



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



LABORATÓRIO DE QUÍMICA AMBIENTAL E GEOQUÍMICA ORGÂNICA

**AVALIAÇÃO PALEOAMBIENTAL DA LAGOA DO RIBEIRÃO,
PAULO LOPES-SC, UTILIZANDO INDICADORES GEOQUÍMICOS**

Martinho Rau

Florianópolis – SC

2013

MARTINHO RAU

**AVALIAÇÃO PALEOAMBIENTAL DA LAGOA DO RIBEIRÃO,
PAULO LOPES-SC, UTILIZANDO INDICADORES GEOQUÍMICOS**

Tese submetida ao Curso de Pós- Graduação em Química do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira

Florianópolis – SC

2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Rau, Martinho
Avaliação paleoambiental da Lagoa do Ribeirão, Paulo
Lopes - SC, utilizando indicadores geoquímicos / Martinho
Rau ; orientador, Luiz Augusto dos Santos Madureira -
Florianópolis, SC, 2013.
105 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Biomarcadores geoquímicos. 3. Perfil
sedimentar. 4. Lagoa do Ribeirão. I. , Luiz Augusto dos
Santos Madureira. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Martinho Rau

**AVALIAÇÃO PALEOAMBIENTAL DA LAGOA DO RIBEIRÃO,
PAULO LOPES-SC, UTILIZANDO INDICADORES GEOQUÍMICOS**

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

Florianópolis, 27 de maio de 2013

Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz A. S. Madureira
Orientador

Prof^ª. Dra. Marcia Caruso Bicego
(IQ-USP)

Prof. Dr. Macos Rivail da Silva
(FURB)

Prof^ª. Dra. Carla Van Der H. C. Bonetti
(GCN – UFSC)

Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza
(UFSC)

Prof. Dr. Vanderlei G. Machado
(UFSC)

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr Luiz Augusto dos Santos Madureira, pela atenção, dedicação e orientação deste trabalho e para a elaboração desta tese.

Ao pessoal do Laboratório de Química Ambiental e Geoquímica Orgânica: César, Cristiane, Renato Susin, Giovana, Paulo, Morgana, Vânia, Camilla, Kalya, Alessandra, Michelle. Agradecimento especial para a Giovana, Paulo e Vânia, por toda ajuda, parceria e discussão dos trabalhos. Aos alunos de iniciação científica, por toda a ajuda: Ana Carolina, Dayana, Pedro e Luciano.

Ao pessoal do Laboratório LARES, pela possibilidade de trabalhar neste laboratório

Ao pessoal da Central de Análises: Gilson, Ângelo, Denyo, Marcelene, entre outros, pela colaboração. Agradecimento extra ao João Renato Strelau pela ajuda nos cromatógrafos e discussão de dados.

Ao pessoal do Laboratório 214, pelas boas conversas.

Ao pescador paulo-lopense João Carlos Vieira, pela ajuda na coleta das amostras de sedimentos na Lagoa do Ribeirão.

Aos professores que participaram da avaliação deste trabalho: Márcia Caruso Bicego, Marcos Rivail da Silva, Carla Van Der H. C. Bonetti, Ivan Gonçalves de Souza e Vanderlei Gageiro Machado.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao Jadir e a Graça pelo atendimento e colaboração durante o período de doutorado.

A Universidade Federal de Santa Catarina, pela infraestrutura.

Ao CNPq, pela bolsa de doutorado e ao INCT-Ocean pelo auxílio financeiro.

Aos professores do Departamento de Química da Universidade de Blumenau, pela formação e Mestrado em Química.

A minha esposa Solange, pelo apoio, compreensão e paciência.

Aos meus familiares e avós, pelo apoio e paciência.

Ao pessoal da Academia de Karatê-Do Shotokan, em Blumenau, em especial ao Sensei Ademar.

A Deus, por tudo.

RESUMO

Os biomarcadores geoquímicos são compostos relacionados com os precursores biológicos específicos, permitindo a obtenção de informações sobre as mudanças ambientais que ocorreram ou ainda ocorrem nos ecossistemas aquáticos e terrestres. O litoral do Estado de Santa Catarina possui grande variedade de ecossistemas, incluindo matas, manguezais, rios e lagoas. A Lagoa do Ribeirão, em Paulo Lopes, pertence ao complexo sistema de lagoas costeiras de Santa Catarina, e foi o ambiente de estudo deste trabalho. Foram coletados perfis sedimentares (50 a 70 cm) na lagoa e avaliados os parâmetros de granulometria, CHNS, íons Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e biomarcadores geoquímicos. A avaliação dos dados obtidos com a análise de componentes principais e de agrupamento indica a presença de três ambientes distintos nesta região. Nos perfis mais superficiais (até a profundidade de 21 cm aproximadamente), ocorreu a predominância de água doce, caracterizado principalmente pelas maiores quantidades de areia, de biomarcadores de plantas superiores como alcanos de cadeia longa, campesterol, estigmasterol e de plantas de manguezais, evidenciado pela presença de taraxerol, friedelina e β -amirina. A forte e inversa correlação não linear entre os biomarcadores de plantas superiores e de manguezais com os íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} indica a presença de ambiente de água doce na região. As profundidades de 21 a 24 cm indicam uma região de transição do ambiente de água doce para o ambiente marinho, caracterizado principalmente pelo acúmulo das maiores quantidades dos biomarcadores determinados. A baixa quantidade de sais solúveis nestas profundidades pode estar relacionada à lixiviação promovida pela água doce. A partir de 27 cm de profundidade, os dados obtidos indicam a predominância de ambiente marinho, sendo observadas as menores quantidades de biomarcadores geoquímicos de fontes terrestres e os aumentos significativos das quantidades de Na^+ , K^+ e Mg^{2+} , da fração granulométrica silte+argila e enxofre total. A forte correlação não linear dos íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} com a presença de dinosterol e β -sitosterol indica a presença de algas marinhas na região, evidenciando a presença de água marinha na região. A distribuição espacial da fração granulométrica areia foi mais evidente na região oeste da lagoa, sugerindo a formação de um banco de areia no local. As quantidades de biomarcadores geoquímicos neste local foram, em geral, menores quando comparados com os demais locais da lagoa. As maiores quantidades de biomarcadores geoquímicos e a fração silte+argila foram determinadas nas regiões leste, sudeste, sul e sudoeste da lagoa. Estas regiões estão mais próximas aos morros da Serra do Tabuleiro, a entrada do rio Paulo Lopes e a saída do rio da Lagoa, permitindo o maior aporte de nutrientes e biomarcadores para a local onde está situada a lagoa.

Palavras-chave: Biomarcadores geoquímicos. Íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} . Testemunho sedimentar. Lagoa do Ribeirão.

ABSTRACT

The geochemical biomarkers are related compounds with specific biological precursors, allowing to obtain information about the environmental changes that have occurred in aquatic and terrestrial ecosystems. The coastline of the state of Santa Catarina has a great variety of ecosystems, including forests, wetlands, rivers and lakes. The Lagoa do Ribeirão, in Paulo Lopes, belongs to the complex system of coastal lagoons of Santa Catarina, and was the setting of this study. Sediment profiles with 50 to 70 cm depth were collected in the lagoon with several being evaluated: particle size, CHNS, Na^+ , K^+ and Mg^{2+} ions and geochemical biomarkers. Interpretation of the principal component analysis and the cluster analysis data reveal the presence of three distinct environments in the region. The top profile (from surface to a depth of approximately 21 cm) was dominated by high amounts of sand, biomarkers of higher plants such as long-chain *n*-alkanes, campesterol, stigmasterol and plant mangroves, evidenced by the presence of taraxerol, friedelin and β -amyrin. The strong and inverse non-linear correlation (r_s Spearman) for biomarkers of higher plants and mangroves to Na^+ , K^+ and Mg^{2+} ions indicates the presence of a brackish environment in the region. The depth interval 21-24 cm represents a transitional region of the brackish to the marine environment, mainly characterized by the presence of high content of certain marine biomarkers. The low amount of soluble salts in these depths may be related to leaching promoted by brackish water. From 27 cm depth down core, the predominance of the marine environment was revealed by the lower amounts of land-derived biomarkers and the significant increase in Na^+ , K^+ and Mg^{2+} ions, particle size fraction of clay+silt and total sulfur. The strong non-linear correlation (r_s Spearman) with Na^+ , K^+ e Mg^{2+} ions and the presence of β -sitosterol and dinosterol are indicative of seaweed in the region, corroborating the marine predominance. The spatial distribution of the sand grain size fraction was more evident at the western part of the lagoon, suggesting the formation of a sandbar. Compared to the other parts of the lagoon, the amount of geochemical biomarkers was lower in this part of the lagoon. Higher abundance of biomarkers and clay+silt was determined at the east, southeast, south and southwest regions of the lagoon. These regions are closer to the hills of the Serra do Tabuleiro, and the input river Paulo Lopes and the output river Rio da Lagoa, allowing higher concentration of nutrients and organic biomarker compounds.

Keywords: Geochemical biomarkers. Na^+ , K^+ and Mg^{2+} ions. Sediment profile. Lagoa do Ribeirão.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização da Lagoa do Ribeirão no Parque Estadual da Serra do Tabuleiro, destacado na área hachurada, no Estado de Santa Catarina. Fonte: http://baciacubataosul.blogspot.com.br . Acessado em junho de 2013.	1
Figura 2: Vista superior da região da onde está localizada a Lagoa do Ribeirão (a). Destaca-se a presença da Serra do Tabuleiro e de morros ao oeste e sul da Lagoa (b) Lagoa do Ribeirão (latitude S 27°56' e longitude W 48°39'), em Paulo Lopes, juntamente com o rio Paulo Lopes, que alimenta a lagoa e o Rio da Lagoa que desemboca no Oceano Atlântico (distância de aproximadamente 7 km, em linha reta, da lagoa até a foz do rio). Observa-se a área desmatada ao redor da lagoa, destacada pela cor marrom. Fonte: Google Earth, acessado em julho de 2011.	2
Figura 3: Processos de diagênese da matéria orgânica, como perda de grupos funcionais (1), saturação de ligações insaturadas (2), aromatização de estruturas cíclicas (3). Fontes: MEYERS, 2003; SIMONEIT, 2004; PETERS <i>et al.</i> , 2005.	9
Figura 4: Clorofila <i>a</i> e seus produtos de degradação. (a): clorofila <i>a</i> ; (b) feoforbide <i>a</i> ; (c) feofitina <i>a</i> . Ph: grupo fitol.	13
Figura 5: Pontos de coleta na Lagoa do Ribeirão, em Paulo Lopes. Pontos 1, 2, 3, 4, 6, 7 e 8: amostras superficiais e perfis sedimentares; ponto 5 somente amostra superficial.	17
Figura 6: Variação de cores dos sedimentos ao longo do testemunho sedimentar.	24
Figura 7: Granulometria e cátions no testemunho sedimentar. (a) fração areia (%); (b) fração silte+argila (%); (c) sódio (mmol/g sedimento); (d) potássio (mmol/g sedimento); (e) magnésio (mmol/g sedimento).	24
Figura 8: Ânions presentes no testemunho sedimentar: (a) cloreto, (b) fosfato, (c) nitrato, (d) sulfato. Todas as espécies químicas são expressas em mmol g ⁻¹ de sedimento.	25
Figura 9: Concentrações de carbono orgânico total (a), nitrogênio total (b), enxofre total, identificado somente a partir de 24 cm de profundidade (c) e hidrogênio total (d), expressos em mmol/g de sedimento.	26
Figura 10: Razões atômicas entre os elementos C/S (a), H/C (b) e C/S (c) no testemunho sedimentar.	26
Figura 11: Variações das concentrações de alcanos lineares <i>n</i> C ₁₅ , <i>n</i> C ₁₇ e <i>n</i> C ₁₉ (a), <i>n</i> C ₂₁ , <i>n</i> C ₂₃ e <i>n</i> C ₂₅ (b), <i>n</i> C ₂₇ , <i>n</i> C ₂₉ e <i>n</i> C ₃₁ (c) no testemunho sedimentar. Concentrações expressas em mmol/(g sedimento * mol COT).	27
Figura 12: Razões entre os alcanos presentes no testemunho sedimentar.	29
Figura 13: Variações das concentrações de álcoois lineares <i>n</i> C ₁₄ , <i>n</i> C ₁₆ , <i>n</i> C ₁₈ (a), <i>n</i> C ₂₀ , <i>n</i> C ₂₂ , <i>n</i> C ₂₄ (b), <i>n</i> C ₂₆ , <i>n</i> C ₂₈ , <i>n</i> C ₃₀ (d) e álcoois ramificados C ₁₇ e C ₁₉ (d) no testemunho sedimentar. Concentrações em nmol/(g sedimento * mol COT).	30
Figura 14: Razões para os álcoois determinados no testemunho sedimentar.	31
Figura 15: Variações das concentrações de esteróis estigmasterol, β-sitosterol, campesterol (a), colesterol, colestanol (b), dinosterol (c) e triterpenoides friedelina e taraxerol (d) no testemunho sedimentar. Concentrações em nmol/(g sedimento * mol COT).	32
Figura 16: Variações nas concentrações de (a) cetonas lineares <i>n</i> C ₂₇ , <i>n</i> C ₂₉ , <i>n</i> C ₃₁ e <i>n</i> C ₃₃ (nanomol/(g sedimento * mol COT)) e de (b) feopigmentos (μg/g sedimento * mol COT) no testemunho sedimentar.	33
Figura 17: Variações das concentrações de ácidos lineares <i>n</i> C ₁₂ , <i>n</i> C ₁₄ , <i>n</i> C ₁₆ (a), <i>n</i> C ₂₄ , <i>n</i> C ₂₆ , <i>n</i> C ₂₈ (b), ácidos ramificados C ₁₅ e C ₁₇ (c) e RTA de ácidos (d) determinados no testemunho sedimentar. Concentrações em mmol/(g sedimento * mol COT).	34

Figura 18: Análise de componentes principais das variáveis analisadas ao longo do testemunho sedimentar: granulometria, metais, CHNS, e biomarcadores geoquímicos. Os números correspondem às frações sedimentares, em centímetros.	35
Figura 19: Dendrograma obtido através da análise de agrupamento para as amostras do testemunho sedimentar. Medida de distância: distância euclidiana. Método de agrupamento: UPGMA (<i>unweighted pair group with arithmetic mean</i>).	35
Figura 20: Quantidades de areia e silte+argila (a), íons sódio, potássio e magnésio (b), carbono orgânico total e nitrogênio total (c), enxofre total (d) na Lagoa do Ribeirão. Valores referentes a mediana e às concentrações mínima e máxima.	38
Figura 21: Concentrações de biomarcadores de cadeia curta alcanos nC_{15} , nC_{17} e nC_{19} (a), álcoois nC_{16} e nC_{18} (b), ácidos nC_{14} e nC_{16} (c) e de biomarcadores de cadeia longa alcanos nC_{27} , nC_{29} e nC_{31} (d), álcoois nC_{26} , nC_{28} e nC_{30} (e) e ácidos nC_{24} , nC_{26} e nC_{28} (f) na Lagoa do Ribeirão. Valores referentes a mediana e às concentrações mínima e máxima.....	39
Figura 22: Concentrações de campesterol, estigmasterol, β -sitosterol (a), friedelina, taraxerol (b), colesterol e dinosterol (c) na Lagoa do Ribeirão. Valores referentes a mediana e às concentrações mínima e máxima.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Informações e parâmetros geoquímicos analisados com técnicas de análise multivariada.	16
Tabela 2: Condições de análises de cátions e ânions em cromatógrafo de íons.	20

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice 1: Concentrações e razões de CHNS e das frações granulométricas no testemunho sedimentar, ponto 1.	59
Apêndice 2: Concentrações (mmol/g sedimento) de íons presentes no testemunho sedimentar, ponto 1.	60
Apêndice 3: Concentrações (micromol/g sedimento *COT) de hidrocarbonetos lineares no testemunho sedimentar, ponto 1.	61
Apêndice 4: Razões entre alcanos lineares determinados no testemunho sedimentar, ponto 1.	62
Apêndice 5: Concentrações (nanomol/(g sedimento * mol COT)) de álcoois lineares determinados no testemunho sedimentar, ponto 1.	63
Apêndice 6: Concentrações (nanomol/(g sedimento * mol COT)) de álcoois secundários determinados no testemunho sedimentar, ponto 1.	64
Apêndice 7: Concentrações (nanomol/(g sedimento * mol COT)) de cetonas lineares determinadas no testemunho sedimentar, ponto 1.	65
Apêndice 8: Concentrações (nanomol/(g sedimento * mol COT)) de esteróis determinados no testemunho sedimentar, ponto 1.	66
Apêndice 9: Concentrações (micromol/(g sedimento * mol COT)) de ácidos determinados no testemunho sedimentar, ponto 1.	67
Apêndice 10: Concentrações e razões de CHNS, íons Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ e fração granulométrica nas diferentes profundidades e posições da lagoa.	68
Apêndice 11: Concentrações (micromol/g sedimento *COT) de hidrocarbonetos lineares nas diferentes profundidades e posições da lagoa.	71
Apêndice 12: Concentrações (nanomol/g sedimento *COT) de álcoois lineares e ramificados nas diferentes profundidades e posições da lagoa.	74
Apêndice 13: Concentrações (micromol/g sedimento *COT) de esteróis nas diferentes profundidades e posições da lagoa.	77
Apêndice 14: Concentrações (micromol/g sedimento *COT) de ácidos nas diferentes profundidades e posições da lagoa.	80
Apêndice 15: Razões de biomarcadores geoquímicos nas diferentes profundidades e posições da lagoa.	83

LISTA DE ABREVIATURAS

nCx:	cadeia linear de hidrocarbonos, onde x representa o número de carbonos
BSTFA	N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida
C/N	razão atômica de carbono/nitrogênio
C/S	razão atômica de carbono/enxofre
CHNS	análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre
CIE	cromatograma de íon extraídos
COT	carbono orgânico total
FAME	ácidos graxos metil esterificados
GC	cromatografia gasosa
GC/MS	cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
GC-FID	cromatografia gasosa com detector de ionização em chama
H/C	razão atômica de hidrogênio/carbono
IPC	índice preferencial de carbono
MS	espectrômetro de massas
NT	nitrogênio total
OEP	razão entre moléculas lineares com número de carbono ímpar sobre par
P_{aq}	razão entre macrófitas aquáticas/plantas terrestres
PCA	análise de componentes principais
RTA	razão terrestre/aquático

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	5
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1	OS ECOSISTEMAS AQUÁTICOS.....	7
3.2	ORGANISMOS QUE CONTRIBUEM PARA A MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE NOS SISTEMAS AQUÁTICOS.....	7
3.3	FATORES QUE AFETAM A PRODUÇÃO E PRESERVAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR NO SISTEMA AQUÁTICO.....	8
3.3.1	Nutrientes	8
3.4	A MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR.....	8
3.5	GEOQUÍMICA ORGÂNICA E OS BIOMARCADORES GEOQUÍMICOS.....	10
3.5.1	Hidrocarbonetos alifáticos e isoprenóides	10
3.5.2	Esteróis e triterpanos	11
3.5.3	Álcoois graxos e ácidos graxos	13
3.5.4	Feopigmentos	13
3.6	ANÁLISE DE BIOMARCADORES: TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS.....	14
3.7	ANÁLISE DE DADOS.....	14
3.7.1	Coefficiente de correlação de postos de Spearman (r_s)	14
3.7.2	Análises multivariadas de dados	14
3.7.3	Análise de agrupamento	16
3.7.4	Análise de componentes principais	16
4	METODOLOGIA	17
4.1	COLETA DAS AMOSTRAS.....	17
4.2	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS.....	17
4.3	ANÁLISE ELEMENTAR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL, HIDROGÊNIO TOTAL, NITROGÊNIO TOTAL E ENXOFRE TOTAL.....	17
4.4	ANÁLISES DOS TESTEMUNHOS SEDIMENTARES.....	18
4.5	ATIVAÇÃO DE COBRE METÁLICO.....	18
4.6	EXTRAÇÃO DA FRAÇÃO LIPÍDICA NOS SEDIMENTOS.....	18
4.7	ANÁLISES POR GC-FID E GC/MS.....	19
4.8	AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE ÍONS SÓDIO, POTÁSSIO, MAGNÉSIO, CLORETO, NITRATO, SULFATO E FOSFATO.....	20
4.9	ANÁLISE DE FEOPIGMENTOS.....	20
4.10	ANÁLISE DOS DADOS OBTIDOS.....	21
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1	ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS.....	23
5.2	ANÁLISE DO TESTEMUNHO SEDIMENTAR DO PONTO 1.....	23
5.3	BIOMARCADORES GEOQUÍMICOS - HIDROCARBONETOS.....	27
5.4	ÁLCOOIS.....	29
5.5	ESTERÓIS.....	31
5.6	CETONAS E FEOPIGMENTOS.....	32
5.7	ÁCIDOS GRAXOS.....	33
5.8	ANÁLISES MULTIVARIADAS PARA O TESTEMUNHO SEDIMENTAR.....	34
5.9	ANÁLISE DOS TESTEMUNHOS SEDIMENTARES 2, 3, 4, 5, 6, E 7.....	36
6	CONCLUSÕES	43
	REFERÊNCIAS	45
	APÊNDICES	57

1 INTRODUÇÃO

O Estado de Santa Catarina possui aproximadamente 500 quilômetros de litoral, abrangendo uma variedade de ambientes aquáticos, como os rios, as lagoas, os estuários e os manguezais. Uma pequena parte desses ambientes aquáticos está situada dentro de unidades de conservação. São 14 unidades de conservação federal e 10 unidades de conservação estadual em Santa Catarina, além das unidades de conservação municipal (FATMA, 2011).

O grupo de Química Ambiental e Geoquímica Orgânica da Universidade Federal de Santa Catarina realizou a pesquisa de biomarcadores geoquímicos e de contaminantes ambientais em alguns desses sistemas aquáticos do litoral catarinense. Os sistemas aquáticos pesquisados incluem: Lagoa da Conceição, Florianópolis (BRESCIANI, 1998; ZWIRTES, 2003; SILVA *et al.*, 2008; BATAGLION, 2012); manguezais do Itacorubi e de Ratoles, Florianópolis (MATER, 2001; MATER *et al.*, 2004; SILVA, 2006); Lagoa do Peri, Florianópolis (RODRIGUES NETO, 1998; RODRIGUES NETO e MADUREIRA, 2000); complexo lagunar sul de Santa Catarina, região de Laguna (TAROZO *et al.*, 2010); baía da Babitonga, Joinville (ALEXANDRE, 2006; ALEXANDRE *et al.* 2006); regiões portuárias de São Francisco do Sul, de Itajaí, de Navegantes e de Imbituba (OLIVEIRA, 2010; OLIVEIRA e MADUREIRA, 2010) e enseada de Porto Belo, Porto Belo (VECCHIA, 2009).

Uma importante unidade de conservação em Santa Catarina é o Parque Estadual da Serra do Tabuleiro (Figura 1). Este parque é a maior unidade de conservação estadual de Santa Catarina, abrangendo nove municípios: Palhoça, Santo Amaro da Imperatriz, Águas Mornas, São Bonifácio, São Martinho, Imaruí, Paulo Lopes, Garopaba e Florianópolis (sul da ilha), além das ilhas do Siriú, dos Cardos, do Largo, do Andrade e do Coral, os arquipélagos das Três Irmãs e Moleques do Sul. Esse Parque foi criado em 1975 pelo Decreto Estadual N° 1269, totalizando aproximadamente 87400 hectares. Através da recategorização das unidades de conservação, o Decreto Estadual N° 3446 de 10 de agosto de 2010 ampliou a área do parque para 98400 mil hectares, mas a área de proteção integral diminuiu para 85500 hectares e 2500 hectares tornaram-se de uso sustentável (FATMA, 2011). Neste parque estão situadas as nascentes dos rios Vargem do Braço e Cubatão, que abastecem o aglomerado urbano da região da Grande Florianópolis, e as nascentes dos rios D'Una e Capivari, que abastecem a região de Tubarão (BATISTA, 2003). Parte da área estuarina do Rio da Madre está localizada no Parque Estadual da Serra do Tabuleiro (KNOLL, 2004; FATMA, 2011).

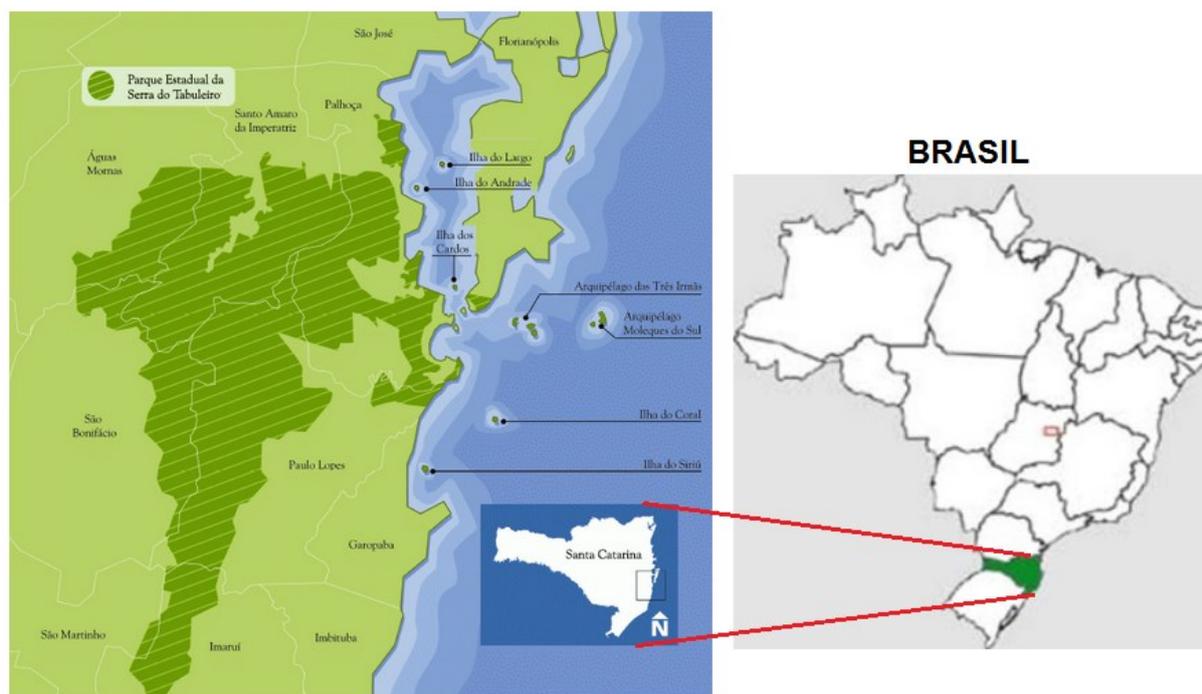


Figura 1: Localização da Lagoa do Ribeirão no Parque Estadual da Serra do Tabuleiro, destacado na área hachurada, no Estado de Santa Catarina. Fonte: <http://baciacubataosul.blogspot.com.br>. Acessado em junho de 2013.

A diversidade de ambientes, como dunas móveis, manguezais, restingas, lagoas, banhados, rios, campos de elevada altitude, áreas montanhosas, planície estuarina e ilhas costeiras está presente neste parque. A vegetação inclui a Restinga Litorânea, a Mata Pluvial Atlântica, a Mata de Araucária, a vegetação dos Campos de Altitude e a Matinha Nebular. São mais de 1200 espécies de plantas vasculares encontradas no parque, sendo cerca de 1050 espécies distribuídas em 112 famílias fanerógamas (plantas com sementes, inclui as plantas angiospermas e

gimnospermas) e 97 espécies distribuídas em 16 famílias criptógamas (plantas que não produzem sementes, como as samambaias) (KLEIN, 2003). O clima predominante é o mesotérmico úmido com verão quente (acima de 22 °C). Nas altitudes superiores a 800 metros, tem-se o registro do clima mesotérmico úmido com verão fresco (abaixo de 22 °C), ocorrendo a formação de geadas no inverno (FIDÉLIS FILHO, 2003).

A lagoa costeira avaliada neste presente estudo é a Lagoa do Ribeirão e está situada no município de Paulo Lopes, na extremidade sul da planície litorânea do Parque Estadual da Serra do Tabuleiro. A presença da Serra do Tabuleiro e de morros ao oeste e sul da lagoa, respectivamente, assim como o oceano Atlântico ao leste (Figura 2a) tornam este local com características singulares. Essa lagoa é alimentada pelo Rio Paulo Lopes e a saída é prosseguida com o Rio da Lagoa. Entretanto, a água do mar alcança a lagoa através do Rio da Lagoa (Figura 2b). A profundidade média da lagoa é de aproximadamente 50 centímetros, enquanto a saída apresenta a profundidade é de 160 cm (KNOLL, 2004; FATMA, 2011).

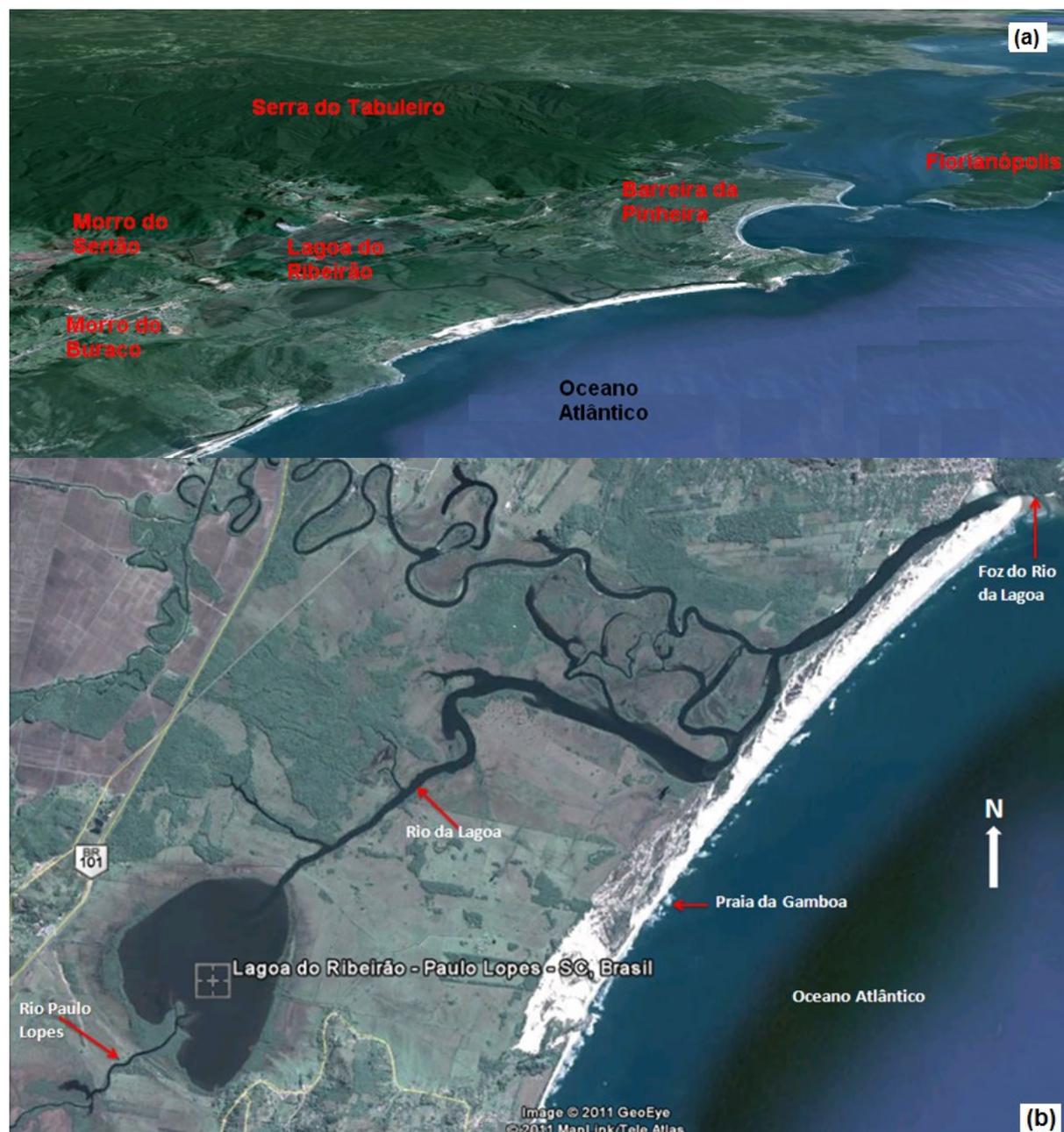


Figura 2: Vista superior da região da onde está localizada a Lagoa do Ribeirão (a). Destaca-se a presença da Serra do Tabuleiro e de morros ao oeste e sul da Lagoa (b) Lagoa do Ribeirão (latitude S 27°56' e longitude W 48°39'), em Paulo Lopes, juntamente com o rio Paulo Lopes, que alimenta a lagoa e o Rio da Lagoa que desemboca no Oceano Atlântico (distância de aproximadamente 7 km, em linha reta, da lagoa até a foz do rio). Observa-se a área desmatada ao redor da lagoa, destacada pela cor marrom. Fonte: Google Earth, acessado em julho de 2011.

No trecho da leste margem da lagoa ocorre a predominância da espécie arbustiva de mangue branco (*Laguncularia racemosa*). Esta espécie possui um sistema radicular desenvolvido, que tolera elevados índices de salinidade da água. Próximo à desembocadura do estuário e no Rio da Lagoa há a ocorrência do capim praturá (*Spartina spp*) (KNOLL, 2004).

O aspecto geral da área em torno da lagoa sugere a existência de uma antiga baía, podendo ser constatado pela presença de conchas calcárias, característica marcante da malacofauna de baías e lagunas. Entre as espécies de moluscos identificadas pelas conchas calcárias presentes na bacia hidrográfica estão: *Anamalocardia brasiliana* (nome popular: berbigão), *Macoma constricta*, *Trachycardium muricatum* (nome popular: castela), *Bulla striata*, *Lucina pectinada* (nome popular: lambreta, sernambi), *Dosinia concentrica*, *Ostrea equestris*, *Ostrea puelcha* (KNOLL, 2004).

A corrente litorânea e a deposição sedimentar na área da foz do Rio da Madre ocasionou o desenvolvimento de uma flecha arenosa de aproximadamente 250 metros de largura, causando o barramento da foz e deslocando a desembocadura da foz através de um novo canal (denominado de Rio da Guarda), paralelo à linha da praia (MENDONÇA, 1991).

A planície costeira presente no Parque foi formada a partir dos processos erosivos e deposicionais relacionados com as transgressões e regressões marinhas. Na maior parte de sua extensão, observam-se depósitos de lamas ricos em matéria orgânica e estão geralmente relacionados aos depósitos paleolagunares do período do Holoceno (CARUSO JÚNIOR, 1995).

2 OBJETIVOS

Identificar e correlacionar os biomarcadores geoquímicos e os principais íons presentes nos sedimentos como indicadores da fonte da matéria orgânica sedimentar e as variações ambientais ocorridas na Lagoa do Ribeirão em Paulo Lopes, SC.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar e quantificar os biomarcadores geoquímicos presentes em sedimentos superficiais e em testemunhos sedimentares.
- Aplicar as razões entre os biomarcadores geoquímicos para avaliar as contribuições de origem marinha e terrestre para a matéria orgânica sedimentar.
- Quantificação de íons sódio, potássio, magnésio, cloreto, nitrato, fosfato e sulfato facilmente solubilizados presentes nos sedimentos.
- Identificar as possíveis variações paleoambientais ocorridas na lagoa em estudo através dos indicadores geoquímicos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 OS ECOSISTEMAS AQUÁTICOS

As lagunas apresentam ligação com o oceano por um ou mais canais e apresentam água doce, salobra ou salgada (ESTEVES, 1998). A maioria das lagunas foi formada no Pleistoceno (aproximadamente entre 1.800.000 e 11.500 anos antes do presente), juntamente com a formação da maioria dos estuários (MIRANDA *et al.*, 2002). Os lagos são corpos d'água interiores sem comunicação direta com o mar, cujas águas geralmente têm baixa quantidade de íons dissolvidos. Entretanto, lagos presentes em regiões áridas ou submetidas a longos períodos de seca apresentam uma elevada quantidade de íons dissolvidos (ESTEVES, 1998).

As lagunas apresentam diferentes formas, volumes, topografias de fundo, influência da maré, vazão dos sistemas fluviais e predominância de ventos. Em geral, são corpos de água rasos, de 1 a 10 metros de profundidade e podem abranger grandes áreas (MIRANDA *et al.*, 2002; TUNDISI e TUNDISI, 2008).

3.2 ORGANISMOS QUE CONTRIBUEM PARA A MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE NOS SISTEMAS AQUÁTICOS

Os plânctons são organismos que dependem do ambiente aquático circundante para a obtenção de suporte, transporte e alimentos (RIGBY e MILSON, 2000; HAYS *et al.*, 2005). O fitoplâncton refere-se aos grupos taxonômicos que vivem na coluna d'água e não dispõem de movimentos próprios, como os coccolitoforídeos, diatomáceas, dinoflagelados, silicoflagelados, criptofíceas, clorofíceas e cianobactérias (REYNOLDS, 2006). Os fitozoobentos são organismos que habitam o sedimento aquático e incluem as bactérias, protozoários, esponjas, rotíferos, cianobactérias e diversos grupos de microalgas (RIGBY e MILSON, 2000; LOURENÇO e MARQUES JÚNIOR, 2009). O zooplâncton é constituído por organismos que se alimentam do fitoplâncton e incluem os protozoários flagelados, foraminíferos, ciliados (cerca de 7 mil espécies conhecidas), rotíferos (cerca de 1800 espécies conhecidas), cladóceros e copépodos (cerca de 7500 espécies conhecidas) (RIGBY e MILSON, 2000; REYNOLDS, 2006).

As algas são constituídas principalmente por espécies fotossintéticas e em menor número por protistas fotossintéticos e cianobactérias procarióticas. São conhecidas mais de 36000 espécies, mas são estimadas em cerca de 10 milhões de espécies (GRAHAM *et al.*, 2009). As algas apresentam tamanhos e formas variadas e podem viver suspensas na coluna d'água (planctônicas), fixas em suportes (perifíticas) ou no sedimento (bentônicas) (SIPAÚBA-TAVARES e ROCHA, 2001; GRAHAM *et al.*, 2009). A presença de clorofíceas é notável em áreas de elevado impacto de poluição e em ambientes eutróficos (LOURENÇO e MARQUES JÚNIOR, 2009). As clorofíceas e as diatomáceas são organismos abundantes em lagoas e bastantes escassos em represas (SIPAÚBA-TAVARES e ROCHA, 2001). Geralmente, as diatomáceas são mais abundantes em sedimentos arenosos e com pouca matéria orgânica, enquanto as euglenofíceas são mais abundantes em locais ricos em matéria orgânica (SOARES-GOMES e FIGUEIREDO, 2009).

As bactérias contribuem para o ciclo de nutrientes, de carbono e de nitrogênio através da mineralização de nutrientes e de compostos orgânicos, assim como a produção de biomassa bacteriana. A conversão de matéria orgânica particulada em matéria orgânica dissolvida e a decomposição das moléculas orgânicas são facilitadas pela ação das bactérias (HARVEY e MACKO, 1997; DEL GIORGIO e COLE, 1998; TRITZ *et al.*, 1999; CRAPEZ, 2009). São conhecidas aproximadamente 1350 espécies de bactérias presentes em águas continentais e cerca de 150 espécies presentes em águas marinhas (TUNDISI e TUNDISI, 2008).

As macrófitas aquáticas também são importantes produtores primários nos sistemas aquáticos e incluem desde pequenos organismos flutuantes como as algas, até grandes árvores como ciprestes. A presença de macrófitas em ambientes aquáticos proporciona uma ampla interação com bactérias, algas, organismos bentônicos e várias espécies de peixes (THOMAZ *et al.*, 2009).

As plantas superiores são importantes produtores primários nos sistemas terrestres e podem contribuir com grandes quantidades de carbono orgânico para a matéria orgânica presentes nos sedimentos (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

Os manguezais brasileiros se estendem desde o Amapá até Santa Catarina. Três espécies arbóreas ocorrem amplamente nos manguezais, como mangue vermelho (*Rhizophora mangle*), mangue preto (*Avicennia schaueriana*) e mangue branco (*Laguncularia racemosa*). Essas espécies são tolerantes às variações de salinidade e nível de maré, colonizam os sedimentos não consolidados e geralmente pobres em oxigênio (LOURENÇO e MARQUES JÚNIOR, 2009).

3.3 FATORES QUE AFETAM A PRODUÇÃO E PRESERVAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR DO SISTEMA AQUÁTICO

Vários fatores afetam a produção e a preservação da matéria orgânica sedimentar nos sistemas aquáticos, tanto continental quanto marinho. Como exemplos, têm-se a bacia hidrográfica, cobertura vegetal, clima, profundidade do sistema lacustre, temperatura, energia radiante, salinidade e densidade da água, gases dissolvidos na água, a composição dos sedimentos e a composição química da própria matéria orgânica (WETZEL, 2001).

O clima, o relevo da bacia hidrográfica, a cobertura vegetal, o tipo e a utilização do solo para práticas agrícolas, industriais ou habitacionais favorecem a liberação de grandes quantidades de materiais para os corpos hídricos. As águas fluviais e pluviais são os principais agentes de transporte de sedimentos, nutrientes e poluentes para os lagos, lagoas, lagunas e oceanos (MIRANDA *et al.*, 2002; SUGUIO, 2003).

A variação da densidade da água, principalmente devido à temperatura e a salinidade, pode promover a estratificação da coluna d'água, interferindo na distribuição dos nutrientes e na produtividade primária. A salinidade é representada principalmente pelos íons sódio, potássio, cálcio, magnésio, carbonato, bicarbonato, cloreto, nitrato e sulfato (ESTEVES, 1998). Os ventos podem promover a desestratificação temporária ou permanente de lagos e lagunas, assim como o transporte de fragmentos de solo e nutrientes (SUGUIO, 2003; CAMPOS, 2010).

Em locais onde acontece a mistura de água marinha com água doce, ocorre a floculação de partículas finas formando agregados. Como consequência, ocorre uma alta concentração de material em suspensão e baixa penetração da luz no corpo aquático (MIRANDA *et al.*, 2002).

