI), orgânico (PO), razões de carbono orgânico e fósforo orgânico (C/PO), nitrogênio e fósforo orgânico (N/PO) das amostras do perfil LC ₃	45
Tabela 3.7	Resultados das concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos, com seus índices de IPC_{HC} e RTA_{HC} e índices dos álcoois IPC_{OH} , RTA_{OH}	48

Lista de Abreviações e Símbolos

CHN - Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

HC – Hidrocarboneto Alifático

IPC – Índice preferencial de Carbono

RTA – Razão entre a abundância de compostos de origem terrestre e de origem aquática

PT – Fósforo total

PO – Fósforo orgânico

PI- Fósforo inorgânico

C_{org} – Carbono orgânico

NT – Nitrogênio total

CG – Cromatografia gasosa

CG-EM – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria

Prof. – Profundidade

²¹⁰Pb_{atm} – Chumbo atmosférico

HC – Hidrocarbonetos alifáticos

BSTFA – bistrimetilsilil-trifluoracetamida

rpm – rotações por minuto

Capítulo 1

Introdução

1.1 Lagoas costeiras – ocorrência, origem e definição

As lagoas costeiras ocupam uma área considerável da zona costeira dos continentes. Na América do Sul, cerca de 12,2 % da extensão da costa se apresenta sob forma lagunar, o que representa 10,3 % da extensão mundial ocupada por lagoas costeiras.[1]

Lagoas costeiras são ecossistemas que ocorrem ao longo de toda a costa brasileira, sendo que, os maiores números de Lagoas são encontrados nos Estados do Rio de Janeiro e do Rio Grandes do Sul. Pode-se considerar as lagoas costeiras brasileiras como um dos conjuntos de ecossistemas aquáticos continentais mais representativos do país. O tamanho varia desde pequenas depressões, preenchidas com água de chuva e/ou mar, de caráter temporário, até corpos d'água de grandes extensões como a Lagoa dos Patos (RS). Embora no Brasil o termo lagoa costeira ou simplesmente lagoa seja amplamente empregado para designar corpos d'água localizados na costa, portanto próximos ao mar, esses ecossistemas podem ser na prática lagunas ou lagos costeiros.

As lagoas costeiras contribuem de maneira direta para a manutenção do lençol freático e para estabilidade climática local e regional. No entanto é, como ecossistema aquático que o homem as tem utilizado e conseqüentemente percebido sua importância. Esta percepção se manifesta através das diferentes formas com que o homem pode utilizar-se dos vários produtos (p.ex. sal, pescado) e serviços (p. ex. área de lazer e controle de inundações) proporcionado por lagoas costeiras.[2]

1.2 Lagoa da Conceição

As principais lagoas da Ilha se originaram do represamento de corpos d'água por cordões arenosos de restingas na sua costa leste. Portanto, tanto a Lagoa do Peri como a Lagoa da Conceição caracterizam-se por possuir em suas feições uma região montanhosa nas margens oeste, sul e norte, e uma longa faixa de restinga na margem leste, onde se encontra a ligação com o mar.[3]

A Lagoa da Conceição (fig. 1.1), está localizada na borda leste da Ilha de Santa Catarina, pouco abaixo do trópico de Capricórnio, à latitude 27°34' se estende, em sentido Norte - Sul, com um comprimento total de 13,5 km, largura entre 2,5 e 0,15 km e uma área total de 20km². [4]

A Lagoa da Conceição foi uma das primeiras freguesias a ser povoada na Ilha, surgiu em meados do século XVIII e seu desenvolvimento se intensificou no decorrer de todo o século XIX. [3] Na tabela 1.1 pode-se observar o aumento do número de habitantes na Lagoa da Conceição no decorrer dos anos.[5]

Tabela 1.1 Aumento do número de habitantes da Lagoa da Conceição entre os anos de 1756 a 1996.

Ano	1756	1796	1840	1866	1920	1970	1996
Número de Habitantes	556	1916	4235	3074	3030	4985	26851

A partir de 1830 a paisagem da Ilha começou a se transformar, o desmatamento na Ilha se tornou cada vez mais significativo, que foi de fato causado pelo extrativismo da madeira e lenha devido à demanda externa, pela prática da agricultura e desmatamento para ocupação urbana. [3]

Um único canal de conexão da Lagoa com o mar, de 2 km de extensão e aproximadamente 35m de largura permitia uma conexão efêmera com o mar até 1982, quando foram executadas obras de manejo na sua embocadura, assegurando-lhe a ligação permanente. O mencionado canal apresenta um perfil batimétrico, com profundidade máxima registrada de

aproximadamente 6,50 m. [6]

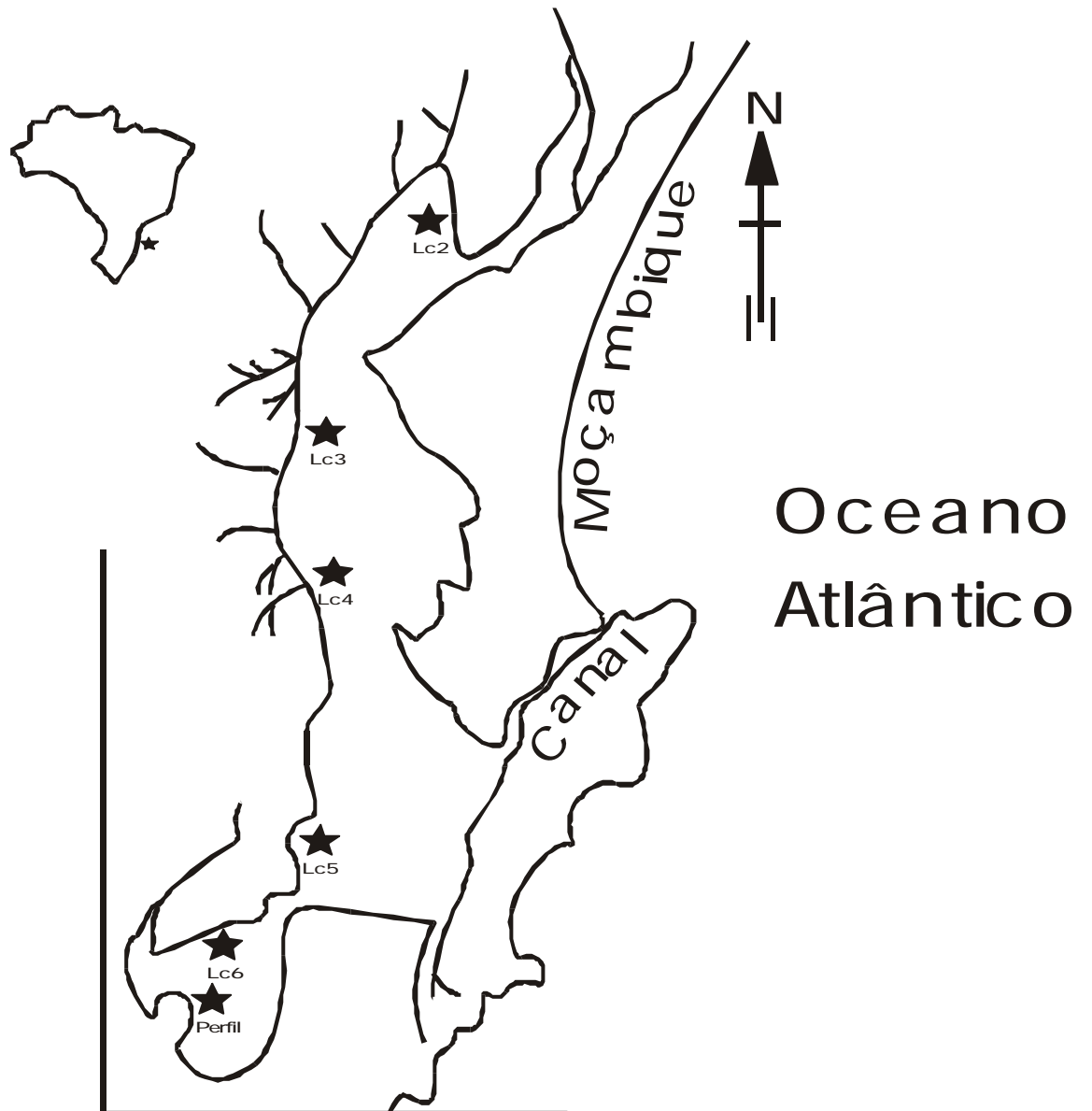


Figura 1.1 Mapa da Lagoa da Conceição, com os pontos de coleta das amostras de superfície (LC2, LC3, LC4, LC5, L6) e do perfil LC3.

1.3 Matéria orgânica sedimentar

A produção de um ecossistema aquático é realizada através da fotossíntese, principalmente por bactérias e algas verdes-azuis, por serem capazes de sintetizar matéria orgânica, a partir de dióxido de carbono, sais minerais e energia solar. É a partir da glicose que organismos autotróficos podem sintetizar polissacarídeos, tais como celulose e amido, e todos os constituintes necessários.[7]

Existem portanto, quatro fontes principais de matéria orgânica sedimentar: fitoplânctons, zooplânctons, bactérias e plantas superiores. Todos estes organismos são constituídos basicamente das mesmas classes de compostos químicos, dos quais do ponto de vista geoquímico os mais importantes são os carboidratos, proteínas e lipídeos. [8]

Os carboidratos funcionam basicamente como armazenamento de alimento e material estrutural. As proteínas são largamente encontradas nos organismos, suas cadeias polipeptídicas são compostas por estruturas regulares repetidas, formando as fibras.

Dentre as várias espécies químicas, os lipídeos são poderosos indicadores da produção de matéria orgânica, sendo aqui definido como toda substância produzida por organismos que seja insolúvel em água mas que pode ser extraída por solventes orgânicos. Esta definição inclui uma larga variedade de compostos, incluindo pigmentos fotossintéticos, gorduras, ceras, esteróis e fosfolipídios, e/ou somente ácidos graxos.[9]

Os lipídios encontrados em um ambiente aquático tanto podem ser de origem aquática, que são provenientes principalmente das membranas celulares do fitoplâncton e zooplâncton, como origem terrestre, de plantas superiores.[10]

1.3.1 Degradação da matéria orgânica

A maior parte da matéria orgânica produzida é consumida ainda dentro da zona eufótica pelo zooplâncton. Porém, quando o detrito é depositado, seu

destino depende da taxa de soterramento, da quantidade de oxigênio presente na superfície do sedimento e dentro dos espaços intersticiais.

Em áreas onde há uma concentração significativa de oxigênio, a matéria orgânica em suspensão é assimilada por organismos que vivem na interface sedimento/água (detritívoros) ou é decomposta por bactérias heterotróficas aeróbias (decompositores). A ação destes detritívoros causa uma mistura do sedimento (bioturbação) e o aumento da oxigenação. A decomposição da matéria orgânica (mineralização), ocorre tanto em condições óxicas como em anóxicas.[11]

Em geoquímica orgânica, o termo diagênese é aplicado para processos que afetam os produtos da produção primária, que acontece antes da sedimentação, ou nos recentes estágios de sedimentação. Durante a diagênese recente, um dos principais agentes de transformação é a atividade microbiana. Portanto, a fração de matéria orgânica sedimentar é a combinação original de material lipídico sintetizado e o material derivado diageneticamente. [12]

A natureza alifática da maioria dos lipídios, resulta em uma baixa solubilidade destes compostos em água e por isso um alto potencial de preservação, embora algumas alterações possam ocorrer, como por exemplo: hidrogenação de duplas ligações e/ou perda de alguns grupos funcionais durante a diagênese, entre outras alterações. A identificação e quantificação destes biomarcadores pode ser vantajoso na avaliação para condições paleoambientais bem como processos de diagênese.

1.4 Hidrocarbonetos alifáticos

Hidrocarbonetos alifáticos (HC) são importantes constituintes de sedimentos aquáticos. Derivam de uma variedade de fontes alóctones, notavelmente plantas superiores e fontes autóctones, incluindo fitoplâncton e bactérias. A característica da composição molecular geralmente distingue as possíveis fontes.[13]

A presença de hidrocarbonetos alifáticos com predominância de compostos com números ímpares de carbono na cadeia e com máximo de C₂₇, C₂₉ ou C₃₁ é frequentemente usado para indicar aportes de plantas superiores no sedimento, sendo sua predominância em ceras de plantas superiores. O aporte fitoplantônico é mais difícil de reconhecer devido a baixa abundância de hidrocarbonetos em muitas algas. No entanto, quantidades significativas de n-C₁₅, n-C₁₉ e particularmente n-C₁₇ são usualmente interpretados como indicadores de aporte de algas.

Para facilitar a interpretação da distribuição destes grupos químicos em sedimentos, alguns índices foram criados. Alguns pesquisadores citam o Índice Preferencial de carbono (IPC) como uma ferramenta útil para tal avaliação. O IPC pode ser calculado da seguinte maneira.[12-[15 [16]

$$IPC_{HC} = \frac{2(\Sigma \text{ ímpares } C_{23} \text{ ao } C_{31})}{[\Sigma (\text{pares } C_{22} \text{ ao } C_{30}) + \Sigma (\text{pares } C_{24} \text{ ao } C_{32})]}$$

Assim, sedimentos com IPC_{HC} entre 2 e 40 são considerados ricos em aportes de plantas superiores.

Outro índice muito utilizado é o RTA, (razão entre a abundância de compostos de origem terrestre e aquática). A presença dos alcanos C₂₇, C₂₉ e C₃₁ em extratos de sedimentos mostram que ceras de plantas superiores são importantes fontes de geolipídios para estes sedimentos. Por outro a contribuição de algas é indicada pela presença dos alcanos C₁₅, C₁₇ e C₁₉. Portanto, o RTA pode ser calculado da seguinte maneira:[12- [15]

$$RTA_{HC} = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$$

Assim, no RTA > 1, predomina a matéria orgânica de origem terrestre e quando o RTA < 1, a matéria orgânica pode ser considerada predominantemente de origem aquática.

1.5 Álcoois

A distribuição dos álcoois, caracterizada pelo forte predomínio de número pares de átomos de carbono sobre os ímpares, pode-se estender de 16 até 34 átomos de carbono.[17]

Os álcoois são considerados freqüentemente biomarcadores terrestres pois são encontrados em significativas quantidades em ceras de plantas superiores. A série de álcoois de origem terrestre é caracterizada por cadeias de alta massa molar (> 22 átomos de carbono). No entanto, os álcoois são predominantemente de baixa massa molar (< 20 átomos de carbono). O C₁₈, por exemplo, é o álcool encontrado em maior quantidade nos zooplânctons. [18]

O índice preferencial de carbono (IPC_{OH}) e a razão entre, a abundância de compostos de origem terrestre e de origem aquática (RTA_{OH}) dos álcoois pode ser calculado através das seguintes equações:

$$IPC_{OH} = \frac{2(\sum \text{pares } C_{23} \text{ ao } C_{31})}{[\sum (\text{ímpares } C_{22} \text{ ao } C_{30}) + \sum (\text{ímpares } C_{24} \text{ ao } C_{32})]}$$

$$RTA_{OH} = (C_{15} + C_{17} + C_{19}) / (C_{27} + C_{29} + C_{31})$$

1.6 Esteróis

Os esteróis encontrados em sedimentos marinhos podem ser provenientes de fontes terrestre e aquática, como também resultado da diagênese de precursores esteroidais.

Plânctons em geral contêm esteróis com 27 e 28 átomos de carbono (C₂₇ e C₂₈, respectivamente). O fitoplâncton usualmente contém esteróis C₂₈ enquanto o zooplâncton, entre os quais os crustáceos são geralmente a classe dominante, contém esteróis C₂₇, principalmente o colesterol (5-colesten-3β-ol).

Em contraste, os maiores esteróis em plantas superiores são os esteróis com 29 átomos de carbono (C_{29}), β -sitosterol (24α -etilcolest-5-en- 3β -ol), estigmasterol (24α -etilcolest-5,22E-dien- 3β -ol) e o campesterol (24α -metilcolest-5-en- 3β -ol). Fungos contêm esteróis C_{27} - C_{29} mas o ergosterol (C_{28}) geralmente predomina. Invertebrados terrestres e marinhos provavelmente contribuem com pequenas quantidades de esteróis C_{27} - C_{29} . [11]

O coprostanol (5β (H) - colestano - 3β - ol) é considerado um indicador eficiente para avaliar e monitorar a contaminação por efluentes domésticos em ambientes aquáticos. Trata-se de um esteroide de origem fecal, formado pela hidrogenação (redução) bacteriana do colesterol no intestino de animais superiores. [19]

Apesar de ser considerado como um marcador molecular específico, alguns autores apontam limitações quanto ao seu uso. Pelo fato que o coprostanol não tem somente origem em intestino de animais como também produção in situ, devido a degradação diagenética em ambientes anóxicos. Por este motivo tem-se proposto a razão entre o coprostanol (5β (H)-colestano- 3β -ol) e o colestano (5α (H)colestano- 3β -ol) para avaliar a contaminação por efluentes domésticos. A razão [($5\beta/5\beta$ + 5α) estano] pode contribuir qualitativamente na análise, pois razões acima de 0,7 são consideradas sedimentos altamente contaminados por esgotos, enquanto que a ausência deste tipo de contaminação seria caracterizada por índices abaixo de 0,3. [20- [21]

1.7 Geocronologia

O fenômeno da radioatividade é empregado nas mais diversas áreas, como por exemplo para obtenção de alimentos mais resistentes, detecção de doenças, produção de energia elétrica, entre outros. Porém, na geoquímica é usado no estudo da história da sedimentação, e conseqüentemente, nos processos envolvidos.

A figura 1.2 mostra os principais produtos do decaimento ^{238}U e ^{235}U com

seus respectivos $t_{1/2}$, alguns produtos intermediários com $t_{1/2}$ muito curto (na ordem de segundos) estão omitidos. Os isótopos mais utilizados para datação são ^{238}U e ^{235}U , ^{230}Th e ^{210}Pb . O último produto da série de decaimento do urânio é o estável ^{206}Pb ou ^{207}Pb .

