

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA**

IASMIM DE DEUS GARGUR LEAL

**ANÁLISE TEMPORAL DA DISTRIBUIÇÃO DE
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E *n*-
ALCANOS NA LAGOA DE SANTO ANTÔNIO (SC, BRASIL)**

Salvador, 2018

IASMIM DE DEUS GARGUR LEAL

**ANÁLISE TEMPORAL DA DISTRIBUIÇÃO DE
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E *n*-
ALCANOS NA LAGOA DE SANTO ANTÔNIO (SC, BRASIL)**

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Oceanografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia

Orientadora: Profa. Dra. Ana Cecília Rizzatti de Albergaria Barbosa

Coorientador: MSc. Marcos de Almeida

Salvador, 2018

TERMO DE APROVAÇÃO

IASMIM DE DEUS GARGUR LEAL

**ANÁLISE TEMPORAL DA DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E *n*-ALCANOS NA LAGOA DE SANTO
ANTÔNIO (SC, BRASIL)**

Trabalho final de graduação aprovado como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:


Profa. Dra. Ana Cecília Rizzatti de Albergaria-Barbosa (Orientadora)
Doutora em Oceanografia pela Universidade de São Paulo, USP, Brasil
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Marlon Carlos França (Examinador)
Doutor em Geologia e Geoquímica pela Universidade Federal do Pará,
IFPA/UFPA, Brasil
Instituto Federal do Pará/Universidade Federal do Pará

Profa. Dra. Maria do Rosario Zucchi (Examinadora)
Doutora em Física pela Universidade de São Paulo, USP, Brasil
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 20 de julho de 2018

“Escolha um trabalho que
você ame e não terá que trabalhar um
único dia em sua vida.”

Confúcio. 

AGRADECIMENTOS

Antes de mais nada, gostaria de agradecer imensamente ao **Professor Doutor Marlon Carlos França** por ter disponibilizado as amostras analisadas neste estudo e por estar disponível ao longo do trabalho para sanar todas as dúvidas que surgiram. **MUITO OBRIGADA!**

Agradeço também ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA-USP), por ter cedido as amostras e por ter realizado seus tratamentos para datação. Agradeço também ao apoio do Laboratório de Radiocarbono da Universidade Federal Fluminense (LACUFF) pelo processo de grafitização. Ao Centro de Estudos Aplicados a Isótopos da Universidade da Georgia (UGAMS) pela datação. Ao Grupo de Sedimentologia e Dinâmica Ambiental da Universidade Federal do Pará (UFPA) e Laboratório de Dinâmica Costeira da UFPA pelas análises granulométricas.

Ao grupo de pesquisadores do Laboratório de Geoquímica Marinha da Universidade Federal da Bahia (GeoqMar – UFBA) em parceria com o Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) meus sinceros agradecimentos pelos ensinamentos, disponibilidade de todo material utilizado nas análises, momentos de pânico e, principalmente, pelos sorrisos, piadas e sensação de alívio e dever cumprido após finalizar as análises. **July**, obrigada pela sincronia que criamos. **Titi**, seu positivismo deu o toque que faltava nas análises. Técnica e boa energia fazem a diferença. Muito obrigada, não imagino como seria sem vocês. **Marcão**, meu coorientador, que luz você é dentro desse laboratório hein?! Salvador de todas as horas, distribuidor de sorrisos e felicidade, impossível trabalhar com você e não gostar, **OBRIGADÃO!** E, **MAIS QUE ESPECIAL**, a minha orientadora **Ana Cecília**, não tenho como agradecer por você ter seguido em frente quando pedi para fazer TG1 e TG2 ao mesmo tempo. Esse ano foi muito complicado e sei o quanto isso pesou para você, mas todo seu apoio, paciência e ensinamentos fizeram a diferença, **MUITO OBRIGADA** e vamos tomar umas!

Ufa, que grande... Mas só tem agradecimento para os pesquisadores é? **JAMAIS!** Até porque eu não seria nada sem meu pai, que do jeitinho deles me fortalecem e me fazem ter a ousadia necessária para meter a cara nas coisas e falar “Não sei se vai dar, mas eu vou tentar/deixa que eu faço”. E nesse embalo, me vejo em um milhão de atividades diferentes ao mesmo tempo, ouvindo minha mãe falar “acho que você deveria ter feito produção cultural” e meu pai desejando que algum filho gostasse de geologia como ele, mas ainda assim, me deixando livre para escolher meu caminho e sem sair do meu lado. **MAMI E PAPI**, **MUITO OBRIGADA** pelo amor, estresses, felicidades e todo suporte que me dão até hoje! Agradeço também a meus irmãos: **Dicolico**, por toda parceria e paciência do mundo; e a

Ramon, que apesar dos pesares, tem muita coisa boa no coração. E é impossível não falar de meu pacotinho, que chegou de surpresa na família e é a paixão de todos, é amiga, parceira, sobrinha, psicóloga e as vezes serve de correio dentro de casa (kkkkk). Minha vida não seria a mesma sem você, **ANINHA**, aquela que sempre quer ir para a faculdade comigo porque ainda não sabe o que acontece lá dentro (corre que dá tempo amor!). **AMO MUITO TODOS VOCÊS!**

Como eu sou sortuda, durante todos esses anos cresci com minhas duas voinhas que sempre me incentivaram, me alimentaram, me ajudaram e me davam dinheiro escondido do povo (kkkkk). **Dona Elza Gargur**, se hoje em dia não é fácil criar filhos, imagino na sua época, e como me orgulho da mulher INCRÍVEL que você é, forte e guerreira, uma inspiração! **Dona Maria Ranúzia**, decidida, firme e aí de você que não obedecesse a ela, mas do mesmo jeito que era braba, ela era muito amor e muito carinho. Tenho certeza que hoje em dia você está mergulhando por todos os mares, vendo o quão belo esse oceano pode ser. Achei que iria me formar com você do meu lado fisicamente, mas as coisas não são bem como pensamos. **Meu amor por vocês é absurdamente grande e indescritível.**

Chorando e escrevendo esses agradecimentos, só tenho certeza do quanto minha vida é incrível por ter os primos mais maravilhosos que poderia imaginar, principalmente, **MAGUI, DINDA E DINDO**. Sem vocês eu não sei como seria. Juntos comigo desde sempre até hoje e espero que para sempre... **AMO MUITO VOCÊS! André, Mirela, Nono, Mel e Mathias**, obrigado por tudo, ter vocês na vida me fazem muito feliz!

