

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Giovana Anceski Bataglion

**DETERMINAÇÃO DE BIOMARCADORES GEOQUÍMICOS
EM AMBIENTE ANÓXICO DA LAGOA DA CONCEIÇÃO (SC)**

Florianópolis-SC
2012

Giovana Anceski Bataglion

**DETERMINAÇÃO DE BIOMARCADORES GEOQUÍMICOS
EM AMBIENTE ANÓXICO DA LAGOA DA CONCEIÇÃO (SC)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como um dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA: área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira

Florianópolis-SC
2012

Giovana Anceski Bataglion

**DETERMINAÇÃO DE BIOMARCADORES GEOQUÍMICOS
EM AMBIENTE ANÓXICO DA LAGOA DA CONCEIÇÃO (SC)**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de
Mestre em Química no **Programa de Pós-Graduação em
Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 07 de fevereiro de 2012.

Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira
Orientador

Profa. Dra. Cristiane Luisa Jost

Prof. Dr. Miguel Soriano Balparda Caro

Profa. Dra. Vera Lúcia Frescura Bascuñan

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo a Deus, por me iluminar e abençoar. Obrigado pelas oportunidades de cada dia.

Aos meus pais, Angela e Olmes, e a minha tia Lourdes por sempre acreditarem em mim. Obrigado pelo amor, confiança e encorajamento.

À minha irmã Giandra, por ser minha companheira de todos os dias. Obrigado por me aturar!

Ao Daniel, por todo apoio e companheirismo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Madureira, pela aceitação no grupo, pela orientação e pela boa convivência.

Aos amigos e colegas do laboratório...Paulo, pelas ótimas discussões sobre química; Morgana, por ter impulsionado minha entrada no grupo; Kalya, pelas “diquinhas”; Patrícia, pelo carinho e dedicação; Vânia, pela ótima convivência; Martinho, por toda colaboração dada neste trabalho e em mais uma porção de coisas; Alessandra, nem tenho como agradecer tanta disponibilidade e prestatividade...E a todos por aturarem meu humor oscilante!!!

Aos companheiros do lab 214, especialmente Luis Otávio e Vanessa, obrigado pelos momentos de descontração na sala do café e pelas ótimas festas.

À Maria Luisa, pelo auxílio durante as coletas.

À Grace e ao Jadir, pela atenção dada durante estes dois anos.

RESUMO

Biomarcadores geoquímicos e composição elementar foram avaliados a fim de determinar as fontes de matéria orgânica (MO) em um ambiente anóxico da Lagoa da Conceição. Um testemunho e três amostras de sedimentos superficiais (0-5 cm) foram coletados e analisados, após fracionamento e derivatização quando necessário, por cromatografia a gás com detector por ionização em chama (GC-FID) e cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC/MS). Biomarcadores geoquímicos como alcanos, álcoois, ácidos graxos e esteróis foram detectados nas amostras de sedimentos superficiais e testemunho. Em ambos os casos, a razão C/N associada à distribuição dos homólogos para cada classe de biomarcadores permitiu inferir que a MO sedimentar é constituída de uma mistura de origens, como: plantas terrestres, detritos de bactérias e, principalmente, algas. A análise de agrupamento hierárquico permitiu agrupar as frações do perfil sedimentar quanto ao efeito do processo de eutrofização e a mudança das fontes de MO nos diversos intervalos de profundidade do testemunho. Para as amostras de sedimentos superficiais, a análise de agrupamento hierárquico possibilitou avaliar a dissimilaridade entre amostras provenientes de coletas realizadas em períodos diferentes. Além da origem da MO sedimentar, a alteração diagenética mediada por bactérias foi avaliada por meio das razões de esteróis saturados/insaturados. Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com a condição redox e com os parâmetros físico-químicos apresentados pelo ambiente nos períodos de coleta.

Palavras-chave: Sedimento; Anoxia; Geoquímica Orgânica.

ABSTRACT

Geochemical biomarkers and the elemental composition were evaluated to determine the sources of organic matter (OM) in an anoxic environment region of Conceição Lagoon (SC). A core and three samples of surface sediments (0-5 cm) were collected and analyzed, after fractionation and derivatization when necessary, by GC-FID and GC/MS. Geochemical biomarkers as hydrocarbons, alkanols, fatty acids and sterols were detected in the surface sediment samples and along the core. In both cases, the C/N ratio associated with the distribution of homologs of each class of biomarkers allowed us to infer that the sedimentary OM consists of a mixture of sources, such as terrestrial plants, bacterial debris and algae. Based on the hierarchical analysis the effect of the process of eutrophication and changing sources of OM in the various depth intervals of the core were evaluated. For samples of surface sediments, the hierarchical cluster analysis allowed us to evaluate the dissimilarity between samples collected from different periods. In addition to the origin of the sedimentary OM, the bacterially mediated diagenetic alteration was assessed by means of the ratios of sterols saturated/unsaturated. The results of this study are consistent with redox conditions and physico-chemical parameters provided by the environment in the collection periods.

Keywords: Sediment; Anoxic; Organic Geochemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Regiões de uma laguna e suas principais comunidades. Modificado de Sigeo, 2005.	3
Figura 2. Reciclagem da matéria orgânica na coluna d'água e na interface água-sedimento. DOM: matéria orgânica dissolvida; POM: matéria orgânica particulada. Retirado de Harvey, 2006.	9
Figura 3. Esquema representando a formação dos isoprenóides pristano e fitano em condições óxicas e anóxicas, respectivamente. Modificado de Peters; Walters; Moldowan, 2005.	14
Figura 4. Estrutura dos principais esteróis e sua respectiva nomenclatura e simbologia comumente utilizada. Modificado de Killops; Killops, 2005.....	15
Figura 5. Mapa geográfico da Lagoa da Conceição (SC) apresentando os subsistemas Central, Norte e Sul. Retirado de: http://maps.google.com , em 10 de janeiro de 2012.	22
Figura 6. Localização geográfica da Lagoa da Conceição (SC) ilustrando o ponto de coleta.....	29
Figura 7. Fluxograma do processo de extração e fracionamento dos lipídios.	32
Figura 8. Principais modos de fragmentação de esteróis silanizados.	37
Figura 9. Variação da composição elementar de CHNS com a profundidade do perfil sedimentar.	41
Figura 10. Espectro UV/Vis de feopigmentos extraídos de algumas secções do perfil sedimentar.....	42
Figura 11. Variação da concentração de clorofila-a e COT para algumas secções do perfil sedimentar.	44

Figura 12. Razões C/N, C/S e H/C para os diversos intervalos de profundidade do perfil sedimentar.....	45
Figura 13. Cromatograma de íons extraídos m/z 57 representativo da série de n -alcanos presentes na F1 (intervalo de profundidade: 33-36 cm). C_n indica o número de carbono dos n -alcanos. Os símbolos * e ° correspondem aos alcanos ramificados pristano e fitano, respectivamente.	48
Figura 14. Variação da concentração de alcanos totais, C_{17} - C_{19} e C_{27} - C_{31} em relação à profundidade do perfil sedimentar.	49
Figura 15. Variação da concentração de alcanos C_{17} - C_{19} e RTA_{ALC} em relação à profundidade do perfil sedimentar.	50
Figura 16. Cromatograma de íons extraídos m/z 97 representativo da série de n -álcoois presentes na F3 (intervalo de profundidade 33-36 cm). C_n indica o número de carbono dos n -álcoois.....	53
Figura 17. Variação da concentração de n -álcoois totais, C_{12} - C_{16} e C_{24} - C_{28} para o perfil sedimentar.	54
Figura 18. Variação da concentração de n -álcoois C_{12} - C_{16} e RTA_{OH} para o perfil sedimentar.....	55
Figura 19. Cromatograma de íons extraídos m/z 117 representativo da série de álcoois secundários presentes na F3 (intervalo de profundidade: 33-36 cm). C_n indica o número de carbono dos álcoois secundários.	56
Figura 20. Variação da concentração de álcoois secundários C_{15} - C_{19} e primários C_{12} - C_{16} para os diversos intervalos de profundidade do perfil sedimentar.	57
Figura 21. Cromatograma de íons totais representativo da série de esteróis presentes na F3 (intervalo de profundidade: 33-36 cm). C_n	

indica o número de carbono dos esteróis e Δ^x indica o número e a posição da dupla ligação na molécula.	58
Figura 22. Proporção de esteróis com 27, 28, 29 e 30 átomos de carbono em relação à profundidade do perfil sedimentar.	60
Figura 23. Cromatograma de íons extraídos m/z 143 representativo da série de ácidos graxos esterificados correspondentes a F4 (intervalo de profundidade: 30-33 cm). C_n indica o número de carbono dos ácidos. Os símbolos * e ° correspondem aos ácidos C_{15} e C_{17} ramificados, respectivamente.	62
Figura 24. Dendrograma obtido da análise de agrupamento hierárquico utilizando como variáveis os biomarcadores geoquímicos analisados. Método de agrupamento: método de Ward.	64
Figura 25. Variação da concentração de alcanos, álcoois, esteróis e ácidos graxos nas amostras C1, C2 e C3.	67
Figura 26. Valores de RTA_{ALC} e RTA_{OH} para as amostras C1, C2 e C3.	68
Figura 27. Proporção de esteróis C_{27} , C_{28} , C_{29} e C_{30} nas amostras C1, C2 e C3.	69
Figura 28. Dendrograma obtido da análise de agrupamento hierárquico para as amostras C1, C2 e C3. Método de agrupamento: método de Ward.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Terminologia para ambientes em diferentes regimes de oxigenação e biofacies resultantes. Modificado de Rullkötter, 2006. ..	5
Tabela 2. Lista de reagentes, solventes e padrões utilizados no desenvolvimento do trabalho	30
Tabela 3. Condições cromatográficas para a análise da F1, F3 e F4	36
Tabela 4. Fragmentos m/z utilizados para a identificação de alguns esteróis.....	37
Tabela 5. Parâmetros físico-químicos medidos <i>in situ</i> na Lagoa da Conceição em março de 2010.....	39
Tabela 6. Resultados da análise elementar de CHNS para as amostras C1, C2 e C3	66
Tabela 7. Razão Δ^0/Δ^5 calculada para os esteróis C_{27} , C_{28} e C_{29}	72

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

- Δ^0/Δ^5 : Razão esterol saturado/insaturado
- ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- C/N: Razão carbono/nitrogênio
- C/S: Razão carbono/enxofre
- C1: Coleta 1
- C2: Coleta 2
- C3: Coleta 3
- CG/MS: Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas; do inglês *Gas chromatography with mass spectrometry*
- CG-FID: Cromatografia a gás com detector por ionização em chama; do inglês: *Gas chromatography with flame ionization detector*
- C_n: Composto orgânico com n átomos de carbono
- C_nΔ^x: Esterol com n átomos de carbono e insaturação na posição x
- COT: Carbono Orgânico Total
- F1: Fração 1
- F2: Fração 2
- F3: Fração 3
- F4: Fração 4
- FAME: Ácidos Graxos Metil Esterificados
- H/C: Razão hidrogênio/carbono
- IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
- IPC: Índice Preferencial de Carbono
- LQAG: Laboratório de Química Ambiental e Geoquímica

m/z : Razão massa/carga

MO: Matéria Orgânica

MOD: Matéria Orgânica Dissolvida

MOP: Matéria Orgânica Particulada

OD: Oxigênio Dissolvido

RTA: Razão Terrestre Aquático

RTA_{AC}: Razão Terrestre Aquático para Ácidos

RTA_{ALC}: Razão Terrestre Aquático para Alcanos

RTA_{OH}: Razão Terrestre Aquático para Álcoois

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	3
2.1	Lagunas: ecossistemas aquáticos	3
2.2	Anoxia: estratificação vs processo de eutrofização	4
2.3	Matéria orgânica (MO): Produção, preservação e degradação	7
2.4	Biomarcadores Geoquímicos.....	11
2.4.1	Alcanos	12
2.4.2	Álcoois e esteróis	14
2.4.3	Ácidos graxos	16
2.5	Índices relacionados aos biomarcadores	17
2.6	Análise de biomarcadores: técnicas cromatográficas	20
2.7	Lagoa da Conceição	21
3	OBJETIVOS	27
3.1	Objetivo Geral	27
3.2	Objetivos específicos	27
4	MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1	Amostragem.....	29
4.2	Reagentes.....	30
4.3	Análise elementar de CHNS.....	31
4.4	Análise de feopigmentos.....	31

4.5	Extração e fracionamento dos lipídios.....	32
4.5.1	Extração.....	32
4.5.2	Fracionamento.....	33
4.5.3	Derivatização.....	34
4.5.4	Equipamentos.....	35
4.5.5	Fração 1 (F1).....	36
4.5.6	Fração 3 (F3).....	36
4.5.7	Fração 4 (F4).....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1	Parâmetros físico-químicos.....	39
5.2	Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS).....	40
5.3	Biomarcadores geoquímicos: testemunho sedimentar.....	47
5.3.1	Hidrocarbonetos alifáticos.....	47
5.3.2	Álcoois.....	52
5.3.3	Esteróis.....	58
5.3.4	Ácidos graxos.....	62
5.3.5	Análise de agrupamento hierárquico: análise de Cluster.....	64
5.4	Biomarcadores geoquímicos: Amostras de sedimentos superficiais.....	66
5.4.1	Análise de agrupamento hierárquico: análise de Cluster.....	70
5.5	Avaliação da diagênese de esteróis.....	71

6	CONCLUSÃO.....	75
7	REFERÊNCIAS	77
	APÊNDICE.....	85

1 INTRODUÇÃO

A Lagoa da Conceição é um dos principais pontos turísticos da Ilha de Santa Catarina e, muito deste potencial turístico se deve às suas belezas naturais. Ela representa um patrimônio nacional ecológico costeiro, rodeada por diversas unidades de conservação.

Três subsistemas constituem a Lagoa da Conceição, sendo conhecidos como: Lagoa Central, do Norte e do Sul. O subsistema central caracteriza-se por apresentar estratificação salina e anoxia durante o ano inteiro. A circulação da água influenciada, principalmente, pela ação dos ventos e das variações dos ciclos de marés não alcança toda a coluna d'água e agrava a situação anóxica.

Outro aspecto importante relativo à laguna é o processo de eutrofização devido à atividade humana. Este processo tem causado alterações na comunidade fito e zooplancônica, além da proliferação de macroalgas bênticas, da perda da biodiversidade e, ainda, tem contribuído para a diminuição das concentrações de oxigênio dissolvido.

Anoxia, eutrofização e processos relacionados à produtividade aquática podem acarretar mudanças nos processos geoquímicos que ocorrem na Lagoa da Conceição. A abundância e a identidade de determinados biomarcadores geoquímicos, avaliadas por técnicas cromatográficas, permitem avaliar as mudanças de aporte de matéria orgânica. Assim, a produtividade primária, secundária e o aporte terrestre em um ambiente permanecem “registradas” na forma de matéria orgânica sedimentar. Desta forma, é de extrema importância avaliar as consequências destes processos na matéria orgânica sedimentar do subsistema central da Lagoa Central.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Lagunas: ecossistemas aquáticos

Ecossistemas como lagunas estão localizados na interface continente-oceano e, por isto, são complexos e altamente produtivos. No Brasil, em geral, usa-se o termo lagoa para se referir a todos os corpos d'água costeiros e mesmo interiores, independente de sua origem. No entanto, a maioria das lagoas costeiras são, na realidade, lagunas (Esteves, 1998). Por definição, laguna é um corpo de águas rasas e calmas, que mantém em geral uma comunicação restrita com o mar, apresentando uma salinidade que pode variar desde quase doce até hipersalina (IBGE, 2004). Uma laguna pode ser dividida em regiões que apresentam comunidades características como apresentado na Figura 1.

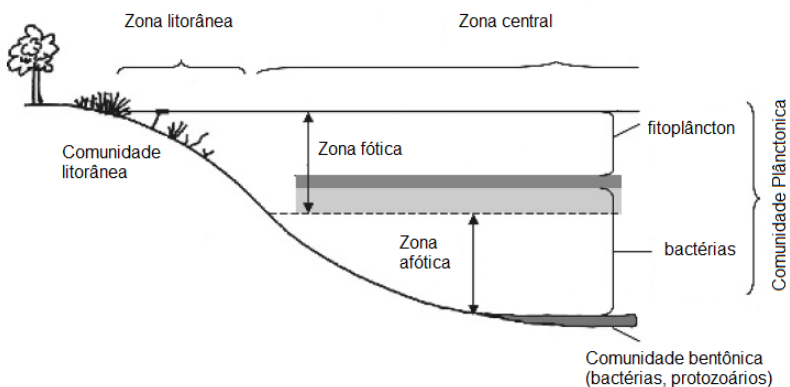


Figura 1. Regiões de uma laguna e suas principais comunidades. Modificado de Sigeo, 2005.

A região da laguna que está em contato com o ecossistema terrestre adjacente é conhecida como zona litorânea. Folhas provenientes da vegetação circundante desempenham importante

papel na formação de detritos nesta região (Silva; Madureira, 2012). A comunidade planctônica desenvolve-se na região fótica da zona central e é constituída, principalmente, pelo fitoplâncton (algas uni/pluricelulares e algumas bactérias) e zooplâncton (invertebrados). A região profunda da laguna é habitada pela comunidade bentônica (bactérias, fungos e protozoários) que apresenta diversidade e densidade populacional dependente da disponibilidade de nutrientes e oxigênio dissolvido na água (Sigeo, 2005).

Os ecossistemas aquáticos, como lagunas, apresentam algumas características que os tornam peculiares, tais como:

- Alta capacidade de solubilização de compostos orgânicos e inorgânicos, possibilitando o desenvolvimento de diversos organismos por toda superfície do corpo;
- Gradientes verticais de luz, nutrientes, temperatura, salinidade e gases dissolvidos (O_2 e CO_2).

A distribuição desigual destas variáveis no ambiente aquático tem grandes consequências na distribuição dos organismos e na composição da matéria orgânica dissolvida e sedimentada (Esteves, 1998).

2.2 Anoxia: estratificação vs processo de eutrofização

Ambientes aquáticos podem ser classificados em relação à concentração de oxigênio dissolvido na água, conforme apresentado na Tabela 1. Como resultados dos níveis de oxigenação, têm-se biofacies governadas por diferentes processos metabólicos (Rullkötter, 2006).

Tabela 1. Terminologia para ambientes em diferentes regimes de oxigenação e biofacies resultantes. Modificado de Rullkötter, 2006.

Oxigênio (mg L⁻¹)	Ambiente	Biofacies
8,0-2,0	Óxico	Aeróbico
2,0-0,2	Disóxico	<i>Disaeróbico</i>
0,2-0,0	Subóxico	<i>Quasianaeróbico</i>
0,0	Anóxico	Anaeróbico

A ausência de oxigênio dissolvido em um ambiente aquático pode ser associada à estratificação vertical, resultante da diferença de densidade das camadas de água em relação à temperatura e/ou salinidade, como também, ao processo de eutrofização (Killops; Killops, 2005).

Em lagunas que apresentam estratificação, as camadas de água superficial e subjacente são denominadas epilímnio e hipolímnio, respectivamente (Lampert; Sommer, 2007). No epilímnio, devido à ação solar, existe maior produção de matéria orgânica e oxigênio dissolvido devido à atividade fotossintética resultando em um ambiente aeróbico. Nessa região, há também contribuição de oxigênio proveniente da atmosfera. No hipolímnio, a ação de bactérias sobre a matéria orgânica biodegradável consome grande quantidade de oxigênio, podendo tornar esta região anaeróbica (Manaham, 2001).

Essa situação de anoxia é agravada quando no corpo aquático há pouca circulação, não havendo, na camada inferior, oxigênio dissolvido suficiente para manter o metabolismo da comunidade sem causar déficit. Estratificação acentuada e anoxia são comuns em lagunas costeiras onde a influência dos ventos não é suficiente para misturar as camadas de águas de diferentes densidades (Esteves, 1998).

O processo de eutrofização é definido como o enriquecimento de águas naturais com nutrientes inorgânicos resultando em um aumento da produção de algas e macrófitas. Muitos ambientes aquáticos são naturalmente eutróficos. Entretanto, o termo “eutrofização” tem sido relacionado à atividade humana, onde a introdução artificial de nutrientes (principalmente N e P) tem resultado na alteração da comunidade aquática e da qualidade da água (Sigeo, 2005).

O processo de eutrofização em ambientes costeiros pode ser observado biológica e quimicamente. A eutrofização é acompanhada pela proliferação de algas como *Enteromorpha* e *Ulva* (algas oportunistas). Quimicamente, observam-se altas concentrações de nutrientes inorgânicos dissolvidos, assim como menor oxigenação da água associado à liberação de ácido sulfídrico (H_2S) (Fonseca; Braga, 2006). Segundo Jonge, Elliott e Orive (2002), o aporte de nutrientes em corpos aquáticos associado ao enriquecimento de matéria orgânica estimula o desenvolvimento de organismos decompositores, como bactérias, que consomem oxigênio provocando anoxia. Desta forma, as zonas costeiras têm se apresentado como heterotróficas, considerando que uma maior quantidade de matéria orgânica tem sido acumulada e degradada ao invés de ser localmente produzida (Fonseca, 2006).

Sendo a situação de anoxia resultado de uma estratificação natural do ambiente e/ou do processo de eutrofização antrópico, não é algo trivial atribuir qual a causa mais efetiva. Mesmo em ambientes como Chesapeake (EUA), onde eventos anóxicos ocorrem desde

1930, não se sabe ao certo qual é o fator determinante para a ausência de oxigênio dissolvido (Zimmerman; Canuel, 2000).

2.3 Matéria orgânica (MO): Produção, preservação e degradação

Nos ambientes aquáticos, a MO está presente como moléculas dissolvidas, colóides e partículas (Perdue; Ritchie, 2003). A matéria orgânica dissolvida (MOD) é definida como a porção de material orgânico que passa através de um filtro de porosidade menor que 0,7 μm . Esta porção abrange desde pequenas moléculas a substâncias húmicas poliméricas, normalmente em uma faixa de 1 a 100 kDa (Aitkenhead-Peterson; McDowell; Neff, 2003). De um modo geral, os principais constituintes da MO são carboidratos (~40 %), proteínas (~35 %) e lipídios (~16 %) (Harvey, 2006).

O processo de fotossíntese, conversão de dióxido de carbono e água em compostos orgânicos através da energia luminosa, é a principal forma de produção de MO (produção primária) (Lampert; Sommer, 2007). Plantas vasculares, macrófitas aquáticas, algas macroscópicas, algas unicelulares (fitoplâncton) e cianobactérias são alguns organismos fotossintetizantes (Killops; Killops, 2005). Estes organismos possuem, em sua composição, pigmentos como carotenoides e clorofila tipo a, b e c. A clorofila-a é o pigmento de maior importância e é utilizada para obter uma estimativa da biomassa fitoplanctônica (Wright; Jeffrey, 2006).

A MOD é classificada de acordo com a origem do carbono orgânico, sendo considerada como autóctone, quando produzida através das inter-relações entre a produção primária, fotossíntese e metabolismo dos organismos aquáticos (Baker et al., 2008), ou

alóctone quando oriunda da atmosfera, erosão costeira, rios e vegetação circundante (Aitkenhead-Peterson; McDowell; Neff, 2003). A MO oriunda de efluentes e descartes industriais é classificada como antropogênica (Baker et al., 2008).

A luminosidade e a disponibilidade de nutrientes são os principais fatores que controlam a produção primária. Entretanto, a temperatura e a salinidade também afetam a diversidade de espécies fotossintetizantes e a produção primária autóctone. Certos ambientes, em que ocorre a mistura de água salgada com água doce, podem apresentar maior diversidade de espécies, no entanto, uma minoria pode tolerar grande variação de salinidade (Killops; Killops, 2005).