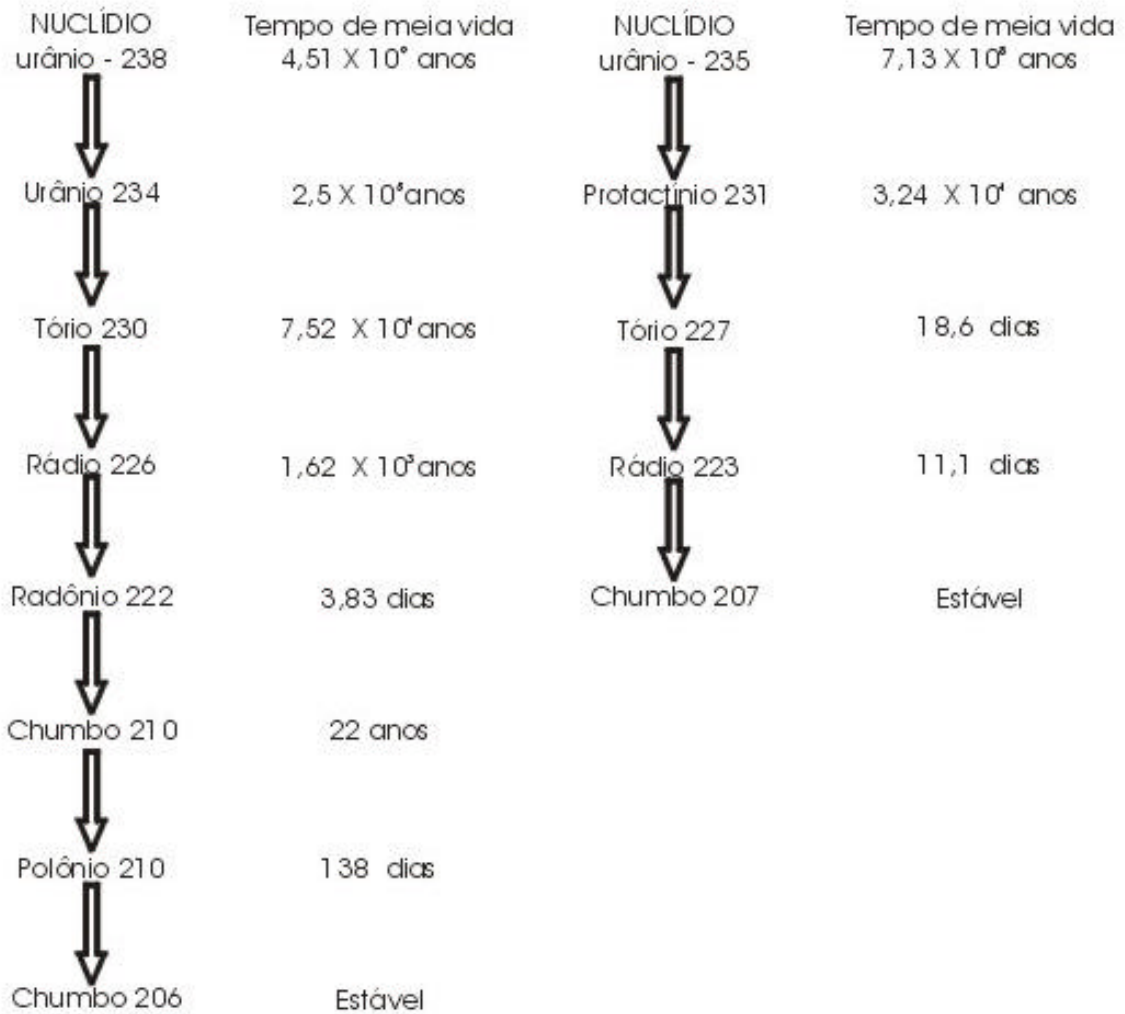


Figura 1.1 Decaimento do núcleo do $^{238}\text{U}_{92}$, ilustrando as partículas alfa e beta emitidas no processo de transmutação e o tempo de vida média correspondente a cada elemento intermediário, chegando a estabilidade somente na forma de $^{206}\text{Pb}_{82}$.

A datação com chumbo, ^{210}Pb ($T_{1/2}=22,3$ anos) proveniente da atmosfera, como consequência do decaimento do ^{222}Rn ($T_{1/2}=3,8$ dias), emanado do solo, se apresenta como uma ferramenta muito eficaz para o estabelecimento da cronologia em sedimentos recentes (até 150 anos). Essa fração de ^{210}Pb proveniente da atmosfera, denomina-se, ^{210}Pb atmosférico ou não suportável radiologicamente para diferenciá-la, da outra, contida, originalmente, no sedimento, presumivelmente, em equilíbrio com o ^{226}Ra .

A deposição atmosférica do ^{210}Pb , em qualquer região, é governada por fatores locais, geográficos e meteorológicos sendo razoalmente constante durante um período muito longo. Para um determinado ambiente aquático, onde a soma dos fluxos de sólidos provenientes da atmosfera (poeira) ou arrastados pelas chuvas é constante, camada inicial provavelmente apresentará a mesma concentração de $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$.

Alguns autores como Koide^[24] e Madureira^[15] já fizeram uso desta ferramenta em seus estudos. Este radionúclido tem sido utilizado para monitorar o efeito dos microorganismos na região de bioturbação.

1.8 Nutrientes

Um elemento considerado nutriente está diretamente envolvido na produção da matéria orgânica pela fotossíntese em ambientes marinhos. Tradicionalmente, em oceanografia química, o termo tem sido empregado para designar o fósforo, o nitrogênio e o silício, mas um número muito maior de elementos também são nutrientes. Todos estes constituintes tendem a ser removidos das águas superficiais pela incorporação em células, tecidos e estruturas extracelulares dos organismos vivos. Apenas uma quantidade relativamente pequena destes nutrientes na forma de agregados são depositados nos sedimentos [26]

O fósforo é considerado o principal nutriente que limita a produção primária. Por esta razão tem sido intensamente estudado nos ambientes aquáticos, como reflexo dos problemas surgidos nas últimas décadas, em função das cargas excessivas de esgotos domésticos e industriais produzidos

nos grandes centros urbanos que atingem diretamente lagos e reservatórios, causando a aceleração do processo de eutrofização. Este processo é definido como a fertilização de águas naturais, quando teores de fósforo, superiores a 0,01 ppm, e de nitrogênio, superiores a 0,1 ppm, na água, passam a estimular o crescimento excessivo de algas em lagos e reservatórios, resultando na queda do teor de oxigênio dissolvido, no aumento da taxa de decomposição e, conseqüentemente, da qualidade da água.[27]

A importância dos sedimentos como fonte ou depósito de fósforo da água tem sido discutida com ênfase sobre a qualidade e a quantidade de fósforo nos sedimentos e os processos que afetam sua troca entre a água e o fundo. As condições ambientais predominantes no corpo d'água regulam a retenção ou a liberação de fósforo dos sedimentos de fundo. Portanto, é necessária a determinação da relação entre a composição do sedimento e o fosfato a ele ligado para avaliação do potencial dos sedimentos em liberar fósforo para a fase aquosa.[27]

1.9 Objetivos

- ◆ Análise qualitativa e quantitativa das amostras de sedimentos superficiais e de testemunhos da Lagoa da Conceição, a fim de avaliar a presença de biomarcadores, tais como: álcoois, esteróis, hidrocarbonetos, bem como possíveis poluentes de origem antrópica.

- ◆ Correlacionar quantitativamente a fração lipídica com a granulometria das amostras de sedimentos de superfície.

- ◆ Quantificar as frações lipídica e inorgânica de fósforo nas amostras do sedimento e associar os resultados com os valores de carbono orgânico e nitrogênio total, (C:N:P) a fim de obter informações sobre a composição da matéria orgânica.

- ◆ Aplicar os índices o IPC e RTA nas amostras de sedimento de superfície e do perfil, para auxiliar na identificação da origem da matéria orgânica, isto é, procedência predominantemente aquática ou terrestre.

- ◆ Determinar através da técnica da geocronologia a idade dos sedimentos do perfil e correlacionar com a fração lipídica, nutrientes e granulometria das amostras de sedimento correspondentes as mesmas profundidades.

Capítulo 2

Parte experimental

2.1 Limpeza da vidraria

A princípio toda vidraria foi lavada com detergente comum e enxaguada com água destilada. As que se destinam à análise granulométrica foram secas à temperatura ambiente. As que se destinam à análise de fósforo foram imersas em solução de HNO_3 $0,1 \text{ molL}^{-1}$ por 24 horas, enxaguadas com água corrente, posterior enxágüe com água destilada e secagem em estufa a 120°C . Finalmente, a vidraria utilizada para análise dos lipídios, foi imersa em solução hidroalcolólica de KOH a 10% por alguns segundos e lavada com água corrente e enxaguada com água destilada e posterior calcinação a 450°C por 4 horas.

2.2 Reagentes, padrões e solventes utilizados

Na tabela a seguir estão listados todos os reagentes, padrões e solventes que foram utilizados para consolidação do presente trabalho.

Tabela 2.1 Reagentes, padrões e solventes utilizados.

Solvente, padrões e reagentes	Fabricante	Pureza
Acetato de Etila	Tedia	Pesticida
Diclorometano	Tedia	HPLC
Hexano	Tedia	HPLC
Metanol	Tedia	HPLC
Tolueno	Tedia	HPLC
5 α colestano	Sigma-aldrich	Cromatografia
Pentacosano	Sigma-aldrich	Cromatografia
Heneicosanol	Sigma-aldrich	Cromatografia
Alumina neutra	Carlo Erba	Analítico
Sílica Gel	Carlo Erba	Analítico
Cobre metálico	Nuclear	Analítico
Ácido Clorídrico	Grupo Química	Analítico
BSTFA	Sigma	Cromatografia
Hidróxido de Potássio	Nuclear	Analítico
Nitrogênio (N ₂)	White Martins	4.6
Ácido ascórbico	Nuclear	Analítico
Ácido sulfúrico	Nuclear	Analítico
Fosfato de potássio monobásico	Vetec	Analítico
Molibdato de amônia	Nuclear	Analítico
Persulfato de potássio	Vetec	Analítico
Tartarato de antimônio e potássio	Vetec	Analítico

2.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a análise estão abaixo relacionados:

- Cromatógrafo gasoso, Shimadzu - CG 17A.
- Espectrômetro de massa, Shimadzu - QP2000A acoplado a um cromatógrafo - gassoso, Shimadzu - CG 14A.
- Balanças analíticas, Mettler Toledo - AT 21 Comparator e Bel.
- Analisador elementar CHN, Carlo Erba - EA1110.
- liofilizador
- Espectrofotômetro UV/VIS, Milton Roy - Spectronic 21D.
- Ultrason Unique, modelo USC1450, frequência de 25 kHz;
- Rota-vapor Fisatom, modelo 802.
- Contador alfa / beta de ultra-low BG Tennelec Series 5 XLB, da Camberra, equipado com monodetector de fluxo gasoso (ar / metano = 90 /10) de 53 mm de diâmetro e, BG inferior a 0,05 CPM para alfa e 0,5 COM para beta.

2.4 Coleta das amostras

As amostras de sedimento de superfície (interface sedimento-água), foram coletadas em 5 pontos (fig. 1.1) ao longo da costa da Lagoa em abril de 2001.

As amostras foram coletadas com auxílio de uma draga do tipo Van Veen e posteriormente armazenadas em frascos de vidro previamente limpos nos quais foram adicionadas pequenas quantidades de clorofórmio no intuito de prevenir qualquer ação de microrganismos que poderiam degradar o material amostrado. Os frascos foram então colocados em caixas de isopor até o armazenamento em congelador (~ -18°C) no laboratório.

Os perfis foram coletados em maio de 2002. A amostragem foi feita em duplicata em dois pontos extremos, um no norte e outro no sul da lagoa da Conceição. Para tal amostragem utilizou-se tubo de P.V.C de um metro de comprimento e 75 mm de diâmetro. Contou-se com a ajuda de mergulhadores

para introduzir os tubos de P.V.C na posição vertical no sedimento de fundo a fim de se coletar um testemunho com este comprimento. Colocou-se as tampas de P.V.C após a coleta nas duas pontas do tubo quando o mesmo ainda estava imerso em água. Sendo posteriormente levado para superfície e mantido na posição vertical (no sentido da amostragem, para evitar mistura) até o congelamento.

2.5 Preparo das amostras para análise

As amostras de sedimento de superfície foram liofilizadas, maceradas com auxílio de um grau e acondicionadas em vidros limpos e secos no congelador.

Os testemunhos foram abertos ainda congelados e fatiados de cinco em cinco centímetros. As amostras foram acondicionadas em formas de alumínio e colocadas na estufa a 60 °C até secagem completa. Em seguida foram maceradas e colocadas em sacos de plástico de tamanho apropriado e guardadas no congelador.

2.6 Análise de carbono, nitrogênio e hidrogênio

Foram pesadas aproximadamente 20 mg de cada amostra que foi inserida em pequenos frascos de vidro. Em seguida adicionou-se cerca de 0,3 mL de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ para descarbonatação e posterior secagem em estufa a 60 °C.

2.7 Granulometria

A análise granulométrica, foi realizada para todas as amostras de sedimento de superfície. Porém, no caso do perfil não foi possível fazer a análise para todas as amostras (5 em 5 cm), sendo que até 50cm de profundidade as análises foram efetuadas de 10 em 10cm.

Aproximadamente 10g de amostra seca, que receberam um tratamento prévio para a retirada dos sais, consistindo na lavagem repetida da amostra com água destilada sobre o papel de filtro. A lavagem é feita até que o filtrado fique completamente isento de cloreto, que é testado mediante precipitação com AgNO_3 $0,1 \text{ molL}^{-1}$.

Após a retirada dos sais, a amostra é levada novamente para secagem, desta vez em estufa a 60°C . Como a quantidade retirada para a análise é considerada uma porção representativa da amostra, não é necessário fazer o quarteramento da mesma. Assim, após secagem na estufa, ela já esta pronta para a análise.

Obtido o peso da amostra em uma balança analítica, procede-se a separação do material em diferentes intervalos de tamanho de grãos. Utilizando-se métodos de peneiramento e pipetagem.

O método do peneiramento é utilizado para separar a amostra no limite de $0,062 \text{ mm}$ do tamanho de grãos. No caso específico deste trabalho, a separação do tamanho de grão é feita apenas entre areia, argila e silte, não havendo distinção entre subclasses de cada fração, assim, o método do peneiramento é utilizado apenas para separar a fração areia do material.

Após a separação da areia do restante de amostra, procede-se pelo método de pipetagem. Este método é baseado nas mudanças de concentração de partículas em uma suspensão originalmente uniforme, pela tomada de várias amostras com uma pipeta (em intervalos de tempos definidos, (tabela 2,2), em profundidades que corresponde à do material que acabara de sedimentar naquele momento. As quantidades de materiais em cada uma das classes granulométricas são obtidas a partir das mudanças na concentração do material em suspensão. A determinação é feita pela pesagem do resíduo seco da pipetagem. [28]

Tabela 2.1 Tempos, profundidades e granulações para análise pelo método da pipetagem. [28]

Diâmetro(mm)	Profundidade(cm)	Horas	Minutos	Segundos
0,062	20	0	0	58
0,031	10	0	3	52
0,016	10	0	7	44
0,008	10	0	31	-
0,004	10	2	3	-
0,002	10	8	10	-
0,001	5	16	21	-
0,0005	5	65	25	-

2.8 Análise de fósforo

2.8.1 Preparo das soluções utilizadas na análise de fósforo

Solução de ácido ascórbico: 10 g de ácido ascórbico, diluído em 50 mL de água deionizada.

Solução mix (molibdato de amônia e tartarato de potássio): 1) 12,5 g de molibdato de amônia dissolvido em 125 mL de água deionizada, Adicionar 350 mL da solução de ácido sulfúrico e homogeneizar. 2) 0,5 g de tartarato de antimônio e potássio e dissolvido em 20 mL de água deionizada. Misturar esta à primeira solução.

Solução estoque de fosfato ($P-PO_4^{3-} \sim 10 \text{ mol L}^{-1}$): Aproximadamente 0,1351 g de fosfato de potássio monobásico (seco em estufa a 110°C por 2 horas e resfriado em dessecador), dissolvido em água deionizada contendo 0,2 mL de solução de ácido sulfúrico e diluir em 100 mL de água deionizada.

Solução padrão para a curva analítica: Pipetou-se 1 mL da solução estoque de fósforo e diluiu-se em 100 mL com água deionizada. A partir dessa solução

foram feitas as diluições para preparar soluções com concentrações de fósforo variando entre $1 \mu\text{molL}^{-1}$ e $20 \mu\text{molL}^{-1}$.

Solução oxidante de persulfato de potássio: 5 mL da solução de ácido sulfúrico em 100 mL de água deionizada. 5 g de persulfato de potássio e dissolver nesta.[26]

2.8.2 Extração do Fósforo Total

Foram pesadas duas frações de 0,5g de sedimento para cada amostra. Levou - se as frações à mufla durante 1 hora em temperatura de $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A seguir as amostras de sedimento foram transferidas para um tubo de centrifuga com adição de 10 mL da solução de ácido clorídrico 1 molL^{-1} . Os frascos foram agitados mecanicamente a cada 20 minutos, por um período de 1 hora. Após esse período o sobrenadante foi separado por centrifugação (10 minutos, 6000 rpm) e o processo de extração foi repetido novamente. A combinação dos sobrenadantes resultantes das duas extrações é transferida para digestores de Teflon. As amostras foram então digeridas durante 4 horas sob pressão e temperatura de $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com adição de 1,6 mL da solução de persulfato de potássio. Em seguida o volume final das amostras é completado para 50 mL com água deionizada em um balão volumétrico. Fez-se também o acompanhamento com o branco.

2.8.3 . Extração do Fósforo Inorgânico

Para extração do fósforo inorgânico segue-se o mesmo procedimento da extração do fósforo total, porém a amostra não é calcinada.

2.8.4 Determinação da Concentração de Ortofosfato

Após a extração, transferiu-se 10 mL da solução, em duplicata, de ambas as frações de fósforo (inorgânica e total) para tubos de ensaio devidamente identificados. A cada tubo foram adicionados 10 mL da solução de ácido ascórbico e 0,2 mL da solução mix de molibdato e tartarato. Após a

homogeneização e repouso por 30 minutos, foi feita a leitura da absorvância em comprimento de onda de 880 nm.

2.8.5 Curva analítica

Todas as leituras para determinação da concentração do fósforo total e inorgânico foram realizadas no comprimento de onda de 888 nm, pois se obteve um máximo de absorvância entre o comprimento de onda 886 - 890 nm.