3.3.1 Nutrientes

As condições óxicas ocorrem quando a concentração de gás oxigênio dissolvido (O_2) na água é maior que 2 mg L^{-1} ; para as condições disóxicas, a concentração de O_2 é de 2 a $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, as condições subóxicas de $0,2$ a próximo de zero mg L^{-1} de O_2 dissolvido. Nas condições anóxicas não há a presença de O_2 dissolvido, ocorrendo a presença de ácido sulfídrico e sulfeto (BIANCHI *et al.*, 2010).

Conforme o aumento da profundidade do sistema aquático, a quantidade de nutrientes tende a diminuir devido aos processos metabólicos e ao consumo da matéria orgânica. O gás O_2 é primeiramente consumido, seguido por nitrato, manganês, ferro e sulfato, podendo ocorrer inclusive à deposição destas espécies químicas nos sedimentos devido a formação de compostos insolúveis. Em ambientes anóxicos, vários desses elementos podem ser reduzidos e retornar à coluna d'água, podendo alcançar a atmosfera (HOLMER, 2003).

As fontes biológicas do carbono orgânico incluem as plantas superiores, algas, fungos, protozoários, bactérias, arqueas e animais (BENNER, 2004). A matéria orgânica particulada compreende as bactérias, algas unicelulares, detritos orgânicos e pelotas fecais produzidas por animais. A matéria orgânica dissolvida compreende ácidos orgânicos, vitaminas, açúcares e subprodutos metabólicos de organismos aquáticos principalmente de fitoplâncton e de bactérias. A matéria orgânica dissolvida pode ser transformada em matéria orgânica particulada por ação da salinidade e dos mecanismos de floculação (TUNDISI e TUNDISI, 2008; CRAPEZ, 2009; SOARES-GOMES e FIGUEIREDO, 2009).

Nos ambientes com carbono inorgânico e o cálcio facilmente biodisponíveis e com baixas concentrações de sílica, ocorre a predominância do fitoplâncton fixador de cálcio (como os cocolitoforídeos) e que tende a excluir competitivamente as diatomáceas e os silicoflagelados (LIBES, 1993; GAETA e BRANDINI, 2006).

A regeneração de nitrogênio na coluna d'água resulta da atividade bacteriana e da excreção de animais aquáticos, como a excreção de amônia pelo zooplâncton (SOARES-GOMES e FIGUEIREDO, 2009). A distribuição de nitrato é fortemente influenciada pela atividade bacteriana e pelo grau de oxigenação da água. A limitação de nitrogênio ocasiona o aumento da decomposição da matéria orgânica recalcitrante principalmente por bactérias, em busca de nitrogênio para o metabolismo (CRAINE *et al.*, 2007).

O fósforo inorgânico é considerado o principal fator limitante na produtividade de sistemas aquáticos continentais, desde os fitoplânctons até as macrófitas aquáticas (WETZEL, 2001). A principal fonte natural de fósforo nas águas continentais deriva dos minerais presentes nas rochas da bacia de drenagem. As fezes de peixes e aves aquáticas, a destruição de células de fitoplânctons e a degradação de matéria orgânica também liberam fósforo para o sistema aquático (ESTEVES, 1998, FERREIRA *et al.*, 2007). Detergentes domésticos, fertilizantes fosfatados e a mineração constituem fontes antrópicas de fósforo para os sistemas aquáticos (MANAHAM, 2005).

3.4 A MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR

A composição física, química e biológica das camadas de sedimentos permite o estudo da evolução histórica dos ecossistemas aquáticos e dos ecossistemas terrestres adjacentes, assim como a forma e a intensidade dos impactos a que estiveram ou estão sendo submetidos. Através da análise da matéria orgânica presente nestes sedimentos, é possível obter importantes informações a respeito do ambiente, dos organismos, do tempo de deposição e da degradação da matéria orgânica, assim como as mudanças climáticas no passado. Portanto, os

sedimentos funcionam como um banco de dados (MEYERS, 1997; MADUREIRA e PICCININI, 1999; MADUREIRA, 2002).

Os carboidratos, proteínas e ácidos nucleicos são mais propensos à degradação, enquanto os lipídeos e outros biopolímeros são mais recalcitrantes. Conseqüentemente, ocorre o enriquecimento destes últimos nos sedimentos. Estes lipídeos e biopolímeros podem reagir via condensação e reações com o enxofre, formando o querogênio (BROCKS e SUMMONS, 2003; BROCKS e PEARSON, 2005; VANDENBROUCKE e LARGEAU, 2007).

Os processos de alteração da matéria orgânica durante o transporte através da coluna d'água, a deposição e a incorporação nos sedimentos são denominados de diagênese. O início da diagênese começa na zona fótica dos sistemas aquáticos, continua durante o afundamento da matéria orgânica e é intensa na camada superficial de sedimentos bioperturbados (MEYERS, 1994; HEDGES e KEIL, 1995). A ressuspensão dos sedimentos expõe os lipídeos em repetidas condições óxicas e anóxicas, acelerando consideravelmente a degradação e a mineralização destes compostos (SUN *et al.*, 2002; GROSSI *et al.*, 2003; HARTOG *et al.*, 2004). Entre as alterações na composição molecular (Figura 3), estão a saturação de duplas ligações, aromatização de anéis, substituição de grupos hidroxila ou carboxila por hidrogênio, entre outras.

Vários fatores afetam a biodegradação e a mineralização da matéria orgânica, como a presença de microorganismos, força iônica, pH, exposição à radiação solar, processos de agregação, desagregação e o transporte da matéria orgânica através da coluna d'água, entre outros (ARZAYS e CANUEL, 2004; BENNER, 2004; WAKEHAM e LEE, 1998; MEAD e GOÑI, 2008).

Entretanto, alguns compostos orgânicos podem permanecer inalterados ou apresentar pequenas alterações na composição estrutural após o processo de diagênese, quando mais de 90% da matéria orgânica é mineralizada (PHILP, LEWIS, 1987).

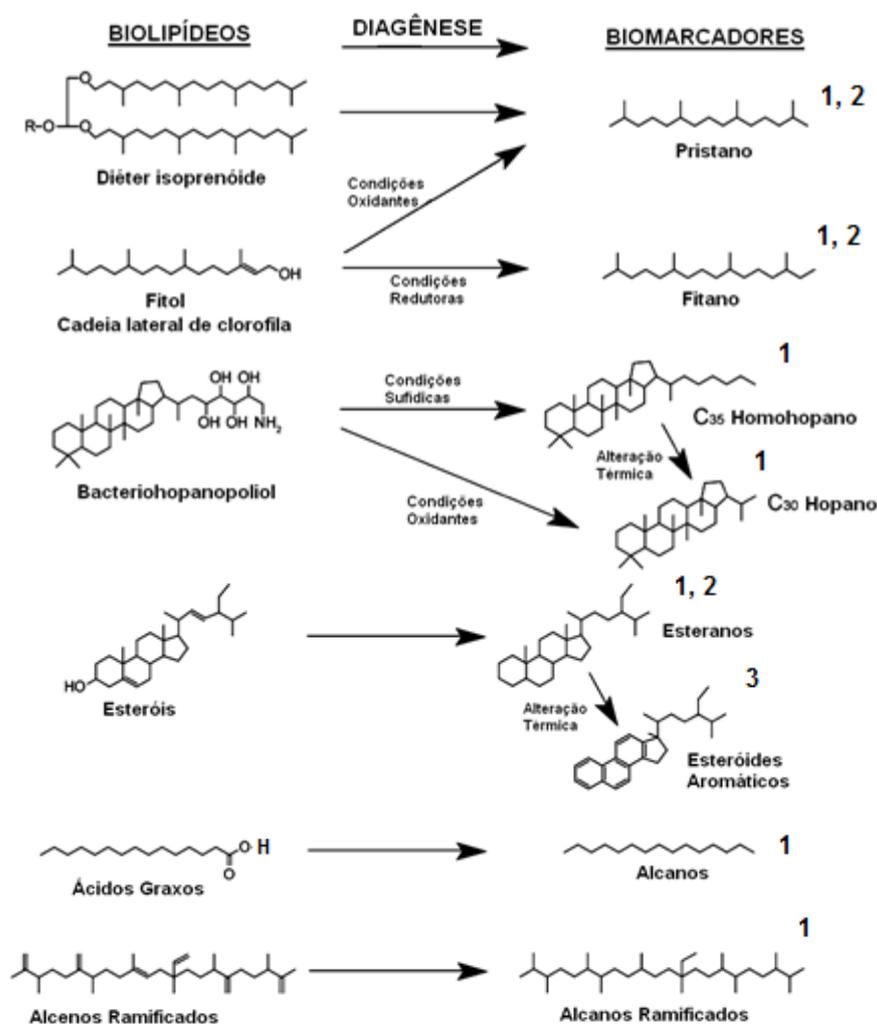


Figura 3: Processos de diagênese da matéria orgânica, como perda de grupos funcionais (1), saturação de ligações insaturadas (2), aromatização de estruturas cíclicas (3). Fontes: MEYERS, 2003; SIMONEIT, 2004; PETERS *et al.*, 2005.

3.5 GEOQUÍMICA ORGÂNICA E OS BIOMARCADORES GEOQUÍMICOS

A geoquímica orgânica envolve o estudo da origem, composição, distribuição e destino da matéria orgânica na Terra, que inclui a atmosfera, a hidrosfera e a litosfera (solos, sedimentos e rochas). Vários compostos constituintes da matéria orgânica possuem a estabilidade suficiente para suportar os processos do ataque biológico, de diagênese e de catagênese, fornecendo informações valiosas a respeito da matéria orgânica na Terra (DURAND, 2003).

Estes compostos, denominados de biomarcadores geoquímicos, marcadores biológicos, fósseis químicos, marcadores moleculares, indicadores ou traçadores moleculares, são compostos orgânicos detectados na geosfera, hidrosfera e atmosfera e estão relacionados a determinados precursores biológicos. São constituídos principalmente de carbono e hidrogênio, e em menor quantidade, enxofre, oxigênio e nitrogênio (MADUREIRA, 2002; SIMONEIT, 2004; PETERS *et al.*, 2005). Entre as principais informações que podem ser obtidas através da análise dos biomarcadores geoquímicos, estão (DURAND, 2003; SIMONEIT, 2004; BROCKS e PEARSON, 2005):

- ✓ registro das perturbações e reorganização dos ciclos geoquímicos;
- ✓ reconstrução de eventos de mudanças climáticas globais;
- ✓ registro das condições óxicas e anóxicas da coluna d'água;
- ✓ condições de hipersalinidade de ambientes evaporíticos;
- ✓ origem e exploração de petróleo, permitindo formular os mecanismos de formação e migração do óleo e do gás natural;
- ✓ reconstrução do surgimento e desaparecimento dos grandes grupos de organismos existentes ou extintos no planeta Terra;
- ✓ exploração extraterrestre para evidência de vida ou da química pré-biótica.

Os biomarcadores geoquímicos são representados por uma variedade de compostos orgânicos. Como exemplos, têm-se: alcanos lineares, alcanos ramificados, alcenos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, terpenos, hopanos, esteranos, compostos orgânicos sulfurados, álcoois graxos, ácidos graxos com diferentes graus de insaturações e/ou hidroxilações, alquenonas, esteróis, pigmentos e feopigmentos, geopolímeros entre outros (KILLOPS e KILLOPS, 2005; VOLKMAN, 2006).

As razões e os índices entre os biomarcadores geoquímicos têm o objetivo de auxiliar na avaliação das informações que possam indicar a origem, fonte e as condições de deposição e de preservação da matéria orgânica (MEYERS, 2003; KILLOPS e KILLOPS, 2005; PETERS *et al.*, 2005).

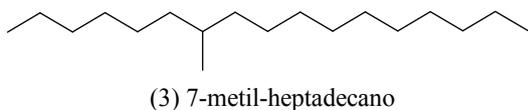
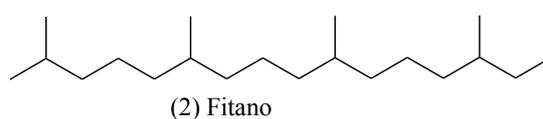
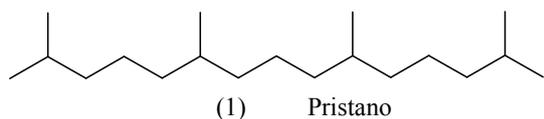
3.5.1 Hidrocarbonetos alifáticos e isoprenóides

As principais fontes de hidrocarbonetos alifáticos presentes nos sedimentos são as algas, bactérias e plantas vasculares que vivem no corpo aquático e as plantas vasculares que vivem nas vizinhanças do corpo aquático (GOGOU *et al.*, 2000; MEYERS, 2003). A diagênese de biomarcadores geoquímicos funcionalizados, como ácidos graxos e álcoois graxos, pode formar hidrocarbonetos (PANCOST e BOOT, 2004).

As algas e as bactérias fotossintéticas produzem principalmente o alcano nC_{17} . As macrófitas aquáticas produzem em maior quantidade os alcanos nC_{21} , nC_{23} e nC_{25} . Gramíneas que vivem em torno do sistema lacustre produzem principalmente o alcano C_{31} . As plantas terrestres, tanto as plantas que possuem o ciclo fotossintético C_3 , C_4 e CAM, produzem uma série de n -alcanos variando de nC_{14} a nC_{37} , sendo os principais n -alcanos nC_{27} , nC_{29} e nC_{31} (FICKEN *et al.*, 2000; PANCOST e BOOT, 2004; BI *et al.*, 2005).

Os hidrocarbonetos também podem ser provenientes de contaminação por petróleo. Como característica dessa contaminação, tem-se a ausência da predominância de hidrocarbonetos lineares com número ímpar de carbonos sobre os de número par e a presença de uma grande variedade de moléculas, como alcanos ramificados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Quando essa fração orgânica não pode ser resolvida por cromatografia a gás de alta resolução, origina-se o termo mistura complexa não resolvida (*UCM, unresolved complex mixture*) (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

Os alcanos ramificados também são comuns em sedimentos lacustres, como os isoprenóides pristano (C_{19}), fitano (C_{20}), licopeno (C_{40}). O pristano (1) pode ser proveniente da cadeia lateral da clorofila *a*, de α -tocoferol e de rochas sedimentares que contêm o pristano. Bactérias metanogênicas são importantes fontes de fitano (2) (PHILP, 1985; KILLOPS e KILLOPS, 2005; VOLKMAN, 2006). As cianobactérias produzem os alcanos 8-metil-heptadecano e 7-metil-heptadecano (3) e quando estes são encontrados nos sedimentos, indicam a produção de parte da matéria orgânica sob condições de baixa quantidade de oxigênio na zona fótica (LADYGINA *et al.*, 2006).

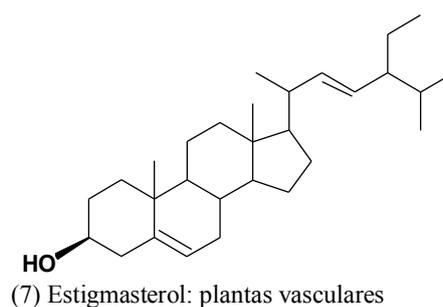
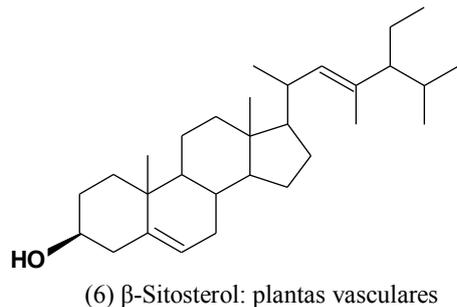
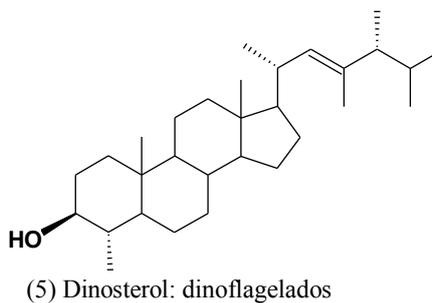
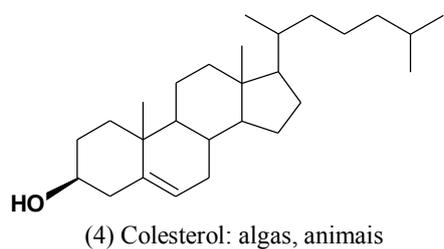


3.5.2 Esteróis e triterpanos

Os esteróis são compostos com a estrutura de carbono com quatro anéis fundidos, variando o número e a posição das duplas ligações, cadeias laterais, metilação dos anéis e estereoquímica (VOLKMAN, 1986). A grande diversidade, especificidade biossintética e a estabilidade nos processos de diagênese proporcionam aos esteróis excelentes indicadores da contribuição sedimentar das fontes biológicas específicas (NASH *et al.*, 2005; VOLKMAN, 2005). As microalgas são a fonte primária de esteróis nos oceanos e algumas espécies apresentam a predominância de um único esteroide, enquanto outras espécies produzem uma variedade de esteróis (VOLKMAN, 1998).

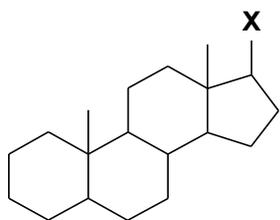
O colesterol (4) é um esteroide abundante em algas marinhas estigmatófitas (VOLKMAN, 2006). O dinosterol (5) e seus produtos de degradação são importantes biomarcadores geoquímicos para os dinoflagelados (KILLOPS e KILLOPS, 2005; MOURADIAN *et al.*, 2007). O fucosterol é encontrado em algas marrons (PIOVETTI *et al.*, 1991). Os esteróis β -sitosterol (6), estigmasterol (7) e campesterol são abundantes em plantas vasculares (MEYERS, 2003; KILLOPS e KILLOPS, 2005). São reportados mais de 250 esteróis em várias plantas terrestres e marinhas (PIIRONEN *et al.*, 2000).

Os esteróis colestanol e colesterol presentes nos sistemas aquáticos podem evidenciar os níveis de contaminação por esgoto doméstico (ARAÚJO *et al.*, 2011).

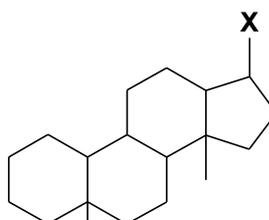


Os esteranos (8) são produtos de diagênese de esteróis, não sendo encontrados em organismos vivos, mas são encontrados em sedimentos relativamente recentes. A abundância de esteranos C_{29} sobre esteranos C_{27} indica que a fonte destes compostos é terrestre, enquanto a predominância dos esteranos C_{27} indica a fontes marinhas ou aquáticas predominam (BURGAN e ALI, 2010). Esteranos C_{27} são derivados predominantemente de fonte marinha, enquanto esteranos C_{29} são derivados predominantemente de plantas terrestres (PHILP, 1985).

As concentrações relativas de diasteranos (9) (esteranos rearranjados) podem ser devido à presença de minerais na argila, que catalisam as reações de rearranjo, e das condições oxidantes do ambiente de deposição, permitindo que maiores quantidades de esteranos permaneçam no sedimento disponíveis para as reações de rearranjo (PHILP, 1994).



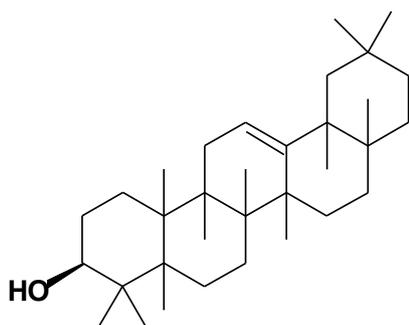
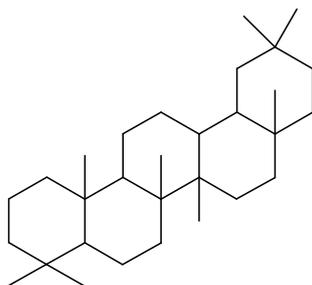
(8) Esteranos, x = cadeia lateral alquil



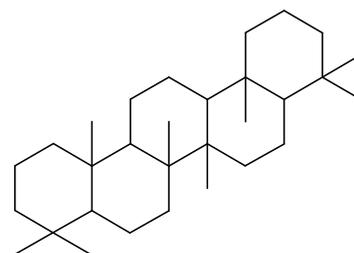
(9) Diasteranos, x = cadeia lateral alquil

As plantas angiospermas constituem a maior fonte de triterpenoides em sedimentos recentes. Estes triterpenoides são componentes de resinas das plantas e as principais séries destes compostos são os oleananos (derivados de β -amirina), ursanos (derivados de α -amirina) e lupanos (derivados de lupeol) (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

Os triterpenos pentacíclicos baseados na estrutura do taraxer-14-eno, como o taraxerol, são particularmente abundantes em plantas de manguezais (PANCOST e BOOT, 2004). Germanicol e β -amirina (10) também são compostos característicos deste tipo de vegetação, como a planta mangue vermelho (*Rhizophora mangle*) (SILVA, 2006; KOCH *et al.*, 2011). Oleanano (11) é considerado um biomarcador fóssil característico para angiospermas (MOLDOWAN *et al.*, 1994). O triterpano C_{30} gamacerano (12), derivado de tetraimanol, é um indicador de estratificação da coluna d'água. Esta indicação é devido ao fato de ser encontrado muitas vezes em sedimentos depositados sob condições hipersalinas e por ser abundante na maioria dos lagos nas zonas de climas temperados que são estratificados no verão. O tetraimanol é encontrado em organismos ciliados marinhos bacterívoros e bactérias sulfurosas fotossintéticas (SINNINGUE DAMSTÉ *et al.*, 1995).

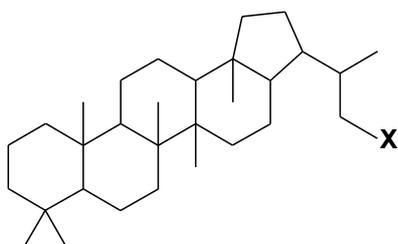
(10) β -amirina

(11) Oleanano



(12) Gammacerano

Os hopanos podem ocorrer em uma variedade de formas funcionalizadas, como alcenos, cetonas, ácidos e álcoois. Estes compostos podem ser produzidos por organismos procariontes como bactérias e algas azuis, promovendo a rigidez das membranas celulares (DURAND, 2003; VOLKMAN, 2006). A redução de hopanoides resulta em hopanos (13) com a configuração $17\beta(H)$ e $21\beta(H)$. Hopanos com esta estereoquímica são prevalentes em sedimentos pouco alterados. Através de processos catalíticos e de alterações térmicas no sedimento, hopanos com a estereoquímica $17\alpha(H)$ e $21\beta(H)$ tornam-se prevalentes. Estas transformações fornecem informações sobre o grau de maturação da matéria orgânica sedimentar (KILLOPS e KILLOPS, 2005).



(13) Hopanos, X = cadeia lateral alquil

3.5.3 Álcoois graxos e ácidos graxos

Os álcoois graxos podem fornecer informações importantes sobre as fontes e a preservação da matéria orgânica nos sedimentos, mas são menos utilizados em reconstruções paleolimnológicas que os hidrocarbonetos alifáticos e ácidos graxos (MEYERS, 2003).

As ceras epicuticulares de plantas terrestres contêm álcoois graxos de número par de átomos de carbono de nC_{22} a nC_{30} principalmente, enquanto as bactérias e algas aquáticas produzem álcoois de número par de carbono de nC_{16} a nC_{22} . As cianobactérias podem produzir também o álcool C_{24} (MEYERS, 2003; PANCOST e BOOT, 2004).

O fitol (3,7,11,15-tetrametilhexadecenol), proveniente da cadeia lateral da clorofila, é um dos mais abundantes isoprenóides acíclicos na natureza. É rapidamente degradado em meio anóxico e com a presença de bactérias, gerando fitenos como os principais subprodutos (GROSSI *et al.*, 1998; RONTANI e VOLKMAN, 2003).

Os ácidos graxos presentes em plantas são normalmente ácidos carboxílicos de cadeia linear contendo um número par de átomos de carbono, podendo apresentar de 1 a 3 insaturações. As cadeias de carbono podem variar de 12 a 20 unidades de carbono, sendo mais comuns as cadeias de nC_{16} e nC_{18} . O número par das cadeias de carbono deve-se à biossíntese que envolve a condensação cíclica de unidades de dois carbonos, tendo como precursor a acetil-CoA (PANCOST e BOOT, 2004; TAIZ e ZEIGER, 2004).

Os ácidos graxos de plantas superiores podem ser provenientes da cutina, ceras e suberina (TAIZ e ZEIGER, 2004). As clorofíceas possuem o ácido linoléico ($C_{18:3}$), enquanto as bacilariofíceas possuem o ácido linolênico ($C_{18:2}$) e o ácido palmítico ($C_{16:0}$) (SIPAÚBA-TAVARES e ROCHA, 2001; MEYERS, 2003). Os ácidos graxos nC_{15} normal e nC_{15} anteiso podem ser usados como indicadores de biomassa microbiana (MEYERS, 2003).

3.5.4 Feopigmentos

As clorofilas, os carotenóides e as biliproteínas são compostos responsáveis pela absorção de luz e fotoproteção e são usados como biomarcadores para a composição e a biomassa de fitoplâncton. A produção desses pigmentos é variável conforme as condições ambientais, como nutrientes e irradiação solar (WRIGHT e JEFFREY, 2006). Feopigmentos como feofitina *a*, pirofeofitina *a*, ésteres de esteril-clorinas são abundantes produtos de transformação em muitos ambientes aquáticos (Figura 4), sendo importantes indicadores da atividade de fitoplâncton e de zooplâncton (CHIKARAISHI *et al.*, 2007).

Os carotenóides são constituídos de isoprenóides, carotenos e xantofilas. Estes compostos apresentam a capacidade para absorver radiação solar nos comprimentos de onda de 420 a 550 nm. Mais de 600 carotenóides são conhecidos na natureza (MERCADANTE, 1999; WRIGHT e JEFFREY, 2006). A degradação destes pigmentos deve-se a sensibilidade à luz, ao calor, oxigênio, à formação de isômeros quando em contato com a água e à ação de diversas enzimas de microorganismos e de plantas (MATILE *et al.*, 1999; WRIGHT e JEFFREY, 2006; BARRY, 2009).

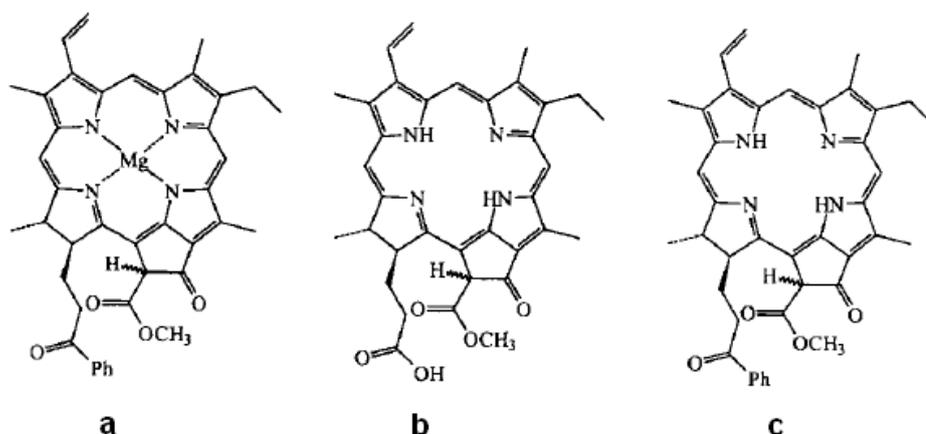


Figura 4: Clorofila *a* e seus produtos de degradação. (a): clorofila *a*; (b) feoforbide *a*; (c) feofitina *a*. Ph: grupo fitol.

3.6 ANÁLISE DE BIOMARCADORES: TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

A cromatografia é um procedimento analítico bem estabelecido para a análise de compostos químicos. Os componentes da amostra são separados pela distribuição entre duas fases: fase estacionária (sólido ou líquido) e a fase móvel (líquido, gás ou fluido supercrítico) (ROBARDS *et al.*, 1997).

As técnicas de cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (FID) e espectrometria de massas (MS) são as mais utilizadas na análise de biomarcadores geoquímicos (BARAKAT *et al.*, 2002; WANG e FINGAS, 2003; SIMONEIT, 2005; WANG *et al.*, 2006; MEDEIROS e SIMONEIT, 2007). A cromatografia líquida, como a cromatografia de alto desempenho (HPLC) também é bastante utilizada, principalmente para a análise de pigmentos, aminoácidos e seus derivados (SIMONEIT, 2005).

A separação dos compostos na cromatografia gasosa ocorre pela distribuição dos componentes da amostra entre a fase estacionária e a fase móvel constituída por um gás de arraste. Os principais componentes do cromatógrafo gasoso são: gás de arraste, injetor, forno, coluna, detector, sistema de controle do instrumento e aquisição de dados (COLLINS *et al.*, 2006).

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 baixa. Quando um composto orgânico elui da coluna e alcança a chama, há uma produção maior de cargas devido à formação de íons e elétrons livres, gerando o aumento de corrente e por consequência o sinal analítico (COLLINS *et al.*, 2006).

No sistema GC/MS, os analitos separados na coluna cromatográfica são bombardeados por elétrons e fragmentados gerando íons positivos, negativos e radicais. A separação ocorre devido à diferença entre massa/carga dos íons gerados. No espectro de massas aparecem os picos de intensidades variáveis, cada qual corresponde um íon com determinada razão massa/carga (m/z) característica (HÜBSCHMANN, 2009).

A cromatografia de íons consiste no uso de métodos de cromatografia líquida para a separação de íons inorgânicos e de ácidos e bases orgânicas de baixa massa molecular e solúveis em água. O cromatógrafo de íons é constituído de reservatório de eluente, bomba para eluente, injetor, coluna de separação, detector e aquisição de dados. Os mecanismos de separação dos analitos na coluna de separação incluem a adsorção, distribuição, exclusão por tamanho, afinidade, troca iônica, formação de par iônico e exclusão iônica. Entre os tipos de detectores incluem de condutividade, UV-VIS, de amperometria e espectrometria atômica (ROBARDS *et al.*, 1997; WOODS e ROWLAND, 1997; BUCHBERGER, 2001; FRITZ, 2005).

3.7 ANÁLISE DE DADOS

Devido à grande quantidade de dados que são obtidos nas análises de biomarcadores lipídicos, torna-se difícil relacionar cada biomarcador com os demais biomarcadores e parâmetros como profundidade, granulometria dos sedimentos, entre outros. Com o objetivo de agrupar ou reduzir o número de dados para a obtenção de uma visão mais ampla da relação entre os biomarcadores com os parâmetros ambientais, a análise multivariada fornece ferramentas eficientes para estas avaliações.

3.7.1 Coeficiente de Correlação de Postos de Spearman (r_s)

Quando os dados das variáveis no estudo apresentam as distribuições muito assimétricas ou com os valores extremos, a análise de correlação linear de Pearson pode ficar comprometida. Como uma medida de associação mais robusta entre duas variáveis, aplica-se a abordagem não paramétrica do coeficiente de correlação de postos de Spearman (r_s). Assim como o coeficiente de correlação de Pearson, este coeficiente estende-se de valores de -1 a $+1$. Valores de r_s mais próximos aos extremos indicam um elevado grau de correlação entre as duas variáveis e valores próximos de 0 implicam na falta de associação entre as duas variáveis (MILLER e MILLER, 1993; PAGANO e GAUVREAU, 2010).

As vantagens desta correlação consistem em não serem afetadas fortemente pela distribuição dos valores das populações, são relativamente insensíveis às observações extremas (observações *outliers*) e não requerem que os dados sejam coletados em intervalos regulares. Entre as desvantagens, incluem a perda de informação quando os dados são convertidos em ranques e quando os dados são distribuídos normalmente, esta correlação é menos poderosa que o coeficiente linear de Pearson (GAUTHIER, 2001).

Quando o tamanho da amostra não for muito pequeno, geralmente menor que 10, e assumindo que os pares de postos das duas variáveis são escolhidos aleatoriamente, pode-se distinguir se as variáveis são estatisticamente significativas através dos testes de hipótese nula (PAGANO e GAUVREAU, 2010).

3.7.2 Análises Multivariadas de Dados

A análise multivariada de dados refere-se às técnicas estatísticas que permitem analisar simultaneamente as múltiplas variáveis sobre os indivíduos ou os objetos em investigação, de modo que seus diferentes efeitos não

podem ser significativamente interpretados de forma separada (MOITA NETO e MOITA, 1998; MINGOTI, 2007).

Essas medidas podem ser classificadas como variáveis independentes, que afetam as outras variáveis e não estão necessariamente relacionadas com estas, ou como variáveis dependentes, que são explicadas ou afetadas por uma variável independente. As medidas podem ser métricas (quantitativas) ou não métricas (qualitativas/catóricas), baseadas no tipo de atributos ou características que os dados apresentam (MINGOTI, 2007; HAIR *et al.*, 2009).

A seleção da técnica multivariada adequada depende do objetivo da pesquisa e da natureza dos dados. Basicamente, depende das seguintes características (HAIR *et al.*, 2009; LATTIN *et al.*, 2011):

- a técnica é utilizada para a análise de dependência ou de interdependência;
- a técnica é utilizada com o objetivo de exploração ou de confirmação e teste;
- os dados são métricos ou não métricos.

As técnicas de dependência podem ser definidas como técnicas nas quais uma variável ou um conjunto de variáveis é identificada como a variável dependente a ser prevista ou explicada por outras variáveis. Como exemplos, têm-se a regressão múltipla e a análise de correlação canônica (HAIR *et al.*, 2009). As técnicas de interdependência são técnicas em que nenhuma variável ou grupo de variáveis são definidas como dependentes ou independentes, e envolvem a análise simultânea de todas as variáveis no conjunto. Como exemplos, têm-se a análise fatorial, análise de agrupamentos, análise de componentes principais, entre outras (HAIR *et al.*, 2009).

Os dados referentes à área da geoquímica podem apresentar algumas dificuldades para a aplicação da análise multivariada de dados, como o número elevado de dados ou amostras com características próprias (como composição), distribuições espacial e temporal desiguais e a falta de dados em algumas amostras ou quantidades que estão abaixo do limite de quantificação (ARUGA, 1997; FARNHAM *et al.*, 2002; SCHROEDER *et al.*, 2008). Outra dificuldade consiste em que os dados geoquímicos nem sempre apresentam a distribuição normal ou lognormal dos dados (KUCERA e MALMGREN, 1998; REIMANN e FILZMOSER, 1999). O fato que um biomarcador pode ser proveniente de mais de uma fonte ou quando submetido à diagênese transforma-se em outra classe de biomarcador, é outra dificuldade encontrada (BROCKS e SUMMONS, 2003; KILLOPS e KILLOPS, 2005; PETERS *et al.*, 2005).

Para contornar essas dificuldades, algumas estratégias são sugeridas. O pré-tratamento dos dados, como a normalização dos dados e a escolha dos algoritmos de agrupamento são fatores muito importantes (TEMPL *et al.*, 2008; REID e SPENCER, 2009). Quando ocorre a falta de vários dados, o ajuste não linear dos dados permite contornar grande parte deste problema (SCHROEDER *et al.*, 2008; FUENTE *et al.*, 2010). Outras estratégias incluem a ponderação média dos dados e a imputação múltipla, onde os valores em falta são substituídos por outros valores (RAGHUNATHAN, 2004; STANIMIROVA *et al.*, 2007). A conversão das unidades de concentração dos valores também é sugerida. Por exemplo, converter as concentrações de mg/g de sedimento para mmol/mol de carbono orgânico, permitindo a normalização destes valores (PANETTA e GÉLINAS, 2009).

A identificação de valores que apresentam um grande afastamento dos demais valores da população média (denominados também de *outliers*) é possível através da aplicação de modelos estatísticos robustos, como os modelos de mínimos quadrados e a distância de Mahalanobis (FILZMOSER *et al.*, 2005; DASZYKOWSKI *et al.*, 2007).

Na Tabela 1, estão apresentados alguns trabalhos que aplicaram técnicas de análise multivariada para a avaliação geoquímica.

Tabela 1: Informações e parâmetros geoquímicos analisados com técnicas de análise multivariada.

Informações	Técnica utilizada	Referência
Origem de biomarcadores de petróleo	PCA	GÜRGEY, 2003
Fonte e preservação de lipídeos no leste do Atlântico Sul	PCA	SCHEFUB <i>et al.</i> , 2004
Biomarcadores em sedimentos e em material suspenso no estuário do Rio Mackenzie, no Ártico	PCA, PLS	YUNKER <i>et al.</i> , 1995
Fontes de biomarcadores em sedimentos de um lago da região semiárida da Espanha	PCA, NMDS, Análise de agrupamento	PEARSON <i>et al.</i> , 2007
Estudo da geoquímica orgânica das partículas que afundam nos oceanos	PCA, Análise de agrupamento	XUE <i>et al.</i> , 2011
Fontes e destinos de álcoois e esteróis em sedimentos em rio no Amapá	PCA	FERNANDES <i>et al.</i> , 1999
Esteróis em sedimentos como indicadores das condições ambientais na Baía da Guanabara, RJ	PCA	SANTOS <i>et al.</i> , 2008.

PCA: análise por componentes principais; PLS: modelo de mínimos quadrados parciais; NMDS: escalonamento multidimensional não-métrico.

3.7.3 Análise de agrupamento

Esse método de análise é utilizado para classificar as amostras ou as variáveis, baseado em uma matriz de associação e uma estratégia de agrupamento para cada amostra ou variável. O objetivo é maximizar a homogeneidade de cada amostra ou variável dentro de grupos e maximizar a heterogeneidade entre os grupos. É uma técnica de interdependência, de caráter exploratório e envolve variáveis métricas ou não métricas (POHLMANN, 2007; TEMPL *et al.*, 2008; LATTIN *et al.*, 2011).

As duas abordagens principais como medidas de associação são os métodos hierárquicos, como a distância euclidiana, distância de Manhattan, e métodos não hierárquicos, como agrupamentos de *k*-médias (*k-means*). A análise hierárquica permite agrupar as amostras ou parâmetros sem uma prévia classificação, enquanto para as análises de *k*-médias é necessário definir o número de grupos em que as amostras ou variáveis serão classificadas (GORE Jr, 2000; JOUAN-RIMBAUD e MASSART, 2000; MORTIER *et al.*, 2006; MAESSCHALCK *et al.*, 2008).

3.7.4 Análise de componentes principais

A análise de componentes principais tem o objetivo de sintetizar a correlação de um conjunto de variáveis inter-relacionadas. A técnica busca reduzir o espaço de variáveis criando eixos ortogonais distribuídos em gráficos bidimensionais ou tridimensionais, de modo a reduzir a dimensionalidade das relações entre variáveis. As combinações matemáticas das variáveis originais são denominadas de componentes principais. A medida da quantidade de informação explicada a partir de cada componente principal é a variância. Por este motivo, os componentes principais são ordenados em ordem decrescente de sua variância, onde o componente que contém mais informação é determinado como o primeiro (MOITA NETO e MOITA, 1998; CAMACHO *et al.*, 2010; FILZMOSER e TODOROV, 2011).

É uma técnica de interdependência, de caráter exploratório e envolve variáveis métricas. Por este motivo, os componentes principais são ordenados em ordem decrescente de sua variância (ZITKO, 1994; LATTIN *et al.*, 2011).

4 METODOLOGIA

4.1 COLETA DAS AMOSTRAS

As amostras foram coletadas em maio de 2010. Os pontos de coleta estão apresentados na Figura 5. As amostras de sedimentos superficiais foram coletadas com frascos de vidro enquanto as dos perfis sedimentares foram realizadas com tubos de policloreto de vinila (PVC, 7,5 cm de diâmetro x 120 cm de comprimento), variando de 50 a 70 cm de profundidade.

Após a coleta, as amostras foram estocadas em ambiente refrigerado (freezer). As amostras dos perfis foram fracionadas a cada 3 cm, colocadas em balão de destilação e liofilizadas. Durante a liofilização, os balões foram protegidos com papel para evitar contato com a luz, com o propósito de reduzir a degradação da matéria orgânica pela luz. Em seguida, as amostras foram peneiradas (125 μm de abertura) para a retenção de possíveis pedregulhos ou fragmentos de vegetais e conchas calcárias. Em seguida, as amostras peneiradas (fração menor que 125 μm) foram armazenadas em recipientes de alumínio até as extrações e as análises cromatográficas.



Figura 5: Pontos de coleta na Lagoa do Ribeirão, em Paulo Lopes. Pontos 1, 2, 3, 4, 6, 7 e 8: amostras superficiais e perfis sedimentares; ponto 5 somente amostra superficial.

4.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS

A análise granulométrica foi realizada com os sedimentos previamente peneirados (125 μm de abertura). Aproximadamente 10 g de sedimento foram novamente peneirados para as separações das frações de areia (> 63 μm) e silte+argila (< 63 μm) (ABNT-NBR 6502, 1995; TEIXEIRA, *et al.*, 2000; LEINZ e AMARAL, 2001). O percentual de cada fração foi expresso em relação à massa total de sedimento utilizada na análise.

4.3 ANÁLISE ELEMENTAR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL, HIDROGÊNIO TOTAL, NITROGÊNIO TOTAL E ENXOFRE TOTAL

Para as determinações de carbono orgânico total (COT), hidrogênio, nitrogênio (NT) e enxofre totais, alíquotas de aproximadamente 0,5 g de sedimento liofilizado (fração < 125 μm) foram tratadas com 0,5 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ para decarbonatação, com posterior secagem em chapa de aquecimento a 60 °C. Em seguida, as amostras foram lavadas com água deionizada para a retirada do excesso de ácido e secadas novamente em chapa de aquecimento; este processo foi repetido por duas vezes. As amostras foram analisadas no analisador elementar CHNS (Carlo Erba-EA1110), na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. A quantificação destes elementos foi realizada com curva de calibração externa, utilizando o aminoácido cisteína como padrão.