A matéria orgânica produzida pelo fitoplâncton é alterada ainda na coluna d'água devido ao zooplâncton, bactérias e/ou oxidação química (Schefuß et al., 2006). Além disso, esses organismos heterotróficos excretam outros compostos resultando em um reciclo da matéria orgânica, como pode ser observado na Figura 2 (Harvey, 2006).

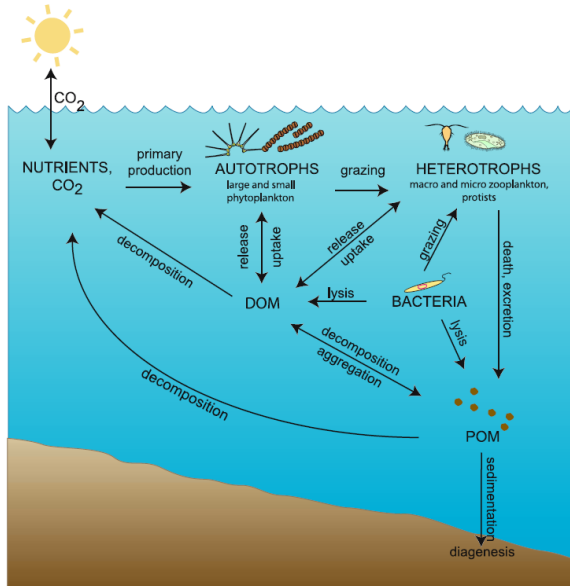


Figura 2. Reciclagem da matéria orgânica na coluna d'água e na interface água-sedimento. DOM: matéria orgânica dissolvida; POM: matéria orgânica particulada. Retirado de Harvey, 2006.

Partículas de argila e outros minerais adsorvem parte da matéria orgânica dissolvida carregando-a para o fundo. A quantidade de matéria orgânica que atinge o sedimento é proporcional à produção do fitoplâncton e inversamente proporcional à profundidade da coluna d'água através da qual a mesma é transportada e exposta à mineralização, processo este que representa a conversão de compostos orgânicos em inorgânicos (NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} e PO_4^{3-}) (Meyers, 1997).

Em geoquímica orgânica, o termo diagenese refere-se aos processos que alteram os produtos da produção primária através da coluna d'água e nos estágios iniciais de sedimentação sob condições de temperatura e pressão relativamente baixas (Killops; Killops, 2005). Um exemplo de diagenese ocorre nas moléculas de clorofilas,

que podem perder suas ramificações ou mesmo o átomo central de magnésio, sendo neste caso denominadas como feofitinas (Chikaraishi et al., 2007). Durante a diagênese, a matéria orgânica dissolvida e/ou depositada no sedimento pode ser degradada aeróbica ou anaerobicamente. Quando há oxigênio na superfície e/ou interstícios do sedimento, a decomposição dá-se pela comunidade bentônica de detritívoros e/ou bactérias heterotróficas aeróbicas (Souza et al., 2011). Em meio anóxico, a mineralização ocorre devido à atividade de bactérias heterotróficas anaeróbicas estritas ou facultativas (Killops; Killops, 2005). As bactérias anaeróbicas heterotróficas podem ser desnitrificantes, sulfato redutoras ou metanogênicas (Sigee, 2005). A degradação em meio anóxico ocorre em duas etapas consecutivas, sendo:

- Quebra das moléculas orgânicas em substratos menores (processo hidrolítico ou fermentativo);
- Mineralização a partir dos substratos menores (Sigee, 2005).

Alguns autores têm considerado que a decomposição ocorre rapidamente em meio óxico e que em meio anóxico a matéria orgânica é mais bem preservada (Sun; Wakeham; Lee, 1997; Sun; Wakeham, 1998; Wakeham et al., 2007). Desta forma, ecossistemas aquáticos que apresentam águas estagnadas com baixa concentração ou ausência de oxigênio por longos períodos, normalmente, apresentam-se como acumuladores de grandes quantidades de matéria orgânica (Esteves, 1998).

Wakeham et al. (1997), ao estudarem a alteração diagenética da matéria orgânica, concluíram que:

- a quantidade de compostos provenientes do fitoplâncton diminuiu ao longo da coluna d'água enquanto que os compostos provenientes de organismos heterotróficos aumentaram;
- compostos provenientes de bactérias são mais abundantes próximo ao sedimento;
- ocorre a preservação de certos compostos remanescentes de bactérias, fitoplâncton e plantas vasculares no sedimento, mesmo em profundidades maiores.

Portanto, dependendo da especificidade destes compostos, é possível obter informações dos tipos de organismos que contribuíram para a MO sedimentar e estimar suas contribuições relativas (Killops; Killops, 2005).

2.4 Biomarcadores Geoquímicos

Compostos que têm a característica de se manter preservado após o processo diagenético e apresentam sua estrutura química ligada intrinsecamente a um precursor biológico são denominados biomarcadores geoquímicos. Outros termos como fósseis químicos, marcadores moleculares ou indicadores orgânicos são utilizados no mesmo sentido (Simoneit, 2004).

Os biomarcadores geoquímicos atuam como importante ferramenta na caracterização de sedimentos marinhos (Azevedo; Gonçalves; Silva, 2007) e também em estudos sobre produtividade primária, fluxo de material terrestre, mudanças climáticas, presença de poluentes (Madureira, 2002) e origem paleobotânica (Pereira et al., 2009). Ainda, alguns trabalhos fazem uso dos mesmos para estudar ambientes que sofrem eutrofização devido à alta carga de poluentes

que recebe (Zimmerman; Canuel, 2001; Pinturier-Geiss et al., 2002; Hu et al., 2008; Lu; Meyers, 2009).

Lipídios têm sido amplamente utilizados como biomarcadores geoquímicos para a caracterização da natureza e distribuição da MO em sistemas aquáticos devido a sua especificidade e maior resistência a degradação bacteriana em relação a outras classes de compostos (Pinturier-Geiss et al., 2002; Carreira et al., 2010). Por definição, os lipídios são definidos como moléculas orgânicas insolúveis em água e que se dissolvem prontamente em solventes orgânicos apolares (IBGE, 2004). Portanto, os lipídios referem-se a um conjunto de substâncias químicas que não são caracterizados por algum grupo funcional comum. Lipídios como alcanos, álcoois, esteróis e ácidos graxos são normalmente encontrados em ecossistemas aquáticos e utilizados como biomarcadores para inferir a origem da matéria orgânica, como também, em estudos de processos de degradação (Medeiros; Simoneit, 2008; Méjanelle; Laureillard, 2008; Belicka; Macdonald; Harvey, 2009; Schmidt; Hinrichs; Elvert, 2010).

Os lipídios encontrados em ambientes aquáticos podem ser de origem autóctone ou alóctone. Compostos provenientes das membranas celulares do fitoplâncton e zooplâncton constituem a matéria orgânica de origem autóctone (Peters; Walters; Moldowan, 2005). Os lipídios de origem alóctone são provenientes de ceras epicuticulares de plantas superiores (Ribeiro; Knoppers; Carreira, 2011).

2.4.1 Alcanos

Apesar da simplicidade dos hidrocarbonetos, uma variedade destes compostos pode ser encontrada em ambientes aquáticos. Os hidrocarbonetos saturados encontrados na natureza apresentam,

principalmente, número ímpar de átomos de carbono (Volkman, 2006). Essa predominância ocorre porque os alcanos são biossintetizados a partir de ácidos graxos, sendo a descarboxilação enzimática o processo envolvido na biossíntese (Killops; Killops, 2005).

Hidrocarbonetos de cadeia curta como $n\text{-C}_{15}$, $n\text{-C}_{17}$ e $n\text{-C}_{19}$, principalmente $n\text{-C}_{17}$, são característicos de organismos aquáticos (Mille et al., 2007). Os homólogos de cadeias longas $n\text{-C}_{25}$ – $n\text{-C}_{33}$ são compostos provenientes de plantas vasculares terrestres. A abundância destes n -alcanos individuais em sedimentos não contaminados, geralmente, segue a tendência $n\text{-C}_{25} < n\text{-C}_{27} < n\text{-C}_{29} < n\text{-C}_{31}$, típica de fontes tropicais (Jeng, 2006).

Algumas amostras (não contaminadas por petróleo) apresentam um perfil de distribuição de hidrocarbonetos anormal, onde há ausência do predomínio de n -alcanos ímpares ou mesmo predomínio dos homólogos pares. A origem biogênica destes compostos tem sido atribuída a bactérias (Mille et al., 2007), redução de compostos funcionalizados (Souza et al., 2011), vegetação de gramíneas (Kuhn et al., 2010) e *bloom* de diatomáceas (Bieger; Abrajano; Hellou, 1997).

Os isoprenóides pristano e fitano, alcanos ramificados, são derivados da cadeia fitol da molécula de clorofila sob condições predominantemente óxicas e anóxicas, respectivamente (Figura 3) (Peters; Walters; Moldowan, 2005). Também tem sido relatada a ocorrência de pristano associada ao zooplâncton e fitano à archaeobactérias (Volkman, 2006).

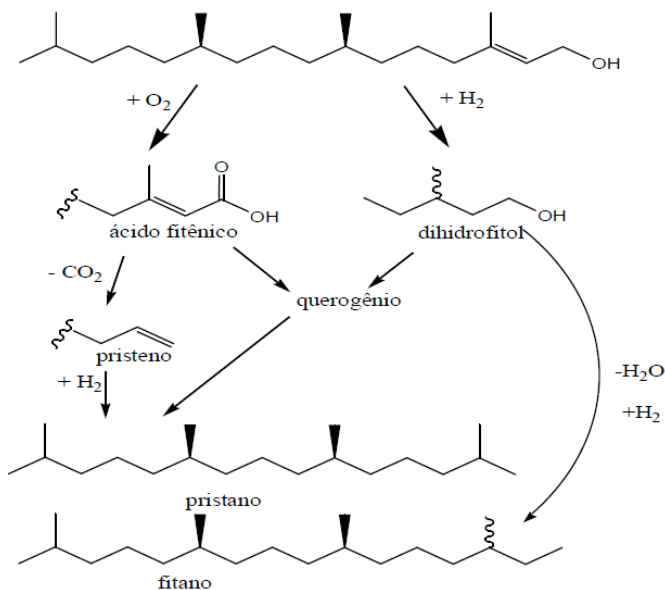


Figura 3. Esquema representando a formação dos isoprenóides pristano e fitano em condições óxicas e anóxicas, respectivamente. Modificado de Peters; Walters; Moldowan, 2005.

2.4.2 Álcoois e esteróis

Em contraste aos alcanos, os álcoois encontrados em amostras de sedimentos apresentam predomínio de número par de átomos de carbono refletindo sua biossíntese a partir do grupo acetil (C_2) (Killops; Killops, 2005).

Álcoois lineares saturados de cadeia longa de C_{22} a C_{32} são utilizados como biomarcadores de origem terrestre devido à presença destes compostos nas ceras epicuticulares de plantas superiores (Ribeiro; Knoppers; Carreira, 2011). Os homólogos de cadeia curta de C_{12} a C_{20} são provenientes de organismos aquáticos como algas e zooplâncton. Dentre os álcoois de origem autóctone, há predomínio de C_{16} e C_{18} para algas e C_{18} para a fauna aquática herbívora (Fernandes et al.,

1999). A hidrólise de ésteres de zooplâncton é também uma fonte de álcoois saturados e insaturados C_{12} – C_{22} (Volkman, 2006).

Um álcool importante é o fitol, gerado na coluna d'água pela hidrólise da molécula de clorofila durante o processo de digestão de copépodes e senescência de diatomáceas (Tolosa et al., 2003). Pouco comum, a ocorrência de álcoois ramificados e secundários é relatada como proveniente da comunidade bacteriana (Cranwell, 1980).

Uma variedade de esteróis é encontrada em sedimentos, refletindo as múltiplas fontes produtoras (algas, plantas e zooplâncton) destes compostos. Esta diversidade de esteróis é originada de pequenas variações em suas estruturas tais como as posições das duplas ligações, alquilações na cadeia cíclica e/ou lateral e estereoquímica (Goad; Akihisa, 1997). A Figura 4 apresenta a estrutura dos principais esteróis, a nomenclatura e a simbologia normalmente utilizada.

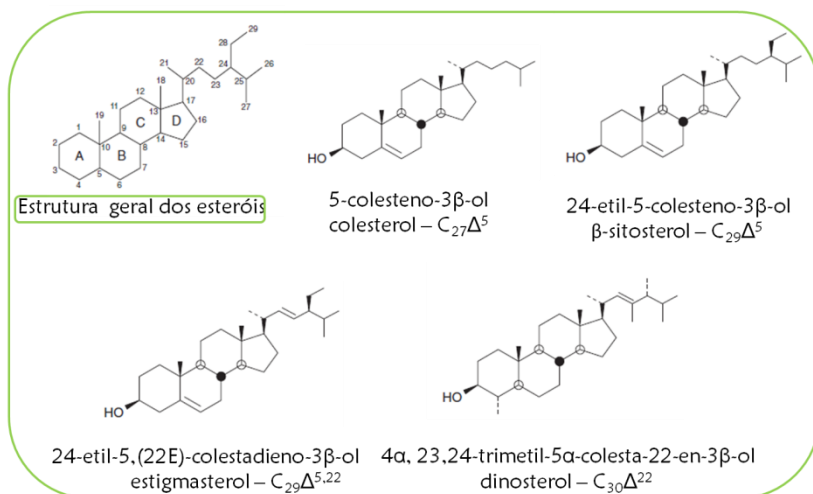


Figura 4. Estrutura dos principais esteróis e sua respectiva nomenclatura e simbologia comumente utilizada. Modificado de Killops; Killops, 2005.

As características intrínsecas que os esteróis apresentam são ideais para a avaliação das fontes de matéria orgânica sendo, portanto, utilizados na geoquímica orgânica como biomarcadores (Volkman, 2006).

Plantas superiores são as maiores fontes de esteróis como campesterol, sitosterol e estigmasterol (Panconst; Boot, 2004). Jaffé et al. (2001) observaram predominância de esteróis C_{29} , especialmente sitosterol e estigmasterol, em amostras de sedimentos provenientes de um ambiente com amplo aporte de plantas superiores. No mesmo estudo, mas em outro tipo de ambiente, foi observada predominância de esteróis C_{27} , principalmente o colesterol, refletindo o maior aporte de fontes planctônicas.

O dinosterol ($4\alpha,23,24$ -trimethyl- 5α -cholest- $22E$ -en- 3β -ol) é amplamente considerado um biomarcador de dinoflagelados, embora tenha sido encontrado em algumas espécies de diatomáceas (Rampen et al., 2009a). Recentemente, também tem sido relatada a presença de outros metil esteróis em culturas de diatomáceas, principalmente, cêntricas e penadas (Rampen et al., 2009b; Giner; Wikfors, 2011).

2.4.3 Ácidos graxos

Assim como os álcoois, os ácidos graxos encontrados na natureza apresentam, principalmente, número par de átomos de carbono devido à biossíntese a partir da unidade acetil (C_2) (Killops; Killops, 2005).

Dentre os lipídios, os ácidos graxos saturados são os compostos, frequentemente, mais abundantes em sedimentos recentes. Bactérias, algas e plantas superiores são algumas das fontes

destes compostos. Em ambientes aquáticos, as algas costumam ser a maior fonte de ácidos graxos presentes nos sedimentos (Volkman et al., 1998).

Os ácidos de C_{12} a C_{16} são os compostos lipídicos predominantes em algas, embora sejam produzidos em pequenas quantidades por todas as plantas (Meyers, 1997). Outras fontes para estes compostos são bactérias de diversas classes. Plantas terrestres são as principais fontes de ácidos saturados de cadeia longa de C_{24} a C_{28} . Estes compostos são constituintes das ceras de folhas de plantas superiores (Allen et al., 2010). Amostras de sedimentos apresentam normalmente predominância de C_{14} , C_{16} e C_{18} para ácidos de origem autóctone e de C_{24} , C_{26} e C_{28} para os de origem alóctone (Yoshinaga; Sumida; Wakeham, 2008).

Ácidos graxos ramificados, principalmente iso e anteiso, são atribuídos exclusivamente à origem bacteriana, especialmente bactérias sulfato redutoras. Estes ácidos ramificados são derivados do correspondente ácido linear durante o metabolismo das bactérias. Os ácidos C_{15} iso e anteiso, por exemplo, são provenientes da inclusão de um grupo metil na cadeia do ácido linear C_{14} (Lu; Meyers, 2009). Portanto, a presença de ácidos graxos iso e anteiso em amostras de sedimentos denota o aporte de biomarcadores provenientes da alteração microbiana da MO.

2.5 Índices relacionados aos biomarcadores

Qualitativamente, a origem da matéria orgânica sedimentada é atribuída como alóctone ou autóctone com base na predominância de certos compostos. Entretanto, índices e razões foram propostos e

são amplamente utilizados a fim de tornar a interpretação dos resultados menos subjetiva.

A razão C/N é muito útil para diferenciar entre as fontes de matéria orgânica em ambientes aquáticos, uma vez que organismos marinhos são enriquecidos com nitrogênio, e apresentam valores de 6,0 a 8,0 para C/N, se comparados às plantas terrestres que apresentam C/N maior que 12 (Jaffé et al., 2001). Silva e Madureira (2012) encontraram valores para C/N entre 22,1 e 26,4 em amostras de folhas da vegetação de mangue e entre 7,2 e 10,4 para sedimentos de mangue. Os autores consideraram que o sedimento apresenta aporte de MO proveniente de folhas e, principalmente, de organismos aquáticos.

A razão H/C avalia o teor de insaturação da matéria orgânica. Plantas superiores possuem alto conteúdo de lignina e carboidratos, por isso apresentam maior teor de compostos insaturados que resultam em valores entre 1,3 e 1,5 para C/H, enquanto que derivados de plâncton, com grande quantidade de lipídios e proteínas, apresentam H/C entre 1,7 e 1,9 (Rodrigues Neto; Madureira, 2000).

Para avaliar a contribuição de *n*-alcanos provenientes de plantas superiores na matéria orgânica, tem sido observada a predominância ímpar/par de seus homólogos e a mesma expressa quantitativamente na forma do Índice preferencial de carbono (IPC), calculado de acordo com a equação 1.

$$IPC = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}}{C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}} + \frac{C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}}{C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34}} \right) \text{ Equação 1}$$

Valores para IPC entre 5 e 10 ou maiores são encontrados para amostras de plantas superiores e vasculares, respectivamente. Já valores de IPC próximos à unidade são característicos do aporte de microorganismos, matéria orgânica reciclada ou, mais comumente, de contaminação por petróleo (Jeng, 2006).

A razão terrestre/aquático (RTA) é utilizada com a finalidade de comparar o aporte de *n*-alcanos provenientes de plantas superiores em relação aqueles de organismos aquáticos conforme a equação 2 (Meyers, 1997).

$$RTA_{ALC} = \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{15} + C_{17} + C_{19}} \quad \text{Equação 2}$$

Valores para RTA_{ALC} maiores que a unidade indicam a predominância de aporte de alcanos de origem alóctone, enquanto que o aporte preferencialmente autóctone é evidenciado por valores de RTA_{ALC} menores que a unidade.

A razão terrestre/aquático também pode ser aplicada a alcoóis e ácidos conforme a equação 3 (Pancost; Boot, 2004).

$$RTA = \frac{C_{24} + C_{26} + C_{28}}{C_{12} + C_{14} + C_{16}} \quad \text{Equação 3}$$

Além da utilização das razões IPC e RTA para inferir a origem da matéria orgânica, a condição redox do meio pode ser inferida pela utilização da razão C/S ou ainda pela relação pristano/fitano.

Valores em torno de 2,0 para C/S são encontrados em locais como o Mar Negro, onde a degradação da matéria orgânica pela ação das bactérias sulfato redutoras é o principal processo de mineralização na coluna d'água anóxica (Neretin et al., 2006).

A predominância de pristano ou fitano é utilizada como indicadora de condição oxidante e redutora, respectivamente. Outra aplicação da razão entre estes isoprenóides é na avaliação da contaminação de sedimentos por petróleo, onde neste caso, a razão é próxima da unidade (Tarozi; Frena; Madureira, 2010).

Outra importante aplicação das razões é na interpretação da degradação diagenética da MO. A conversão de esteróis insaturados a saturados é interpretado como um processo anaeróbico mediado principalmente por bactérias na coluna d'água ou na interface água-sedimento. A razão insaturado/saturado varia de 0,1 a 0,2 e de 0,6 a 1,2 para ambientes óxicos e anóxicos, respectivamente (Lu; Meyers, 2009).

2.6 Análise de biomarcadores: técnicas cromatográficas

As técnicas cromatografia a gás com detector por ionização em chama (GC-FID) e cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) são as mais utilizadas na análise de biomarcadores geoquímicos (Simoneit, 2005; Medeiros; Simoneit, 2007; Hübschmann, 2009). Cromatografia a gás é uma das mais importantes técnicas analíticas para a separação e determinação de compostos orgânicos voláteis e/ou volatilizáveis. O processo de separação ocorre por meio da distribuição dos componentes da amostra entre a fase estacionária e a fase móvel constituída por um gás de arraste. Os principais componentes de um cromatógrafo a gás são: cilindro de gás, injetor, forno, coluna, detector, sistema de controle do instrumento e aquisição de dados (Collins; Braga; Bonato, 2006). Os detectores utilizados para a análise de compostos de interesse geoquímico são detector por ionização em chama (FID) e

espectrometria de massas (MS). O FID baseia-se na condutividade elétrica dos íons formados na chama do detector. Inicialmente, há somente a passagem do gás de arraste e a quantidade de íons produzidos é bem pequena, entretanto, quando um composto orgânico passa pela chama, há uma produção maior de cargas devido à formação de íons e elétrons livres, dentre outros, gerando um aumento de corrente. Em um sistema GC/MS, os analitos separados no cromatógrafo a gás são bombardeados por elétrons e fragmentados gerando íons positivos, negativos e radicais e a separação ocorre devido à diferença entre massa/carga dos íons gerados. Em um espectro de massas aparecem picos de intensidades variáveis, cada qual corresponde um íon com uma razão massa/carga (m/z) característica (Hübschmann, 2009).

2.7 Lagoa da Conceição

A Lagoa da Conceição é uma laguna localizada no centro-leste da Ilha de Santa Catarina à latitude 27°34' S e à longitude 48°27' O. O corpo lagunar, que possui área de 19,2 km² e largura entre 150 m e 2,5 km, se distribui em uma configuração alongada e irregular entre dunas e morros resultando em subsistemas que apresentam peculiaridades em relação aos parâmetros físico-químicos da coluna d'água (Sierra; Soriano-Sierra; Salim, 1999).

Três subsistemas constituem a Lagoa da Conceição, sendo conhecidos como: Lagoa Central, do Norte e do Sul, ou simplesmente Lagoa do Meio, de Cima e de Baixo (Figura 5) (Barbosa, 2003).



Figura 5. Mapa geográfico da Lagoa da Conceição (SC) apresentando os subsistemas Central, Norte e Sul. Retirado de: <http://maps.google.com>, em 10 de janeiro de 2012.

Dentre os três subsistemas, a Lagoa do Norte apresenta a água mais límpida bem como homogeneidade para os parâmetros físico-químicos. No subsistema Sul há turbidez elevada e pequenas variações de oxigênio dissolvido na coluna d'água. Turbidez intermediária e estratificação vertical em relação à salinidade, temperatura e oxigênio dissolvido são as principais características do subsistema central (Odebrecht; Gomes Júnior, 1999).