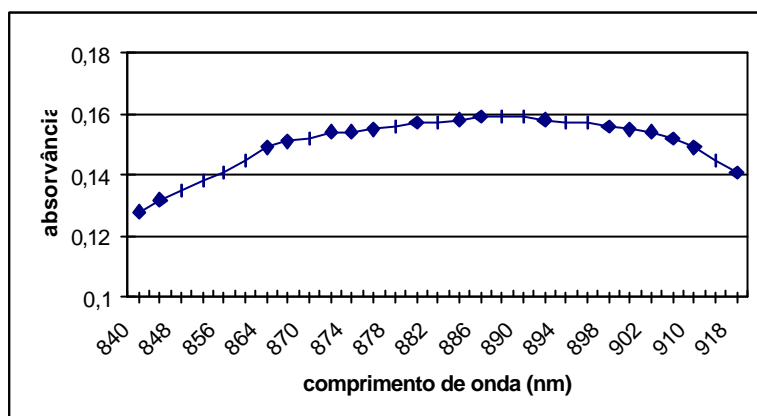


Figura 2.1 Gráfico absorvância versus comprimento de onda, para determinação do comprimento de onda, no qual a absorvância do fósforo é máxima.

A partir da construção da curva analítica com soluções padrão de concentrações 1 ,2 ,5 ,10 ,15 , e 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$, é possível calcular as concentrações de fósforo para cada amostra. As diferenças entre os valores da concentração para fósforo inorgânico e total fornecem os valores de concentração do fósforo orgânico.[26]

2.9 Extração da fração lipídica

Foram pesados aproximadamente 20 g de sedimento seco e distribuídos nos tubos extratores. Em seguida, efetuou-se três extrações, na seqüência: hexano/DCM (1:1), DCM (1 vez) e DCM/Metanol (1:1), sempre colocados no ultrassom por 20 min ($\nu = 25 \text{ kHz}$) em cada etapa. O volume total de solvente utilizado em cada etapa da extração foi proporcionalmente 2:1 em relação ao sedimento (~ 20 mL). As amostras são agitadas antes das extrações com o

auxílio de um agitador mecânico do tipo vortex. Os extratos são então centrifugados, transferidos para um balão volumétrico e concentrados a um volume conveniente (≈ 1 mL) no rota vaporizador (temperatura do banho 40 °C). Os extratos são então transferidos para um tubo de vidro de 3mL e então o solvente é totalmente evaporado com o auxílio de um leve fluxo de nitrogênio até a secura . A amostra é acondicionada no congelador até a análise.

2.9.1 Fracionamento do extrato lipídico

O fracionamento é feito em uma micro coluna, utilizando como adsorventes sílica gel e alumina neutra. Inicialmente os adsorventes são purificados com diclorometano (grau analítico) no extrator Soxhlet por 24 horas, e após secos são ativados em uma mufla durante 4 horas a temperatura de 400°C antes de cada fracionamento. A micro coluna cromatográfica é empacotada com sílica gel (2 g, porção inferior) e alumina neutra (2 g, porção superior) sobre uma lã de vidro (0,08 g).

Os adsorventes são introduzidos cuidadosamente no interior da coluna sob um volume de 20 mL de hexano. Após o empacotamento o solvente é eluído até uma altura de 1 mm acima do adsorvente.

O extrato da amostra é diluído em 1 mL de hexano. Esta solução é cuidadosamente inserida no interior da microcoluna com a ajuda de uma pipeta Pauster. Em seguida, efetuam-se mais duas lavagens extras no frasco com 1 mL de hexano, adicionando-se estas intercaladamente no interior da micro coluna.

Para início do recolhimento da primeira fração, o solvente mais a amostra foram eluídos até a altura de 1 mm acima do adsorvente sendo a mistura recolhida em um balão de 25 mL. Então, cuidadosamente, adiciona-se na microcoluna 13 mL de hexano; o solvente é eluído novamente até a altura de 1 mm acima do adsorvente, quando obtem-se o final da primeira fração.

Substituiu-se o balão para dar início ao recolhimento da segunda fração. Faz-se duas lavagens no frasco do extrato com 1mL diclorometano, inserindo-os seqüencialmente no interior da micro coluna, com posterior eluição do solvente até a altura 1mm acima do adsorvente. Após adiciona-se na coluna 18 mL de

diclorometano permitindo-se a seguir a eluição do solvente à altura de 1mm acima da fase estacionária; término da segunda fração . Para o recolhimento da terceira fração o procedimento é idêntico aos anteriores alterando-se somente os solventes. São feitas duas lavagens do frasco do extrato com 1mL de solução acetato de etila/metanol 3:1, e posterior eluição com 18 mL da referida mistura de solventes acetato de etila/MeOH 3:1. Os solventes dos balões da primeira e segunda fração são concentrados a um volume conveniente com a ajuda do rota vaporizador seguido de um leve fluxo de nitrogênio, e as amostras acondicionadas em congelador até as análises por CG e/ou CG - EM. A terceira fração foi silanizada antes de proceder as demais análises.

Adicionou-se 40 μ L dos padrões C₂₅ (1053 μ g g^{-1}) e heneicosanol (958,35 μ g g^{-1}) em 10g de sedimento pré extraído, seguiu-se a mesma metodologia empregada para extrair e fracionar o extrato lipídico. O hidrocarboneto C₂₅ foi eluído na primeira fração e o álcool heneicosanol na terceira fração. O processo foi repetido três vezes. Para quantificar adicionou-se o 20 μ L do padrão interno C₂₁ (1010 μ g g^{-1}) sobre a amostra e injetou-se no cromatógrafo.

Na primeira fração teve-se um rendimento de 64% \pm 5,32 e na terceira fração 57,8% \pm 8,4.

2.9.2 Silanização

A silanização foi efetuada com adição de 30 μ L de BSTFA (bistrimetilsilil-trifluoroacetamida) a cada amostra, o frasco é então fechado sob atmosfera de nitrogênio e colocado na estufa a temperatura de 60°C. Após uma hora é retirado , o solvente evaporado para em seguida proceder a análise.[9]

2.9.3 Parâmetros cromatográficos

Tabela 2.1 Parâmetros cromatográficos utilizados para as análises do sedimentos

Tempo de splitless	1min
Gás de arraste	N ₂
Temperatura inicial do forno	40°C
Fluxo do gás carreador	2ml/min
Taxa de aquecimento entre 50 a 180°C	10°C/min
Taxa de aquecimento entre 180 a 310°C	4°C/min
Tempo de isoterma a 310°C	40min

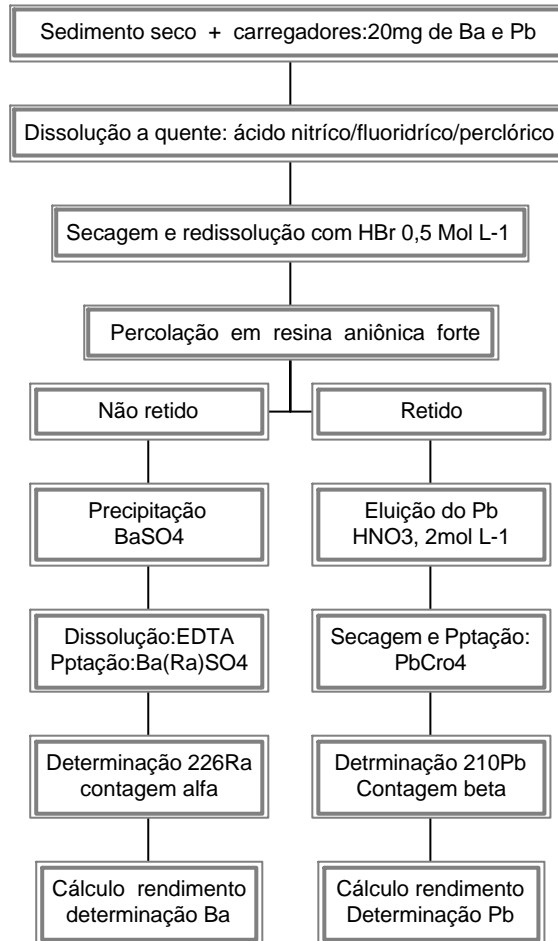
2.10 Cronologia

Todo o procedimento para a determinação radiométrica de Pb²¹⁰ e Ra²²⁶ bem como os cálculos envolvidos e a interpretação dos dados foram realizados por alunos da pós-graduação de química da Universidade Federal de São Carlos.

2.10.1 Determinação radiométrica de ²¹⁰Pb e ²²⁶Ra através da abertura total da amostra.

As determinações destes radionuclídeos foram feitas utilizando o procedimento descrito na figura 2.2. Inicialmente é feita a abertura total com HNO₃ cc, HF cc e HClO₄ cc, com adição dos carregadores Pb e Ba, com objetivo de quantificar o rendimento químico final de todas as etapas. Separação Pb / Ba(Ra) em resina aniônica forte, em meio de HBr; precipitação dos concentrados de PbCrO₄ e BaSO₄. O ²¹⁰Pb total foi obtido pela contagem beta total, após 10 dias, o que permitiu a detecção da radiação beta do ²¹⁰Bi (t_{1/2} = 5 dias). A contagem do ²²⁶Ra foi feita após 20 dias e corresponde à somatória das atividades do ²²⁶Ra e seus descendentes, emissores alfa: ²²²Rn, ¹²⁸Po e ²¹⁴Po.[25]

Figura 2.1 Fluxograma do procedimento analítico para determinação de ^{210}Pb e ^{226}Ra .



Capítulo 3

Resultados e discussão

3.1 Amostras de superfície

3.1.1 Granulometria

A composição granulométrica das amostras de sedimento do fundo da Lagoa da Conceição foi determinada somente para as frações denominadas como areia, silte e argila.

Os resultados da composição granulométrica do sedimento para as amostras superficiais (fig. 3.1), mostraram um maior percentual de areia em três pontos de coleta, as amostras LC₂ (87,4%), LC₅ (74,7%) e amostra LC₆ (52,4%) de areia. Esta fração significativa de areia nestes locais pode ser devido a localização dos pontos de coleta, os quais estão próximos à encosta da Lagoa e onde ocorre o estreitamento do leito, como mostra figura 1.1.

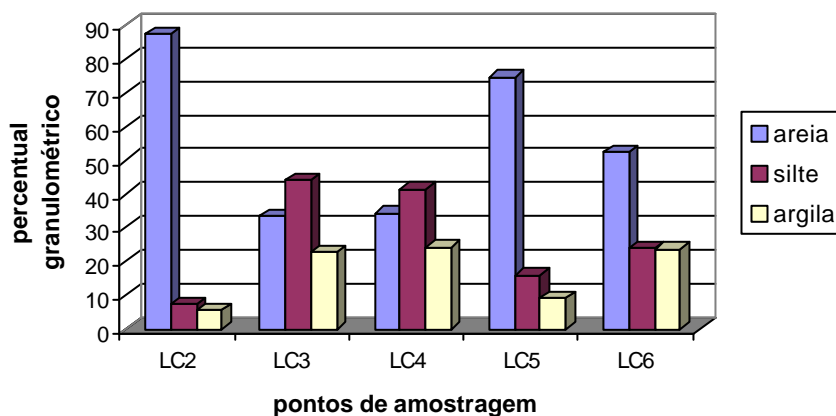


Figura 3.1 Composição granulométrica das cinco amostras de sedimentos de superfície, coletadas na Lagoa da Conceição.

As amostras LC₃ e LC₄ apresentaram menor percentual de areia, porém quantidades significativas de silte (44,1% a 41,5%, respectivamente). Possivelmente por se localizarem em profundidades maiores.

Esses resultados de granulometria estão de acordo com informações obtidas na literatura sobre a cobertura sedimentar da Lagoa da Conceição ser controlada pela atuação dos agentes hidrodinâmicos (marés, correntes lagunares e pela ação dos ventos dominantes). Os setores mais rasos são constituídos de sedimentos arenosos possivelmente provenientes do retrabalhamento dos depósitos da plânice costeira e de processos intempéricos e erosivos. Nas profundidades intermediárias são identificadas misturas de areia e lama.[29]

A caracterização granulométrica assume um papel importante quando é observado que certos tipos de compostos orgânicos são encontrados preferencialmente adsorvidos em determinadas espécies minerais. A areia de um modo geral, pode ser considerada como um mineral de comportamento químico inerte ou que adsorve quantidades insignificantes de matéria orgânica. A argila e o silte, no entanto, comportam-se de maneira oposta, apresentando forte correlação com o material orgânico.[26]

3.1.2 Carbono orgânico total e nitrogênio total

As análises de CHN foram realizadas em todas as amostras de sedimento de superfície da lagoa. Os valores estão representados na tabela 3.1.

Os valores de carbono orgânico estão compreendidos entre 2,03 e 3,81 mmol g⁻¹ e os de nitrogênio entre 0,18 e 0,36 mmol g⁻¹. Os pontos de amostragem LC₂, LC₅ e LC₆ tiveram valores próximos entre si, ou seja 2,27, 2,03 e 2,25 mmol g⁻¹, respectivamente.

Tabela 3.1 Concentrações das frações de carbono orgânico total (C_{org}), nitrogênio total (N), e razões molares entre nitrogênio total e carbono orgânico total (C/N), para as amostras de sedimento de superfície.

	LC ₂	LC ₃	LC ₄	LC ₅	LC ₆
C_{org} (mmolg ⁻¹)	2,27	3,66	3,81	2,03	2,25
N (mmolg ⁻¹)	0,19	0,36	0,35	0,22	0,18
C/N	11,9	10,17	10,88	9,23	12,37

A razão molar C/N é amplamente utilizada para determinar a origem da matéria orgânica que pode ser aquática ou terrestre. [2-[30- [31]

Os valores das razões C/N para as amostras de superfície estudadas foram próximos de 10, (tabela 3.1) o que caracteriza um sedimento com uma possível mistura de material húmico, fragmentos de plantas superiores e restos de algas. Petrucio e Marçal de Farias, em estudos realizados com sedimentos lacustres das Lagoas de Cabiúnas e Lagoa Comprida, Rio de Janeiro, apresentaram valores altos de C/N, entre 40 a 70, sendo que o sedimento foi caracterizado com predomínio de material de origem alóctone.[32]

Apesar da dificuldade em relacionar uma espécie granulométrica com um certo grupo de compostos orgânicos, trabalhos anteriores já demonstraram a existência de uma relação entre a variação do teor de carbono orgânico total e o percentual de argila e silte em amostras de sedimento de Lagoas. [26-[32] A figura 3.2 mostra a correlação entre o teor de carbono orgânico e a composição granulométrica para as amostras de superfície da Lagoa da Conceição. Verificou-se que o aumento do percentual de areia presente em cada amostra é inversamente proporcional ao teor de carbono orgânico. Portanto, um maior teor de carbono orgânico está associado às partículas de granulações menores como silte e argila.

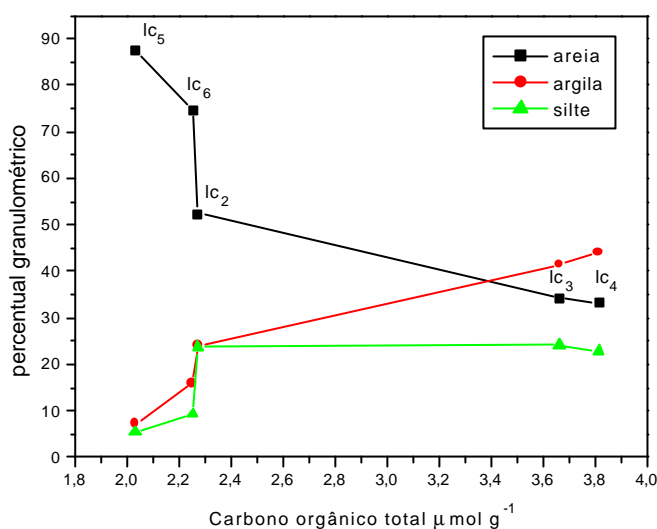


Figura 3.1 Correlação entre a composição granulométrica dos sedimentos e o teor de carbono orgânico total nos cinco pontos de amostragem, lc_2 , lc_3 , lc_4 , lc_5 , lc_6

3.1.3 Fósforo total, Fósforo inorgânico e orgânico

A concentração de fósforo total (PT) e fósforo inorgânico (PI), foi determinada em meio ácido através da reação do ortofosfato (H_3PO_4), com o ácido molíbdico (sob forma de polímero), produzindo ácido fosfomolíbdico de coloração azul ($\text{H}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$). O fósforo orgânico (PO) por sua vez foi determinado pela diferença entre os valores do PT e PI.

O princípio da determinação de ortofosfatos é amplamente utilizada, porém, alguns autores questionam a eficiência do método, pela possibilidade da extração da fração do PT ser incompleta e pela extração de formas orgânicas de fósforo fracamente adsorvidas na fração PI (superestimando os valores de PO). O método foi extensivamente estudado em tecidos de plantas e sedimentos. A única observação feita é de que como a fração de PO é derivada de dois parâmetros independentes (PT e PI) existe a possibilidade de incerteza quanto a exatidão do valor de PO.[26] Porém, observou-se que o método de redução do ac. fosfomolíbdico é um processo complexo que conduz a diferentes formas reduzidas de tonalidades azuis. Outras variáveis como: intensidades distintas dependentes da quantidade do redutor utilizadas, temperatura e o tempo de espera até fazer a leitura podem interferir nos

resultados das análises. Sendo assim, adotou-se o tempo de leitura entre 20 a 30 minutos (tempo estimado para a completa formação do ácido fosfomolibdico) e a temperatura de aproximadamente 25°C para todas as amostras, como forma de padronizar estas variáveis. [33]

As concentrações de PI, PO e PT, apresentados na Tabela 3.2, foram determinadas em todos os pontos de coleta. Na amostra LC₅ obteve-se a menor concentração de PT (3,28 μmol g⁻¹) e a LC₃ os valores mais altos (10 μmol g⁻¹). No entanto manteve-se uma faixa de 80% de PT e 20% de PO para as amostras LC₃, LC₄ e LC₆, já nas amostras LC₂ e LC₅ observou-se um pequeno decréscimo de 10% para o PI e conseqüentemente um aumento de 10% para PO.

Tabela 3.1 Concentração das frações de fósforo total (PT), inorgânico (PI), orgânico (PO) e as razões molares de C_{org}/ PO, N/PT.