Quantas histórias, quantos sorrisos, “Aventuras de L & I”, teatrinhos, praias, piriguetagem (somos boas nisso), conversas em cima do muro (literalmente), encobertando fuga de casa, namoro escondido, além de muitas coisas restritas ao horário e com um grito fácil de reconhecer “iaRRRRRRRRRRmiiiiiiim” (kkkkkk). Ela chegou em minha vida trazendo muito amor, risadas e momentos de desespero, **Lua irmãzinha TE AMO MUITO!**

Na vida passamos por muitos lugares, até porque desde pequenos já nos colocam em uma escola! E uma das minhas primeiras paradas foi na Escola Gênesis que, com toda certeza, é a culpada por meu interesse ambiental. Muito OBRIGADA! Obrigada também por ter me dado os amigos mais antigos que tenho, aqueles que, independente da distância, quando nos encontramos é festa, é cuidado, é abrigo... **Gisa, Gueu, Mari, Dan, Yago, AMO VOCÊS DEMAIS**; e saber que estão comigo independente de tudo me fortalece para enfrentar essa V1D4 LoK4! **Gi**, eu não sei me definir sem você, **minha irmã te amo!** Mas então a pessoa sai do Gênesis, escola de bairro, e vai parar no Portinari... Pensamento do primeiro dia “tô lascada”. Mas eu tô gastando as sortes na vida, a turma era quase toda nova e as pessoas não eram bem como eu estava imaginando (que bom!). Assim, eu tive a chance de conhecer

peessoas absurdamente LINDAS, carinhosas e que seguiram comigo até o terceiro ano e na vida! **Lucas Dantas**, meu amigo, que agora é internacional, mas está tão próximo quanto antes, você é incrível e eu vivo na sua torcida, te amo, saudades! Tem também **SAMYLA KÁTIA** (isso mesmo, cheia de nome, cheia dos Y e K). Ela que era um algodão doce rosa andando pelo colégio, cheia de marra, e no terceiro ano me deu um presente cheio de amor (**Gabi, tia Gu te ama muito**) e agora vai me dar outro pacotinho, **meu dindo Miguel**, que tá vindo no embalado das surpresas da vida para colar com a gente em todos os reggaes! **Te amo, minha comadre!!!!** (E quem diria que no primeiro dia de aula Myla queria me matar porque estava com as amigas dela hein?! Kkkkkk).

Enquanto a UFBA não chegava, a pessoa vai parar no curso Técnico em Meio Ambiente (não podia ser outro, né? Até porque só descobri que tem técnico em produção cultural agora kkkkk). Aí chega uma guria na sala, uma das mais novas da turma, poxa, que adultos irados foram esses?! Além de todo aprendizado técnico, cresci muito com eles e a diferença de idade só fez nos aproximar ainda mais, principalmente, de **Rosita e Martinha**, diversão e papo cabeça, melhor trio de virginianas!

Enfim, depois de três vestibulares, chegou a tão sonhada matrícula no curso de oceanografia da UFBA em 2013 (a gente se ilude né? Fica feliz, mas não sabe como as coisas empenam!). E mais uma vez, o destino que me segurou por 2 vestibulares me falou ‘lasmim, vou te colocar numa turma irada’... e que turma hein?! Sabe uma mariscada? Aquela moqueca que tem vários frutos do mar e ao mesmo tempo e que é **GOSTOSO PRA CARAMBA?!** É a melhor descrição dessa turma, porque são pessoas com vários estilos, gostos, manias, criações, religiões, personalidades, mas que antes de tudo se respeita, se ama, se mata também, mas não deixa ninguém de fora dar pitaco. Acho que no curso somos aquela turma do tipo “Ou você ama muito ou você odeia” **#melhorturma #2013duamô #oceanodumô**. Eu realmente não faço ideia de como seria esses anos sem vocês. Fizeram com que as piores matérias fossem mais leves, que o desespero pré-prova fosse engraçado, fortaleceram as ideias, chegaram chegando e incomodando muita gente, mas fazer o que se vocês são um **tsunami de gritos, risadas e amor?** Nossos seis amigos sacanas refletem bem a intimidade e ousadia que essa turma criou, **que Jesus perdoe vocês!** (kkkkkkkkk). Mas apesar de boa parte da faculdade se relacionar a melhor turma de oceano (pas.), a faculdade também foi mais completa com **Paula** e sua fofura e bondade imensa, **Keynes**, por todo conhecimento que me passou apesar da pouca idade (MUITO MESMO), **Luc**, a gente se mata forever pra não perder o costume, mas tu tá guardado no coração, **Ana Sala**, maravilhosa, forte, intensa e AMOR PURO, e aos professores **Vanessa Hatje, Pablo Santos e Guilherme Lessa** que, do jeito deles, nos fazem crescer como pessoas.