Na estratificação salina deste subsistema, têm-se águas com menor salinidade na superfície e mais salinas e densas no fundo (Odebrecht; Gomes Júnior, 1999). A alta salinidade (18-33‰) da camada profunda do subsistema Central é atribuída à ligação da

laguna com o oceano através do Canal da Barra. Antigamente, o canal abria e fechava a cada seis meses (dependendo da maré) e a salinidade variava de 15 a 18‰ (Barbosa, 2003). Com a abertura permanente do canal pela Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC) em 1982, verificaram-se profundas mudanças no sistema, desde o aumento da salinidade à alteração das espécies de fauna salobra para fauna marinha. Acredita-se que, atualmente, o ecossistema lagunar abrigue a fauna dos dois ambientes (Barbosa, 2003).

De acordo com Odebrecht e Gomes Júnior (1999), a estratificação mais notável, no subsistema central, é observada para o oxigênio dissolvido, para o qual valores próximos à saturação foram encontrados na superfície e condição de anoxia próximo ao fundo. Esta estratificação é mantida em todas as épocas do ano, sendo responsável pela estagnação das águas da camada inferior, o que causa anoxia. A situação de anoxia no subsistema central é agravada pela falta de circulação de água. A Lagoa da Conceição é um ecossistema aquático no qual a circulação da água, influenciada principalmente pela ação dos ventos e das variações dos ciclos de marés, não alcança toda a coluna d'água durante o ano inteiro.

Segundo Fonseca (2006), a eutrofização devido à atividade humana tem contribuído para a anoxia da Lagoa da Conceição. Fonseca e Braga (2006) avaliaram a concentração de fósforo e outros nutrientes dissolvidos na Lagoa da Conceição. A partir dos resultados obtidos, o ambiente foi classificado como trófico a hipertrófico, devido ao aumento da proliferação de algas oportunistas e as altas

concentrações de nutrientes em relação a medidas realizadas em décadas anteriores.

Anoxia, eutrofização e processos relacionados à produtividade aquática podem acarretar mudanças nos processos geoquímicos que ocorrem em um ecossistema aquático (Fonseca, 2006). A abundância e a identidade de determinados biomarcadores geoquímicos permite avaliar as mudanças de aporte de matéria orgânica. Desta forma, fenômenos que ocorrem na coluna d'água, como anoxia e eutrofização, permanecem registrados na matéria orgânica sedimentar na forma de biomarcadores geoquímicos (Zimmerman; Canuel, 2000).

Um estudo realizado no Laboratório de Química Ambiental e Geoquímica (LQAG) demonstrou a utilização de C/N, IPC e biomarcadores para a avaliação das fontes de matéria orgânica em amostras de sedimento da Lagoa da Conceição (SC). Foram analisadas cinco amostras de sedimentos superficiais e um testemunho sedimentar, sendo que os pontos de coleta foram escolhidos de forma a obter sedimentos ricos em matéria orgânica. Os resultados obtidos indicaram que a matéria orgânica sedimentar é proveniente, principalmente, de plantas terrestres. Não foram identificados compostos provenientes de aporte antropogênico (Silva et al., 2008).

As amostras de sedimentos utilizadas no trabalho citado foram coletadas em regiões que diferem em alguns aspectos importantes da região de anoxia que foi exposta até o momento. Não há trabalhos relacionados à matéria orgânica em amostras de sedimentos do subsistema central da Lagoa da Conceição. Esta região apresenta uma tendência à degradação ambiental por aspectos como

característica heterotrófica, longo tempo de residência d'água e pequena taxa de exportação dos compostos dissolvidos. Desta forma, é de extrema importância avaliar as consequências da anoxia e eutrofização na matéria orgânica sedimentar do subsistema Lagoa Central.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Analisar quali e quantitativamente os biomarcadores geoquímicos presentes em amostras de sedimentos superficiais e de testemunho em um local anóxico da Lagoa da Conceição.

3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o ambiente de estudo em relação aos parâmetros: temperatura, salinidade, condutividade e oxigênio dissolvido;
- Avaliar a produtividade do ambiente ao longo do testemunho sedimentar por meio da correlação das concentrações de carbono orgânico total (COT) e clorofila-a;
- Obter informações preliminares sobre a origem da matéria orgânica sedimentada utilizando razões como C/N e H/C;
- Inferir a condição redox predominante do ambiente utilizando a razão C/S e os isoprenóides pristano e fitano;
- Analisar, por meio de técnicas cromatográficas, as seguintes classes de lipídios: alcanos, álcoois, ácidos graxos e esteróis.
- Associar os biomarcadores geoquímicos detectados às respectivas origens e avaliar a sua distribuição ao longo do testemunho;
- Avaliar a influência do período de coleta na concentração e distribuição dos biomarcadores geoquímicos;
- Correlacionar os resultados obtidos em relação aos biomarcadores com fenômenos que ocorrem na Lagoa da Conceição, como: anoxia, eutrofização e ocupação humana.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostragem

O ponto de coleta das amostras analisadas neste trabalho situa-se no subsistema central da Lagoa da Conceição (SC), apresenta as coordenadas (27°36'048"S e 48°27'371"O) e é representativo da região que apresenta anoxia (Figura 6). A localização do ponto de amostragem foi obtida a partir de GPS (Global Positioning System).

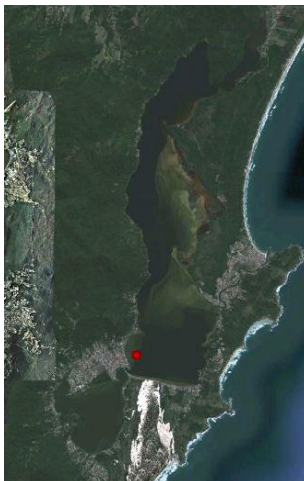


Figura 6. Localização geográfica da Lagoa da Conceição (SC) ilustrando o ponto de coleta.

A amostragem, realizada por um mergulhador com equipamento apropriado, constitui-se de três amostras de sedimentos superficiais (aproximadamente 5 cm) e um testemunho (perfil sedimentar). As amostras superficiais foram coletadas em 30/03/2010, 25/06/2010 e 25/01/2011, sendo denominadas C1, C2 e C3, respectivamente. O testemunho foi coletado em 30/03/2010.

Para a coleta das amostras de sedimentos superficiais foram utilizados frascos de vidro e para a coleta do testemunho, um tubo de policloreto de polivinila (PVC) com 5 cm de diâmetro e aproximadamente 60 cm de profundidade. As amostras foram mantidas em um *freezer* até o momento do fracionamento. O testemunho foi seccionado a cada 3 cm e as porções resultantes liofilizadas em um liofilizador F105 (Edwards).

Durante a coleta, os parâmetros físico-químicos da coluna d'água (salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido e condutividade) foram medidos *in situ* com auxílio de um sensor DO 85 (YSI, Yellow Springs, OH, USA).

4.2 Reagentes

Os reagentes, solventes e padrões utilizados neste trabalho estão resumidamente descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Lista de reagentes, solventes e padrões utilizados no desenvolvimento do trabalho

Reagentes, solventes e padrões	Marca
Solventes: Acetato de etila, acetona, diclorometano, metanol e hexano (UV/HPLC)	Mallinckrodt Chemicals
Ácido acético P.A	Grupo Química
Ácido clorídrico P.A	Cromoline
Cobre em pó, sulfato de sódio e alumina (todos P.A)	Vetec
Clorofórmio UV/HPLC	Vetec
Sílica gel (diâmetro: 0,05 – 0,20 mm)	Carlo Erba
Padrões de recuperação: $n\text{-C}_{16}\text{d}_{34}$ e p-terfenil deuterado	Sigma Aldrich
Padrões internos: 5α -colestano e heneicosanol	Sigma Aldrich
Padrão interno: n -alcano $\text{C}_{30}\text{d}_{62}$	AccuStandard
Padrão de n -alcanos $\text{C}_{11}\text{-C}_{40}$ e de ácidos graxos metilados	AccuStandard
Padrões: colesterol, colestanol, estigmasterol, sitosterol e heneicosanol	Sigma Aldrich
Cloreto de acetila	Fluka
N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida – BSTFA	Supelco

4.3 Análise elementar de CHNS

Aproximadamente 0,5 g de cada porção liofilizada foi descarbonatada com 1 mL de solução HCl 0,1 mol L⁻¹. As amostras foram mantidas a 60 °C para eliminação da água. O processo foi repetido com água desionizada para retirada do excesso de HCl e, posteriormente, as amostras foram enviadas para a Central de Análises do Departamento de Química (UFSC) para determinação de CHNS por meio do analisador elementar EA 1110 (Carlo Erba).

4.4 Análise de feopigmentos

A extração dos feopigmentos foi realizada em triplicata a partir de 1 g de sedimento utilizando 5 mL de acetona e água (9:1). O extrato foi combinado e, então, submetido à centrifugação (3000 rpm) por aproximadamente 15 minutos. Após esta etapa, uma alíquota do sobrenadante foi retirada e submetida à análise por espectroscopia de absorção molecular na região do visível (UV/Vis). As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro UV/Vis com arranjo de diodo modelo 8452-A (HP). A concentração de clorofila-a foi determinada de acordo com a equação 4.

$$\text{Clorofila} - a = \frac{(11,64x A_{663} - 2,16x A_{645} + 0,10x A_{630})x v}{ml} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

Clorofila-a = $\mu\text{g g}^{-1}$;

v = volume de solvente usado na extração (mL);

m = massa de amostra utilizada na extração (g);

l = caminho óptico (1 cm);

A₆₆₃ = absorvância em 663 nm;

A_{645} = absorbância em 645 nm;

A_{630} = absorbância em 630 nm.

4.5 Extração e fracionamento dos lipídios

O fluxograma apresentado na Figura 7 ilustra esquematicamente os processos de extração e fracionamento dos lipídios, sendo descritos detalhadamente nas sessões seguintes.

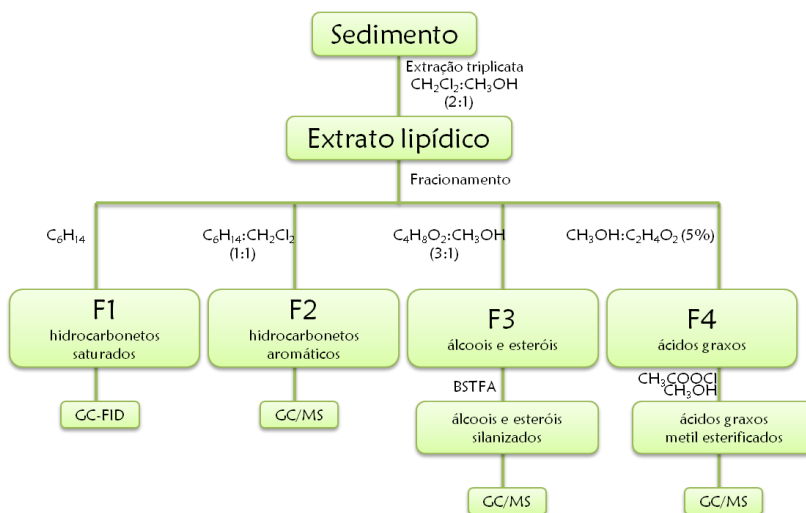


Figura 7. Fluxograma do processo de extração e fracionamento dos lipídios.

4.5.1 Extração

Anteriormente ao processo de extração, as amostras de sedimentos foram tratadas com cobre ativado para a remoção de enxofre elementar, uma vez que este é um interferente nas análises cromatográficas de matrizes ambientais. Para realizar a ativação, pesou-se 2,0 g de cobre em pó em tubos de ensaio e adicionou-se 5 mL de ácido clorídrico concentrado. Os tubos foram agitados em agitador do tipo vortex por alguns segundos e a mistura em seguida

foi centrifugada. O sobrenadante contendo o ácido foi retirado e seguiu-se com a lavagem do cobre com metanol, diclorometano e metanol (1:1) e diclorometano até a eliminação da cor amarela da solução. Desta forma o cobre fica ativado sequestrando o enxofre molecular das amostras na forma de complexo.

Os lipídios livres foram extraídos a partir de 5 g de sedimento liofilizado. Em um tubo de vidro próprio para extração, foi adicionado o sedimento, 2 g de cobre ativado e os padrões de recuperação (alcano *n*-C₁₆D₃₄ e *p*-terfenil deuterado) utilizados para a avaliação da eficiência de extração dos compostos. Para a obtenção dos lipídios, a extração foi realizada em triplicata com 15 mL de diclorometano e metanol (2:1). O sistema líquido/sólido foi agitado em vortex para melhor homogeneização e, posteriormente, mantido em ultra-som por 30 minutos. Na sequência, os tubos foram centrifugados com o intuito de separar o sobrenadante. Após a extração em triplicata, o sobrenadante combinado foi concentrado (\approx 1 mL) por rotaevaporação e, posteriormente, submetido ao fluxo de nitrogênio gasoso para eliminação do solvente restante.

4.5.2 Fracionamento

O extrato lipídico de cada amostra foi fracionado por cromatografia sólido-líquido em quatro frações conforme o incremento da polaridade dos compostos. A separação foi realizada em uma coluna de vidro (capacidade para 50 mL) preenchida com 5 g de sílica gel, 1 g de alumina e 1 g de cobre ativado. A sílica gel e a alumina foram desativadas previamente com 5 % de água.

A fração um (F1), correspondente aos hidrocarbonetos saturados, foi eluída com 40 mL de hexano. Os hidrocarbonetos

policíclicos aromáticos (ausentes em todas as amostras) e demais compostos neutros insaturados, correspondendo a fração dois (F2), foram eluídos com 30 mL de hexano e diclorometano (1:1). Na fração três (F3) foram eluídos os álcoois e esteróis, utilizando-se 30 mL de acetato de etila e metanol (2:1). Para a eluição dos ácidos graxos, fração quatro (F4), foram utilizados 30 mL de acetato de etila e ácido acético (5%). Cada fração foi concentrada (≈ 1 mL) por rotaevaporação e, posteriormente, submetida ao fluxo de nitrogênio gasoso para eliminação do solvente restante. As frações F1 e F2 foram avolumadas para 1 mL de hexano e armazenadas em *freezer* até o momento da análise cromatográfica. Os compostos presentes nas frações F3 e F4 foram derivatizados anteriormente à análise cromatográfica.

4.5.3 Derivatização

Os álcoois e esteróis (F3) foram silanizados com 50 μ L de BSTFA, durante 1 hora, sob temperatura de 60 °C. O excesso de reagente foi eliminado sob fluxo de gás nitrogênio e os compostos silanizados avolumados para 1 mL de hexano. A derivatização da F3 foi realizada no dia da análise cromatográfica.

Os ácidos graxos foram esterificados utilizando-se 1 mL de uma solução de metanol e cloreto de acetila (2 %). O cloreto de acetila foi adicionado vagarosamente sob o metanol refrigerado devido ao caráter exotérmico da reação. O frasco contendo a mistura reacional foi mantido a 60 °C durante 12 horas. Para extração dos ácidos esterificados, adicionou-se ao frasco 1 mL de clorofórmio e 1 mL de solução 10 % KCl. A mistura foi então agitada em vortex e centrifugada para separação das fases orgânica e aquosa. Com uma

pipeta Pasteur retirou-se a fase orgânica e a mesma foi submetida a uma microcoluna de vidro contendo sulfato de sódio anidro (previamente seco a 200 °C durante 12 horas) para retirada de vestígios de água. O procedimento de extração dos ácidos esterificados foi realizado em triplicata para evitar perdas de compostos na fase aquosa. Após, o solvente foi eliminado sob fluxo de nitrogênio gasoso e os compostos avolumados para 1 mL de hexano. As amostras da F4 foram armazenadas em *freezer* até o momento da análise cromatográfica.

4.5.4 Equipamentos

A identificação e quantificação dos *n*-alcanos foi realizada em um cromatógrafo a gás com detector de chama modelo 2014 (Shimadzu), utilizando o software *GC solution* para aquisição e análise dos dados. A análise cromatográfica de ácidos graxos, álcoois e esteróis foi realizada em um cromatógrafo a gás TraceGC Ultra (Thermo Finnigan) acoplado ao espectrômetro de massas Polaris Q, utilizando o software *Xcalibur* para aquisição e análise dos dados. As análises foram realizadas no modo de varredura de íons totais (“*full scan*” de 50 a 500 u) em 70 eV. Em ambos os cromatógrafos, utilizou-se uma coluna capilar de 30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 μm espessura filme, sendo a fase estacionária constituída por polidimetilsiloxano e 5% grupos fenila (DB-5). A injeção de cada extrato (1 μL) foi realizada manualmente no modo sem divisão de fluxo (“*splitless*”). Os programas de temperatura utilizados para as análises cromatográficas da F1, F3 e F4 estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Condições cromatográficas para a análise da F1, F3 e F4

Condições	F1	F3	F4
Temperatura Inicial (°C)	60	50	50
Tempo (min.)	6	5	5
Rampa 1 (°C min ⁻¹)	5	5	5
Temperatura 1 (°C)	300	300	300
Isoterma (min.)	10	20	20
Linha de transferência (°C)	-	280	280
Fonte de íons (°C)	-	175	175

4.5.5 Fração 1 (F1)

A F1 consiste, principalmente, de *n*-alcanos saturados e dos isoprenóides pristano e fitano. Os compostos presentes na F1 foram identificados e quantificados por GC-FID. A identificação foi realizada com base no tempo de retenção de padrões e a quantificação utilizando C₃₀d₆₂ como padrão interno cromatográfico. As soluções utilizadas para obtenção da curva analítica foram preparadas nas concentrações de 1,0; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0 µg mL⁻¹ e continham os *n*-alcanos (C9-C40) além de pristano e fitano

4.5.6 Fração 3 (F3)

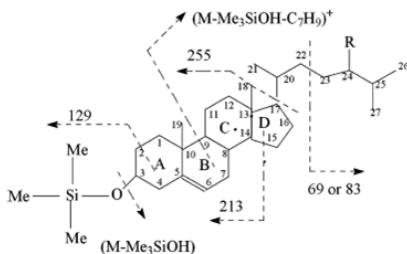
Os álcoois e esteróis silanizados foram analisados por GC/MS. Os álcoois foram identificados com base no perfil de fragmentação observando-se os íons de *m/z* 97 e 117, característicos de álcoois primários e secundários, respectivamente. Os esteróis foram identificados através do tempo de retenção de padrões ou através da comparação do espectro de massas obtido com o espectro fornecido pela biblioteca NIST 2008 e literatura. Os fragmentos com maior intensidade relativa e o respectivo íon molecular utilizados para a identificação de cada esteroide estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Fragmentos m/z utilizados para a identificação de alguns esteróis

Esterol	Abreviatura	Fragmentos m/z	M^{+*}
5,(22E)-Colestadien-3 β -ol	$C_{27}\Delta^{5,22}$	<u>366</u> ,255,351	456
5 α -Colest-(22E)-en-3 β -ol	$C_{27}\Delta^{22}$	<u>255</u> ,269,345	458
5-Colesten-3 β -ol	$C_{27}\Delta^5$	<u>368</u> ,329,255	458
5 α -colestan-3 β -ol	$C_{27}\Delta^0$	<u>215</u> ,355,445	460
24-Metil-5,(22E)-Colestadien-3 β -ol	$C_{28}\Delta^{5,22}$	<u>380</u> ,255,365	470
24-Metil-5 α -Colest-(22E)-en-3 β -ol	$C_{28}\Delta^{22}$	<u>255</u> ,269,345	472
24-Metil-5-Colesten-3 β -ol	$C_{28}\Delta^5$	<u>382</u> ,343,367	472
24-Metil-5 α -colestan-3 β -ol	$C_{28}\Delta^0$	<u>215</u> ,369,459	474
24-Etil-5,(22E)-Colestadien-3 β -ol	$C_{29}\Delta^{5,22}$	<u>394</u> ,255,379	484
24-Etil-5 α -Colest-(22E)-en-3 β -ol	$C_{29}\Delta^{22}$	<u>255</u> ,345,269	486
24-Etil-5-Colesten-3 β -ol	$C_{29}\Delta^5$	<u>396</u> ,357,381	486
24-Etil-5 α -colestan-3 β -ol	$C_{29}\Delta^0$	<u>215</u> ,383,473	488
4 α ,23,24-Trimetil-5 α -Colest-(22E)-en-3 β -ol	$C_{30}\Delta^{22}$	<u>359</u> ,269,388	500

* íon molecular para o esteroil silanizado; m/z é o pico base.

Observam-se perfis de fragmentações características para esteróis de acordo com a posição e o número de insaturações. Os possíveis modos de fragmentação que os esteróis silanizados apresentam podem ser visualizados no esquema da Figura 8.

**Figura 8.** Principais modos de fragmentação de esteróis silanizados.

A quantificação dos álcoois e esteróis foi realizada utilizando α -colestano como padrão interno cromatográfico. Para alguns esteróis e álcoois não se tinha padrão e, portanto, a quantificação destes compostos foi realizada com base na curva analítica do composto

com tempo de retenção mais próximo. As curvas analíticas foram obtidas a partir de soluções contendo os padrões: colestanol, colesterol, estigmasterol, β -sitosterol e heneicosanol nas concentrações de 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

4.5.7 Fração 4 (F4)

Os ácidos graxos metilados foram identificados com base no perfil de fragmentação observando-se o íon de m/z 143, característico destes compostos, e pelo tempo de retenção de padrões de ácidos graxos metil esterificados (FAME). As soluções de FAME (C12-C28) utilizadas para a obtenção das curvas analíticas foram preparadas nas concentrações de 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Parâmetros físico-químicos

A análise de parâmetros como temperatura, oxigênio dissolvido (OD), condutividade e salinidade pode auxiliar na caracterização do ambiente em estudo. Para tanto, estes parâmetros foram medidos *in situ* na coluna d'água do subsistema central da Lagoa da Conceição, de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros físico-químicos medidos *in situ* na Lagoa da Conceição em março de 2010

Profundidade (m)	Temperatura (°C)	OD (mg L ⁻¹)	Salinidade (‰)	Condutividade (mS cm ⁻¹)
0,0	18,0	8,54	18,6	29,9
0,5	18,0	8,65	18,7	30,1
1,0	18,2	8,42	19,0	30,6
1,5	19,0	8,10	20,7	33,6
2,0	20,0	6,37	25,7	41,6
2,5	21,0	3,67	30,4	46,9
3,0	21,1	3,34	31,2	47,9
3,5	21,0	2,60	31,8	48,7
4,0	21,1	0,50	32,7	50,0
4,5	21,2	0,00	33,1	50,5
5,0	20,8	0,00	33,3	50,8
5,2	20,8	0,00	33,5	50,9

Observando-se os dados, verifica-se que a temperatura da coluna d'água variou pouco com a profundidade, enquanto que a salinidade apresentou mudanças consideráveis, principalmente em torno de 2,0 m. Os valores obtidos para a salinidade encontram-se dentro da faixa que classifica as camadas de água de mesohalinas (5-18‰) a eurihalinas (30-35‰) (Esteves, 1998). O ambiente de estudo apresenta, portanto, uma estratificação salina com águas mesohalinas na superfície e eurihalinas, mais densas, no fundo. Segundo Esteves (1998), a água dos oceanos apresenta salinidade média de 35‰. Os valores de salinidade no fundo da laguna sugerem que a estratificação

apresentada pelo subsistema central é influenciada pela ligação da mesma com o mar através do Canal da Barra.

Valores de OD na faixa de 8,65 a 0,00 mg L⁻¹ foram observados na superfície e no fundo da coluna d'água, respectivamente. De acordo com a classificação de ambientes aquáticos em relação à concentração de OD, condições óxicas e anóxicas predominam na superfície e fundo, respectivamente (Rullkötter, 2006). Como consequência destes regimes de oxigenação têm-se biofacies aeróbicas na camada de água mesohalina e anaeróbicas na camada eurihalina.