	LC ₂	LC ₃	LC ₄	LC ₅	LC ₆
PT (μ molg ⁻¹)*	3,00	10,0	8,80	3,30	5,52
PI (μ molg ⁻¹)*	2,20	8,80	7,22	2,44	4,63
PO (μ molg ⁻¹)*	0,86	1,43	1,60	0,84	0,89
C _{org} /PT	756	366	433	619	444

* média da replicata dos resultados (n = 3) DPR < 4,9 %

As amostras LC₃ e LC₄ foram coletadas próximo aos restaurantes da Costa da Lagoa (lagoa do meio) e amostra LC₆ próximo ao centrinho da lagoa (lagoa de baixo), nestes locais observou-se uma diminuição da razão C_{org}/ PT devido o aumento da concentração de PT. Tem-se a possibilidade de que redes de esgotos clandestinos lancem efluentes não tratados diretamente na Lagoa. Nestes pontos de coleta se observou maior concentração de PI em relação aos demais pontos amostragem. Este fator poderia causar uma possível eutrofização. Porém, a avaliação do potencial dos sedimentos liberarem quantidades significativas de fósforo para a fase aquosa, causando a chamada eutrofização, só é possível a partir da determinação da relação entre a composição do sedimento e o fosfato a ele ligado, fazendo-se necessário

avaliar a quantidade de fósforo biodisponível, ou seja, a especiação das formas inorgânicas de fósforo, ligadas basicamente ao ferro, alumínio e cálcio. Fração esta chamada de fracamente ligada.[27]

Um dos fatores que também poderia explicar a variação do fósforo nos diferentes pontos de amostragem está ilustrado na figura 3.3, na qual se observa a correlação entre o PT e a composição granulométrica. A medida em que aumenta a concentração de PT o teor de silte segue a mesma tendência. A correlação oposta é obtida para areia. Não observou-se correlação com a fração argila.

As correlações negativas entre as frações de fósforo e a argila devem ser avaliadas em termos de processos bioquímicos que atuam na fixação do fósforo às partículas do sedimento e de sua natureza mineralógica. [26],[27]

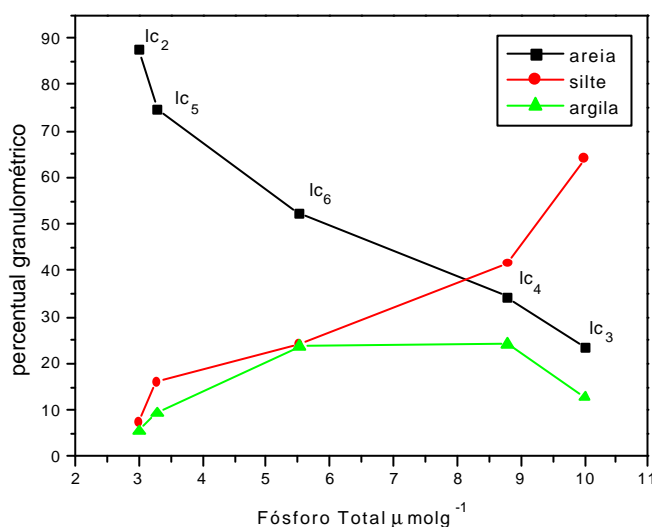


Figura 3.1 Correlação entre a composição granulométrica dos sedimentos de superfície e a concentração de fósforo total (PT) nos cinco pontos de amostragem.

3.1.4 Extrato lipídico

F₁ – Fração dos hidrocarbonetos alifáticos

O fracionamento dos lipídios extraídos das amostras de sedimento de superfície, foi feito utilizando uma micro coluna de vidro e com posterior análise por cromatografia gasosa (CG) e/ou cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). Este método foi amplamente estudado e otimizado com padrões apropriados e amostras de sedimento por Hansel (comunicação pessoal). A única recomendação feita é na recuperação dos padrões estudados que indicaram uma perda gradativa ao longo do processo, ou seja, o incremento de uma etapa no processo acarretou uma diminuição na recuperação, sendo a etapa de liofilização um processo não recomendável nas análises dos compostos voláteis.[34]

Na primeira fração (F₁) obteve-se uma separação completa e uma ótima resolução dos hidrocarbonetos alifáticos, sendo possível a identificação e quantificação destes compostos (Figura 3.4).

Esta fração apresentou como principal característica a série homóloga dos hidrocarbonetos alifáticos, com número de átomos de carbono variando entre 15 e 32. Os compostos foram identificados pelo seu fragmento $m/z = 85$ ($C_6H_{13}^+$) e quantificados através da adição de 10 μL de padrão interno (α colestano; 1000mg L⁻¹), adicionado à amostra previamente à injeção no cromatógrafo. Observou-se a forte predominância das cadeias com números ímpares de carbono sobre as cadeias com números pares, com máximos em C₂₇, C₂₉ e C₃₁. A distribuição apresentada é característica do aporte de origem terrestre (ceras epicuticulares de plantas superiores). [35]

Na Figura 3.5 observa-se a distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos, em todos os pontos de coleta, nos quais predominou o C₃₁ com concentrações elevadas em relação aos demais compostos, porém para a amostra LC₂ observou-se um aumento da concentração do C₂₉. No entanto esta variação entre a predominância do C₂₉ e C₃₁ é normalmente observada para sedimentos com aporte de plantas superiores.

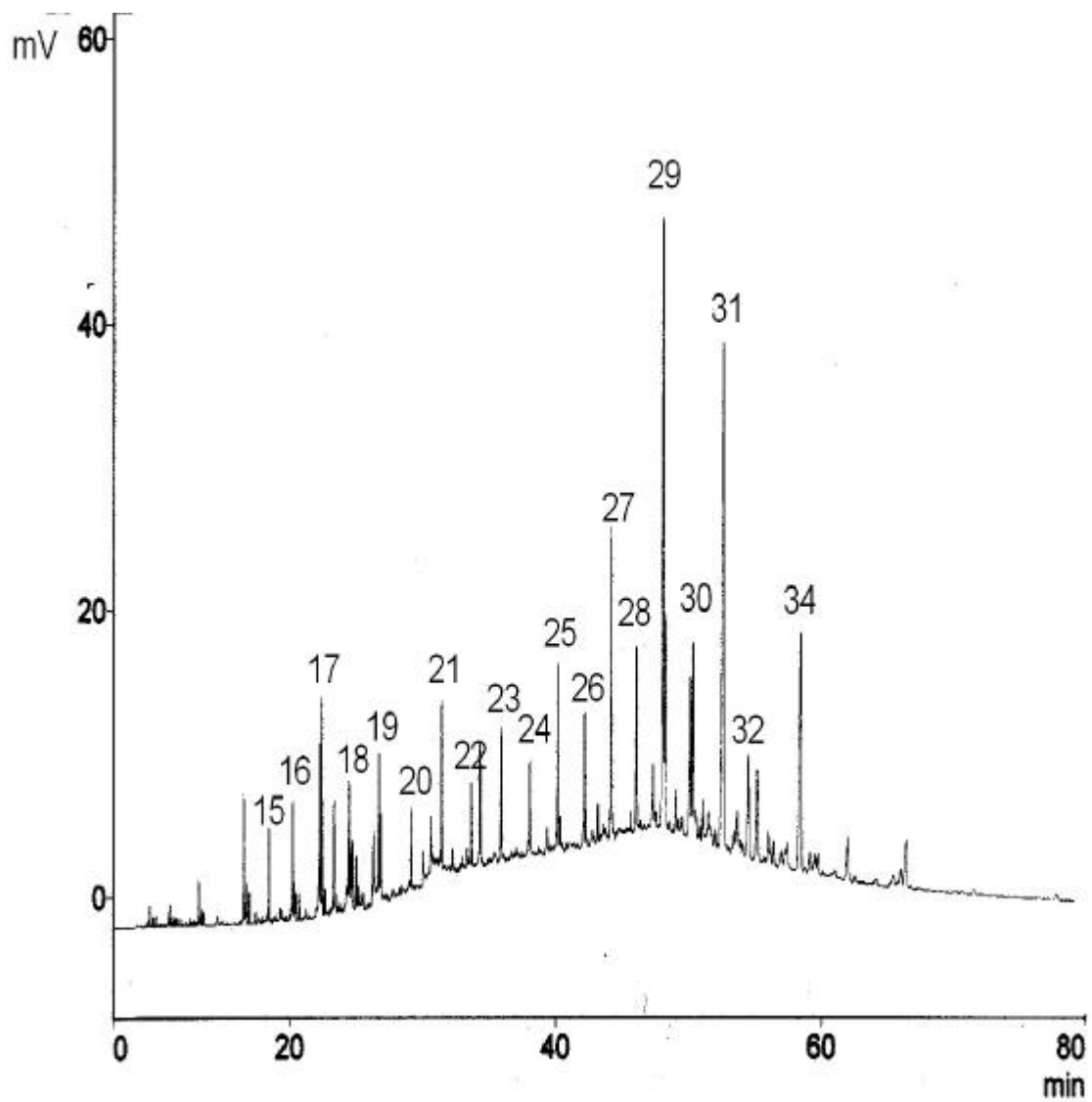


Figura 3.1 Cromatograma da fração neutra (F₁) contendo a distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos, amostra Ic₃. Os números sobre os picos indicam o número de átomos de carbono na cadeia. Padrão interno α colestano.

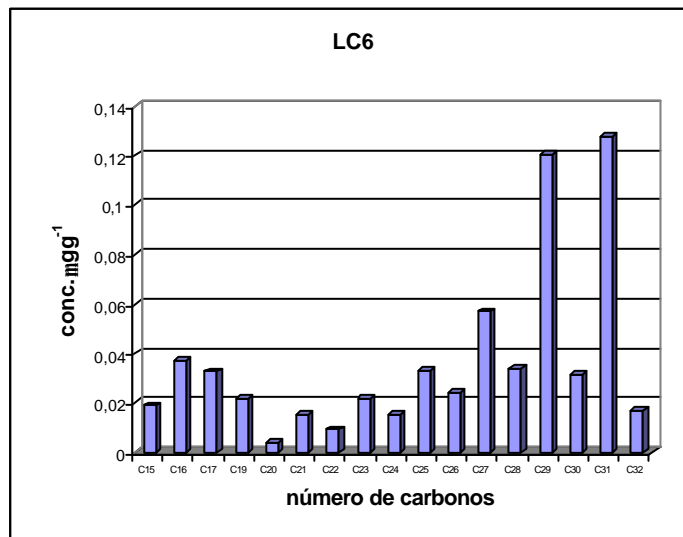
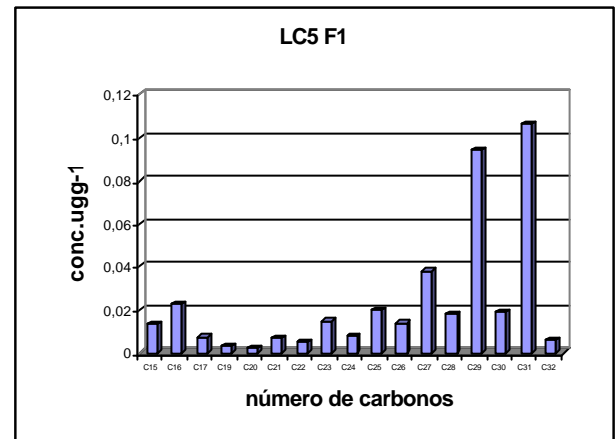
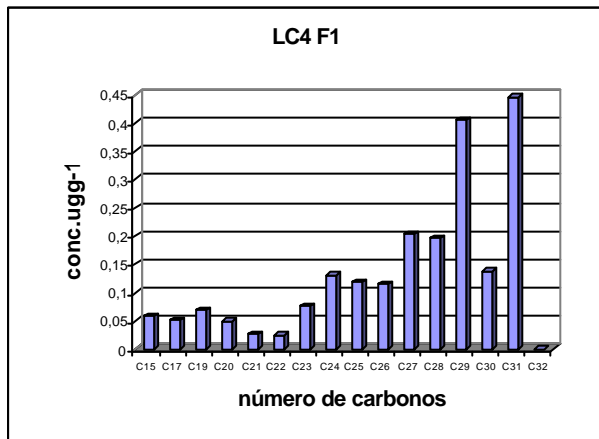
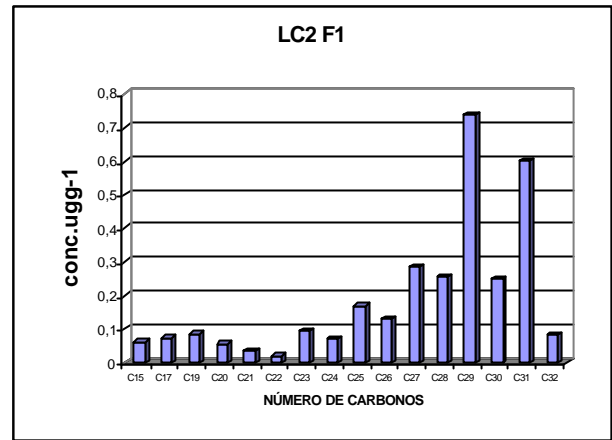
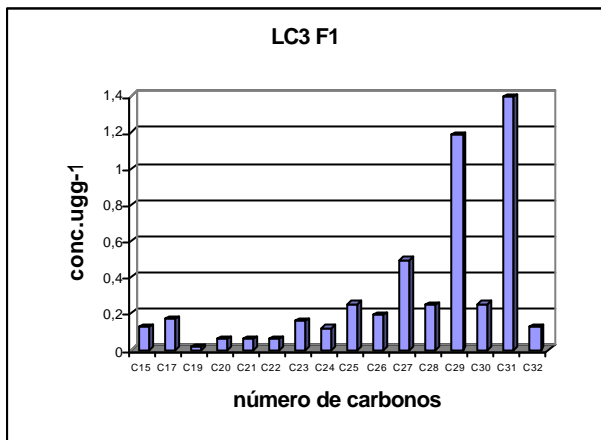


Figura 3.2 Distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos presentes nas amostras de superfície da Lagoa da Conceição, (concentração em $\mu\text{g g}^{-1}$).

A concentração total dos hidrocarbonetos lineares (tabela 3.3) variou entre 0,4 e 5 $\mu\text{g g}^{-1}$, os pontos que apresentaram menor concentração foram, LC₅ e LC₆. A menor concentração dos lipídios nesses pontos de coleta deve estar relacionada com a composição granulométrica, pois nesses locais encontrou-se maior percentual de areia. A amostra LC₂ por outro lado, apresentou maior quantidade de areia e concentração aproximadamente seis vezes maior, quando comparado com LC₅ e LC₆. Uma possível explicação para este fato, é considerar que a matéria orgânica esteja mais preservada neste local.

Os valores do IPC_{HC} para os hidrocarbonetos são característicos de material orgânico de origem alóctone por apresentarem um IPC > 2. O RTA maior que 1, confirma a estimativa, pois mostra que ceras de plantas superiores são uma importante fonte de lipídios nestes sedimentos. Portanto o sedimento da Lagoa da Conceição tem influência de vegetação terrestre, conforme indicado pelo RTA, IPC e também a razão C/N.

Tabela 3.1 Resultados das concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos, com seus índices de IPC e RTA

Pontos de coleta	LC ₂	LC ₃	LC ₄	LC ₅	LC ₆
Alcanos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3,0	5	2,1	0,4	0,6
IPC _{HC}	2,6	4	2,2	4	2,4
RTA _{HC}	7,4	9,6	5,3	7,6	5
IPC _{OH}	2,8	4,7	3,5	3,3	4,8
RTA _{OH}	2,3	3,5	2,6	2,6	6,0

F3: Fração dos álcoois alifáticos e esteróis

Esta fração contém a classe dos esteróis e álcoois. Ambos foram encontrados nas amostras em grande abundância, tornando muito difícil a identificação e quantificação destes compostos. Devido a coeluição

(sobreposição) da maioria dos picos, principalmente na faixa de 40 a 50 minutos, na qual são encontrados os esteróis e os álcoois, utilizou-se o fragmento m/z 75 característico dos álcoois lineares para o cálculo dos índices IPC_{OH} e RTA_{OH} . Uma alternativa proposta é a separação das duas classes de compostos através do aduto de uréia, sendo que na fração adutada encontra-se os álcoois lineares como compostos majoritários e a não adutada os esteróis.

Os álcoois alifáticos foram identificados através do íon molecular $m/z=75$, (Figura 3.6), observou-se a presença de cadeias de átomos de carbono variando de 14 a 30, com predominância das cadeias com números pares de carbono em relação aos ímpares. Os valores de IPC_{OH} e RTA_{OH} , (Tabela 3.3), foram superiores a 2, refletindo a predominância de álcoois com origem de plantas superiores.[35]

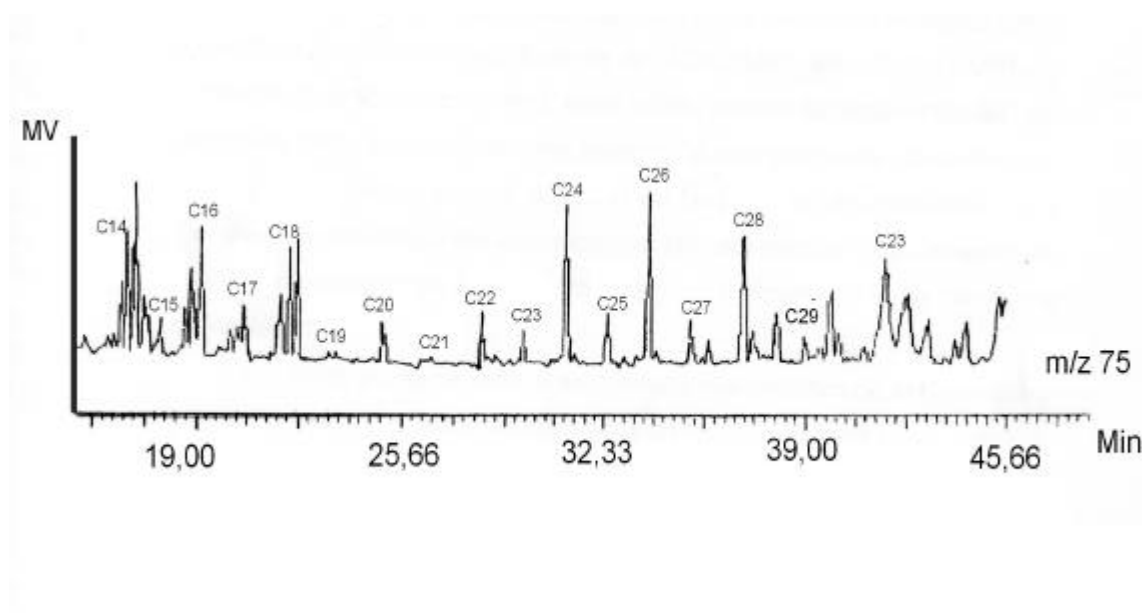


Figura 3.3 Fragmentograma dos álcoois alifáticos monitorados pelo m/z 75, da amostra de superfície LC₃.

