

Artigo

Avaliação de Biomarcadores Geoquímicos e Salinidade em Perfis Sedimentares na Lagoa do Ribeirão em Paulo Lopes, SC

Rau, M.; Bataglion, G. A.; Madureira, L. A. S.

Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (2), 201-221. Data de publicação na Web: 9 de fevereiro de 2013

<http://www.uff.br/rvq>**Evaluation of Geochemical Biomarkers and Salinity in Sediment Core in the Lagoa do Ribeirão in Paulo Lopes, SC**

Abstract: Geochemical biomarkers are compounds present in the geosphere and are related to certain biological precursors, providing information about the environmental changes that have occurred or are occurring in aquatic ecosystems and their neighborhoods. The Lagoa do Ribeirão, located in Paulo Lopes - SC, is the aquatic ecosystem examined in this study, mainly through geochemical biomarkers and salinity. Evidences obtained of increased salinity, silt+clay particle size fraction, total sulfur, dinosterol and smaller amounts of geochemical biomarkers of terrestrial sources indicate the predominance of marine environment, when the relative sea level was higher than the current level. There was a period of transition from marine to freshwater environment, characterized by the reduction of organic carbon and an increment in the amount of sand and biomarkers of terrestrial sources. After this period, the freshwater began to predominate in this lagoon, with higher amount of geochemical biomarkers of terrestrial origin such as linear alkanes $n\text{-C}_{27}$, $n\text{-C}_{29}$, $n\text{-C}_{31}$, friedelin, taraxerol, β -sitosterol and campesterol and the reduction in salinity. The highest concentrations of biomarkers are located mainly in the east, southeast, south and southwest of the lagoon. These areas are close to the hills of Serra do Tabuleiro, the river Paulo Lopes entrance and exit of the river of Lagoa do Ribeirão.

Keywords: Geochemical biomarkers; salinity; sediment core; Lagoa do Ribeirão.

Resumo

Os biomarcadores geoquímicos são compostos presentes na geosfera e estão relacionados com os precursores biológicos específicos, permitindo obter informações sobre as mudanças ambientais que ocorreram ou ainda ocorrem nos ecossistemas aquáticos e suas vizinhanças. A Lagoa do Ribeirão, localizada no município de Paulo Lopes, SC, é o sistema aquático avaliado neste trabalho através de biomarcadores geoquímicos e salinidade, principalmente. Os dados obtidos indicam a predominância de ambiente marinho, quando o nível relativo do mar estava mais elevado que o nível atual, sendo observados os aumentos da salinidade, da fração granulométrica silte+argila, da quantidade de enxofre total, dinosterol e das menores quantidades de biomarcadores geoquímicos de fontes terrestres. Houve um período de transição do ambiente marinho para o ambiente de água doce, caracterizado pela diminuição de carbono orgânico total e aumento da quantidade de areia e de biomarcadores de fontes terrestres. Após este período, a água doce começou a predominar nesta lagoa, caracterizada pelo aumento da quantidade de biomarcadores geoquímicos de origem terrestre como alcanos lineares $n\text{-C}_{27}$, $n\text{-C}_{29}$, $n\text{-C}_{31}$, friedelina, taraxerol, β -sitosterol e campesterol e pela diminuição da salinidade. Os biomarcadores com maiores concentrações estão situados principalmente nas regiões leste, sudeste, sul e sudoeste da lagoa, sendo estas próximas aos morros da Serra do Tabuleiro, entrada do rio Paulo Lopes e a saída do rio da Lagoa.

Palavras-chave: Biomarcadores geoquímicos; salinidade; perfil sedimentar; Lagoa do Ribeirão.

* Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório de Química Ambiental e Geoquímica Orgânica, Departamento de Química, CEP: 88040-900. Florianópolis-SC, Brasil.

✉ martinhoqmc@yahoo.com.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20130022](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130022)

Avaliação de Biomarcadores Geoquímicos e Salinidade em Perfis Sedimentares na Lagoa do Ribeirão em Paulo Lopes, SC

Martinho Rau,* Giovana A. Bataglion, Luiz Augusto dos S. Madureira

Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório de Química Ambiental e Geoquímica Orgânica, Departamento de Química, CEP: 88040-900. Florianópolis-SC, Brasil.

* martinhoqmc@yahoo.com.br

Recebido em 25 de outubro de 2012. Aceito para publicação em 17 de janeiro de 2013

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

2.1. Local de Estudo

2.2. Coleta das amostras

2.3. Análise elementar (CHNS)

2.4. Análise granulométrica dos sedimentos

2.5. Análise do perfil sedimentar e das frações correspondentes a outros perfis sedimentares

2.6. Extração dos compostos orgânicos nos sedimentos

2.7. Análises por CG-DIC e CG-EM

2.8. Avaliação da biodisponibilidade de nutrientes, metais alcalinos e alcalinos terrosos

2.9. Análise dos resultados

3. Resultados e Discussão

3.1. Análise do perfil sedimentar

3.2. Biomarcadores geoquímicos

3.3. Distribuição espacial e temporal das variáveis analisadas

4. Conclusões

1. Introdução

A composição mineralógica, 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. Por meio 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, permitindo a obtenção de

diversas informações geológicas e geoquímicas do ambiente em que estão inseridos.¹⁻³

Entre os componentes da matéria orgânica, os carboidratos, as proteínas e os ácidos nucleicos são mais propensos à degradação, enquanto os lipídeos e os biopolímeros derivados da lignina são mais resistentes. Consequentemente, ocorre a maior acumulação destes últimos nos sedimentos.^{4,5} Estes compostos, denominados de biomarcadores geoquímicos, marcadores biológicos, fósseis químicos ou marcadores moleculares, são compostos orgânicos detectados na geosfera e que estão relacionados a determinados precursores biológicos. São constituídos principalmente de carbono e hidrogênio, e em menor quantidade, enxofre, oxigênio e nitrogênio.^{6,7} Os biomarcadores geoquímicos são representados por uma ampla variedade de compostos orgânicos. Como exemplos, têm-se alcanos lineares, alcanos ramificados, alcenos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, terpenos, hopanos, esteranos, compostos orgânicos sulfurados, alcoóis graxos, ácidos graxos com diferentes graus de insaturações e/ou hidroxilações, alquenonas, esteróis, pigmentos e feopigmentos, geopolímeros, entre outros.⁸⁻¹⁰

Os processos de alteração da matéria orgânica, em temperaturas e pressão relativamente baixas, que ocorrem durante o transporte através da coluna d'água, na deposição e na 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.^{11,12} A ressuspensão dos sedimentos expõe os lipídeos em repetidas condições óxicas e anóxicas, acelerando consideravelmente a degradação e a mineralização destes compostos.^{13,14}

No presente estudo avaliou-se a presença de diferentes biomarcadores geoquímicos na Lagoa do Ribeirão, localizada no município de Paulo Lopes, Estado de Santa Catarina, com o objetivo de verificar mudanças ambientais

ocorridas nesta região. Os resultados foram comparados aos obtidos para granulometria, salinidade e análise elementar de CHNS. A lagoa faz parte da maior unidade de conservação do Estado de Santa Catarina: o Parque Estadual da Serra do Tabuleiro. Esta unidade abrange aproximadamente 1 % do território catarinense e está localizada em uma área que inclui nove municípios (Palhoça, Santo Amaro da Imperatriz, Águas Mornas, São Bonifácio, São Martinho, Imaruí, Paulo Lopes, Garopaba e Florianópolis) e nove ilhas (Araçatuba, Andrade, Papagaio Pequeno, Três Irmãs, Moleques do Sul, Siriú, Coral, dos Cardos e a ponta sul da Ilha de Santa Catarina). O Parque está inserido no bioma da Mata Atlântica, sendo qualificado como um dos principais parques de conservação do Brasil, pois abriga vários ecossistemas como restinga, mata de araucárias, floresta pluvial atlântica, matinha nebulosa, campos de altitude e manguezais.^{15,16}

O Parque foi criado em 1975 pelo Decreto Estadual Nº 1269, totalizando aproximadamente 87400 hectares. Através da recategorização das unidades de conservação, o Decreto Estadual Nº 3.446 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.¹⁷

2. Materiais e Métodos

2.1. Local de estudo

A Lagoa do Ribeirão está situada no município de Paulo Lopes, na extremidade sul da planície litorânea do Parque Estadual da Serra do Tabuleiro (coordenadas: S 27º56'; W 48º39'). Esta lagoa é alimentada pelo Rio Paulo Lopes e a saída é prosseguida com o Rio da Lagoa por onde o mar alcança a lagoa em períodos de maré alta (Figura 1(a)). A dimensão da lagoa é de aproximadamente 1,67 km². A profundidade média da lagoa é

cerca de 50 cm, enquanto a saída alcança a profundidade de 160 cm.¹⁸

A região é caracterizada por depósitos aluviais e sedimentares do período Pleistoceno. 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.^{19,20}



Figura 1. a) Lagoa do Ribeirão, localizada no município de Paulo Lopes, Santa Catarina, juntamente com o rio Paulo Lopes, que alimenta a lagoa e o Rio da Lagoa que desemboca no Oceano Atlântico. b) Pontos de coleta das amostras. Fonte: Google Earth, acessado em julho de 2011⁷¹

2.2. Coleta das amostras

As amostras foram coletadas em maio de 2010. Os pontos de coleta estão apresentados na Figura 1(b). As amostras de sedimentos superficiais foram coletadas com frascos de vidro e as dos perfis sedimentares com tubos de PVC (7,5 cm de diâmetro, 120 cm de comprimento), variando de 50 a 70 cm de profundidade.