4.4 ANÁLISES DOS TESTEMUNHOS SEDIMENTARES

O testemunho sedimentar em que foram realizadas todas as análises refere-se ao ponto 1, indicado na Figura 5, por ser o ponto mais próximo da região central da lagoa onde foi possível a coleta. A escolha das frações analisadas dos demais perfis sedimentares foi baseada nas colorações dos sedimentos, presença de conchas calcárias e nos resultados de granulometria.

4.5 ATIVAÇÃO DE COBRE METÁLICO

Para eliminar a interferência de enxofre molecular nas análises cromatográficas é comumente adicionado o cobre metálico nas etapas de extração para a retenção do mesmo (OLIVEIRA, 2010).

Em tubos de extração, foram adicionados aproximadamente 6 g de cobre metálico em pó (grau P.A., fabricante VETEC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) e 20 mL de ácido clorídrico concentrado (grau P.A., fabricante Cromoline, Diadema, SP, Brasil). Os tubos foram agitados em vortex por 30 segundos e centrifugados em seguida. O sobrenadante foi retirado com pipeta Pasteur e realizadas as etapas de lavagem do cobre com metanol, solução de diclorometano:metanol (1:1, v/v) e diclorometano, até a eliminação da cor amarela no solvente. Os solventes diclorometano e metanol são de grau UV/HPLC (Mallinckrodt Chemicals, St. Louis, MO, USA).

4.6 EXTRAÇÃO DA FRAÇÃO LIPÍDICA NOS SEDIMENTOS

A metodologia de extração, o fracionamento das amostras e as análises cromatográficas utilizadas foram baseadas no trabalho de OLIVEIRA (2010).

Para verificação da eficiência de extração, foram adicionados o padrão interno *n*-alcano C₃₀ deuterado (*n*C_{30d}) para os hidrocarbonetos alifáticos (0,2 µg g⁻¹ de sedimento) e *p*-terfenil deuterado (10 ng g⁻¹ de sedimento) para os hidrocarbonetos aromáticos em 10 g de amostra de sedimento seco. Todos os padrões de hidrocarbonetos foram obtidos da AccuStandards (New Haven, CT, EUA). Para verificação da eficiência da extração foram utilizados os padrões internos e suas porcentagens de recuperação. Pela dificuldade de obtenção das amostras com concentrações conhecidas de biomarcadores geoquímicos, a precisão do método foi verificada pela análise em triplicata para os pontos do testemunho sedimentar n° 2, incluindo as profundidades 0-3 cm, 12-15 cm, 21-24 cm, 30-33 cm e 39-42 cm, devido às características de cada fração sedimentar.

Para a extração, cerca de 10 g de sedimento seco foram adicionados em tubos de extração, adicionado os padrões internos de extração, agitados em agitador vortex e aguardados pelo período de 1 hora a 12 horas para permitir a distribuição mais homogênea dos padrões internos nas amostras.

Em seguida, cerca de 1 g de cobre previamente tratado foi adicionada no tubo de extração para a retenção de enxofre molecular. Foram adicionados 20 mL de solução de diclorometano/metanol (2:1), seguida de agitação no vortex e permanência no banho de ultrassom por 30 minutos ($\nu = 25$ kHz). Após este período, a amostra foi centrifugada e o sobrenadante retirado com uma pipeta de Pasteur e transferido para um balão de fundo redondo de 250 mL. O mesmo procedimento foi realizado por mais duas vezes. Os sobrenadantes foram combinados no mesmo balão e concentrados em rotaevaporador até o volume aproximado de 2 mL.

O extrato lipídico foi eluído em coluna de vidro (30 cm x 1,3 cm de diâmetro) empacotada, na seguinte seqüência:

1. adição de lã de vidro, previamente calcinada a 450 °C por 4 h;
2. adição de hexano (grau UV/HPLC, fabricante Mallinckrodt Chemicals, St. Louis, MO, USA) até o volume adequado para o empacotamento da coluna;
3. adição de 10 g de sílica (VETEC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil), previamente calcinada a 150 °C por 12 h e desativada com 5 % (m/m) de água deionizada;
4. adição de 1 g de alumina (VETEC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil), previamente calcinada a 450 °C por 4 h;
5. adição de 1 g de cobre metálico ativado.

O extrato lipídico foi adicionado quando o eluente esteve aproximadamente 1 cm acima do cobre metálico, não se deixando diminuir este volume durante toda a eluição. A cada fração o balão foi lavado 3 vezes com o eluente.

A fração 1, correspondente aos hidrocarbonetos saturados lineares e incluindo os ramificados, foi eluída com 70 mL de hexano. A fração 2, correspondente aos hidrocarbonetos aromáticos e cetonas, foi eluída com 55 mL de solução de diclorometano/hexano (2:1). A fração 3, correspondente aos álcoois e esteróis, foi eluída com 50 mL de solução de acetato de etila/metanol (3:1). A fração 4, correspondente aos ácidos graxos, foi eluída com 50 mL de solução de metanol/ácido acético (5 %).

As frações obtidas foram coletadas em balões de fundo redondo de 250 mL, reduzindo o volume para aproximadamente 1 mL em rotaevaporador e transferidas para frascos de 2 mL, sendo armazenadas sob refrigeração. Antes das análises cromatográficas, todas as amostras foram secas em fluxo de nitrogênio, realizada a adição de padrão interno de quantificação e avolumadas com hexano para 0,5 a 1 mL.

Nas amostras da fração 1, foi adicionado o padrão interno de quantificação C_{16} deuterado (nC_{16d} , $10 \mu\text{g mL}^{-1}$) e avolumadas para 1 mL . Em seguida, foram analisadas por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (GC-FID).

As amostras das frações 2, 3 e 4 foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS). Nas amostras da fração 2, foram adicionados os padrões internos de quantificação fenantreno deuterado ($0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$) e nC_{16} deuterado ($0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$) e avolumadas para $0,5 \text{ mL}$.

As amostras da fração 3 foram silanizadas com o reagente BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) (Supelco, MO, USA), a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. A silanização consiste em converter os álcoois e esteróis em derivados éteres de trimetilsilila, aumentando assim a volatilidade destes compostos. O excesso de reagente foi retirado com fluxo de nitrogênio. Após a adição dos padrões internos de quantificação nC_{16} deuterado ($0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$) para os álcoois lineares (AccuStandard, New Haven, CT, USA) e colestano ($0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$) para os esteróis, as amostras foram avolumadas para 1 mL com hexano, antes das análises por GC/MS.

Os ácidos graxos (fração 4) foram esterificados utilizando-se 1 mL de solução de metanol e cloreto de acetila (2 %). O cloreto de acetila (Fluka, MO, EUA) foi adicionado vagarosamente sob o metanol refrigerado devido ao caráter exotérmico da reação. O frasco contendo a mistura reacional foi mantido a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 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 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas) para retirada de resíduos de água. O procedimento de extração dos ácidos esterificados foi realizado em triplicata para evitar perdas de compostos na fase aquosa. Antes das análises cromatográficas, o solvente foi eliminado sob fluxo de nitrogênio gasoso e adicionado o reagente BSTFA para reagir com os grupos hidroxilas dos compostos hidroxilados, e realizado o procedimento como na fração 3. Após a adição do padrão interno de quantificação nC_{16d} ($0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$), as amostras foram avolumadas com hexano para $0,5 \text{ mL}$.

4.7 ANÁLISES POR GC-FID E GC/MS

As análises cromatográficas de hidrocarbonetos lineares alifáticos ou ramificados, como por exemplo, *n*-alcanos, pristano e fitano, foram conduzidas em GC-FID, modelo Trace GC Ultra (ThermoFinnigan), com amostrador automático. Foi utilizada a coluna RTX-5MS ($30 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm d.i.} \times 0,25 \mu\text{m}$ espessura do filme) e nitrogênio como gás carreador, com fluxo constante de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$. As condições cromatográficas foram: injeção sem divisão de fluxo (modo splitless, por 1 min), programação de temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 min, rampa de aquecimento a $6 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $300 \text{ }^\circ\text{C}$ com isoterma por 20 min, injetor a $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e detector a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. O volume injetado foi de $1 \mu\text{L}$.

As análises cromatográficas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, cetonas (fração 2), esteróis e álcoois (fração 3) e ácidos graxos (fração 4) foram realizadas em um GC/MS, modelo FinniganPolarisQ (ThermoFinnigan), com injetor automático. As análises foram feitas em modo de varredura de íons totais (modo *fullscan*, de 50 a 550 u). Foi utilizada uma coluna capilar RTX-5MS ($30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm d.i.} \times 0,25 \mu\text{m}$ espessura do filme), hélio como gás carreador, com fluxo constante de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. O modo de injeção foi sem divisão de fluxo (modo splitless, por 1 min) e o volume injetado foi de $1 \mu\text{L}$. Para as amostras analisadas por GC/MS, a temperatura inicial do forno foi de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos, seguido por taxa de aquecimento de $6 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $300 \text{ }^\circ\text{C}$, com isoterma por 20 minutos. A temperatura do injetor foi de $280 \text{ }^\circ\text{C}$, linha de transferência a $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e a fonte de íons a $175 \text{ }^\circ\text{C}$. A energia de ionização aplicada na fonte de íons foi de 70 eV para a fração 1 e de 30 eV para as frações 2, 3 e 4. Para a fração 2, também foi realizada a análise cromatográfica por monitoramento de íons seletivos, conforme descrito por OLIVEIRA (2010).

A identificação dos compostos por GC-FID foi realizada com base no tempo de retenção de compostos padrões previamente injetados. A identificação dos compostos por GC/MS foi feita por tempo de retenção de compostos padrões injetados, monitoramento de íons totais e a comparação dos cromatogramas de íons extraídos (CIE) das razões massa/carga de cada conjunto de compostos com auxílio da biblioteca NIST/EPA/NIH Mass Spectra Library versão 2.0d (2005) e com os dados publicados na literatura.

Para quantificação em GC-FID, foram feitas as curvas de calibração externa para todos os *n*-alcanos lineares, pristano e fitano, sendo utilizado o *n*-hexadecano deuterado (nC_{16d} , concentração final de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$) como padrão interno de quantificação. As concentrações para as curvas de calibração foram de $1,0$ a $50,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, sendo esta feita em triplicata.

O padrão interno de quantificação para os álcoois e esteróis foi o 5α -colestano, utilizando as áreas dos picos cromatográficos normalizados em função da área do pico do padrão interno de quantificação. A quantificação foi realizada através de curvas de calibração externa, em triplicata, na faixa de $0,5$ a $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ para o álcool nC_{20} e para os esteróis androstanol, coprostanol, colesterol, colestanol, ergosterol, estigmasterol e β -sitosterol (todos obtidos de Sigma-Aldrich, MO, USA), na forma derivatizada. Na ausência de padrões autênticos, a quantificação foi realizada utilizando a curva de calibração do composto com tempo de retenção mais próximo.

Os ácidos graxos (AccuStandards, New Haven, CT, USA) metilados foram identificados com base no testemunho 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 a 1,0 µg mL⁻¹.

4.8 AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE DE ÍONS SÓDIO, POTÁSSIO, MAGNÉSIO, CLORETO, NITRATO, SULFATO E FOSFATO

A extração de íons inorgânicos teve como objetivo a avaliação da quantidade dos íons que são facilmente disponíveis para o metabolismo da biota aquática. As extrações foram baseadas nos trabalhos de USERO e colaboradores (1998) e BEVILACQUA e colaboradores (2009).

Foi utilizado aproximadamente 1 g de sedimento, transferido para o tubo tipo Falcon (capacidade de 15 mL) e adicionados 10 mL de solução de extração (solução tampão de ácido acético/acetato de sódio a 0,1 mol L⁻¹; pH 5,0). As amostras foram colocadas no agitador rotatório de frascos (agitação vertical, 30 ± 2 rotações por minuto), pelo período de 4 horas. A seguir, as amostras foram centrifugadas por 10 min (2000 rpm) e o sobrenadante transferido para frascos de polietileno apropriados para análise em cromatógrafo de íons.

As leituras foram realizadas no cromatógrafo de íons Dionex ICS 3000, com injetor automático. As condições de análises dos cátions e ânions estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Condições de análises de cátions e ânions em cromatógrafo de íons.

Parâmetro	Análise de cátions	Análise de ânions
Coluna de guarda	IonPac [®] GC12A (2 x 50 mm)	IonPac [®] AG23 (2 x 50 mm)
Coluna analítica	IonPac [®] CS12A (2 x 250 mm)	IonPac [®] AS23 (2 x 250 mm)
Temperatura da coluna (°C)	27	27
Supressora	ASRS_2mm	CSRS_2mm
Temperatura da supressora (°C)	32	32
Temperatura do detector (°C)	32	32
Eluente, modo isocrático	H ₂ SO ₄ 12 mmol L ⁻¹	Na ₂ CO ₃ 4,5 mmol L ⁻¹ e NaHCO ₃ 0,8 mmol L ⁻¹
Fluxo de eluente (mL min ⁻¹)	0,300	0,300
Volume injetado (µL)	10	10

Todos os reagentes utilizados foram de grau P.A., como ácido sulfúrico, NaHCO₃, Na₂CO₃ (Vetec, Rio de Janeiro, RJ, Brasil). Os padrões de cátions (Combined Six Cation Standard I) e de ânions (Combined Seven Anion Standard II), na forma de soluções aquosas, foram obtidos de Dionex Inc (Sunnyvale, CA, USA).

4.9 ANÁLISE DE FEOPIGMENTOS

O procedimento de extração foi realizado conforme proposto por LORENZEN (1974). Para a extração, aproximadamente 1 g de sedimento liofilizado (granulometria < 125 µm) foi adicionado em frasco de vidro com capacidade para 20 mL. Foram adicionados 10 mL da solução de acetona:água (9:1) (Mallinckrodt Chemicals, St. Louis, MO, USA), agitados em agitador vortex por 5 minutos e colocados em refrigeração (geladeira) por 12 horas. Em seguida, as amostras foram novamente agitadas por 2 minutos e centrifugadas por 5 minutos a 1200 rpm. As leituras das absorvâncias dos sobrenadantes foram realizadas na faixa de 380 a 800 nm em espectrofotômetro UV-Vis, com velocidade de varredura de 120 nm min⁻¹.

Após a leitura da absorvância, a amostra foi acidificada com 0,1 mL de HCl 1 mol L⁻¹ e foi realizada novamente a leitura da absorvância.

A concentração de feopigmentos foi expressa conforme a equação (LORENZEN, 1974):

$$\text{Feopigmentos } (\mu\text{g/g sed}) = \frac{R * [(Abs_{665} - Abs_{750}) - (Abs_{665} - Abs_{750})_{acid}] * A * K * V_{solução}}{\text{Massa de sedimento} * \text{Caminho ótico}}$$

Abs₆₆₅: absorvância em 665 nm

Abs₇₅₀: absorvância em 750 nm

R: razão máxima de (Abs₆₆₅ - Abs₇₅₀) - (Abs₆₆₅ - Abs₇₅₀)_{acidificada} na ausência de feopigmentos; R = 11,0

A: coeficiente de absorção da clorofila; A = 11,0

K: constante de redução da absorvância para a concentração inicial da clorofila a; K = 2,43

Caminho ótico: 1 cm.

4.10 ANÁLISE DOS DADOS OBTIDOS

As análises de correlação não linear de Spearman (r_s), as análises multivariadas e as análises de ANOVA para os dados obtidos foram realizadas com o programa Statistica10 (StatSoft Inc.), versão trial.

Para as análises de componentes principais e de agrupamento para o testemunho sedimentar e para as amostras superficiais foram usados os dados de COT, NT, enxofre molecular, hidrogênio total, areia, silte+argila, sódio, potássio, magnésio, hidrocarbonetos lineares nC_{14} a nC_{33} , pristano, fitano, álcoois lineares nC_{12} a nC_{30} , ácidos lineares nC_{14} a nC_{28} , epicoprostanol, colesterol, colestanol, campesterol, estigmasterol, β -sitosterol, estigmastanol, dinosterol, friedelina e taraxerol.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nesta tese estão apresentados nos apêndices 1 a 15. Na discussão dos dados a seguir, serão destacados os resultados mais significativos, assim como as correlações e análises multivariadas dos perfis sedimentares estudados na Lagoa do Ribeirão, Paulo Lopes- SC.

5.1 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

Para as análises de CHNS, o desvio padrão das curvas de calibração foi menor que 4,0 % para nitrogênio total e carbono orgânico total e 5,5 % para hidrogênio total e enxofre total.

Para verificação da eficiência da extração, foram utilizados os padrões internos e suas porcentagens de recuperação. Para o testemunho sedimentar nº 1, as frações 0-3, 12-15, 21-24, 30-33 e 39-42 cm, apresentaram o coeficiente de variação médio de 7 % para os hidrocarbonetos alifáticos e 10 % para os esteróis, álcoois e ácidos graxos. As recuperações dos padrões (*n*C_{30d} e *p*-terfenil) variaram entre 74 % a 104 %.

As curvas de calibração para hidrocarbonetos alifáticos apresentaram os coeficientes de variação menores que 9 % e os coeficientes de determinação foram superiores a 0,94. O limite de detecção para estes compostos foi considerado a menor concentração obtida na curva de calibração (1,0 µg mL⁻¹).

As curvas de calibração para o álcool *n*C₂₀ e os esteróis androstanol, coprostanol, colesterol, colestanol, ergosterol, estigmasterol e β-sitosterol, nas formas derivatizadas, apresentaram coeficientes de variação menores que 8,3 % e os coeficientes de determinação foram superiores a 0,96. O limite de detecção para estes compostos foi considerado a menor concentração obtida na curva de calibração (0,5 µg mL⁻¹).

As curvas de calibração para os ácidos graxos metil esterificados apresentaram coeficientes de variação menores que 9,2 % e os coeficientes de determinação foram superiores a 0,97. O limite de detecção para estes compostos foi considerado a menor concentração obtida na curva de calibração (0,1 µg mL⁻¹).

Para as quantificações dos íons sódio, potássio e magnésio, foram preparadas as curvas de calibrações (n = 3) nas concentrações de 2,0 a 100,0 mg L⁻¹. O limite de detecção para estes íons foi de 2,0 mg L⁻¹. Para a quantificação dos íons cloreto, nitrato, sulfato e fosfato, foram preparadas as curvas de calibração (n = 3) nas concentrações de 2,0 a 50,0 mg L⁻¹, com o limite de detecção de 2,0 mg L⁻¹. Os coeficientes de determinação das curvas de calibração para estes íons foram maiores que 0,98.

5.2 ANÁLISE DO TESTEMUNHO SEDIMENTAR PONTO Nº 1

Ao longo do testemunho sedimentar, foi observada a variação na coloração do sedimento (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). As frações próximas à superfície apresentaram coloração marrom escura até a profundidade de aproximadamente 20 cm. Entre 20 e 24 cm, apresentou coloração de amarela a marrom clara. Esta característica pode estar associada ao depósito praial, geralmente impregnado de ácidos húmicos e óxidos de ferro (HORN FILHO *et al.*, 2004). A partir de 24 cm de profundidade, o sedimento apresentou coloração cinza claro, cuja composição pode ser atribuída a monzogranitos e sienogranitos (FLORISBAL *et al.*, 2005; BITENCOURT *et al.*, 2008).

A partir da profundidade de 30-33 cm, ocorreu a presença de conchas calcárias provenientes de moluscos. Em um estudo realizado na barreira costeira da Pinheira, situada ao norte da Lagoa do Ribeirão, a datação de conchas calcárias forneceu a idade aproximada de 3140±100 anos (AMIN JÚNIOR e DILLENBURG, 2010). Visto que estas duas localidades estão próximas, pode-se considerar que a idade é semelhante para ambos os locais, indicando que neste período o ambiente marinho alcançava esta região.



Figura 6: Variação de cores dos sedimentos ao longo do testemunho sedimentar.

Os sedimentos nas menores profundidades apresentaram o maior teor de areia quando comparados aos sedimentos mais profundos (Figura 7a). Os maiores teores de areia foram determinados nas frações 9-12, 21-24 e 24-27 cm, alcançando mais de 90 % da fração granulométrica sedimentar. Nas maiores profundidades (abaixo de 39 cm), os sedimentos apresentaram os menores teores de areia, alcançando os teores de 77,8 % a 81,7 % e, portanto, os maiores teores de silte+argila (Figura 7b). Este comportamento indica que nas maiores profundidades o ambiente de sedimentação apresentou uma menor energia hidrodinâmica (portanto, mais calmo), enquanto nas menores profundidades o ambiente de sedimentação pode ter sido mais perturbado (MIRANDA *et al.*, 2002; TANAKA *et al.*, 2009; MAHIQUES *et al.*, 2010).

As concentrações de íons sódio, potássio e magnésio apresentaram comportamento semelhante à fração silte+argila, cujas maiores quantidades foram observadas para as maiores profundidades (Figura 7c, 7d, 7e). Estes íons apresentaram significativas correlações com a fração de silte+argila (coeficiente de correlação de postos de Spearman, $r_s = 0,72$ a $0,74$) e com a profundidade ($r_s = 0,83$ a $0,92$). A explicação para este comportamento pode estar relacionada ao tamanho dos grãos de sedimentos e a salinidade da água nestes períodos. A fração de silte+argila possui maior área superficial por unidade de massa, permanece por maior período na coluna d'água, permitindo assim a maior interação com os íons e o conseqüente afundamento até atingir o fundo da lagoa (GUO *et al.*, 2000; BURD e JACKSON, 2009).

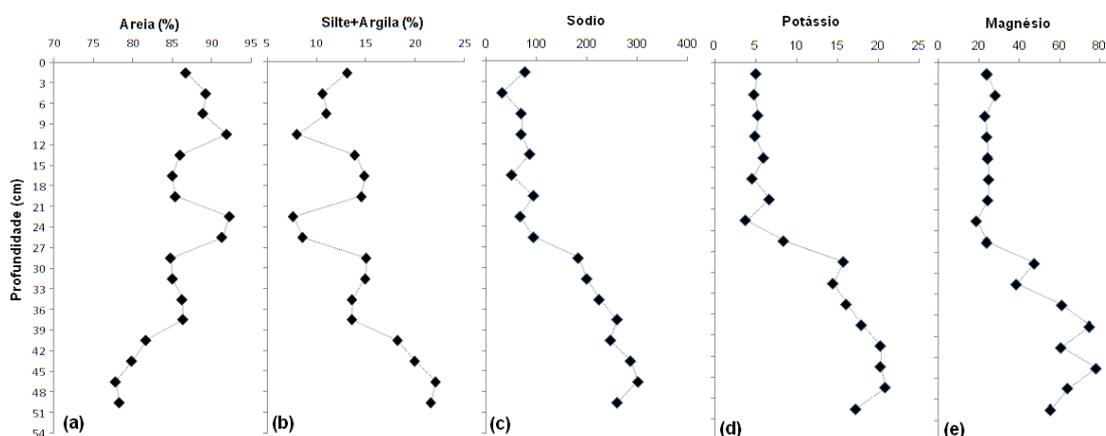


Figura 7: Granulometria e cátions no testemunho sedimentar. (a) fração areia (%); (b) fração silte+argila (%); (c) sódio (mmol/g sedimento); (d) potássio (mmol/g sedimento); (e) magnésio (mmol/g sedimento).

Ao longo do testemunho, o íon cloreto apresentou variação de concentração semelhante (Figura 8a) a fração silte+argila ($r_s = 0,78$) e com os íons sódio, potássio e magnésio ($r_s = 0,80$ a $0,97$). Os comportamentos destes íons podem estar relacionados com a salinidade da água que predominou em diferentes períodos na região. A composição da água do mar apresenta as concentrações maiores de sódio, potássio e cloreto quando comparada com as águas de rios (MILLERO, 1996; MIDDLEL, 1997). Isto pode sugerir que nas maiores profundidades, o ambiente marinho predominava na região e nos sedimentos mais superficiais, a água doce passou a predominar na região.

As concentrações dos nutrientes nitrato (Figura 8b) e fosfato (Figura 8c) facilmente solubilizadas não tiveram correlação significativa com a profundidade, fração silte+argila e demais íons. A razão atômica de nitrogênio e fósforo solúveis apresentou valores de 2,45 a 3,97 ao longo do testemunho sedimentar. Estes valores são baixos quando comparados com ambientes aquáticos de grandes dimensões e mais profundos, que em geral, atingem valores acima de 40. Ambientes aquáticos menores tendem a ser mais afetados em relação às mudanças de profundidade, entrada de nutrientes, produtividade e condições oxidantes/redutores, diminuindo significativamente a razão nitrogênio:fósforo solúveis (QUAN e FALKOWSKI, 2009). Portanto, estes baixos valores podem indicar que a profundidade do ambiente aquático onde está situada a Lagoa do Ribeirão foi relativamente rasa. Esta hipótese pode estar associada também com o fato que o nível relativo do mar na região apresentou variações de aproximadamente 2 a 3 metros, não permitindo assim a formação de ambientes aquáticos profundos (SOUZA *et al.*, 2005; ANGULO *et al.*, 2006).

As concentrações do íon sulfato (Figura 8d) não apresentaram variações significativas ao longo do testemunho sedimentar e não apresentaram correlações significativas com a profundidade, fração silte+argila ou com os demais íons. Os vários processos de oxidação e redução do sulfato no ambiente aquático, especialmente em ambientes eutrofizados, tendem a manter a concentração de sulfato relativamente constante nos sedimentos em períodos longos de tempo, exceto quando ocorrem atividades vulcânicas na região ou por contaminação por atividades humanas, como efluentes e atividades agrícolas e industriais (HOLMER e STORKHOLM, 2001; BECK *et al.*, 2008).

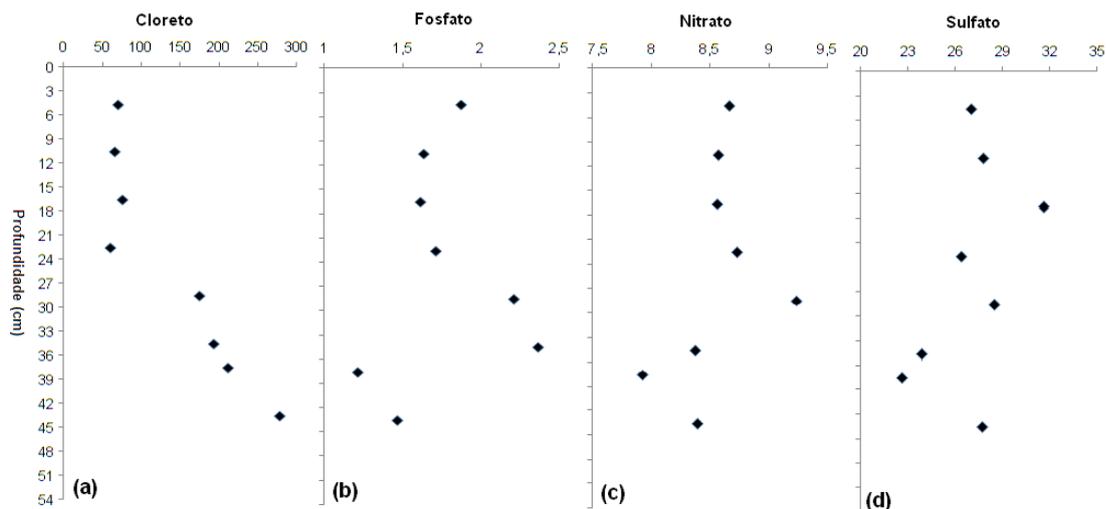


Figura 8: Ânions presentes no testemunho sedimentar: (a) cloreto, (b) fosfato, (c) nitrato, (d) sulfato. Todas as espécies químicas são expressas em mmol g^{-1} de sedimento.

As concentrações de carbono orgânico total (COT) variaram de 0,85 a 1,10 mmol de COT por grama de sedimento seco, alcançando a menor concentração na fração sedimentar de 21–24 cm (Figura 9a). Este comportamento foi semelhante ao nitrogênio total (Figura 9b), com as concentrações variando de 0,10 a 0,13 mmol de nitrogênio total (NT) por grama de sedimento. A menor concentração de nitrogênio total (0,08 mmol por grama de sedimento) também foi determinada na fração sedimentar de 21–24 cm. Não houve correlação significativa da granulometria e dos íons Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Cl^- com COT ou NT, embora fosse esperada uma correlação entre COT com o aumento da quantidade de silte+argila. Este comportamento pode estar associado às diferentes classes de organismos que podem ter contribuído com a matéria orgânica sedimentar nos diferentes períodos (KILLOPS e KILLOPS, 2005; BIANCHI e CANUEL, 2011).

A remineralização preferencial do nitrogênio, assim como a sua adsorção em partículas minerais também podem afetar a distribuição de nitrogênio total no ambiente. Isto pode ter contribuído para não apresentar correlação significativa com a granulometria (SCHMIDT *et al.*, 2010). O carbono pode também ser acumulado como fonte de energia para os organismos, principalmente quando há deficiência de nutrientes como nitrogênio e fósforo no ambiente aquático (VIDAL *et al.*, 2005; HESSEN e ANDERSON, 2008), contribuindo assim com o aumento da quantidade de carbono em relação a quantidade de nitrogênio nos sedimentos.

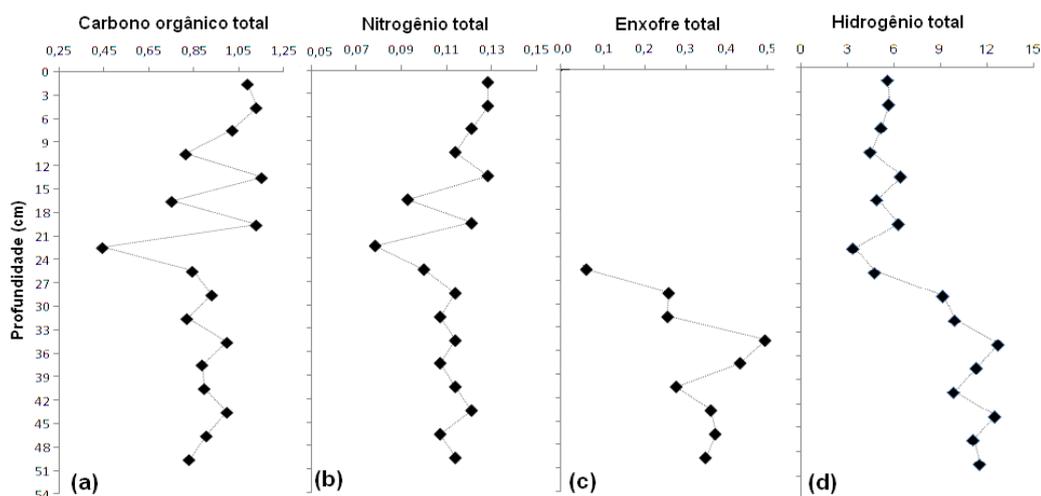


Figura 9: Concentrações de carbono orgânico total (a), nitrogênio total (b), enxofre total, identificado somente a partir de 24 cm de profundidade (c) e hidrogênio total (d), expressos em mmol/g de sedimento.

A presença de enxofre molecular (Figura 9c) somente foi observada nas profundidades maiores que 24 cm, correspondente ao período em que a região estava alagada pela água marinha. Curiosamente, a concentração de enxofre não apresentou correlação com COT e NT, mas houve uma correlação moderada com a presença de silte+argila ($r_s = 0,50$) e forte correlação com os íons Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ($r_s = 0,85$ a $0,87$) e com hidrogênio total ($r_s = 0,83$).

As maiores concentrações de hidrogênio total (Figura 9d) foram observadas nas maiores profundidades, apresentando forte correlação com a profundidade ($r_s = 0,74$), com a fração silte+argila ($r_s = 0,72$), com os íons Na^+ , K^+ and Mg^{2+} ($r_s = 0,82$ a $0,90$) e com o enxofre total ($r_s = 0,85$). Isto pode indicar que a formação de enxofre molecular e o aumento de hidrogênio total podem ser provenientes de organismos marinhos, como certas bactérias redutoras de sulfato. A produção de exopolímeros, ricos em carboidratos e de maior resistência à degradação podem ter contribuído com o aumento de hidrogênio total nestas profundidades (HOLMER e STORKHOLM, 2001; BECK *et al.*, 2008).

A forte determinação linear de Pearson ($R^2 = 0,88$) de COT e NT indica que o nitrogênio esteve presente predominantemente na forma orgânica. Conforme LOURENÇO (2004), esta característica valida a utilização da razão COT/NT para a avaliação da fonte de matéria orgânica sedimentar. A razão atômica de C/N (Figura 10a) apresentou o comportamento semelhante ao COT e NT ao longo do testemunho sedimentar, variando de 7,20 a 9,33 e com o mínimo de 5,73 na fração sedimentar de 21–24 cm. Este comportamento é um indicativo de uma contribuição preferencial de fontes aquáticas para a matéria orgânica sedimentar neste ambiente (GROSSI *et al.*, 2003; KILLOPS e KILLOPS, 2005).

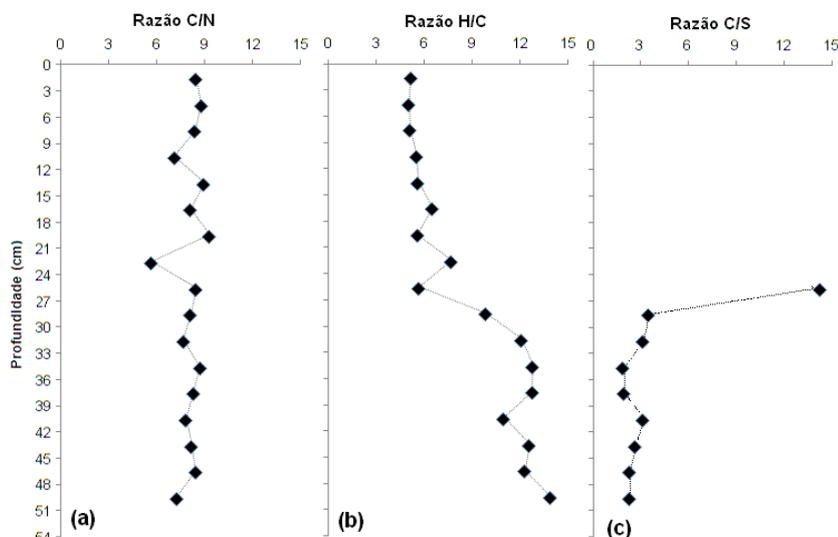


Figura 10: Razões atômicas entre os elementos C/S (a), H/C (b) e C/S (c) no testemunho sedimentar.

A razão H/C apresentou os menores valores para os sedimentos superficiais (4,97 a 7,57, nas profundidades de 0 a 21 cm) e os maiores valores em sedimentos mais profundos (11,11 a 14,04, nas profundidades de 24 a 51 cm) (Figura 10b). Seriam esperados os maiores valores de H/C para os sedimentos mais superficiais, pois o

processo diagenético tende a reduzir a quantidade de grupos funcionais oxidados e proporcionar o fenômeno de aromatização dos compostos, diminuindo assim a razão H/C (KILLOPS e KILLOPS, 2005). Este comportamento sugere que a matéria orgânica permaneceu mais preservada no sedimento neste período ou que determinadas substâncias exopoliméricas, como as produzidas por determinadas algas ou bactérias, mais ricas em hidrogênio e de mais difícil degradação, tenham sido produzidas e mantidas preservadas neste ambiente (GELIN *et al.*, 1996; NGUYEN *et al.*, 2003; BRAISSANT *et al.*, 2007; PACTON *et al.*, 2007). Devido a forte correlação da razão H/C com os íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} ($r_s = 0,88$ a $0,94$), considera-se a hipótese que os organismos produtores desta matéria orgânica sejam principalmente de origem marinha.

A determinação da razão C/S somente foi possível nos sedimentos a partir de 24 cm de profundidade (Figura 10c), onde ocorreu a presença de enxofre molecular, atingindo os valores de 2,0 a 3,6. Embora não houve correlação significativa com íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} , os valores desta razão sugerem a presença de um ambiente mais redutor (BENNER e RAISWELL, 1978; MORSE e BERNER, 1995) nos períodos correspondentes a esta fração sedimentar (24 a 51 cm), quando comparado com os sedimentos mais superficiais. A formação de enxofre molecular no ambiente aquático é realizada principalmente por bactérias do tipo sulfato redutora. A acumulação de enxofre nestas bactérias ocorre por meio da formação de grânulos extracelulares, que ficam aderidos inicialmente nas paredes celulares das mesmas, sendo transferidos posteriormente para o ambiente em que vivem. Em geral, estas bactérias vivem em ambientes com limitação de oxigênio e principalmente em ambientes anóxicos (CASTRO *et al.*, 2000; BARTON e FAUQUE, 2009; TANG *et al.*, 2009).

5.3 BIOMARCADORES GEOQUÍMICOS - HIDROCARBONETOS

A presença de alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos ocorreu em algumas frações do testemunho sedimentar, mas não sendo determinadas em outras frações. Isso dificultou a interpretação mais detalhada em relação a estes compostos, não sendo portanto discutidos neste presente trabalho. A presença de hopanos restringiu-se aos hopanos com 29 a 32 átomos de carbono, mas em quantidades próximas ao limite de quantificação e não apresentaram uma tendência significativa de aumento ou diminuição da quantidade ao longo do testemunho sedimentar. Como estes compostos estão comumente relacionados às bactérias, sem distinção entre estas, os hopanos também não serão discutidos neste trabalho.

Os hidrocarbonetos lineares ímpares, da respectiva série homóloga, predominaram sobre os hidrocarbonetos lineares pares ao longo do testemunho sedimentar. Os alcanos lineares ímpares, $n\text{C}_{15}$, $n\text{C}_{17}$ e $n\text{C}_{19}$, comumente relacionados às algas (KILLOPS e KILLOPS, 2005; BIANCHI e CANUEL, 2011), apresentaram o comportamento semelhante entre si ao longo do testemunho sedimentar (Figura 11a), excetuando a fração de 21-24 cm onde ocorreu o aumento de suas concentrações. Estes compostos apresentaram correlação moderada e inversa com COT ($r_s = -0,68$ a $-0,88$) e NT ($r_s = -0,65$ a $-0,87$) e moderada correlação entre si ($r_s = 0,52$ a $0,89$), visto que estes compostos são geralmente relacionados com determinados grupos de organismos, como as algas e bactérias.

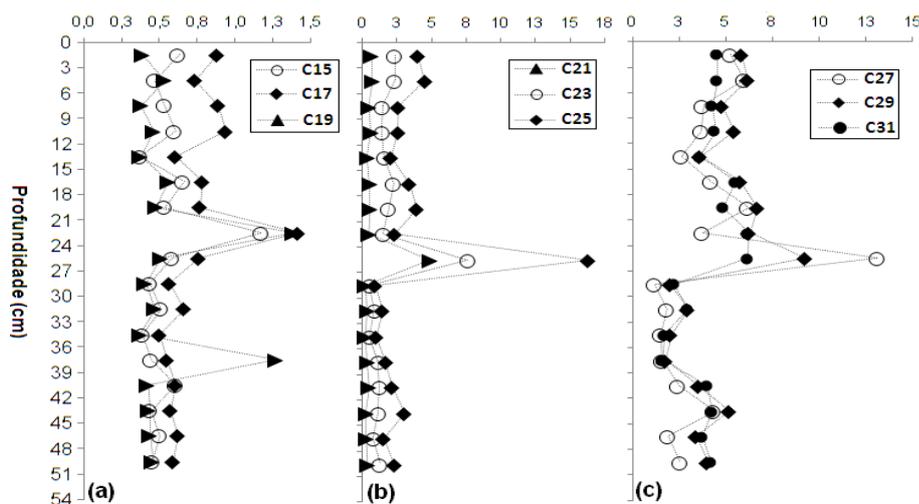


Figura 11: Variações das concentrações de alcanos lineares $n\text{C}_{15}$, $n\text{C}_{17}$ e $n\text{C}_{19}$ (a), $n\text{C}_{21}$, $n\text{C}_{23}$ e $n\text{C}_{25}$ (b), $n\text{C}_{27}$, $n\text{C}_{29}$ e $n\text{C}_{31}$ (c) no testemunho sedimentar. Concentrações expressas em $\text{mmol}/(\text{g sediment} * \text{mol COT})$.

O comportamento observado para alcanos lineares ímpares $n\text{C}_{21}$, $n\text{C}_{23}$ e $n\text{C}_{25}$ (Figura 11b) foi semelhante aos hidrocarbonetos lineares de menor massa molar ao longo do perfil sedimentar. Tais alcanos estão relacionados com as macrófitas aquáticas (FICKEN *et al.*, 2000), embora também possam ser provenientes de algas, gramíneas e plantas superiores (BIANCHI, CANUEL, 2011). Esses hidrocarbonetos não apresentaram correlação com o COT e NT, mas apresentaram correlação forte entre si ($r_s = 0,86$ a $0,96$), devido provavelmente a mesma fonte de

origem, e correlação inversa e moderada com os íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} ($r_s = -0,60$ a $-0,70$) e com a fração silte+argila ($r_s = -0,53$ a $-0,63$), indicando que os organismos produtores destes biomarcadores tornaram-se mais abundantes nas regiões próximas a lagoa quando a salinidade da água e a fração silte+argila tornaram-se menores, como na formação de um ambiente de água doce. Estas correlações indicam que estes compostos foram mais abundantes em ambientes de água doce, característica comum às macrófitas aquáticas e às algas de água doce (WETZEL, 2001). De fato, em algumas áreas da lagoa são encontrados o capim praturá (*Spartina alterniflora*) e gramíneas utilizadas em pastagens.

As maiores concentrações dos alcanos lineares de plantas superiores nC_{27} , nC_{29} e nC_{31} foram encontradas nos sedimentos próximos à superfície (Figura 11c). Estes compostos não apresentaram correlação com COT ou NT. Uma forte correlação foi observada entre si ($r_s = 0,79$ a $0,96$), também indicando que pertencem a mesma classe de organismos, a correlação inversa e moderada com a fração silte+argila ($r_s = -0,63$) e com os íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} ($r_s = -0,64$ a $-0,68$) somente para os alcanos nC_{27} e nC_{29} , sugerindo que estes compostos tornaram-se mais abundantes quando a salinidade da água foi menor na lagoa. O incremento na parte superior do testemunho pode estar relacionado com o mesmo motivo das macrófitas aquáticas, devido a maior proximidade com o entorno da lagoa nos períodos mais recentes, quando possivelmente o ambiente de água doce começou a predominar nesta região.