Ayran e Willian (para não ter briga, vai por ordem alfabética), impossível falar de vocês de forma separada. Tem que ser bem juntinhos os três (e eu durmo na ponta, primeirinha). O que vocês representam para mim é algo indescritível. O amor, ensinamentos, a amizade, a preocupação, o suporte psicológico e físico que vocês me deram nesses anos todos é algo que eu não sei se consigo retribuir como gostaria. Eu agradeço demais por ter vocês comigo. Não sei abrir mão de vocês e não quero! **AMO MUITO VOCÊS, OBRIGADA POR TUDO (PRINCIPAMENTE ESSE ANO), EU NÃO CHEGARIA AQUI SEM VOCÊS!**

Lai, Ingrid, Manu, Theus, Amandinha, não posso esquecer de vocês, afinal a pessoa aqui precisa de uma luz de vez em quando né? Vocês representam para mim exemplos de pessoas e amigos que temos que cultivar para vida toda, são jeitos diferentes, mas corações **ENORMES, amo vocês!**

E nesses anos de faculdade ganhei uma família de coração, e que hoje não sei mais viver sem! **Tia Lúcia, tio Laurinho, Neto, Nanda, João, Lari e Gustavo**, que nossas festas e momentos de felicidades juntos só cresçam ainda mais, **AMO MUITO VOCÊS. Lucas**, obrigada por todo suporte, paciência, amizade, felicidade e principalmente pela família que você me deu. Não devolvo nunca mais!

Além dos amigos acadêmicos, preciso agradecer a **Juli**, que me inspira desde criança e já é uma mãezona de **Joaquim**. A **EMILAAAIII e DRICA** por cada momento que passamos juntas, por todo apoio carinho e por se fazerem presentes, mesmo estando geograficamente longe. **AMO MUITO VOCÊS!** E essa galera de Stella, **Igor, Afonso, Jack, Marola**, que fortalece sempre, foi um suporte absurdo nesse ano difícil, me dando o maior apoio. **VAMOS COMEMORAR MEUS CAMISAS 10!**

A todos vocês mencionados, descritos, lembrados nesse agradecimento, meu muito **OBRIGADA**. A presença de vocês aqui é a certeza que fazem diferença em minha vida!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE TABELAS	XII
LSTA DE EQUAÇÕES	XIV
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	XV
LISTA DE UNIDADES	XVII
RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XIX
1 INTRODUÇÃO	20
2 OBJETIVOS	22
2.1 Geral	22
2.2 Específicos	22
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	23
3.1 <i>n</i> -Alcanos	23
3.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	26
4 ÁREA DE ESTUDO	32
5 MATERIAIS E MÉTODOS	34
5.1 Análise granulométrica	34
5.2 Datação por ¹⁴ C e taxa de sedimentação.....	34
5.3 Extração de HPAs e <i>n</i> -Alcanos	35
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
6.1 Taxa de sedimentação e granulometria	39
6.2 Distribuição dos <i>n</i> -Alcanos totais	40
6.3 Determinação das fontes por <i>n</i> -Alcanos.....	42
6.4 Variação temporal dos n-Alcanos	44
6.5 Distribuição dos HPAS totais.....	48
7 CONCLUSÕES	50

REFERÊNCIAS.....	51
APÊNDICE.....	63

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Estrutura química dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos selecionados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. (Adaptado de Pampani & Sydnnes, 2013). 27**
- Figura 2 – Localização georeferenciada do complexo lagunar sul catarinense, da lagoa de Santo Antônio e do ponto de coleta do testemunho LAG 5, em Santa Catarina, Brasil..... 33**
- Figura 3 - Fotos elucidando o processo de extração das amostras. A) Pacote com amostra; B) *vial* de 30 ml com amostra e solvente preparados para extração no ultrassom; C) Colunas com sílica para filtração, posterior a extração; D) Balões de 100 ml com cobre para retirada do enxofre..... 38**
- Figura 4 – Vegetação do estado de Santa Catarina e omplexo lagunar sul catarinense destacado. Fonte: www.geoensino.net Adaptado de Epagri; Carraro, Fernando. Geografia de Santa Catarina. São Paulo; FTD, 2006.. 44**
- Figura 5- Perfil da concentração de n-Alcanos totais (Alcanos Totais, ng g⁻¹ em peso seco) e valores do Índice Preferencial do Carbono (IPC); Tamanho Médio de Cadeia (ACL₂₃₋₃₃); Índice de Produção Aquática (Paq); Índice Alcano (IA) encontrados no testemunho LAG 5. As diferentes cores representam os diferentes períodos de deposição encontrados, e os marcadores identificam amostras com possíveis erros de quantificação. A região destacada em vermelho refere-se ao primeiro período de deposição, a região azul indica o segundo período e a região laranja apresenta o terceiro período de deposição. A linha amarela tracejada indica um evento ainda não determinado que alterou os valores das razões por um período. 47**
- Figura 6 - Comparação entre as porcentagens de cada composto nas amostras. 49**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Razões diagnósticas utilizadas na identificação das fontes de <i>n</i>-Alcanos depositados em um sistema aquático, bem como alguns de seus valores limites usados nessa identificação. (PAQ = Índice de Produção Aquática; ACL = Tamanho Médio da Cadeia variando de 23 a 33 carbonos; IA = Índice Alcano; IPC = Índice Preferencial do Carbono)	26
Tabela 2 - Solubilidade na água (AS, mg L⁻¹); coeficiente de partição Octanol-Água (Log Kow); Ponto de Ebulição (PE, °C) e propriedades tóxicas dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos considerados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (n.e. = Não encontrado); Fonte: (Richardson, 2018; AAQG, 2018).....	28
Tabela 3 - Razões diagnósticas utilizadas na identificação da origem dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em ambientes aquáticos e os valores usados para identificar essa origem.....	31
Tabela 4 - Profundidade (cm) da amostra no testemunho coletado e ano de deposição (<i>anno domini</i>) da fração calculada através da taxa de sedimentação determinada pelo decaimento radioativo do C¹⁴	39
Tabela 5- Profundidade (cm) da amostra no testemunho usado no presente estudo e a distribuição das frações granulométricas dessas amostras (%). Somente areia média e fina foram detectadas.....	40
Tabela 6- Concentração de <i>n</i>-Alcanos totais (Alcanos Totais, ng g⁻¹ em peso seco) e valores do Índice Preferencial do Carbono (IPC); Tamanho Médio de Cadeia (ACL); Índice de Produção Aquática (PAQ); Índice Alcano (AI) encontrados no testemunho LAG 5.....	41
Tabela 7- Variação da concentração de <i>n</i>-Alcanos totais (Alc Tot, ng g⁻¹ em peso seco) encontradas no presente estudo e em outros trabalhos realizados em estuários/lagunas tropicais e sub-tropicais	42