Os compostos da série dos esteróis e estânois foram identificados por espectrometria de massas, monitorados pelos fragmentos $m/z = 129$, $m/z=215$ e $m/z = 257$, como mostra a figura 3.7.

A Figura 3.7 e Tabela 3.4 apresentam os esteróis identificados nas amostras de superfície da Lagoa da Conceição. Em todas as amostras de

sedimento de superfície e do perfil foram identificados os mesmos compostos, o que sugere uma distribuição uniforme ao longo da Lagoa. Não foi possível a quantificação para determinar a variação da concentração nos diferentes pontos de amostragem.

Os esteróis identificados C_{28} e C_{29} do tipo Δ^5 e $\Delta^{5,22}$ são os principais componentes de algumas algas e são encontrados em abundância no material particulado suspenso na água do mar. Os esteróis C_{28} e C_{29} podem ser encontrados também em vegetais superiores. É possível que a presença desses compostos no sedimento seja um indicativo dessas fontes. Os bentos não são considerados capazes de biossintetizar os esteróis C_{28} e C_{29} . Assume-se, portanto, que os esteróis encontrados nesses organismos sejam assimilados através de uma dieta rica em restos de fitoplâncton.

Em contraste com os esteróis C_{28} e C_{29} , os C_{27} não estão restritos a fontes específicas. Quantidades significativas de 5,22-colestadieno-3 β -ol ($C_{27}\Delta^{5,22}$) e 5-colesteno-3 β -ol ($C_{27}\Delta^5$, colesterol), entre outros, podem ser biossintetizados por plânctons. Além da síntese primária, esteróis C_{27} , principalmente o colesterol são produzidos na própria coluna aquática via biconversão dos fitoesteróis C_{28} e C_{29} , que são assimilados por zooplânctons. Em sedimentos, a bioconversão de fitoesteróis pelos bentos pode ser também uma importante fonte de $C_{27}\Delta^5$ e outros esteróis C_{27} .

Um outro grupo de esteróis encontrado nas amostras de sedimento é o grupo dos estanóis, podem ser derivados de fontes exógenas ou produzido *in situ*. Os estanóis podem ser produzidos, por exemplo, a partir de esteróis por meio de bactérias através da redução direta da ligação dupla do Δ^5 . Esse processo faz parte da chamada diagênese, que ocorre com a matéria orgânica recentemente incorporada ao ambiente sedimentar. [36]

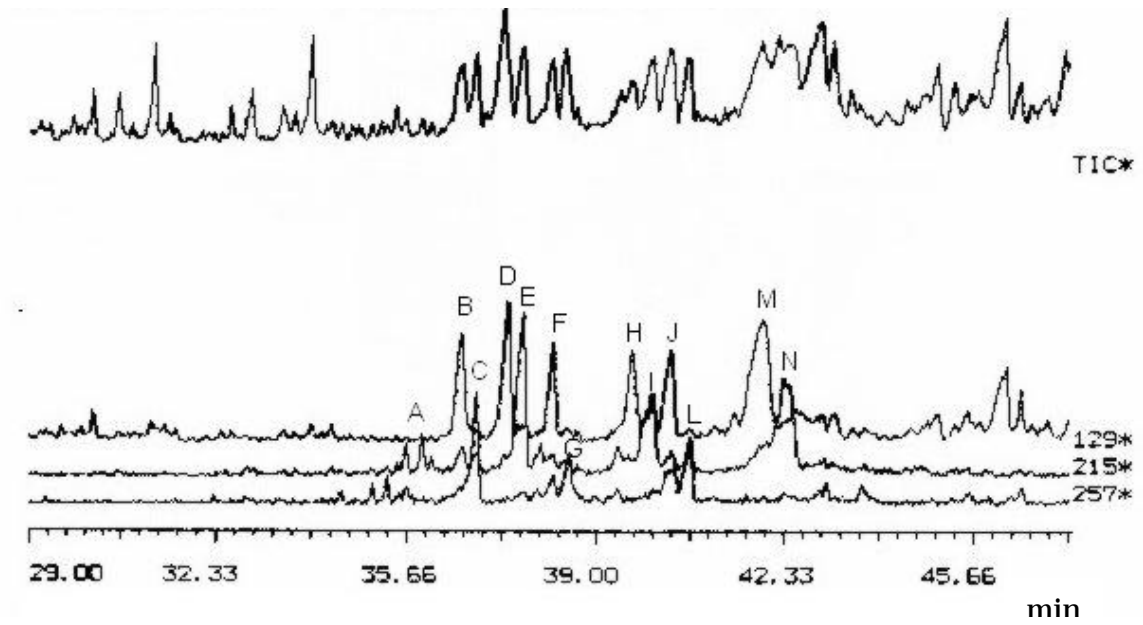


Figura 3.4 Fragmentograma dos esteróis e estanois, da amostra de superfície, LC₃. a identificação dos picos está listada na Tabela 3.4

Tabela 3.2 Identificação e abreviações dos esteróis grifados na figura 3.7.

Identificação	Picos grifados	Abreviação
5 β -colestano-3 β -ol (coprostanol)	A	5 β C ₂₇
5,22-colestadieno-3 β -ol	B	C ₂₇ $\Delta^{5,22}$
22-colesteno-3 β -ol	C	C ₂₇ Δ^{22}
5-colesteno-3 β -ol (colesterol)	D	C ₂₇ Δ^5
colesteno-3 β -ol (estanol C ₂₇)	E	C ₂₇ Δ^0
24-metil-5,22-di-colesteno-3 β -ol	F	C ₂₈ $\Delta^{5,22}$
24-metil-22-colesteno-3 β -ol	G	C ₂₈ Δ^{22}
24 α -metil-5-colesteno-3 β -ol (campesterol)	H	C ₂₈ Δ^5
24 α -metilcolesteno-3 β -ol (estanol C ₂₈)	I	C ₂₈ Δ^0
24 α -etil-5,22-di-colestano-3 β -ol (estigmasterol)	J	C ₂₉ $\Delta^{5,22}$
24 α -etil-22-colestano-3 β -ol	L	C ₂₉ Δ^{22}
24 α -etil-5-colestano-3 β -ol (sitosterol)	M	C ₂₉ Δ^5
24 α -etilcolestano-3 β -ol	N	C ₂₉ Δ^0

3.2 Amostras do Perfil

3.2.1 Geocronologia

Estudos que usam sedimentos para reconstituição histórica de áreas costeiras deve considerar alguns fatores que podem interferir na interpretação dos dados obtidos. Um dos mais importantes é obter um perfil intacto (sem alterar suas características originais) no momento da coleta.

A contagem do ²¹⁰Pb foi determinada de 5 em 5 cm num perfil de 75cm de profundidade e os resultados estão listados na Tabela 3,5. O ²¹⁰Pb_{atm} foi

determinado pela diferença entre o $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ e ^{226}Ra . Os valores obtidos são consideravelmente alto nos primeiros 25 cm, entre 198 a 163mBq g⁻¹ e após esta profundidade observa-se uma queda brusca na atividade para 33 mBq g⁻¹, provavelmente devido a mudanças na taxa de sedimentação ou atividade biológica.

Tabela 3.1 Sumário da datação do ^{210}Pb nas amostras de sedimento do perfil LC₃.

Prof. (cm)	^{210}Pb total (mBqg ⁻¹)	^{226}Ra (mBqg ⁻¹)	^{210}Pb atm (mBqg ⁻¹)	Idade (anos)	Desvio (anos)	Data (anos)	Taxa sed. (gcm ⁻² ano ⁻¹)	Vel.sed. (cm ano ⁻¹)
0-5	238,49	40,25	198,25	3,2	0,3	1997	0,20	0,47
5-10	243,95	44,02	199,93	9,7	0,8	1990	0,17	0,40
10-15	240,97	40,10	200,87	20,3	1,6	1980	0,13	0,31
15-20	179,46	27,40	152,06	33,5	2,7	1967	0,12	0,28
20-25	205,26	42,24	163,02	62,7	5,0	1937	0,06	0,14
25-30	59,42	26,36	33,07	75,2	6,8	1925	0,15	0,35
30-35	83,73	52,59	31,14	95,7	11,5	1904	0,09	0,22
35-40	60,91	46,00	14,91	114,7	20,6	1885	0,11	0,25
40-45	57,94	40,25	17,69	-	-	-	-	-
45-50	40,08	42,16	-2,08	-	-	-	-	-
50-55	29,17	32,53	-3,36	-	-	-	-	-
55-60	31,15	30,80	0,35	-	-	-	-	-
60-65	22,22	34,07	-11,85	-	-	-	-	-
65-70	28,67	38,12	-9,45	-	-	-	-	-
70-75	18,25	34,07	-15,82	-	-	-	-	-

Foi possível determinar a idade cronológica do sedimento até 40 cm, consistindo o mesmo em aproximadamente 114 anos, equivalente ao ano de 1885. Após 40cm de profundidade, observou-se valor negativo para o $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$, presumindo-se que todo o $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ já esteja na forma estável ^{206}Pb .

O perfil da atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ não apresentou distribuição exponencial ideal, ou seja, um decaimento gradativo da atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ nos primeiros 15 cm (Figura 3.8). Alguns autores sugerem ser devido ao efeito de bioturbação, ou seja, como sendo resultado da diagênese, na qual ocorre a mistura do

$^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ nos primeiros centímetros do sedimento. [15- [38]

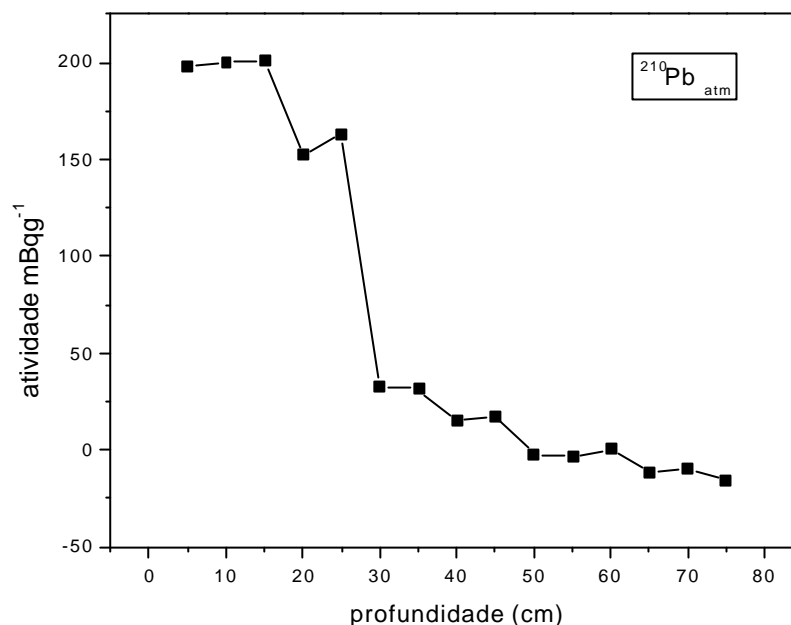


Figura 3.1 Decaimento da atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ versus profundidade.

A taxa de sedimentação variou entre 0,006 e 0,20 g cm⁻²ano, sendo o valor mais baixo correspondente ao ano de 1935. Nenhum dado histórico foi correlacionado a esta data. Porém, verificou-se uma taxa de sedimentação alta a partir de 1990 (primeiros 10 centímetros do perfil), que variou entre 0,17 e 0,20 gcm⁻²ano. Taxas de sedimentação acima de 0,1g/cm².ano são consideradas influenciadas por atividades antrópicas.[25] A ocupação ao redor da Lagoa segundo o IBGE (departamento de população e indicadores sociais) aumentou gradativamente a partir de 1970 e se tornou mais significativa nos anos 90, o que pode vir a ser uma possível causa do aumento na taxa de sedimentação, em função do crescente desmatamento e outras atividades impostas pelo homem ao redor da Lagoa.[37- [7]

3.2.2 Carbono orgânico total e nitrogênio total

Foram determinados os percentuais de carbono orgânico (C_{org}) e

nitrogênio (NT) em todas as amostras do perfil (Figura 3.9). Os valores de C_{org} oscilaram numa faixa de 1,40 a 4,5 $mmol\ g^{-1}$, enquanto que os de nitrogênio entre 0,17 á 0,33 $mmol\ g^{-1}$. Os valores de nitrogênio são praticamente constantes em toda a profundidade do perfil, porém o carbono orgânico apresentou valores mais altos a partir de 55 cm, quando comparado com os primeiros centímetros do perfil. O mesmo comportamento foi observado para razão C/N.

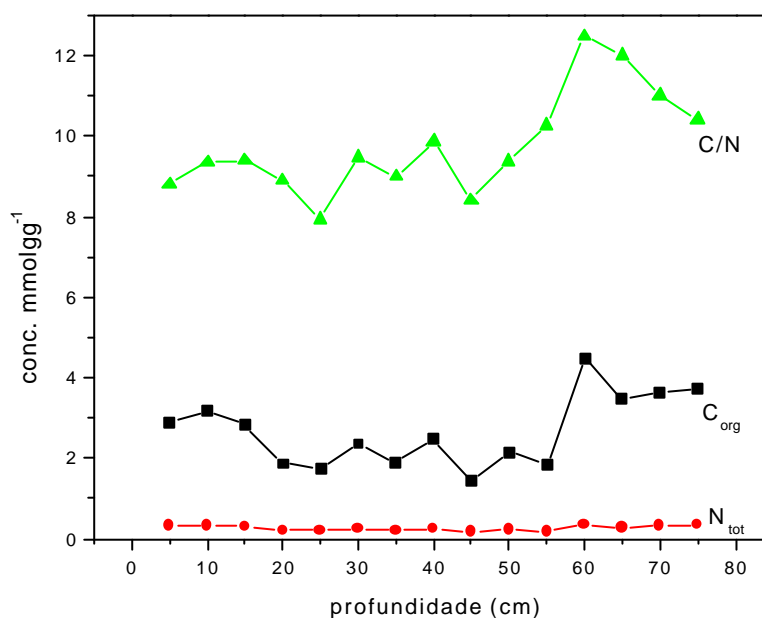


Figura 3.1 Concentrações das frações de carbono orgânico total (C_{org}), nitrogênio total (NT), e razões molares entre Corg e NT (C/N), para as amostras de sedimento do perfil de 75 cm de profundidade.

Os valores encontrados neste trabalho das concentrações de C_{org} e NT são em média a 25% dos valores encontrados no Lago Priest Post, que é considerado um lago de alta produtividade. [9]

Os valores das razões de C/N mantiveram-se entre 8 e 10 até 55 cm de profundidade, após teve um aumento gradativo e o valor mais alto (12) foi encontrado em 60cm de profundidade. O inverso é geralmente observado, valores de C_{org} e de razões C/N, possuem valores mais altos nos primeiros

centímetros do perfil, devido ao início do processo da diagênese e aqui caracterizado pelo aumento da taxa de sedimentação. Um pequeno aumento das razões C/N é observado nos primeiros centímetros do perfil da Lagoa da Conceição, porém menos significativo quanto, após os 55 cm. Pode se considerar, baseando-se nas razões C/N que a matéria orgânica depositada, foi originada a partir de uma mistura de ácido húmico, fragmentos de plantas superiores com restos e algas.

Pode-se estimar um possível aumento de matéria orgânica na época de aproximadamente 1885 que promoveu um aumento do fluxo do material orgânico para o ambiente de sedimentação. De acordo com Canfield, a velocidade de deposição do sedimento é o fator mais importante que influencia na preservação da matéria orgânica e em geral a alta velocidade de sedimentação ($\geq 0,04 \text{ cm ano}^{-1}$) pode realçar a preservação em ambientes óxidos e anóxicos. Porque neste caso a matéria orgânica depositada no meio ambiente é somente uma fração que não sofreu degradação acentuada durante a diagênese.[38]

Estudos realizados por Hedges e Oades, em solos e sedimentos de superfície, reportam que um aumento da razão C/N poderia ser sinal de aumento no teor de matéria orgânica preservada. Esta seria uma hipótese para compreender o aumento da matéria orgânica a partir de 55 cm de profundidade do perfil da Lagoa da Conceição.[40]

3.2.3 Granulometria

A granulometria foi determinada para as classes de silte, argila e areia. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 3.10.

Os percentuais de areia, silte e argila não variaram significativamente até 50cm, após esta profundidade se observa um aumento brusco no percentual de areia. O maior valor foi encontrado para a amostra de 60 cm de profundidade com aproximadamente 80% de areia.

Foi verificado anteriormente nas amostras de superfície da Lagoa da Conceição, e em demais trabalhos, que o aumento do percentual de areia

presente em cada amostra é inversamente proporcional ao teor de carbono orgânico. Isso não se verifica nas amostras do perfil, pois o maior valor de C_{org} e da razão C/N é apresentada em 60 cm de profundidade (figura 3.9) onde o percentual de areia é máximo. Verificou-se então que as frações de areia destas amostras são ricas em matéria orgânica. Esse tipo de característica geralmente não é observado para amostras de sedimento marinho, porém é característico de solo rico em matéria orgânica terrestre proveniente de plantas superiores, que devido ao intemperismo causa a compactação do solo e este se mantém aglutinado no tamanho de grãos de areia. [40]

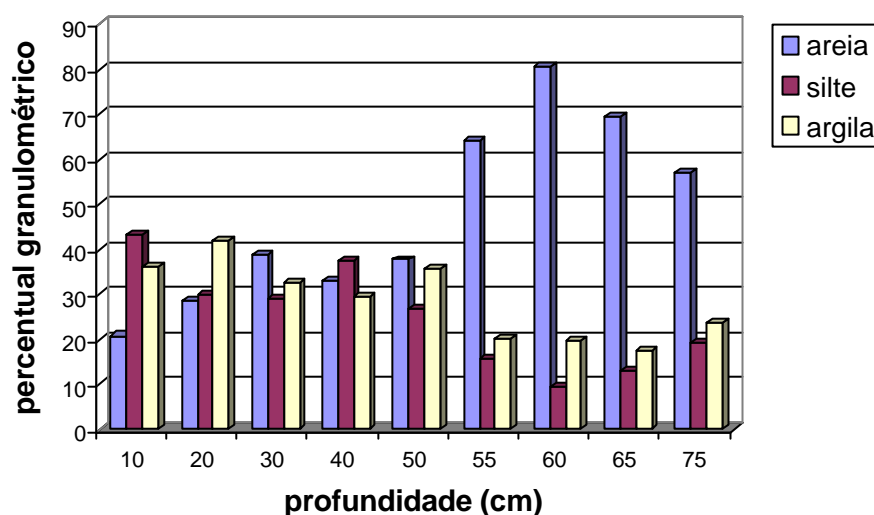


Figura 3.1 Composição granulométrica das amostras de sedimentos do perfil LC₃ da Lagoa da Conceição.