A razão terrestre/aquático para os alcanos (RTA) foi superior à unidade (Figura 12a), indicando a contribuição predominante da matéria orgânica de origem alóctone ao longo do testemunho sedimentar (AZEVEDO *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2008). Este mesmo comportamento também foi observado para a razão dos compostos nC_{29}/nC_{17} (Figura 12b), também indicando a maior contribuição de origem alóctone para a matéria orgânica sedimentar. Estas duas razões apresentaram forte correlação entre si ($r_s = 0,96$), o que seria esperado visto a semelhança nas fórmulas de cálculo (incluem a divisão entre os alcanos) e porque sugerem a mesma informação.

O índice preferencial de carbono (IPC) também apresentou valores superiores à unidade (Figura 12c), indicando a contribuição predominante da matéria orgânica de origem alóctone no ambiente aquático. No entanto, baixos valores (próximos da unidade) de IPC também podem indicar a acelerada degradação microbiana e a diagênese da matéria orgânica, geralmente associados ao clima quente e úmido (ABOUL-KASSIM e SIMONEIT, 1996; BOURBONNIERE e MEYERS, 1996; ZHOU *et al.*, 2005). Neste caso, visto que o IPC não apresentou correlação significativa com o RTA e com razão nC_{29}/nC_{17} , os valores de IPC podem sugerir a degradação da matéria orgânica ao invés de inferir propriamente sobre a origem da matéria orgânica sedimentar.

Para a razão ímpar/par OEP, os valores maiores que a unidade (Figura 12d) sugere a predominância de material biogênico e os valores menores que a unidade sugere a degradação da matéria orgânica ou contaminação por petróleo (PETERS *et al.*, 2005; BIANCHI e CANUEL, 2011). Os valores de OEP para este testemunho indicam a degradação do material orgânico ao longo do testemunho sedimentar, com poucos períodos onde a preservação foi relativamente maior. Como a OEP apresentou a forte correlação com o IPC ($r_s = 0,97$), ambas as razões indicam a degradação da matéria orgânica.

A razão de P_{aq} (Figura 12e) indica que as plantas terrestres e as plantas emergentes devem ser as principais fontes de matéria orgânica sedimentar, pois as razões foram superiores à unidade. Esta razão apresentou forte e inversa correlação ($r_s = -0,81$) com a razão $(nC_{31} + nC_{33})/(nC_{27} + nC_{29})$ e moderada correlação com a RTA ($r_s = 0,59$), sugerindo assim a maior contribuição de plantas superiores, quando comparada com as demais espécies vegetais. É necessário destacar que esta razão não considera a contribuição de algas aquáticas, referindo-se somente as plantas (FICKEN *et al.*, 2000).

A presença de gramíneas, que produzem preferencialmente os *n*-alcanos nC_{31} e nC_{33} , é mais evidente para climas mais frios, enquanto a presença de plantas superiores que produzem preferencialmente os alcanos nC_{27} e nC_{29} , indicam climas mais quentes. Para estimar a presença destas vegetações, utilizou-se a razão dos *n*-alcanos $(nC_{31} + nC_{33})/(nC_{27} + nC_{29})$, onde os valores maiores que a unidade indicam a predominância de gramíneas, enquanto que os valores menores que a unidade indicam a predominância de plantas superiores. Os valores obtidos neste testemunho sedimentar (Figura 12f) indicam a contribuição mista de plantas arbóreas e de gramíneas (como restingas, por exemplo) nesta região.

No entanto, esta razão pode ser influenciada pela degradação mais acentuada dos alcanos nC_{31} e nC_{33} , quando comparados com os alcanos nC_{27} e nC_{29} , muito provavelmente devido a composição química e a estrutura das espécies vegetais (ZECH *et al.*, 2009). Deve-se destacar ainda que para os sedimentos mais recentes, a presença de gramíneas pode ser proveniente de pastagens ou de campos agrícolas, alterando os valores da razão, não refletindo necessariamente em uma informação sobre um clima mais frio e seco.

A razão dos compostos pristano/fitano (Figura 12g) sugere a formação de um ambiente levemente redutor, mas não apresentou nenhuma correlação com as demais razões, em especial com IPC e OEP que estão relacionados com a degradação da matéria orgânica. Isso pode ser devido à influência de outras fontes destes compostos, além da própria quantidade de clorofila presente no ambiente, alterando desproporcionalmente os valores desta razão e consequentemente dificultando a interpretação dos resultados obtidos (PETERS *et al.*, 2005).

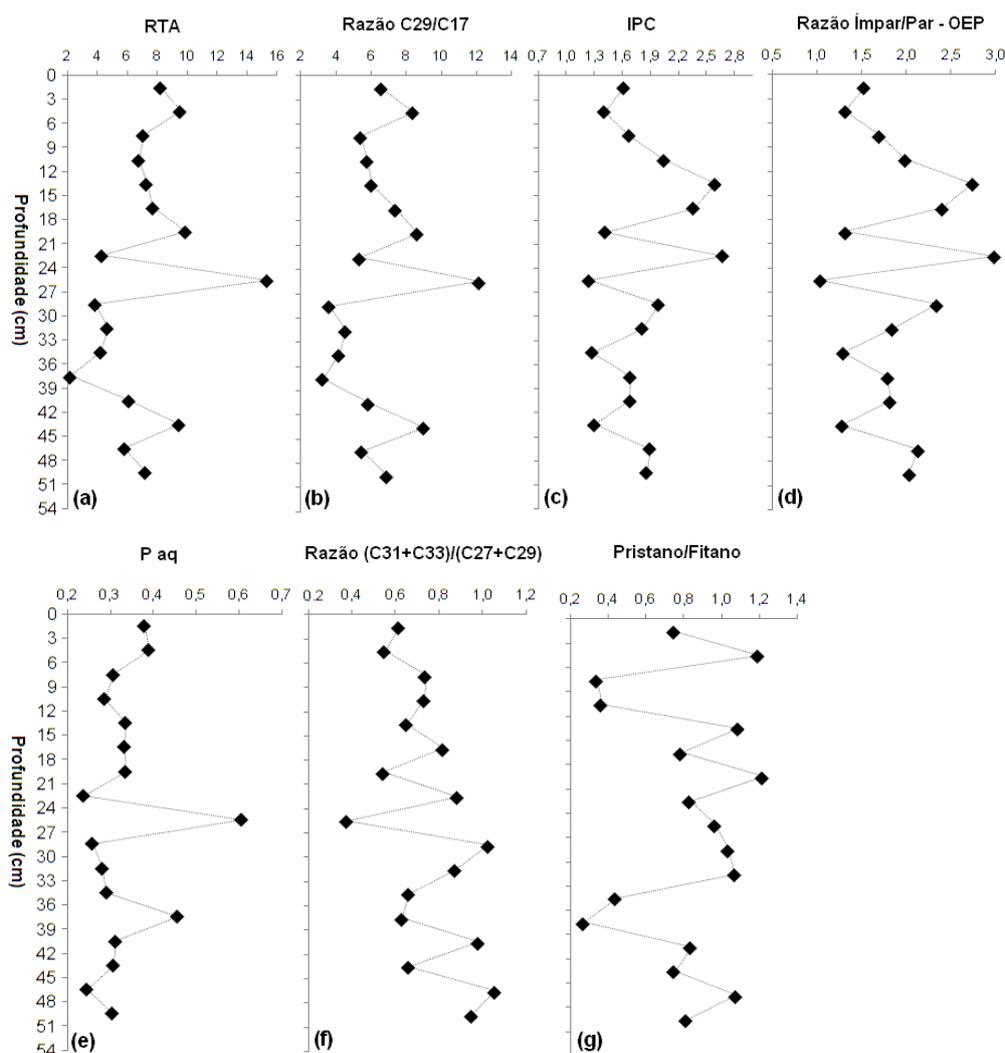


Figura 12: Razões entre os alcanos presentes no testemunho sedimentar.

a) Razão terrestre/aquático, $RTA = (nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) / (nC_{15} + nC_{17} + nC_{19})$

b) Razão nC_{29}/nC_{17}

c) Índice preferencial de carbono, $IPC = (2 * (nC_{27} + nC_{29})) / (nC_{26} + 2 * nC_{28} + nC_{30})$

d) Razão Ímpar/Par, $OEP = (nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33}) / (nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32})$

e) P aq, razão para macrófitas aquáticas (submersas e flutuantes) versus plantas terrestres para entrada de alcanos nos sedimentos de ambientes aquáticos = $(nC_{23} + nC_{25}) / (nC_{23} + nC_{25} + nC_{27} + nC_{31})$

f) Razão $(nC_{31} + nC_{33}) / (nC_{27} + nC_{29})$

g) Razão pristano/fitano.

5.4 ÁLCOOIS

Os álcoois alifáticos de cadeia curta de nC_{12} a nC_{20} presentes nos sedimentos são provenientes principalmente do plâncton, formados pela hidrólise de ésteres graxos, caracterizando a origem autóctone desses compostos no ambiente aquático (FERNANDES *et al.*, 1999). Os álcoois de cadeia curta nC_{14} , nC_{16} e nC_{18} apresentaram as maiores quantidades nos sedimentos mais profundos e com o máximo na fração sedimentar de 21–24 cm (Figura 13a). Os álcoois nC_{16} e nC_{18} , apresentaram uma moderada correlação com o alcano nC_{19} ($r_s = 0,52$ a $0,61$), sugerindo que estes compostos possam ter sido produzidos por um mesmo grupo de organismos, como as microalgas que vivem no ambiente aquático (MÉJANELLE *et al.*, 2003; VOLKMAN, 2006).

Os álcoois com cadeia média, variando de nC_{20} a nC_{25} principalmente, podem ter diversas fontes de origem como algumas espécies de algas e plantas aquáticas, assim como a diagênese de álcoois com cadeia longa (BIANCHI e CANUEL, 2011). Os álcoois saturados com cadeia média nC_{20} , nC_{22} e nC_{24} apresentaram o comportamento semelhante ao longo do testemunho sedimentar (Figura 13b), exceto nas frações que correspondem ao período de transição (21 – 24 cm).

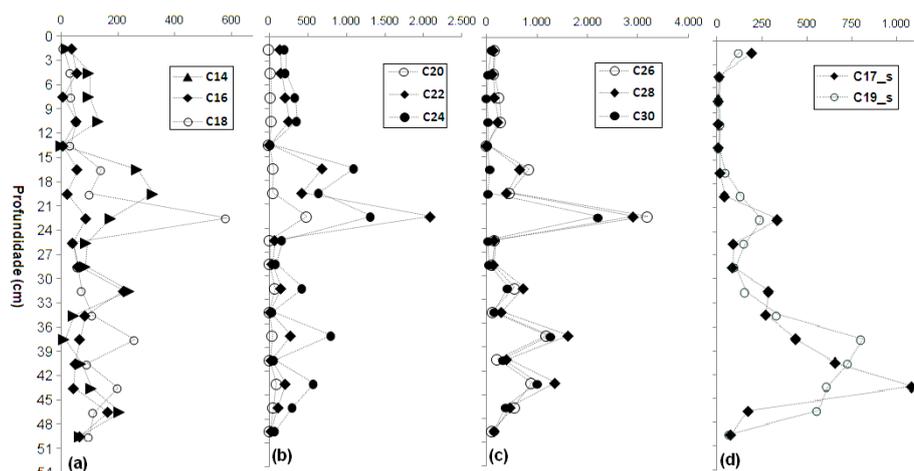


Figura 13: Variações das concentrações de álcoois lineares nC_{14} , nC_{16} , nC_{18} (a), nC_{20} , nC_{22} , nC_{24} (b), nC_{26} , nC_{28} , nC_{30} (d) e álcoois ramificados C_{17} e C_{19} (d) no testemunho sedimentar. Concentrações em $\text{nmol}/(\text{g sedimento} * \text{mol COT})$.

Os álcoois lineares saturados com cadeia longa são comumente relacionados como biomarcadores de origem terrestre, como as plantas superiores, caracterizando a entrada alóctone de matéria orgânica no ambiente aquático (PANCOST e BOOT, 2004; JAFFÉ *et al.*, 2001). Os álcoois nC_{26} , nC_{28} e nC_{30} apresentaram as menores quantidades nos sedimentos mais superficiais quando comparados com os sedimentos mais profundos (Figura 13c), onde houve as maiores variações nas quantidades destes compostos. Esses álcoois não apresentaram correlação com os hidrocarbonetos lineares correspondentes às plantas superiores. Isto pode estar relacionado com as diferentes quantidades que podem ser produzidas nos organismos produtores. Outra possibilidade está relacionada com a produção de álcoois de maior cadeia por algumas espécies de algas (VOLKMAN, 2006), aumentando assim a quantidade destes nos sedimentos neste período.

Os álcoois secundários de cadeia média (2-alcanol) são geralmente associados à atividade bacteriana (CRANWELL, 1981). Para os álcoois secundários C_{17} e C_{19} foram determinadas as maiores concentrações nos sedimentos mais profundos (Figura 13d), indicando a maior atividade bacteriana neste período quando comparados com os sedimentos próximos à superfície. Esses álcoois apresentaram correlação moderada com os íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} ($r_s = 0,57$ a $0,66$) e enxofre total ($r_s = 0,63$ a $0,72$), indicando que estes compostos podem ser provenientes dos mesmos organismos que produzem o enxofre molecular e vivem em ambiente marinho, como por exemplo as bactérias sulfato redutoras.

As razões utilizadas para avaliar as origens dos álcoois mostraram comportamentos semelhantes ao longo do testemunho sedimentar, cujos maiores valores foram determinados principalmente para as profundidades maiores (Figura 14). Os valores de IPC para os álcoois indicam a maior contribuição de fontes alóctones (Figura 14a) para a matéria orgânica sedimentar nos sedimentos mais profundos. Nos sedimentos mais próximos à superfície, a diminuição dos valores de IPC pode sugerir um aumento das fontes autóctones, assim como a maior atividade bacteriana sobre a matéria orgânica (HOEFS *et al.*, 2002; MEDEIROS e SIMONEIT, 2008). Esta mesma interpretação pode ser aplicada para a RTA (Figura 14b) (MCCAFFREY *et al.*, 1991).

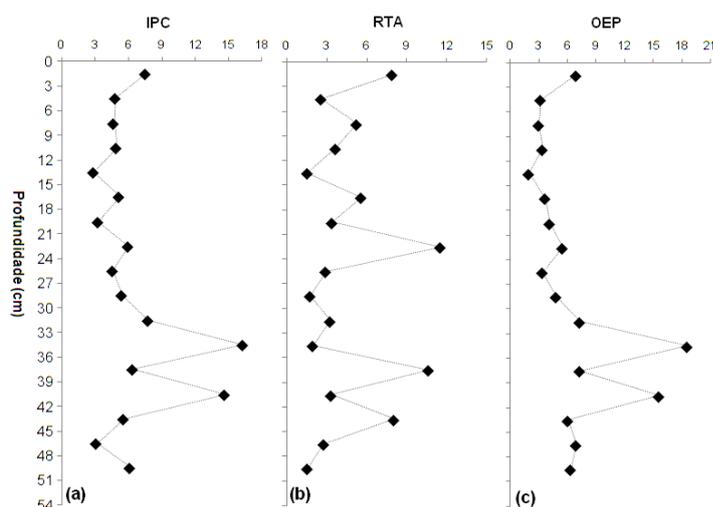


Figura 14: Razões para os álcoois determinados no testemunho sedimentar.

a) Índice preferencial de carbono, $IPC = (2 \cdot (nC_{22} + nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32})) / [(nC_{21} + nC_{23} + nC_{25} + nC_{27} + nC_{29}) + (nC_{23} + nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31})]$

b) Razão terrestre/aquático, $RTA = (nC_{24} + nC_{26} + nC_{28}) / (nC_{12} + nC_{14} + nC_{16})$

c) Razão de álcoois com número de carbonos ímpar/par, $OEP = (nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32}) / (nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31})$

Como a razão OEP para os hidrocarbonetos lineares indicou a degradação da matéria orgânica sedimentar, o mesmo procedimento foi calculado para os álcoois lineares. Os maiores valores foram obtidos para os sedimentos mais profundos, sugerindo uma maior preservação da matéria orgânica neste período quando comparado com os sedimentos mais superficiais (Figura 14c).

No entanto, como a razão OEP apresentou correlação com os álcoois secundários C_{17} e C_{19} ($r_s = 0,81$), enxofre molecular ($r_s = 0,74$) e os íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} ($r_s = 0,67$ a $0,73$) pode-se sugerir que nos sedimentos mais profundos tenha ocorrido a maior formação e/ou maior preservação da matéria orgânica, visto que este ambiente pode ter sido mais anóxico quando comparado com os sedimentos mais superficiais.

No entanto, não foi observada nenhuma correlação de IPC, RTA e OEP de alcanos com IPC, RTA e OEP de álcoois. Isto pode sugerir que estas duas classes de compostos podem apresentar diferentes velocidades de degradação, não sendo observadas as esperadas correlações entre si. Outra possibilidade pode estar relacionada com as diferentes quantidades destes compostos produzidos pelos organismos, resultando em diferentes quantidades nos sedimentos e consequentemente, não apresentando correlação significativa entre estas razões.

5.5 ESTERÓIS

A variedade de esteróis encontrada em sedimentos pode refletir os múltiplos organismos como plânctons e plantas, que contribuem para a origem alóctone e autóctone da matéria orgânica sedimentar (VOLKMAN, 2006).

Os esteróis β -sitosterol e estigmasterol são comumente relacionados com plantas superiores (PIIRONEN *et al.*, 2000; KILLOPS e KILLOPS, 2005). O estigmasterol apresentou as maiores quantidades nos sedimentos mais superficiais quando comparado com os sedimentos mais profundos (Figura 15a) e uma forte e inversa correlação com os íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} ($r_s = -0,81$ a $-0,89$). Isto pode sugerir que o maior aporte de material alóctone nos sedimentos mais superficiais quando comparados com os sedimentos mais profundos. As quantidades de β -sitosterol nos sedimentos mais superficiais foram semelhantes às de estigmasterol, evidenciando o aporte de plantas superiores nestes sedimentos. No entanto, nas maiores profundidades (maiores que 24 cm), as quantidades de β -sitosterol foram consideravelmente maiores. Este comportamento, aliado ao fato de não haver correlação entre estigmasterol e β -sitosterol, sugere que outras fontes contribuíram com o fluxo de β -sitosterol, como algumas espécies de microalgas (VOLKMAN *et al.*, 1998).

O campesterol, comumente associado a gramíneas e macrófitas aquáticas (SCHALLER, 2003), também apresentou as maiores quantidades presentes nos sedimentos mais superficiais e com o máximo na fração sedimentar de 21 – 24 cm (Figuras 15a). Esta característica, a moderada correlação com as cetonas ($r_s = 0,52$ a $0,64$) e a forte correlação com estigmasterol ($r_s = 0,72$), associada à forte e inversa correlação com os íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} ($r_s = -0,73$ a $-0,82$) sugere que o desenvolvimento desses tipos de vegetações foi maior nos sedimentos mais superficiais. A possível formação de um ambiente de terra firme ao redor da lagoa pod ter possibilitado o desenvolvimento de gramíneas e/ou de macrófitas aquáticas mais perto da lagoa.

O colesterol, associado à herbivoria e aos animais (como os zooplânctons e moluscos) (VOLKMAN, 2006), embora também seja encontrado em algumas espécies de algas (LEBLOND e CHAPMAN, 2002; RAMPEN *et al.*, 2010), apresentou variações discretas ao longo do testemunho sedimentar (Figura 15b). O colesterol não apresentou correlação com os íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} ou com a granulometria do sedimento, indicando que várias fontes de organismos podem ter contribuído para a presença de colesterol neste ambiente. As

quantidades de colestanol foram ligeiramente menores que as de colesterol (Figura 15b) ao longo do testemunho sedimentar. Como o colestanol geralmente é associado à biotransformação do colesterol por ação de bactérias (KILLOPS e KILLOPS, 2005), este comportamento, aliado a forte correlação entre colesterol e colestanol ($r_s = 0,80$) pode indicar a ação notável de bactérias na matéria orgânica sedimentar. Embora a razão de colesterol/colestanol com valores próximos à unidade possa indicar a presença de contaminação por esgotos domésticos, não é provável que isso tenha ocorrido na região, pois a população atual que vive na região é relativamente pequena para provocar a contaminação por esgoto doméstico (IBGE, 2010). É mais provável que o colestanol tenha sido formado através da ação de bactérias em outros esteróis, assim como a própria redução do colesterol (CHAN *et al.*, 1998; REEVES e PATTON, 2001).

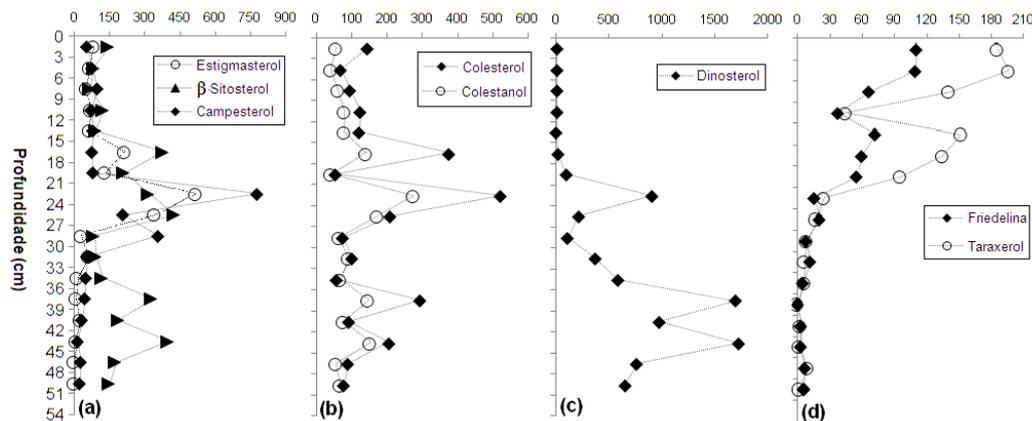


Figura 15: Variações das concentrações de esteróis estigmasterol, β -sitosterol, campesterol (a), colesterol, colestanol (b), dinosterol (c) e triterpenoides friedelina e taraxerol (d) no testemunho sedimentar. Concentrações em nmol/(g sedimento * mol COT).

O dinosterol (4 α ,23,24-trimetilcolest-22-en-3 β -ol) e o esterol 4 α ,23,24-trimetilcolest-7-en-3 β -ol são considerados biomarcadores característicos de dinoflagelados (LEBLOND e CHAPMAN, 2004; VOLKMAN, 2005; AMO *et al.*, 2010). As maiores quantidades de dinosterol foram determinadas nas frações sedimentares maiores que 24 cm (Figura 15c), enquanto o 4 α ,23,24-trimetilcolest-7-en-3 β -ol apresentou menores quantidades (70 a 282 nanomol/(g sedimento * mol COT)) nestas profundidades.

O dinosterol apresentou uma forte correlação com os íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} ($r_s = 0,71$ a $0,85$) e com o enxofre total ($r_s = 0,76$), indicando que nesta região da lagoa principalmente o ambiente marinho predominava (WETZEL, 2001; LEE, 2008). Este fato também pode explicar a alta concentração de dinosterol na região de transição (fração 21 – 24 cm), onde a lixiviação de nutrientes pode ter permitido o desenvolvimento deste tipo de alga. Esta classe de alga pode ter-se desenvolvido facilmente nesta região devido a sua característica de alga oportunista, aproveitando-se da disponibilidade de nutrientes (LEE, 2008).

Os triterpenoides taraxerol, friedelina, e β -amirina são característicos de plantas de manguezais (KOCH *et al.*, 2003; KOCH *et al.*, 2011; SILVA e MADUREIRA, 2012), como o manguê vermelho (*Rhizophora mangle*), manguê branco (*Languncularia racemosa*), manguê preto (*Avicennia germinans*) e siriúba (*Avicennia schaueriana*). A identificação destes biomarcadores, associado com a forte e inversa correlação com os íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} ($r_s = -0,81$ a $-0,82$), foi notável a partir da fração 21 – 24 cm (Figura 15d). Estes compostos, juntamente com a presença do triterpenoide β -amirina (com quantidades de 20 a 50 nanomol/(g sedimento * mol COT)) e friedelan-3-ona (com quantidades de 39 a 83 nanomol/(g sedimento * mol COT)), sugerem o desenvolvimento deste tipo de vegetação mais próxima à lagoa. O surgimento deste tipo de vegetação representa a existência de um ambiente com menor energia hidrodinâmica, sujeito a variações de salinidade e nível de maré, como observados em vários estuários e ambientes costeiros (WETZEL, 2001; MIRANDA *et al.*, 2002).

Nos sedimentos mais superficiais até a profundidade de 27 cm também foram identificados os esteróis colest-5,22-dien-3 β -ol (21 a 40 nanomol/(g sedimento * mol COT), ergosta-5,22-dien-3 β -ol (32 a 65 nanomol/(g sedimento * mol COT), de 24-etilcolest-5,24(28)-dien-3 β -ol (27 a 55 nanomol/(g sedimento * mol COT) e tocoferol (23 a 78 nanomol/(g sedimento * mol COT).

5.6 CETONAS E FEOPIGMENTOS

As cetonas de cadeias longas estão presentes na composição epicuticular de gramíneas e plantas superiores (BIANCHI e CANUEL, 2011) e foram encontradas em diversos ambientes, como sedimentos, solos e turfas (LEI *et al.*, 2010; ZHENG *et al.*, 2011).

Foram determinadas cetonas lineares em todo o testemunho sedimentar, de $n\text{C}_{25}$ a $n\text{C}_{35}$, com predomínio de $n\text{C}_{29}$, $n\text{C}_{31}$ e $n\text{C}_{33}$ (Figura 16a). Estes compostos não apresentaram correlações significativas com os alcanos e

álcoois lineares relacionados com as gramíneas, assim como com suas respectivas razões. Seria esperado uma correlação com os alcanos nC_{27} , nC_{29} , nC_{31} , nC_{33} e com a razão dos alcanos $(nC_{31} + nC_{33})/(nC_{27} + nC_{29})$, pois referem-se a existência de gramíneas e de plantas superiores. Novamente, a não correlação pode estar relacionada com as diferentes quantidades de compostos produzidas pelos organismos, assim como as diferentes etapas de diagênese dos compostos, alterando as concentrações de maneira desproporcional. A moderada e inversa correlação das cetonas com os íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} ($r_s = -0,55$ a $-0,78$) pode sugerir que as cetonas foram produzidas por gramíneas e/ou plantas superiores e que se desenvolveram em áreas mais próximas a lagoa.

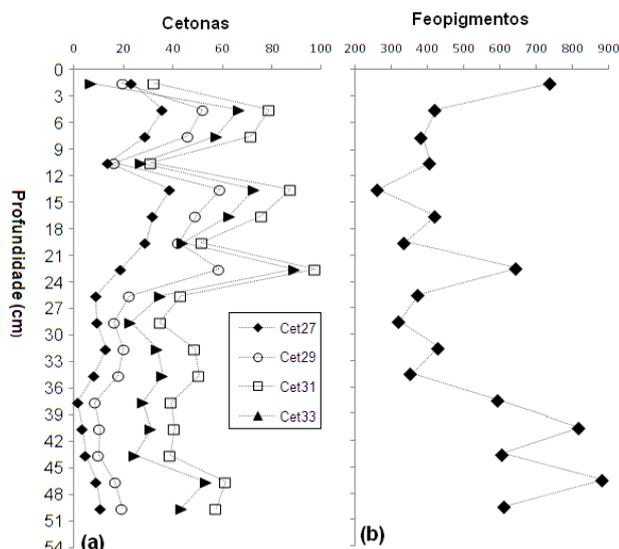


Figura 16: Variações nas concentrações de (a) cetonas lineares nC_{27} , nC_{29} , nC_{31} e nC_{33} (nanomol/(g sedimento * mol COT)) e de (b) feopigmentos ($\mu\text{g/g}$ sedimento * mol COT) no testemunho sedimentar.

A presença de feopigmentos representa um indicativo da produtividade do sistema aquático, pois são derivados principalmente de clorofila (KILLOPS e KILLOPS, 2005). No testemunho sedimentar, as maiores concentrações foram determinadas nos sedimentos mais profundos (Figura 16b), indicando a maior produtividade ou a melhor preservação da matéria orgânica nas frações sedimentares abaixo de 21 cm.

Em relação aos sedimentos mais superficiais, observou-se uma nítida diminuição nas concentrações de feopigmentos em relação à amostra superficial (fração 0 – 3 cm), sugerindo uma rápida diagênese destes compostos. Os feopigmentos não apresentaram correlação significativa com COT, NT, granulometria e os íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} , assim como com os alcanos, álcoois e cetonas lineares. A moderada correlação com os álcoois secundários C_{17} e C_{19} ($r_s = 0,52$ a $0,54$) podem indicar que houve uma maior preservação dos feopigmentos nos sedimentos mais profundos, visto que este ambiente poderia ser mais anóxico, diminuindo assim a degradação destes compostos.

5.7 ÁCIDOS GRAXOS

Os ácidos lineares e saturados de menor massa molar (nC_{12} a nC_{20}) são associados às fontes autóctones de matéria orgânica no corpo aquático, como algas, bactérias e também de fungos. No entanto, as algas geralmente são as maiores fontes de ácidos de cadeia curta encontrados nos sedimentos (VOLKMANN, 1998, MURI *et al.*, 2004). As quantidades dos ácidos lineares nC_{12} , nC_{14} e nC_{16} foram ligeiramente maiores nas maiores profundidades quando comparados com os sedimentos mais superficiais (Figura 17a). Não houve correlação significativa com os íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} ou granulometria e somente uma moderada correlação com o colestanol ($r_s = 0,54$ a $0,61$). Este comportamento pode indicar que a ação de bactérias na matéria orgânica sedimentar ocorreu em todo o testemunho sedimentar, alterando as proporções dos compostos orgânicos.

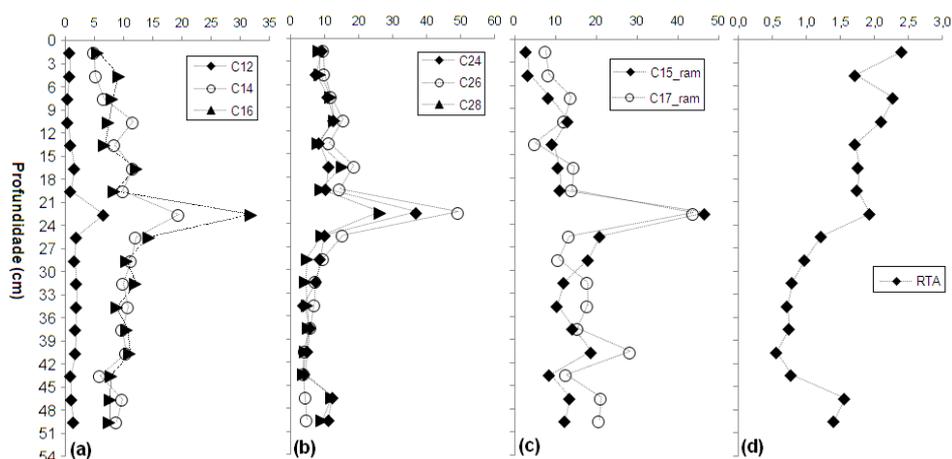


Figura 17: Variações das concentrações de ácidos lineares nC_{12} , nC_{14} , nC_{16} (a), nC_{24} , nC_{26} , nC_{28} (b), ácidos ramificados C_{15} e C_{17} (c) e RTA de ácidos (d) determinados no testemunho sedimentar. Concentrações em $\text{mmol}/(\text{g sedimento} * \text{mol COT})$.

A presença de ácidos lineares de maior massa molar (acima de C_{20}) e geralmente com predomínio de número par de átomos de carbono são comumente associados às fontes alóctones de matéria orgânica, como as plantas superiores (DUAN *et al.*, 1998; YASHINAGA *et al.*, 2008).

As maiores quantidades de ácidos lineares e saturados nC_{24} , nC_{26} e nC_{28} foram ligeiramente maiores nos sedimentos mais superficiais (Figura 17b) e apresentaram correlação forte e inversa com os íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} ($r_s = -0,78$ a $-0,85$), correlações moderadas com as cetonas de cadeias longas ($r_s = 0,50$ a $0,68$) e com os alcanos de cadeias longas ($r_s = 0,54$ a $0,67$), mas não apresentaram correlação com os álcoois e esteróis típicos de plantas superiores. Estes resultados de correlações podem estar associados às diferentes quantidades produzidas destes compostos nos organismos produtores, assim como as diferentes taxas de degradação proporcionadas pela diagênese, afetando assim a interpretação destes resultados.

A presença de ácidos ramificados é atribuída à presença de bactérias (ALLEN *et al.*, 2010; LU e MEYERS, 2010). As quantidades dos ácidos ramificados C_{15} e C_{17} foram pouco maiores nos sedimentos mais profundos quando comparados com os sedimentos mais superficiais (Figura 17c). Seriam esperadas quantidades maiores destes compostos nos sedimentos mais profundos, pois este ambiente era possivelmente mais anóxico, propiciando o desenvolvimento de bactérias em relação a outros organismos, como as algas. Estes compostos apresentaram moderadas correlações com os álcoois ramificados C_{17} e C_{19} ($r_s = 0,50$ a $0,58$), sugerindo uma possível fonte de origem comum destes compostos, como as bactérias. No entanto, como não houve correlações com os íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} ou granulometria, isto pode sugerir que mais de uma classe de bactérias podem produzir estes mesmos compostos, assim como a diagênese ter sido mais rápida nos sedimentos mais superficiais quando comparados com os sedimentos mais profundos.

A razão RTA de ácidos maior que a unidade indica a predominância de matéria orgânica de origem terrestre, enquanto os valores menores que a unidade indicam a predominância de matéria orgânica de origem aquática (BOURBONNIERE e MEYERS, 1996). Para os ácidos, a RTA indicou que nos sedimentos mais profundos houve a maior contribuição de aporte alóctone de matéria orgânica (razão menor que a unidade), quando comparados com os sedimentos mais superficiais com o maior aporte autóctone (Figura 17d). No entanto, RTA de ácidos não apresentou correlações significativas com as RTA de alcanos e álcoois. Isto pode estar relacionado com as cinéticas de diagênese de destes compostos, pois os ácidos graxos são mais rapidamente degradados quando comparados com as demais classes de biomarcadores, e os compostos de cadeias carbônicas mais curtas são mais facilmente degradados ou consumidos quando comparados com os compostos de cadeias carbônicas mais longas.

5.8 ANÁLISES MULTIVARIADAS PARA O TESTEMUNHO SEDIMENTAR

A análise dos componentes principais (Figura 18) e a análise de agrupamentos (Figura 19) permitiu classificar as frações sedimentares em 3 grandes grupos. Através das 3 componentes principais, foi possível explicar aproximadamente 65,5% da variância total dos dados. O grupo 1 representa as frações sedimentares próximas à superfície (0 a 21 cm) e que contém as menores quantidades de hidrogênio total, enxofre, sódio, potássio, magnésio, silte+argila, dinosterol e as maiores quantidades de friedelina, taraxerol e hidrocarbonetos de maior massa molar (de nC_{25} a nC_{33}).

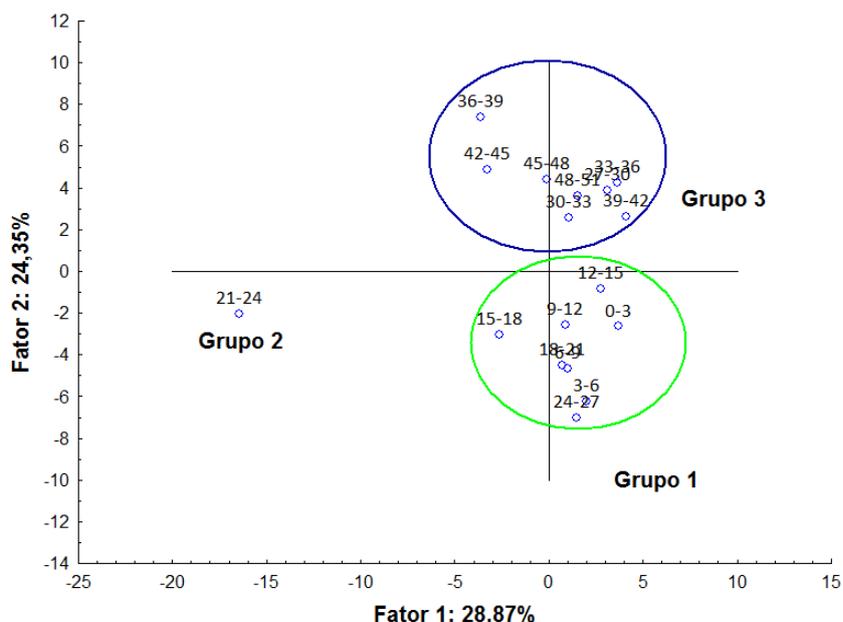


Figura 18: Análise de componentes principais das variáveis analisadas ao longo do testemunho sedimentar: granulometria, metais, CHNS, e biomarcadores geoquímicos. Os números correspondem às frações sedimentares, em centímetros.

O grupo 2 representa a fração sedimentar intermediária (21 - 24 cm), correspondendo a uma região de transição e contém as menores quantidades de COT e NT e maiores teores de campesterol, estigmastanol e dinosterol. O grupo 3 representa as frações sedimentares mais profundas (27 a 54 cm) e contém as maiores quantidades dos íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} , de enxofre molecular, da fração granulométrica de silte+argila, de dinosterol e de β -sitosterol.

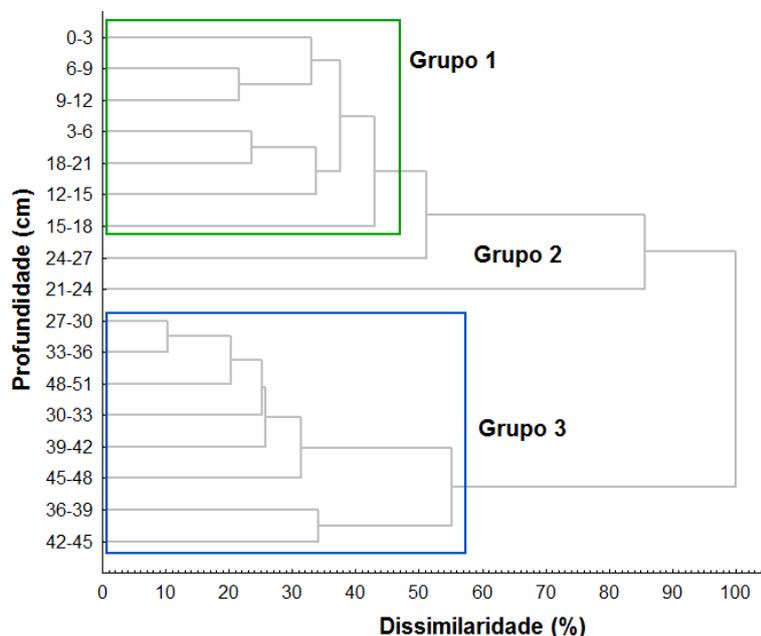


Figura 19: Dendrograma obtido através da análise de agrupamento para as amostras do testemunho sedimentar. Medida de distância: distância euclidiana. Método de agrupamento: UPGMA (*unweighted pair group with arithmetic mean*).

A região é caracterizada por depósitos aluviais e sedimentares do período do Quaternário. A formação de barreiras costeiras na região (como a conhecida Barreira da Pinheira, situada ao norte da Lagoa do Ribeirão) foi promovida pela ação de ventos e ondas marinhas, na direção do sul para o norte, com uma taxa de formação aproximada de 1000 metros a cada 1000 anos. Este fenômeno possivelmente direcionou o deságue do rio da Madre em direção ao norte. A formação desta barreira pode ter propiciado um ambiente com menor movimentação da coluna d'água, possibilitando um ambiente de deposição sedimentar com menor energia hidrodinâmica (AMIN JÚNIOR e DILLEMBURG, 2010).

Os dados obtidos neste testemunho sedimentar pode indicar que as mudanças nos parâmetros dos biomarcadores pode estar relacionado principalmente com a variação do nível relativo do mar devido a períodos glaciais e interglaciais. De fato, as variações do nível relativo do mar e do clima são relatadas para a região sul e

sudeste do Brasil. Entre 8000 e 6000 anos antes do presente (A. P.), houve intervalo de clima mais quente, e o nível do mar esteve cerca de $2,0 \pm 1,0$ metros acima do nível atual. Entre 5000 anos e 3600 anos A. P. houve intervalos de clima mais frio e o nível do relativo do mar esteve mais baixo. Há aproximadamente 5700 anos A. P., o nível do mar esteve cerca de 2,1 metros acima do nível atual e há cerca de 2000 anos A. P., o nível do mar esteve mais baixo que o nível atual (com o nível mínimo entre 1500-1200 anos A. P.) (LOURENÇO, 2004; ANGULO *et al.*, 2006; SONVESSO, 2007; AMARAL *et al.*, 2012).

Considerando que o nível relativo do mar esteve 2 a 3 metros acima do nível atual do mar, não seria esperado que a região apresentasse um ambiente anóxico, visto a pouca profundidade. A razão atômica de nitrogênio:fósforo solúveis, também sugere a presença de um ambiente relativamente raso. A estratificação da coluna d'água neste período também não seria esperada, devido ao livre acesso das ondas marinhas no local. Como as concentrações de COT são relativamente baixas e constantes ao longo do testemunho sedimentar, também não seria esperada uma região eutrófica neste local e neste período. Por isto, a presença de um ambiente anóxico neste local pode indicar a presença de uma depressão residual ocasionada pelo recuo do mar, formando assim um local com maior profundidade (ANGULO *et al.*, 2006).