Tabela 8 - Somatório das concentrações dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (ΣHPAs Totais) analisados no testemunho LAG 5	
.....	48

LISTA DE EQUAÇÕES

- Equação 1** $IPC = \frac{1}{2} \left(\frac{[n-C25]+[n-C27]+[n-C29]+[n-C31]+[n-C33]}{[n-C24]+[n-C26]+[n-C28]+[n-C32]} + \frac{[n-C25]+[n-C27]+[n-C29]+[n-C31]+[n-C33]}{[n-C26]+[n-C28]+[n-C32]+[n-C34]} \right) \dots\dots\dots 24$
- Equação 2** $PAQ = \frac{[n-C23]+[n-C25]}{[n-C23]+[n-C25]+[n-C29]+[n-C31]} \dots\dots\dots 24$
- Equação 3** $IA = \frac{[n-C31]}{[n-C29]+[n-C31]} \dots\dots\dots 25$
- Equação 4** $ACL = \frac{\sum [n-Ci] \times i}{\sum [n-Ci]} \dots\dots\dots 25$
- Equação 5** $ANT/(ANT+FEN) = \frac{[antraceno]}{[antraceno + fenantreno]} \dots\dots\dots 29$
- Equação 6** $BaA/(BaA+CRI) = \frac{[benzo[a]antraceno]}{[benzo[a]antraceno + criseno]} \dots\dots\dots 29$
- Equação 7** $IP/(IP+BghiP) = \frac{[indeno[1,2,3-c,d]pireno]}{[indeno[1,2,3-c,d]pireno + benzo[g,h,i]perileno]} \dots\dots\dots 30$
- Equação 8** $FLU/(FLU+PIR) = \frac{[fluoranteno]}{[fluoranteno + pireno]} \dots\dots\dots 30$

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ACE: Acenafteno
- ACL: Acenaftileno
- ACL: Tamanho médio de cadeia utilizando *n*-Alcanos *n*-C₂₃ até *n*-C₃₃
- ANT: Antraceno
- BaA: Benzo[a]antraceno
- BaP: Benzo[a]pireno
- BbF: Benzo[b]fluoranteno
- BeP: Benzo[e]pireno
- BghiP: Benzo[ghi]perileno
- BkF: Benzo[k]fluoranteno
- C₃: Plantas cujo padrão fotossintético é do tipo C₃ (Calvin-Benson)
- C₄: Plantas cujo padrão fotossintético é do tipo C₄ (Hatche-Slack)
- CRI: Criseno
- DahA: Dibenzo[a,h]antraceno
- DCM: Diclorometano
- GeoqMar: Laboratório de Geoquímica Marinha
- FEN: Fenantreno
- FL: Fluoreno
- FLU: Fluoranteno
- HEX: Hexano
- HPAs: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
- IA: Índice Alcano
- IP: Indeno[1,2,3-cd]pireno
- IPC: Índice Preferencial do Carbono
- LDM: Limite de Detecção do Método
- M.O.: Matéria Orgânica
- NAF: Naftaleno
- PAQ: Índice de Produção Aquática
- PIR: Pireno
- UFBA: Universidade Federal da Bahia
- UFPA: Universidade Federal do Pará
- USEPA: *United States Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

ΣHPAs: Somatório de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

ΣAHPAs: Somatório de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos de alto peso molecular

ΣBHPAs: Somatório de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos de baixo peso molecular

LISTA DE UNIDADES

%: porcentagem

μL : microlitro

cm: centímetro

g: grama

mL: mililitro

mm: milímetro

km: quilômetro

ng g^{-1} : nanograma por grama

$^{\circ}\text{C}$: grau Celcius

RESUMO

No presente estudo, analisou-se a distribuição de *n*-Alcanos e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em amostra de sedimento de um testemunho coletado na lagoa de Santo Antônio, Santa Catarina, Brasil, para avaliação das fontes de matéria orgânica da região. Dados da distribuição granulométrica e a taxa de sedimentação (C^{14}) foram disponibilizados para melhor interpretação. A fração granulométrica predominantemente foi areia média. As idades dos testemunhos vão de 972 (base) até 1938 (topo), em *anno domini*. As concentrações de *n*-Alcanos totais variaram de 1.466 a 19.878 ng g⁻¹ em peso seco, com o perfil exibindo um aumento do aporte de matéria orgânica ao longo do tempo. Aplicando as razões diagnósticas para *n*-Alcanos tivemos que o Índice Preferencial do Carbono (IPC) variou de 1,41 a 7,38, com maior influência de plantas dicotiledôneas na matéria orgânica depositada. O Índice de Produção Aquática (PAQ) variou de 0,02 a 0,18, mostrando mudança de fonte de macrófitas emersas para plantas terrígenas ao longo do tempo. O Tamanho Médio da Cadeia (ACL; analisando de *n*-C₂₃ – *n*-C₃₃) variou de 29,0 a 30,7, indicando que a maior influência na matéria orgânica da região é de plantas terrígenas. O Índice Alcano (IA) variou de 0,14 a 0,53, mostrando predomínio de influência de plantas do tipo C₃. As concentrações de HPAs totais variaram de 117 a 621 ng g⁻¹. Comparado a outros estudos, essas são concentrações elevadas. Porém, na época de deposição do sedimento ainda não havia influência antrópica na região. Dessa forma, a origem dos HPAs é natural. Os compostos predominantes nas amostras foram o fenantreno, fluoreno e pireno, respectivamente. Não foi possível aplicar as razões diagnósticas para HPAs, pois os compostos analisados não são específicos para estudos paleoambientais.