Considerando que a partir de 1840 o desmatamento da Ilha tornou-se significativo [5] e em função de prováveis eventos meta climáticos [6] como, por exemplo, alta precipitação em determinado período, pode ter ocorrido maior aporte de matéria orgânica proveniente de área costeira da Lagoa. Os valores maiores de C/N, a partir de 55 cm de profundidade, podem indicar um aumento na taxa de sedimentação, que por sua vez causou uma maior preservação da matéria orgânica. Pode-se especular que tal acúmulo tenha

ocorridos em função de lixiviação da área costeira para a Lagoa, associado ao fato da área de coleta da amostra ser relativamente isolada e apresentar fluxo da maré pouco significativo, ^[6] o que dificultaria a saída dos depósitos para a área central da laguna.

3.2.4 Fósforo total, Fósforo inorgânico e orgânico

As análises de fósforo PT, PI e PO foram determinadas em todas as amostras do perfil, 5 em 5 cm, tabela 3.6.

Os maiores valores de fósforo total e inorgânico foram encontrados nos primeiros 5 centímetros do perfil, ou seja, na interface sedimento água, compreendendo valores de 8,52 e 6,57 $\mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente. Estes valores apresentaram uma diminuição gradativa até 20 cm de profundidade, onde o PI representa 60 a 70% do fósforo total. Esse decréscimo nas concentrações de PT e PI pode ser visualizado na figura 3.11. Entre 25 a 50 cm de profundidade observou-se pouca variação entre as concentrações de PI e PO, porém ocorre um equilíbrio entre as duas formas de fósforo. No intervalo 40 a 45 cm o valor de PO tornou-se superior ao de PI. A partir dessa profundidade ocorre novamente o aumento dos valores PT, PI e PO, sendo o PI maior que PO.

Em função da enorme diversidade de procedimentos analíticos para a determinação das frações de fósforo sedimentar, torna-se difícil a comparação dos resultados deste trabalho com os de outros ambientes, mas, em termos de fração de fósforo inorgânico, existe uma tendência desta fração predominar em relação ao fósforo orgânico, ^{[27 [39-26]} conforme foi verificado na Lagoa da Conceição, tanto para amostras de superfície quanto do perfil.

Verificou-se uma tendência (Figura 3.12) de aumento das frações de fósforo com o aumento da concentração do C_{org} , como observado também por Silva em três perfis coletados no rio Tietê, na região de Pirapora do Bom Jesus, SP. Porém, nas amostras do rio Tietê, como em outros trabalhos^[39-38] ocorre uma diminuição da concentração de C_{org} e das frações de fósforo com a profundidade, ao contrário do que fora observado na Lagoa, principalmente a partir de 55cm de profundidade. Este fator deve estar relacionado ao aumento da matéria orgânica que foi possivelmente introduzido em maior

quantidade na Lagoa em meados dos anos 80. Os valores encontrados para C/P e N/P foram superiores as razões de Redfield (C/P de 106/1 e N/P de 6,6/1), sendo assim pode-se caracterizar o sedimento com predomínio de fontes terrestres.

Tabela 3.1 Concentração das frações de fósforo total (PT), inorgânico (PI), orgânico (PO), razões de carbono orgânico e fósforo orgânico (C/PO), nitrogênio e fósforo orgânico (N/PO) das amostras do perfil LC₃.

Prof. (cm)	TP* (μmolg^{-1})	IP* (μmolg^{-1})	P _{org} * (μmolg^{-1})	C _{org} (mmolg^{-1})	N (mmolg^{-1})	C/N	C/PT	N/PT
0-5	8,52	6,57	1,95	2,91	0,33	8,83	341	39
5-10	6,00	4,17	1,83	3,18	0,34	9,35	530	57
10-15	4,70	3,13	1,57	2,82	0,30	9,40	600	64
15-20	3,14	1,60	1,54	1,87	0,21	8,90	595	67
20-25	2,74	1,69	1,05	1,75	0,22	7,95	639	80
25-30	2,63	1,62	1,01	2,37	0,25	9,48	901	95
30-35	2,71	1,48	1,23	1,89	0,21	9,00	697	75
35-40	2,01	1,01	1,00	2,47	0,25	9,90	1128	124
40-45	1,9	0,95	0,95	1,43	0,17	8,40	753	89
45-50	2,01	0,58	1,43	2,16	0,23	9,40	1075	114
50-55	2,30	0,83	1,47	2,12	0,21	10,10	921	91
55-60	5,49	3,29	2,2	4,45	0,36	12,36	810	91
60-65	3,94	2,44	1,5	3,47	0,29	12,00	880	53
65-70	4,3	2,28	2,02	3,65	0,33	11,00	849	77
70-75	3,83	1,93	1,88	3,75	0,36	10,42	979	94

* média da replicata dos resultados (n = 3) DPR < 5,9

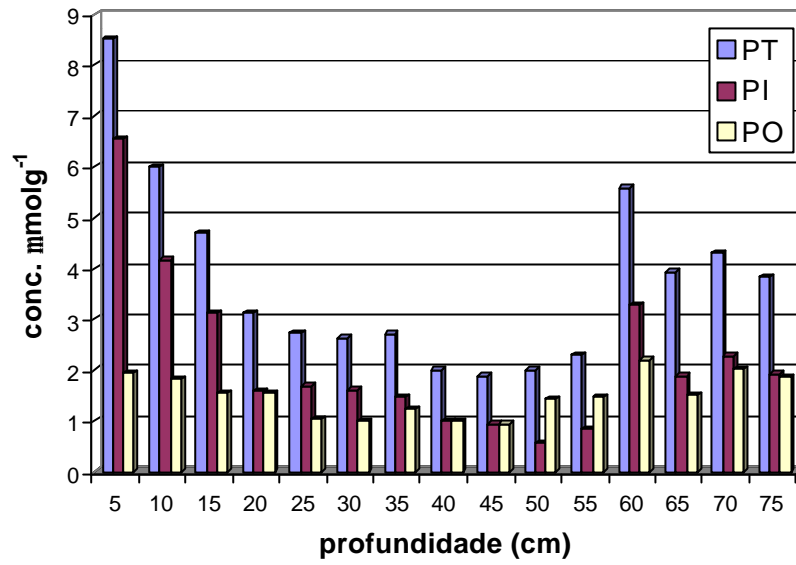


Figura 3.1 Concentração das frações de fósforo total (PT), inorgânico (PI), orgânico (PO) das amostras do perfil LC₃.

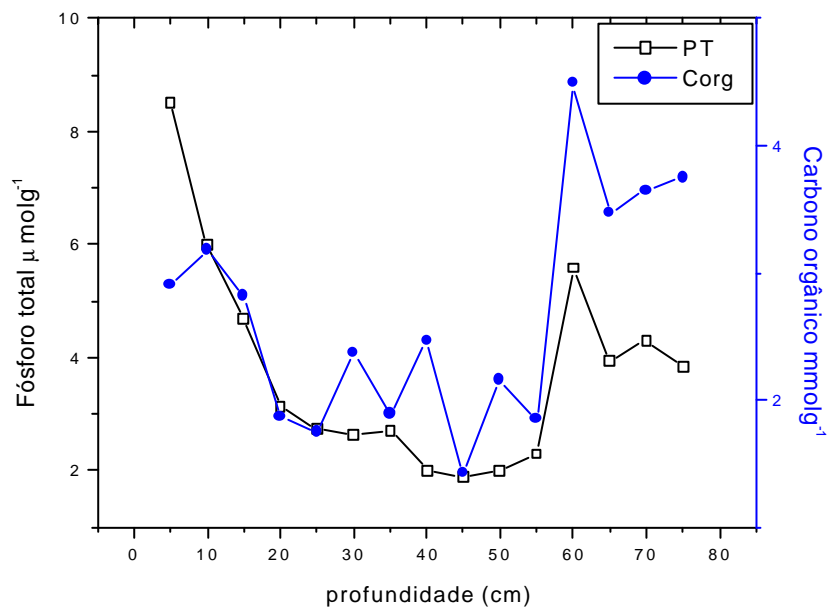


Figura 3.2 Comparação da variação do C_{org} com a variação do fósforo total nas mesmas profundidades.

Em relação as frações granulométricas (Figura 3.10) e as de fósforo (Figura 3.11), não foi possível observar uma boa correlação com a profundidade. Isso pode ter ocorrido em função das análises granulométricas terem sido realizadas de 10 em 10cm nos primeiros 50cm de profundidade e também devido a matéria orgânica contida na fração da areia que acabou deturpando as correlações.

3.2.5 Extrato lipídico

F₁ – Fração dos hidrocarbonetos alifáticos

Os lipídios foram fracionados em seis amostras de sedimento no perfil, correspondentes a 0-5, 5-10, 40-45, 50-55, 65-70 e 70-75 cm de profundidade.

As profundidades estudadas apresentaram a mesma série homóloga dos hidrocarbonetos alifáticos identificados nas amostras de superfície, (Figura 3.4), com número de átomos de carbono variando entre 15 e 32. Observou-se a forte predominância das cadeias com números ímpares de carbono sobre as cadeias com números pares, com máximos em C₂₇, C₂₉ e C₃₁.

As maiores concentrações dos alcanos totais, variaram entre 7 a 9 µg g⁻¹ para os intervalos de 0-5 e 65-70 cm, respectivamente (Tabela 3.7). Novamente observou-se uma maior concentração após 55 cm de profundidade, assim como foi visto para as concentrações do PT e PI e C_{org}, que aumentaram nas mesmas profundidades. O IPC_{HC} e RTA_{HC} apresentaram valores variáveis com a profundidade, os mais altos foram verificados no intervalo de 65-70 cm, o RTA_{HC} foi o mais alto encontrado na Lagoa da Conceição, que indica a matéria orgânica de origem predominantemente terrestre. Este fato pode vir a confirmar a hipótese da entrada de matéria orgânica da encosta da Lagoa por meio de lixiviação. Portanto o IPC e o RTA dos alcanos como dos álcoois mostraram que a matéria orgânica é de predominância terrestre, com exceção da profundidade de 40-45 cm, onde se verificou valores do IPC_{HC} menores que 2 e RTA_{OH} menor que 1, o que indica uma maior contribuição da matéria orgânica aquática, principalmente de algas. Na figura 3.13, pode se

verificar a mudança da distribuição dos hidrocarbonetos na profundidade de 40-45 cm onde os compostos majoritários continuam sendo o C₂₉ e C₃₁ porém diminui a predominância ímpar sobre par, isso pode indicar uma fonte alternativa de hidrocarbonetos.

De acordo com Gagosian e Peltzer, é possível que a variação na distribuição relativa dentro de um certo grupo, com a profundidade, seja devido as diferentes origens dos componentes de um mesmo grupo, ocorrendo uma degradação preferencial quando são incorporados ao ambiente sedimentar. De fato, com base na mudança do IPC e RTA a partir da análise de sedimentos da costa do Peru, Volkman e colaboradores sugeriram a existência de uma outra fonte de hidrocarbonetos lineares (C₂₀ – C₃₅), possivelmente algas, além de vegetais superiores.[36]

Tabela 3.1 Resultados das concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos, com seus índices de IPC_{HC} e RTA_{HC} e índices dos álcoois IPC_{OH}, RTA_{OH}.

Profundidade (cm)	Alcanos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$)	IPC _{HC}	RTA _{HC}	IPC _{OH}	RTA _{OH}
0-5	7,0	3,0	8,0	4,0	3,0
5-10	3,5	3,5	8,0	3,5	3,5
40-45	2,2	1,6	7,0	3,0	0,4
50-55	3,5	4,0	10,0	3,5	2,5
60-65	9,0	6,0	25,0	3,5	3,0
70-75	4,5	4,0	6,0	2,0	2,0

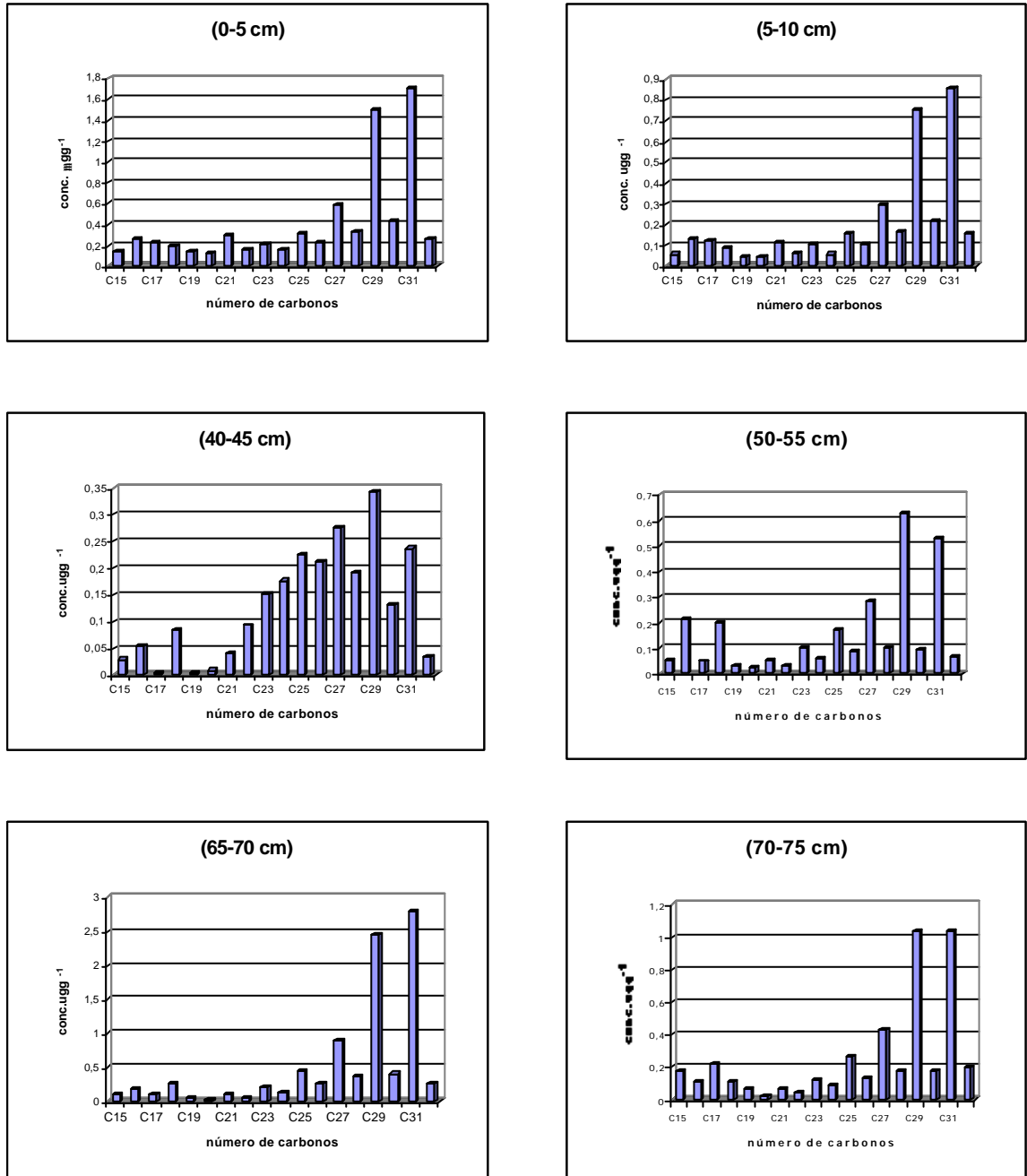


Figura 3.1 Distribuições das concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos presentes nas amostras do perfil LC₃ da Lagoa da Conceição.

Capítulo 4

Conclusões

A partir da análise das amostras de superfície da Lagoa da Conceição, foi possível observar uma variação na composição granulométrica dos sedimentos, sendo que no setor mais raso e próximo ao estreitamento do canal, observou-se predominância de sedimentos arenosos e nos locais mais profundos silte e argila.

Comparando-se as distribuições dos principais grupos de compostos orgânicos identificados, observa-se uma grande semelhança entre os cinco pontos de coleta dos sedimentos de superfície e o perfil. Os hidrocarbonetos alifáticos apresentaram distribuição com maior abundância de cadeias longas ($C > 20$) e forte predomínio dos ímpares/pares, caracterizando a contribuição da matéria orgânica tipicamente terrestre. Os índices, IPC e RTA, revelaram uma contribuição predominante de matéria orgânica terrestre, com exceção da amostra de 40-45 cm de profundidade que apresentou um IPC_{HC} menor que 2.

Os álcoois alifáticos também apresentaram predomínio de cadeias com números pares de átomos de carbono, principalmente acima de C_{20} e os índices calculados, IPC_{OH} e RTA_{OH} novamente refletem a predominância de matéria orgânica terrestre.

Foi possível determinar a idade cronológica do sedimento até 40 cm, consistindo o mesmo em aproximadamente 114 anos, equivalente ao ano de 1885. Após 40cm de profundidade, observou-se valores negativos para o $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$, presumindo-se então que todo o $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ já esteja na forma estável ^{206}Pb . Entre 1885 a 1980 as taxas de sedimentação mantiveram-se próximas de $0,1 \text{ g cm}^{-2} \text{ ano}$. Porém, a partir de 1990, observou-se um aumento considerável da taxa, possivelmente devido a influência antrópica.

Em todas as amostras de superfície ocorreu um predomínio do fósforo inorgânico em relação ao fósforo orgânico. Os maiores valores foram encontrados nos pontos de coleta LC₃, LC₄ e LC₆, podendo indicar uma possível contaminação por efluentes domésticos. Além da concentração de fósforo, o carbono orgânico também mostrou boa correlação com a composição granulométrica, sendo que os teores mais elevados foram encontrados junto aos maiores percentuais de partículas com granulações mais finas.