Após a coleta, as amostras foram estocadas em freezer, ao abrigo da luz. As amostras dos perfis sedimentares 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, reduzindo a degradação da matéria orgânica. Em seguida, as amostras foram peneiradas (125 μm de abertura) e estocadas em recipientes de alumínio até as extrações e análises.

2.3. Análise elementar (CHNS)

Para as determinações de carbono orgânico total (COT), nitrogênio (NT), hidrogênio e enxofre totais, alíquotas de aproximadamente 0,5 g de sedimento liofilizado foram tratadas com 0,5 mL de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ para descarbonatação, 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 encaminhadas para análise 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, utilizando o aminoácido cisteína como padrão, com desvio padrão menor que 5%.

2.4. 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 (> 62 μm) e silte+argila (< 62 μm). O percentual de cada fração foi expresso em relação à massa total de sedimento utilizada na análise.

2.5. Análise do perfil sedimentar e das frações correspondentes a outros perfis sedimentares

O perfil sedimentar em que foram realizadas todas as análises refere-se ao ponto 1, indicado na Figura 1(b), 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.

2.6. Extração dos compostos orgânicos nos sedimentos

A metodologia de extração, o fracionamento das amostras e as análises cromatográficas utilizadas foram baseadas no trabalho de Oliveira (2010).²¹

Para verificação da eficiência de extração, foram adicionados os padrões internos *n*-alcano C₃₀ deuterado (*n*-C_{30d}) para os hidrocarbonetos alifáticos (0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ 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 adquiridos da AccuStandards (New Haven, CT, EUA). Para a extração dos compostos orgânicos, foram adicionados 20 mL de diclorometano/metanol (2:1), seguido de

agitação no vortex e no banho de ultrassom por 30 minutos ($v = 25$ kHz). Este procedimento foi repetido por três vezes.

Após a extração, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi 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 inseridos no mesmo balão e concentrados em evaporador rotatório até o volume aproximado de 2 mL e secados posteriormente com fluxo de nitrogênio.

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

1. Adição de lã de vidro, previamente calcinada a 450 °C por 4 horas;
2. Adição de hexano até o volume adequado para o empacotamento da coluna;
3. Adição de 10 g de sílica, previamente calcinada a 150 °C por 12 horas e desativada com 5 % (m/m) de água deionizada;
4. Adição de 1 g de alumina, previamente calcinada a 450 °C por 4 horas;
5. Adição de 1 g de cobre metálico ativado (para a retenção de enxofre molecular).

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

A fração 1, correspondente aos hidrocarbonetos alifáticos lineares e ramificados, foi eluída com 70 mL de hexano. A fração 2, correspondente aos hidrocarbonetos aromáticos e cetonas, foi eluída com 55 mL de diclorometano/hexano (2:1). A fração 3, correspondente aos alcoóis e esteróis, foi eluída com 50 mL de acetato de etila/metanol (3:1).

As frações obtidas foram coletadas em balões de fundo redondo de 250 mL, concentrando para aproximadamente 2 mL

em rotaevaporador e transferidas para frascos de 2 mL, sendo armazenadas sob refrigeração. As amostras da fração 1 foram analisadas por cromatografia a gás com detecção por ionização em chama (CG-DIC). As amostras das frações 2 e 3 foram analisadas por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). As amostras da fração 3 foram derivatizadas com o reagente BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida), a 65°C por 1 hora, e avolumadas com *n*-hexano, antes das análises por CG-EM. A silanização consiste em converter os alcoóis e esteróis em derivados de éteres de trimetilsilila.

2.7. Análises por CG-DIC e CG-EM

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

As análises cromatográficas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, cetonas (fração 2), esteróis e álcoois (fração 3) foram realizadas em um CG-EM modelo Finnigan PolarisQ (ThermoFinnigan) com injetor automático. As análises foram feitas em modo de varredura de íons totais (modo *fullscan*, de 50 a 550 u.m.a.). Foi utilizada uma coluna capilar RTX-5MS (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm espessura do filme), hélio como gás carreador, com fluxo constante de 1,0 mL min⁻¹. O modo de injeção foi sem divisão de fluxo (modo *splitless*, por 1 min) e o volume injetado foi de 1 µL. Para as amostras

analisadas por CG-EM, a temperatura inicial do forno foi de 50 °C por 5 minutos, seguido de taxa de aquecimento de 6 °C min⁻¹ até 300 °C, com isoterma por 20 minutos. A temperatura do injetor foi de 280 °C, linha de transferência a 280 °C e a fonte de íons a 175 °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 e 3.

A identificação dos compostos por GC-DIC foi realizada com base no tempo de retenção de compostos padrões previamente injetados. A identificação dos compostos por CG-EM 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.^{6,9,21-24}

Para quantificação em CG-DIC, foram feitas curvas de calibração para todos os *n*-alcanos lineares, pristano e fitano, sendo utilizado o *n*-hexadecano deuterado (*n*-C_{16d}, concentração final de 10 µg mL⁻¹) como padrão interno de quantificação. As concentrações para as curvas de calibração foram de 1,0 a 50,0 µg mL⁻¹, sendo esta feita em triplicata (coeficiente de variação menor 9 %). As curvas de calibração para quantificação externa apresentaram valores de coeficientes de correlação superiores a 0,94.

O padrão interno de quantificação para os alcoóis e esteróis foi o 5 α -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, em triplicata, na faixa de 0,5 a 10,0 µg mL⁻¹ para o álcool *n*-C20 e para os esteróis androstanol, coprostanol, colesterol, colestanol, ergosterol, estigmasterol e β -sitosterol, na forma derivatizada. Na ausência

de padrões autênticos, a quantificação foi realizada utilizando a curva do composto com tempo de retenção mais próximo.

Para verificação da eficiência da extração, foram utilizados os padrões internos e calculadas as suas porcentagens de recuperação. Pela dificuldade de obtenção das amostras, a precisão do método foi verificada pela análise em triplicata apenas para o ponto superficial nº 1, com coeficiente de variação médio de 9 % para os compostos analisados. As recuperações dos padrões (*n*-C_{30d} e *p*-terfenil) variaram entre de 70% a 104%.

2.8. Avaliação da biodisponibilidade de nutrientes, metais alcalinos e alcalinos terrosos

A extração de nutrientes e metais alcalinos 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 colaboradores²⁵ e Bevilacqua e colaboradores.²⁶

Foi utilizado aproximadamente 1 g de sedimento, transferido para o tubo tipo Falcon (capacidade de 15 mL) e adicionado 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 \pm 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 1.

Tabela 1. 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 coluna (°C)	27	27
Temperatura supressora (°C)	32	32
Temperatura detector (°C)	32	32
Supressora	ASRS_2mm	CSRS_2mm
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

2.9. Análise dos resultados

As análises dos dados obtidos foram realizadas com o programa Statistica10 (StatSoft Inc.), versão *trial*.

Para a análise de componentes principais para o perfil 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 *n*-C₁₀ a *n*-C₃₃, pristano, fitano, alcoóis lineares *n*-C₁₀ a *n*-C₃₂, epicoprostanol, colesterol, colestanol, ergosta-8,24-dienol, campesterol, estigmasterol, 24-etilcoprostenol, β-sitosterol, estigmastanol, dinosterol, friedelina e taraxerol.

3. Resultados

3.1. Análise do perfil sedimentar

Ao longo do perfil sedimentar foi observada a variação na coloração do sedimento. As frações próximas à superfície apresentaram coloração marrom escura até a profundidade de aproximadamente 21 cm.