Os depósitos de areia são predominantemente quartzosos, com granulometria muito fina a média, de coloração amarelada a acastanhada. As areias eólicas são também predominantemente quartzosas, com granulometria muito fina a fina, coloração marrom-avermelhado a amarela, com frequência apresentando matriz argilosa secundária e presença de óxido de ferro (CARUSO JR *et al.*, 2000). Por exemplo, na região litorânea ao sul do Estado de Santa Catarina existem os sistemas deposicionais siliciclásticos do tipo leque aluvial, dominado por processos continentais, e do tipo ilha barreira/sistemas lagunares, caracterizada pela transição de ambientes marinhos rasos. Estes sistemas podem ter sido formados principalmente como uma consequência significativa das alterações do nível relativo do mar, não regulares e contínuas, no período do Pleistoceno. Os sedimentos fornecidos pelas drenagens fluviais, juntamente com os sedimentos retrabalhados pela dinâmica costeira, forneceram um intenso assoreamento e a consequente segmentação dos corpos lagunares. As formas destas lagunas resultaram em progradações das margens pantanosas, assim como o desenvolvimento de praias e dunas. Em alguns locais, os depósitos lagunares são compostos pelo assoreamento de areia, lamas ricas em matéria orgânica, carbonatos e biodetritos de turfas. (CARUSO JR *et al.*, 2000, HESP *et al.*, 2010; AMARAL *et al.*, 2012). Em geral, estes ambientes apresentam frequentemente moldes ou propriamente conchas de moluscos, como também observados em algumas barreiras quaternárias do litoral paranaense (ANGULO *et al.*, 2002), evidenciando assim a influência marinha neste período geológico.

Outros fatores também podem ter contribuído para os dados obtidos, como os fatores climáticos (El Niño e La Niña), a colmatação, a progradação ou a retrogradação do local onde está situada a lagoa em estudo, os depósitos aluviais de sedimentos e a contribuição eólica para o transporte de sedimentos e perturbação da coluna da água (OTVOS, 2012; STAMMER *et al.*, 2013). Estes fatores podem ter afetado a diagênese e a sedimentação da matéria orgânica neste ambiente lagunar.

Para permitir um melhor entendimento se a Lagoa do Ribeirão foi formada pela colmatação, progradação ou retrogradação, ou devido à influência fluvial serão necessárias às análises sedimentológicas e geológicas de vários pontos da região onde está situado este corpo aquático. No entanto, este procedimento está além do alcance deste presente trabalho.

5.9 ANÁLISE DOS TESTEMUNHOS SEDIMENTARES PONTOS 2, 3, 4, 5, 6, E 7

As distribuições espacial e temporal da matéria orgânica dependem de várias condições ambientais, como clima, intemperismo, e das características do próprio ambiente aquático, como salinidade, nutrientes, profundidade e circulação de água. Os organismos produtores de matéria orgânica são afetados por estas características, podendo apresentar diferentes distribuições espaciais em um mesmo ambiente aquático (WETZEL, 2001; FONSECA e NETTO, 2006).

Nas amostras superficiais, a areia apresentou-se amplamente distribuída na lagoa, variando de 81,7 % a 88,5 % da fração granulométrica (Figura 20a), com as maiores quantidades nas regiões oeste e norte (saída do Rio da Lagoa), enquanto as menores quantidades estão situadas nas regiões sudeste (entrada do Rio Paulo Lopes) e leste da lagoa. Esta distribuição pode indicar que há uma maior ação hidrodinâmica na saída da lagoa, resultando em maiores quantidades de areia no sedimento.

Na região oeste, seria esperada uma menor deposição de areia, pois se encontra mais afastada da entrada e da saída dos rios da lagoa, e conseqüentemente em uma região de menor energia hidrodinâmica. Nas regiões sudeste e leste seriam esperados as maiores quantidades de areia, devido à entrada do Rio Paulo Lopes, mas isto não foi observado. Este comportamento pode ser influenciado pela baixa profundidade da lagoa, o que não permite que a energia hidrodinâmica seja capaz de movimentar eficientemente a coluna d'água e transportar as frações mais finas de sedimentos para a região oeste da lagoa. Devem ser consideradas também a baixa vazão do Rio Paulo Lopes e a presença da lagoa, que pode servir como uma represa, diminuindo assim a energia hidrodinâmica do rio, permitindo o transporte preferencial das menores frações granulométricas de sedimento para

dentro da lagoa. Esta distribuição da areia foi semelhante para as profundidades de 6-9 cm e 12-15 cm, não havendo diferenças estatísticas significativas (teste t, não paramétrico, $p > 0,05$) entre estas três profundidades.

Quantidades semelhantes de areia em sedimentos superficiais foram determinadas em outros ambientes aquáticos costeiros, como o norte da Lagoa da Conceição (SILVA *et al.*, 2008) (devido a influência de rio), na Baía da Babitonga (OLIVEIRA, 2010), na Lagoa de Santo Antônio (TAROZO *et al.*, 2010) (localizada no sistema estuarino de Laguna, em Santa Catarina) e na Lagoa dos Patos (SANTOS *et al.*, 2004) principalmente nas regiões mais próximas às extremidades dos corpos aquáticos.

Nas profundidades de 21-24 cm, a areia esteve mais concentrada nas regiões norte, leste, indicando que nestas regiões o ambiente de sedimentação foi mais perturbado, possivelmente devido à influência de entrada e saída dos rios (que promovem o maior carregamento de materiais em suspensão no corpo hídrico), assim como a maior ação de ondas e marés das praias, devido a transição do ambiente marinho para o ambiente de água doce.

Nas maiores profundidades (abaixo de 33 cm), as quantidades de areia foram menores, indicando um ambiente mais calmo para a deposição de frações granulométricas mais finas de sedimentos. Esta condição pode sugerir a presença de uma baía na região, permitindo a formação de um ambiente de menor energia hidrodinâmica. As quantidades de areias nas profundidades de 0 a 33 cm foram significativamente diferentes (teste t, não paramétrico, $p < 0,05$), das profundidades maiores que 33 cm, sugerindo a ocorrência de dois ambientes distintos na lagoa.

As quantidades de Na^+ , K^+ e Mg^{2+} nas amostras superficiais (Figura 20b) foram maiores na região nortordeste, onde está localizada a saída do Rio da Lagoa. As menores quantidades foram determinadas nas proximidades da entrada do Rio Paulo Lopes, indicando a contribuição de água doce para a lagoa. Conforme o aumento da profundidade (até 15 cm), as quantidades de Na^+ , K^+ e Mg^{2+} aumentaram em direção ao sul e oeste da lagoa. No período de transição (21-24 cm), as quantidades de Na^+ , K^+ e Mg^{2+} não foram significativamente diferentes (teste t, não paramétrico, $p > 0,05$) das amostras mais superficiais, sugerindo que grande parte destes íons foi lixiviada do local e por consequência a diminuição nesta profundidade. Nas maiores profundidades, as quantidades destes íons foram significativamente maiores (teste t, não paramétrico, $p < 0,05$), o que sugere a presença do ambiente marinho nesta região. Este comportamento indica que estes íons podem ser provenientes da mesma origem, como água marinha e em menores quantidades, das águas do Rio Paulo Lopes e lixiviação dos solos provocada pela chuva.

As distribuições superficiais de COT e NT (Figura 20c) atingiram os valores médios de 1,20 e 0,12 mmol por grama de sedimento seco, respectivamente. As menores quantidades foram determinadas nas regiões próximas a saída da lagoa, indicando a possibilidade de carregamento de COT e NT pelo rio da Lagoa. Este comportamento foi semelhante até as profundidades de 12-15 cm, possivelmente devido a entrada do rio Paulo Lopes, pela proximidade dos morros Sertão do Mato e Costa do Morro (Figura 2a e Figura 2b), permitindo a entrada de carbono e nitrogênio para o ambiente aquático por meio do carregamento do rio e pelo transporte eólico.

Na profundidade de 21-24 cm, as quantidades de COT e NT diminuíram na região sul e sudeste. Este fato pode estar associado à lixiviação destes elementos provocada pela regressão marinha neste período. Embora a concentração de COT na superfície da lagoa foi significativamente maior (teste t, não paramétrico, $p < 0,05$) quando comparada com as demais profundidades, por enquanto não é possível afirmar que a produtividade na lagoa tenha sido maior que nos períodos anteriores, pois a diagênese tende a diminuir a quantidade de carbono nos sedimentos.

Comparando as amostras superficiais de sedimento com outros ambientes aquáticos, as quantidades de COT determinadas nesta lagoa foram menores que as determinadas para a Lagoa do Peri (RODRIGUES NETO e MADUREIRA, 2000) que não apresenta influência da água do mar ou de rios, para a Lagoa da Conceição (SILVA *et al.*, 2008) e para o complexo estuarino de Laguna (TAROZO *et al.*, 2010) indicando a possibilidade de maior produtividade nestes ambientes. Quantidades semelhantes de COT foram determinadas na baía de Babitonga (OLIVEIRA, 2010) na Foz do Rio Itajaí-Açú (SC), embora nestes ambientes haja o maior aporte de carbono proveniente de rios e do mar.

A presença de enxofre molecular somente foi detectada nas profundidades abaixo de 21-24 cm (Figura 20d). A distribuição espacial não seguiu uma tendência, variando quanto à profundidade e à localização. Isto pode estar relacionado com a formação de locais propícios para a produção de enxofre molecular (como ambientes anóxicos), assim como a presença de outros organismos bentônicos capazes de perturbar o ambiente de sedimentação, afetando a formação e acumulação deste composto.

Os biomarcadores lineares de cadeia curta, que incluem os alcanos $n\text{C}_{15}$ a $n\text{C}_{19}$ (Figura 21a), os álcoois $n\text{C}_{14}$ a $n\text{C}_{18}$ (Figura 21b) e os ácidos $n\text{C}_{14}$ a $n\text{C}_{18}$ (Figura 21c), apresentaram distribuições espacial e temporal relativamente constantes na lagoa ao longo dos perfis sedimentares. Como estes compostos são de baixa massa molar, quando comparados com outros biomarcadores, e são produzidos principalmente por microalgas e bactérias, permitem uma maior mobilidade destes compostos na coluna d'água antes de atingir o fundo da lagoa. Isto pode explicar o fato que as distribuições espaciais destes compostos serem semelhantes. As maiores quantidades destes foram determinadas na profundidade de 21-24 cm, sendo significativamente diferentes das demais profundidades (teste t, não paramétrico, $p < 0,05$).

Os biomarcadores lineares de cadeia média associados às macrófitas aquáticas, que incluem principalmente os alcanos nC_{21} a nC_{25} , os álcoois nC_{20} a nC_{24} e ácidos nC_{20} a nC_{24} , foram amplamente distribuídas na lagoa nas amostras superficiais de sedimento. Conforme o aumento da profundidade, as maiores quantidades foram observadas nas regiões leste, sul e sudoeste da lagoa. As maiores quantidades também foram observadas na profundidade de 21-24 cm, apresentando-se diferença significativa (teste t, não paramétrico, $p < 0,05$) em relação às demais profundidades.

O comportamento semelhante aos biomarcadores lineares de cadeia média foi observado para os biomarcadores lineares de cadeia longa, que incluem os alcanos nC_{27} a nC_{33} , os álcoois nC_{26} a nC_{30} e os ácidos nC_{25} a nC_{28} (Figura 21d, Figura 21e e Figura 21f). As maiores quantidades foram determinadas na fração sedimentar de 21-24 cm, apresentando diferença significativa (teste t, não paramétrico, $p < 0,05$) em relação às demais profundidades.

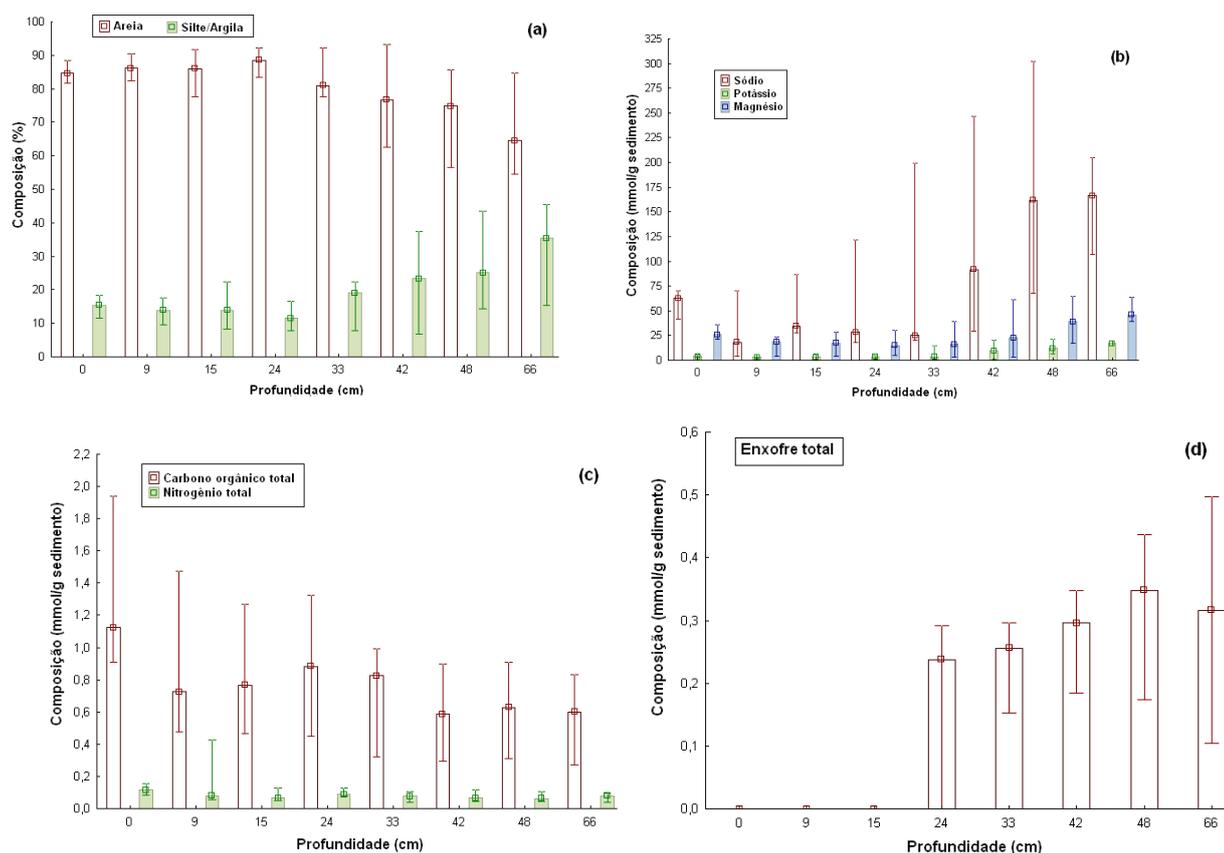


Figura 20: Quantidades de areia e silte+argila (a), íons sódio, potássio e magnésio (b), carbono orgânico total e nitrogênio total (c), enxofre total (d) na Lagoa do Ribeirão. Valores referentes a mediana e às concentrações mínima e máxima.

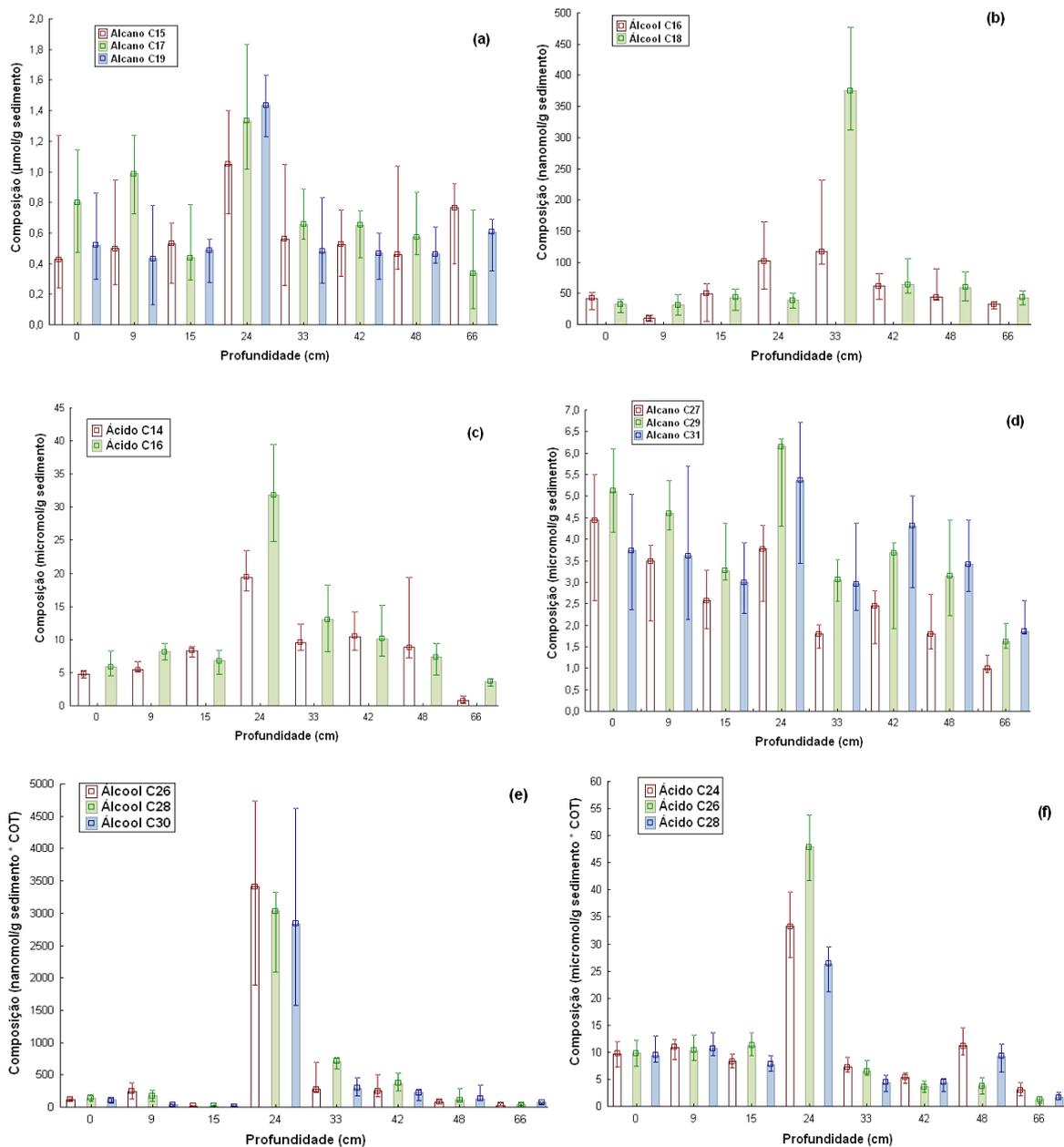


Figura 21: Concentrações de biomarcadores de cadeia curta alcanos nC_{15} , nC_{17} e nC_{19} (a), alcoois nC_{16} e nC_{18} (b), ácidos nC_{14} e nC_{16} (c) e de biomarcadores de cadeia longa alcanos nC_{27} , nC_{29} e nC_{31} (d), alcoois nC_{26} , nC_{28} e nC_{30} (e) e ácidos nC_{24} , nC_{26} e nC_{28} (f) na Lagoa do Ribeirão. Valores referentes a mediana e às concentrações mínima e máxima.

As quantidades de biomarcadores lineares de cadeias média e longa de alcanos e ácidos graxos foram significativamente maiores (teste t, não paramétrico, $p < 0,05$) nas menores profundidades (até 15 cm) quando comparados com as profundidades maiores (abaixo de 33 cm). Isto indica que houve uma alteração na paisagem em torno da lagoa. Nas maiores profundidades, devido à presença do ambiente marinho, as macrófitas aquáticas e principalmente as plantas superiores encontravam-se mais afastadas do local onde atualmente está situada a lagoa. Depois da regressão marinha, a presença de terra firme possibilitou o desenvolvimento destas vegetações mais próximas ao local da lagoa, aumentando assim as quantidades destes compostos nos sedimentos.

Os esteróis campesterol e estigmasterol (Figura 22a), comumente associados com as plantas superiores, apresentaram distribuições semelhantes aos biomarcadores de cadeia longa, como o nanocosano (nC_{29}) e octacosanol (nC_{28}). As maiores quantidades destes compostos estão situadas nas regiões leste e sul da lagoa, principalmente para as menores profundidades. Essas regiões estão próximas aos morros e a entrada do Rio da Lagoa, propiciando o aumento destes biomarcadores nestas regiões. As quantidades destes biomarcadores nas menores profundidades (até 15 cm) foram significativamente maiores (teste t, não paramétrico, $p < 0,05$) quando comparadas com as maiores profundidades (abaixo de 33 cm). Este comportamento indica, assim como os biomarcadores de cadeia longa, que houve uma mudança no ambiente em torno da lagoa, permitindo o desenvolvimento de plantas superiores em locais mais próximos à lagoa.

A presença dos triterpenoides friedelina e taraxerol (Figura 22b), característicos de plantas de manguezais (KOCH *et al.*, 2011; SILVA e MADUREIRA, 2012) nos sedimentos superficiais estão situados principalmente nas regiões norte, leste e sul da lagoa. Este mesmo comportamento foi observado para as profundidades de 6-9 cm e 12-15 cm. Nestas regiões, as quantidades de areia foram menores, o que pode ter contribuído para a melhor preservação destes compostos. Portanto, isto não exclui o fato de que a região norte da lagoa pode ter desenvolvido uma vegetação de mangue tão exuberante como nas demais regiões, mas somente a preservação dos compostos não tenha sido tão bem preservada como nas demais regiões. As profundidades de 0 a 15 cm apresentaram as quantidades significativamente maiores (teste t, não paramétrico, $p < 0,05$) quando comparados com as demais profundidades. Isto sugere que houve áreas alagáveis e de baixa energia hidrodinâmica entre o ambiente aquático e o ambiente de terra firme, propícias para o desenvolvimento de manguezais.

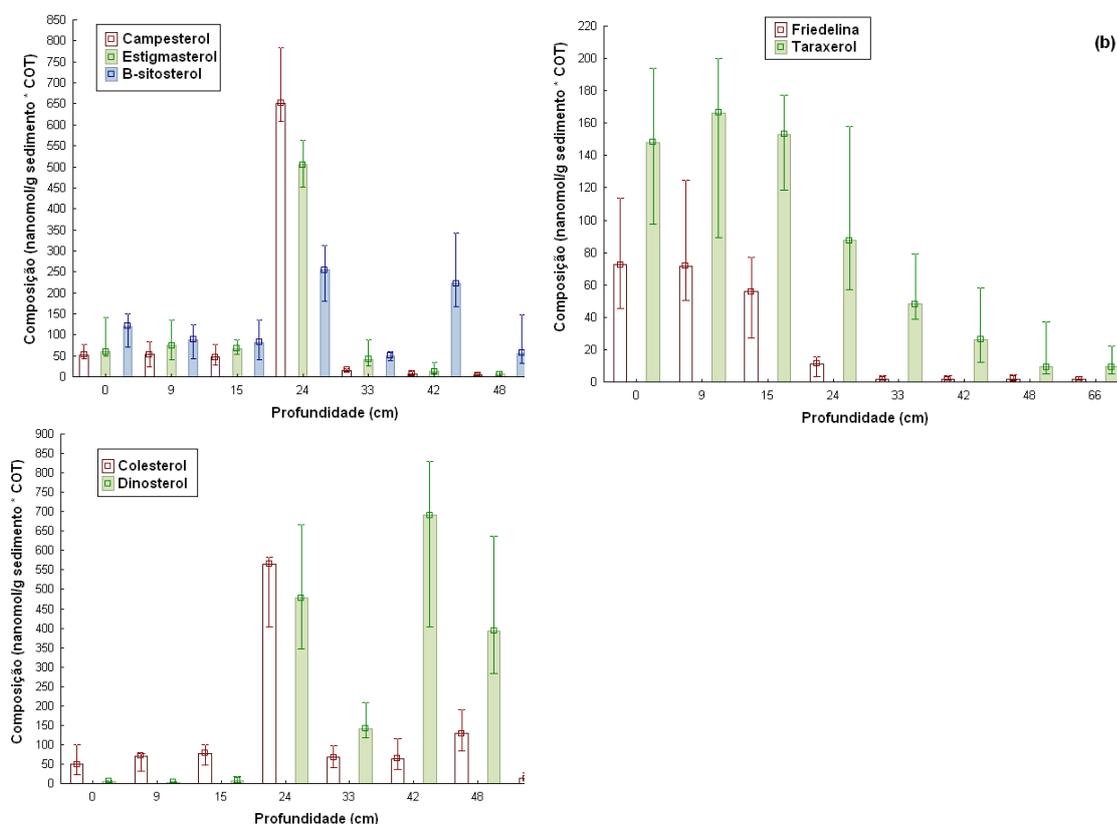


Figura 22: Concentrações de campesterol, estigmasterol, β -sitosterol (a), friedelina, taraxerol (b), colesterol e dinosterol (c) na Lagoa do Ribeirão. Valores referentes a mediana e às concentrações mínima e máxima.

O colesterol (associado a zooplânctons) apresentou as distribuições espaciais e temporais similares ao longo dos perfis sedimentares (Figura 22c), não havendo um predomínio nas regiões da lagoa. Este fato pode estar associado a capacidade de locomoção destes organismos em busca de alimentos, possibilitando a ampla distribuição destes em toda a lagoa.

A presença de dinosterol (Figura 22c) foi significativa (teste t, não paramétrico, $p < 0,05$) nas regiões nordeste, leste, sudeste e sul da lagoa. Estas regiões apresentaram os menores teores de areia, e consequentemente, os maiores teores das frações mais finas de sedimentos, como silte e argila. Estas frações granulométricas geralmente tendem a preservar melhor a matéria orgânica sedimentar quando comparados com sedimentos mais arenosos, cujos ambientes são mais propícios ao desenvolvimento de bactérias, maior facilidade de permeação e a consequente lixiviação dos compostos pela água. Portanto, isto não significa necessariamente que os dinoflagelados tenham habitados alguns locais preferenciais onde atualmente está localizada a lagoa, mas somente que a preservação dos compostos provenientes destas algas tenha sido maior em determinados locais.

Comparando com as amostras superficiais de outros sistemas aquáticos próximos a lagoa em estudo, os alcanos nC_{29} e nC_{31} também apresentaram a predominância em relação aos outros alcanos. A presença de colesterol foi mais significativa em ambientes com contaminação por esgotos domésticos, como na Lagoa da Conceição (SILVA *et al.*, 2008), baías da Babitonga (ALEXANDRE *et al.*, 2006; Oliveira, 2010), da Guanabara (SANTOS *et al.*, 2008), de Santos (MARTINS *et al.*, 2008) e a foz do Rio Itajaí-Açú (OLIVEIRA, 2010), quando comparados com as concentrações encontradas nesta lagoa em estudo.

Em vários destes sistemas aquáticos, os fitosteróis (campesterol, β -sitosterol, estigmasterol) predominaram em relação aos esteróis característicos de algas, indicando a contribuição de matéria orgânica alóctone nestes ambientes. A presença de dinosterol é característica de ambientes eutrofizados, como ocorrem atualmente em vários ambientes costeiros, como na Lagoa da Conceição (BATAGLION *et al.*, 2012), na baía da Guanabara (SANTOS *et al.*, 2008) e em ambientes costeiros marinhos com elevadas disponibilidades de nutrientes (PINTURIER-GEISS *et al.*, 2002; ARAÚJO *et al.*, 2011).

6 CONCLUSÕES

A avaliação dos biomarcadores geoquímicos, da granulometria, de CHNS e dos íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} ao longo dos perfis sedimentares possibilitou identificar três fases distintas, evidenciadas na análise de componentes principais e análise de agrupamentos, que ocorreram no local onde está situada a Lagoa do Ribeirão, em Paulo Lopes, SC.

Nos sedimentos mais superficiais até a profundidade de 21 cm, foi evidenciada a forte e inversa correlação não linear das menores quantidades de íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} com os maiores teores de areia e de biomarcadores geoquímicos característicos de plantas superiores, como os alcanos e álcoois de massa molar elevadas, campesterol, estigmasterol, taraxerol, friedelina e β -amirina. As razões entre os biomarcadores geoquímicos sugere uma contribuição maior de organismos de fontes terrestre que contribuíram com a matéria orgânica sedimentar. Este comportamento sugere a predominância de água doce na lagoa no correspondente período.

Na fração sedimentar de 21 a 24 cm, a baixa quantidade de íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} determinada nestes sedimentos pode ser atribuída à lixiviação dos sais promovida pela entrada de maior quantidade de água doce na lagoa. Esta fração sedimentar pode corresponder ao período de transição do ambiente de água doce para o ambiente marinho.

Nos sedimentos mais profundos, abaixo de 27 cm, foi observada a forte correlação não linear das maiores quantidades de Na^+ , K^+ e Mg^{2+} com a presença das maiores quantidades de dinosterol, β -sitosterol alcanos e álcoois de cadeia curta, evidenciando assim a presença de algas marinhas. As razões entre os biomarcadores também sugere uma pequena predominância de fontes autóctones de matéria orgânica neste período. A presença de elevadas quantidades de compostos relacionados com bactérias, como ácidos graxos, ácidos ramificados e álcoois ramificados de cadeia curta, indicam que a ação de bactéria sobre a matéria orgânica pode ter sido intensa. A maior quantidade da fração granulométrica silte+argila indica que houve um ambiente de menor energia hidrodinâmica, sugerindo a predominância de ambiente marinho neste local.

Na avaliação da distribuição espacial dos biomarcadores geoquímicos ao longo dos perfis sedimentares, foram determinadas maiores concentrações nas regiões norte, leste e sul da lagoa, devido possivelmente à saída do Rio da Lagoa, a presença de morros e a entrada do Rio Paulo Lopes, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6502**: Classificação e terminologia de solos. Rio de Janeiro, 1995, 18 p.
- ABOUL-KASSIM, T. A. T.; SIMONEIT, B. R. T. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. aliphatic hydrocarbons – characterization and sources. **Mar. Chem.** V 54, p 135-158, 1996.
- ALEXANDRE, M. R. **Caracterização química do extrato orgânico de amostras de sedimentos da Baía de Babitonga, SC**. 2006. 87 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- ALEXANDRE, M. R.; HUANG, Y; MADUREIRA, L. A. S. Avaliação de compostos orgânicos em sedimentos superficiais da Baía de Babitonga, SC. **Geochim. Brasiliensis**. V 26, n 2, p. 1-5, 2006.
- ALLEN, M. A. *et al.* Lipid biomarkers in Hamelin pool microbial mats and stromatolites. **Org. Geochem.** V 41, p 1207-1218, 2010.
- AMARAL, P. G. C. *et al.* Paleoenvironmental reconstruction of a late quaternary lagoon system in southern Brazil (Jaguaruna region, Santa Catarina State) based on multi-proxy analysis. **J. Quaternary Sci.** V 27, n 2, p 181-191, 2012.
- AMIN JÚNIOR, A. H.; DILLEMBURG, S. R. Variações das propriedades granulométricas da barreira costeira da Pinheira (SC) durante a sua progradação no Holoceno Superior. **Quaternary Environ. Geosciences**. V 2, n 1, p 25-39, 2010.
- AMO, M. *et al.* Sterol composition of dinoflagellates: different abundance and composition in heterotrophic species and resting cysts. **Geochem. J.** V 44, p 225- 231, 2010.
- ANGULO, R. J. *et al.* Relative sea-level changes in the last 5500 years in southern Brazil (Laguna-Imbituba region, Santa Catarina State) based on vermined ¹⁴C ages. **Mar. Geol.** V 159, p 323-339, 1999.
- ANGULO, R. J.; LESSA, G. C.; SOUZA, M. C. A critical review of mid- to late-Holocene sea-level fluctuations on the eastern Brazilian coastline. **Quaternary Sci. Rev.** V 25, p 486-506, 2006.
- ANGULO, R. J.; PESSEDA, L. C. R.; SOUZA, M. C. O significado das datações ao ¹⁴C na reconstrução de paleoníveis marinhos e na evolução das barreiras quaternárias do litoral paranaense. **Rev. Bras. Geol.** V 32, p 95-106, 2002.
- ARAÚJO, M. P.; COSTA, T. L. F.; CARREIRA, R. S. Esteróis como indicadores do acúmulo de esgotos domésticos em sedimentos de um sistema estuarino-lagunar tropical (Mundaú-Manguaba, AL). **Quím. Nova**. V 34, n 1, p 64-70, 2011.
- ARUGA, R. Treatment of responses below the detection limit: some current techniques compared by factor analysis on environmental data. **Anal. Chim. Acta.** V 354, p 255-262, 1997.
- ARZAYUS, K. M.; CANUEL, E. A. Organic matter degradation in sediments of the York River estuary: effects of biological vs. physical mixing. **Geochim. Cosmochim. Acta.** V 69, n 2, p 455-463, 2004.
- AZEVEDO, D. A.; GONÇALVES, M. L.; SILVA, D. B. Organic geochemistry of the Angra dos Reis marine sediments: aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environm. Forensics**. V 8, n 3, p 245-256, 2007.
- BARAKAT, A. O. *et al.* Application of a multimolecular marker approach to fingerprint petroleum pollution in the marine environment. **Mar. Pollut. Bull.** V 38, p 535-544, 1999.
- BARRY, C. S. The stay-green revolution: recent progress in deciphering the mechanism of chlorophyll degradation in higher plants. **Plant Science**. V 176, p 325-333, 2009.

- BARTON, L. L.; FAUQUE, G. D. Biochemistry, physiology and biotechnology of sulfate-reducing bacteria. **Adv. Appl. Microbiol.** V 68, p 41-98, 2009.
- BATAGLION, G. A. *et al.* Avaliação de compostos lipídicos em ambiente anóxico da Lagoa da Conceição, Ilha de Santa Catarina, Brasil. **Rev. Virtual Quim.** V 4, n 4, p 474-489, 2012.
- BATISTA, M. R. Caracterização geográfica. In: Rosário, L. A. **A natureza do Parque Estadual da Serra do Tabuleiro.** Florianópolis: FATMA, 2003. Cap 4.
- BECK, M. *et al.* Sulphate, dissolved organic carbon, nutrients and terminal metabolic products in deep pore waters of an intertidal flat. **Biogeochemistry.** V 89, p 221-238, 2008.
- BENNER, R. A.; RAISWELL, R. C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks. **Geology.** V 12, p 365-368, 1978.
- BENNER, R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? **Mar. Chem.** V 92, p 307-310, 2004.
- BEVILACQUA, J. E. *et al.* Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, São Paulo. **Quím. Nova.** V 32, n 1, p 26-33, 2009.
- BI, X. *et al.* Molecular and carbon and hydrogen isotopic composition of *n*-alkanes in plant leaf waxes. **Org. Geochem.** V 36, p 1405-1417, 2005.
- BIANCHI, T. S.; CANUEL, E. A. **Chemical biomarkers in aquatic ecosystems.** Princeton: Princeton University Press, 2001.
- BIANCHI, T. S. *et al.* The science of hypoxia in the Northern Gulf of Mexico: A review. **Sci. Total Environ.** V 408, p 1471-1484, 2010.
- BIBLIOTECA NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 08). Versão 2.0d. Editor: STEIN, S. E. Gaithersburg: U. S. of Commerce, 2005.
- BITENCOURT, M. de F. *et al.* Estratigrafia do batólito Florianópolis, cinturão Dom Feliciano, na região de Garopaba-Paulo Lopes, SC. **Rev. Pesq. Geociências.** V, 35, n 1, p 109-136, 2008.
- BOURBONNIERE, R. A.; MEYERS, P. A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnol. Oceanogr.** V 41, n 2, p 352-359, 1996.
- BRAISSANT, O. *et al.* Exopolymeric substances of sulfate-reducing bacteria: interactions with calcium at alkaline pH and implication for formation of carbonate minerals. **Geobiology.** V 5, n 4, p 1-11, 2007.
- BRESCIANI, L. F. V. **Avaliação da composição orgânica dos sedimentos de fundo da Lagoa da Conceição, ilha de Santa Catarina, SC.** 1998. 131 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.
- BROCKS, J. J.; PEARSON, A. Building the biomarker tree of life. **Rev. Mineral. Geochem.** V 59, p 233-258, 2005.
- BROCKS, J. J.; SUMMONS, R. E. Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. **Treatise on Geochemistry.** V 8, p 63-115, 2003.
- BUCHBERGER, W. W. Detection techniques in ion chromatography of inorganic ions. **Trends Anal. Chem.** V 20, p 296-303, 2001.
- BURD, A. B.; JACKSON, G. A. Particle aggregation. **Ann. Rev. Mar. Sci.** V 1, p 65-90, 2009.
- BURGAN, A. M.; ALI, C. A. An assessment of paleodepositional environment and maturity of organic matter in sediments of the Setap Shale and Belait formations in West Sabah, East Malaysia by organic geochemical methods. **Chin. J. Geochem.** V 29, p 42-52, 2010.

- CAMACHO, J.; PICÓ, J.; FERRER, A. Data understanding with PCA: structural and variance information plots. **Chemometr. Intell. Lab.** V 100, p 48-56, 2010.
- CAMPOS, M. L. A. M. **Introdução à biogeoquímica de ambientes aquáticos**. Campinas: Átomo, 2010. Cap 3.
- CARUSO JÚNIOR, F. **Mapa geológico e de recursos minerais do sudeste de Santa Catarina**. Brasília: DNPM, 1995.
- CARUSO JÚNIOR, F.; SUGUIO, K.; NAKAMURA, T. The quaternary geological history of the Santa Catarina Southeastern Region (Brazil). **An. Acad. Bras. Ci.** V 72, p 257-270, 2000.
- CASTRO, H. F.; WILLIAMS, N. H.; OGRAM, A. Phylogeny of sulfate-reducing bacteria. **FEMS Microbiol. Ecol.** V 31, p 1-9, 2000.
- CHAN, K-H *et al.* Application of sedimentary fecal stanols and sterols in tracing sewage pollution in coastal waters. **Water Res.** V 32, n 1, p 225-235, 1998.
- CHIKARAISHI, Y. *et al.* Sources and transformation processes of pheopigments: stable carbon and hydrogen isotopic evidence from Lake Haruna, Japan. **Org. Geochem.** V 38, p 985-1001, 2007
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Ed. Unicamp, 2006.
- CRAINE, J. M.; MORROW, C.; FIERER, N. Microbial nitrogen limitation increases decomposition. **Ecology.** V 88, n 8, p 2105-2113, 2007.
- CRANWELL, P. A. Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment. **Org. Geochem.** V 3, n 3, p 79-89, 1981.
- 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. **Chem. Geol.** V 30, p 15-26, 1980.
- CRAPEZ, M. A. C. Bactérias marinhas. In: PEREIRA, R. C.; SOARES-GOMES, A. **Biologia marinha**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2009. Cap 8, p. 183-212.
- DASZYKOWSKI, M. *et al.* Robust statistics in data analysis – a review basic concepts. **Chemometr. Intell. Lab.** V 85, p 203-219, 2007.
- DEL GIORGIO, P. A.; COLE, J. J. Bacterial growth efficiency in natural aquatic systems. **Annu. Rev. Ecol. Syst.** V 29, p 503-541, 1998.
- DUAN, Y. *et al.* Organic geochemical studies of sinking particulate material in China Sea area (I). **Sci. China Ser. D.** V 21, n 2, p 208-214, 1998.
- DURAND, B. A history of Organic Geochemistry. **Oil Gas Sci. Tech.** V 58, n 2, p 203-231, 2003.
- ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.
- FARNHAM, I. M. *et al.* Treatment of nondetecteds in multivariate analysis of groundwater geochemistry data. **Chemometr. Intell. Lab.** V 60, p 265-281, 2002.
- FATMA. **Unidades de Conservação em Santa Catarina**. Fonte: <http://www.fatma.sc.gov.br>. Acesso em 20 de junho de 2011.
- FERNANDES, M. B. *et al.* Sources and fate of n-alkanols and sterols in sediments of the Amazon shelf. **Org. Geochem.** V 30, p 1075-1087, 1999.
- FERREIRA, R. M. *et al.* Caminhos do fósforo em ecossistemas aquáticos continentais. In: ROLAND, F.; CESAR, D.; MARINHO, M. **Lições de Limnologia**. São Carlos: RIMA, 2007.

- FICKEN, K. J. *et al.* An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. **Org. Geochem.** V 31, p 745-749, 2000.
- FIDÉLIS FILHO, N. L. Clima e hidrografia. In: Rosário, L. A. **A Natureza do Parque Estadual da Serra do Tabuleiro**. Florianópolis: FATMA, 2003. Cap 5.
- FILZMOSER, P.; GARRETT, R. G.; REIMANN, C. Multivariate outlier detection in exploration geochemistry. **Comput. Geosci.** V 31, p 579-587, 2005.
- FILZMOSER, P.; TODOROV, V. Review of robust multivariate statistical methods in high dimension. **Anal. Chim. Acta.** V. p 2-14, 2011.
- FLORISBAL, L. M. *et al.* Geoquímica das rochas máficas toleíticas da suíte pós-colisional Paulo Lopes, Neoproterozóico do sul do Brasil. **Rev. Pesq. Geocien.** V 32, n 2, p 69 – 79, 2005.
- FONSECA, G.; NETTO, S. A. Shallow sublittoral benthic communities of the Laguna estuarine system, South Brazil. **Braz. J. Oceanogr.** V. 54, n 1, p 41-54, 2006.
- FRITZ, J. S. Factors affecting selectivity in ion chromatography. **J. Chromatogr.** V 1085, p 8-17, 2005.
- FUENTE, R. L-N.; GARCÍA-MUÑOZ, S.; BIEGLERA, L. T. An efficient nonlinear programming strategy for PCA models with incomplete data sets. **J. Chemometr.** V 24, p 301–311, 2010.
- GAETA, S. A.; BRANDINI, F. P. Produção primária do fitoplâncton na região entre o Cabo de São Tomé (RJ) e o Chuí (RS). In: ROSSI-WONGTSCHOWSKI, C. L.; MADUREIRA, L. S-P. **O ambiente oceanográfico da plataforma continental e do talude na região Sudeste-Sul do Brasil**. São Paulo: Edusp, 2006. Cap 4, p. 219-264.
- GAUTHIER, T. D. Detecting trends using Spearman's rank correlation coefficient. **Environ. Forensics.** V 2, n 4, p 359-362, 2001.
- GELIN, F. *et al.* Resistant biomacromolecules in marine microalgae of the classes eustigmatophyceae and chlorophyceae: geochemical implications. **Org. Geochem.** V 26, p 659-675, 1997.
- GOGOU, A.; BOULOUBASSI, I.; STEPHANOU, E. G. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. **Mar. Chem.** V 68, p 265-282, 2000.
- GOOGLE EARTH-MAPAS. Fonte: <http://mapas.google.com>. Acesso em julho de 2011.
- GORES JR, P. A. Cluster Analysis. In: TINSLEY, H. E. A.; BROWN, S. D. **Handbook of applied multivariate statistics and mathematical modelling**. San Diego: Academic, 2000.
- GRAHAM, L. E.; GRAHAM, J. M.; WILCOX, L. W. **Algae**. 2. ed. São Francisco: Benjamin Cummings, 2009.
- GROSSI, V. *et al.* Biotransformation pathways of phytol in recent anoxic sediments. **Org. Geochem.** V 29, N 4, p 845-861, 1998.
- GROSSI, V.; CARADEC, S.; GILBERT, F. Burial and reactivity of sedimentary microalgal lipids in bioturbated Mediterranean coastal sediments. **Mar. Chem.** V 81, p 57-69, 2003.
- GUO, L.; SANTSCHI, P. H.; WARNKEN, K. W. Trace metal composition of colloidal organic material in marine environments. **Mar. Chem.** V 70, p 257-275, 2000.
- HAIR, J. F. *et al.* **Análise multivariada de dados**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. Tradução de A. S. Sant'Anna. Título original: Multivariate data analysis, 6 ed.
- HARTOG, N. *et al.* Reactivity of organic matter in aquifer sediments: geological and geochemical controls. **Geochim. Cosmochim. Ac.** V 68, n 6, p 1281-1292, 2004.