Ao longo do perfil, desde a superfície até o intervalo de 50-55 cm, houve boa correlação entre o C_{org} , PT e lipídios. Entretanto, a partir desse intervalo, o percentual de areia aumentou assim como os teores de C_{org} , de PT e dos lipídios. Esse tipo de correlação geralmente não é observado para amostras de sedimento marinho, porém é característico de solo rico em matéria orgânica terrestre, que devido ao intemperismo causa a compactação do solo e este se mantém aglutinado no tamanho de grãos de areia.

Referências Bibliográficas

- [1] CROMWELL, J. E. (1971). Barrier coastal distribution; a world-wide survey. **Abstr. Nat. Coast. Shallow Water Res. Conf.**, 2:50.
- [2] ESTEVES, F. A. (1998), **Lagoas costeiras: Origem, Funcionamento e Possibilidades de Manejo**. Em: ESTEVES, F.A., **ECOLOGIA DAS LAGOAS COSTEIRAS do Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba e do Município de Macaé (RJ)**, 2: 64-87.
- [3] CENTRO DE ESTUDOS CULTURA E CIDADANIA (1996) **Uma cidade numa Ilha: Relatório sobre os problemas sócio-ambientais da Ilha de Santa Catarina** . CECCA – Florianópolis.
- [4] MUEHE, D., Jr GOMES, C. F. (1999) **Batimetria e algumas considerações sobre a evolução geológica da Lagoa da Conceição, Ilha de Santa Catarina**. Em: LEDO, B. S.; SIERRA, E. S. **O ecossistema da Lagoa da Conceição**. 3: 15-24.
- [5] FARIAS, V.F., (1998) **Dos Açores ao Brasil Meridional: uma viagem no tempo, 500 anos Litoral Catarinense**. Ed. do autor. Florianópolis.
- [6] LEDO, S. B., SIERRA, S. J.E. (1999) **Atributos e processos condicionants da hidrodinâmica na Lagoa da Conceição, Ilha de Santa Catarina, Brasil**. Em: LEDO, B. S.; SIERRA, E. S. **O ecossistema da Lagoa da Conceição**. 1: 89-100.

- [7] ESTEVES, F. A. (1988) **Fundamentos de Limnologia**. Ed. Interciência Ltda. Rio de Janeiro.
- [8] GUPTA, L.P. (2000). Nature of sedimentary organic matter in the lower reaches of the Godovari River basin, India. **Journal of Asian Earth Sciences**. **19**. 727 – 736
- [9] NETO, R. R. (1998), **Determinação de Feopigmentos, Proteínas e Lipídios em Sedimento da lagoa de Peri, Ilha de Santa Catarina - SC**. Tese de Mestrado em Química, Departamento de Química - UFSC.
- [10] MEYERS, P. A. BORBONNIERE, R.A. & TAKEUCHI, N. (1980) Hydrocarbons and fatty acids in two cores of Lake Huron Sediments *Geochim. Cosmochim. Acta*. **44**: 1215-1221.
- [11] KILLOPS, S. D. & KILLOPS, V. J. (1993) **An introduction to Organic Geochemistry**. Longman Scientific & Technical. New York..
- [12] BOURBONNIERE, R. A. & MEYERS, P. A. (1996) Sedimentary geolipid records of the historical changes in the watersheds and productivities of the Lakes Ontario and Irie. **Limnol. Oceanogr**, **41**: 352-359,
- [13] WAKEHAM, S.G. (1996). Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. **Marine Chemistry**. **53**, 187-205.
- [14] VOLKMAN, J. K., JOHNS, R. B., GILLAN, F.T. PERRY, G.J. (1980). Microbial lipids of the intertidal sediments – I, Fatty acids and hydrocarbons. **Geoquímica et Cosmochimica Acta**, **44**: 1133 – 1143.
- [15] MADUREIRA, L.A.S.; CONTE, M.H.; EGLINTON, G. (1995). Early diagenesis of lipid biomarker compounds in North Atlantic sediments. **Paleoceanography**, **10**: 627 – 642.
- [16] FICKEN, K.J., SWAIN, D.L., EGLITON, G. (2000). An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. **Organic Geochemistry**, **31**: 745 – 749.

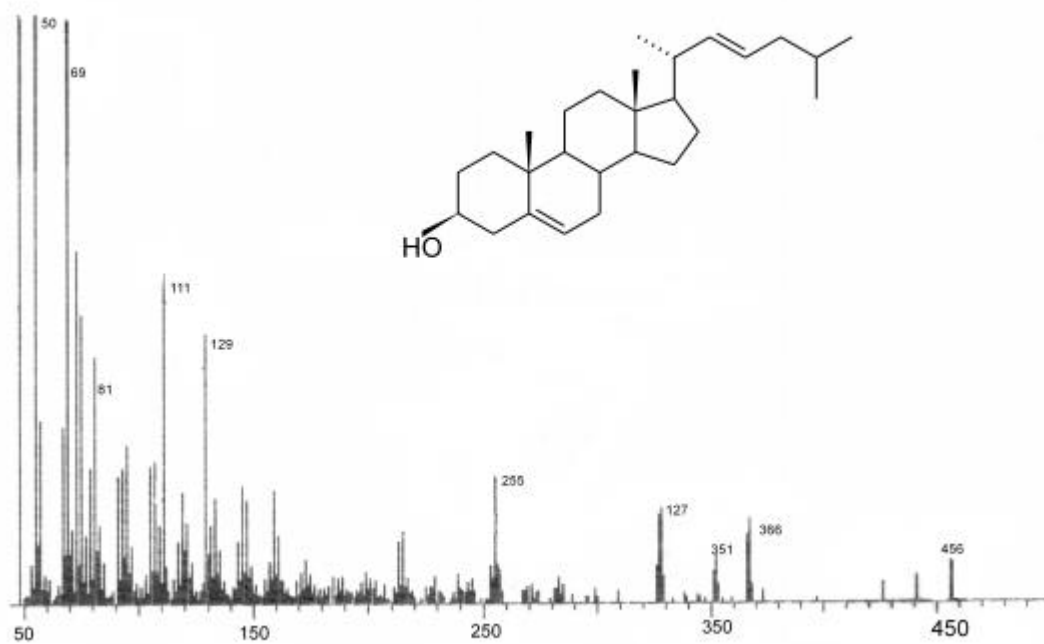
- [17] JAFÉ, R. MEAD, R., HERNANDEZ, M.E., PERALBA, M.C., DIGUIDA, O A (2001). Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, a biomarker-based study. **Organic Geochemistry**, **32**: 507-526.
- [18] FERNANDES, M.B., ELIAS, V.O, CARDOSO, J.N., CARVALHO, M.S.,(1999). Sources and fate of n-alkanols and sterols in sediments of the Amazon shelf. **Organic Geochemistry**, **30**: 1075 – 1087.
- [19] BULL, I.D., LOCHHEART, M.J., ELHMMALI, M. M. ROBERTS, D.J., EVERSLED, R.P., (2002). The origin of faeces by means of biomarker detection. **Environment International**, **27**: 647 – 654.
- [20] CARREIRA, R., WAGENER, A.R., READMAN, T.F.J.W. (2001). Distribuição de coprostanol (5 β (H) - colestano - 3 β - ol) em sedimentos superficiais da Baía da Guanabara: indicador da poluição recente por esgotos domésticos, **Quim. Nova**, **24**: 37-42.
- [21] GRIMALT, J.O., FERANDEZ, P. BAYONA, J.M. AND ALBAIGES, J. (1990). Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters, **Environment Science Technologic**, **24**: 357-363.
- [22] IVANOVICH, M. and HARMON, R.S. (1992) **Uranium-Séries Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences**. 2. Ed. Clarendon Press Oxford.
- [23] [www. Física.ufc.Br/donafifi/curiemeitner/curiemeitner5.htm](http://www.Física.ufc.Br/donafifi/curiemeitner/curiemeitner5.htm)
- [24] KOIDE, M., BRULAND, K.W. and GOLDBERG, E.D. (1973). Th – 228/Th – 232 and Pb – 210 geochronologies in marine and lake sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, **37**: 1171-1187.
- [25] CAZZOTI, R. I.; (2003) **Geocronologia de sedimentos lacustres com ²¹⁰Pb: Metodologia e critérios para aplicação em lagos e barragens**. Tese Doutorado em Química, Departamento de Química - UFSCar.
- [26] MATTER, L. (2001), **Análise de biomarcadores lipídicos presentes em amostras de sedimento e material particulado do Manguesal de**

- ratones, SC.** Tese de Mestrado em Química, Departamento de Química – UFSC.
- [27] SILVA, I.S., TOLEDO, M.C.M., (1997) Distribuição e fracionamento químico de fósforo em sedimentos do rio Tietê – região de Pirapora do Bom Jesus, SP, **Geochim.11**: 243-259.
- [28] SUGUIO, K. (1973) **Introdução à sedimentologia** . Ed. Universidade de São Paulo.
- [29] ROCHA GRÉ, J.C., HORN FILHO, N.O., (1999) **Caracterização textural dos sedimentos de fundo da Lagoa da Conceição, Ilha de Santa Catarina, SC, Brasil.** Em: LEDO, B. S.; SIERRA, E. S. **O ecossistema da Lagoa da Conceição. 1:25-34.**
- [30] COLE, G. A.,(1979) **Textbook of limnology**, 2° ed. The C. V. Mosby Company.
- [31] HEBBELN, D., BERNER, H., (1993) Surface Sediment Distribution in the Fram Strait. **Deep-Sea Research I, 40: 1731-1745.**
- [32] PETRUCIO, M. M., FARIA, B. M., (1998) **Concentrações de carbono orgânico, nitrogênio total e fósforo disponível no sedimento das Lagoas Cabiúnas e comprida.** Em: ESTEVES, F. A., Ecologia das Lagoas Costeiras do Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba e do Município de Macaé (RJ).
- [33] CARMOUZE, J.P. (1994) **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas.** Ed. Fapesp.
- [34] HANSEL, F.A., (2000) **Análise de biomarcadores em sedimentos de manguezais.** Dissertação de mestrado em química, Departamento de Química – UFSC.

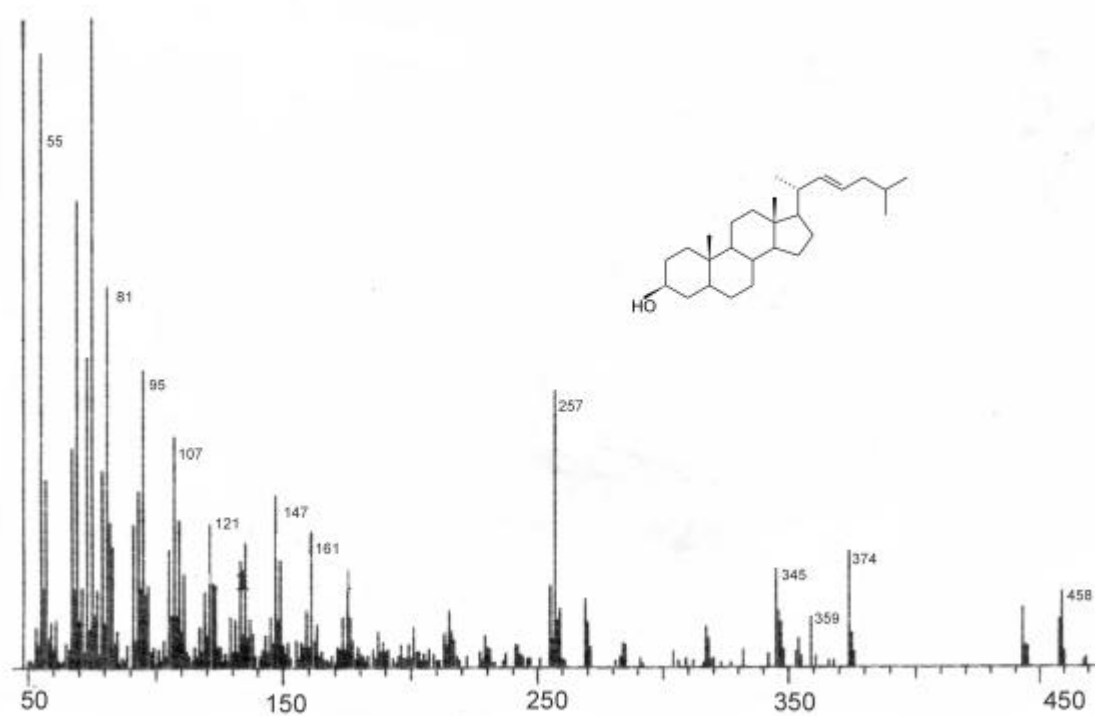
- [35] RIELEY, G., COLIER, R.J., JONES, D.M., EGLINTON, G. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K. – I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. **Org. Geochem. 17**: 1-912, 1991.
- [36] MADUREIRA, L.A.S., (2002) Compostos orgânicos em sedimentos marinhos : uma viagem ao fundo do oceano atlântico norte. **Quim. Nova, 5**:814-824.
- [37] <http://www.an.com.br/ancapital/1999/mar/24/1ger.htm>
- [38] FERNÁNDEZ, A.C.R., MARCEL, C.H., GHALEB, B., (2002) Recent sedimentary history of antropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients. **Environmental Pollution, 118**: 365-377.
- [39] HARRIS, P., FICHEZ, R., FERNANDEZ, J.M., GOLTERMAN, H., BADIE, C., (2000) Using geochronology to reconstruct the evolution of particulate phosphorus inputs during the past century in the Papeete Laggoon (French Polynesia). **Oceanologica acta, 24**:1-10.
- [40] HEDGES, J.I., OADES, J.M. (1997) Comparative organic of soils and marine sediments. **Org. geochem, 78**:319-361
- [41] <http://www.an.com.br/ancapital/1999/mar/24/1ger.htm>

Apêndice A

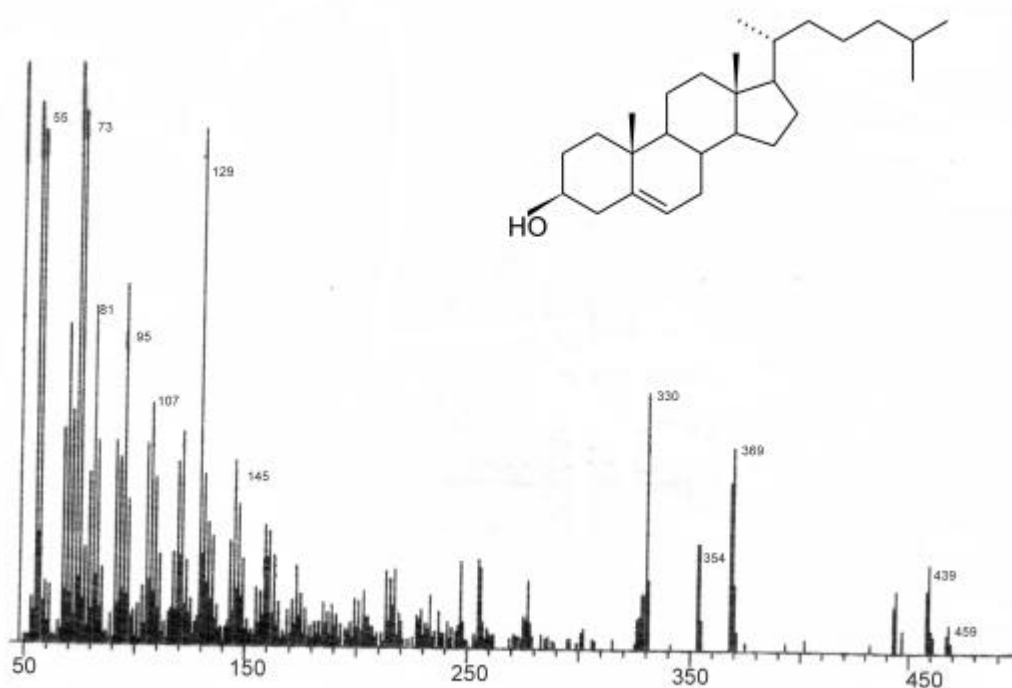
A.1 Espectro de massas do composto 5,22-colestadieno-3 β -ol (C₂₇D^{5,22}) na forma trimetilsilileter.



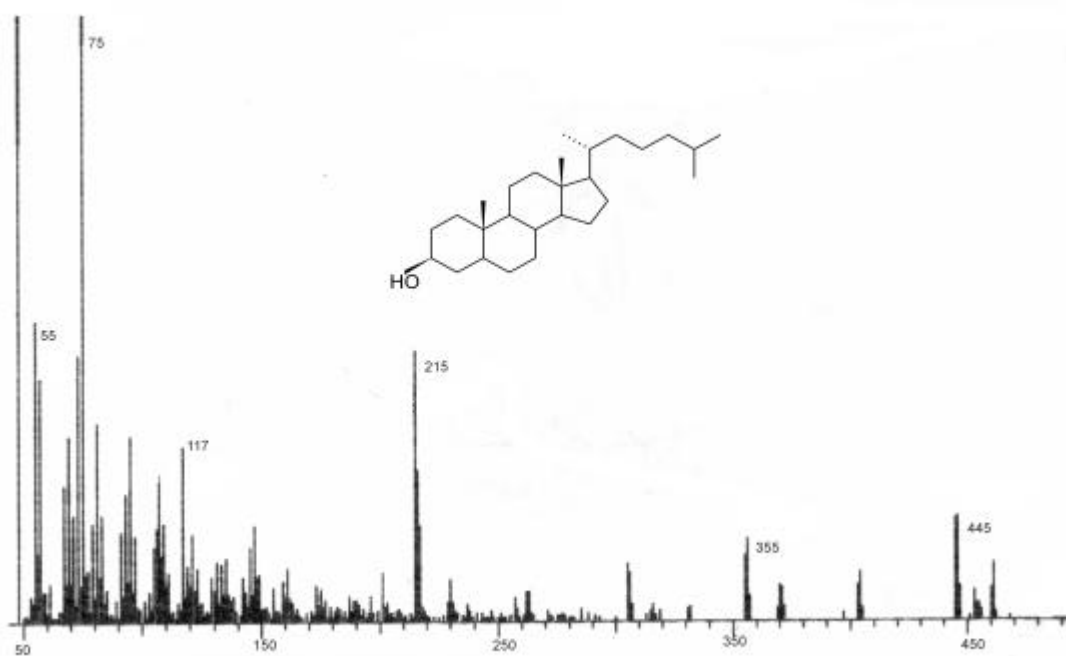
A.2 Espectro de massas do composto 22-colesteno-3 β -ol (C₂₇D²²) na forma trimetilsilileter.