Entre 21 e 24 cm, apresentou coloração de amarelo a marrom clara. Esta característica pode estar associada ao depósito praial, geralmente impregnado de ácidos húmicos e óxidos de ferro.²⁷ A partir de 24 cm de profundidade, o sedimento apresentou coloração cinza claro, cuja composição pode ser atribuída a monzogranitos e sienogranitos.^{18,28,29}

A partir de 33 cm de profundidade, 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.³⁰ 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. 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±1,0 metros acima do nível atual. Entre 5000 anos e 3600 anos A. P. houve intervalos de clima mais frio e cerca de 2000 anos A. P., o nível do mar esteve mais baixo que o nível atual (com o mínimo entre 1500-1200 anos A. P.).³¹⁻³⁴

Os sedimentos próximos à superfície apresentaram o maior teor de areia quando comparados aos sedimentos mais profundos (Figura 2(a)). Os maiores teores de areia foram determinados nas frações 9-12, 21-24 e 24-27 cm. Nas maiores profundidades (abaixo de 39 cm), os sedimentos apresentaram o menor teor de areia, alcançando os teores de 77,8 % a 81,7 % e, portanto, os maiores teores de silte+argila (Figura 2(b)). Este comportamento indica que nas maiores profundidades o ambiente de sedimentação apresentou menor energia hidrodinâmica (portanto, mais calmo), enquanto nas menores profundidades o ambiente de sedimentação foi mais perturbado.³⁵

As concentrações de íons sódio, potássio, magnésio e cloreto apresentaram variações semelhantes à fração silte+argila, onde as maiores concentrações foram observadas para as maiores profundidades (Figura 2(c)). Estes íons apresentaram uma significativa correlação (coeficiente de correlação de postos de Spearman, $r_s = 0,64$ a $0,71$) com a fração de silte+argila e o comportamento inverso com areia. Uma explicação para este comportamento pode estar relacionada ao tamanho dos grãos de sedimentos. A fração de silte+argila possui maior área superficial por unidade de massa, permanece por maior período na coluna d'água, permitindo assim a interação com os íons e o consequente afundamento até atingir o fundo da lagoa.³⁶

Em relação às concentrações de nitrato e fosfato solúvel, observou-se uma pequena variação ao longo do perfil sedimentar (Figura 2(d)), mantendo a proporção nitrato/fosfato (mg/mg) de 1,83 a 2,24 nos sedimentos mais profundos e de 3,04 a 3,46 para os sedimentos mais superficiais. As quantidades de sulfato também apresentaram pouca variação ao longo do perfil sedimentar, variando de 2,30 a 3,04 mg por grama de sedimento seco.

A concentração de carbono orgânico total (COT) variou de 0,85 a 1,10 mmol de COT por grama de sedimento seco, alcançando 0,45 mmol na fração sedimentar de 21 – 24 cm (Figura 2(e)). Este comportamento é

semelhante ao nitrogênio total (Figura 2(f)), com a concentração 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 na fração sedimentar de 21 – 24 cm, correspondendo ao depósito praiado - região de transição do ambiente marinho para o ambiente terrestre. A razão atômica de C/N (Figura 2(h)) apresentou o comportamento semelhante ao COT e NT ao longo do perfil sedimentar, variando de 7,20 a 9,33, com o mínimo de 5,73 na fração sedimentar de 21 – 24 cm. Este comportamento pode sugerir a contribuição de diferentes fontes aquáticas e terrestres para a matéria orgânica sedimentar.^{9,12} 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 – 51 cm) (Figura 2(h)). 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.⁹ Tal comportamento sugere que a matéria orgânica permaneceu mais preservada no sedimento neste período ou que determinados biopolímeros mais ricos em hidrogênio, como algaenanas de mais difícil degradação e/ou biodegradação, tenham sido produzidos e mantidos preservados neste ambiente.³⁷

Não houve correlação de granulometria e de íons (como Na^+ , Mg^{2+} , Cl^-) com COT ou NT, embora seria esperada uma correlação entre a matéria orgânica com o aumento da quantidade de silte+argila. Este comportamento pode estar associado às diferentes classes de organismos que contribuíram com a matéria orgânica sedimentar nos diferentes períodos.^{9,24} A remineralização preferencial do nitrogênio, assim como a sua sorção em partículas minerais também podem afetar a distribuição de nitrogênio total no ambiente; isto pode

ter contribuído para a correlação não significativa com a granulometria.³⁸

A presença de enxofre molecular (Figura 2(g)) somente foi observada nas profundidades maiores que 21 cm, correspondente ao período em que a região estava alagada pela água do mar. 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 metais (r_s 0,85 – 0,87) e com hidrogênio total (r_s 0,83). Isto pode indicar que determinados organismos, como bactérias sulfato redutoras sejam responsáveis pela formação de enxofre molecular e pela formação de biofilmes, ricos de polissacarídeos, contribuindo assim para o aumento da razão H/C.^{39,40}

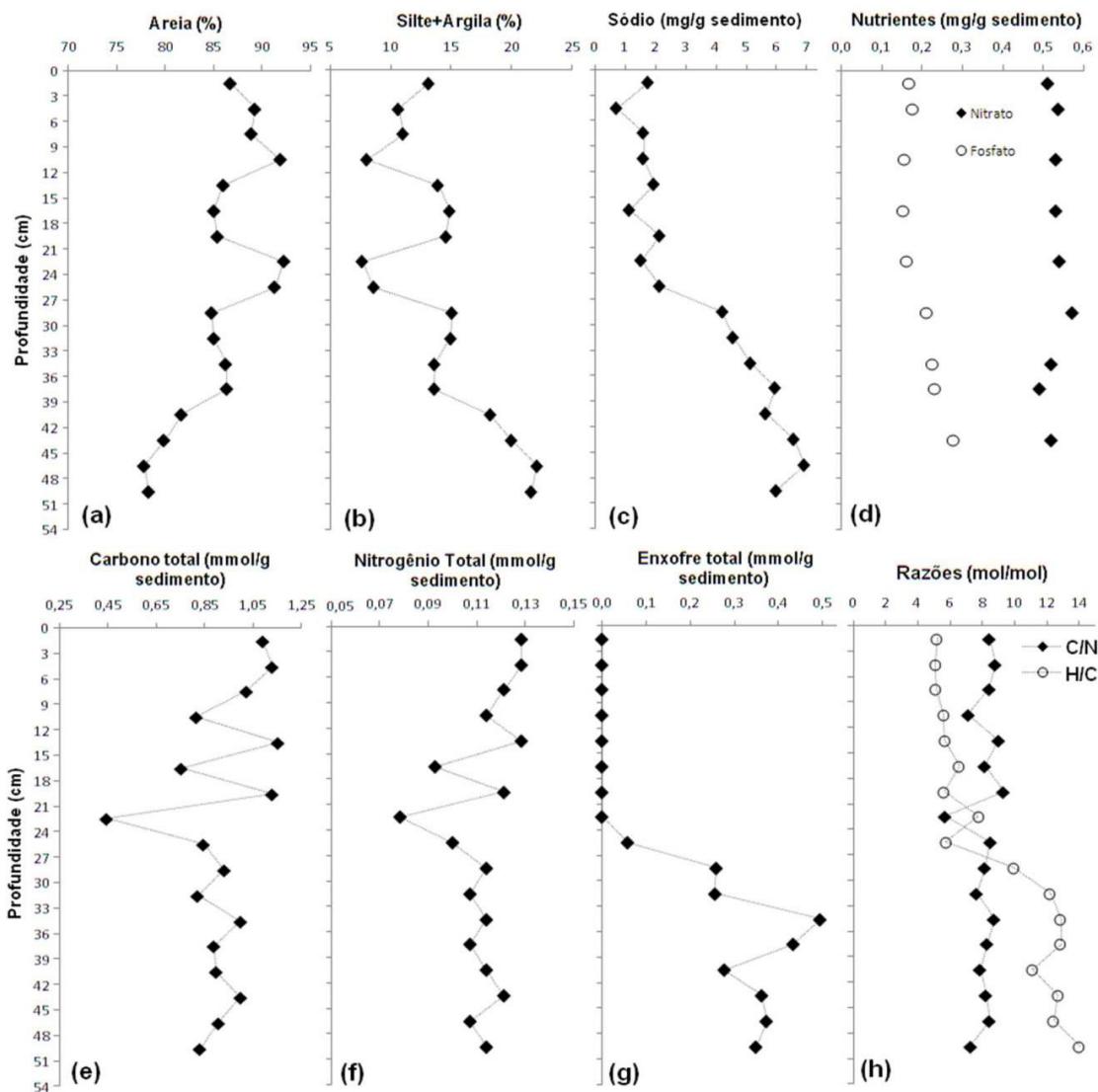


Figura 2. Variações de granulometria (a, b), sódio (c), nutrientes (d), carbono orgânico total (e), nitrogênio total (f), enxofre (g) e razões C/N e H/C (h) ao longo do perfil sedimentar da Lagoa do Ribeirão

3.2. Biomarcadores geoquímicos

Os hidrocarbonetos lineares ímpares, da respectiva série homóloga, predominaram sobre os hidrocarbonetos pares ao longo do perfil sedimentar. Este fato, juntamente com ausência de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos característicos de petróleo,⁴¹ indicam que não houve contaminação por petróleo nesta região. Nenhum HPA foi detectado acima do limite de quantificação de 10 µg kg⁻¹ usado no método.