- HARVEY, H. R.; MACKO, S. A. Catalysts or contributors? Tracking bacterial mediation of early diagenesis in the marine water column. **Org. Geochem.** V 26, n 10, p 531-544, 1997.
- HAYS, G. C.; RICHARDSON, A. J.; ROBINSON, C. Climate change and marine plankton. **Trends Ecol. Evol.** V 20, n 6, p 337-344, 2005.
- HEDGES, J. I.; KEIL, R. G. S. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. **Mar. Chem.** V 49, p 81-115, 1995.
- HESP, P. A. *et al.* The holocene barrier systems of the Santa Catarina coast, Southern Brazil. **Lect. Notes Earth Sci.** V 107, p 93-133, 2009.
- HESSEN, D. G.; ANDERSON, T. R. Excess carbon in aquatic organisms and ecosystems: physiological, ecological, and evolutionary implications. **Limnol Oceanogr.** V 53, n 4, p 1685-1696, 2008.
- HOEFS, M. J. L.; RIJPSTRA, W. I. C.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. The influence of oxic degradation on the sedimentary biomarker record I: evidence from Madeira Abyssal plain turbidites. **Geochim. Cosmochim. Acta.** V 66, n 12, p 2719-2735, 2002.
- HOLMER, M. Mangroves of Southeast Asia. In **Biogeochemistry of marine systems**. Black, K. D.; Shimmield, G. B. Blackwell: Garsington, 2003. Cap 1.
- HOLMER, M.; STORKHOLM, P. Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review. **Freshwater Biol.** V 46, p 431-451, 2001.
- HORN FILHO, N. O.; FILHO, E. P.; FERREIRA, E. Diagnóstico geológico-geomorfológico da planície costeira adjacente a enseada dos Currais, Santa Catarina, Brasil. **Gravel.** V 2. p 25-39, 2004.
- HÜBSCHMANN, H. J. **Handbook of GC/MS: fundamentals and applications**. 2 ed. Berlin: Wiley, 2009.
- IBGE, 2010. Consulta sobre cidade de Paulo Lopes. Acesso em 11 de dezembro de 2012. Disponível em <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/painel/painel.php?codmun=421230>
- JAFFÉ, R. *et al.* Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study. **Org. Geochem.** V 32, n 4, p 507-526, 2001.
- KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to organic geochemistry**. 2 ed. Hong Kong: Blackwell Publishing, 2005.
- KLEIN, R. M. Fitofisionomia, importância e recursos da vegetação do Parque Estadual da Serra do Tabuleiro. In: Rosário, L. A. **A natureza do Parque Estadual da Serra do Tabuleiro**. Florianópolis: FATMA, 2003. Cap 11.
- KNOLL, P. R. M. **O estuário do Rio da Madre nos municípios de Paulo Lopes e Palhoça**. 2004. 75 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado) - Curso de Geografia, UFSC, Florianópolis, 2004.
- KOCH, B. P. *et al.* Triterpenols in mangrove sediments as a proxy for organic matter derived from the red mangrove (*Rhizophora mangle*). **Org. Geochem.** V 42, n 1, p 62-73, 2011.
- KOCH, B. P.; RULLKÖTTER, J.; LARA, R. J. Evaluation of triterpenols and sterols as organic matter biomarkers in a mangrove ecosystem in northern Brazil. **Wetl. Ecol. Manag.** V 11, n 4, p 257-263, 2003.
- KUCERA, M.; MALMGREN, B. J. Logratio transformation of compositional data – a resolution of the constant sum constraint. **Marine Micropaleontol.** V 34, p 117-120, 1998.
- LADYGINA, N.; DEDYUKHINA, E. G.; VAINSHTEIN, M. B. A review on microbial synthesis of hydrocarbons. **Process Biochem.** V 41, p 1001-1014, 2006.
- LATTIN, J.; CARROLL, J. D.; GREEN, P. E. **Análise de dados multivariados**. São Paulo: Cengage Learning, 2011. Tradução de F. S. C. da Silva. Título original: Analyzing Multivariate Data.

- LEBLOND, J. D.; CHAPMAN, P. J. A survey of the sterol composition of the marine dinoflagellates *Karinia brevis*, *Karenia mikimotoi* and *Karlodinium micrum*: distribution of sterols within other members of the class dinophyceae. **J. Phycol.** V 38, n 4, p 670-682, 2002.
- LEBLOND, J. D.; CHAPMAN, P. J. Sterols of the heterotrophic dinoflagellate, *Pfiesteria piscicida* (dinophyceae): is there a lipid biomarker? **J. Phycol.** V 40, p 104-111, 2004.
- LEE, R. E. **Phycology**. 4 ed. Cambridge: Cambridge University Press. 2008.
- LEI, G. L. *et al.* Biomarkers of modern plants and soils from Xinglong Mountain in the transitional area between the Tibetan and Loess Plateaus. **Quarter. Int.** V 28, n 1-2, p 143-150, 2010.
- LEINZ, V.; AMARAL, S. E. **Geologia geral**. São Paulo: Nacional, 2001.
- LIBES, S. M. **An introduction to marine biogeochemistry**. New York: Wiley, 1992. Cap 16.
- LORENZEN, C. J. Chlorophyll degradation products in sediments of Black Sea. **The Black Sea - Geology, Chemistry and Biology**. V 20, p 426-428, 1974.
- LOURENÇO, R. A. **Aplicação de marcadores orgânicos moleculares em estudos oceanográficos e paleoceanográficos**: estudo de caso da Margem Continental Superior do sudeste do Brasil. 2004. 141 f. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- LOURENÇO, S. E.; MARQUES JÚNIOR, A. N. Produção primária marinha. In: PEREIRA, R. C.; SOARES-GOMES, A. **Biologia marinha**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2009. Cap 6.
- LU, Y.; MEYERS, P. A. Sediment lipid biomarkers as recorders of the contamination and cultural eutrophication of Lake Erie, 1909-2003. **Org. Geochem.** V 40, n 8, p 912-921, 2009.
- MADUREIRA, L. A. S. Compostos orgânicos em sedimentos marinhos: uma viagem ao fundo do oceano Atlântico Norte. **Quím. Nova**. V 25, n 5, p 814-824, 2002.
- MADUREIRA, L. A. S.; PICCININI, A. Lipids as indicators of paleoclimatic changes, II: terrestrial biomarkers. **Rev. Bras. Ocean.** V 47, n 2, p 115 – 125, 1999.
- MAESSCHALCK, R.; JOUAN-RIMBAUD, D.; MASSART, D. L. The Mahalanobis distance. **Chemometr. Intell. Lab.** V 50, p 1-18, 2000.
- MANAHAM, S. E. **Environmental Chemistry**. 2 ed, 2005, CRC, Flórida. Cap 7.
- MARCOS, Y.; SUMIDA, P. Y. G.; WAKEHAM, S. G. Lipid biomarkers in surface sediments from an unusual coastal upwelling area from the SW Atlantic Ocean. **Org. Geochem.** V 39, n 10, p 1385-1399, 2008.
- MARTINS, C. C. *et al.* Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da baía de Santos, São Paulo. **Quím. Nova**. V 31, n 5, p 1008- 1014, 2008.
- MATER, L. **Análise de biomarcadores lipídicos presentes em amostras de sedimento e material particulado do manguezal de Ratoles, SC**. 2001. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- MATER, L. *et al.* Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.** V 15, n 5, p. 725-734, 2004.
- MATILE, P.; HÖRTENSTEINER, S.; THOMAS, H. Chlorophyll degradation. **Annu. Rev. Plant Phys.** V 50, p 67-95, 1999.
- MAHIQUES, M. M. *et al.* The southern Brazilian shelf: general characteristic, quaternary evolution and sediment distribution. **Braz. J. Oceanogr.** V 58, n especial PGGM, p 25-34, 2010.

- McCAFFREY, M. A.; FARRINGTON, J. W.; REPETA, D. J. The organic geochemistry of Peru margin surface sediments: II. Paleoenvironmental implications of hydrocarbon and alcohol profiles. **Geochim. Cosmochim. Acta.** V 55, n 2, p 483-498, 1991.
- MEAD, R. N.; GOÑI, M. A. Matrix protected organic matter in a river dominated margin: A possible mechanism to sequester terrestrial organic matter? **Geochim. Cosmochim. Acta.** V 72, p 2673-2686, 2008.
- MEDEIROS, P. M.; SIMONEIT, B. R. T. Multi-biomarker characterization of sedimentary organic carbon in small rivers draining the Northwestern United States. **Org. Geochem.** V 39, p 52-74, 2008.
- MÉJANELLE, L. *et al.* Long chain *n*-alkyl diols, hydroxy ketones and sterols in a marine eustigmatophyte, *Nannochloropsis gaditana*, and in *Brachionus plicatilis* feeding on the algae. **Org. Geochem.** V 34, n 4, p 527-538, 2003.
- MENDONÇA, M. **Origem e evolução da planície do campo de Araçatuba Palhoça-SC.** 1991. 292f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1991.
- MERCADANTE, A. Z. New carotenoids: recent progress. **Pure Appl. Chem.** V 71, n 12, p 2263-2272, 1999.
- MEYER, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic process. **Org. Geochem.** V 7, p 213-250, 1997.
- MEYERS, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. **Org. Geochem.** V 34, p 261-289, 2003.
- MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic identification of sedimentary organic matter. **Chem. Geol.** V 114, p 289-302, 1994.
- MIDLER, T. J. Determination of salinity. In **Methods of seawater analysis.** Grasshoff, K.; Kremling, K.; Ehrhardt, M. 3 ed. Weinheim: Wiley, 1999.
- MILLER, J. C.; MILLER, J. N. **Statistics for analytical chemistry.** 3 edition. West Sussex: Ellis Horwood, 1993.
- MILLERO, F. J. **Chemical oceanography.** 2ed. Boca Raton: CRC, 1996
- MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada.** Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007.
- MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M. DE; KJERFVE, B. **Princípios de oceanografia física de estuários.** São Paulo: Edusp, 2002.
- MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Quím. Nova.** V 21, n 4, p 467-469, 1998.
- MOLDOWAN, J. M. *et al.* The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms. **Science.** V 265, p 768-771, 1994.
- MORSE, J. W.; BERNER, R. A. What determines sedimentary C/S ratios? **Geochim. Cosmochim. Acta.** V 59, n 6, p 1073- 1077, 1995.
- MORTIER, F. *et al.* Prediction of Euclidean distances with discrete and continuous outcomes. **J. Multivariate Anal.** V 97, p 1799-1814, 2006.
- MOURADIAN, M. *et al.* Dinosterols or dinocysts to estimate dinoflagellate contributions to marine sedimentary organic matter? **Limnol. Oceanogr.** V 52, n 6, p 2569-2581, 2007.
- MURI, G. *et al.* Evaluation of lipid biomarkers as indicators of changes in organic matter delivery to sediments from Lake Planina, a remote mountain lake in NW Slovenia. **Org. Geochem.** V 35, n 10, p 1083-1093, 2004.
- NASH, D. *et al.* Quantitative determination of sterols and other alcohols in overland flow from grazing land and possible source materials. **Water Res.** V 39, p 2964-2978, 2005.

NGUYEN, R. T. *et al.* Preservation of algaenan and proteinaceous material during the oxic decay of *Botryococcus braunii* as revealed by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and ¹³C NMR spectrometry. **Org. Geochem.** V 34, p 483-497, 2003.

O PARQUE ESTADUAL DA SERRA DO TABULEIRO. Fonte: <http://baciacubataosul.blogspot.com.br/2011/12/o-parque-estadual-da-serra-do-tabuleiro.html>. Acessado em junho de 2013.

OLIVEIRA, C. R. **Determinação de biomarcadores e compostos organoestânicos em amostras de sedimentos superficiais de três regiões portuárias do estado de Santa Catarina.** 2010. 131 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

OLIVEIRA, C. R.; MADUREIRA, L. A. S. Assessment and sources of non-aromatic hydrocarbons in surface sediments of three harbors in Santa Catarina State, Brazil. **Environ. Monit. Assess.** V. 1, p 91-105. 2010.

OTVOS, E. G. Coastal barriers - nomenclature, processes, and classification issues. **Geomorphology.** V 139-140, p 39–52, 2012.

PAGANO, M.; GAUVREAU, K. **Princípios de bioestatística.** São Paulo: Cengage Learning, 2010. Tradução de Principles of Biostatistics, 2 ed. Traduzido por Paiva, L. S. C.; Barroso, L. P.

PANCOST, R. D.; BOOT, C. S. The palaeolimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. **Mar. Chem.** V 92, p 239-261, 2004.

PANCTON, M.; FIET, N.; GORIN, G. E. Bacterial activity and preservation of sedimentary organic matter: the role of exopolymeric substances. **Geomicrobiol. J.** V 24, p 571-581, 2007.

PANETTA, R. J.; GÉLINAS, Y. Expressing biomarker data in stoichiometric terms: shifts in distribution and biogeochemical interpretation. **Limnol. Oceanogr. Methods.** V 7, p 269–276, 2009.

PEARSON, E. J.; FARRIMOND, P.; JUGGINS, S. Lipid geochemistry of lake sediments from semi-arid Spain: relationships with source inputs and environmental factors. **Org. Geochem.** V 38, p 1169-1195, 2007.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The biomarker guide: Biomarkers and isotopes in the environment and human history.** Vol 1. 2 ed. Cambridge: Cambridge, 2005.

PHILP, R. P. **Fossil fuel biomarkers: applications and spectra.** Amsterdam: Elsevier, 1985.

PHILP, R. P. **Geochemical characteristics of oils derived predominantly from terrigenous source.** Geological Society, London, Special Publications. V 77, p 71-91, 1994.

PHILP, R. P.; LEWIS, C. A. Organic geochemistry of biomarkers. **Ann. Rev. Earth Planet. Sci.** V 15, p 363-395, 1987.

PIIRONEN, V. *et al.* Plant sterols: biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition. **J. Sci. Food Agric.** V 80, p 939-966, 2000.

PINTURIER-GEISS, L. *et al.* Lipids as indicators of eutrophication in marine coastal sediments. **J. Microbiol. Meth.** V 48, p 239-257, 2002.

PIOVETTI L., P. *et al.* Determination of sterols and diterpenoids from the brown algae (Cystoseiraceae). **J. Chromatogr.** V 588, p 99-105, 1991.

POHLMANN, M. C. Análise de conglomerados. In: **Análise multivariada para os cursos de Administração, Ciências Contábeis e Economia.** CORRAR, L. J.; PAULO, E.; DIAS FILHO, J. M. São Paulo: Atlas, 2007.

QUAN, T. M.; FALKOWSKI, P. G. Redox control of N:P ratios in aquatic ecosystems. **Geobiology.** V 7, p 124-139, 2009.

- RAGHUNATHAN, T. E. What do we do with missing data? Some options for analysis of incomplete data. **Annu. Rev. Public Health.** V 25, p 99–117, 2004.
- RAMPEN, S. W. *et al.* A comprehensive study of sterols in marine diatoms (Bacillariophyta): Implications for their use as tracers for diatom productivity. **Limnol. Oceanogr.** V 55, n 1, p 91–105, 2010.
- REEVES, A. D.; PATTON, D. Measuring change in sterol input to estuarine sediments. **Phys. Chem. Earth PT C.** V 26, n 9, p 753-757, 2001.
- REID, M. K.; SPENCER, K. L. Use of principal components analysis (PCA) in estuarine sediment datasets: the effect of data pre-treatment. **Environ. Pollut.** V 157, p 2275-2281, 2009.
- REIMANN, C.; FILZMOSER, P. Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. **Environ. Geol.** V 39, n 9, p 1001-1014, 1999.
- REYNOLDS, C. S. **The ecology of phytoplankton.** Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- RIGBY, S.; MILSOM, C. V. Origins, evolution, and diversification of zooplankton. **Annu. Rev. Ecol. Syst.** V 31, p 293-313, 2000.
- ROBARDS, K.; HADDAD, P. R.; JACKSON, P. E. **Principles and practice of modern chromatographic methods.** 2 ed. Colchester: Academi Press, 1997.
- RODRIGUES NETO, R. **Determinação de feopigmentos, proteínas solúveis e lipídios em sedimentos da lagoa do Peri, Ilha de Santa Catarina, SC.** 1998. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.
- RODRIGUES NETO, R.; MADUREIRA, L. A. S. Caracterização de biomarcadores nos sedimentos da lagoa do Peri, ilha de Santa Catarina, SC. **Acta Limnol. Bras.** V 12, n 1, p 113-125, 2000.
- RONTANI, J-F.; VOLKMAN, J. K. Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments. **Org. Geochem.** V 34, p 1-35, 2003.
- SANTOS, E. S.; CARREIRA, R. S.; KNOPPERS, B. A. Sedimentary sterols as indicators of environmental conditions in southeastern Guanabara Bay, Brazil. **Braz. J. Oceanogr.** V 56, n 2, p 97-113, 2008.
- SANTOS, I. R. *et al.* Análise estatística multivariada de parâmetros geoquímicos em sedimentos do estuário da laguna dos patos. **Geochim. Bras.** V 18, p 38-45, 2004.
- SCHALLER, H. The role of sterols in plant growth and development. **Prog. Lipid Res.** V 42, p 163–175, 2003.
- SCHEFUß, E. *et al.* Lipid biomarkers as major source and preservation indicators in SE Atlantic surface sediments. **Deep-Sea Res. PT 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. **Mar. Chem.** V 118, p 37-55, 2010.
- SCHROEDER, M. *et al.* Addressing missing data in geochemistry: a non-linear approach. **Org. Geochem.** V 39, p 1162–1169, 2008.
- SILVA, C. A. *et al.* Distribution of lipid compounds in sediments from Conceição Lagoon, Santa Catarina island, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.** V 19, n 8, p 1513-1522, 2008.
- SILVA, C. A. **Identificação de biomarcadores lipídicos em amostras de sedimentos do manguezal do Itacorubi, ilha de Santa Catarina, SC.** 2006. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- SILVA, C. A.; MADUREIRA, L. A. S. Source correlation of biomarkers in a mangrove ecosystem on Santa Catarina Island in southern Brazil. **An. Acad. Bras. Cienc.** V 84, n 3, p 589-604, 2012.

- SIMONEIT, B. R. T. Biomarkers (molecular fossils) as geochemical indicators of life. **Adv. Space Res.** V 33, p 1255-1261, 2004.
- SIMONEIT, B. R. T. A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidations. **Mass. Spectrom. Rev.** V 24, p 719-765, 2005.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. *et al.* Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. **Geochim. Cosmochim. Acta.** V 59, n 9, p 1895-1900, 1995.
- SIPAÚBA-TAVARES, L. H.; ROCHA, O. **Produção de plâncton (fitoplâncton e zooplâncton) para alimentação de organismos aquáticos.** São Carlos: Rima, 2001.
- SOARES-GOMES, A.; FIGUEIREDO, A. G. O ambiente marinho. In: PEREIRA, R. C.; SOARES-GOMES, A. **Biologia marinha.** 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2009. Cap 1.
- SONVESSO, S. S. **Variação na acumulação da matéria orgânica, do longo do Holoceno, em sedimentos da região costeira de Ubatuba - São Paulo.** 2007. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- SOUZA, C. R. G. *et al.* **Quaternário do Brasil.** São Paulo: Holo, 2005.
- STAMMER, D. *et al.* Causes for contemporary regional sea level changes. **Annu. Rev. Mar. Sci.** V 5, p 21-46, 2013.
- STANIMIROVA, I.; DASYKOWSKI, M.; WALCZAK, B. Dealing with missing values and outliers in principal component analysis. **Talanta.** V 72, p 172-178, 2007.
- STATSOFT, INC. **STATISTICA for Windows.** Computer program manual. Tulsa, OK: StatSoft, Inc., 1995.
- SUGUIO, K. **Geologia sedimentar.** São Paulo: Blucher, 2003. Cap 2.
- SUGUIO, K. **Geologia do Quaternário e mudanças ambientais.** São Paulo: Oficina de Textos, 2006.
- SUN, M-Y. *et al.* Effects on oxygen and redox oscillation on degradation of cell-associated lipids in surficial marine sediments. **Geochim. Cosmochim. Acta.** V 66, n 11, p 2003-2012, 2002.
- TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal.** 3 ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. Tradução de Oliveira e colaboradores. Título Original: Plant physiology, 2002.
- TANAKA, A. P. B. *et al.* A planície costeira holocênica de Campos Verdes (Laguna, SC): evolução sedimentary inferida a partir de georadar (GPR), granulometria e minerais pesados. **Rev. Bras. Geoc.** V 39, n 4, p 751-767, 2009.
- TANG, K.; BASKARAN, V.; NEMATİ, M. Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. **Biochem. Eng. J.** V 44, p 73-94, 2009.
- 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. **J. Braz. Chem. Soc.** V 21, p 2308-2318, 2010.
- TEIXEIRA, W. *et al.* **Decifrando a Terra.** São Paulo: Oficina de Textos, 2000.
- TEMPL, M.; FILZMOSER, P.; REIMANN, C. Cluster analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. **App. Geochem.** V 23, p 2198-2213, 2008.
- THOMAZ, S. M. *et al.* Temporal and spatial patterns of aquatic macrophyte diversity in the Upper Paraná River floodplain. **Braz. J. Biol.** V 62, n 2 suplemento, p 617-625, 2009.
- TRITZ, J. P. *et al.* Abiotic and biologic hopanoid transformation: towards the formation of molecular fossils of the hopane series. **Org. Geochem.** V 30, p 499-514, 1999.

- TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.
- USERO, J. *et al.* Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments. **Environ. Inter.** V 24, n 4, p 487-496, 1998.
- VANDENBROUCKE, M.; LARGEAU, C. Kerogen origin, evolution and structure. **Org. Geochem.** V 38, p 719–833, 2007.
- VECCHIA, I. D. **Uso de biomarcadores geoquímicos na avaliação da contaminação antropogênica na enseada de Porto Belo, SC**. 2009. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em bacharelado em Química), 2009.
- VIDAL, L. *et al.* Caminhos do carbono em ecossistemas aquáticos continentais. In: **Lições de limnologia**. ROLAND, F.; CESAR, D.; MARINHO, M. São Carlos: RIMA, 2005.
- VOLKMAN, J. K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Org. Geochem.** V 9, p 83-99, 1986.
- VOLKMAN, J. K. *et al.* Microalgal biomarkers: a review of recent research developments. **Org. Geochem.** V 29, p 1163-1179, 1998.
- VOLKMAN, J. K. Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways. **Org. Geochem.** V 36, p 139-159, 2005.
- VOLKMAN, J. K. Lipid markers for marine organic matter. **The Handbook of Environmental Chemistry**. V 2, part N, p 27-70, 2006.
- WAKEHAM, S. G.; LEE, C. Organic geochemistry of particulate matter in the ocean: the role of particles in oceanic sedimentary cycles. **Org. Geochem.** V 14, n 1, p 83-96, 1998.
- WANZ, Z.; FINGAS, M. F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. **Mar. Pollut. Bull.** V 47, p 423-452, 2003.
- WANG, Z.; STOUT, S. A.; FINGAS, M. Forensic fingerprinting of biomarkers for oils spill characterization and source identification. **Environ. Forensics**. V 7, p 105-146, 2006.
- WEN, Z. *et al.* Retene in pyrolysates of algal and bacterial organic matter. **Org. Geochem.** V 31, p 757-762, 2000.
- WETZEL, R. G. **Limnology: lakes and rivers ecosystems**. 3 ed. San Diego: Academic Press, 2001.
- WOODS, C.; ROWLAND, A. P. Applications of anion chromatography in terrestrial environmental research. **J. Chromatogr.** V 789, p 287-299, 1997.
- WRIGHT, S. W.; JEFFREY, S. W. Pigment markers for phytoplankton production. **The Handbook of Environmental Chemistry**. V 2, Part N, p 71-104, 2006.
- XUE, J. *et al.* Using principal components analysis (PCA) with cluster analysis to study the organic geochemistry of sinking particles in the ocean. **Org. Geochem.** V 42, p 356-367, 2011.
- YBERT, J-P.; BISSA, W. M.; KUTNER, M. Relative sea level variations and climate evolution in Southeastern and Southern Brazil during the late holocene. **Rev. Pesq. Geoci.** V 28, n 2, p 75-83, 2002.
- YUNKER, M. B. *et al.* Terrestrial and marine biomarkers in a seasonally ice-covered Arctic estuary - Integration of multivariate and biomarker approaches. **Mar. Chem.** V 49, p 1-50, 1995.
- ZECH, M. *et al.* Reconstructing quaternary vegetation history in the Carpathian basin, SE Europe, using n-alkane biomarkers as molecular fossils. Problems and possible solutions, potential and limitations. **Quatern. Sci. J.** V 58, n 2, p 148-155, 2009.

ZHENG, Y. *et al.* n-Alkan-2-one distributions in a northeastern China peat core spanning the last 16 kyr. **Org. Geochem.** V 42, p 25-30, 2011.

ZHOU, W. *et al.* Reconstruction of late glacial and holocene climate evolution in Southern China from geolipids and pollen in the Dingnan peat sequence. **Org. Geochem.** V 36, n 9, p 1272-1284, 2005.

ZITKO, V. Principal component analysis in the evaluation of environmental data. **Mar. Polut. Bull.** V 28, n 12, p 718-722, 1994.

ZWIRTES, I. R. **Uso da geocronologia e da distribuição de lipídios e fósforo na reconstituição histórica dos sedimentos da Lagoa da Conceição, Florianópolis, SC.** 2003. 67 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.

APÊNDICES

Apêndice 1: Concentrações e razões de CHNS e das frações granulométricas no testemunho sedimentar, ponto 1.

Apêndice 2: Concentrações (mmol/g sedimento) de íons presentes no testemunho sedimentar, ponto 1.

Apêndice 3: Concentrações (micromol/g sedimento *COT) de hidrocarbonetos lineares no testemunho sedimentar, ponto 1.

Apêndice 4: Razões entre alcanos lineares determinados no testemunho sedimentar, ponto 2.

Apêndice 5: Concentrações (nanomol/(g sedimento * mol COT)) de álcoois lineares determinados no testemunho sedimentar, ponto 1.

Apêndice 6: Concentrações (nanomol/(g sedimento * mol COT)) de álcoois secundários determinados no testemunho sedimentar, ponto 1.

Apêndice 7: Concentrações (nanomol/(g sedimento * mol COT)) de cetonas lineares determinadas no testemunho sedimentar, ponto 1.

Apêndice 8: Concentrações (nanomol/(g sedimento * mol COT)) de esteróis determinados no testemunho sedimentar, ponto 1.

Apêndice 9: Concentrações (micromol/(g sedimento * mol COT)) de ácidos determinados no testemunho sedimentar, ponto 1.

Apêndice 10: Concentrações e razões de CHNS, íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} e fração granulométrica nas diferentes profundidades e posições da lagoa.

Apêndice 11: Concentrações (micromol/g sedimento *COT) de hidrocarbonetos lineares nas diferentes profundidades e posições da lagoa.

Apêndice 12: Concentrações (nanomol/g sedimento *COT) de álcoois lineares e ramificados nas diferentes profundidades e posições da lagoa.

Apêndice 13: Concentrações (micromol/g sedimento *COT) de esteróis nas diferentes profundidades e posições da lagoa.

Apêndice 14: Concentrações (micromol/g sedimento *COT) de ácidos nas diferentes profundidades e posições da lagoa.

Apêndice 15: Razões de biomarcadores geoquímicos nas diferentes profundidades e posições da lagoa.

Apêndice 1: Concentrações e razões de CHNS e das frações granulométricas no testemunho sedimentar, ponto 1.

Profundidade (cm)	Carbono (mmol/g sedimento)	Nitrogênio (mmol/g sedimento)	Hidrogênio (mmol/g sedimento)	Enxofre (mmol/g sedimento)	Razão C/N (molar)	Razão H/C (molar)	Razão C/S (molar)	Areia (% m/m)	Silte+Argila (% m/m)
0 - 3	1,09	0,13	5,66	< LQ*	8,49	5,19	nd	84,6	15,4
3 - 6	1,13	0,13	5,75	< LQ	8,81	5,08	nd	86,8	13,2
6 - 9	1,02	0,12	5,26	< LQ	8,44	5,13	nd	89,3	10,7
9 - 12	0,82	0,11	4,56	< LQ	7,14	5,59	nd	88,9	11,1
12 - 15	1,16	0,13	6,55	< LQ	9,01	5,66	nd	91,9	8,1
15 - 18	0,76	0,09	4,96	< LQ	8,17	6,55	nd	86,1	13,9
18 - 21	1,13	0,12	6,35	< LQ	9,33	5,61	nd	85,1	14,9
21 - 24	0,45	0,08	3,47	< LQ	5,73	7,72	nd	85,4	14,6
24 - 27	0,85	0,10	4,86	< LQ	8,50	5,72	14,33	92,3	7,7
27 - 30	0,93	0,11	9,23	0,26	8,17	9,90	3,60	91,4	8,6
30 - 33	0,82	0,11	10,02	0,26	7,70	12,16	3,22	84,9	15,1
33 - 36	1,00	0,11	12,80	0,50	8,75	12,81	2,01	85,0	15,0
36 - 39	0,89	0,11	11,41	0,43	8,32	12,81	2,06	86,3	13,7
39 - 42	0,90	0,11	9,92	0,28	7,87	11,03	3,24	86,3	13,7
42 - 45	1,00	0,12	12,60	0,36	8,23	12,61	2,76	81,7	18,3
45 - 48	0,91	0,11	11,21	0,37	8,48	12,35	2,42	79,9	20,1
48 - 51	0,83	0,11	11,61	0,35	7,29	13,94	2,38	77,9	22,1

< LQ: abaixo do limite de quantificação

Apêndice 2: Concentrações (mmol/g sedimento) de íons presentes no testemunho sedimentar, ponto 1.

Profundidade (cm)	Sódio	Potássio	Magnésio	Cloro	Nitrato	Fosfato	Sulfato
0 - 3	76,79 ± 0,06	5,20 ± 0,04	24,33 ± 0,15	nd*	nd	nd	nd
3 - 6	32,49 ± 4,65	4,89 ± 0,13	28,56 ± 0,95	70,75 ± 0,12	8,67 ± 0,34	1,87 ± 0,02	27,07 ± 1,08
6 - 9	70,05 ± 3,14	5,37 ± 0,06	23,57 ± 0,30	nd	nd	nd	nd
9 - 12	70,13 ± 8,77	5,05 ± 0,10	24,23 ± 0,46	67,29 ± 1,67	8,58 ± 0,10	1,64 ± 0,19	27,79 ± 0,03
12 - 15	86,47 ± 2,30	6,07 ± 0,09	24,95 ± 0,27	nd	nd	nd	nd
15 - 18	50,49 ± 8,77	4,69 ± 0,62	25,47 ± 2,71	76,19 ± 9,98	8,57 ± 0,39	1,61 ± 0,14	31,66 ± 0,76
18 - 21	93,82 ± 2,62	6,76 ± 0,06	24,95 ± 0,24	nd	nd	nd	nd
21 - 24	67,90 ± 8,27	3,92 ± 0,17	19,27 ± 0,61	61,08 ± 1,38	8,74 ± 0,16	1,71 ± 0,04	26,41 ± 0,55
24 - 27	93,76 ± 20,42	8,59 ± 0,73	24,47 ± 1,99	nd	nd	nd	nd
27 - 30	183,87 ± 7,88	15,82 ± 0,36	47,89 ± 1,16	175,60 ± 6,72	9,24 ± 0,87	2,21 ± 0,33	28,52 ± 2,01
30 - 33	199,16 ± 1,23	14,53 ± 0,90	39,09 ± 2,16	nd	nd	nd	nd
33 - 36	225,53 ± 34,45	16,19 ± 0,87	61,40 ± 2,57	194,62 ± 8,00	8,38 ± 0,32	2,37 ± 0,10	23,95 ± 0,32
36 - 39	260,67 ± 33,65	18,03 ± 0,87	75,52 ± 3,89	212,49 ± 1,59	7,93 ± 0,29	1,22 ± 0,21	22,66 ± 0,12
39 - 42	246,40 ± 1,11	20,39 ± 0,19	61,05 ± 0,66	nd	nd	nd	nd
42 - 45	287,56 ± 20,70	20,35 ± 1,02	78,60 ± 1,27	279,37 ± 7,38	8,40 ± 1,19	1,46 ± 0,15	27,79 ± 4,15
45 - 48	302,03 ± 13,05	20,99 ± 0,63	64,34 ± 2,24	nd	nd	nd	nd
48 - 51	261,01 ± 1,39	17,35 ± 1,21	55,79 ± 2,11	nd	nd	nd	nd

nd : não determinado

Apêndice 3: Concentrações (micromol/g sedimento *COT) de hidrocarbonetos lineares no testemunho sedimentar, ponto 1.

Profundidade (cm)	Alcano nC13	Alcano nC14	Alcano nC15	Alcano nC16	Alcano nC17	Pristano	Alcano nC18	Fitano	Alcano nC19	Alcano nC20	Alcano nC21	Alcano nC22	Alcano nC23	Alcano nC24	Alcano nC25	Alcano nC26	Alcano nC27	Alcano nC28	Alcano nC29	Alcano nC30	Alcano nC31	Alcano nC32	Alcano nC33	Alcano nC34	Alcano nC35	Alcano nC36	Alcano nC37
0 - 3	2,08	3,88	0,63	0,85	0,89	0,28	1,31	0,37	0,39	1,54	0,66	1,65	2,37	3,11	4,03	3,97	5,30	3,63	5,85	2,56	4,57	1,66	2,35	0,28	0,57	0,31	0,31
3 - 6	0,95	0,57	0,47	1,49	0,74	0,51	0,64	0,42	0,54	2,82	0,71	2,68	2,36	3,94	4,53	5,13	6,01	4,54	6,19	3,07	4,56	1,64	2,22	0,33	0,48	0,26	0,29
6 - 9	0,74	1,82	0,54	3,49	0,89	0,44	2,19	1,28	0,38	1,60	0,48	1,57	1,49	2,16	2,61	2,71	3,79	2,72	4,84	2,14	4,31	1,29	2,11	0,19	0,55	0,33	0,35
9 - 12	0,83	1,63	0,61	3,61	0,94	0,50	2,29	1,34	0,46	1,34	0,61	1,26	1,42	2,10	2,58	1,93	3,73	2,32	5,49	2,40	4,45	1,40	2,34	0,07	0,42	0,36	0,42
12 - 15	0,33	0,49	0,38	0,42	0,61	0,32	0,62	0,30	0,38	0,51	0,38	0,72	1,58	1,40	2,11	1,33	2,68	1,25	3,68	1,06	3,62	0,20	0,54	0,04	0,38	0,21	0,28
15 - 18	0,86	0,62	0,66	0,78	0,79	0,35	0,85	0,45	0,56	0,73	0,50	1,00	2,28	2,38	3,43	2,48	4,24	2,13	5,82	1,78	5,54	1,24	2,74	0,03	0,79	0,32	0,42
18 - 21	1,16	0,61	0,53	0,96	0,77	0,46	2,05	0,37	0,48	2,21	0,56	2,18	1,92	3,10	3,97	4,88	6,23	4,95	6,72	3,39	4,85	1,96	2,24	0,39	0,31	0,27	0,28
21 - 24	0,33	1,22	1,18	0,91	1,42	0,66	1,25	0,78	1,39	0,95	0,49	1,36	1,53	1,69	2,37	2,02	3,75	2,23	6,29	1,03	6,23	1,08	2,69	0,02	0,57	0,54	0,63
24 - 27	2,19	0,90	0,59	0,81	0,76	0,57	0,89	0,59	0,51	0,86	4,88	3,05	7,63	12,85	16,33	14,94	13,15	8,09	9,29	4,77	6,21	3,12	2,31	0,07	0,33	0,29	0,33
27 - 30	0,31	0,53	0,44	0,45	0,57	0,38	0,69	0,37	0,41	0,55	0,23	0,49	0,54	0,57	0,98	1,05	1,19	0,75	2,09	0,76	2,26	0,29	1,11	0,02	0,25	0,26	0,29
30 - 33	0,92	0,62	0,52	0,56	0,67	0,45	0,72	0,42	0,47	0,57	0,35	0,72	0,90	1,05	1,47	1,59	1,84	1,26	3,03	1,25	2,96	0,86	1,33	0,01	0,31	0,30	0,34
33 - 36	0,32	0,22	0,39	0,39	0,50	0,27	0,73	0,60	0,38	0,82	0,23	0,80	0,55	0,97	1,03	1,38	1,56	1,58	2,10	1,19	1,73	0,57	0,71	0,07	0,29	0,27	0,27
36 - 39	0,44	0,32	0,45	0,35	0,55	0,30	0,62	1,07	1,27	0,54	0,37	0,92	1,18	1,52	1,71	1,55	1,57	0,92	1,80	0,58	1,63	0,02	0,51	0,03	0,16	0,25	0,32
39 - 42	0,93	0,21	0,61	0,48	0,61	0,34	0,66	0,40	0,43	3,16	0,50	1,82	1,27	2,07	2,20	2,48	2,49	1,59	3,59	1,55	4,02	1,00	1,96	0,10	0,22	0,15	0,15
42 - 45	0,63	0,46	0,45	0,53	0,58	0,34	1,04	0,46	0,44	1,28	0,28	1,21	1,14	2,50	3,10	4,39	4,38	3,69	5,20	2,83	4,30	1,53	2,08	0,33	0,38	0,31	0,29
45 - 48	0,11	0,50	0,50	0,56	0,62	0,39	0,73	0,36	0,44	0,56	0,26	0,59	0,80	1,17	1,55	1,75	1,95	1,28	3,43	1,35	3,75	0,82	1,96	0,10	0,42	0,30	0,31
48 - 51	0,11	0,12	0,45	0,38	0,59	0,33	0,69	0,40	0,46	0,59	0,37	1,24	1,31	1,91	2,33	2,29	2,61	1,65	4,08	1,57	4,22	0,90	2,16	0,09	0,45	0,33	0,35

Apêndice 4: Razões entre alcanos lineares determinados no testemunho sedimentar, ponto 1.

Profundidade (cm)	Soma Alcanos	TAR	IPC 1	IPC 2	LMW/HMW	P _{aq}	(C31+C33)/ (C27+C29)	OEP	Pristano/ Fitano	Pristano/C17	Fitano/C18	(Pristano+C17)/ (Fitano+c18)
0 - 3	56,28	8,24	1,62	1,48	0,28	0,38	0,62	1,53	0,76	0,31	0,28	0,69
3 - 6	58,63	9,59	1,41	1,26	0,17	0,39	0,56	1,32	1,20	0,69	0,66	1,17
6 - 9	47,00	7,13	1,68	1,53	0,36	0,31	0,74	1,70	0,34	0,49	0,58	0,39
9 - 12	46,86	6,79	2,06	1,75	0,37	0,29	0,74	1,99	0,37	0,53	0,58	0,40
12 - 15	25,46	7,29	2,60	2,48	0,17	0,34	0,65	2,74	1,09	0,53	0,48	1,01
15 - 18	43,75	7,74	2,36	2,16	0,16	0,33	0,82	2,41	0,79	0,45	0,53	0,88
18 - 21	58,32	9,93	1,42	1,29	0,19	0,34	0,55	1,32	1,22	0,59	0,18	0,51
21 - 24	44,25	4,08	2,68	2,47	0,25	0,24	0,89	2,99	0,84	0,46	0,62	1,02
24 - 27	116,01	15,38	1,25	1,22	0,07	0,61	0,38	1,04	0,97	0,75	0,66	0,90
27 - 30	17,48	3,90	1,99	2,02	0,30	0,26	1,03	2,35	1,04	0,67	0,53	0,90
30 - 33	25,49	4,73	1,82	1,72	0,27	0,28	0,88	1,84	1,07	0,68	0,59	0,98
33 - 36	19,38	4,25	1,28	1,20	0,22	0,29	0,67	1,29	0,45	0,53	0,82	0,58
36 - 39	20,17	2,20	1,69	1,56	0,26	0,46	0,63	1,79	0,28	0,54	1,72	0,50
39 - 42	34,25	6,12	1,69	1,49	0,26	0,31	0,98	1,82	0,84	0,56	0,61	0,89
42 - 45	44,13	9,50	1,31	1,23	0,15	0,31	0,67	1,28	0,76	0,60	0,44	0,62
45 - 48	26,46	5,82	1,90	1,83	0,19	0,25	1,06	2,13	1,08	0,63	0,50	0,93
48 - 51	31,75	7,26	1,87	1,71	0,12	0,30	0,95	2,04	0,82	0,56	0,58	0,84

Apêndice 5: Concentrações (nanomol/(g sedimento * mol COT)) de álcoois lineares determinados no testemunho sedimentar, ponto 1.