PALAVRAS-CHAVE: Testemunho, Matéria Orgânica, sedimento, Sistema Costeiro.

ABSTRACT

In the present study, the distribution of *n*-Alkanes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in a sediment sample from a sample collected in the Santo Antônio lagoon, Santa Catarina, Brazil, was analyzed. to evaluate the sources of organic matter in the region. Data on the granulometric distribution and sedimentation rate (C^{14}) were available for better interpretation. The granulometric fraction was predominantly medium sand. The ages of the testimonies range from 972 (base) to 1938 (top), in *anno domini*. Concentrations of total *n*-Alkanes varied from 1466 to 19888 $ng\ g^{-1}$ dry weight, with the profile exhibiting an increase in the input of organic matter over time. Applying the diagnostic reasons for *n*-Alkanes we had that the Carbon Preferential Index (CPI) ranged from 1.41 to 7.38, with greater influence of dicotyledonous plants on deposited organic matter; The Aquatic Production Index (PAQ) ranged from 0.02 to 0.18, showing the source change of emergent macrophytes to terrestrial plants over time; The Average Chain Length (ACL; analyzing of *n*-C₃₃-*n*-C₃₃) varied from 29.0 to 30.7, indicating that the major influence on organic matter in the region is terrigenous plants; The Alkano Index (AI) ranged from 0.14 to 0.53, showing predominance of C3 type plants. Total PAHs concentrations ranged from 117 to 621 $ng\ g^{-1}$. Compared to other studies at high concentrations. However, at the time of deposition of the sediment there was still no anthropic influence in the region, so the origin of the PAHs is natural. The predominant compounds in the samples were phenanthrene, fluoreno and pyrene, respectively. The diagnostic reasons for PAHs could not be applied because the compounds analyzed are not specific for paleoenvironmental studies.

KEY-WORDS: Core, Organic Matter, sediment, Coastal System.

1 INTRODUÇÃO

Os manguezais são ecossistemas costeiros tropicais/sub-tropicais que estão sujeitos aos regimes de marés e encontram-se em regiões de transição entre os ambientes marinhos e terrestres (Maia et al., 2006; Cunha-Lignon et al., 2009a). Eles são formados por uma série de fisionomias vegetais resistentes ao fluxo de maré que compreende desde espécies arbustivas até árvores de grande porte (MMA, 2018). Essas regiões caracterizam-se por serem propícias para reprodução e proteção de diversas espécies de organismos vivo, constituindo zonas de elevada produtividade biológica. Além disso, eles são grandes estocadores de matéria orgânica (Alongi, 2008), tendo um papel importante no ciclo global do carbono. Assim, o Ministério do Meio Ambiente do Brasil considera essas regiões como “Áreas Prioritárias para Conservação da Biodiversidade Costeira Brasileira” com importância biológica, recomendando-se a criação de Unidades de Conservação no local (MMA, 2007).

A ocorrência dos manguezais no Brasil se dá em 13.762 km², indo desde o Oiapoque (Amapá) até Laguna (Santa Catarina) (Kjerfve&Lacerda, 1993). Aquele localizado na região sul do país caracteriza-se por apresentar um diminuto número de espécies arbustivas e arbóreas. Essas desenvolvem-se em bancos de lodo depositados em regiões de baixa hidrodinâmica de baías e ao longo das barras dos rios que deságuam nessas mesmas baías. Constituem-se, assim, uma vegetação muito característica e desempenham um aspecto fitofisionômico muito expressivo. Na ilha de Santa Catarina, ocorre o limite austral da espécie *Rizophora mangle* e de espécies de restinga (ex.: *Ipomea pes-caprae*, *Remiria maritima*, *Scaevola plumieri*, etc; Sobrinho et al., 1969).

A lagoa de Santo Antônio, localizada no município de Laguna (SC), é considerado o limite sul da ocorrência de manguezais no Oceano Atlântico Oeste (Alves, 2001). A vegetação nessa lagoa caracteriza-se por apresentar uma composição homogênea, com predomínio de *Laguncularia racemosa*, e ocorrência de *Avicennia schauriana*. Há também ocorrência de *Spatina densiflora* e *Acrostichum aureum* (Soares et al., 2012).

Apesar de sua importância ecológica, a lagoa de Santo Antônio apresenta distintas pressões antropogênicas que podem influenciar na qualidade de seu manguezal. O aporte de água doce para a região se dá através do rio Tubarão.