Os alcanos lineares *n*-C₁₅, *n*-C₁₇ e *n*-C₁₉, comumente relacionados às algas,^{9,24} apresentaram um comportamento semelhante entre si ao longo do perfil sedimentar (Figura 3(a)) excetuando a fração de 21 - 24 cm, onde ocorreu o aumento de sua concentração. Estes compostos não apresentaram correlação com COT e NT.

Tal comportamento também foi observado para alcanos lineares ímpares *n*-C₂₁, *n*-C₂₃ e *n*-C₂₅, relacionados com as macrófitas aquáticas^{25,42} (Figura 3(b)), embora estes compostos possam também ter origem de algas e plantas superiores.²⁴ Esses hidrocarbonetos também não apresentaram correlação com o COT e NT, mas somente uma correlação moderada de *n*-C₂₁ e *n*-C₂₃ com a areia (*r*_s 0,52 – 0,58), principalmente nos sedimentos mais superficiais. Essa relação observada, aliada à presença de cetonas lineares C₂₅ a C₃₁ (dados não apresentados), indicam a presença de macrófitas aquáticas,^{8,9,24} como plantas de marismas ou gramíneas nas proximidades da lagoa. 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^{2,8,9} (*n*-C₂₇, *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁) (Figura 3(b)) foram encontradas nos sedimentos próximos à superfície. Estes compostos também não apresentaram correlação com COT, NT ou com a granulometria. O incremento na parte superior do perfil pode estar relacionado com o mesmo motivo das macrófitas aquáticas,

devido a maior proximidade com o entorno da lagoa nos períodos mais recentes, quando o ambiente de água doce começou a predominar nesta região.

Os alcoóis lineares (Figuras 3(c) e 3(d)) apresentaram comportamento semelhante aos hidrocarbonetos homólogos correspondentes. Os alcoóis *n*-C₁₆ e *n*-C₁₈ apresentaram uma moderada correlação com o alcano *n*-C₁₉ (*r*_s 0,65), sugerindo que estes compostos possam ter sido produzidos por um mesmo grupo de organismos, como as microalgas que vivem no ambiente aquático.^{9,43,44} Os alcoóis lineares *n*-C₂₆ a *n*-C₃₀, comumente relacionados com as plantas superiores,^{8,45} apresentaram as menores quantidades nos sedimentos mais superficiais quando comparados com os sedimentos mais profundos, onde houve as maiores variações nas quantidades destes compostos.

Para esses alcoóis, observou-se uma correlação inversa e moderada com COT (*r*_s - 0,48 a -0,59), mas não apresentaram correlação com os hidrocarbonetos lineares correspondentes as plantas superiores. Isto pode estar relacionado com as diferentes quantidades que podem ser produzidas e distribuídas ao longo do corpo dos organismos produtores. Outra possibilidade está relacionada à facilidade de transformação por diagênese destes compostos, pois os alcoóis tendem a ser mais facilmente degradados ou metabolizados quando comparados com os *n*-alcanos de massa molecular semelhante.^{3,6}

Os alcoóis lineares secundários C₁₇ e C₁₉ (Figuras 3(e)), associados à atividade bacteriana,^{6,46} também apresentaram variações ao longo do perfil sedimentar, com maiores quantidades nos sedimentos mais profundos e na fração sedimentar 21 - 24 cm, indicando que a atividade bacteriana foi mais intensa nestes períodos. Este mesmo comportamento foi observado para a salinidade e presença de enxofre molecular, evidenciando assim a presença de bactérias, principalmente as redutoras de sulfato, neste ambiente.

Os esteróis comumente relacionados com plantas superiores, tais como β -sitosterol e estigmasterol^{9,24,47} (Figuras 3(f)), apresentaram variações ao longo do perfil sedimentar, com maiores quantidades nos sedimentos mais profundos. Houve uma correlação moderada entre β -sitosterol e estigmasterol (r_s 0,56). O campesterol, comumente associado a gramíneas e macrófitas aquáticas,⁴⁶⁻⁴⁸ também apresentou variações ao longo do perfil sedimentar (Figuras 3(f)), com maiores quantidades na fração sedimentar de 21 – 24 cm. Este mesmo comportamento foi observado para os alcoóis e alcanos de cadeias lineares médias (n -C₂₀ a n -C₂₅), evidenciando assim a presença desta vegetação neste ambiente.

O colesterol, associado aos animais e à herbivoria (como os zooplânctons e moluscos),⁸ embora também encontrado em algumas algas,^{49,50} apresentou variações discretas ao longo do perfil sedimentar (Figuras 3(g)), e não apresentou correlação com os metais ou com a granulometria do sedimento.

O dinosterol é um biomarcador característico de dinoflagelados.⁵¹⁻⁵³ As maiores quantidades estão presentes na fração sedimentar correspondente ao ambiente marinho e na região de transição do ambiente marinho para o ambiente de água doce (Figuras 3(g)). O dinosterol apresentou uma forte correlação com os metais (r_s 0,64), indicando que os dinoflagelados habitaram na região da lagoa principalmente quando o ambiente marinho predominava.^{54,55} Este fato também pode explicar a alta concentração de dinosterol na região de transição dos ambientes marinho para terrestre, onde a lixiviação de nutrientes permitiu o desenvolvimento desta alga. Esta classe de alga pode ter-se desenvolvida facilmente nesta região devido a sua característica de alga oportunista, aproveitando-se da disponibilidade de nutrientes.⁵⁶

A presença dos biomarcadores 24-etilcoprostanol, lycopadieno e diálcool n -C₃₀ (1,30 diol) (com concentrações variando de

0,008 a 0,0150 μ g por grama de sedimento seco), em amostras mais superficiais evidenciam a ocorrência de microalgas verdes^{8,51} na lagoa em estudo. Como a grande maioria das microalgas verdes vivem em ambientes de água doce,⁵⁴⁻⁵⁶ é possível sugerir a entrada de água doce na lagoa, cujo comportamento também foi observado pela diminuição da salinidade nos sedimentos.

Os triterpenoides taraxerol e friedelina são característicos de plantas de manguezais,⁵⁷⁻⁵⁹ como o mangue vermelho (*Rhizophora mangle*), mangue branco (*Languncularia racemosa*), mangue preto (*Avicennia germinans*), siriúba (*Avicennia schaueriana*). A presença destes biomarcadores foi notável a partir da região de transição do ambiente marinho para água doce (Figura 3(h)), sugerindo o desenvolvimento deste tipo de vegetação mais próxima à lagoa. A presença deste tipo de vegetação indica 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.^{35,55}

A análise dos componentes principais permitiu classificar as frações sedimentares em 3 grandes grupos (Figura 4) permitindo explicar aproximadamente 65,5% da variação total dos resultados. O grupo 1 representa as frações sedimentares próximas a superfície (0 a 21 cm), que corresponde ao ambiente de predomínio de água doce, 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 lineares ímpares de maior massa molar (de n -C₂₅ a n -C₃₃).

O grupo 2 as frações sedimentares intermediárias (21 a 27 cm), correspondendo a região de transição do ambiente marinho para o ambiente de água doce, e que 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), correspondendo ao ambiente predominantemente marinho, como maior

teor de salinidade e quantidades de enxofre, fração granulométrica de silte+argila e dinosterol.