Profundidade (cm)	Álcool nC13	Álcool nC14	Álcool nC15	Álcool nC16	Álcool nC17	Álcool nC18	Álcool nC19	Álcool nC20	Álcool nC21	Álcool nC22	Álcool nC23	Álcool nC24	Álcool nC25	Álcool nC26	Álcool nC27	Álcool nC28	Álcool nC29	Álcool nC30
0 - 3	39,12	22,44	22,46	37,13	7,94	7,94	19,07	4,03	10,10	152,68	38,35	214,31	34,97	161,76	26,34	159,52	0,00	105,50
3 - 6	170,62	100,63	42,48	55,42	13,25	33,11	0,00	19,22	12,81	157,94	39,50	218,57	34,89	145,13	31,68	129,07	27,39	27,39
6 - 9	26,30	100,00	49,86	8,07	46,78	37,84	15,07	24,38	14,84	220,55	59,03	344,68	64,55	248,83	49,11	177,36	30,34	5,81
9 - 12	25,53	133,79	60,60	54,00	22,67	55,80	34,94	32,17	16,24	265,04	65,11	369,15	74,38	285,14	56,30	245,55	37,42	37,42
12 - 15	nd	2,87	2,87	6,09	6,09	33,00	6,09	2,34	8,13	14,77	3,19	23,66	28,87	18,03	2,92	22,93	0,00	22,69
15 - 18	0,00	270,63	88,49	58,15	182,46	142,89	57,29	60,98	46,52	697,46	195,05	1111,68	189,96	849,05	148,09	681,98	92,92	62,89
18 - 21	99,09	325,00	82,06	22,06	82,72	101,04	32,60	51,81	535,66	433,13	114,19	653,39	105,99	464,97	65,31	417,63	48,86	30,36
21 - 24	nd	174,94	191,75	88,55	139,67	583,16	5,90	489,00	134,80	2096,06	549,45	1331,00	691,91	3197,64	550,20	2924,11	468,68	2213,27
24 - 27	32,60	91,27	15,49	42,60	42,60	43,91	4,00	10,61	6,23	79,43	27,57	178,77	41,75	162,82	34,34	180,10	33,66	33,66
27 - 30	16,58	86,36	86,36	60,39	60,39	57,21	25,58	9,27	8,23	43,89	16,86	94,61	26,65	116,82	30,29	150,11	9,57	52,84
30 - 33	nd	240,54	155,61	220,76	22,49	73,00	22,49	78,39	23,34	165,09	62,98	440,61	108,74	559,47	127,43	748,94	14,00	425,12
33 - 36	47,68	45,10	45,12	85,52	12,20	112,06	9,15	6,71	34,13	17,49	8,40	44,32	12,20	123,00	13,48	312,00	5,33	153,00
36 - 39	nd	13,98	51,35	67,32	151,20	260,23	5,78	49,19	12,43	287,84	98,37	810,02	196,08	1190,17	261,27	1633,05	252,68	1271,21
39 - 42	nd	72,72	72,72	49,89	12,37	91,77	21,08	7,15	9,32	31,03	10,97	75,96	17,61	223,00	24,10	424,00	21,10	333,00
42 - 45	nd	108,08	64,95	45,72	21,23	201,98	100,94	97,34	26,41	213,00	113,68	585,01	144,96	905,87	207,90	1380,43	201,03	1018,68
45 - 48	74,57	208,63	55,83	165,70	90,46	115,85	51,02	53,56	38,00	120,07	51,87	313,07	74,67	561,34	57,25	481,82	39,73	379,35
48 - 51	25,16	68,68	68,68	67,qwe	9,12	99,12	20,36	13,81	13,27	28,48	13,35	84,17	18,44	120,20	23,60	163,32	25,74	151,00

Apêndice 6: Concentrações (nanomol/(g sedimento * mol COT)) de álcoois secundários determinados no testemunho sedimentar, ponto 1.

Profundidade (cm)	Álcool C15_ram	Álcool C16_ram	Álcool C17_ram	Álcool C18_ram	Álcool C19_ram	Álcool C20_ram	Soma Álcoois	IPC Álcoois	RTA pares Álcoois	OEP Álcoois
0 - 3	314,91	66,79	199,56	11,20	125,36	26,95	1024,54	7,58	7,93	6,96
3 - 6	8,58	7,03	14,05	7,91	21,21	7,00	1259,10	4,85	2,60	3,21
6 - 9	19,02	6,93	9,90	6,41	13,55	4,34	1523,44	4,74	5,28	3,00
9 - 12	10,88	8,87	13,87	9,76	21,98	10,45	1871,23	4,98	3,69	3,38
12 - 15	21,66	2,23	12,78	0,38	13,76	94,53	196,41	2,92	1,54	2,00
15 - 18	15,07	2,12	19,43	22,66	52,35	14,09	5206,28	5,24	5,60	3,70
18 - 21	19,55	18,01	45,90	21,48	135,06	11,00	3665,87	3,32	3,43	4,15
21 - 24	106,27	130,50	337,91	66,34	245,65	9,77	17132,35	5,01	8,80	5,49
24 - 27	11,12	6,89	94,40	3,55	157,88	5,32	1051,18	4,62	2,93	3,43
27 - 30	14,06	11,70	89,21	5,86	103,90	5,31	943,78	5,50	1,77	4,81
30 - 33	231,01	126,61	291,18	85,19	162,94	79,05	3451,69	7,82	3,27	7,34
33 - 36	2,83	0,00	273,45	35,29	339,57	0,00	1040,56	16,37	1,98	18,61
36 - 39	107,09	113,08	441,69	250,22	809,29	29,47	7703,74	6,42	10,65	7,33
39 - 42	7,90	10,60	662,58	4,65	732,64	6,30	1488,45	14,73	3,37	15,60
42 - 45	553,08	717,87	1087,64	1280,59	618,40	57,34	6128,68	5,65	8,07	6,07
45 - 48	159,09	9,57	176,02	150,04	563,81	217,41	3656,38	3,20	2,77	6,96
48 - 51	10,07	6,99	80,87	7,88	71,68	9,76	1004,26	4,81	2,56	6,41

Apêndice 7: Concentrações (nanomol/(g sedimento * mol COT)) de cetonas lineares determinadas no testemunho sedimentar, ponto 1.

Profundidade (cm)	Cetona nC25	Cetona nC26	Cetona nC27	Cetona nC28	Cetona nC29	Cetona nC30	Cetona nC31	Cetona nC32	Cetona nC33	Soma cetonas
0 - 3	26,13	1,00	23,38	2,32	19,76	1,49	32,55	1,99	6,79	115,40
3 - 6	25,34	19,77	36,07	15,42	52,22	33,21	79,28	32,01	66,83	360,16
6 - 9	22,84	14,63	29,16	26,94	46,08	18,29	71,72	26,75	57,81	314,21
9 - 12	19,00	13,72	14,09	31,25	16,54	6,93	31,25	8,98	27,13	168,89
12 - 15	29,79	12,94	38,96	11,43	59,15	26,14	87,81	33,79	73,09	373,11
15 - 18	23,47	11,31	32,20	15,91	49,22	20,02	75,91	20,83	62,98	311,88
18 - 21	18,67	4,87	28,96	18,44	42,40	20,25	51,75	27,21	44,05	256,61
21 - 24	7,89	19,36	19,00	16,40	58,92	33,83	97,60	28,30	89,30	370,60
24 - 27	5,25	0,00	9,09	9,38	22,70	10,74	43,29	15,19	35,09	150,74
27 - 30	6,45	10,66	9,43	7,59	16,43	7,43	34,96	9,10	22,91	124,96
30 - 33	7,47	12,85	13,10	8,16	20,28	8,73	49,07	20,27	33,69	173,63
33 - 36	2,48	8,72	8,14	6,72	18,03	8,61	50,81	11,66	35,85	151,01
36 - 39	nd	6,08	1,72	1,63	8,63	6,76	39,46	7,19	27,95	99,41
39 - 42	nd	4,19	3,72	3,78	10,57	6,40	40,91	6,08	31,27	106,92
42 - 45	nd	12,73	4,81	3,99	10,09	7,12	38,97	8,53	24,67	110,90
45 - 48	nd	10,55	9,39	8,69	16,77	9,14	61,35	15,63	53,49	185,00
48 - 51	nd	15,01	11,15	6,61	19,49	11,22	57,50	10,19	43,50	174,66

Apêndice 8: Concentrações (nanomol/(g sedimento * mol COT)) de esteróis determinados no testemunho sedimentar, ponto 1.

Profundidade (cm)	Estigmasterol	β -sitosterol	Campesterol	Colesterol	Coletanol	Dinosterol	Friedelina	Taraxerol
0 - 3	84,07	148,27	58,89	146,96	55,26	8,45	111,98	186,39
3 - 6	67,69	85,00	79,88	71,67	41,97	7,65	110,40	196,70
6 - 9	53,78	69,00	99,05	97,96	63,86	12,02	66,54	141,25
9 - 12	71,66	126,39	73,64	125,27	80,57	7,20	38,00	45,00
12 - 15	66,44	93,00	83,02	122,40	79,94	4,18	72,54	152,26
15 - 18	215,92	380,79	79,00	377,43	141,93	21,70	60,19	135,08
18 - 21	132,56	214,00	84,35	56,56	43,67	98,22	55,43	95,68
21 - 24	519,66	319,66	780,91	523,64	276,74	909,35	16,26	24,99
24 - 27	344,60	428,53	209,13	211,86	172,33	217,07	20,88	17,70
27 - 30	31,58	87,00	358,09	77,45	65,39	110,05	8,40	8,92
30 - 33	62,54	95,15	57,05	101,19	90,83	368,85	12,31	6,54
33 - 36	16,73	121,90	52,84	58,76	69,67	583,87	5,37	6,65
36 - 39	8,46	331,31	49,56	294,39	148,52	1699,58	0,27	0,21
39 - 42	27,95	189,90	33,95	92,87	77,34	974,00	3,87	3,41
42 - 45	8,46	402,79	19,4	206,48	154,85	1728,21	3,27	1,59
45 - 48	3,75	178,48	31,76	91,49	55,56	765,77	7,08	9,45
48 - 51	3,19	152,04	26,79	77,94	67,78	652,36	6,34	1,70

Apêndice 9: Concentrações (micromol/(g sedimento * mol COT)) de ácidos determinados no testemunho sedimentar, ponto 1.

Profundidade (cm)	Ácido nC12	Ácido nC14	Ácido C15 ramif.	Ácido nC15	Ácido nC16	Ácido nC17	Ácido C17 ramif.	Ácido nC18	Ácido nC19	Ácido nC20	Ácido nC21	Ácido nC22	Ácido nC23	Ácido nC24	Ácido nC25	Ácido nC26	Ácido nC27	Ácido nC28	Soma Ácido	RTA Ácido
0 - 3	0,69	4,94	2,99	5,63	5,54	12,20	7,56	9,64	3,69	1,47	0,65	0,59	1,16	9,08	2,95	9,52	1,43	8,33	88,05	2,41
3 - 6	0,71	5,14	3,57	4,87	9,16	13,45	8,39	9,69	2,93	0,93	0,51	0,49	0,60	7,47	6,05	9,85	1,85	8,57	94,24	1,73
6 - 9	0,40	6,59	8,54	7,01	8,07	7,19	13,77	6,45	2,19	1,06	1,20	0,95	0,65	10,86	5,87	11,77	2,04	11,77	106,38	2,28
9 - 12	0,43	11,54	13,19	7,04	7,36	10,11	12,24	4,83	4,52	1,61	0,83	0,61	0,59	12,63	6,40	15,42	5,24	12,81	127,39	2,11
12 - 15	0,91	8,40	9,46	7,09	6,71	5,66	5,05	7,02	5,76	1,42	1,01	1,01	1,54	8,32	3,25	11,15	3,91	8,12	95,78	1,72
15 - 18	1,52	11,62	10,85	9,26	12,15	19,52	14,59	14,48	8,84	1,86	2,02	1,05	0,86	11,14	8,77	18,53	8,84	15,23	171,11	1,78
18 - 21	0,84	9,82	11,37	7,69	8,37	16,72	14,14	15,90	3,40	1,70	1,89	0,91	1,10	10,37	4,62	14,32	6,43	8,77	138,34	1,76
21 - 24	6,55	19,38	46,80	46,98	31,83	58,56	43,84	54,73	22,35	10,04	6,06	5,81	4,87	36,93	34,24	49,17	20,99	26,29	525,43	1,95
24 - 27	1,82	12,01	21,04	20,40	14,33	19,59	13,24	12,91	4,34	4,14	1,98	1,38	1,40	9,97	12,68	15,20	7,57	9,20	183,23	1,22
27 - 30	1,55	11,27	18,14	18,93	10,46	20,30	10,79	11,76	3,13	1,89	0,66	0,66	1,61	8,70	9,94	9,49	7,20	4,74	151,22	0,99
30 - 33	1,94	9,93	12,20	20,62	12,04	16,87	17,90	12,79	2,32	2,99	1,52	0,78	0,94	7,60	9,33	7,11	6,00	4,35	147,23	0,80
33 - 36	1,85	10,74	10,49	9,14	8,82	10,66	17,76	9,50	3,05	2,59	1,16	0,68	0,46	3,89	5,10	6,95	5,17	4,74	112,77	0,73
36 - 39	1,79	9,78	14,45	14,45	10,51	8,80	15,44	15,78	5,38	2,63	0,76	1,32	0,78	5,69	4,59	5,63	6,37	5,25	129,40	0,75
39 - 42	1,72	10,42	18,90	17,27	11,06	8,68	28,42	8,29	3,95	2,41	0,65	1,11	1,43	5,01	4,54	3,91	5,83	4,36	137,96	0,57
42 - 45	0,95	5,87	8,75	10,98	7,77	11,66	12,66	4,57	2,19	2,24	0,38	0,41	0,75	4,17	9,24	3,61	4,85	3,59	94,65	0,78
45 - 48	0,99	9,70	13,59	11,14	7,61	7,74	21,32	11,62	3,19	2,08	0,49	0,50	1,34	12,26	5,73	4,26	5,96	12,12	131,63	1,57
48 - 51	1,32	8,78	12,44	9,96	7,54	7,59	20,70	9,88	4,02	1,69	0,85	0,60	0,82	11,12	7,97	4,65	5,82	9,19	124,95	1,41

Apêndice 10: Concentrações e razões de CHNS, íons Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e fração granulométrica nas diferentes profundidades e posições da lagoa

Profundidade (cm)	Posição	Carbono Orgânico total (mmol/g sedimento)	Nitrogênio total (mmol/g sedimento)	Hidrogênio total (mmol/g sedimento)	Enxofre total (mmol/g sedimento)	Razão molar C/N	Razão H/C (mol)	Razão molar C/S	Sódio, Na ⁺ (mmol/g sedimento)	Potássio, K ⁺ (mmol/g sedimento)	Magnésio, Mg ²⁺ (mmol/g sedimento)	Areia (%)	Silte/Argila (%)
0-3	1	1,94	0,16	6,90	< LQ	12,36	3,55	nd	41,80	5,63	36,28	81,98	18,02
0-3	2	1,23	0,14	6,10	< LQ	8,58	4,98	nd	68,51	5,00	27,97	84,64	15,36
0-3	3	1,13	0,13	5,90	< LQ	8,75	5,24	nd	62,67	3,87	27,88	81,73	18,27
0-3	4	1,12	0,10	3,90	< LQ	11,17	3,49	nd	60,17	4,09	24,57	86,10	13,90
0-3	5	1,03	0,09	4,15	< LQ	11,44	4,03	nd	45,39	3,77	25,72	84,65	15,35
0-3	6	0,92	0,09	3,30	< LQ	10,69	3,60	nd	55,08	4,57	21,42	87,47	12,53
0-3	7	0,91	0,11	4,50	< LQ	7,95	4,95	nd	66,52	3,67	21,78	88,50	11,50
0-3	8	1,33	0,11	5,40	< LQ	11,59	4,08	nd	70,36	3,43	26,01	83,68	16,32
6-9	1	1,48	0,11	6,40	< LQ	12,91	4,34	nd	18,39	2,32	19,63	84,40	15,60
6-9	2	1,03	0,12	5,30	< LQ	8,44	5,17	nd	70,02	5,37	23,57	88,93	11,07
6-9	3	0,48	0,43	1,30	< LQ	1,11	2,74	nd	4,23	3,22	4,27	86,13	13,87
6-9	4	0,73	0,07	2,50	< LQ	10,15	3,45	nd	37,01	2,46	12,83	86,87	13,13
6-9	6	0,71	0,06	1,50	< LQ	11,02	2,12	nd	15,10	3,97	21,94	84,58	15,42
6-9	7	0,58	0,06	0,40	< LQ	10,06	0,70	nd	23,91	4,14	18,48	90,53	9,47
6-9	8	0,98	0,08	2,90	< LQ	12,52	2,95	nd	6,78	2,35	4,67	82,33	17,67
12-15	1	0,77	0,06	1,70	< LQ	11,93	2,22	nd	27,40	1,54	4,41	77,73	22,27
12-15	2	1,16	0,13	6,60	< LQ	9,01	5,70	nd	86,43	6,07	24,95	86,05	13,95
12-15	3	1,27	0,10	4,90	< LQ	12,67	3,87	nd	34,71	3,04	17,55	91,14	8,86
12-15	4	0,47	0,05	1,70	< LQ	9,33	3,64	nd	32,36	1,97	10,64	88,70	11,30
12-15	6	0,78	0,06	2,10	< LQ	12,06	2,71	nd	47,14	6,68	24,96	80,44	19,56
12-15	7	0,59	0,05	0,90	< LQ	11,83	1,52	nd	31,38	0,82	8,34	91,75	8,25
12-15	8	0,76	0,07	2,20	< LQ	10,62	2,90	nd	47,66	5,83	28,25	85,24	14,76

Apêndice 10: Continuação.

Profundidade (cm)	Posição	Carbono Orgânico total (mmol/g sedimento)	Nitrogênio total (mmol/g sedimento)	Hidrogênio total (mmol/g sedimento)	Enxofre total (mmol/g sedimento)	Razão molar C/N	Razão H/C (mol)	Razão molar C/S	Sódio, Na ⁺ (mmol/g sedimento)	Potássio, K ⁺ (mmol/g sedimento)	Magnésio, Mg ²⁺ (mmol/g sedimento)	Areia (%)	Silte/Argila (%)
21–24	1	0,95	0,09	4,12	0,12	10,31	3,55	7,62	121,65	4,71	30,04	91,32	8,68
21–24	2	0,45	0,08	3,50	nd	5,73	7,78	nd	67,87	3,92	19,27	92,26	7,74
21–24	3	1,33	0,13	4,70	0,24	10,31	3,55	5,57	24,15	4,00	27,95	89,13	10,87
21–24	4	0,96	0,08	5,36	0,29	12,24	5,57	3,29	18,40	0,52	4,95	83,33	16,67
21–24	6	0,48	0,08	1,90	0,22	6,05	4,00	2,14	21,70	3,58	14,82	88,52	11,48
21–24	7	0,73	0,09	2,70	0,24	7,90	3,68	3,04	28,55	0,84	11,78	87,39	12,61
21–24	8	0,88	0,09	4,70	0,28	9,51	5,32	3,14	102,24	2,46	8,19	86,48	13,52
30–33	1	0,97	0,08	5,45	0,29	12,62	5,60	3,38	25,17	1,66	12,96	77,57	22,43
30–33	2	0,83	0,11	10,10	0,26	7,70	12,24	3,22	199,07	14,53	39,10	85,01	14,99
30–33	3	0,97	0,11	3,40	0,28	9,02	3,52	3,48	25,36	0,74	11,59	92,12	7,88
30–33	4	0,42	0,06	2,10	0,25	6,48	5,04	1,69	31,99	0,60	3,23	88,10	11,90
30–33	6	0,99	0,11	4,30	0,30	9,26	4,34	3,34	40,41	3,69	16,13	80,59	19,41
30–33	7	0,77	0,07	5,05	0,15	11,54	6,59	5,05	20,71	4,48	22,03	80,98	19,02
30–33	8	0,32	0,04	4,55	0,17	8,21	14,11	1,90	23,28	8,36	18,70	80,85	19,15
39–42	1	0,72	0,09	4,00	0,33	8,36	5,58	2,15	29,06	3,94	16,78	79,54	20,46
39–42	2	0,90	0,11	10,00	0,28	7,88	11,11	3,24	246,29	20,39	61,06	81,74	18,26
39–42	3	0,29	0,06	2,20	0,21	4,54	7,54	1,37	57,08	0,76	3,63	93,30	6,70
39–42	4	0,59	0,06	7,06	0,35	10,37	12,07	1,69	111,77	13,02	37,55	69,78	30,22
39–42	6	0,52	0,05	6,76	0,30	9,66	12,90	1,75	149,02	17,89	54,30	62,49	37,51
39–42	7	0,79	0,07	4,95	0,19	11,63	6,27	4,26	37,06	2,82	15,61	74,83	25,17
39–42	8	0,44	0,05	5,68	0,30	9,53	13,03	1,47	91,52	9,67	22,64	76,70	23,30

Apêndice 10: Continuação.

Profundidade (cm)	Posição	Carbono Orgânico total (mmol/g sedimento)	Nitrogênio total (mmol/g sedimento)	Hidrogênio total (mmol/g sedimento)	Enxofre total (mmol/g sedimento)	Razão molar C/N	Razão H/C (mol)	Razão molar C/S	Sódio, Na ⁺ (mmol/g sedimento)	Potássio, K ⁺ (mmol/g sedimento)	Magnésio, Mg ²⁺ (mmol/g sedimento)	Areia (%)	Silte/Argila (%)
45 - 48	1	0,31	0,06	5,00	0,26	5,40	16,22	1,19	67,97	6,44	17,36	78,24	21,76
45 - 48	2	0,91	0,11	11,30	0,38	8,48	12,44	2,42	301,89	20,99	64,36	77,87	22,13
45 - 48	3	0,88	0,07	9,58	0,44	12,19	10,90	2,01	74,92	12,18	36,26	85,73	14,27
45 - 48	4	0,63	0,06	7,53	0,35	10,10	12,00	1,80	222,06	18,41	58,76	62,22	37,78
45 - 48	6	0,59	0,06	7,13	0,31	9,97	12,13	1,87	161,74	11,25	39,09	63,00	37,00
45 - 48	7	0,80	0,08	8,74	0,40	10,51	10,88	2,00	184,43	19,51	62,53	56,42	43,58
45 - 48	8	0,40	0,04	5,42	0,17	8,94	13,69	2,28	160,97	11,27	28,92	74,88	25,12
63 - 66	1	0,83	0,09	7,40	0,34	8,97	8,88	2,44	106,69	17,89	45,89	64,58	35,42
63 - 66	3	0,67	0,09	8,90	0,27	7,78	13,35	2,48	166,45	15,21	39,60	84,61	15,39
63 - 66	4	0,56	0,08	10,80	0,50	7,11	19,34	1,12	205,34	16,92	56,00	64,68	35,32
63 - 66	6	0,27	0,04	5,05	0,10	7,04	18,59	2,62	124,37	14,59	41,07	63,73	36,27
63 - 66	7	0,60	0,08	6,60	0,32	7,64	11,00	1,90	189,28	19,96	63,57	54,60	45,40

Apêndice 11: Concentrações (micromol/g sedimento *COT) de hidrocarbonetos lineares nas diferentes profundidades e posições da lagoa.

Profundidade (cm)	Posição	Alcano nC15	Alcano nC16	Alcano nC17	Pristano	Alcano nC18	Fitano	Alcano nC19	Alcano nC20	Alcano nC21	Alcano nC22	Alcano nC23	Alcano nC24	Alcano nC25	Alcano nC26	Alcano nC27	Alcano nC28	Alcano nC29	Alcano nC30	Alcano nC31	Alcano nC32	Alcano nC33	Alcano nC34	Alcano nC35	Alcano nC36
0-3	1	1,24	0,01	1,14	0,50	0,21	0,18	0,86	0,99	0,58	1,09	1,74	1,47	1,85	2,79	2,57	2,60	4,16	2,68	2,36	0,88	1,44	0,20	0,38	0,27
0-3	2	0,24	0,04	0,47	0,24	0,34	0,47	0,54	1,33	0,85	1,39	1,88	1,86	2,93	3,17	4,07	2,48	5,79	2,16	3,74	1,39	2,28	0,32	0,60	0,43
0-3	3	0,40	0,04	0,88	0,11	0,37	0,35	0,38	1,60	0,62	1,34	2,49	1,57	3,19	3,87	4,44	2,70	5,44	2,52	4,07	1,52	2,49	0,35	0,65	0,47
0-3	4	0,29	0,02	0,80	0,19	0,37	0,23	0,58	1,39	0,71	1,44	1,90	2,62	3,21	4,35	4,47	2,72	4,60	2,75	4,10	1,53	2,50	0,37	0,66	0,47
0-3	5	0,33	0,02	0,73	0,16	0,41	0,31	0,43	0,87	0,61	1,19	2,12	1,87	2,86	3,51	4,62	2,64	4,51	2,16	3,95	1,63	2,45	0,29	0,57	0,39
0-3	6	0,65	0,07	0,65	0,32	0,45	0,46	0,52	0,77	0,65	1,05	2,46	2,58	3,91	4,26	5,44	3,31	5,07	3,12	3,59	1,86	2,45	0,43	0,80	0,57
0-3	7	0,43	0,02	0,95	0,27	0,45	0,28	0,30	1,33	0,87	1,24	1,35	2,60	3,95	4,24	5,50	3,35	5,12	2,08	5,04	1,88	2,40	0,44	0,81	0,58
0-3	8	0,63	0,05	0,55	0,22	0,31	0,49	0,36	1,14	0,55	1,78	1,86	1,76	2,71	2,95	3,77	2,29	6,09	2,16	3,46	1,29	2,11	0,30	0,55	0,40
6-9	1	0,37	0,27	0,76	0,25	0,29	1,11	0,13	1,20	0,41	1,39	1,28	2,52	1,32	2,22	2,76	2,77	4,78	1,46	4,66	0,83	1,75	0,27	0,18	0,36
6-9	2	0,44	0,28	0,73	0,72	0,42	0,79	0,31	1,30	0,39	1,27	1,21	1,75	2,12	2,20	2,10	2,33	5,32	1,52	2,14	1,19	0,88	0,39	0,45	0,51
6-9	3	0,26	0,38	1,22	0,55	0,90	1,38	0,78	0,92	0,64	1,59	0,90	2,21	2,45	2,85	3,87	2,19	5,36	2,19	4,77	1,49	1,99	0,84	0,79	1,10
6-9	4	0,95	0,32	0,99	0,62	0,59	0,85	0,43	1,46	0,53	1,12	1,63	2,04	2,68	1,19	3,62	2,66	4,39	1,78	2,45	1,68	1,96	0,55	0,34	0,72
6-9	6	0,64	0,41	0,74	0,60	0,60	0,74	0,57	1,75	0,87	1,14	0,88	2,32	2,69	2,25	3,23	2,72	4,60	2,54	5,69	1,00	2,63	0,56	0,86	0,74
6-9	7	0,69	0,63	1,24	0,46	0,74	1,17	0,56	1,38	0,54	1,68	1,42	1,24	2,02	2,45	3,49	2,69	4,21	1,71	3,50	1,23	2,42	0,69	0,63	0,91
6-9	8	0,50	0,54	1,00	0,31	0,43	1,28	0,36	1,14	0,52	1,61	1,71	1,12	1,98	1,18	3,63	1,96	4,41	1,63	3,61	1,24	1,57	0,40	0,48	0,53
12-15	1	0,67	0,23	0,29	0,45	0,30	0,39	0,35	0,61	0,65	0,30	1,51	1,75	2,09	1,55	3,29	1,80	3,27	0,99	3,50	0,13	0,62	0,34	0,62	0,24
12-15	2	0,27	0,03	0,44	0,23	0,18	0,21	0,27	0,74	0,28	0,44	1,14	1,00	1,53	0,72	1,93	0,90	3,20	0,81	2,61	0,14	0,39	0,22	0,28	0,16
12-15	3	0,30	0,22	0,61	0,19	0,18	0,18	0,53	0,84	0,27	0,61	0,90	1,21	1,72	1,48	2,53	0,89	3,04	0,99	2,28	0,24	0,56	0,20	0,50	0,15
12-15	4	0,47	0,55	0,76	0,48	0,49	0,34	0,56	0,53	0,44	0,50	0,90	1,55	2,06	1,14	2,12	1,08	4,38	1,16	3,92	0,16	0,51	0,55	0,63	0,40
12-15	6	0,57	0,38	0,79	0,31	0,27	0,49	0,49	0,40	0,63	0,52	1,65	1,09	1,81	1,21	2,58	1,43	3,25	1,86	2,85	0,09	0,73	0,33	0,31	0,24
12-15	7	0,66	0,12	0,37	0,40	0,36	0,51	0,54	0,48	0,45	0,70	1,80	1,23	2,42	1,50	2,71	1,10	3,31	1,16	3,40	0,30	0,80	0,44	0,42	0,31
12-15	8	0,53	0,50	0,29	0,37	0,28	0,51	0,47	0,43	0,76	0,81	1,26	0,98	2,24	1,48	2,57	0,93	3,39	0,97	2,99	0,15	0,62	0,34	0,63	0,24

Apêndice 11: Continuação.

Profundidade (cm)	Posição	Alcano nC15	Alcano nC16	Alcano nC17	Pristano	Alcano nC18	Fitano	Alcano nC19	Alcano nC20	Alcano nC21	Alcano nC22	Alcano nC23	Alcano nC24	Alcano nC25	Alcano nC26	Alcano nC27	Alcano nC28	Alcano nC29	Alcano nC30	Alcano nC31	Alcano nC32	Alcano nC33	Alcano nC34	Alcano nC35	Alcano nC36
21-24	1	1,33	0,72	1,79	1,18	0,55	0,87	1,59	1,33	4,55	1,32	1,54	1,33	1,77	1,94	4,32	2,43	6,31	1,16	5,62	1,65	2,31	0,55	1,33	0,43
21-24	2	0,85	0,17	1,14	1,21	0,93	1,10	1,58	0,96	3,09	0,97	1,57	1,15	1,24	1,31	3,78	1,27	6,15	0,97	6,44	1,58	2,10	0,41	1,46	0,41
21-24	3	1,05	0,30	1,33	0,49	0,23	0,48	1,43	0,93	3,25	1,00	1,81	1,51	1,15	1,53	2,56	1,66	5,13	0,90	3,44	1,26	1,95	0,12	0,50	0,14
21-24	4	1,03	0,55	1,21	0,76	0,32	0,56	1,42	0,90	4,45	1,70	1,35	1,25	1,71	1,77	2,90	1,48	6,28	0,88	4,74	1,01	1,98	0,17	0,68	0,19
21-24	6	1,32	0,52	1,68	0,98	0,88	1,27	1,37	1,28	6,25	1,05	1,65	0,83	1,89	1,61	3,77	1,89	6,33	1,27	6,72	1,54	1,99	0,53	1,38	0,39
21-24	7	1,40	0,60	1,83	0,56	0,42	0,63	1,63	0,97	4,69	1,14	1,43	1,13	1,85	1,79	3,23	2,68	5,54	1,24	5,36	1,51	2,91	0,35	0,90	0,25
21-24	8	0,72	0,60	1,02	0,58	0,47	0,67	1,23	0,96	3,82	0,96	1,77	1,36	1,62	1,91	4,13	1,90	4,29	0,83	4,47	1,11	2,36	0,69	0,74	0,21
30-33	1	0,71	0,52	0,64	0,33	0,31	0,33	0,29	0,47	0,43	0,73	0,80	1,16	2,13	1,32	1,78	1,67	3,52	1,46	4,37	0,82	1,46	0,37	0,50	0,19
30-33	2	0,52	0,56	0,67	0,46	0,66	0,43	0,48	0,58	0,35	0,72	0,91	1,06	0,84	1,45	1,86	1,28	2,68	1,26	2,77	0,36	0,86	0,44	0,23	0,22
30-33	3	0,26	0,47	0,77	0,33	0,34	0,32	0,30	0,55	0,48	1,16	0,54	0,94	1,65	1,44	1,79	1,34	3,04	0,94	2,90	0,33	1,27	0,15	0,34	0,19
30-33	4	0,56	0,19	0,56	0,20	0,19	0,46	0,52	0,75	0,34	0,57	0,58	1,77	2,37	1,50	2,02	1,34	3,20	1,19	3,84	0,64	1,70	0,78	1,21	0,44
30-33	6	0,26	0,46	0,89	0,32	0,55	0,27	0,27	0,78	0,49	0,90	0,59	1,67	2,37	1,21	1,47	1,79	2,56	1,39	3,31	1,04	1,52	0,36	0,91	0,19
30-33	7	0,61	0,46	0,56	0,54	0,40	0,56	0,53	0,62	0,48	0,66	0,37	2,60	2,23	1,56	1,51	1,45	3,16	1,57	2,95	0,95	1,54	0,47	0,90	0,24
30-33	8	1,05	0,44	0,66	0,40	0,94	0,81	0,83	0,75	0,48	0,72	0,64	2,25	2,24	1,86	1,87	1,73	3,05	1,51	2,34	0,84	1,47	0,46	0,91	0,57
39-42	1	0,52	0,11	0,75	0,65	0,59	0,51	0,52	1,51	0,41	1,05	1,27	1,62	1,91	2,29	2,45	1,55	3,75	1,81	4,60	1,13	1,80	0,61	0,57	0,26
39-42	2	0,32	0,30	0,56	0,40	0,61	0,37	0,40	0,69	0,31	1,68	1,17	1,91	1,48	2,67	2,30	1,41	3,26	1,43	3,72	0,92	1,58	0,16	0,53	0,21
39-42	3	0,71	0,52	0,71	0,36	0,71	0,52	0,44	1,22	0,59	1,36	0,86	2,43	1,61	1,87	2,49	1,91	3,69	1,78	4,31	1,52	1,62	0,51	0,93	0,63
39-42	4	0,75	0,43	0,73	0,19	0,36	0,48	0,30	1,27	0,32	1,29	1,23	2,04	1,11	1,86	2,57	1,39	3,68	1,62	4,30	1,14	2,43	0,40	0,81	0,32
39-42	6	0,46	0,15	0,44	0,33	0,11	0,34	0,60	0,87	0,52	1,74	1,46	2,23	1,40	2,29	1,57	1,52	1,93	1,22	3,03	0,87	2,26	0,28	0,85	0,35
39-42	7	0,49	0,18	0,65	0,30	0,54	0,45	0,47	1,14	0,43	1,32	0,91	2,00	1,92	1,19	1,85	1,41	2,39	0,99	2,87	0,66	0,94	0,19	1,13	0,23
39-42	8	0,66	0,27	0,52	0,85	0,13	0,38	0,60	1,03	0,33	2,40	1,38	2,34	1,23	2,25	2,81	1,28	3,91	1,79	5,01	0,90	0,82	0,20	1,02	0,42

Apêndice 11: Continuação.

Profundidade (cm)	Posição	Alcano nC15	Alcano nC16	Alcano nC17	Pristano	Alcano nC18	Fitano	Alcano nC19	Alcano nC20	Alcano nC21	Alcano nC22	Alcano nC23	Alcano nC24	Alcano nC25	Alcano nC26	Alcano nC27	Alcano nC28	Alcano nC29	Alcano nC30	Alcano nC31	Alcano nC32	Alcano nC33	Alcano nC34	Alcano nC35	Alcano nC36
45 - 48	1	0,79	0,21	0,87	0,44	0,59	0,84	0,50	0,60	0,38	0,53	1,34	1,23	1,20	2,21	2,72	1,81	3,61	1,69	3,27	0,79	2,23	0,30	0,26	0,60
45 - 48	2	0,46	0,35	0,57	0,36	0,10	0,33	0,40	0,51	0,24	0,96	0,73	1,43	1,73	1,61	1,79	1,12	3,14	1,24	3,53	0,75	2,08	0,09	0,27	0,20
45 - 48	3	0,38	0,36	0,57	0,26	0,39	0,52	0,46	0,69	0,49	0,71	0,59	1,05	1,31	1,37	2,34	1,01	2,77	1,11	4,23	0,56	2,42	0,07	0,11	0,21
45 - 48	4	0,36	0,29	0,67	0,71	0,41	0,44	0,64	0,31	0,30	1,20	1,17	1,41	2,26	1,47	2,61	1,80	3,86	1,24	2,95	0,78	2,26	0,20	0,22	0,29
45 - 48	6	0,37	0,31	0,53	0,35	0,22	0,34	0,43	0,33	0,24	0,34	0,44	1,01	1,13	1,33	1,44	0,93	2,22	0,87	2,79	0,31	0,99	0,05	0,07	0,11
45 - 48	7	0,47	0,39	0,60	0,28	0,23	0,47	0,53	0,54	0,31	0,95	0,92	2,00	1,12	1,10	1,65	1,50	2,62	0,85	3,42	0,34	0,85	0,29	0,31	0,23
45 - 48	8	1,04	0,49	0,46	0,24	0,46	0,43	0,45	0,64	0,24	1,37	1,12	1,74	2,12	2,54	1,69	1,41	4,44	1,08	4,45	0,55	2,39	0,10	0,15	0,47
63 - 66	1	0,40	0,26	0,11	0,58	0,55	0,51	0,63	0,64	0,41	0,89	0,75	0,78	0,63	1,15	1,31	0,64	1,60	0,91	1,86	0,08	0,37	0,07	0,17	0,22
63 - 66	3	0,76	0,32	0,75	0,41	0,60	0,15	0,69	0,57	0,51	0,69	1,08	0,97	0,72	1,04	0,90	0,80	1,46	0,95	2,01	0,39	0,21	0,07	0,10	0,28
63 - 66	4	0,92	0,38	0,34	0,29	0,63	0,59	0,35	0,68	0,11	0,58	1,13	1,16	0,61	1,07	0,99	0,95	1,62	0,42	1,81	0,69	0,45	0,04	0,15	0,33
63 - 66	6	0,85	0,47	0,66	0,50	0,77	0,46	0,39	0,47	0,49	1,47	1,14	1,30	0,81	1,10	1,03	1,02	2,04	0,63	1,85	0,60	0,08	0,03	0,30	0,68
63 - 66	7	0,48	0,36	0,30	0,40	0,35	0,06	0,61	0,72	0,57	1,23	1,05	1,08	0,79	1,17	0,93	0,89	1,74	0,87	2,58	0,55	0,18	0,08	0,14	0,31

Apêndice 12: Concentrações (nanomol/g sedimento *COT) de álcoois lineares e ramificados nas diferentes profundidades e posições da lagoa.

Profundidade (cm)	Posição	Álcool nC14	Álcool nC15	Álcool nC16	Álcool nC17	Álcool nC18	Álcool nC19	Álcool nC20	Álcool nC21	Álcool nC22	Álcool nC23	Álcool nC24	Álcool nC25	Álcool nC26	Álcool nC27	Álcool nC28	Álcool nC29	Álcool nC30	Álcool nC31	Álcool nC32	Álcool C15_ram	Álcool C16_ram	Álcool C17_ram	Álcool C18_ram	Álcool C19_ram	Álcool C20_ram
0-3	1	16,12	13,17	24,43	6,41	18,75	11,42	2,78	5,18	93,74	15,04	90,05	14,66	118,63	20,13	83,67	0,11	64,66	11,77	11,13	122,00	59,16	188,41	88,34	153,15	62,44
0-3	2	25,56	20,87	38,73	10,16	29,72	18,11	4,41	8,21	148,61	23,85	90,09	23,25	105,75	31,91	132,65	2,76	102,51	18,66	17,65	97,36	61,36	230,70	39,43	149,44	39,51
0-3	3	27,83	22,73	42,17	11,06	32,36	19,72	4,80	8,94	161,82	21,19	117,38	20,02	115,15	34,75	144,44	13,07	111,62	20,32	19,22	144,20	65,25	234,53	35,23	135,55	26,23
0-3	4	28,03	22,89	42,47	11,14	32,59	19,86	4,84	9,01	162,98	21,37	172,09	27,63	115,98	22,07	145,47	16,74	112,42	20,46	19,36	115,12	88,43	200,11	43,60	150,41	22,30
0-3	5	31,55	24,12	36,41	9,94	26,43	14,12	3,74	8,32	133,61	20,54	119,32	25,23	108,11	28,43	123,13	8,11	97,43	19,52	20,13	123,12	77,43	193,30	41,23	142,55	33,32
0-3	6	34,14	27,89	51,73	13,57	39,70	24,19	5,89	10,97	198,52	31,86	120,35	31,05	141,27	42,63	177,20	2,93	136,94	24,92	23,58	111,31	52,11	158,54	45,86	166,64	55,28
0-3	7	34,48	28,16	52,25	13,71	40,09	24,43	5,95	11,08	200,49	32,17	192,61	31,36	142,67	43,06	178,96	2,47	138,30	25,17	23,81	100,41	63,90	201,29	23,56	177,34	44,70
0-3	8	23,63	19,30	35,80	9,39	27,48	16,74	4,08	7,59	137,39	22,05	83,29	21,49	97,77	29,51	122,64	12,43	94,77	17,25	16,32	95,54	77,84	177,58	55,91	133,98	38,35
6-9	1	62,48	19,06	4,98	16,31	15,39	8,36	20,06	6,19	113,14	25,23	168,19	31,10	120,53	20,04	85,00	17,41	16,11	34,50	11,64	19,36	9,31	42,17	9,33	39,67	9,44
6-9	2	89,91	27,43	7,16	23,47	22,15	12,02	19,81	8,91	162,81	36,30	242,04	44,75	173,44	39,89	122,31	24,64	23,19	13,45	12,14	31,43	15,22	29,72	nd	25,11	nd
6-9	3	194,01	59,19	15,46	50,64	47,80	25,95	28,37	19,23	351,32	78,33	522,29	96,57	374,27	53,80	263,93	76,15	50,04	29,02	26,20	22,56	9,37	47,91	14,54	27,26	nd
6-9	4	127,11	38,78	10,13	33,17	31,32	17,00	15,00	12,60	230,17	51,32	342,19	63,27	245,21	40,44	172,92	65,10	32,78	19,01	17,17	22,41	12,34	31,12	12,44	22,83	nd
6-9	6	130,16	39,71	10,37	33,97	32,07	17,41	34,97	12,90	235,70	52,55	350,40	64,79	251,10	69,21	177,07	52,52	33,57	19,47	17,58	14,57	nd	22,64	nd	19,92	nd
6-9	7	160,27	48,90	12,77	41,83	39,49	21,43	46,89	15,89	290,22	64,71	431,45	79,78	309,18	51,78	218,03	62,13	41,34	23,97	21,65	9,21	6,12	55,44	nd	31,53	16,71
6-9	8	93,75	28,60	7,47	24,47	23,10	12,54	19,99	9,29	169,76	37,85	252,38	46,66	180,85	40,17	127,54	36,19	24,18	14,02	12,66	11,64	nd	27,68	nd	33,51	24,56
12-15	1	1,59	28,59	50,11	20,17	34,30	8,37	8,48	14,51	24,55	23,81	21,19	58,80	17,59	41,49	15,36	39,40	12,08	16,24	11,23	35,66	6,21	59,81	22,31	48,35	15,22
12-15	2	2,22	18,94	33,19	14,27	29,04	3,74	5,62	14,50	16,26	15,77	14,03	20,77	11,65	20,94	10,17	20,35	8,00	12,15	23,16	31,38	5,61	49,23	14,33	41,41	nd
12-15	3	1,66	17,31	30,33	8,90	22,18	3,68	5,14	5,92	14,86	14,42	12,83	35,13	10,65	23,34	15,98	21,69	7,31	14,71	21,17	41,25	7,45	47,31	15,36	59,51	23,64
12-15	4	2,61	2,85	5,36	35,24	47,13	4,06	13,93	15,31	40,32	39,11	15,58	41,07	28,89	35,64	25,23	35,87	19,83	33,77	18,44	22,33	13,84	41,24	21,34	55,83	33,21
12-15	6	1,57	28,30	49,59	12,94	43,39	4,60	8,40	33,41	24,30	23,57	20,97	43,94	17,41	30,29	15,20	21,64	11,95	13,10	11,11	35,69	9,44	44,10	12,63	55,44	nd
12-15	7	2,06	37,05	64,92	31,42	56,80	7,20	10,99	12,72	31,81	30,85	27,45	50,14	22,79	73,68	19,90	43,50	15,65	34,19	14,55	33,21	nd	55,96	11,54	44,21	16,35
12-15	8	1,61	28,93	50,70	24,58	44,36	3,95	8,58	23,84	24,84	24,10	21,44	53,17	17,80	36,21	15,54	34,91	12,22	17,22	11,36	27,59	nd	42,94	13,61	49,41	22,87

Apêndice 12: Continuação.