Esse desemboca na lagoa após percorrer uma distância de 120 km e drenar uma área de 5.640 km² (SDM, 1997). No seu percurso, o rio passa por regiões onde há atividades de mineração (extração de carvão), esgotos urbano-industrial (com despejo de efluentes tóxicos), engenhos de mandioca e lavouras (com o lançamento de agrotóxicos), etc (SDM, 1997). Também tem o cultivo de mitilicultura, ostreicultura, piscicultura e a carcinicultura na região (Epagri, 2002). Além disso, em Laguna há no entorno da lagoa de Santo Antônio a presença do porto pesqueiro de Laguna. Esse, durante sua construção, desmatou grandes áreas de vegetação de restinga e de Mata Atlântica, soterrou manguezais e lagoas costeiras, e alterou a dinâmica costeira com a construção de moles e enrocamentos (Scherer et al., 2006). Há também o lançamento de esgotos domésticos para região, uma vez que existe um déficit de saneamento básico nos esgotos lançados *in situ* (Scherer et al., 2006).

Fatores climáticos, oceanográficos e humanos controlam a ocorrência e desenvolvimentos dos manguezais (Soares et al., 2012). Verificar como esses ambientes se comportaram no passado frente às pressões ambientais e antropogênicas permite prever quais serão seus comportamentos no futuro. Essas avaliações podem ser feitas através da caracterização das fontes terrígenas de matéria orgânica para o ambiente através da aplicação de marcadores orgânicos moleculares (Albergaria-Barbosa, 2013; Ranjan et al., 2015; Gireeshkumar et al., 2013) como os *n*-Alcanos e os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar as mudanças temporais das fontes de matéria orgânica para a lagoa de Santo Antônio (SC, Brasil) através da análise de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e *n*-Alcanos.

2.2 Específicos

- Verificar as mudanças nas concentrações dos *n*-Alcanos e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos ao longo do tempo;
- Identificar as possíveis fontes de *n*-Alcanos e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos para a região de estudo através da aplicação das razões diagnósticas;
- Verificar quais eventos ocasionaram as mudanças observadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Marcadores orgânicos moleculares são compostos que apresentam especificidade de fonte e alta estabilidade química (Philip, 1985; Volkman et al., 1992; Mudge & Norris, 1997; Takada & Eganhouse, 1998). Uma vez depositados, permanecem nos sedimentos, podendo ser associados a um determinado tipo de evento ou fonte de matéria orgânica (Colombo et al., 1989). Assim, esses compostos têm sido aplicados na área de geoquímica em estudos paleoambientais (Albaigés et al., 1984; Hu et al., 2009). Dentre os marcadores orgânicos moleculares estudados, podemos citar os *n*-Alcanos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

3.1 *n*-Alcanos

Os *n*-Alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados de cadeia linear (Miles, 1994; Tissot & Welte, 1978) encontrados nos sedimentos que contêm matéria orgânica (Miles, 1994). Eles são sintetizados por praticamente todos os seres vivos, entretanto suas principais fontes naturais para a maioria dos ambientes marinhos são as plantas terrestres e o fitoplâncton (Xing et al., 2011; Izart et al., 2012). Eles também podem ser encontrados na composição do petróleo (Pietro-Grande et al., 2010). A biossíntese desses compostos se dá através da decarboxilação de ácidos graxos, que contêm, geralmente, número par de átomos de carbono. Assim, os *n*-Alcanos produzidos pela biossíntese tendem a possuir número ímpar desse elemento (Killops & Killops, 2005). Além disso, grupos de produtores primários costumam apresentar distribuições características de seus homólogos. Organismos fitoplanctônicos normalmente sintetizam compostos com cadeias ímpares mais curtas (*n*-C₁₅ e *n*-C₁₇; Blumer et al., 1977). Macrófitas sintetizam preferencialmente *n*-Alcanos medianos (*n*-C₂₃ e *n*-C₂₅; Ficken et al., 2000). Em plantas superiores cujo padrão fotossintético é do tipo C₃ (Calvin-Benson) predomina a produção do *n*-C₂₉ (Rommerskirchen et al., 2006). Plantas superiores cujo padrão fotossintético é do tipo C₄ (Hatch-Slack) tendem a produzir maiores quantidades relativas de *n*-C₃₁ (Schefuß et al., 2003).

Baseando-se nas distribuições características dos compostos por cada grupo de produtor primário, a origem dos *n*-Alcanos pode ser facilmente atribuída

através da aplicação de determinadas razões das concentrações dos compostos encontrados.

O Índice Preferencial de Carbono (IPC; Equação 1) verifica, dentre as cadeias medianas e longas de *n*-Alcanos (*n*-C₂₄ a *n*-C₃₄), o predomínio de compostos ímpares sobre pares. Ele é usado para avaliar se a matéria orgânica encontrada em uma região é natural ou antropogênica (contaminação por petróleo; Eglinton & Hamilton, 1963;1967). Valores próximos a 1,0 indicam essa última fonte, enquanto que valores maiores que 5,0 mostram predomínio de fontes biogênicas terrígenas (Pietro-Grande et al., 2010). Albergaria-Barbosa (2013) também verificou que valores de IPC maiores que 5,0 são típicos de matéria orgânica provinda de dicotiledôneas e valores menores que 5,0, de monocotiledôneas (macrófitas).

$$\text{Equação 1 } \text{IPC} = \frac{1}{2} \left(\frac{[n-C25]+[n-C27]+[n-C29]+[n-C31]+[n-C33]}{[n-C24]+[n-C26]+[n-C28]+[n-C32]} + \frac{[n-C25]+[n-C27]+[n-C29]+[n-C31]+[n-C33]}{[n-C26]+[n-C28]+[n-C32]+[n-C34]} \right)$$