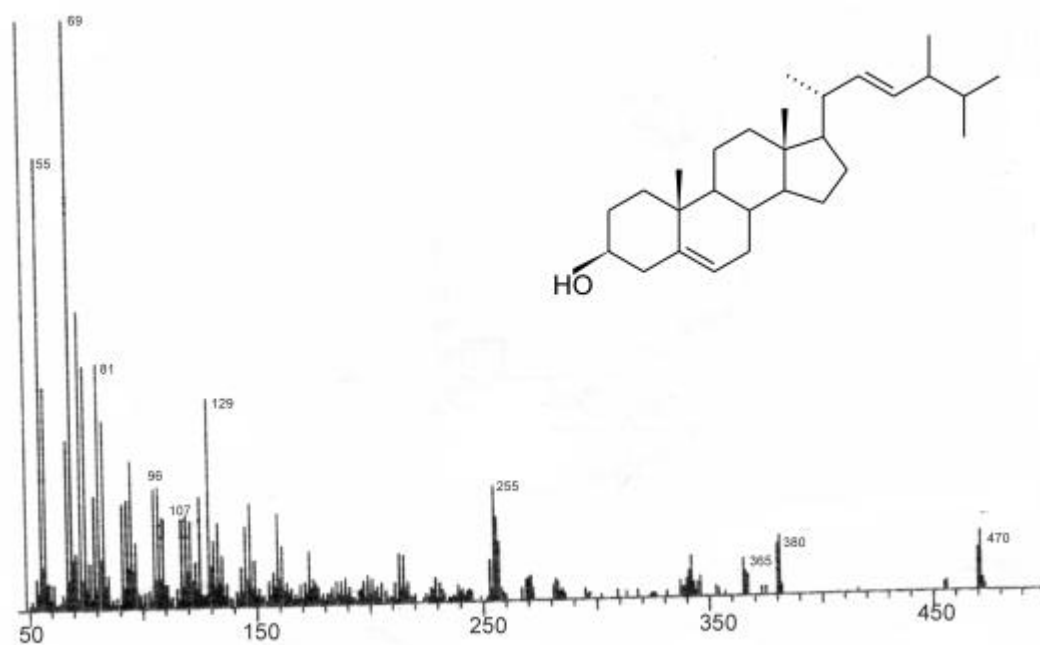
A.3 Espectro de massas do composto 5-colesteno-3 β -ol (colesterol) ($C_{27}D^5$) na forma trimetilsilileter.



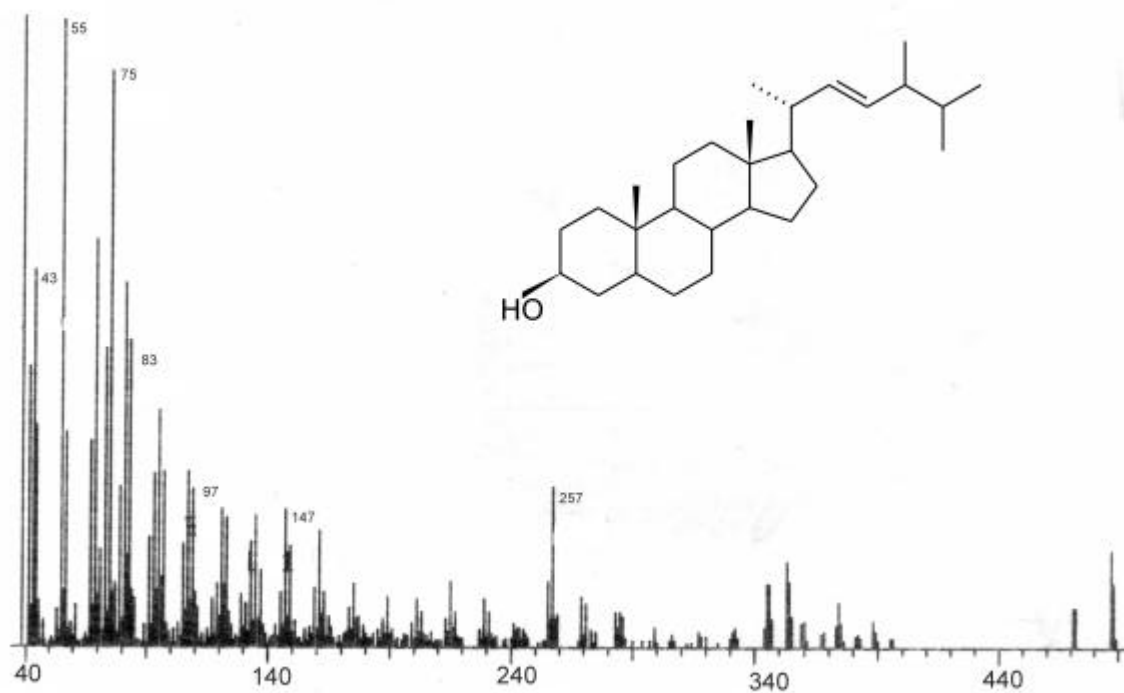
A4 Espectro de massas do composto colesteno-3b-ol (estanol C₂₇D⁰)na forma trimetilsilileter



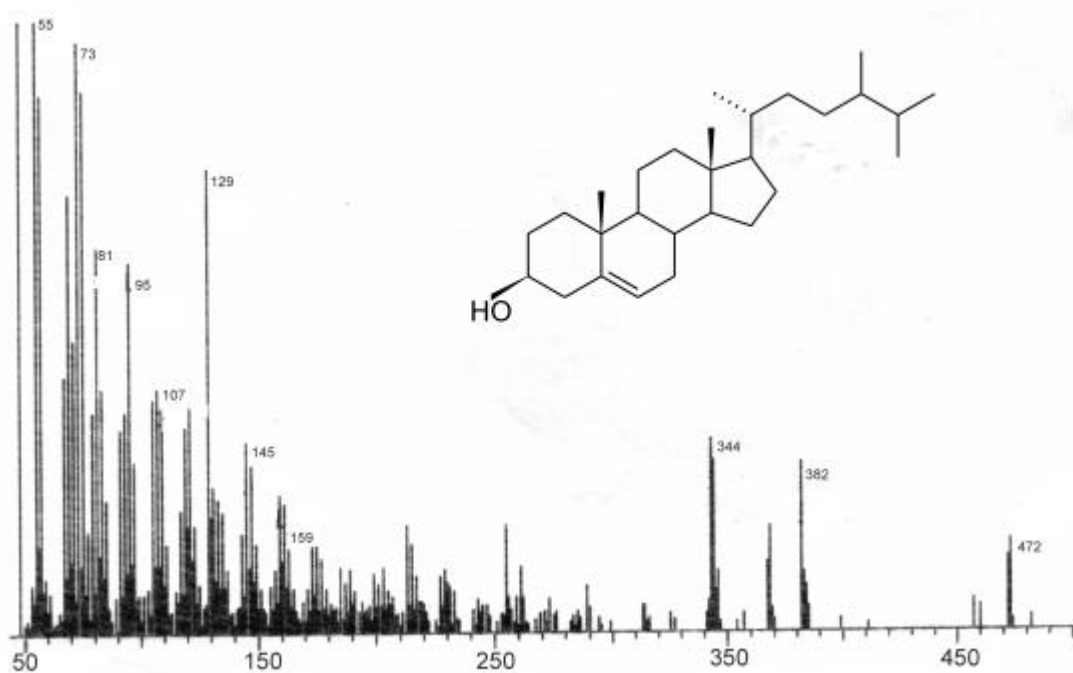
A 5 Espectro de massas do composto 24-metil-5,22-di-colesteno-3b-ol (C₂₈D^{5,22}) na forma trimetilsilileter.



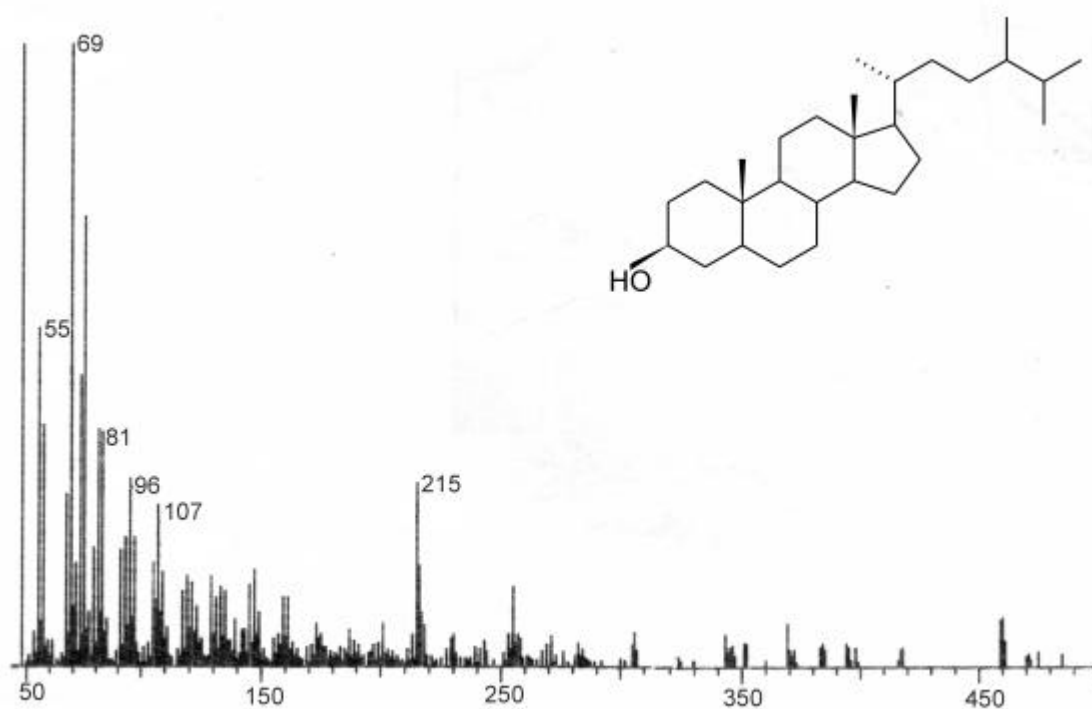
A 6 Espectro de massas do composto 24-metil-22-colesteno-3 β -ol (C₂₈D²²) na forma trimetilsilileter.



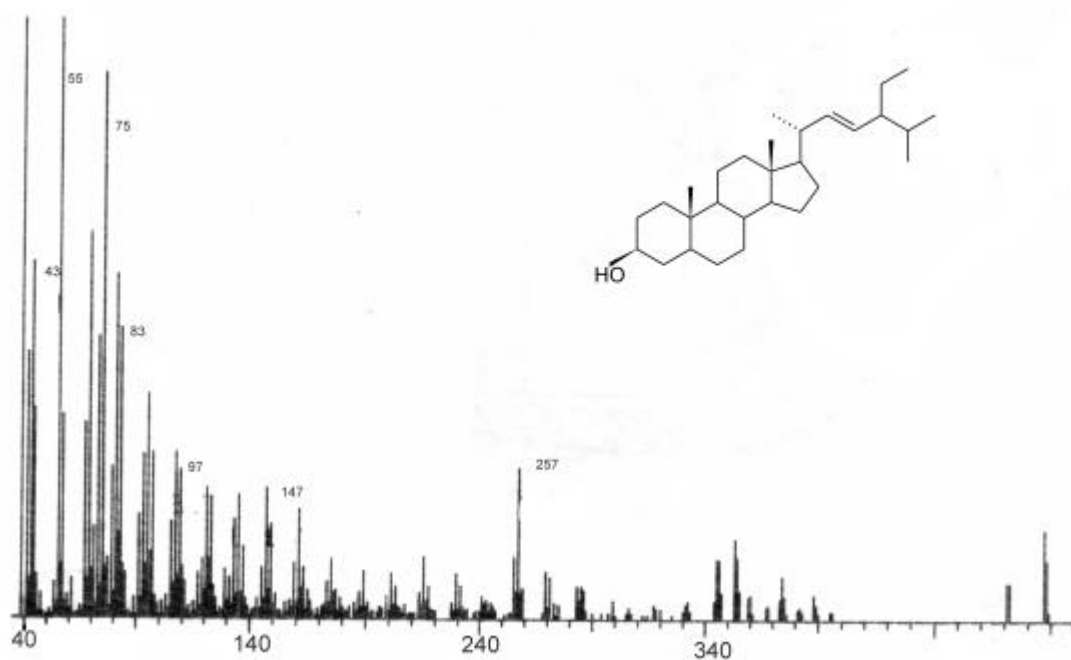
**A 7 Espectro de massas do composto 24a-metil-5-colesteno-3b-ol
(campesterol C₂₈D⁵)na forma trimetilsilileter, identificado na fração
F3**



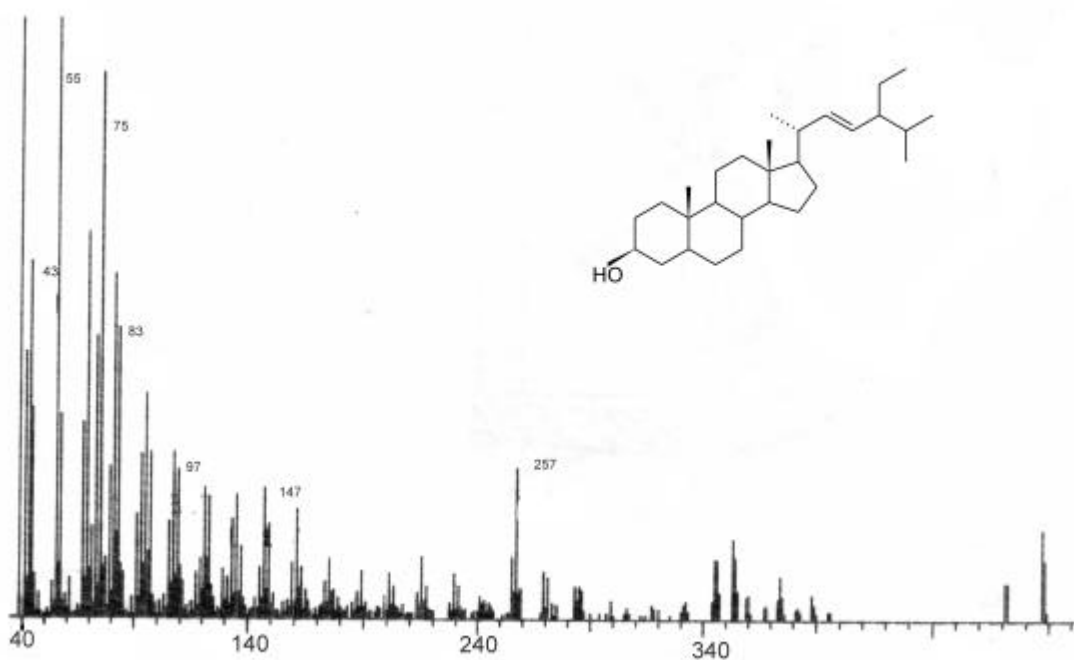
**A 8 Espectro de massas do composto 24a-metilcolesteno-3b-ol
(estanol C₂₈D⁰) na forma trimetilsilileter.**



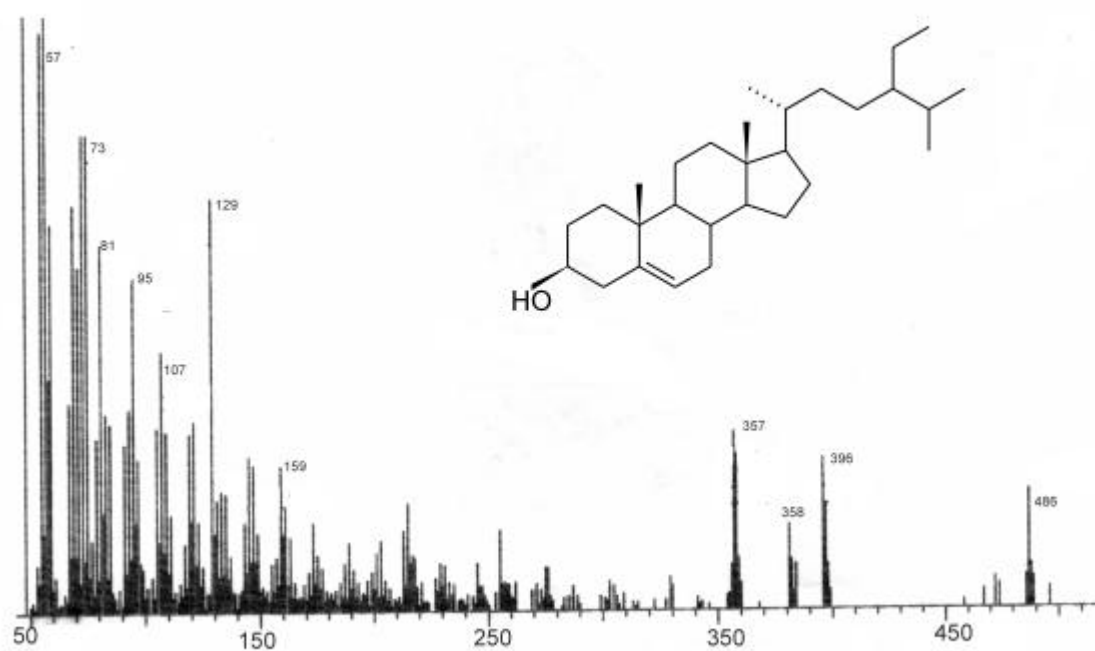
A 9 Espectro de massas do composto 24a -etil-5,22-di-colestano-3b-ol(estigmasterol C₂₉D^{5,22}), na forma trimetilsilileter.



A 10 Espectro de massas do composto 24a-etil-5,22-di-colestano-3b-ol(estigmasterol C₂₉D²²), na forma trimetilsilileter.



A 11 Espectro de massas do composto 24a-etil-5-colestano-3 β -ol (sitosterol - C₂₉D⁵), na forma trimetilsilileter.



**A 12 Espectro de massas do composto 24a-etilcolestano-3b-ol (C₂₉D⁰),
na forma trimetilsilileter.**