Os dados físico-químicos referentes às outras coletas apresentaram o mesmo perfil de variação e pequenas mudanças nos valores.

A avaliação dos parâmetros físico-químicos da coluna d'água foi necessária para caracterizar e escolher o local de coleta. A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que o subsistema central da Lagoa da Conceição apresenta uma estratificação salina associada à anoxia no hipolímnio.

5.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS)

A análise elementar de CHNS permite obter informações acerca da produtividade primária e aporte de MO alóctone em ambientes aquáticos. Para testemunhos sedimentares, a análise elementar é utilizada para avaliar a variação da produtividade/aporte de MO terrestre que ocorre ao longo do tempo. Os resultados obtidos por meio das análises elementares de CHNS para o perfil sedimentar estão apresentados na Figura 9.

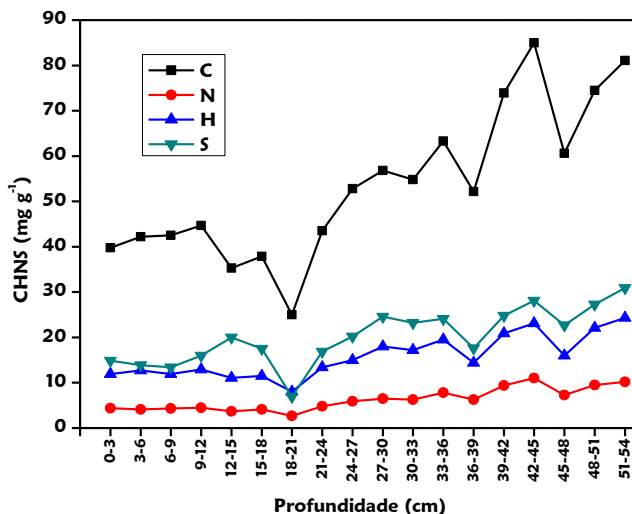


Figura 9. Variação da composição elementar de CHNS com a profundidade do perfil sedimentar.

As concentrações de CHNS variaram ao longo do perfil, sendo os menores valores obtidos para o intervalo de profundidade entre 18-21 cm e os maiores para 42-45 cm. As concentrações de nitrogênio variaram de 2,7 a 11 mg g⁻¹ e para o carbono orgânico total (COT) de 25,0 a 81,1 mg g⁻¹. De acordo com Pinturier-Geiss et al. (2002), valores semelhantes, variando de 18,0 a 61,0 mg g⁻¹, foram encontrados para COT em amostras de um testemunho proveniente de Bunnefjord (Noruega), um ambiente permanentemente anóxico, semelhante à Lagoa da Conceição. Um estudo acerca da variação da concentração de COT para ambientes que diferem na produtividade primária relata valores como 17,48 e 25,36 mg g⁻¹ para ambientes eutróficos (Méjanelle; Laureillard, 2008). Desta forma, o aporte e/ou a preservação de matéria orgânica na Lagoa da Conceição deve ser maior que aquele apresentado pelo ambiente eutrófico relatado, uma

vez que as concentrações obtidas para COT são para a maioria das profundidades, maiores que $25,4 \text{ mg g}^{-1}$.

Além da concentração de COT, a análise de feopigmentos também pode ser utilizada para avaliar a produtividade primária assim como o aporte de matéria orgânica. Os feopigmentos englobam os carotenoides e vários tipos derivados de clorofila, sendo a feofitina-a o mais importante quantitativamente. A Figura 10 apresenta o espectro UV/Vis de feopigmentos extraídos de algumas seções do perfil sedimentar.

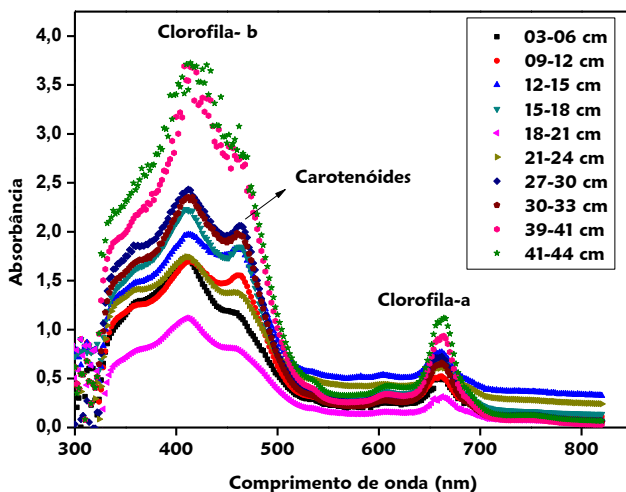


Figura 10. Espectro UV/Vis de feopigmentos extraídos de algumas seções do perfil sedimentar.

Foram observadas bandas de absorção de derivados de clorofilas a e b, além de carotenoides nas amostras analisadas. Os carotenoides correspondem a uma família diversa de compostos que apresentam coloração vermelha, laranja ou amarela. Estes compostos absorvem na faixa de 420 a 550 nm, resultando em bandas largas

que se sobrepõem à absorção de outros pigmentos (Wright; Jeffrey, 2006). A clorofila b, na forma de sua respectiva feofitina, apresenta duas bandas de absorção máxima, sendo a primeira em 435 nm, sobreposta à banda de carotenoides e, posteriormente, em 643 nm. A clorofila-a, presente na forma de feofitina, apresenta absorções características em 420 e 663 nm, sendo a absorção em maior comprimento de onda utilizada para a análise quantitativa.

As concentrações de clorofila-a foram obtidas utilizando a equação 4 e variaram de 29,5 a 105,6 $\mu\text{g g}^{-1}$. Não há trabalhos prévios acerca de feopigmentos em sedimento da Lagoa da Conceição. De acordo com Fontes et al. (2011), a camada de água anóxica da laguna tem apresentado maiores concentrações de biomassa fotossintética em relação à superfície. Em março de 2003, a camada de água anóxica apresentou concentração de clorofila-a em torno de 32,5 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Considerando que a concentração de clorofila-a e COT refletem a produtividade e o aporte de MO proveniente de plantas, estas variáveis devem apresentar comportamento semelhante de variação. A concentração de clorofila-a e COT para diferentes intervalos de profundidade do perfil sedimentar podem ser visualizadas na Figura 11.

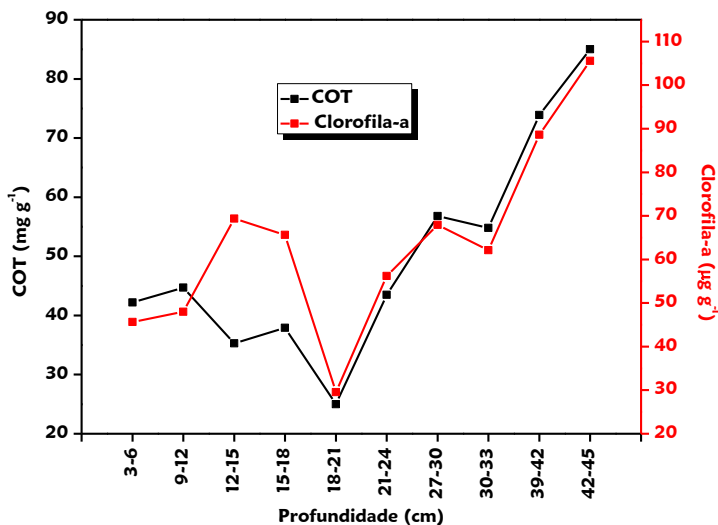


Figura 11. Variação da concentração de clorofila-a e COT para algumas secções do perfil sedimentar.

As variações de clorofila-a e COT ao longo do perfil apresentaram boa semelhança ($r_{\text{Spearman}}=0,75$)^a indicando o predomínio de matéria orgânica proveniente de algas. Outra observação relevante é a menor concentração destes parâmetros na superfície em relação às profundidades maiores. Estes resultados indicam que a produtividade primária e/ou o aporte de MO terrestre atualmente é menor em relação ao ocorrido em décadas anteriores.

Além da concentração absoluta de COT, razões baseadas na análise elementar são comumente utilizadas em geoquímica orgânica a fim de diagnosticar a origem da matéria orgânica sedimentar, assim como para avaliar a condição redox do ambiente. As razões C/N, H/C e C/S, obtidas a partir das análises de CHNS, para o testemunho estão apresentadas na Figura 12.

^a Todos os coeficientes de correlação de Spearman apresentados na discussão deste trabalho estão listados no apêndice 1.

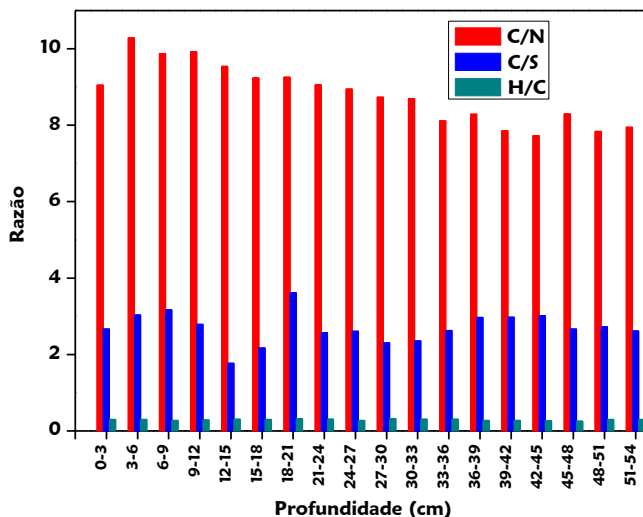


Figura 12. Razões C/N, C/S e H/C para os diversos intervalos de profundidade do perfil sedimentar.

A razão C/S é utilizada para inferir a condição redox no meio ambiente, enquanto que as razões C/N e H/C são utilizadas para obter informações preliminares sobre a origem da matéria orgânica.

Valores abaixo de 3,0 para C/S indicam condições redutoras e acima, oxidantes (Borrego et al., 1998). Os valores obtidos para C/S, entre 1,77 e 3,62, revelam que o subsistema Central da Lagoa da Conceição é um ambiente onde predominam condições redutoras. Em muitos ambientes, a alta concentração de enxofre em ambientes anóxicos é atribuída à ação de bactérias sulfato redutoras sobre a matéria orgânica (Neretin et al, 2006). De acordo com Fontes et al. (2011), bactérias púrpuras sulfato redutoras contribuem com 1,2% da densidade bacteriana total do subsistema central da Lagoa da Conceição e, ainda, sua biomassa contribui com porcentagens muito maiores (12,2%) devido seu grande biovolume. Estes resultados

indicam que bactérias púrpuras sulfato redutoras contribuem significativamente para a produção primária do ambiente de estudo e, conseqüentemente, para a condição redutora observada.

Bactérias, fitoplâncton e plantas terrestres apresentam valores para C/N em torno de 4, 6 e maior que 20, respectivamente (Peters; Walters; Moldowan, 2005). As amostras do perfil sedimentar apresentaram valores entre 7,73 e 10,29 para C/N indicando que a matéria orgânica sedimentada é proveniente de fontes como bactérias, plantas e, principalmente, algas.

Derivados de plantas superiores com alto conteúdo de lignina e carboidratos apresentam H/C entre 1,3 e 1,5 enquanto que derivados de plâncton, com grande quantidade de lipídios e proteínas, apresentam valores entre 1,7 e 1,9 (Rodrigues Neto; Madureira, 2000). A razão H/C foi menor que 0,32 para todos os intervalos de profundidade, indicando um alto teor de núcleos aromáticos e/ou moléculas poliisaturadas no testemunho analisado. Resultado semelhante foi observado para a Lagoa do Peri, localizada na Ilha de Santa Catarina, onde a razão H/C apresentou valores entre 0,15-0,19 (Rodrigues Neto; Madureira, 2000).

As razões C/N e H/C possibilitaram inferir que a matéria orgânica sedimentar no subsistema central da Lagoa da Conceição é proveniente de restos de plantas, bactérias e, principalmente, algas. Os valores obtidos para a razão C/S permitem classificar o ambiente como redutor. As maiores concentrações de clorofila-a e COT, assim como a forte correlação entre estes parâmetros, indicam que a produtividade primária na laguna já foi maior do que é atualmente.

5.3 Biomarcadores geoquímicos: testemunho sedimentar

Para a avaliação mais detalhada das fontes de MO e condições de preservação de sedimentos é necessário obter diferentes fontes de informações sobre o mesmo ambiente. Desta forma, algumas classes de compostos que fornecem informações sobre a MO presente nos sedimentos são os hidrocarbonetos alifáticos, álcoois, esteróis e ácidos graxos. Estes biomarcadores geoquímicos fornecem informações mais detalhadas sobre a contribuição de diferentes fontes da matéria orgânica que parâmetros como COT e razão C/N.

5.3.1 Hidrocarbonetos alifáticos

Os hidrocarbonetos alifáticos presentes na F1 das amostras sedimentares consistem em uma série de *n*-alcanos e alcanos ramificados como pristano e fitano. As análises cromatográficas dos hidrocarbonetos apresentaram, para a maioria das amostras, o perfil cromatográfico apresentado na Figura 13^b.

^b O espectro de massas característico de alcanos está apresentado no apêndice 7.

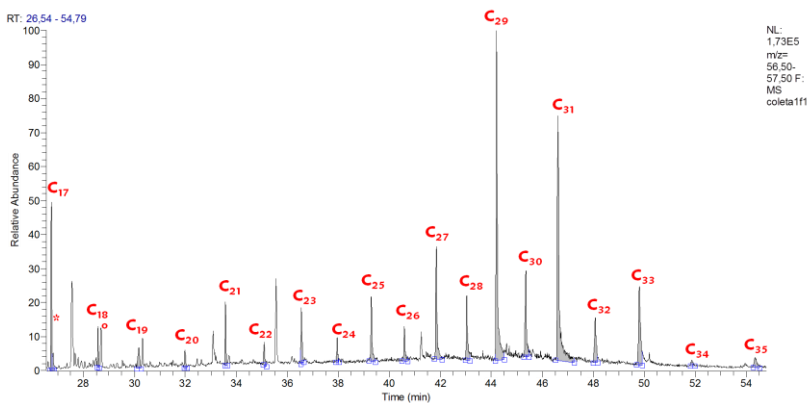


Figura 13. Cromatograma de íons extraídos m/z 57 representativo da série de n -alcanos presentes na F1 (intervalo de profundidade: 33-36 cm). C_n indica o número de carbono dos n -alcanos. Os símbolos * e \circ correspondem aos alcanos ramificados pristano e fitano, respectivamente.

Os compostos identificados na F1 das amostras sedimentares incluem pristano, fitano e uma série de n -alcanos de C_{17} a C_{35} . A predominância de n -alcanos com número ímpar de carbono no perfil cromatográfico, principalmente C_{29} e C_{31} , indicam o aporte de MO constituinte da parede celular de plantas terrestres, enquanto que a presença de C_{17} , em menor contribuição, evidencia o aporte proveniente de fontes aquáticas como bactérias e algas, principalmente. O perfil de distribuição da série de n -alcanos encontrado neste estudo é semelhante ao descrito para amostras de sedimentos não contaminados do Sistema Estuarino de Laguna (Tarozo; Frena; Madureira, 2010).

A eficiência de extração dos compostos da F1 pode ser representada pelas porcentagens de recuperação do padrão n -alcano $C_{16}d_{34}$, para o qual valores na faixa de 85 a 105% foram obtidos. Os intervalos de recuperação encontrados neste trabalho estão dentro do limite aceito pela ANVISA e INMETRO, de 50 a 120 %, para

amostras complexas como sedimento. As curvas analíticas dos compostos da F1 forneceram coeficientes de correlação acima de 0,99, de acordo com o recomendado pela ANVISA e INMETRO (Ribani et al., 2004).

As concentrações individuais para os hidrocarbonetos lineares C_{17} - C_{35} , assim como para os isoprenóides pristano e fitano, estão apresentadas no apêndice 2. A partir destes dados foram calculadas as concentrações para *n*-alcanos totais, C_{17} - C_{19} (característico de aporte aquático) e C_{27} - C_{31} (característico de aporte terrestre) e a variação das mesmas em relação à profundidade do perfil sedimentar pode ser visualizada na Figura 14.

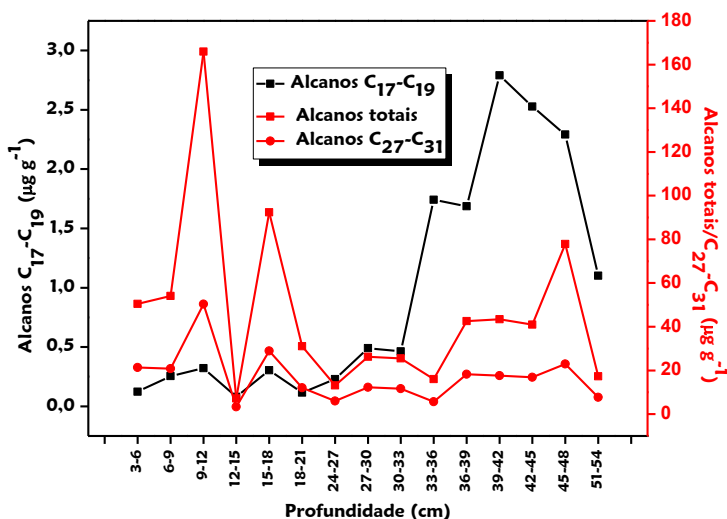


Figura 14. Variação da concentração de alcanos totais, C_{17} - C_{19} e C_{27} - C_{31} em relação à profundidade do perfil sedimentar.

As concentrações de *n*-alcanos totais apresentaram ampla variação em relação à profundidade, sendo os valores 165,3 e 7,13 $\mu\text{g g}^{-1}$ encontrados para os intervalos de profundidades 9-12 e 12-15 cm,

respectivamente. Os *n*-alcanos C₂₇-C₃₁ apresentaram um perfil de variação semelhante (r Spearman=0,98) ao dos alcanos totais e predominância sobre C₁₇-C₁₉ para todos os intervalos de profundidade. Entretanto, a contribuição de *n*-alcanos C₁₇-C₁₉ apresentou aumento pronunciado abaixo de 33 cm. O aumento da concentração destes compostos de fontes aquáticas pode ser relacionado aos valores de RTA_{ALC} conforme apresentado na Figura 15.

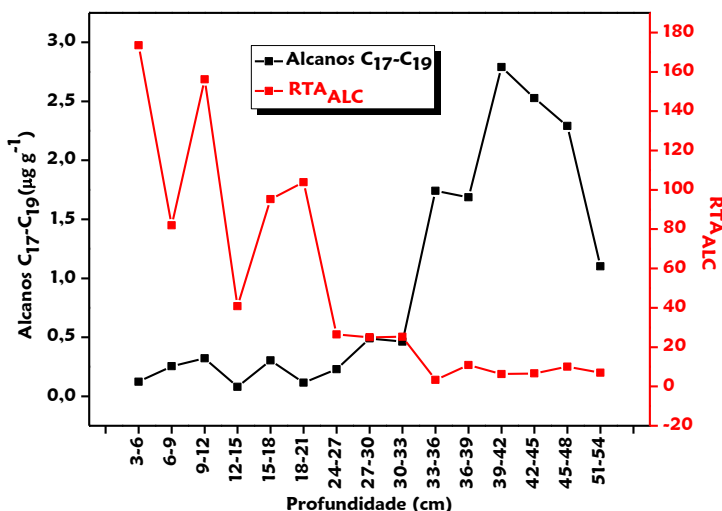


Figura 15. Variação da concentração de alcanos C₁₇-C₁₉ e RTA_{ALC} em relação à profundidade do perfil sedimentar.

Os valores para RTA_{ALC} foram maiores que a unidade para todos os intervalos de profundidade, demonstrando novamente a predominância do aporte alóctone sobre autóctone. Entretanto, esta razão, de modo geral, diminui com a profundidade, sendo consequência do aumento da concentração de C₁₇ e C₁₉. Os altos valores para RTA_{ALC} podem ser interpretados como associados à vegetação que contorna a laguna. Gramíneas (*Spartina densiflora* e

Spartina loisleur), juncos e mangues (*Avicennia schaueriana* e *Laguncularia racemosa*) constituem a vegetação em torno da Lagoa da Conceição e colaboram com uma parcela da matéria orgânica (Barbosa, 2003).

Os valores para IPC variaram de 1,25 a 3,25. Os valores próximos a 3,0 refletem a predominância de alcanos de origem biogênica/terrestre sobre aqueles de origem antropogênica (petróleo). Os valores de IPC próximos à unidade são normalmente encontrados para amostras de sedimentos contaminados por petróleo. Entretanto, estes valores baixos para IPC podem representar um aporte biogênico quando estão associados ao aporte de microorganismos e matéria orgânica reciclada (Jeng, 2006). Microorganismos como bactérias tem sido apontados como fontes destes *n*-alcanos não comuns (Mille et al., 2007). Ainda, em relação à fonte biogênica/aquática, foi observado durante um *bloom* de diatomáceas, que o valor de IPC obtido a partir de uma série de *n*-alcanos C₁₅-C₃₃ apresentou valor próximo a unidade (Bieger; Abrajano; Hellou, 1997). Alguns autores relacionam a presença não comum de alcanos com número de carbono par e, baixos valores de IPC, à condição redox do ambiente, sendo que estes alcanos podem ser originados da redução de outros compostos funcionalizados como, por exemplo, ácidos graxos (Souza, 2011). O trabalho de Kuhn et al. (2010) relatou a ocorrência de *n*-alcanos com número par de carbono em gramíneas e solos onde há predomínio deste tipo de vegetação. Todas essas fontes relatadas podem estar contribuindo para os valores baixos de IPC encontrados neste trabalho. A condição redutora do ambiente e o predomínio de gramíneas foram descritas inicialmente no presente estudo. A

predominância de diversas espécies de diatomáceas na Lagoa da Conceição tem sido relatada por Odebrecht (1999).

Os alcanos ramificados, pristano e fitano, são originados da ramificação fitol da molécula de clorofila sob condições oxidantes e redutoras, respectivamente (Peters; Walters; Moldowan, 2005). Por isso, estes isoprenóides são utilizados como um indicativo da condição redox do meio. Em todas as amostras, houve predominância de fitano em relação ao pristano indicando um ambiente de sedimentação redutor. Este resultado corrobora com aquele obtido utilizando a razão C/S.

Os resultados da análise da F1 indicam o predomínio de n-alcanos de origem terrestre, o que contrasta com o aporte predominante de algas, indicado anteriormente pela razão C/N. Contudo, os alcanos representam apenas uma pequena parcela da matéria orgânica sedimentada. Além dos resultados referentes à clorofila-a e COT, outra evidência de que a produtividade da Lagoa da Conceição diminuiu é o aumento das concentrações de C₁₇ e C₁₉ e a diminuição dos valores de RTA_{ALC} ao longo do testemunho. Apesar do IPC apresentar valores baixos, estes não são atribuídos à contaminação petrogênica.

5.3.2 Álcoois

A análise cromatográfica da F3 compreende os n-álcoois e esteróis. A Figura 16 apresenta o cromatograma de íons extraídos m/z 97 representativo da série de n-álcoois presentes na F3^c.

^c O espectro de massas característico de álcoois está apresentado no apêndice 8.