O Índice de Produção Aquática (PAQ; Equação 2) é usado para diferenciar o predomínio da contribuição de macrófitas e de plantas terrígena para a matéria orgânica depositada em um ambiente sedimentar aquático (Ficken et al., 2000; Huang et al., 2001). Esse relaciona compostos medianos (*n*-C₂₃ - *n*-C₂₅) com os de alto pelo molecular (*n*-C₂₉ - *n*-C₃₁). Valores menores que 0,1 são típicos de plantas terrígenas; entre 0,1 e 0,4, de macrófitas emersas; e maiores que 0,4, de macrófitas submersas e flutuantes (Ficken et al., 2000). Essa razão também pode ser usada para avaliar contribuições de monocotiledônea (PAQ < 0,1) e dicotiledôneas (PAQ > 0,1; Albergaria-Barbosa, 2003) para a matéria orgânica sedimentar.

$$\text{Equação 2 } \text{PAQ} = \frac{[n-C23]+[n-C25]}{[n-C23]+[n-C25]+[n-C29]+[n-C31]}$$

O Índice Alcano (IA; Equação 3) verifica a distribuição dos compostos pesados (*n*-C₂₉ e *n*-C₃₁). Ele é usado para avaliar, dentre as contribuições terrígenas, se há um maior aporte de matéria orgânica provinda de vegetações

do tipo C₃ ou do tipo C₄. Valores inferiores a 0,5 indicam predomínio daquele primeiro tipo de plantas superiores (C₃). Valores superiores a 0,5 sugerem que a fonte predominante entre os *n*-Alcanos de origem terrígena são as gramíneas do tipo C₄ (Rommerskirchen et al., 2003). Albergaria-Barbosa (2013) também verificou que menores valores que 0,5 estão associados à vegetação de manguezal e maiores valores, de restinga/mata ciliar.

$$\text{Equação 3 } IA = \frac{[n-C_{31}]}{[n-C_{29}]+[n-C_{31}]}$$

O Tamanho Médio da Cadeia (ACL; Equação 4) descreve qual é o número médio de átomos de carbono existente nas moléculas de *n*-Alcanos detectadas em uma amostra. Geralmente ele se baseia naqueles compostos de medianos ou de maior peso molecular (*n*-C₂₃ a *n*-C₃₃; Albergaria-Barbosa, 2013). Valores entre 23,0 e 25,0 representam uma maior contribuição de macrófitas à matéria orgânica sedimentar (Ficken et al., 2000). Valores entre 27,0 e 29,0 representam uma maior contribuição de plantas terrígenas do tipo C₃. Valores entre 31,0 e 33,0 representam maior contribuição de vegetação do tipo C₄ à matéria orgânica depositada (Collister et al., 1994; Rommerskirchen et al., 2006).

$$\text{Equação 4 } ACL = \frac{\sum[n-C_i] \times i}{\sum[n-C_i]}, \quad i=23-33, \text{ onde } C_i \text{ é o } n\text{-alcanos com } i \text{ números de carbono}$$

Na Tabela 1, tem-se o resumo das razões diagnósticas descritas acima e os valores usados para verificar as principais fontes de matéria orgânica para uma região.

Tabela 1- Razões diagnósticas utilizadas na identificação das fontes de *n*-Alcanos depositados em um sistema aquático, bem como alguns de seus valores limites usados nessa identificação. (PAQ = Índice de Produção Aquática; ACL = Tamanho Médio da Cadeia variando de 23 a 33 carbonos; IA = Índice Alcano; IPC = Índice Preferencial do Carbono)

Índice	Limites	Origens	Referências
PAQ	< 0,1	Plantas terrígenas	Ficken et al. (2000)
	0,1 – 0,4	Macrófitas emersas	
	> 0,4	Macrófitas submersas e flutuantes	
ACL	23,0 – 25,0	Macrófitas	Ficken et al., (2000); Collister et al., (1994); Rommerskirchen et al. (2006)
	27,0 – 29,0	Plantas superiores tipo C ₃	
	31,0 – 33,0	Plantas superiores tipo C ₄	
IA	< 0,5	Plantas superiores tipo C ₃	Rommerskirchen et al. (2003)
	> 0,5	Plantas superiores tipo C ₄	
IPC	< 5	Monocotiledôneas	Albergaria-Barbosa (2013)
	> 5	Dicotiledôneas	

$$IPC = 0,5 * \left(\frac{[n-C_{25}] + [n-C_{27}] + [n-C_{29}] + [n-C_{31}] + [n-C_{33}]}{[n-C_{24}] + [n-C_{26}] + [n-C_{28}] + [n-C_{30}] + [n-C_{32}]} + \frac{[n-C_{25}] + [n-C_{27}] + [n-C_{29}] + [n-C_{31}] + [n-C_{33}]}{[n-C_{26}] + [n-C_{28}] + [n-C_{30}] + [n-C_{32}] + [n-C_{34}]} \right)$$

$$PAQ = \frac{[n-C_{23}] + [n-C_{25}]}{[n-C_{23}] + [n-C_{25}] + [n-C_{29}] + [n-C_{31}]}$$

$$IA = \frac{[n-C_{31}]}{[n-C_{29}] + [n-C_{31}]}$$

$$ACL = \frac{\sum [n-C_i] * i}{\sum [n-C_i]}, \text{ para } i=23-33, \text{ onde } C_i \text{ é o } n\text{-alcanos com } i \text{ números de carbono}$$

3.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os HPAs são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio, organizados em dois ou mais anéis benzênicos condensados (Celino et al., 2006). Por terem efeito tóxico, mutagênico e carcinogênico muitos estudos avaliam sua distribuição no ambiente (Baumard et al., 1998; Oliva et al., 2010;

Almeida, 2014). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), com base na toxicidade, potencial de exposição e frequência de ocorrência em locais contaminados, classificou 16 HPAs como contaminantes prioritários em análises ambientais. Estes são o acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[ghi]perileno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno [1,2,3-cd]pireno, naftaleno, fenantreno e pireno (Chen & Chen, 2011; Figura 1). Na Tabela 2, tem-se as propriedades físico-químicas e tóxicas desses 16 HPAs prioritários.