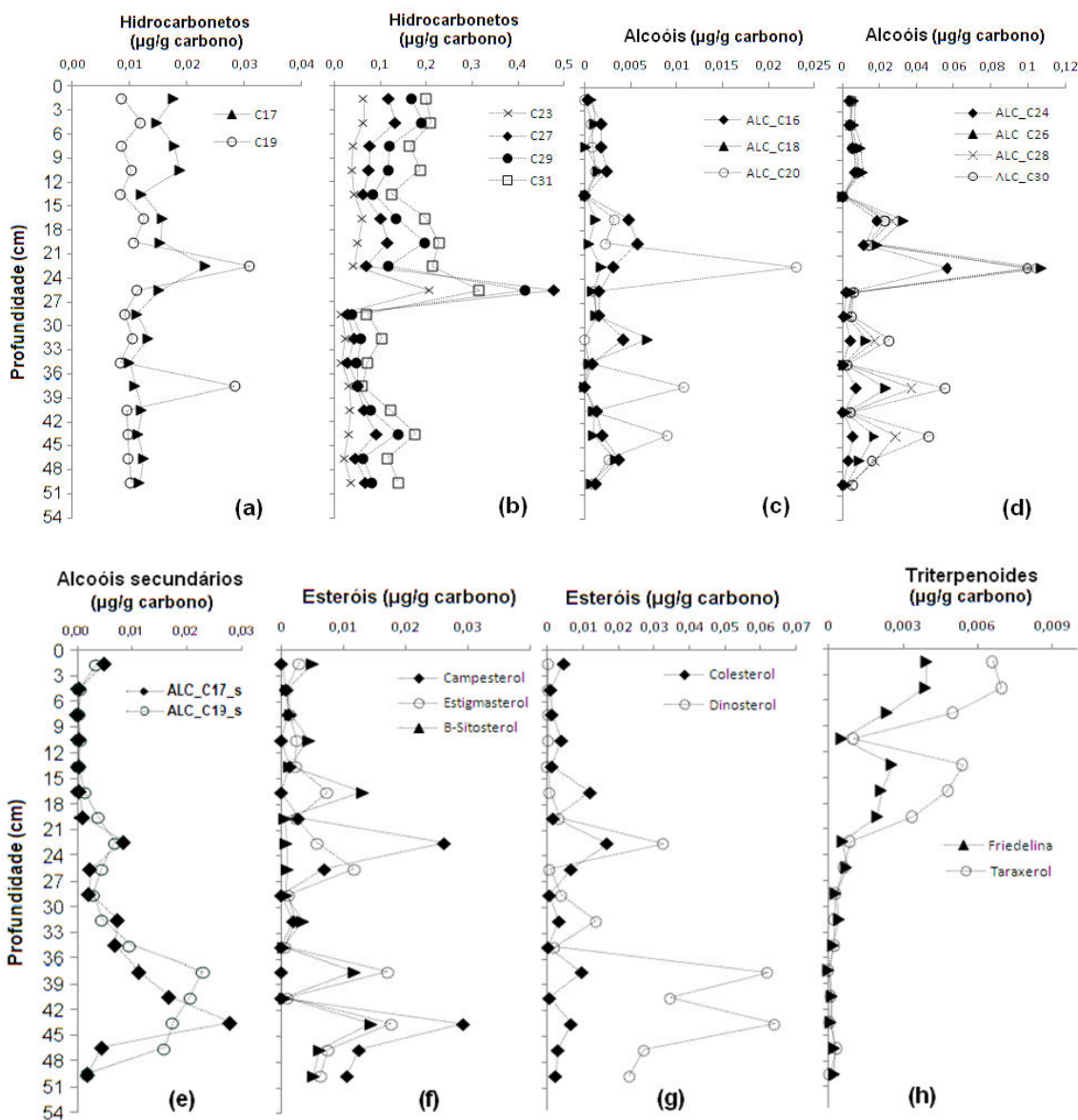


Figura 3. Variações nas concentrações de biomarcadores geoquímicos no perfil sedimentar da Lagoa do Ribeirão

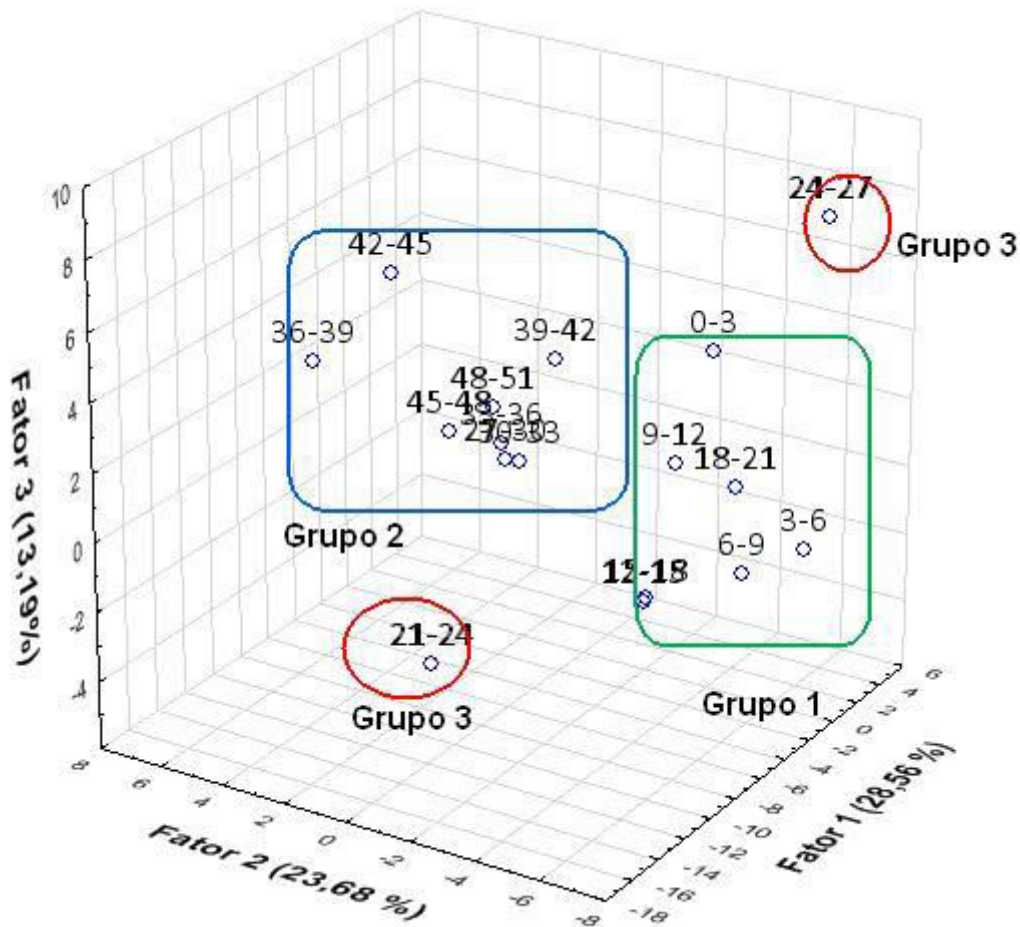


Figura 4. Análise de componentes principais das variáveis analisadas ao longo do perfil sedimentar: granulometria, metais, CHNS, e biomarcadores geoquímicos. Os números correspondem às frações sedimentares, em centímetros

3.3. Distribuição espacial e temporal das variáveis analisadas

As distribuições espacial e temporal da matéria orgânica depende 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.^{55,60}

Nas amostras superficiais, a areia apresentou-se amplamente distribuída na

lagoa, variando valores de 81 % a 88% (Figura 5(a)). Teores semelhantes de quantidade de areia em sedimentos foram encontrados ao norte da Lagoa da Conceição⁶¹ (devido a influência de rio), na Baía da Babitonga,²¹ na Lagoa de Santo Antônio⁶² (localizada no sistema estuarino de Laguna, em Santa Catarina) e na Lagoa dos Patos,⁶³ principalmente nas regiões mais próximas às extremidades dos corpos aquáticos. Nas demais profundidades, a areia esteve mais concentrada nas regiões norte, leste e sudoeste, 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 carreamento de materiais

em suspensão no corpo hídrico), assim como a ação de ondas e marés das praias.

Nas amostras superficiais, a salinidade (Figura 5(b)) determinada pela quantidade de íons sódio, foi maior na região norte-nordeste onde está localizada a saída do Rio da Lagoa. Conforme ocorre o aumento da profundidade (até 15 cm), a salinidade aumentou em direção ao sul e oeste da lagoa. Na profundidade de 21-24 cm, a salinidade foi menor na região oeste-noroeste da lagoa, sugerindo, assim como no caso da areia, o carreamento destes íons. Nas maiores profundidades, as quantidades de íons sódio são maiores, o que indica a presença do ambiente marinho nesta região.

As distribuições espaciais de COT e NT (Figura 5(c)) mostraram variações que foram semelhantes às encontradas ao longo do perfil sedimentar, alcançando os valores médios de 1,22 e 0,12 mmol por grama de sedimento seco, respectivamente. As regiões ao norte e oeste da lagoa apresentam uma planície e está mais afastada de morros, dificultando a entrada de nitrogênio e de carbono orgânico nesta região da lagoa. Na profundidade de 21-24 cm, a quantidade destes elementos aumentou na região oeste e diminuiu na região sul-sudeste. Este fato pode estar associado a lixiviação destes elementos provocada pela regressão marinha neste período. Exceto na profundidade de 21-24 cm, as maiores concentrações estão situadas nas regiões sul, sudeste e leste da lagoa, possivelmente por causa da entrada do rio Paulo Lopes, pela proximidade dos morros Sertão do Mato e Costa do Morro, permitindo a entrada de carbono e nitrogênio para o ambiente aquático por meio do carreamento do rio e pelo transporte eólico.