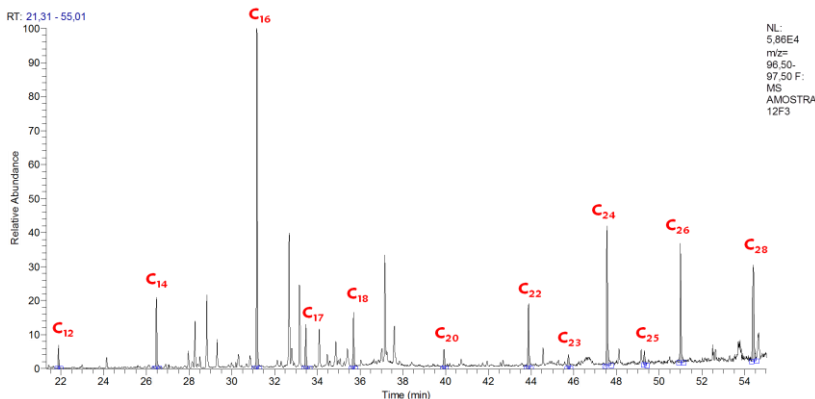


Figura 16. Cromatograma de íons extraídos m/z 97 representativo da série de n -álcoois presentes na F3 (intervalo de profundidade 33-36 cm). C_n indica o número de carbono dos n -álcoois.

Os n -álcoois identificados na F3 das amostras sedimentares variaram de C_{12} a C_{28} , com predomínio dos homólogos com número par de átomos de carbono. A forte distribuição bimodal para os n -álcoois identificados representa tanto a contribuição de MO proveniente de fontes aquáticas, como algas e bactérias, quanto de plantas terrestres. O aporte autóctone é evidenciado pela presença dos n -álcoois de cadeia curta, principalmente C_{16} , enquanto que os homólogos de cadeia longa, principalmente C_{24} - C_{28} , representam o aporte alóctone. Silva et al. (2008) também encontraram um perfil de distribuição bimodal para os n -álcoois nas amostras de sedimentos superficiais da Lagoa da Conceição. Entretanto, os máximos relatados são para os compostos C_{18} e C_{28} .

A quantificação dos álcoois foi realizada por meio da curva analítica obtida para o álcool heneicosanol, cujo coeficiente de correlação foi igual a 0,998. As concentrações dos n -álcoois C_{12} - C_{28} para cada intervalo de profundidade do testemunho estão listadas no apêndice 3. A partir destes dados foram calculadas as concentrações

para *n*-álcoois totais, C₁₂-C₁₆ (característico de aporte aquático) e C₂₄-C₂₈ (característico de aporte terrestre). A variação destas concentrações em relação à profundidade do testemunho pode ser visualizada na Figura 17.

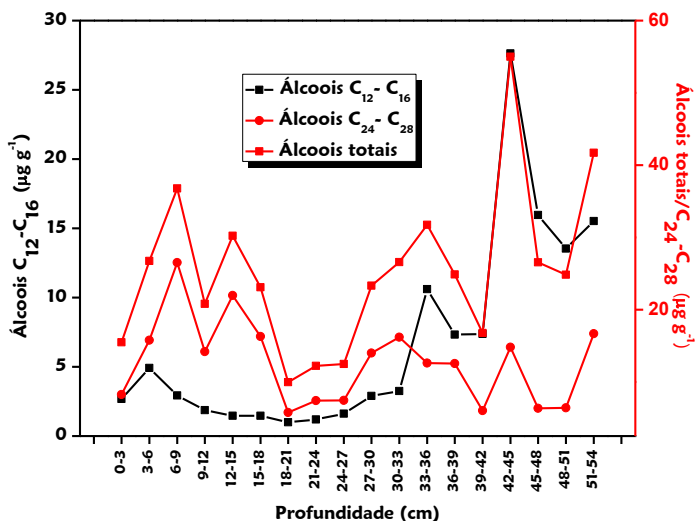


Figura 17. Variação da concentração de *n*-álcoois totais, C₁₂-C₁₆ e C₂₄-C₂₈ para o perfil sedimentar.

A concentração de *n*-álcoois totais variou de 9,9 a 55 µg g⁻¹ para os intervalos de profundidade 18-21 e 42-45 cm, respectivamente. As amostras de um perfil sedimentar, proveniente do sistema estuarino-lagunar de Mundaú-Manguaba (AL), apresentaram concentrações de *n*-álcoois totais na faixa de 0,8 a 39 µg g⁻¹ (Carreira et al., 2011). A comparação dos resultados indica que a Lagoa da Conceição apresenta maior produtividade ou preserva melhor a matéria orgânica devido às condições anóxicas da coluna d'água.

Os *n*-álcoois C₂₄-C₂₈ apresentaram o mesmo perfil de variação dos *n*-álcoois totais (r Spearman=0,68) e concentração maior que a

de seus homólogos C_{12} - C_{16} até 33 cm. A partir desta profundidade a contribuição de n -álcoois de origem autóctone aumentou, sendo inclusive maior que a dos homólogos de cadeia longa. O aumento da concentração de n -álcoois de origem aquática reflete nos valores de RTA_{OH} , conforme pode ser visualizado na Figura 18.

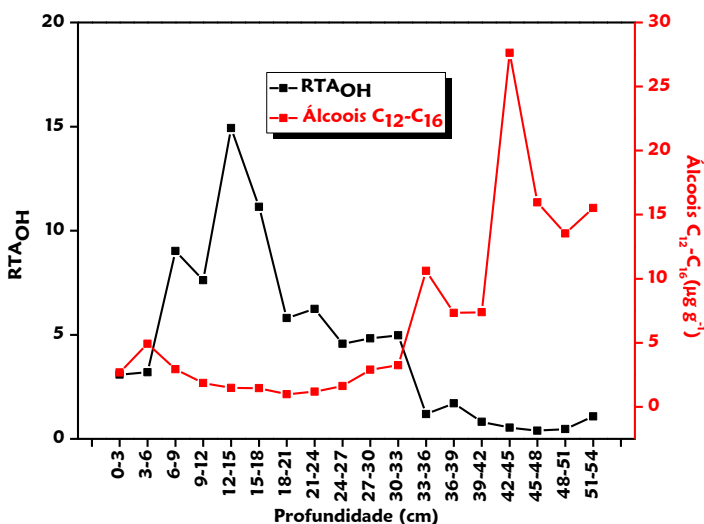


Figura 18. Variação da concentração de n -álcoois C_{12} - C_{16} e RTA_{OH} para o perfil sedimentar.

A maior contribuição de n -álcoois de origem autóctone (C_{12} - C_{16}) ao longo do perfil é acompanhada por valores menores de RTA_{OH} . Esta razão variou de 14,93 a 0,40 ao longo do perfil, sendo que os valores em torno da unidade ou menores prevaleceram para profundidades abaixo de 33 cm. Segundo Medeiros e Simoneit (2008) valores menores que a unidade para RTA_{OH} são um indicativo do aporte de n -álcoois proveniente de origem bacteriana.

A presença de álcoois secundários em amostras de sedimentos não tem sido relatada frequentemente. Logo, a utilização destes compostos como biomarcadores não é amplamente conhecida. Entretanto, é importante discuti-los neste trabalho visto que estes compostos podem fornecer informações adicionais às outras classes de biomarcadores. A Figura 19 apresenta o cromatograma de íons extraídos m/z 117 representativo da série de álcoois secundários presentes na F3^d.

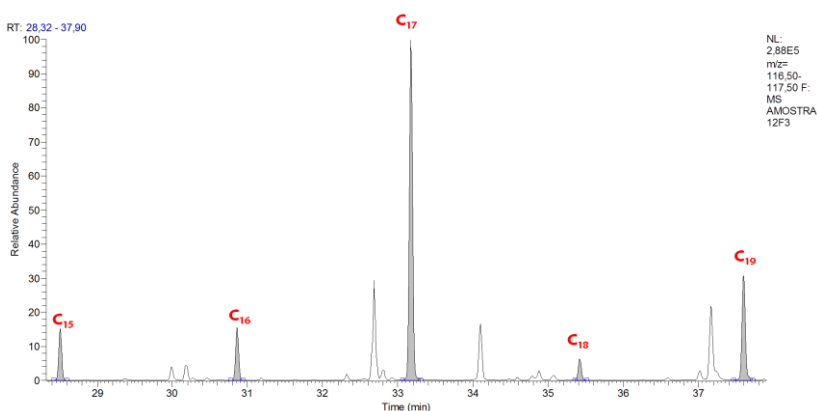


Figura 19. Cromatograma de íons extraídos m/z 117 representativo da série de álcoois secundários presentes na F3 (intervalo de profundidade: 33-36 cm). C_n indica o número de carbono dos álcoois secundários.

Foram identificados álcoois secundários (alcan-2-ol), de cadeia curta C_{15} - C_{19} , com predomínio de C_{17} . A literatura acerca destes álcoois é escassa. De acordo com Cranwell (1980), a presença de álcoois secundários em amostras de sedimentos é resultado do aporte de matéria orgânica proveniente de bactérias.

^d O espectro de massas característico de álcoois secundários está apresentado no apêndice 9.

As concentrações dos álcoois secundários C_{15} - C_{19} para cada intervalo de profundidade do testemunho estão listadas no apêndice 3. A partir destes dados, foram calculadas as concentrações totais para os álcoois secundários. A variação das concentrações de álcoois secundários e primários (C_{12} - C_{16}) em relação à profundidade do testemunho pode ser visualizada na Figura 20.

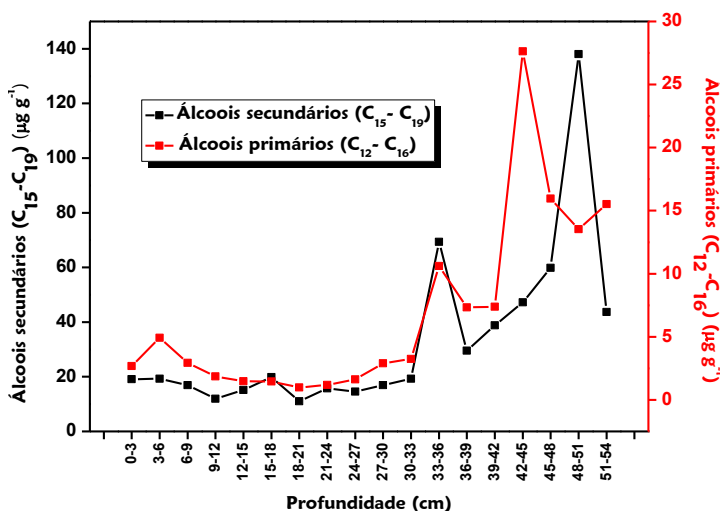


Figura 20. Variação da concentração de álcoois secundários C_{15} - C_{19} e primários C_{12} - C_{16} para os diversos intervalos de profundidade do perfil sedimentar.

A concentração de álcoois secundários totais variou de 11,06 a 138,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ para os intervalos de profundidade 18-21 e 48-51 cm, respectivamente. A variação da concentração dos álcoois secundários conforme profundidade do sedimento segue uma tendência semelhante (r Spearman=0,82) àquela apresentada pelos álcoois primários C_{12} - C_{16} . Este comportamento indica que os compostos relacionados são provenientes da mesma origem, ou seja, de organismos como bactérias e algas.

Os resultados obtidos a partir das análises de álcoois apresentaram maiores características de aporte aquático em relação às análises dos alcanos. As concentrações de C_{12} a C_{16} apresentaram aumento e RTA_{OH} diminuiu com a profundidade, de acordo com a maior produtividade em épocas passadas. A identificação de álcoois secundários, pouco usual, demonstra também o aporte de MO proveniente de bactérias.

5.3.3 Esteróis

Os esteróis presentes na F3 das amostras sedimentares consistem em uma série de compostos com pequenas variações como posições das duplas ligações, alquilações na cadeia cíclica e/ou lateral. A Figura 21 ilustra o cromatograma de íons totais representativo dos esteróis identificados na F3 do perfil sedimentar^e.

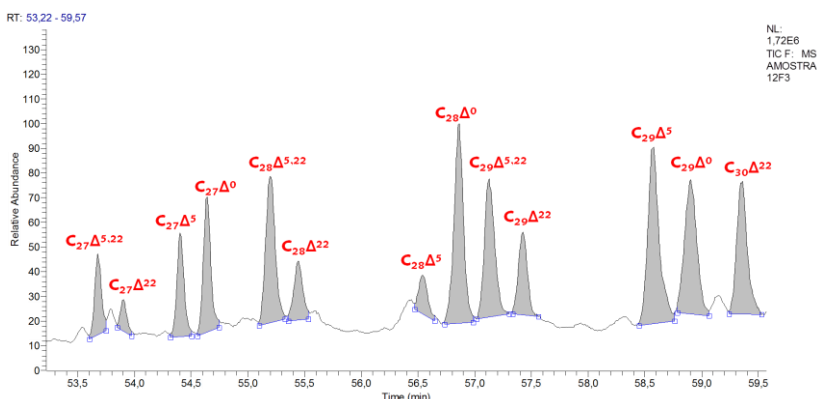


Figura 21. Cromatograma de íons totais representativo da série de esteróis presentes na F3 (intervalo de profundidade: 33-36 cm). C_n indica o número de carbono dos esteróis e Δ^x indica o número e a posição da dupla ligação na molécula.

^e Os espectros de massas característicos dos compostos: colestanol, colesterol, estigmasterol, β -sitosterol e dinosterol estão apresentados nos apêndices de 10 a 14.

Foram identificados tanto esteróis de origem alóctone como autóctone. Esteróis como estigmasterol ($C_{29}\Delta^{5,22}$) e β -sitosterol ($C_{29}\Delta^5$) são comumente utilizados como indicadores do aporte de MO originada de plantas terrestres. Estes esteróis foram identificados em todo o perfil, sendo o β -sitosterol ($C_{29}\Delta^5$) predominante. Resultados semelhantes foram encontrados em amostras de sedimentos superficiais da Lagoa da Conceição, sendo também $C_{29}\Delta^5$, o esteroide de origem terrestre predominante (Silva et al., 2008).

Epibrassicasterol ($C_{28}\Delta^{5,22}$), campesterol ($C_{28}\Delta^5$) e colesterol ($C_{27}\Delta^5$), presentes na maioria dos intervalos de profundidade, são considerados como indicadores de fontes aquáticas como diatomáceas, fito e zooplâncton, respectivamente. Outro esteroide de origem autóctone identificado foi o colest-5,22-dien-3 β -ol ($C_{27}\Delta^{5,22}$) que é comumente encontrado em crustáceos da subclasse *copepoda*, grupo muito importante e comum na composição da fauna de invertebrados aquáticos (Talbot et al., 2000).

As curvas analíticas dos esteróis: colesterol ($C_{27}\Delta^5$), colestanol ($C_{27}\Delta^0$), estigmasterol ($C_{29}\Delta^{5,22}$) e sitosterol ($C_{29}\Delta^5$) forneceram coeficientes de correlação acima de 0,99, de acordo com o recomendado pela ANVISA e INMETRO (Ribani, 2004). As concentrações dos esteróis identificados em cada intervalo de profundidade do perfil sedimentar estão listadas no apêndice 4. A concentração total de esteróis variou de 13,5 a 132,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ para os intervalos de profundidade 21-24 e 42-45 cm, respectivamente. Valores semelhantes, de 12,55 a 175,12 $\mu\text{g g}^{-1}$, foram encontrados para a concentração total de esteróis em um perfil sedimentar da Baía de

Chesapeake (USA), onde eventos anóxicos ocorrem frequentemente (Zimmerman; Canuel, 2000).

Para a avaliação da contribuição das fontes dos esteróis na composição da matéria orgânica, estes foram reunidos nos grupos C_{27} , C_{28} e C_{29} , cada qual abrange os compostos $\Delta^{5,22}$, Δ^{22} , Δ^5 e Δ^0 , além de C_{30} , correspondendo ao composto Δ^{22} . A Figura 22 apresenta a proporção da contribuição dos diferentes grupos de esteróis conforme aumento da profundidade do perfil sedimentar.

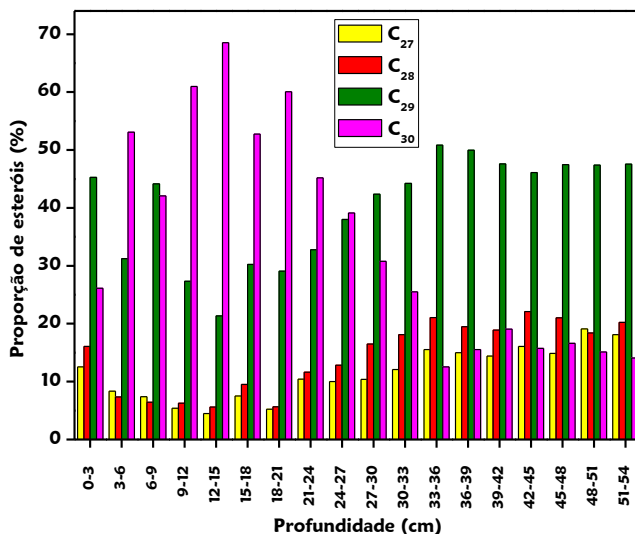


Figura 22. Proporção de esteróis com 27, 28, 29 e 30 átomos de carbono em relação à profundidade do perfil sedimentar.

A contribuição dos diversos grupos de esteróis, exposta na figura 22, indica predominância de C_{29} ou C_{30} dependendo do intervalo de profundidade do testemunho. A alta contribuição dos esteróis C_{29} ao longo do perfil sedimentar reflete o aporte de matéria orgânica proveniente das plantas presentes no entorno da Lagoa da

Conceição. A porcentagem de $C_{30}\Delta^{22}$ apresentou ampla variação, de 12,54 a 68,53 %, em relação à profundidade, sendo as maiores contribuições encontradas para as primeiras secções do testemunho, até aproximadamente 24 cm. O esterol $C_{30}\Delta^{22}$, dinosterol, é amplamente utilizado como biomarcador de dinoflagelados, entretanto, também foi encontrado em culturas de diatomáceas por alguns autores (Rampen et al., 2009b; Giner; Wikfors, 2011). Alguns estudos acerca de biomarcadores geoquímicos, em ambientes eutrofizados, demonstraram que $C_{30}\Delta^{22}$ é o esterol mais abundante devido à proliferação de dinoflagelados (Pinturier-Geiss et al., 2002; Hu et al., 2008). As porcentagens de dinosterol encontradas nas amostras analisadas são superiores às aquelas encontradas para ambientes eutróficos (21-24%) (Méjanelle; Laureillard, 2008). O desenvolvimento de diatomáceas e dinoflagelados é favorecido em ambientes eutrofizados, devido à disponibilidade de nutrientes, visto que estes são organismos de rápido crescimento (Hu et al., 2008). Um estudo avaliando o plâncton na Lagoa da Conceição identificou mais de trinta espécies de diatomáceas e onze de dinoflagelados na composição do fitoplâncton, além de sete espécies de dinoflagelados heterotróficos na composição do protozooplâncton (Odebrecht, 1999).

Os resultados obtidos a partir das análises de esteróis demonstraram que há predomínio de dinosterol até aproximadamente 24 cm de profundidade, quando passa a predominar esteróis do grupo C_{29} , característicos de plantas terrestres. A associação de dinosterol à dinoflagelados demonstra o processo de eutrofização que a Lagoa da Conceição vem sofrendo.

5.3.4 Ácidos graxos

A análise cromatográfica da F4 compreende os ácidos graxos lineares e ramificados, ambos derivatizados na forma de metil ésteres. A Figura 23 apresenta o cromatograma de íons extraídos m/z 143 representativo da série de ácidos presentes na F4^f.

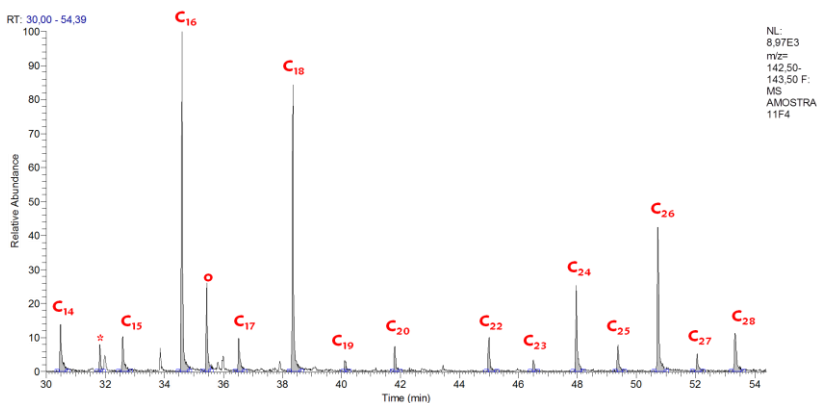


Figura 23. Cromatograma de íons extraídos m/z 143 representativo da série de ácidos graxos esterificados correspondentes a F4 (intervalo de profundidade: 30-33 cm). C_n indica o número de carbono dos ácidos. Os símbolos * e ° correspondem aos ácidos C_{15} e C_{17} ramificados, respectivamente.

Os ácidos graxos identificados na F4 das amostras sedimentares variaram de C_{14} a C_{28} , com forte predomínio dos homólogos com número par de átomos de carbono. O aporte autóctone é evidenciado pela presença dos ácidos C_{14} - C_{18} , enquanto que os homólogos C_{24} - C_{28} , com menor contribuição, representam o aporte alóctone. Em termos de distribuição, os ácidos graxos identificados na Lagoa da Conceição apresentaram uma grande similaridade com os presentes em sedimentos de outros ambientes

^f O espectro de massas característico de ácidos graxos metilados está apresentado no apêndice 15.

aquáticos da Ilha de Santa Catarina, como a Lagoa do Peri e o Manguezal do Itacorubi (Rodrigues Neto; Madureira, 2000; Silva; Madureira, 2012). A distribuição dos ácidos graxos apresentou uma maior predominância de compostos característicos de microorganismos aquáticos como bactérias, fito e zooplâncton, quando comparado à distribuição da série de alcanos e álcoois.

As curvas analíticas construídas para a quantificação dos ácidos graxos (C_{12} - C_{28}) forneceram coeficientes de correlação acima de 0,99 e as concentrações dos homólogos identificados em cada intervalo de profundidade do perfil sedimentar estão listadas no apêndice 5. A concentração de ácidos graxos totais variou de 23,9 a 283,4 $\mu\text{g g}^{-1}$. Os valores de RTA_{AC} variaram de 0,17 a 2,77, sendo os menores valores encontrados para as maiores profundidades do testemunho.

Além dos ácidos graxos lineares, foram identificados ácidos graxos ramificados, principalmente o iso C_{15} e C_{17} . Estes compostos ramificados são amplamente utilizados como biomarcadores da atividade bacteriana (Allen et al., 2010). Estudos realizados por Fontes et al. (2011) concluíram que bactérias heterotróficas anaeróbicas, principalmente bactérias púrpuras sulfato redutoras, representam uma contribuição significativa na produção primária da Lagoa da Conceição.

Os resultados obtidos a partir das análises de ácidos graxos apresentaram maiores características de aporte aquático em relação às análises de alcanos e álcoois. De acordo com a menor produtividade que o ambiente vem apresentando, as concentrações de C_{12} a C_{16} diminuíram e os valores de RTA_{AC} aumentaram em profundidades mais recentes. A identificação de ácidos graxos ramificados, característicos

de bactérias, demonstra, juntamente com os álcoois secundários, o aporte de MO proveniente de atividade bacteriana.

5.3.5 Análise de agrupamento hierárquico: análise de Cluster

A técnica de agrupamento hierárquico interliga as amostras por suas associações, produzindo um dendrograma onde as amostras semelhantes são agrupadas segundo as variáveis escolhidas (Moita Neto; Moita, 1998). A Figura 24 apresenta o dendrograma obtido para o testemunho sedimentar, onde as amostras são os intervalos de profundidades e as variáveis são as concentrações dos biomarcadores geoquímicos analisados.