Profundidade (cm)	Posição	Álcool nC14	Álcool nC15	Álcool nC16	Álcool nC17	Álcool nC18	Álcool nC19	Álcool nC20	Álcool nC21	Álcool nC22	Álcool nC23	Álcool nC24	Álcool nC25	Álcool nC26	Álcool nC27	Álcool nC28	Álcool nC29	Álcool nC30	Álcool nC31	Álcool nC32	Álcool C15_ram	Álcool C16_ram	Álcool C17_ram	Álcool C18_ram	Álcool C19_ram	Álcool C20_ram
21-24	1	238,43	187,54	148,53	173,62	45,65	19,23	444,51	143,12	2462,34	521,43	1364,34	743,12	4734,86	672,43	3141,23	512,32	4423,63	410,32	199,43	94,53	42,54	222,51	34,25	209,45	39,23
21-24	2	254,43	224,18	165,30	117,57	27,98	1,09	298,29	194,08	2850,80	437,92	1168,90	706,00	4393,08	465,78	3035,30	336,64	4623,04	316,13	234,09	82,47	55,21	254,86	39,33	233,26	58,20
21-24	3	103,87	136,48	56,14	104,49	28,05	6,43	311,52	65,91	1323,85	325,65	823,39	444,86	1887,14	348,78	2090,58	310,14	1570,09	238,78	148,64	121,65	36,25	242,41	43,52	215,21	38,46
21-24	4	143,06	187,98	77,32	143,91	38,63	7,46	429,07	90,79	1823,39	448,53	1134,09	612,73	2599,23	480,39	2879,44	427,16	2162,54	328,88	171,28	118,43	44,62	250,24	56,41	200,64	33,32
21-24	6	289,73	212,38	156,60	126,98	26,51	23,52	432,58	183,87	3047,04	414,87	1107,38	681,37	4161,86	441,27	3080,95	359,00	4379,72	200,28	154,51	104,53	49,11	262,76	18,39	233,73	51,36
21-24	7	187,75	246,71	101,48	188,87	50,70	21,14	563,12	119,15	2393,05	588,65	1488,39	804,15	3411,27	630,47	3327,54	560,61	2838,15	431,62	155,88	91,31	21,67	266,20	32,66	255,16	41,31
21-24	8	155,86	204,80	84,24	156,79	42,09	5,01	467,46	98,91	1986,53	488,66	1235,55	667,55	2831,78	523,37	2762,27	465,38	2356,02	358,30	124,43	88,77	26,61	222,14	48,26	244,71	55,95
30-33	1	111,42	153,27	99,38	16,85	373,05	18,09	31,73	12,92	193,03	70,59	368,94	70,15	231,17	41,81	601,62	39,44	254,20	21,97	9,57	82,46	51,40	93,25	11,76	88,20	33,79
30-33	2	131,41	71,24	117,21	22,68	439,97	7,91	37,42	21,37	227,66	63,57	435,12	76,85	272,64	49,31	709,55	34,88	290,67	9,20	11,29	65,20	29,25	90,93	22,37	119,31	34,34
30-33	3	112,12	154,22	100,00	16,79	375,36	20,10	31,93	17,20	194,23	96,67	371,23	106,59	232,60	42,07	605,36	22,74	451,15	40,75	9,63	81,45	61,30	88,31	11,43	132,33	21,56
30-33	4	259,99	140,95	231,89	21,92	577,34	32,15	74,04	36,47	514,94	84,64	497,92	160,41	539,39	97,56	725,29	44,59	368,11	44,50	22,33	66,51	32,55	100,24	12,53	110,41	22,33
30-33	6	109,29	59,25	97,48	18,26	365,90	17,80	31,12	26,31	189,34	40,00	361,87	41,79	226,74	41,01	590,10	37,67	181,48	18,42	9,39	66,33	43,61	110,83	34,40	87,68	43,23
30-33	7	141,35	194,43	126,07	17,09	473,24	22,95	40,25	9,61	244,88	65,28	468,02	177,17	293,25	53,04	763,21	49,19	296,41	85,28	12,14	55,54	46,25	133,40	15,87	115,56	12,58
30-33	8	335,65	181,96	171,44	48,82	745,35	43,26	95,58	22,82	116,59	91,06	306,11	61,05	696,36	125,95	750,60	59,88	183,55	29,45	28,83	77,84	40,14	142,65	17,59	92,62	26,78
39-42	1	58,92	50,90	50,14	22,00	64,06	24,56	10,81	51,69	84,13	14,57	55,16	22,02	205,90	25,05	321,25	40,79	278,31	21,78	11,97	188,22	73,67	588,62	55,64	670,36	88,36
39-42	2	46,94	40,55	39,95	11,46	51,03	52,43	12,08	10,68	143,15	10,16	43,94	41,97	164,03	19,95	255,93	14,31	262,31	24,58	9,54	179,66	59,23	625,12	23,62	601,36	34,66
39-42	3	96,66	94,93	66,51	53,51	50,74	48,24	28,04	25,69	136,57	32,54	135,44	21,78	505,57	61,50	370,54	57,43	242,39	75,77	29,40	177,34	55,25	644,15	74,50	580,25	72,52
39-42	4	72,21	62,38	61,46	59,68	78,51	26,02	14,77	12,82	42,18	32,71	67,61	48,68	252,35	30,70	393,74	64,50	204,45	65,93	14,67	210,21	76,31	600,91	84,30	650,21	66,35
39-42	6	80,62	69,64	68,61	57,49	87,65	60,12	13,96	33,97	107,45	56,08	75,48	62,23	281,73	34,27	439,58	23,54	101,96	42,22	16,38	242,31	34,60	544,56	37,50	612,40	31,40
39-42	7	53,54	46,25	45,57	44,56	58,21	13,39	17,99	9,51	60,26	11,18	50,13	42,50	187,11	22,76	291,94	69,95	225,71	28,04	10,88	193,25	34,69	599,31	77,34	643,21	42,43
39-42	8	96,89	83,70	82,46	79,74	105,34	24,23	14,95	47,14	42,14	17,63	90,71	44,08	338,59	41,19	528,30	61,30	221,51	30,34	19,69	229,27	45,71	533,56	45,66	588,44	48,31

Apêndice 12: Continuação.

Profundidade (cm)	Posição	Álcool nC14	Álcool nC15	Álcool nC16	Álcool nC17	Álcool nC18	Álcool nC19	Álcool nC20	Álcool nC21	Álcool nC22	Álcool nC23	Álcool nC24	Álcool nC25	Álcool nC26	Álcool nC27	Álcool nC28	Álcool nC29	Álcool nC30	Álcool nC31	Álcool nC32	Álcool C15_ram	Álcool C16_ram	Álcool C17_ram	Álcool C18_ram	Álcool C19_ram	Álcool C20_ram
45 - 48	1	76,47	74,42	73,79	41,09	84,18	19,37	19,94	49,71	35,53	13,46	86,16	41,91	62,62	58,27	295,38	63,12	334,30	40,45	49,47	99,34	44,25	144,18	44,71	488,47	41,66
45 - 48	2	46,53	38,93	38,91	55,07	57,39	4,68	18,48	16,86	22,19	47,55	28,71	68,48	78,91	34,34	100,20	36,44	113,40	24,37	16,78	67,50	33,30	81,40	43,70	523,50	62,34
45 - 48	3	48,06	46,04	40,20	55,77	59,29	5,80	14,62	17,42	22,92	10,44	21,85	38,41	81,51	35,19	103,50	44,41	117,14	25,17	17,33	72,30	39,53	123,25	24,63	534,54	33,33
45 - 48	4	67,27	64,44	56,26	57,37	82,98	18,34	14,99	33,17	32,08	15,01	112,14	29,11	114,09	43,71	144,87	55,02	163,96	35,23	24,26	71,43	18,63	100,84	27,31	510,37	21,45
45 - 48	6	39,94	44,26	43,66	37,31	42,55	3,50	15,48	22,51	31,55	14,33	33,10	35,12	49,55	39,75	99,45	32,41	99,74	27,41	17,43	29,44	18,30	67,43	34,11	324,51	22,55
45 - 48	7	52,61	61,67	44,00	49,33	64,90	6,15	16,01	19,07	25,09	10,25	25,15	72,08	89,22	66,74	113,30	16,52	128,23	22,38	18,97	33,26	50,46	88,83	15,60	499,33	46,30
45 - 48	8	59,48	98,91	89,22	33,54	38,07	16,24	21,19	38,67	50,87	38,55	143,57	83,03	48,71	81,62	229,74	62,22	260,01	58,43	38,48	44,61	38,51	77,48	55,84	509,30	25,24
63 - 66	1	28,07	19,50	24,80	4,78	30,99	5,33	2,82	13,85	16,35	12,50	46,30	24,77	19,49	35,37	26,58	30,12	51,69	19,25	36,07	77,21	10,55	95,34	33,22	133,91	17,21
63 - 66	3	35,06	24,35	30,98	5,97	38,70	6,51	3,54	17,30	20,42	12,40	57,82	25,67	24,35	31,36	33,19	37,61	64,56	14,45	45,04	81,34	15,31	123,16	26,70	124,45	15,35
63 - 66	4	41,91	29,11	37,03	7,14	46,26	6,11	4,21	20,68	24,41	17,53	69,12	20,94	29,10	51,83	39,68	44,96	77,17	34,33	53,84	55,41	12,12	112,35	14,67	151,41	26,52
63 - 66	6	34,43	59,71	32,66	14,64	54,06	9,02	6,14	42,42	50,07	15,19	67,80	22,98	59,70	75,76	68,87	55,24	74,37	40,67	31,56	49,26	15,41	115,31	25,62	93,63	14,77
63 - 66	7	38,97	27,07	34,44	6,64	43,03	4,52	3,92	19,23	22,70	17,02	64,28	38,12	27,06	54,69	36,90	41,81	71,77	35,68	50,07	44,26	15,23	83,39	17,48	87,96	9,74

Apêndice 13: Concentrações (micromol/g sedimento *COT) de esteróis nas diferentes profundidades e posições da lagoa.

Profundidade (cm)	Posição	Colesterol	Colestanol	Colesta-5,22-dien-3 β -ol	Ergosta-5,22-dien-3 β -ol	24-etilcolesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	Campesterol	Estigmasterol	Friedelina	24-etil-6(22)coprostenol	Taraxerol	β -sitosterol	Estigmastano	Dinosterol	Friedelan-3-one	Lupan-3-ol
0-3	1	64,59	30,52	1,48	1,78	4,58	43,77	120,38	68,08	0,49	135,15	70,04	15,64	2,73	28,29	57,74
0-3	2	100,67	25,88	2,34	2,83	7,26	47,76	58,97	90,89	0,78	166,16	111,03	22,61	4,33	44,84	74,16
0-3	3	96,81	52,69	2,55	3,08	7,90	52,00	78,32	113,49	0,85	194,13	120,90	23,44	4,72	67,61	99,67
0-3	4	49,40	53,07	2,56	3,10	7,96	76,10	49,98	87,83	0,86	148,18	121,77	68,89	4,75	71,53	100,38
0-3	5	53,12	39,43	1,55	2,23	6,12	61,45	66,23	82,53	0,67	166,10	96,32	41,42	3,23	52,53	75,65
0-3	6	31,73	34,57	3,12	3,77	9,70	63,79	141,34	72,43	1,05	118,34	148,33	30,20	5,79	58,88	99,07
0-3	7	23,80	34,91	3,15	3,81	9,79	64,43	53,73	63,04	1,06	97,34	149,80	33,45	5,84	140,38	100,06
0-3	8	44,97	23,93	2,16	2,61	6,71	44,15	59,35	45,38	0,72	89,32	102,65	20,90	4,00	80,43	68,57
6-9	1	40,40	21,49	1,94	2,35	6,03	22,71	134,78	71,59	13,38	145,12	61,47	79,68	1,43	32,74	43,42
6-9	2	62,18	30,93	2,79	3,38	8,67	57,07	55,41	50,29	19,25	166,32	88,46	62,67	2,06	47,12	62,48
6-9	3	70,90	66,74	6,03	7,29	6,67	70,53	74,09	124,80	41,54	200,12	108,31	71,08	4,44	101,67	134,83
6-9	4	76,11	43,73	3,95	4,77	12,26	46,21	92,74	63,99	27,22	178,34	125,07	46,57	2,91	66,61	88,33
6-9	6	73,18	44,78	4,05	4,89	12,56	82,63	116,56	87,37	27,87	188,94	41,96	90,72	2,98	68,21	90,46
6-9	7	70,74	55,13	4,98	6,02	15,46	53,65	56,56	58,00	34,32	155,26	51,67	69,90	3,66	83,99	111,38
6-9	8	32,42	32,25	2,91	3,52	9,05	31,38	39,73	84,06	20,07	172,12	92,24	65,34	2,14	49,13	65,15
12-15	1	77,69	41,33	3,73	4,51	11,59	76,27	53,80	77,29	53,11	118,34	135,42	79,95	3,10	71,62	47,44
12-15	2	70,02	27,38	2,47	2,99	7,68	28,93	58,48	66,77	35,18	149,39	41,72	28,87	12,14	47,43	31,42
12-15	3	47,03	25,02	2,26	2,73	7,02	46,17	67,05	37,08	32,15	174,12	81,98	52,90	11,10	16,12	28,72
12-15	4	95,42	67,88	6,13	7,41	19,04	71,73	62,37	37,66	49,13	152,99	62,07	40,58	5,10	65,35	32,35
12-15	6	76,88	40,90	3,70	4,47	11,47	43,23	87,16	55,95	52,56	139,54	93,50	43,14	6,09	37,26	46,95
12-15	7	100,65	53,55	4,84	5,85	15,02	56,59	73,30	27,12	68,81	177,52	69,36	72,64	7,97	49,17	61,46
12-15	8	78,61	41,82	3,78	4,57	11,73	44,20	82,77	57,20	53,74	158,12	95,60	44,10	18,55	44,29	48,00

Apêndice 13: Continuação.

Profundidade (cm)	Posição	Colesterol	Colestanol	Colesta-5,22-dien-3 β -ol	Ergosta-5,22-dien-3 β -ol	24-etilcolesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	Campesterol	Estigmasterol	Friedelina	24-etil-6(22)coprostenol	Taraxerol	β -sitosterol	Estigmastano	Dinosterol	Friedelan-3-one	Lupan-3-ol
21-24	1	487,23	278,54	33,68	36,54	14,12	723,53	489,32	12,32	87,45	32,65	288,46	15,23	666,23	14,23	77,23
21-24	2	566,49	222,22	51,33	43,57	16,07	683,33	562,19	11,45	94,23	13,47	312,61	6,98	395,64	10,73	58,16
21-24	3	583,44	171,17	17,43	22,52	6,71	641,51	549,55	11,13	56,91	44,92	271,63	8,47	346,80	3,64	39,22
21-24	4	565,10	235,76	24,01	31,02	9,24	608,11	504,61	15,32	71,68	14,87	225,98	11,66	477,66	5,02	54,02
21-24	6	403,60	210,53	48,63	41,28	15,23	647,37	451,71	10,85	85,88	12,76	254,26	6,61	475,50	10,17	104,82
21-24	7	564,93	309,42	31,51	40,72	12,13	784,45	463,58	7,03	88,45	49,03	223,75	17,61	626,89	6,59	70,90
21-24	8	582,09	256,86	26,16	33,80	8,19	651,19	547,01	3,59	79,03	67,41	178,90	14,62	520,39	5,47	58,85
30-33	1	41,50	61,10	16,96	28,91	5,81	15,38	87,96	1,21	55,82	8,92	49,15	23,74	141,44	10,37	21,54
30-33	2	81,27	40,82	7,67	24,85	6,96	18,14	41,78	1,43	38,56	6,07	39,31	16,68	209,29	12,24	25,40
30-33	3	41,76	61,48	17,07	29,09	5,85	15,48	44,43	1,22	71,49	8,98	49,46	86,45	118,15	2,99	21,67
30-33	4	96,84	65,95	55,40	47,89	13,57	11,91	25,14	2,83	45,74	21,03	41,69	21,61	178,60	11,26	50,26
30-33	6	67,59	33,95	6,38	20,66	5,79	15,09	28,43	1,19	48,23	3,68	58,41	25,75	174,06	5,54	21,13
30-33	7	86,43	77,51	7,06	40,03	7,38	19,51	48,30	1,54	39,44	8,56	59,67	50,57	133,09	9,92	27,32
30-33	8	47,16	104,27	19,60	63,46	17,51	15,37	34,42	3,65	58,23	13,02	51,60	129,67	123,12	21,80	64,88
39-42	1	45,57	51,98	24,64	17,46	21,90	6,80	12,38	1,55	44,79	4,05	208,94	12,39	456,21	3,60	15,28
39-42	2	37,42	127,72	19,63	13,91	17,45	5,00	9,86	0,95	12,31	17,14	166,45	18,66	402,52	2,87	12,17
39-42	3	54,39	71,89	60,51	42,88	53,77	12,83	33,42	3,80	19,00	4,99	251,67	38,33	696,90	17,69	37,52
39-42	4	115,72	63,71	30,20	21,40	26,84	6,41	7,68	1,89	31,20	13,06	222,72	14,12	734,88	8,83	18,73
39-42	6	64,27	51,38	33,72	23,89	29,96	7,63	16,94	1,62	17,23	29,44	285,89	39,41	691,35	4,93	20,91
39-42	7	85,80	47,23	22,39	15,87	19,90	5,07	11,25	1,08	26,34	10,31	189,87	18,11	459,15	9,52	13,89
39-42	8	77,24	61,75	40,53	28,71	36,01	9,17	20,36	1,95	37,23	28,89	343,59	15,12	830,89	5,92	25,13

Apêndice 13: Continuação.

Profundidade (cm)	Posição	Colesterol	Colestanol	Colesta-5,22-dien-3 β -ol	Ergosta-5,22-dien-3 β -ol	24-etilcolesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	Campesterol	Estigmasterol	Friedelina	24-etil-6(22)coprostenol	Taraxerol	β -sitosterol	Estigmastano	Dinosterol	Friedelan-3-one	Lupan-3-ol
45 - 48	1	176,64	29,12	14,37	13,88	13,76	2,01	3,44	4,57	11,49	12,65	148,07	12,44	637,21	8,38	4,52
45 - 48	2	83,88	50,18	39,76	12,66	18,55	3,44	6,26	1,55	9,44	13,68	40,43	15,75	331,43	2,84	0,75
45 - 48	3	117,89	20,52	37,65	14,71	22,98	3,55	2,79	1,60	8,44	7,23	51,88	4,70	393,24	2,94	10,24
45 - 48	4	191,45	55,26	28,88	44,50	8,76	4,97	7,78	2,24	5,23	15,33	72,62	10,44	550,40	4,11	11,52
45 - 48	6	94,12	46,12	55,35	18,23	6,84	3,21	5,23	1,23	8,99	11,83	32,55	12,63	321,76	2,74	0,67
45 - 48	7	129,05	73,82	35,87	5,62	19,66	3,89	13,06	1,75	14,12	19,94	56,79	13,12	283,69	3,22	0,90
45 - 48	8	155,66	89,87	38,66	63,50	23,77	7,88	7,35	3,55	19,34	14,34	81,93	17,62	553,43	6,52	1,83
63 - 66	1	28,30	7,84	9,56	19,58	8,88	3,75	1,58	1,03	22,23	8,42	22,44	1,03	342,64	3,10	0,88
63 - 66	3	11,30	9,80	6,18	34,52	9,34	4,68	1,54	1,28	9,34	7,12	18,11	6,20	522,29	3,87	1,10
63 - 66	4	13,51	11,71	13,55	0,00	17,66	5,59	10,00	1,53	5,23	2,44	12,53	1,70	444,97	4,63	1,66
63 - 66	6	27,72	24,02	19,76	16,44	12,65	1,15	5,03	3,14	8,33	6,12	46,44	2,34	585,40	9,49	4,18
63 - 66	7	12,56	10,89	27,63	57,57	11,86	5,20	2,61	1,43	8,93	3,55	21,42	1,44	345,99	4,30	1,22

Apêndice 14: Concentrações (micromol/g sedimento *COT) de ácidos nas diferentes profundidades e posições da lagoa.

Profundidade (cm)	Posição	Ácido nC12	Ácido nC14	Ácido C15_ram	Ácido nC15	Ácido nC16	Ácido nC17	Ácido C17_ram	Ácido nC18	Ácido nC19	Ácido nC20	Ácido nC21	Ácido nC22	Ácido nC23	Ácido nC24	Ácido nC25	Ácido nC26	Ácido nC27	Ácido nC28
0-3	1	0,80	5,12	3,12	4,72	4,52	13,77	8,12	6,53	5,38	4,12	1,32	0,99	0,85	11,46	2,55	7,34	1,74	9,45
0-3	2	0,45	4,55	2,77	5,22	5,89	14,20	8,34	8,54	3,39	1,55	0,83	0,59	0,77	11,88	2,44	8,79	1,39	9,44
0-3	3	0,55	4,23	3,43	5,21	5,12	15,20	8,54	7,32	3,55	1,20	0,77	0,43	1,11	7,32	3,13	9,77	1,33	8,11
0-3	4	0,70	4,99	3,32	5,62	5,54	12,24	7,46	9,64	3,73	1,54	0,63	0,64	1,25	9,10	2,94	9,50	1,40	8,31
0-3	5	0,52	4,23	2,85	4,52	3,94	12,44	7,71	8,43	4,14	3,53	0,84	0,58	1,04	9,85	3,12	7,23	3,12	8,53
0-3	6	0,88	5,33	2,54	6,22	6,11	9,88	9,23	9,34	4,77	3,36	0,99	0,95	0,89	9,23	3,63	10,22	1,66	9,66
0-3	7	0,33	4,77	2,77	4,99	8,23	10,33	5,23	12,43	6,23	2,40	0,60	0,52	1,44	10,66	2,73	12,30	0,99	12,96
0-3	8	0,66	4,24	2,44	6,62	6,23	9,10	6,99	11,55	2,66	3,69	0,46	0,68	1,39	9,71	4,12	10,55	1,13	10,41
6-9	1	0,53	5,32	7,44	9,22	9,44	9,40	9,42	7,54	4,12	0,66	0,95	1,15	0,69	9,34	3,55	12,31	1,78	13,54
6-9	2	0,58	5,33	8,23	8,30	8,52	9,14	12,34	4,88	1,88	1,62	1,33	1,68	0,53	8,84	5,48	10,33	2,44	11,39
6-9	3	0,35	6,32	8,12	8,72	8,53	7,32	16,43	3,55	2,48	1,44	1,55	1,34	0,44	12,44	5,23	13,22	2,31	10,20
6-9	4	0,55	6,65	8,55	7,43	8,12	7,53	13,88	6,54	2,26	1,19	1,23	0,92	0,61	10,91	5,94	11,84	2,00	11,81
6-9	6	0,22	5,44	7,34	6,35	7,66	16,30	9,42	5,30	4,12	1,59	1,44	0,91	0,88	11,99	6,33	9,88	2,19	10,69
6-9	7	0,32	5,23	7,83	7,55	7,23	8,55	11,50	6,12	3,87	0,75	0,73	0,77	0,94	8,55	7,12	10,33	1,92	9,67
6-9	8	0,41	5,88	7,66	7,19	6,88	12,40	14,12	5,99	2,59	0,93	1,11	0,84	1,02	11,44	6,48	8,47	2,55	9,33
12-15	1	0,77	8,99	9,66	6,99	8,34	4,12	8,23	5,33	3,99	0,94	0,66	0,78	1,88	9,63	2,55	9,44	5,51	9,31
12-15	2	0,81	8,30	8,75	7,77	4,76	5,16	5,71	7,78	4,66	1,68	1,22	0,84	2,31	7,73	3,27	11,10	3,42	7,39
12-15	3	0,87	8,12	9,12	6,33	5,44	7,23	5,77	7,99	4,55	1,77	1,33	1,33	1,36	7,44	2,12	10,60	4,12	8,55
12-15	4	0,95	8,54	9,55	7,12	6,77	5,72	5,04	7,32	5,89	1,42	1,04	1,04	1,50	8,32	3,31	11,22	3,91	8,13
12-15	6	0,95	7,34	7,44	8,50	8,34	4,22	5,99	8,56	5,44	1,29	1,74	1,11	1,31	7,12	4,18	11,77	3,66	6,45
12-15	7	1,20	8,44	9,99	5,40	7,12	8,23	6,23	4,79	6,23	1,28	0,84	0,81	1,11	8,88	3,77	13,54	2,45	7,34
12-15	8	1,01	7,54	11,33	9,45	6,22	6,99	3,48	5,99	6,94	1,38	1,43	1,39	2,13	9,23	3,41	12,99	2,94	7,74

Apêndice 14: Continuação.

Profundidade e (cm)	Posição	Ácido nC12	Ácido nC14	Ácido C15_ram	Ácido nC15	Ácido nC16	Ácido nC17	Ácido C17_ram	Ácido nC18	Ácido nC19	Ácido nC20	Ácido nC21	Ácido nC22	Ácido nC23	Ácido nC24	Ácido nC25	Ácido nC26	Ácido nC27	Ácido nC28
21–24	1	6,12	23,45	49,75	41,12	39,44	59,42	43,12	66,23	23,45	12,33	6,12	5,34	4,61	38,65	36,12	44,61	24,24	27,13
21–24	2	6,12	20,00	55,90	33,22	33,55	47,45	35,99	55,99	19,45	9,67	6,47	4,76	3,60	32,45	28,45	47,89	24,24	21,23
21–24	3	6,34	18,30	41,30	38,40	26,85	47,55	36,88	51,88	19,44	8,74	5,85	5,11	3,44	33,22	31,55	44,49	25,23	25,54
21–24	4	6,63	19,44	46,80	31,80	31,80	58,66	43,88	54,76	22,42	10,03	6,12	5,85	4,92	36,94	34,26	49,20	21,03	26,34
21–24	6	5,44	21,33	43,70	29,84	27,99	58,23	38,44	39,44	17,44	8,33	4,23	5,72	3,78	27,55	28,34	52,43	22,54	28,89
21–24	7	6,11	18,80	38,40	37,88	24,88	68,34	44,51	65,43	23,69	11,59	5,22	3,95	5,85	39,54	37,23	41,67	18,03	22,72
21–24	8	5,88	17,33	51,30	26,44	35,32	61,44	49,50	47,22	24,66	12,58	8,43	6,72	5,61	28,54	35,12	53,77	17,23	29,44
30–33	1	1,33	11,60	10,44	19,33	14,54	11,44	15,55	9,51	2,90	2,44	1,84	1,36	1,24	8,94	7,91	5,77	5,62	3,55
30–33	2	1,55	9,12	13,60	25,34	14,66	16,43	18,43	11,44	2,55	3,39	1,60	1,25	0,67	7,13	9,45	5,88	7,26	5,22
30–33	3	1,45	12,34	15,23	16,33	12,99	13,54	22,22	14,55	2,11	3,88	1,42	0,55	0,66	7,22	7,34	6,21	6,77	4,75
30–33	4	1,99	9,94	12,56	20,63	12,04	16,99	17,93	12,80	2,34	3,12	1,52	0,81	0,91	7,62	9,33	7,12	6,02	4,42
30–33	6	1,84	9,56	14,02	17,34	8,12	19,43	13,55	11,22	1,87	2,82	1,74	0,69	0,86	6,94	10,62	6,44	7,45	5,73
30–33	7	2,16	8,65	8,60	26,44	18,23	22,52	17,65	12,65	2,73	2,77	2,49	1,49	1,55	9,12	8,45	7,99	6,23	3,82
30–33	8	2,33	8,35	9,38	23,54	9,42	23,56	13,55	16,30	1,33	3,42	2,37	0,73	1,11	6,37	11,73	8,47	5,11	2,66
39–42	1	1,91	13,70	23,55	26,54	9,44	11,44	35,32	5,88	4,55	2,61	1,14	1,35	0,99	5,99	5,82	2,55	4,72	4,73
39–42	2	2,55	14,20	17,62	21,54	8,34	9,88	27,23	8,34	4,72	2,28	0,65	0,69	0,82	5,82	4,11	3,52	5,23	4,88
39–42	3	1,33	10,77	15,33	19,94	15,23	9,43	28,63	6,23	3,55	2,73	0,84	1,59	1,31	5,33	3,66	3,54	5,23	4,22
39–42	4	1,78	10,44	18,91	17,44	11,24	8,73	28,44	8,32	3,94	2,42	0,64	1,11	1,46	5,02	4,51	3,90	5,82	4,41
39–42	6	2,35	8,83	19,76	18,54	7,43	8,34	25,23	7,64	4,98	2,36	0,74	0,86	1,62	6,23	4,91	3,63	5,62	5,10
39–42	7	1,58	8,42	26,22	24,76	10,11	5,32	19,43	12,11	4,71	1,84	0,48	0,88	1,25	4,22	5,38	4,62	6,78	3,56
39–42	8	1,88	9,44	13,70	23,66	15,24	6,23	22,46	10,33	3,22	1,91	0,88	1,02	1,33	4,79	4,64	4,18	6,11	2,78

Apêndice 14: Continuação

Profundidade e (cm)	Posição	Ácido nC12	Ácido nC14	Ácido C15_ram	Ácido nC15	Ácido nC16	Ácido nC17	Ácido C17_ram	Ácido nC18	Ácido nC19	Ácido nC20	Ácido nC21	Ácido nC22	Ácido nC23	Ácido nC24	Ácido nC25	Ácido nC26	Ácido nC27	Ácido nC28
45 – 48	1	2,41	9,66	14,23	11,43	8,99	8,62	27,34	5,77	3,12	1,61	1,36	1,24	0,81	13,51	9,55	3,75	4,12	8,34
45 – 48	2	0,44	7,32	7,34	7,33	5,66	7,33	26,43	8,43	5,46	1,99	0,77	0,36	0,45	14,55	8,32	5,23	4,74	9,53
45 – 48	3	1,99	8,13	17,40	13,54	6,45	7,12	22,55	9,50	4,23	1,34	0,55	0,48	0,77	10,20	8,23	4,22	4,65	7,83
45 – 48	4	1,30	8,80	12,45	10,23	7,56	7,62	20,73	9,43	4,02	1,72	0,84	0,63	0,81	11,13	8,03	4,62	5,80	9,25
45 – 48	6	0,55	7,23	6,33	6,23	4,63	5,33	17,33	6,49	2,47	1,35	0,74	0,39	0,37	9,56	6,70	2,32	4,58	6,34
45 – 48	7	0,66	12,55	9,49	8,54	7,32	9,23	16,44	12,44	2,73	2,56	1,73	0,94	1,22	12,44	7,65	2,64	3,67	11,42
45 – 48	8	0,82	19,40	8,43	9,23	9,36	6,00	21,54	10,49	2,53	2,31	0,98	0,82	1,31	10,43	6,44	2,99	3,65	10,32
63 – 66	1	0,54	0,83	1,66	4,99	3,88	4,02	3,51	3,59	1,88	0,77	0,41	0,29	0,17	3,51	3,61	1,88	0,83	1,87
63 – 66	3	0,44	0,78	2,65	3,65	4,12	2,35	7,12	3,68	1,43	0,45	0,47	0,41	0,11	3,00	2,54	1,33	1,77	1,62
63 – 66	4	1,22	1,46	4,23	4,42	3,65	3,91	5,32	4,86	2,54	0,88	0,22	0,22	0,24	4,35	4,62	1,53	1,45	2,53
63 – 66	6	0,41	0,34	2,54	5,22	3,12	2,84	4,75	2,88	1,63	1,40	0,26	0,16	0,44	1,99	2,44	0,67	0,96	1,33
63 – 66	7	0,23	0,55	1,91	2,55	2,94	2,39	3,77	2,66	1,23	0,94	0,36	0,34	0,68	2,73	2,83	0,94	0,77	1,21

Apêndice 15: Razões de biomarcadores geoquímicos nas diferentes profundidades e posições da lagoa.

Profundidade (cm)	Posição	RTA Alcanos	IPC Alcanos	OEP Alcanos	(C31+C33)/(C27+C29)	P _{aq}	RTA Álcoois	IPC Álcoois	OEP Álcoois	Soma Alcanos	Soma Álcoois	Soma Ácidos
0 – 3	1	2,80	1,26	1,18	0,56	0,36	4,93	7,91	5,96	32,20	1295,37	91,90
0 – 3	2	10,81	1,92	1,73	0,61	0,34	3,49	6,27	4,68	39,02	1471,25	91,03
0 – 3	3	8,45	1,67	1,55	0,66	0,37	3,68	6,46	4,43	41,84	1589,58	86,33
0 – 3	4	7,88	1,44	1,38	0,73	0,37	4,21	7,10	4,52	42,28	1627,38	88,56
0 – 3	5	8,78	1,67	1,56	0,70	0,37	3,71	6,25	4,29	38,63	1469,15	86,63
0 – 3	6	7,74	1,50	1,32	0,57	0,42	3,49	6,31	4,72	45,46	1729,09	94,89
0 – 3	7	9,36	1,63	1,56	0,70	0,34	4,05	6,89	4,74	45,47	1832,42	99,91
0 – 3	8	8,64	2,03	1,77	0,56	0,32	3,49	5,64	4,11	37,78	1378,12	92,63
6 – 9	1	9,68	1,64	1,92	0,85	0,22	4,51	4,51	2,26	33,32	924,98	106,40
6 – 9	2	6,48	1,77	1,44	0,41	0,31	4,51	4,69	2,70	30,76	1207,30	102,84
6 – 9	3	6,18	1,96	1,83	0,73	0,25	4,51	4,83	2,80	41,61	2484,20	110,00
6 – 9	4	4,42	1,93	1,70	0,55	0,39	4,51	4,41	2,49	35,56	1665,83	107,96
6 – 9	6	6,91	1,53	1,90	1,06	0,26	4,51	4,17	2,33	40,79	1692,66	108,05
6 – 9	7	4,51	1,62	1,69	0,77	0,31	4,51	4,71	2,71	37,70	2100,69	98,98
6 – 9	8	6,28	2,39	2,20	0,65	0,31	4,51	4,45	2,52	33,16	1258,86	105,29
12 – 15	1	7,68	2,13	2,38	0,63	0,35	0,63	0,57	0,36	25,93	635,42	97,12
12 – 15	2	7,87	3,08	3,16	0,58	0,31	0,56	0,91	0,71	18,13	436,73	92,66
12 – 15	3	5,45	2,62	2,33	0,51	0,33	0,73	0,79	0,58	20,65	481,73	94,04
12 – 15	4	5,83	2,91	3,08	0,68	0,26	1,26	0,84	0,63	25,67	648,05	96,80
12 – 15	6	4,70	1,97	2,05	0,61	0,36	0,57	0,71	0,51	24,26	572,98	95,41
12 – 15	7	5,97	2,48	2,52	0,70	0,39	0,57	0,60	0,36	25,51	748,92	97,65
12 – 15	8	6,94	2,77	2,72	0,61	0,35	0,57	0,61	0,40	23,74	611,79	101,59

Apêndice 15: Continuação

Profundidade (cm)	Posição	RTA Alcanos	IPC Alcanos	OEP Alcanos	(C31+C33)/ (C27+C29)	P _{aq}	RTA Álcoois	IPC Álcoois	OEP Álcoois	Soma Alcanos	Soma Álcoois	Soma Ácidos
21-24	1	3,45	2,67	2,58	0,75	0,22	21,36	5,99	5,35	47,92	21228,60	551,25
21-24	2	4,59	4,12	3,61	0,86	0,18	19,20	7,41	6,73	41,84	20573,94	486,43
21-24	3	2,92	2,68	2,45	0,70	0,26	25,53	4,96	4,24	34,15	11022,28	470,11
21-24	4	3,80	3,26	3,08	0,73	0,22	25,53	4,94	4,22	39,30	14889,54	510,88
21-24	6	3,86	3,03	2,98	0,86	0,21	17,66	7,63	7,00	48,40	20200,30	463,66
21-24	7	2,90	2,09	2,36	0,94	0,23	24,20	4,76	4,01	44,04	18817,02	513,84
21-24	8	4,34	2,58	2,65	0,81	0,28	24,20	4,76	4,01	38,43	15701,42	516,53
30-33	1	5,87	1,74	2,12	1,10	0,27	2,06	6,93	6,32	26,30	3080,07	135,31
30-33	2	4,37	1,72	1,88	0,80	0,24	2,06	8,12	7,54	21,64	3391,36	154,97
30-33	3	5,81	1,91	2,23	0,86	0,27	2,06	6,28	6,12	21,85	3397,11	149,56
30-33	4	5,54	1,94	2,30	1,06	0,30	1,65	6,24	4,77	26,93	4819,00	148,09
30-33	6	5,18	1,31	1,63	1,20	0,34	2,06	8,53	7,26	25,56	2849,30	140,24
30-33	7	4,47	1,54	1,65	0,96	0,30	2,06	5,30	3,74	26,94	3912,08	163,54
30-33	8	2,86	1,45	1,47	0,77	0,35	1,40	5,72	6,00	28,81	4491,95	149,73
39-42	1	6,02	1,72	1,86	1,03	0,28	3,36	6,88	7,46	32,24	3078,86	162,23
39-42	2	7,26	1,61	1,69	0,95	0,28	3,36	8,45	6,86	28,39	2778,65	142,42
39-42	3	5,65	1,65	1,71	0,96	0,24	4,73	6,34	5,30	33,30	3737,26	138,89
39-42	4	5,92	1,99	2,16	1,08	0,23	3,36	4,51	4,12	31,02	3293,65	138,53
39-42	6	4,37	1,07	1,49	1,51	0,37	3,36	4,77	5,17	26,79	3215,76	134,17
39-42	7	4,43	1,69	1,89	0,90	0,35	3,36	5,00	4,38	24,66	2879,70	141,67
39-42	8	6,58	2,04	2,02	0,87	0,23	3,36	6,11	6,26	32,53	3460,89	133,80

Apêndice 15: Continuação.

Profundidade (cm)	Posição	RTA Alcanos	IPC Alcanos	OEP Alcanos	(C31+C33)/ (C27+C29)	P aq	RTA Álcoois	IPC Álcoois	OEP Álcoois	Soma Alcanos	Soma Álcoois	Soma Ácidos
45 - 48	1	4,43	1,68	1,82	0,87	0,27	1,89	3,89	3,64	29,03	2382,26	135,86
45 - 48	2	5,89	1,94	2,24	1,14	0,27	1,45	1,74	1,89	24,00	1659,95	121,68
45 - 48	3	6,58	2,27	2,91	1,30	0,21	1,40	2,43	2,23	23,97	1632,64	129,18
45 - 48	4	5,61	2,05	2,21	0,81	0,33	1,80	3,34	2,74	27,86	1914,32	124,97
45 - 48	6	4,85	1,80	2,16	1,03	0,24	1,44	2,26	1,98	17,15	1225,39	88,94
45 - 48	7	4,81	1,72	2,25	1,00	0,25	1,41	2,15	1,97	22,00	1635,45	123,67
45 - 48	8	5,44	1,91	2,33	1,12	0,27	2,26	2,46	2,02	30,06	2241,50	127,06
63 - 66	1	4,21	1,74	1,84	0,76	0,29	1,10	1,65	1,22	15,51	816,08	38,24
63 - 66	3	1,98	1,32	1,44	0,93	0,34	1,10	2,00	1,53	16,44	915,60	37,92
63 - 66	4	2,74	1,54	1,55	0,86	0,34	1,10	1,80	1,31	16,29	1027,83	47,65
63 - 66	6	2,58	1,62	1,49	0,63	0,33	1,62	1,67	1,20	19,16	1129,30	33,38
63 - 66	7	3,79	1,40	1,56	1,03	0,30	1,10	1,52	1,09	17,42	895,96	29,03