Comparando as amostras superficiais de sedimento, as quantidades de COT determinadas nesta lagoa foram menores que as determinadas para a Lagoa do Peri,⁶⁴ que não apresenta influência da água do mar

ou de rios, para a Lagoa da Conceição⁶² e para o complexo estuarino de Laguna,⁶² indicando a maior produtividade nestes ambientes. Quantidades semelhantes de COT foram determinados na baía de Babitonga,²¹ na Foz do Rio Itajaí-Açú (SC), embora nestes ambientes há o maior de aporte de carbono proveniente de rios e do mar.

A presença de enxofre molecular somente foi detectada nas profundidades abaixo de 24 cm (Figura 5(c)). 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 elemento.

Os compostos heptadecano e octadecanol apresentaram distribuições espacial e temporal relativamente constantes na lagoa (Figura 6(a) e 6(b)). Como estes compostos são de baixa massa molar quando comparados com outros compostos biomarcadores, e são produzidos principalmente por algas, permitem a maior mobilidade na coluna d'água antes de atingir o fundo da lagoa. As quantidades de pentacosano e tetracosanol (associados a macrófitas aquáticas), e de nonacosano e octacosanol (associados a plantas superiores), estão amplamente distribuídos na lagoa nas amostras superficiais (Figura 6(a) e 6(b)). Conforme o aumento da profundidade, as maiores quantidades foram observadas nas regiões leste, sul e sudoeste da lagoa. Este mesmo comportamento foi observado para os biomarcadores campesterol e β -sitosterol (Figura 6(c)). Essas regiões estão próximas a terrenos mais elevados, propiciando o crescimento de plantas superiores e conseqüentemente o aumento destes biomarcadores nestas regiões.

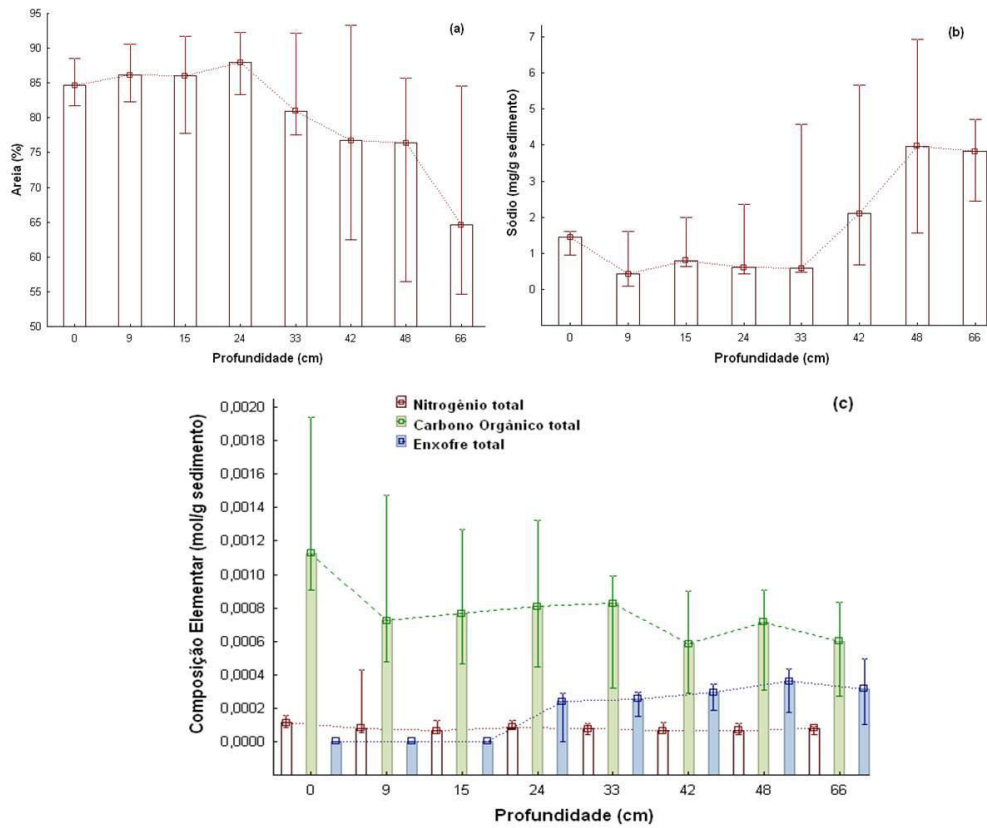


Figura 5. Variações espaciais e temporais das quantidades de areia (a), salinidade (b), carbono orgânico total, nitrogênio total e enxofre total (c) na Lagoa do Ribeirão. Valores referentes às concentrações máxima, mínima e mediana

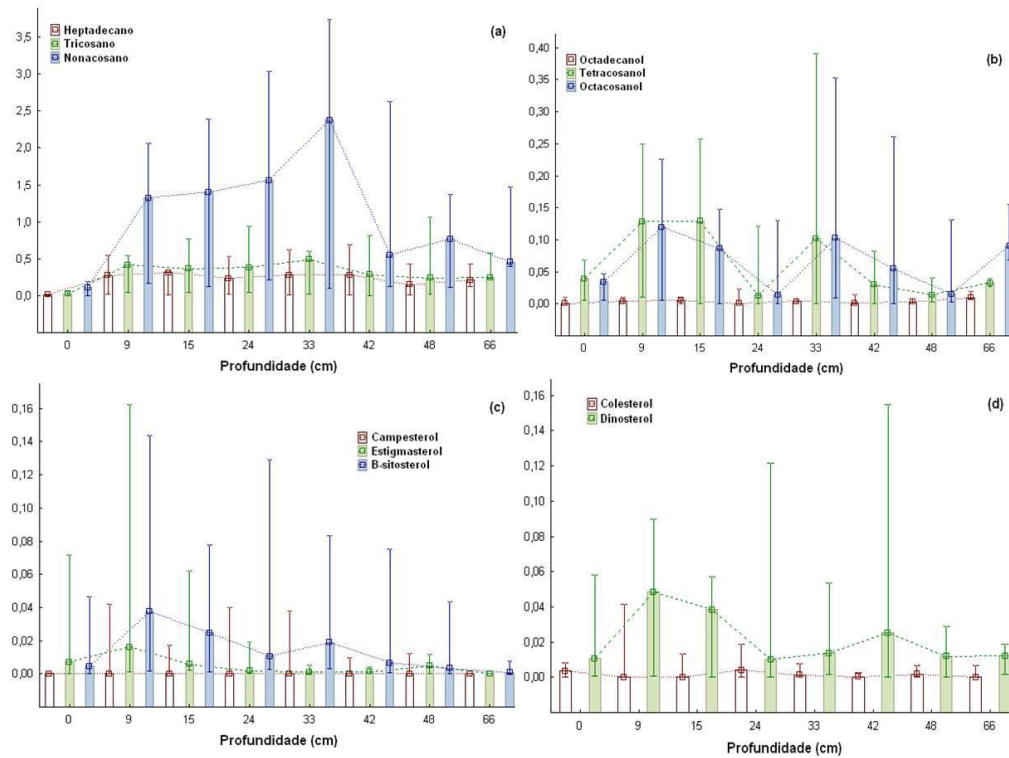


Figura 6. Variação espacial e temporal dos biomarcadores geoquímicos na lagoa do Ribeirão. Valores referentes às concentrações máxima, mínima e mediana

O colesterol (associado a zooplânctons) apresentou as distribuições espaciais e temporais similares ao longo dos perfis sedimentares (Figura 6(d)). Este fato pode estar associado a capacidade de locomoção destes organismos em busca de alimentos, possibilitando a ampla distribuição destes em toda a lagoa.

Em todas as profundidades, a presença de dinosterol (Figura 6(d)) foi mais pronunciada nas regiões nordeste, leste, sudeste e sul da lagoa, indicando o ambiente favorável para o desenvolvimento dos dinoflagelados, como a presença de elevadas quantidades de nutrientes.