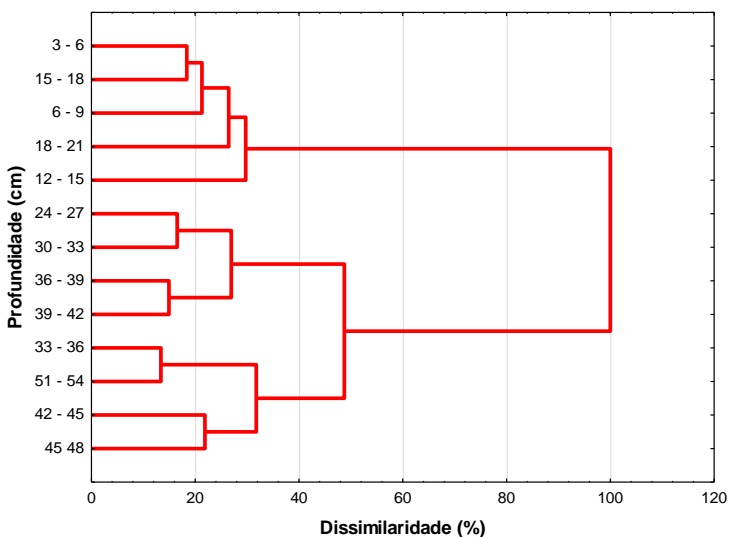


Figura 24. Dendrograma obtido da análise de agrupamento hierárquico utilizando como variáveis os biomarcadores geoquímicos analisados. Método de agrupamento: método de Ward.

Os dendrogramas consistem em diagramas que representam a dissimilaridade entre os pares de amostras numa escala que vai de

zero (identidade) a cem (nenhuma similaridade) (Moita Neto; Moita, 1998).

A interpretação do dendrograma indica que existem dois grandes grupos que apresentam a maior dissimilaridade, ou seja, possuem variáveis que os tornam não semelhantes. Um dos grupos engloba os intervalos de profundidade entre 3 e 21 cm, enquanto o outro engloba os intervalos de profundidade entre 24 e 51 cm. O grupo que abrange as menores profundidades apresenta maior aporte de biomarcadores de origem terrestre e, principalmente, as maiores contribuições de dinosterol. O grupo que abrange as maiores profundidades apresenta o maior aporte de biomarcadores de origem aquática e, principalmente, as menores contribuições de dinosterol. Desta forma, pode-se concluir que o dinosterol foi a variável que mais contribuiu para o agrupamento das amostras. Esses resultados indicam que a matéria orgânica sedimentar do subsistema central da Lagoa da Conceição é significativamente afetada pelo aporte de dinosterol, biomarcador de organismos que se proliferam em ambientes eutrofizados. Este processo que ocorre na coluna d'água permanece registrado no sedimento e revela que o fenômeno vem ocorrendo há algum tempo no ambiente de estudo.

A análise de agrupamento hierárquico permitiu classificar os diversos intervalos de profundidade em dois grupos principais. Um dos grupos é caracterizado por maior aporte de MO de origem terrestre e dinosterol, enquanto o outro apresenta maior aporte aquático e é menos influenciado pelo dinosterol.

5.4 Biomarcadores geoquímicos: Amostras de sedimentos superficiais

A Tabela 6 apresenta os resultados da análise elementar de CHNS e as razões associadas para as amostras de sedimentos superficiais C1, C2 e C3.

Tabela 6. Resultados da análise elementar de CHNS para as amostras C1, C2 e C3

Amostra	CONCENTRAÇÃO (mg g ⁻¹)				RAZÕES		
	C	H	N	S	C/N	H/C	C/S
C1	75,1	20,1	9,3	26,9	8,1	0,27	2,79
C2	72,4	19,4	9,2	24,1	7,9	0,27	3,00
C3	46,7	13,9	5,2	21,7	8,9	0,30	2,13

As concentrações de COT, assim como de nitrogênio e hidrogênio foram maiores para as amostras C1 e C2 em relação a C3. As razões C/N e H/C foram semelhantes para todas as amostras e estão dentro da faixa relatada para o testemunho. A razão C/S apresentou valores iguais ou menores que 3,0 para todas as amostras indicando a característica redutora do ambiente em diferentes períodos.

As concentrações obtidas para os alcanos, álcoois, esteróis e ácidos graxos nas amostras de sedimentos superficiais C1, C2 e C3 estão listadas no apêndice 6. A partir destes dados, foram calculadas as concentrações totais de cada classe de lipídio nas diferentes amostras. A variação da concentração de alcanos, esteróis, ácidos e álcoois nas amostras C1, C2 e C3 pode ser observada na Figura 25.

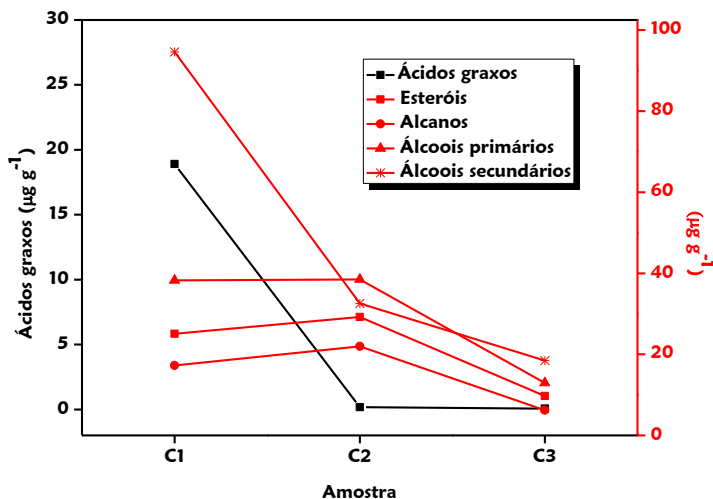


Figura 25. Variação da concentração de alcanos, álcoois, esteróis e ácidos graxos nas amostras C1, C2 e C3.

A amostra C3 apresentou as menores concentrações para todas as classes de lipídios avaliados. Estes resultados estão de acordo com o menor valor de COT apresentado por esta amostra. Dentre as classes de lipídios analisadas, as concentrações dos ácidos graxos e álcoois secundários apresentaram maior diferença entre as amostras. A menor concentração destes compostos na amostra C3, coletada em janeiro, pode estar associada à menor atividade bacteriana, uma vez que a disponibilidade de MO é menor.

A Figura 26 apresenta a razão RTA calculada para álcoois e alcanos nas amostras C1, C2 e C3.

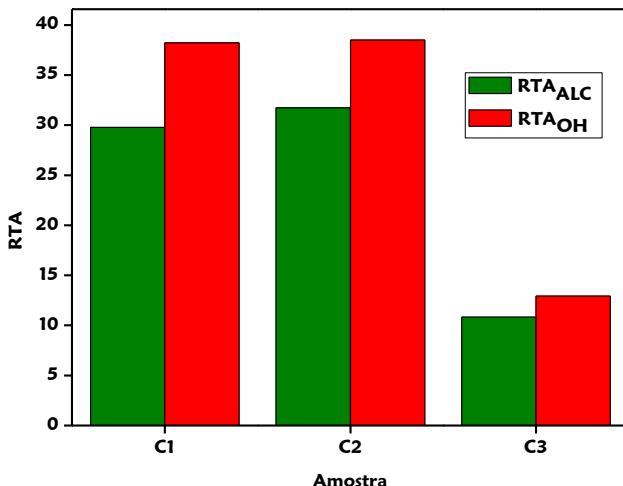


Figura 26. Valores de RTA_{ALC} e RTA_{OH} para as amostras C1, C2 e C3.

Além de apresentar as menores concentrações para os lipídios e COT, a amostra C3 apresentou os menores valores de RTA calculados para alcanos e álcoois. Associando a menor concentração de matéria orgânica à maior contribuição de alcanos e álcoois de origem aquática, os resultados sugerem que o aporte terrestre é menor no mês de janeiro comparado a março e junho. Estes resultados podem estar associados a fatores climatológicos. As chuvas, por exemplo, são menos intensas no verão que no inverno, contribuindo para o menor aporte de MO terrestre.

Em relação aos esteróis, a Figura 27 apresenta a contribuição dos grupos C_{27} , C_{28} , C_{29} e C_{30} nas amostras C1, C2 e C3.

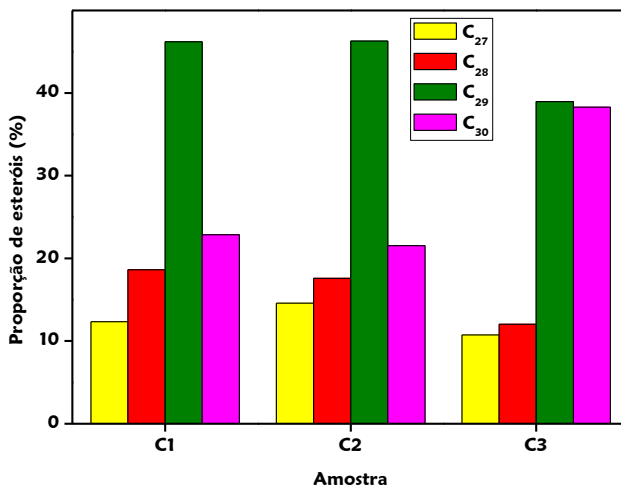


Figura 27. Proporção de esteróis C₂₇, C₂₈, C₂₉ e C₃₀ nas amostras C1, C2 e C3.

A contribuição dos diferentes grupos de esteróis também apresentou variação para as amostras de diferentes coletas. As amostras C1 e C2 apresentaram maior contribuição de esteróis C₂₉, característicos de plantas, em relação a C3. Estes resultados estão de acordo com os maiores valores para RTA_{ALC} e RTA_{OH}. Dentre as três amostras, C3 coletada no mês de janeiro, apresentou a maior porcentagem de contribuição para o dinosterol. Este resultado, provavelmente, está associado ao desenvolvimento de dinoflagelados e diatomáceas impulsionado pelo aporte de esgoto doméstico na laguna, uma vez que este é intensificado durante o verão. Silva et al. (2008) encontraram valores em torno de 30% para a contribuição de C₂₉ em amostras de sedimentos superficiais da Lagoa da Conceição. Entretanto, a presença de esterol C₃₀ (dinosterol) não foi relatada.

Os resultados da análise de CHNS obtidos para as amostras C1, C2 e C3 demonstraram que a amostra C3 apresenta menor teor de MO. A partir dos valores de RTA_{ALC} , RTA_{OH} e da proporção de esteróis C_{29} , foi observado que as amostras C1 e C2 apresentam maior aporte de MO de origem terrestre em relação a C3. A amostra C3, coletada em janeiro, demonstra o maior aporte de dinosterol, biomarcador de dinoflagelados.

5.4.1 Análise de agrupamento hierárquico: análise de Cluster

Para demonstrar a dissimilaridade entre as amostras provenientes de diferentes coletas, a análise de cluster foi aplicada utilizando os biomarcadores analisados como variáveis. A Figura 28 apresenta o dendrograma obtido da análise de agrupamento hierárquico para as amostras C1, C2 e C3.

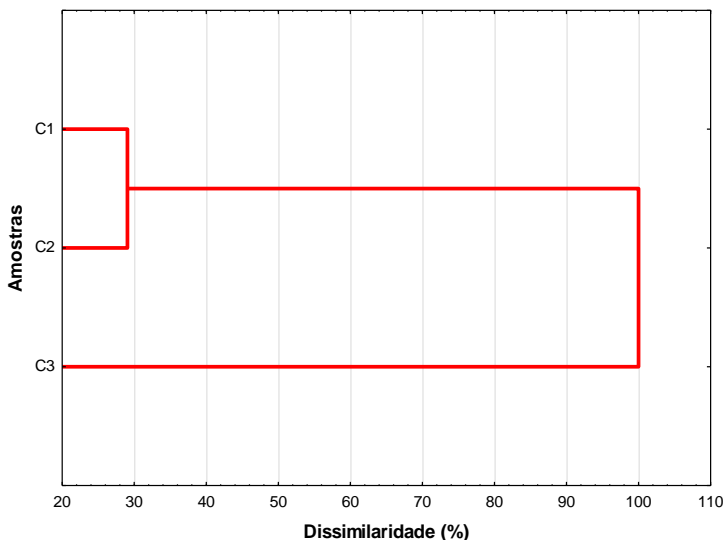


Figura 28. Dendrograma obtido da análise de agrupamento hierárquico para as amostras C1, C2 e C3. Método de agrupamento: método de Ward.

A interpretação do dendrograma indica que as amostras C1 e C2 apresentam mais de 70% de similaridade, enquanto a amostra C3 apresenta alta dissimilaridade com o grupo C1-C2. Desta forma, conclui-se que as amostras C1 e C2, coletadas em março e junho apresentam maior similaridade devido ao maior aporte de matéria orgânica terrestre e menor contribuição de dinosterol. A amostra C3 apresentou maior dissimilaridade com o grupo C1-C2 devido ao menor aporte de matéria orgânica terrestre e alta contribuição de dinosterol. Esses resultados indicam que a origem da matéria orgânica que chega ao sedimento do subsistema central da Lagoa da Conceição varia durante os períodos do ano e o aporte de dinosterol é maior durante o verão devido à situação agravada de eutrofização.

A análise estatística de agrupamento hierárquico permitiu avaliarmos a dissimilaridade entre as amostras C1, C2 e C3, provenientes de coletas realizadas em diferentes períodos. O dendrograma obtido demonstra que as amostras C1 e C2 são estatisticamente mais semelhantes que C3 devido ao maior aporte de MO de origem terrestre e menor contribuição de dinosterol.

5.5 Avaliação da diagênese de esteróis

Uma questão importante relacionada aos esteróis é a alteração que pode ocorrer nas estruturas destas moléculas. No meio aquático, os esteróis podem sofrer transformações diagenéticas por meio da atividade microbiana. A razão estanol/esterol pode ser utilizada para avaliar a hidrogenação da dupla ligação em esteróis Δ^5 gerando estanóis com configuração 5α (H) e 5β (H). A Tabela 7 apresenta a razão estanol/esterol (Δ^0/Δ^5) calculada para os esteróis C₂₇, C₂₈ e C₂₉ nas amostras de sedimentos superficiais e testemunho.

Tabela 7. Razão Δ^0/Δ^5 calculada para os esteróis C_{27} , C_{28} e C_{29}

Profundidade (cm)	Razão		
	$C_{27}\Delta^0/C_{27}\Delta^5$	$C_{28}\Delta^0/C_{28}\Delta^5$	$C_{29}\Delta^0/C_{29}\Delta^5$
0-3	1,356	1,523	0,359
3-6	1,103	1,924	0,647
6-9	1,011	1,541	0,259
9-12	0,939	1,415	0,642
12-15	0,751	1,386	0,638
15-18	0,955	1,914	0,605
18-21	1,027	1,648	0,928
21-24	1,076	1,578	0,760
24-27	0,937	1,680	0,481
27-30	1,147	1,124	0,431
30-33	1,487	1,264	0,401
33-36	2,301	1,465	0,323
36-39	2,333	1,914	0,404
39-41	1,856	1,546	0,420
41-45	2,176	1,511	0,436
45-48	1,818	1,549	0,399
48-51	1,484	1,479	0,304
51-54	1,799	1,466	0,382

Amostra	$C_{27}\Delta^0/C_{27}\Delta^5$	$C_{28}\Delta^0/C_{28}\Delta^5$	$C_{29}\Delta^0/C_{29}\Delta^5$
C1	1,738	1,653	0,499
C2	1,326	1,278	0,375
C3	1,066	1,869	0,453

Os resultados obtidos para a avaliação da alteração microbiana nas amostras de sedimentos superficiais foram semelhantes aos obtidos para o testemunho. A razão Δ^0/Δ^5 apresenta valores entre 0,3 e 0,6 para matéria orgânica fresca e sem alteração microbiana (Ribeiro; Knoppers; Carreira, 2011). Neste estudo, observaram-se valores para $C_{29}\Delta^0/\Delta^5$ menores que 0,6 indicando que o esterol $C_{29}\Delta^5$ é pouco alterado pela ação microbiana. Entretanto, para os pares $C_{27}\Delta^0/\Delta^5$ e $C_{28}\Delta^0/\Delta^5$, foram obtidos valores maiores que 0,6,

demonstrando que os esteróis $C_{27}\Delta^5$ e $C_{28}\Delta^5$ são facilmente alterados por meio da atividade de bactérias. Os resultados obtidos sugerem que os esteróis provenientes de organismos aquáticos apresentam-se lábeis enquanto aqueles de origem terrestre mostram-se melhor preservados. Os valores acima de 1,0 encontrados para estas razões sugerem que a hidrogenação da dupla ligação não seja a única fonte de estanois. Estes compostos têm sido encontrados em culturas de algumas espécies de diatomáceas (Smith et al., 1982). Segundo Odebrecht (1999), diversas espécies de diatomáceas estão presentes anualmente na Lagoa da Conceição.

A avaliação da alteração microbiana de esteróis nas amostras de sedimentos do subsistema central da Lagoa da Conceição revelou que o esteroi $C_{29}\Delta^5$ é menos susceptível a redução em comparação aos esteróis $C_{27}\Delta^5$ e $C_{28}\Delta^5$. Os valores altos para a razão Δ^0/Δ^5 podem também ser resultado do aporte de estanois provenientes de diatomáceas.

6 CONCLUSÃO

A partir da avaliação dos parâmetros físico-químicos concluiu-se que o subsistema central da Lagoa da Conceição apresenta uma estratificação salina e anoxia no hipolímnio.

A variação de clorofila-a e COT ao longo do perfil apresentaram forte correlação indicando o predomínio de MO proveniente de algas. Estes parâmetros aumentaram em profundidades maiores indicando que a produtividade primária na laguna atualmente é menor que o ocorrido em décadas anteriores. A razão C/N, entre 7,73 e 10,29, revela que a MO sedimentar é constituída de uma mistura de origens, como: plantas terrestres, detritos de bactérias e, principalmente, algas. A razão H/C, menor que 0,32, indica alto grau de insaturação para a matéria orgânica, possivelmente devido a substâncias húmicas e ligninas, uma vez que os compostos identificados são, principalmente, saturados. Os valores obtidos para C/S, entre 1,77 e 3,62, e a predominância de fitano sobre pristano revelam que o subsistema Central da Lagoa da Conceição é um ambiente onde predominam condições redutoras durante o ano inteiro.

O aporte alóctone foi evidenciado por esteróis C₂₉, álcoois e ácidos de C₂₄ a C₂₆ e, principalmente, pelos alcanos C₂₉ e C₃₁. Os valores baixos de IPC não representaram aporte petrogênico, pois fontes como bactérias, diatomáceas e gramíneas contribuem com n-alcanos pares e estão presentes na laguna de estudo. O aumento da concentração de alcanos C₁₇ e C₁₉, álcoois e ácidos de C₁₂ a C₁₆ foi acompanhado pela diminuição dos valores de RTA para essas classes, confirmando a maior produtividade em períodos passados. Álcoois

secundários de C_{15} a C_{19} e ácidos C_{15} e C_{17} ramificados foram os biomarcadores atribuídos ao aporte de MO proveniente de bactérias. A concentração destes compostos aumentou com a profundidade, estando de acordo com a maior produtividade que o ambiente apresentava. Uma variedade de esteróis saturados e insaturados foi detectada nas amostras analisadas, sendo a maior contribuição encontrada para os grupos C_{29} ou C_{30} , dependendo da profundidade. As amostras do testemunho até 24 cm foram agrupadas, pelo agrupamento hierárquico, devido à alta contribuição de dinosterol e maior aporte terrestre em relação às amostras de maior profundidade, que apresentaram maior aporte aquático devido à maior produtividade. Esse resultado foi atribuído ao desenvolvimento de dinoflagelados favorecido pela situação de eutrofização que a Lagoa da Conceição está sofrendo. A maior proporção de dinosterol associada à menor contribuição de biomarcadores de algas reflete a perda da diversidade do fitoplâncton no ambiente de estudo. A análise de agrupamento hierárquico demonstrou que as amostras C1 e C2 são mais semelhantes que C3 devido ao maior aporte de MO de origem terrestre e menor contribuição de dinosterol. Além disso, os resultados das amostras C1, C2 e C3 demonstraram que a origem da MO que atinge o sedimento é alterada ao longo do ano.

A avaliação da alteração microbiana de esteróis nas amostras de sedimentos indica que $C_{29}\Delta^5$ é menos susceptível a redução em comparação à $C_{27}\Delta^5$ e $C_{28}\Delta^5$. Os valores altos obtidos para a razão Δ^0/Δ^5 estão de acordo com a característica anóxica do ambiente e podem também ser resultado do aporte de estanóis provenientes de diatomáceas.

7 REFERÊNCIAS

AITKENHEAD-PETERSON, J. A.; McDOWELL, W. H.; NEFF, J. C. Sources, production, and regulation of allochthonous dissolved organic matter inputs to surface waters. In: FINDLAY, S. E. G.; SINSABAUGH, R. L. **Aquatic Ecosystems: Interactivity of dissolved organic matter**. Elsevier Science, 2003. p. 25-70.

ALLEN, M. A. et al. Lipid biomarkers in Hamelin Pool microbial mats and stromatolites. **Organic Geochemistry**, v. 41, p. 1207-1218, 2010.

AZEVEDO, D. A.; GONÇALVES, M. L.; SILVA, D. B. Organic geochemistry of the Angra dos Reis marine sediments: Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environment Forensics**, v. 8, p. 245-256, 2007.

BAKER, A. et al. Relating dissolved organic matter fluorescence and functional properties. **Chemosphere**, v. 73, n. 11, p. 1765-1772, 2008.

BARBOSA, T. C. P. **Ecolagoa**: um breve documento sobre a ecologia da bacia hidrográfica da Lagoa da Conceição. UFSC, CCB, 2003. 86p.

BELICKA, L. L.; MACDONALD, R. W.; HARVEY, H. R. Trace element and molecular markers of organic carbon dynamics along a shelf-basin continuum in sediments of the western Arctic Ocean. **Marine Chemistry**, v. 115, p. 72-85, 2009.

BIEGER, T.; ABRAJANOL, T. A.; HELLOU, J. Generation of biogenic hydrocarbons during a spring bloom in Newfoundland coastal (NW Atlantic) waters. **Organic Geochemistry**, v. 26, n. 3/4, p. 207-218, 1997.

BORREGO, J. et al. C/S ratios in estuarine sediments of the Odiel River-mouth, S. W. Spain. **Journal of Coastal Research**, v. 14, n. 4, p. 1276-1283, 1998.

CARREIRA, R. S. et al. Lipid biomarkers in deep sea sediments from the Campos Basin, SE Brazilian continental margin. **Organic Geochemistry**, v. 41, p. 879-884, 2010.

CARREIRA, R. S. et al. Lipids in the sedimentary record as markers of the sources and deposition of organic matter in a tropical Brazilian estuarine-lagoon system. **Marine Chemistry**, v. 127, p. 1–11, 2011.

CHIKARAISHI, Y. et al. Sources and transformation processes of pheopigments: Stable carbon and hydrogen isotopic evidence from Lake Haruna, Japan. **Organic Geochemistry**, v. 38, p. 985-1001, 2007.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. UNICAMP, 2006. 452p.

CRANWELL, P. A. Branched/cyclic alkanols in lacustrine sediments (Great Britain): recognition of iso- and anteiso-branching and stereochemical analysis of homologous alkan-2-ols. **Chemical Geology**, v. 30, p. 15-26, 1980.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. 2. ed. Interciencia, 1998. 602p.

FERNANDES, M. B. et al. Sources and fate of n-alkanols and sterols in sediments of the Amazon shelf. **Organic Geochemistry**, v. 30, p. 1075-1087, 1999.

FONSECA, A. Efeito da drenagem urbana nas características físico-químicas e biológicas da água superficial na Lagoa da Conceição (Florianópolis, SC, Brasil). **Biotemas**, v. 19, n. 2, p. 7-16, 2006.

FONSECA, A.; BRAGA, E. S. Temporal dynamic of the dissolved nutrients and the eutrophication processes in a southern Brazilian Coastal Lagoon, Conceição Lagoon. **Journal of Coastal Research**, v. 39, p. 1229-1233, 2006.

FONTES, M. L. S. et al. Primary production in a subtropical stratified coastal lagoon - contribution of anoxygenic phototrophic bacteria. **Microbial Ecology**, v. 61, p. 223–237, 2011.

GINER, J. L.; WIKFORS, G. H. “Dinoflagellate Sterols” in marine diatoms. **Phytochemistry**, v. 72, p. 1896–1901, 2011.

GOAD, L. J.; AKIHISA, T. **Analysis of Sterols**. Blackie Academic & Professional, 1997. 437p.

HARVEY, R. Sources and Cycling of Organic Matter in the Marine Water Column. In: VOLKMAN, J. K. **Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA**. 2. ed. Springer, 2006. p. 1-25.

HU, J. et al. Increased eutrophication offshore Hong Kong, China during the past 75 years: Evidence from high-resolution sedimentary records. **Marine Chemistry**, v. 110, p. 7-17, 2008.

HÜBSCHMANN, H-J. **Handbook of GC/MS: Fundamentals and Applications**. 2 ed. WILEY-VCH, 2009. 693 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA-IBGE. **Vocabulário básico de recursos naturais e meio ambiente**. 2. ed. 2004.

JAFFÉ, R. et al. Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study. **Organic geochemistry**, v. 32, p. 507-526, 2001.

JENG, W-L. Higher plant n-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments. **Marine Chemistry**, v. 102, p. 242-251, 2006.

JONGE, V. N.; ELLIOTT, M.; ORIVE, E. Causes, historical development, effects and future challenges of a common environmental problem: eutrophication. **Hydrobiologia**, v. 475/476, n.1, p. 1-19, 2002.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to organic geochemistry**. 2 ed. Blackwell Publishing, 2005. 393 p.

KUHN, T. K. The occurrence of short chain n-alkanes with an even over odd predominance in higher plants and soils. **Organic Geochemistry**, v. 41, p. 88-95, 2010.

LAMPERT, W.; SOMMER, U. **Limnoecology: The ecology of lakes and streams**. 2 ed. Oxford University Press, 2007. 324 p.

LU, Y.; MEYERS, P. A. Sediment lipid biomarkers as recorders of the contamination and cultural eutrophication of Lake Erie, 1909–2003. **Organic Geochemistry**, v. 40, p. 912-921, 2009.

MADUREIRA, L. A. S. Compostos orgânicos em sedimentos marinhos: Uma viagem ao fundo do oceano Atlântico Norte. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 814-824, 2002.

MANAHAN, S. E. **Fundamentals of Environmental Chemistry**. 2 ed. Lewis Publishers, 2001. 1003 p.

MEDEIROS, P. M.; SIMONEIT, B. R. T. Gas chromatography coupled to mass spectrometry for analyses of organic compounds and biomarkers as tracers for geological, environmental, and forensic research. **Journal of Separation Science**, v. 30, p. 1516-1536, 2007.

MEDEIROS, P. M.; SIMONEIT, B. R. T. Multi-biomarker characterization of sedimentary organic carbon in small rivers draining the Northwestern United States. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 52-74, 2008.

MÉJANELLE, L.; LAUREILLARD, J. Lipid biomarker record in surface sediments at three sites of contrasting productivity in the tropical North Eastern Atlantic. **Marine Chemistry**, v. 108, p. 59-76, 2008.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 5/6, p. 213-250, 1997.

MILLE, G. et al. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France). **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, p. 566-575, 2007.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998.

NERETIN, L. N. et al. Biogeochemistry of the Black Sea anoxic zone with a reference to sulphur cycle. In: NERETIN, L. N. **Past and Present Water Column Anoxia**, Springer, p. 69-104, 2006.

ODEBRECHT, C. Variações espaciais e sazonais do fitoplâncton, protozooplâncton e metazooplâncton na Lagoa da Conceição, Ilha de Santa Catarina, Brasil. In: SIERRA DE LEDO, B.; SORIANO-SIERRA, E. J. **O Ecossistema da Lagoa da Conceição**. UFSC, CCB, NEMAR, 1999. p. 145-170.

ODEBRECHT, C.; GOMES JÚNIOR, F. C. Hidrografia e matéria particulada em suspensão na Lagoa da Conceição, Ilha de Santa Catarina, SC, Brasil. In: SIERRA DE LEDO, B.; SORIANO-SIERRA, E. J. **O Ecossistema da Lagoa da Conceição**. UFSC, CCB, NEMAR, 1999. p. 35-61.

PANCONST, R. D.; BOOT, C. S. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. **Marine Chemistry**, v. 92, p. 239-261, 2004.

PEREIRA, R. et al. Composição molecular e origem paleobotânica de âmbar da Bacia do Araripe, Formação Santana. **Química Nova**, v. 32, n. 6, 1528-1533, 2009.

PETERS, K. E.; WALTERS C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History**, 2 ed. Cambridge, v. 1, 2005.

PINTURIER-GEISS, L. et al. Lipids as indicators of eutrophication in marine coastal sediments. **Journal of Microbiological Methods**, v. 48, p. 239-257, 2002.

RAMPEN, S. W. et al. Diatoms as a source for 4-desmethyl-23,24-dimethyl steroids in sediments and petroleum. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, p. 377-387, 2009a.

RAMPEN, S. W. et al. Occurrence and biomarker potential of 23-methyl steroids in diatoms and sediments. **Organic Geochemistry**, v. 40, p. 219-228, 2009b.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, M. A.; KNOPPERS, B. A.; CARREIRA, R. S. Fontes e distribuição de matéria orgânica sedimentar no complexo estuarino-

lagunar de Mundaú-Manguaba/AL, utilizando esteróis e alcoóis como indicadores. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1111-1118, 2011.

RITCHIE, J. D.; PERDUE, J. M. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 1, p. 85-96, 2003.

RODRIGUES NETO, R.; MADUREIRA, L. A. S. Caracterização de biomarcadores nos sedimentos da Lagoa do Peri, Ilha de Santa Catarina, SC. **Acta Limnológica Brasiliensia**, v. 12, p. 113-125, 2000.

RULLKÖTTER, J. Organic Matter: The Driving Force for Early Diagenesis. In: SCHULZ, H. D.; ZABEL, M. **Marine Geochemistry**. 2 ed. Springer, 2006. p. 125-168.

SCHEFUß, E. et al. Lipid biomarkers as major source and preservation indicators in SE Atlantic surface sediments. **Deep-Sea Research I**, v. 51, p. 1199-1228, 2004.

SCHMIDT, F.; HINRICHS, K-U.; ELVERT, M. Sources, transport, and partitioning of organic matter at a highly dynamic continental margin. **Marine Chemistry**, v. 118, p. 37-55, 2010.

SIERRA, M. M. S.; SORIANO-SIERRA, E. J.; SALIM, J. R. S. Distribuição espacial e temporal dos principais nutrientes e parâmetros hidrológicos da Lagoa da Conceição, SC, Brasil. In: SIERRA DE LEDO, B.; SORIANO-SIERRA, E. J. **O Ecossistema da Lagoa da Conceição**. UFSC, CCB, NEMAR, 1999. p. 63-87.

SIGEE, D. C. **Freshwater Microbiology**: Biodiversity and dynamic interactions of microorganisms in the aquatic environment. John Wiley & Sons Ltd, 2005. 524 p.

SILVA, C. A. et al. Distribution of Lipid Compounds in Sediments from Conceição Lagoon, Santa Catarina Island, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 8, p. 1513-1522, 2008.

SILVA, C. A.; Madureira; L. A. S. Source correlation of biomarkers in a mangrove ecosystem on Santa Catarina Island in southern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* (no prelo), 2012.

SIMONEIT, B. R. T. A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidations. **Mass Spectrometry Reviews**, v. 24, p. 719-765, 2005.

SIMONEIT, B. R. T. Biomarkers (molecular fossils) as geochemical indicators of life. **Advances in Space Research**, v. 33, p. 1255-1261, 2004.

SMITH, D. J. et al. Aspects of the steroid geochemistry of a recent diatomaceous sediment from the Namibian Shelf. **Oceanologica Acta**, v. 5, n. 3, p. 365-378, 1982.

SOUZA, D. B. et al. Distribution of n-alkanes in lacustrine sediments from subtropical lake in Brazil. **Chemie der Erde**, v. 71, p. 171-176, 2011.

SUN, M-Y.; WAKEHAM S. G. A study of oxic/anoxic effects on degradation of sterols at the simulated sediment-water interface of coastal sediments. **Organic Geochemistry**, v. 28, n. 12, p. 773-784, 1998.

SUN, M-Y.; WAKEHAM, S. G; LEE, C. Rates and mechanisms of fatty acid degradation in oxic and anoxic coastal marine sediments of Long Island Sound, New York, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 2, p. 341-355, 1997.

TALBOT, H. M. et al. Discrimination against 4-methyl sterol uptake during steryl chlorin ester production by copepods. **Organic Geochemistry**, v. 31, p. 871-880, 2000.

TAROZO, R.; FRENA, M.; MADUREIRA, L. A. S. Geochemical Markers as a Tool to Assess Sedimentary Organic Matter Sources of the Laguna Estuarine System, South Brazil: Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 12, p. 2308-2318, 2010.

TOLOSA, I. et al. Distribution of sterol and fatty alcohol biomarkers in particulate matter from the frontal structure of the Alboran Sea (S.W. Mediterranean Sea). **Marine Chemistry**, v. 82, p. 161-183, 2003.

VOLKMAN, J. K. et al. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 5/7, p. 1163-1179, 1998.

VOLKMAN, J. K. Lipid Markers for Marine Organic Matter. In: VOLKMAN, J. K. **Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA**. 2. ed. Springer, 2006. p. 27-70.

WAKEHAM, S. G. Microbial ecology of the stratified water column of the Black Sea as revealed by a comprehensive biomarker study. **Organic Geochemistry**, v. 38, p. 2070-2097, 2007.

WAKEHAM, S. G. Molecular indicators of diagenetic status in marine organic matter. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 24, p. 5363-5369, 1997.

WRIGHT, S. W.; JEFFREY, S. W. Pigment Markers for Phytoplankton Production. In: VOLKMAN, J. K. **Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA**. 2. ed. Springer, 2006. p. 71-104.

YOSHINAGA, M. Y.; SUMIDA, P. Y. G.; WAKEHAM, S. G. Lipid biomarkers in surface sediments from an unusual coastal upwelling area from the SW Atlantic Ocean. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 1385-1399, 2008.

ZIMMERMAN, A. R.; CANUEL, E. A. A geochemical record of eutrophication and anoxia in Chesapeake Bay sediments: anthropogenic influence on organic matter composition. **Marine Chemistry**, v. 69, p. 117-137, 2000.

ZIMMERMAN, A. R.; CANUEL, E. A. Bulk organic matter and lipid biomarker composition of Chesapeake Bay surficial sediments as indicators of environmental processes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 53, p. 319-341, 2001.

APÊNDICE

Apêndice 1. Coeficientes de correlação de Spearman.

	ALC aquáticos	ALC terrestre	ALC total	RTA ALC	ALOH aquáticos	ALOH terrestre	ALOH secundário	ALOH TOTAL	RTA ALOH	AC aquático	AC terrestre	AC total	RTA Ácido	EST % C27	EST % C28	EST % C29	EST % C30	EST TOTAL	Carbono	Nitrogênio	Hidrogênio	Enxofre
ALC aquáticos	1,00	0,14	0,16	-0,84	0,82	-0,33	0,82	0,21	-0,80	0,49	0,23	0,38	-0,69	0,83	0,88	0,83	-0,82	0,78	0,87	0,91	0,82	0,72
ALC terrestre	0,14	1,00	0,99	0,39	0,03	-0,03	0,00	-0,20	0,01	-0,18	-0,05	-0,16	0,04	-0,15	-0,10	-0,13	0,21	-0,23	-0,17	-0,13	-0,23	-0,40
ALC total	0,16	0,99	1,00	0,35	0,04	-0,04	0,02	-0,19	0,02	-0,15	0,01	-0,14	0,07	-0,17	-0,10	-0,11	0,21	-0,20	-0,16	-0,13	-0,24	-0,41
RTA ALC	-0,84	0,39	0,35	1,00	-0,74	0,25	-0,80	-0,34	0,74	-0,62	-0,28	-0,49	0,70	-0,84	-0,86	-0,85	0,88	-0,84	-0,86	-0,89	-0,83	-0,85
ALOH aquáticos	0,82	0,03	0,04	-0,74	1,00	0,00	0,86	0,66	-0,85	0,84	0,54	0,74	-0,80	0,82	0,84	0,79	-0,81	0,82	0,83	0,82	0,79	0,68
ALOH terrestre	-0,33	-0,03	-0,04	0,25	0,00	1,00	-0,07	0,68	0,47	0,21	0,33	0,29	0,11	-0,24	-0,21	-0,24	0,18	0,12	-0,14	-0,19	-0,13	-0,02
ALOH secundário	0,82	0,00	0,02	-0,80	0,86	-0,07	1,00	0,51	-0,78	0,72	0,41	0,62	-0,70	0,87	0,85	0,81	-0,85	0,76	0,72	0,76	0,71	0,68
ALOH TOTAL	0,21	-0,20	-0,19	-0,34	0,66	0,68	0,51	1,00	-0,22	0,72	0,62	0,71	-0,41	0,33	0,39	0,34	-0,40	0,65	0,41	0,36	0,37	0,40
RTA ALOH	-0,80	0,01	0,02	0,74	-0,85	0,47	-0,78	-0,22	1,00	-0,64	-0,32	-0,52	0,74	-0,87	-0,85	-0,80	0,82	-0,83	-0,78	-0,81	-0,76	-0,83
AC aquático	0,49	-0,18	-0,15	-0,62	0,84	0,21	0,72	0,72	-0,64	1,00	0,74	0,94	-0,73	0,67	0,68	0,56	-0,67	0,81	0,64	0,66	0,62	0,69
AC terrestre	0,23	-0,05	0,01	-0,28	0,54	0,33	0,41	0,62	-0,32	0,74	1,00	0,89	-0,16	0,34	0,39	0,20	-0,38	0,44	0,46	0,43	0,41	0,42
AC total	0,38	-0,16	-0,14	-0,49	0,74	0,29	0,62	0,71	-0,52	0,94	0,89	1,00	-0,49	0,59	0,59	0,44	-0,61	0,69	0,59	0,58	0,55	0,58
RTA Ácido	-0,69	0,04	0,07	0,70	-0,80	0,11	-0,70	-0,41	0,74	-0,73	-0,16	-0,49	1,00	-0,71	-0,75	-0,67	0,65	-0,77	-0,65	-0,71	-0,65	-0,72
EST % C27	0,83	-0,15	-0,17	-0,84	0,82	-0,24	0,87	0,33	-0,87	0,67	0,34	0,59	-0,71	1,00	0,92	0,88	-0,95	0,73	0,84	0,89	0,85	0,74
EST % C28	0,88	-0,10	-0,10	-0,86	0,84	-0,21	0,85	0,39	-0,85	0,68	0,39	0,59	-0,75	0,92	1,00	0,89	-0,93	0,83	0,86	0,90	0,84	0,76
EST % C29	0,83	-0,13	-0,11	-0,85	0,79	-0,24	0,81	0,34	-0,80	0,56	0,20	0,44	-0,67	0,88	0,89	1,00	-0,95	0,80	0,73	0,79	0,72	0,59
EST % C30	-0,82	0,21	0,21	0,88	-0,81	0,18	-0,85	-0,40	0,82	-0,67	-0,38	-0,61	0,65	-0,95	-0,93	-0,95	1,00	-0,82	-0,82	-0,87	-0,82	-0,72
EST TOTAL	0,78	-0,23	-0,20	-0,84	0,82	0,12	0,76	0,65	-0,63	0,81	0,44	0,69	-0,77	0,73	0,83	0,80	-0,82	1,00	0,71	0,74	0,69	0,70
Carbono	0,87	-0,17	-0,16	-0,86	0,83	-0,14	0,72	0,41	-0,78	0,64	0,46	0,59	-0,65	0,84	0,86	0,73	-0,82	0,71	1,00	0,99	0,99	0,89
Nitrogênio	0,91	-0,13	-0,13	-0,89	0,82	-0,19	0,76	0,36	-0,81	0,66	0,43	0,58	-0,71	0,89	0,90	0,79	-0,87	0,74	0,99	1,00	0,98	0,89
Hidrogênio	0,82	-0,23	-0,24	-0,83	0,79	-0,13	0,71	0,37	-0,76	0,62	0,41	0,55	-0,65	0,85	0,84	0,72	-0,82	0,69	0,99	0,98	1,00	0,91
Enxofre	0,72	-0,40	-0,41	-0,85	0,68	-0,02	0,68	0,40	-0,63	0,69	0,42	0,58	-0,72	0,74	0,76	0,59	-0,72	0,70	0,89	0,89	0,91	1,00
C/N	-0,85	0,30	0,27	0,94	-0,73	0,31	-0,78	-0,25	0,81	-0,58	-0,27	-0,46	0,74	-0,90	-0,90	-0,82	0,89	-0,74	-0,86	-0,91	-0,86	-0,87
C/S	0,09	0,35	0,40	0,11	0,27	-0,27	0,03	0,04	-0,30	-0,07	-0,10	-0,09	-0,02	0,06	0,01	0,17	-0,05	-0,01	0,03	0,00	-0,03	-0,30
H/C	-0,55	-0,45	-0,44	0,33	-0,56	0,12	-0,37	-0,21	0,51	-0,39	-0,30	-0,35	0,50	-0,40	-0,43	-0,46	0,37	-0,26	-0,42	-0,42	-0,31	-0,16

Apêndice 2. Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$ sed.) de alcanos determinadas por CG-FID nas F1 do testemunho sedimentar.

Profundidade (cm)	ALCANOS																			IPC	RTA _{ALC}		
	C ₁₇	pristano	C ₁₈	Fitano	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃			C ₃₄	C ₃₅
3-6	0,07	0,01	0,05	0,03	0,05	0,08	0,14	0,39	0,98	1,84	2,73	3,12	3,97	3,85	7,48	3,83	9,88	3,44	5,47	1,45	1,61	1,86	173,54
6-9	0,13	0,01	0,64	0,04	0,13	0,89	0,23	1,22	1,01	2,29	3,02	3,89	4,69	4,48	7,08	3,91	9,10	3,02	5,40	1,47	1,41	1,70	81,92
9-12	0,09	0,01	0,17	0,11	0,23	0,69	1,23	3,87	7,97	13,97	21,48	20,49	19,92	16,49	17,04	9,12	13,40	6,49	7,03	2,86	3,29	1,30	156,16
12-15	0,05	n.d.	0,04	0,02	0,03	0,02	0,04	0,04	0,12	0,18	0,33	0,31	0,54	0,30	1,03	0,28	1,71	0,38	1,03	0,24	0,45	3,14	40,81
15-18	0,10	0,01	0,17	0,08	0,20	0,45	0,72	1,65	3,57	6,27	9,56	9,83	10,54	9,20	9,65	6,69	8,73	5,08	5,22	2,36	2,22	1,25	95,22
18-21	0,06	n.d.	0,21	0,06	0,06	0,38	0,17	0,56	0,71	1,34	2,05	2,34	2,92	2,41	4,07	1,95	5,05	1,56	3,33	0,76	1,08	1,87	103,91
24-27	0,21	0,05	0,18	0,09	0,02	0,18	0,16	0,22	0,26	0,35	0,53	0,43	0,88	0,53	1,99	0,60	3,18	0,75	1,75	0,27	0,55	3,19	26,46
27-30	0,35	0,04	0,16	0,13	0,14	0,17	0,42	0,35	0,63	0,62	1,09	0,85	1,72	1,19	4,29	1,22	6,27	1,34	3,44	0,52	1,29	3,25	24,98
30-33	0,34	0,03	0,11	0,10	0,13	0,10	0,33	0,21	0,61	0,62	1,12	0,94	1,71	1,02	3,93	1,31	6,06	1,48	3,66	0,57	1,11	3,08	25,28
33-36	1,47	0,19	0,31	0,33	0,27	0,16	0,58	0,32	0,51	0,44	0,76	0,46	0,92	0,61	2,26	0,79	2,52	0,67	1,48	0,34	0,59	2,72	3,28
36-39	1,31	0,14	0,31	0,37	0,38	0,19	0,90	0,33	1,08	0,88	1,49	1,10	2,53	1,69	6,86	2,03	8,87	2,30	5,77	1,43	2,65	3,09	10,83
39-42	2,37	0,18	0,52	0,56	0,42	0,25	0,98	0,43	1,01	0,67	1,37	0,90	2,71	2,07	6,27	2,15	8,59	2,74	5,42	1,64	2,12	2,71	6,30
42-45	2,17	0,19	0,51	0,49	0,36	0,21	0,83	0,47	0,94	0,81	1,63	1,20	2,57	1,57	6,07	2,46	8,24	1,95	5,87	n.d.	2,41	3,22	6,68
45-48	1,89	0,20	0,47	0,47	0,40	0,58	1,27	2,17	4,41	6,61	9,79	9,12	8,44	6,86	7,69	4,15	6,83	2,61	3,92	n.d.	n.d.	1,43	10,03
51-54	0,93	0,08	0,20	0,20	0,17	0,12	0,33	0,25	0,40	0,35	0,64	0,45	1,03	0,92	2,88	1,11	3,74	1,03	2,43	n.d.	n.d.	2,91	6,94

$$\text{IPC} = (nC_{23} + nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) / 2[(nC_{22} + nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30}) + (nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32})];$$

$$\text{RTA}_{\text{ALC}} (\text{Razão Terrestre/Aquático}) = (nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) / (nC_{15} + nC_{17} + nC_{19});$$

n.d.: não detectado.