Comparando com as amostras superficiais de outros sistemas aquáticos próximos a lagoa em estudo, os alcanos nonacosano e hentriacontano 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,⁶¹ baías da Babitonga,^{21,65} da Guanabara,⁶⁶ de Santos,⁶⁷ e a foz do Rio Itajaí-Açú²¹, quando comparados com as concentrações encontradas nesta lagoa em estudo. Em vários destes sistemas aquáticos, os fitoesteróis (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

várias lagoas costeiras, como Lagoa da Conceição⁶⁸ (Florianópolis), na baía da Guanabara⁶⁶ (Rio de Janeiro) e em ambientes costeiros marinhos com elevadas disponibilidades de nutrientes.^{69,70}

A presença do triterpenoide friedelanona (característico de plantas de manguezais^{57,58}) sugere que houve áreas alagáveis propícias para o desenvolvimento de manguezais. Nas amostras superficiais, as maiores quantidades foram observadas nas regiões norte, leste e sul da lagoa. Devido à presença de biomarcadores de plantas superiores e de plantas características de manguezais, pode-se sugerir que houve uma faixa de transição alagável e de baixa energia hidrodinâmica entre o ambiente aquático e o ambiente de terra firme, permitindo o desenvolvimento de manguezais nestes locais.

Na avaliação das amostras superficiais através de componentes principais (Figura 7), foi possível observar quatro grupos com características distintas. O grupo 1 é caracterizado pelas altas quantidades de areia e de alcanos lineares provenientes de plantas superiores. O grupo 2 é caracterizado pelos maiores percentuais de silte+argila e carbono orgânico total, e esteróis de plantas superiores. O grupo 3 apresenta a maior quantidade de triterpenoides provenientes de plantas do mangue, enquanto a amostra 7 (na saída do rio da Lagoa) é caracterizada pela maior salinidade, devido a influência da maré alta que alcança a lagoa.

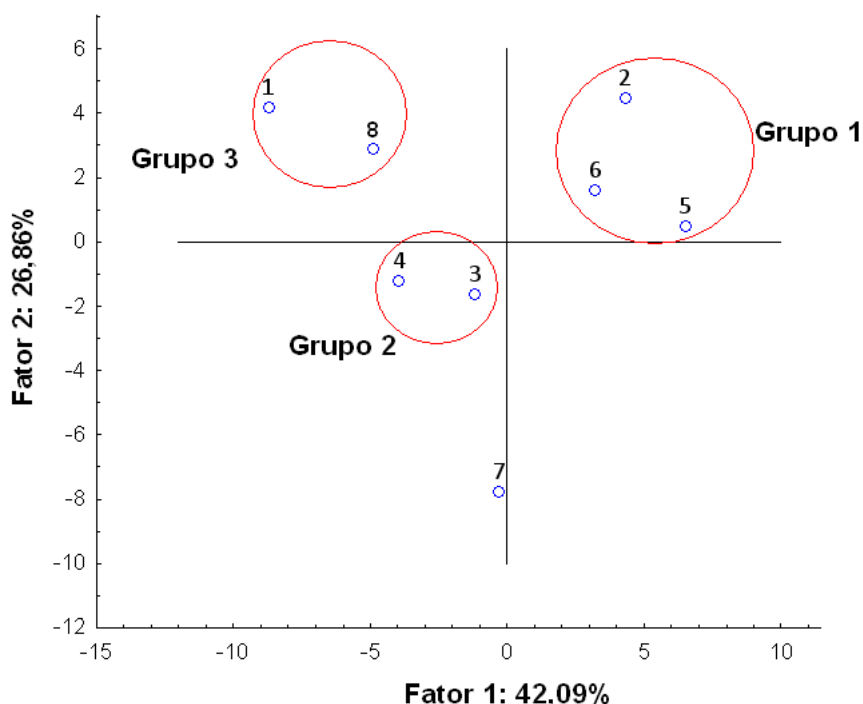


Figura 7. Gráfico de componentes principais para as amostras superficiais da Lagoa do Ribeirão

4. Conclusões

Através da avaliação dos biomarcadores geoquímicos, da granulometria e da salinidade presentes no perfil sedimentar, foi possível identificar três fases distintas que ocorreram na Lagoa do Ribeirão, em Paulo Lopes, SC. Em geral, os valores da razão atômica C/N indicam a contribuição mista de fontes autóctones e alóctones na lagoa ao longo do perfil sedimentar. Nos sedimentos mais profundos (abaixo de 27 cm), houve a predominância de um ambiente marinho, sendo determinadas as maiores quantidades da fração granulométrica de silte+argila, de biomarcadores característicos de ambientes aquáticos, como o dinosterol, e de teor de salinidade (presença de sódio, cloreto, potássio e magnésio), além da presença de conchas calcárias pertencentes a malacofauna marinha. A presença de enxofre molecular indica que houve um ambiente anóxico nesta região. A partir da profundidade de 21 a 27 cm, ocorre uma fase de transição entre o ambiente marinho e o ambiente de água doce, com os maiores

teores de areia e as menores quantidades de carbono orgânico total e nitrogênio total. Nos sedimentos próximos à superfície (0 a 21 cm), houve a predominância do ambiente de água doce, caracterizado principalmente pelo aumento da quantidade dos biomarcadores de plantas terrestres. A presença de biomarcadores de plantas do mangue indica que houve um ambiente com menor energia hidrodinâmica na região onde está localizada a Lagoa do Ribeirão, permitindo o desenvolvimento deste tipo de vegetação no ambiente. Na avaliação da distribuição espaço-temporal dos biomarcadores geoquímicos ao longo dos perfis sedimentares, foram determinadas maiores concentrações nas regiões norte, leste e sul da lagoa, devido possivelmente a saída do Rio da Lagoa, a presença de morros e a entrada do Rio Paulo Lopes, respectivamente. A região oeste da lagoa foi caracterizada pela maior quantidade de areia, indicando a formação de um “banco de areia” no local, e assim reduzindo a quantidade de biomarcadores geoquímicos nesta região.

Agradecimentos

Ao doutorando João Renato Strelau pelas análises de CHNS. Martinho Rau agradece ao CNPq pela bolsa de Doutorado, a Petrobrás pelo apoio financeiro e pela aquisição do cromatógrafo de íons, e ao INCT-TMCOcean pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ Madureira, L. A. S. *Quim. Nova.* **2002**, *25*, 814. [CrossRef]
- ² Madureira, L. A. S.; Piccinini, A. *Braz. J. Oceanogr.* **1999**, *47*, 115. [CrossRef]
- ³ Meyers, P. A. *Org. Geochem.* **1997**, *27*, 213. [CrossRef]
- ⁴ Brocks, J. J.; Pearson, A. *Rev. Mineral. Geochem.* **2005**, *59*, 233. [CrossRef]
- ⁵ Vandenbroucke, M.; Largeau, C. *Org. Geochem.* **2007**, *38*, 719. [CrossRef]
- ⁶ Peters, K.; Walters, C. C.; Moldowan, J. M.; *The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in the environment and human history*, 2a. ed., Cambridge: Cambridge, 2005.
- ⁷ Simoneit, B. R. T. *Adv. Space Res.* **2004**, *33*, 1255. [CrossRef]
- ⁸ Volkman J. K. *Hdb. Env. Chem.* **2006**, *2N*, 27. [CrossRef]
- ⁹ Killips, S.; Killips, V.; *An Introduction to Organic Geochemistry*, 2a. ed., Longman: New York, 2005.
- ¹⁰ Simoneit, B. R. T.; Summons, R. E.; Jahnke, L. L. *Orig. Life Evol. Biosph.* **1998**, *28*, 475. [CrossRef]
- ¹¹ Hedges, J. I.; Keil, R. G. S. *Mar. Chem.* **1995**, *49*, 81. [CrossRef]
- ¹² Grossi, V.; Caradec, S.; Gilbert, F. *Mar. Chem.* **2003**, *81*, 57. [CrossRef]
- ¹³ Hartog, N.; van Bergen, P. F.; Leeuw, J. W.; Griffioen, J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68*, 1281. [CrossRef]
- ¹⁴ Sun, M-Y.; Aller, R. C.; Lee, C.; Wakeham, S. G. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, *66*, 2003. [CrossRef]
- ¹⁵ Brüggemann, F. M.; *Um Olhar Naturalista da Serra do Tabuleiro e Região*, Damérica: Santo Amaro da Imperatriz, 2012.
- ¹⁶ Ishiy, S. T.; Nunes, A.; Souza, A. de; Marterer, B. T. P.; Brasil, D. M.; Mussatto, E.; *Parque Estadual da Serra do Tabuleiro – Retratos da Fauna e da Flora*, CriAG: Florianópolis, 2009.
- ¹⁷ Sítio da Fundação do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina – FATMA. Unidades de Conservação em Santa Catarina. Disponível em: <<http://www.fatma.sc.gov.br>>. Acesso em: 20 junho 2011.
- ¹⁸ Knoll, P. R. M.; *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2004.
- ¹⁹ Caruso Jr, F.; Suguio, K.; Nakamura, T. *An. Acad. Bras. Ciênc.* **2000**, *72*, 257. [CrossRef]
- ²⁰ Hesp, P. A.; Giannini, P. C. F.; Martinho, C. T.; Silva, G. M.; Asp Neto, N. E. Em *The Holocene Barrier Systems of the Santa Catarina Coast, Southern Brazil*; Dillenburg, S. R.; Hesp, P. A. eds.; Springer: Berlin, 2009, cap. 4.
- ²¹ Oliveira, C. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2010. [Link]
- ²² Griffiths, W. J.; Ogundare, M.; Mejlon, A.; Wang, Y. Em *Mass Spectrometry for Steroid Analysis*; Lee, M. S. ed.; Wiley: Hoboken, 2012, cap. 14.
- ²³ Philp, R. P.; *Fossil Fuel Biomarkers: Applications and Spectra*, Elsevier: Amsterdam, 1985.
- ²⁴ Bianchi, T. S.; Canuel, E. A.; *Chemical Biomarkers in Aquatic Systems*, Princeton University Press: Princeton, 2011.
- ²⁵ Usero, J.; Gamero, M.; Morillo, J.; Gracia, I. *Environ. Int.* **1998**, *24*, 487. [CrossRef]
- ²⁶ Bevilacqua, J. E.; Silva, I. S.; Lichtig, J.; Masini, J. C. *Quim. Nova.* **2009**, *32*, 26. [CrossRef]
- ²⁷ Horn Filho, N. O.; Filho, E. P.; Ferreira, E. *Gravel* **2004**, *2*, 2004. [Link]
- ²⁸ Bitencourt, M. de F.; Bongioiolo, E. M.; Philipp, R. P.; Morales, L. F. G.; Rubert, R. R.; Melo, C. L.; Luft Jr, J. L. *Pesquisa Geociências* **2008**, *35*, 109. [Link]
- ²⁹ Florisbal, L. M.; Nardi, L. V. S.; Bitencourt, M. de F.; Bettiollo, L. M. *Pesquisa Geociências* **2005**, *32*, 69. [Link]