Apêndice 3. Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$ sed.) de álcoois determinadas por CG/MS nas F3 do testemunho sedimentar

Profundidade (cm)	ÁLCOOIS PRIMÁRIOS													RTA _{OH}	ÁLCOOIS SECUNDÁRIOS				
	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈		C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉
0-3	0,545	0,585	1,541	0,337	0,948	0,288	1,080	0,560	2,268	0,660	2,597	0,692	3,37	3,083	1,535	0,932	8,231	1,229	7,162
3-6	2,649	1,295	0,973	0,367	1,154	0,447	1,375	0,659	5,077	1,045	5,264	1,013	5,41	3,203	1,471	0,998	7,003	1,468	8,320
6-9	1,295	0,869	0,771	n.d.	1,588	0,531	1,700	0,643	6,975	1,221	8,634	1,643	10,89	9,025	1,612	1,171	6,140	1,987	6,031
9-12	0,647	0,539	0,675	0,303	0,625	0,430	1,322	0,484	4,409	0,736	4,891	0,854	4,89	7,625	1,143	0,668	4,230	1,189	4,731
12-15	0,446	0,423	0,601	0,394	1,175	0,506	1,689	0,517	5,974	1,177	7,335	1,355	8,63	14,926	1,492	0,876	5,061	1,705	6,028
15-18	0,406	0,341	0,713	n.d.	0,679	0,517	1,413	0,597	4,441	0,952	5,562	1,185	6,28	11,144	1,572	1,507	6,998	2,717	7,099
18-21	0,402	0,236	0,352	n.d.	0,996	0,219	0,697	0,289	1,754	0,419	1,935	0,579	2,06	5,806	0,879	0,529	4,577	0,856	4,221
21-24	0,352	0,321	0,517	n.d.	0,681	0,324	0,948	0,402	2,171	0,508	2,349	0,724	2,90	6,235	1,302	0,903	6,058	1,543	5,908
24-27	0,603	0,381	0,640	n.d.	0,805	0,303	0,742	0,341	1,976	0,521	2,339	0,701	3,11	4,571	1,118	0,989	5,288	1,810	5,392
27-30	0,603	0,381	1,915	0,368	1,289	0,569	1,919	0,643	4,726	0,858	4,441	0,782	4,81	4,821	1,634	0,925	6,669	1,559	6,161
30-33	0,264	0,590	2,397	0,445	1,178	0,729	2,067	0,647	5,268	0,979	5,204	1,097	5,70	4,975	1,386	1,194	7,166	2,406	7,157
33-36	0,627	1,736	8,245	1,217	1,697	0,722	2,190	0,757	4,381	0,948	4,053	1,019	4,16	1,187	6,026	6,231	40,521	2,947	13,659
36-39	0,209	0,855	6,264	1,051	0,758	1,063	2,120	n.d.	4,442	n.d.	4,082	n.d.	4,01	1,710	1,842	2,257	17,337	1,786	6,341
39-42	0,271	0,981	6,126	0,888	0,640	0,452	0,931	0,460	1,927	n.d.	1,855	n.d.	2,24	0,817	2,552	3,635	25,027	1,912	5,715
42-45	0,624	5,226	21,772	2,991	2,242	1,254	2,944	0,786	5,001	1,141	4,674	1,235	5,11	0,535	3,718	4,801	26,339	3,051	9,280
45-48	0,252	2,891	12,814	1,787	n.d.	0,762	1,711	n.d.	2,374	n.d.	1,898	n.d.	2,06	0,397	4,096	7,494	36,278	3,353	8,668
48-51	2,305	2,305	8,923	1,448	1,367	0,637	1,448	n.d.	2,188	n.d.	1,884	n.d.	2,32	0,472	12,244	18,056	85,479	7,972	14,322
51-54	1,110	2,502	11,907	1,973	2,040	1,096	2,674	0,751	4,820	0,991	6,333	n.d.	5,51	1,074	2,944	3,824	25,353	2,771	8,835

RTA_{OH} (Razão Terrestre/Aquático) = $(nC_{24}+nC_{26}+nC_{28})/(nC_{12}+nC_{14}+nC_{16})$;

n.d.: não detectado.

Apêndice 4. Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$ sed.) de esteróis determinadas por CG/MS nas F3 do testemunho sedimentar

Profundidade (cm)	ESTERÓIS												
	$\text{C}_{27}\Delta^{5,22}$	$\text{C}_{27}\Delta^{22}$	$\text{C}_{27}\Delta^5$	$\text{C}_{27}\Delta^0$	$\text{C}_{28}\Delta^{5,22}$	$\text{C}_{28}\Delta^{22}$	$\text{C}_{28}\Delta^5$	$\text{C}_{28}\Delta^0$	$\text{C}_{29}\Delta^{5,22}$	$\text{C}_{29}\Delta^{22}$	$\text{C}_{29}\Delta^5$	$\text{C}_{29}\Delta^0$	$\text{C}_{30}\Delta^{22}$
0-3	1,398	0,609	1,505	2,041	2,329	1,497	1,308	1,992	2,966	2,480	10,751	3,864	11,581
3-6	0,370	n.d.	0,907	1,001	0,503	n.d.	0,512	0,985	1,174	1,540	3,517	2,276	14,457
6-9	0,359	n.d.	0,892	0,901	0,455	n.d.	0,557	0,859	1,539	1,514	7,801	2,017	12,266
9-12	n.d.	n.d.	0,808	0,759	0,489	n.d.	0,556	0,787	0,893	1,213	3,561	2,287	17,752
12-15	n.d.	n.d.	0,907	0,681	0,516	0,186	0,536	0,742	0,829	1,006	3,476	2,217	24,168
15-18	0,415	n.d.	0,889	0,849	0,722	n.d.	0,684	1,309	1,070	1,246	3,933	2,381	15,060
18-21	0,304	n.d.	0,486	0,499	0,416	n.d.	0,367	0,605	0,650	1,370	2,663	2,470	14,781
21-24	0,348	n.d.	0,509	0,548	0,444	n.d.	0,437	0,689	0,585	0,985	1,621	1,232	6,102
24-27	0,612	n.d.	0,647	0,606	0,735	n.d.	0,618	1,038	1,003	1,260	3,251	1,563	7,286
27-30	1,659	1,014	1,638	1,880	2,170	1,970	2,672	3,004	3,321	4,032	12,508	5,389	18,335
30-33	2,430	1,115	1,918	2,852	4,048	2,453	2,634	3,331	4,371	4,477	15,407	6,177	17,552
33-36	6,403	3,560	5,378	12,373	14,870	9,201	5,453	7,987	11,659	10,841	51,490	16,625	22,355
36-39	3,579	2,049	2,571	6,000	4,853	5,312	2,854	5,464	5,842	7,010	24,598	9,938	14,726
39-42	2,448	1,207	1,785	3,312	3,057	2,610	2,289	3,539	3,943	4,161	14,671	6,162	11,590
42-45	6,299	2,853	3,813	8,296	7,888	7,838	5,380	8,128	8,834	9,529	29,688	12,942	20,806
45-48	2,980	1,416	2,485	4,518	3,971	4,571	2,968	4,597	5,430	5,570	18,148	7,239	12,744
48-51	2,584	1,521	2,824	4,190	2,798	2,627	2,130	3,150	3,654	3,214	15,907	4,834	8,798
51-54	6,722	3,668	5,629	10,127	7,330	7,796	5,718	8,380	9,356	9,206	36,258	13,858	20,349

C_n indica o número de carbono dos esteróis e Δ^x indica o número e a posição da dupla ligação na molécula; n.d.: não detectado.

Apêndice 5. Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$ sed.) de ácidos graxos determinadas por CG/MS nas F4 do testemunho sedimentar

Profundidade (cm)	ÁCIDOS GRAXOS															RTA _{AC}	
	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₅ ramif.	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇ ramif.	C ₁₇	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇		C ₂₈
0-3	n.d.	1,70	0,87	1,49	10,86	3,60	2,23	13,55	n.d.	n.d.	n.d.	5,00	n.d.	8,00	n.d.	3,86	1,34
3-6	n.d.	1,83	n.d.	1,34	8,48	n.d.	2,57	15,29	1,95	n.d.	n.d.	3,01	n.d.	5,86	n.d.	1,91	1,04
6-9	n.d.	2,70	n.d.	n.d.	9,79	n.d.	3,81	19,51	3,28	2,51	1,28	6,57	2,97	18,04	3,48	10,05	2,77
12-15	10,00	5,83	n.d.	n.d.	12,46	n.d.	2,70	15,76	1,97	1,56	0,65	3,36	1,28	7,75	1,57	4,44	0,55
15-18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,72	n.d.	1,58	10,36	1,55	1,42	n.d.	3,50	1,39	8,25	1,34	2,99	2,58
18-21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,76	n.d.	n.d.	10,81	n.d.	n.d.	n.d.	2,45	n.d.	4,92	n.d.	2,80	2,71
21-24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,57	n.d.	n.d.	12,38	n.d.	n.d.	n.d.	4,16	1,78	7,35	n.d.	3,18	2,64
24-27	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,96	n.d.	1,82	14,47	1,80	1,63	n.d.	4,29	1,75	7,37	1,25	3,22	1,87
30-33	n.d.	5,01	2,15	3,40	21,25	6,53	3,04	18,89	2,40	3,05	1,43	7,06	2,53	11,12	2,02	4,76	0,87
33-36	n.d.	4,42	2,15	4,28	31,43	10,79	2,72	12,04	1,82	2,24	1,09	7,96	2,92	10,38	1,34	2,37	0,58
36-39	n.d.	n.d.	2,44	2,25	23,23	9,01	n.d.	6,21	n.d.	n.d.	n.d.	2,53	n.d.	1,48	n.d.	n.d.	0,17
39-42	n.d.	n.d.	0,91	2,21	9,59	3,55	n.d.	2,79	n.d.	n.d.	n.d.	1,83	n.d.	2,19	n.d.	0,80	0,50
42-45	n.d.	18,26	11,95	20,85	87,43	34,28	9,75	26,13	3,43	4,89	2,60	14,52	5,29	16,45	2,42	4,22	0,33
45-48	n.d.	17,54	10,71	25,32	93,69	28,42	11,81	27,28	3,62	5,34	2,51	17,56	6,51	22,89	3,29	6,87	0,43
48-51	n.d.	7,96	5,10	7,61	35,02	6,17	4,23	10,61	1,47	2,66	1,20	8,48	2,64	11,19	1,16	2,43	0,51
51-54	n.d.	6,29	5,95	6,87	43,81	9,47	5,23	13,39	1,86	3,12	1,53	9,05	3,34	13,04	1,45	3,43	0,51

RTA_{AC} (Razão Terrestre/Aquático) = $(nC_{24}+nC_{26}+nC_{28})/(nC_{12}+nC_{14}+nC_{16})$;

n.d.: não detectado.

Apêndice 6. Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$ sed.) de alcanos, álcoois, ácidos graxos e esteróis nas amostras de sedimentos superficiais C1, C2 e C3.

Coleta	ALCANOS																		IPC	RTA _{ALC}			
	C ₁₇	Pristano	C ₁₈	fitano	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	C ₃₂			C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅
C1	0,345	0,026	0,118	0,107	0,101	0,091	0,242	0,178	0,329	0,274	0,587	0,471	0,982	0,935	2,943	1,174	3,856	1,369	2,179	0,478	0,817	0,415	29,780
C2	0,519	0,044	0,128	0,127	0,142	0,079	0,275	0,452	0,966	1,220	1,701	1,280	1,710	1,306	2,931	1,327	3,525	1,270	2,012	0,560	0,898	0,501	31,738
C3	0,026	0,000	0,031	0,022	0,000	0,111	0,043	0,067	0,080	0,128	0,176	0,218	0,431	0,332	0,810	0,392	1,377	0,478	0,898	0,235	0,369	0,437	10,834
ÁLCOOIS PRIMÁRIOS																		RTA _{OH}	ÁLCOOIS SECUNDÁRIOS				
C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈		C ₁₉				
C1	0,336	2,575	9,433	1,303	2,986	0,000	0,876	2,344	0,770	5,381	1,013	4,779	1,091	5,334	1,255	7,768	11,141	55,826	5,416	14,447			
C2	0,794	1,587	9,845	1,452	1,564	0,095	0,819	2,933	0,757	5,830	0,848	5,527	0,853	5,595	1,386	2,408	2,153	17,283	2,196	8,514			
C3	0,520	0,397	0,625	0,254	0,819	0,000	0,484	1,058	0,416	2,437	0,716	2,545	0,446	2,197	4,654	1,390	0,952	7,408	1,474	7,213			
ÁCIDOS GRAXOS																							
C ₁₂	C ₁₄	C ₁₅ ramif.	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₇ ramif.	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈								
C1	0,000	999,187	482,832	785,174	5780,823	2221,415	612,730	2352,472	338,887	469,453	0,000	1313,071	459,007	2051,010	278,332	750,277							
C2	0,000	0,000	11,928	3,267	4,504	78,167	7,583	4,372	60,624	0,000	0,000	0,000	3,558	0,000	5,999	0,000							
C3	0,000	0,000	0,236	0,236	0,236	11,308	0,236	2,528	20,351	1,593	1,786	0,948	4,223	1,989	10,142	2,041							
ESTERÓIS																							
C ₂₁ Δ ^{5,22}	C ₂₁ Δ ²²	C ₂₇ Δ ⁵	C ₂₇ Δ ⁰	C ₂₈ Δ ^{5,22}	C ₂₈ Δ ²²	C ₂₈ Δ ⁵	C ₂₈ Δ ⁰	C ₂₉ Δ ^{5,22}	C ₂₉ Δ ²²	C ₂₉ Δ ⁵	C ₂₉ Δ ⁰	C ₃₀ Δ ²²											
C1	4,268	1,992	2,661	4,626	4,202	4,886	4,278	7,070	7,149	8,294	23,542	11,741	25,094										
C2	8,778	3,322	3,315	4,397	5,845	4,552	5,916	7,559	9,492	9,098	32,166	12,066	29,238										
C3	0,806	0,186	0,839	0,894	0,764	0,186	0,732	1,368	1,493	1,736	4,577	2,072	9,714										

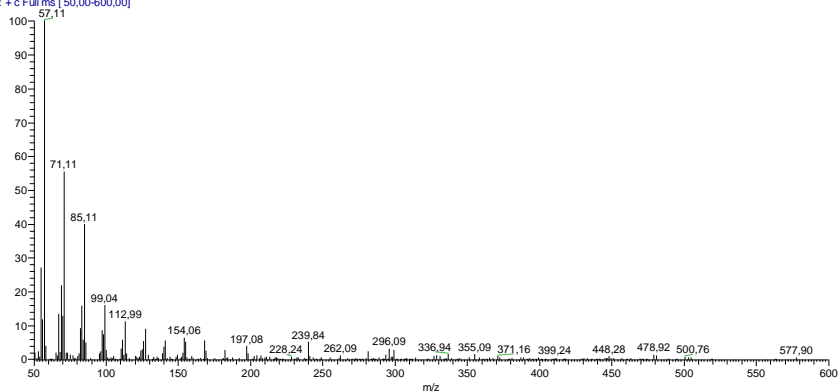
$$RTA_{ALC} \text{ (Razão Terrestre/Aquático)} = (nC_{27}+nC_{29}+nC_{31})/(nC_{15}+nC_{17}+nC_{19});$$

$$RTA_{OH} \text{ (Razão Terrestre/Aquático)} = (nC_{24}+nC_{26}+nC_{28})/(nC_{12}+nC_{14}+nC_{16});$$

C_n indica o número de carbono dos esteróis e Δ^x indica o número e a posição da dupla ligação na molécula.

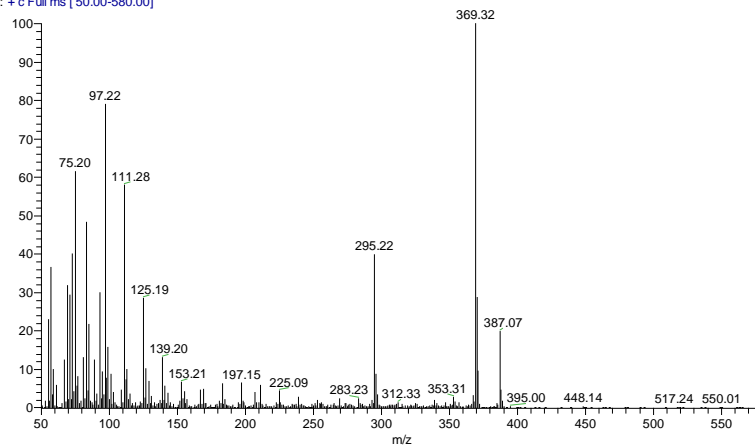
Apêndice 7. Espectro de massas do composto heptadecano.

1HA1PPM #1624 RT: 23,80 AV: 1 SB: 29 23,66-23,75, 23,86-24,03 NL: 9,48E2
T: + c Full ms [50,00-600,00]



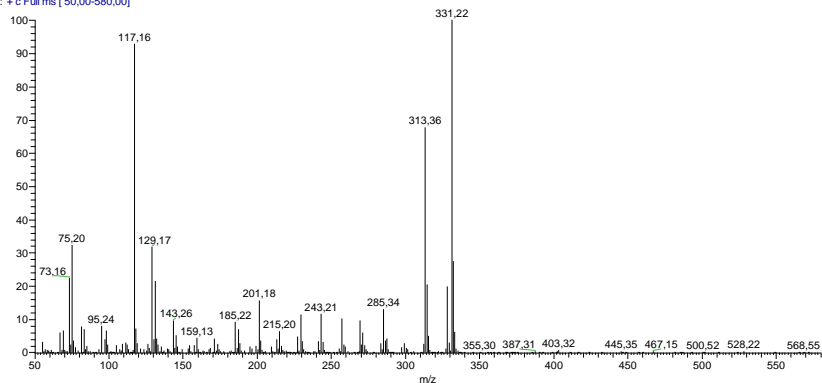
Apêndice 8. Espectro de massas do composto heneicosanol.

esterois1ppm #3204 RT: 41.21 AV: 1 SB: 96 40,93-41,14, 41,29-42,00 NL: 1,24E4
T: + c Full ms [50,00-580,00]



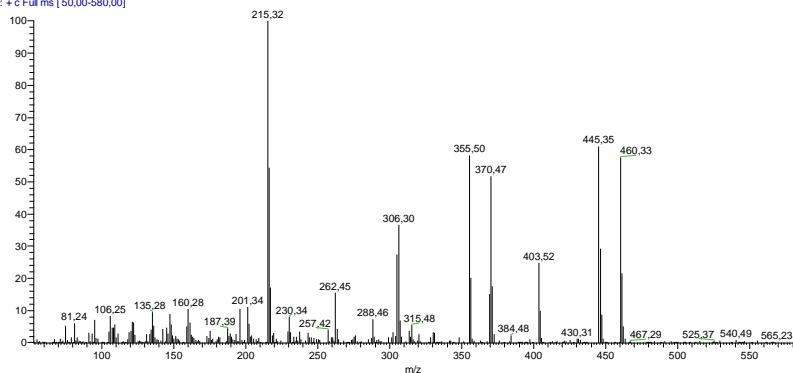
Apêndice 9. Espectro de massas do composto heptadecan-2-ol.

AMOSTRA12F3 #2780 RT: 36,96 AV: 1 SB: 71 36,51-36,91, 37,01-37,28 NL: 7,40E4
T: + c Full ms [50,00-580,00]



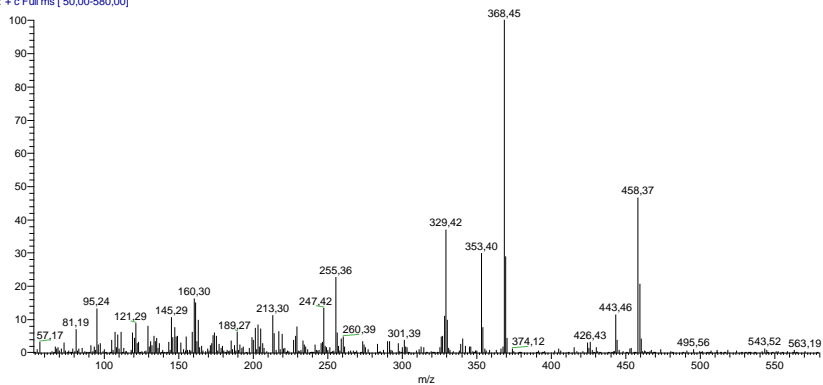
Apêndice 10. Espectro de massas do composto colestanol.

AMOSTRA12F3 #4430 RT: 53,95 AV: 1 SB: 97 53,53-53,90, 54,03-54,66 NL: 1,51E4
T: + c Full ms [50,00-580,00]



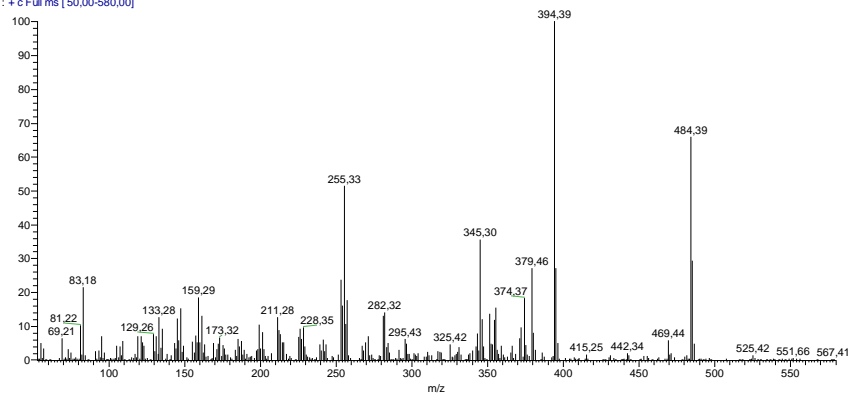
Apêndice 11. Espectro de massas do composto colesterol.

AMOSTRA12F3 #4417 RT: 53,82 AV: 1 SB: 51 53,65-53,89, 54,04-54,33 NL: 9,10E3
T: + c Full ms [50,00-580,00]



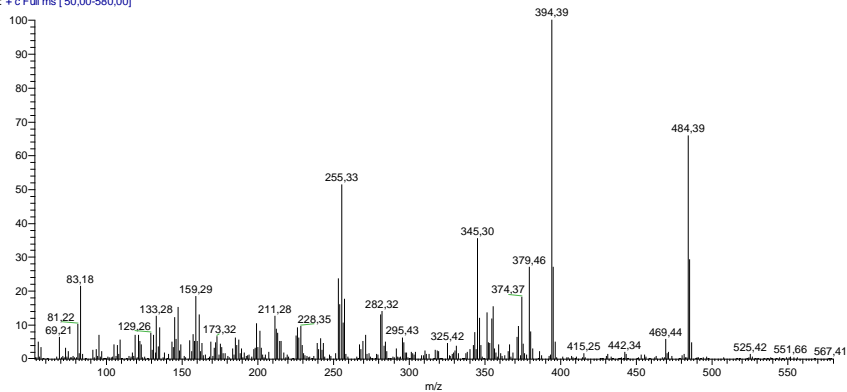
Apêndice 12. Espectro de massas do composto estigmasterol.

AMOSTRA12F3 #4586 RT: 55,56 AV: 1 SB: 65 55,19-55,50, 55,64-55,98 NL: 1,13E4
T: + c Full ms [50,00-580,00]



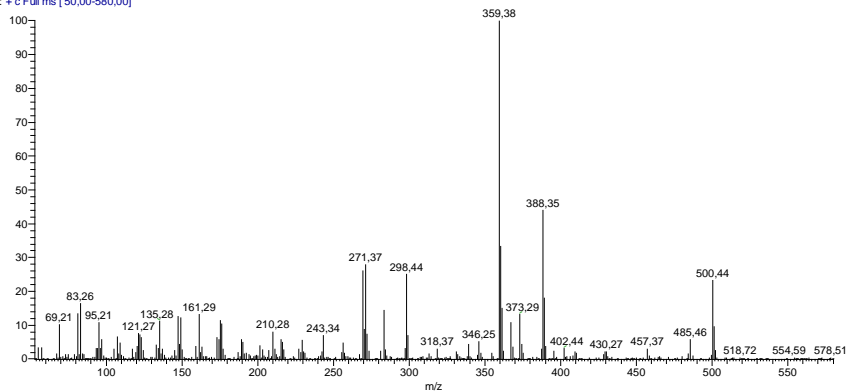
Apêndice 13. Espectro de massas do composto β -sitosterol.

AMOSTRA 12F3 #4586 RT: 55,56 AV: 1 SB: 65 55,19-55,50 55,64-55,98 NL: 1,13E4
T: + c Full.ms [50,00-580,00]



Apêndice 14. Espectro de massas do composto dinosterol.

AMOSTRA 12F3 #4717 RT: 56,92 AV: 1 SB: 55 56,63-56,83 56,98-57,34 NL: 1,51E4
T: + c Full.ms [50,00-580,00]



Apêndice 15. Espectro de massas do composto metil hexadecanoato.

AMOSTRA12F4 #2658 RT: 34.61 AV: 1 SB: 66 34.22-34.57, 34.66-34.91 NL: 1,25E4
T: + c Full ms [50,00-580,00]