- ³⁰ Amin Júnior, A. H.; Dillenburg, S. R. *Quaternary Environ. Geosci.* **2010**, *2*, 25. [[Link](#)]
- ³¹ Lourenço, R. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2004.
- ³² Angulo, R. J.; Lessa, G. C.; Souza, M. C. *Quaternary Sci. Rev.* **2006**, *25*, 486. [[CrossRef](#)]
- ³³ Ybert, J-P.; Bissa, W. M.; Kutner, M. *Pesquisa Geociências* **2001**, *28*, 75. [[Link](#)]
- ³⁴ Suguio, K. *Geologia do Quaternário e Mudanças Ambientais*, Oficina de Textos: São Paulo, 2010.
- ³⁵ Miranda, L. B.; Castro, B. M. Kjerfve, B.; *Princípios de Oceanografia Física de Estuários*, Edusp: São Paulo, 2002.
- ³⁶ Burd, A. B.; Jackson, G. A. *Ann. Rev. Mar. Sci.* **2009**, *1*, 65. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Gelin, F.; Boogers, I.; Noordeloos, A. A. M.; Hatcher, P. G.; Damsté, J. S.; Leeuw, J. W. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, *60*, 1275. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Schmidt, F.; Hinrichs, K-U.; Elvert, M. *Mar. Chem.* **2010**, *118*, 37. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Shen, Y.; Buick, R. *Earth-Sci. Rev.* **2004**, *64*, 243. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Pallud, C.; van Cappellen, P. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2006**, *70*, 1148. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Wang, Z.; Fingas, M. F. *Mar. Pollut. Bull.* **2003**, *47*, 423. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Ficken, K. J.; Li, B.; Swain, D. L.; Eglinton, G. *Org. Geochem.* **2000**, *31*, 745. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Volkman, J. K.; Barrett, S. M.; Dunstan, G. A.; Jeffrey, S. W. *Org. Geochem.* **1992**, *18*, 131. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁴ Méjanelle, L.; Sanchez-Gargallo, A.; Bentaleb, I.; Grimalt, J. O. *Org. Geochem.* **2003**, *34*, 527. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁵ Pancost, R. D.; Boot, C. S. *Mar. Chem.* **2004**, *92*, 239. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Volkman, J. K.; Barrett, S. M.; Blackburn S. I.; Mansour, M. P.; Sikes, E. L.; Gelin, F. *Org. Geochem.* **1998**, *29*, 1163. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Piironen, V.; Lindsay, D. G.; Miettinen, T. A.; Toivo, J.; Lampi, A-M. *J. Sci. Food Agric.* **2000**, *80*, 939. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ Schaller, H. *Prog. Lipid Res.* **2003**, *42*, 163. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁹ Rampen, S. W.; Abbas, B. A.; Schouten, S.; Sinninghe-Damsté J. S. *Limnol. Oceanogr.* **2010**, *55*, 91. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁰ Leblond, J. D.; Chapman, P. J. *J. Phycol.* **2002**, *38*, 670. [[CrossRef](#)]
- ⁵¹ Volkman, J. K. *Org. Geochem.* **2005**, *36*, 139. [[CrossRef](#)]
- ⁵² Leblond, J. D.; Chapman, P. J. *J. Phycol.* **2004**, *40*, 104. [[CrossRef](#)]
- ⁵³ Amo, M.; Suzuki, N.; Kawamura, H.; Yamaguchi, A.; Takano, Y.; Horiguchi, T. *Geochem. J.* **2010**, *44*, 225. [[Link](#)]
- ⁵⁴ Pereira, R. C.; Soares-Gomes, A.; *Biologia Marinha*, 2a. ed., Interciência: Rio de Janeiro, 2009.
- ⁵⁵ Wetzel, R. G.; *Limnology: Lakes and Rivers Ecosystems*, 3a. ed., Academic Press: San Diego, 2001.
- ⁵⁶ Lee, R. E.; *Phycology*, 3a. ed., Cambridge University Press: Cambridge, 1999.
- ⁵⁷ Koch, B. P.; Souza Filho, P. W. M.; Behling, H.; Cohen, M. C. L.; Kattner, G.; Rullkötter, J.; Scholz-Böttcher, B.; Lara, R. J. *Org. Geochem.* **2011**, *42*, 62. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁸ Silva, C. A.; Madureira, L. A. S. *An. Acad. Bras. Ciênc.* **2012**, *84*, 589. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁹ Koch, B. P.; Rullkötter, J.; Lara, R. J. *Wetlands Ecol. Manage* **2003**, *11*, 257. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁰ Fonseca, G.; Netto, S. A. *Braz. J. Oceanogr.* **2006**, *54*, 41. [[CrossRef](#)]
- ⁶¹ Silva, C. A.; Oliveira, C. R.; Oliveira, I. R. W. Z.; Madureira, L. A. S. *J. Braz. Chem. Soc.* **2008**, *19*, 1513. [[CrossRef](#)]
- ⁶² Tarozo, R.; Frena, M.; Madureira, L. A. S. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2308. [[CrossRef](#)]
- ⁶³ Santos, I. R.; Baisch, P.; Lima, G.; Mirlean, N. Griep, G.; Silva-Filho, E. V. *Geochim. Bras.* **2004**, *18*, 38. [[Link](#)]
- ⁶⁴ Rodrigues Neto, R.; Madureira, L. A. S. *Acta Limnol. Bras.* **2000**, *12*, 113. [[Link](#)]
- ⁶⁵ Alexandre, M. R.; Huang, Y.; Madureira, L. A. S. *Geochem. Bras.* **2006**, *20*, 208. [[Link](#)]
- ⁶⁶ Santos, E. S.; Carreira, R. S.; Knoppers, B. A. *Braz. J. Oceanogr.* **2008**, *56*, 97. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁷ Martins, C. C.; Gomes, F. B.; A.; Ferreira, J. A.; Montone, R. C. *Quim. Nova.* **2008**, *31*, 1008. [[CrossRef](#)]
- ⁶⁸ Bataglioni, G. A.; Puhl, P. R.; Rau, M.; Damatto, S. R.; Madureira, L. A. S. *Rev. Virtual Quim.* **2012**, *4*, 474. [[Link](#)]

⁶⁹ Pinturier-Geiss, L.; Méjanelle, L.; Dale, P.; Karlsen, D. A. *J. Microbiol. Meth.* **2002**, *48*, 239. [[CrossRef](#)]

⁷⁰ Araujo, M. P.; Costa, T. L. F.; Carreira, R. S. *Quim. Nova.* **2011**, *34*, 64. [[CrossRef](#)]

⁷¹ Google Earth. Programa do Google Earth-Mapas, 2011. Acessado em: julho de 2011.