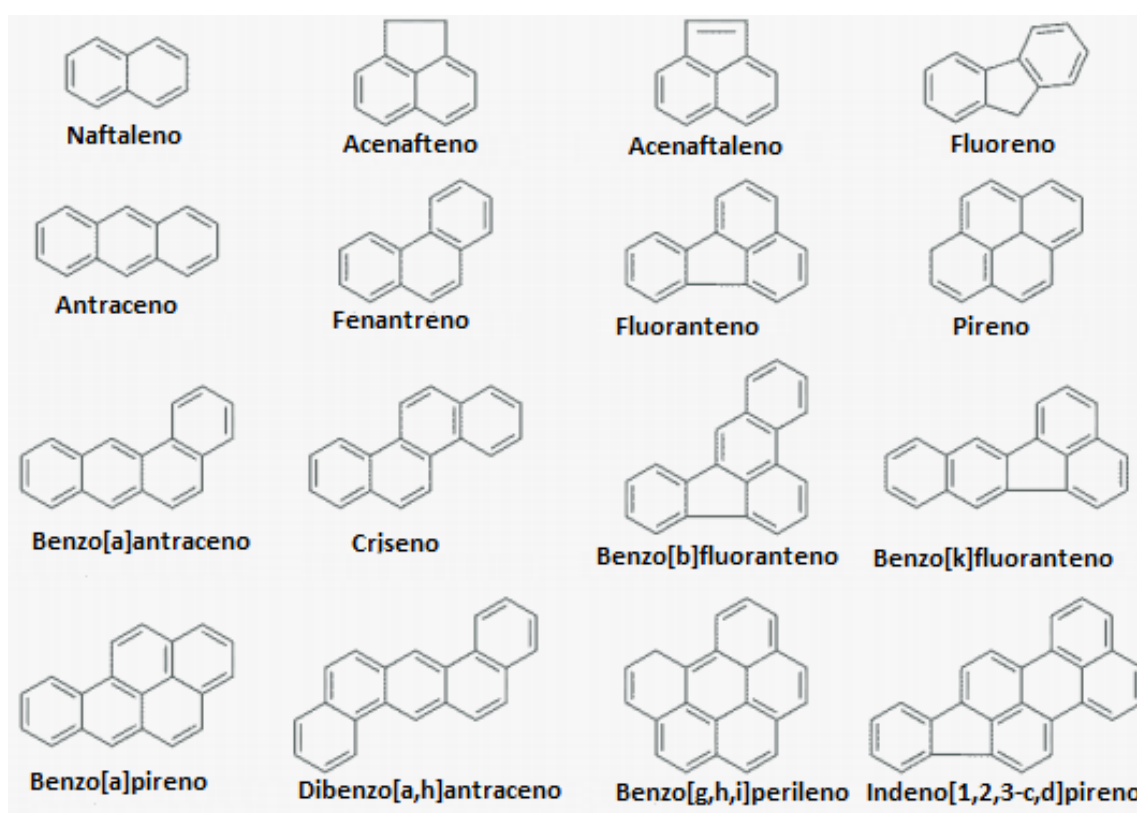


Figura 1 - Estrutura química dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos selecionados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. (Adaptado de Pampani & Sydnés, 2013).

Tabela 2 - Solubilidade na água (AS, mg L⁻¹); coeficiente de partição Octanol-Água (Log K_{ow}); Ponto de Ebulição (PE, °C) e propriedades tóxicas dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos considerados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (n.e. = Não encontrado); Fonte: (Richardsdonl, 2018)

Composto	AS	Log K _{ow}	PE	Propriedades tóxicas
Naftaleno	32	3,36	217,9	n.e.
Acenaftaleno	3,93	4,08	280	n.e.
Acenafteno	3,4	4,32	297	n.e.
Fluoreno	1,9	4,18	295	Carcinogênico
Fenantreno	1-1,3	4,46	340	Carcinogênico
Antraceno	0,05-0,07	4,45	339,9	Carcinogênico
Fluoranteno	0,26	5,53	384	Genotóxico, Carcinogênico
Pireno	0,14	5,3	404	Tóxico, Carcinogênico
Benzo[a]antraceno	0,01	5,6	437,6	Tóxico, Genotóxico, Carcinogênico
Criseno	0,002	5,6	448	Tóxico, Genotóxico, Carcinogênico
Benzo[b]fluoranteno	0,0014	6,6	n.e.	Tóxico, Genotóxico, Carcinogênico
Benzo[k]fluoranteno	0,0008	6,85	480	Tóxico, Genotóxico, Carcinogênico
Benzo[a]pireno	0,0038	6	311	Tóxico, Genotóxico, Carcinogênico
Dibenzo[a,h]antraceno	0,0005	6	524	Tóxico, Genotóxico, Carcinogênico
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,00053	7,7	536	Tóxico, Genotóxico, Carcinogênico
Benzo[ghi]perileno	0,00026	7	>500	Tóxico, Genotóxico, Carcinogênico

Todos os HPAs, incluindo os 16 prioritários, podem ser divididos em dois grupos principais. Os HPAs de menor massa molecular são aqueles que possuem 2 ou 3 ciclos aromáticos (Neff, 1979). Estes são mais frequentemente encontrados no petróleo e derivados. Por isso, quando encontrados no ambiente, eles estão mais associados as fontes petrogênicas de contaminação (Wang et al., 1999; Yunker et al., 2002).

Já os HPAs de maior massa molecular possuem mais de 3 ciclos aromáticos (Bouloubassi & Saliot, 1993). Eles também são encontrados no petróleo, mas em menores proporções. Suas formações se dão através de maiores temperaturas. Por isso, a presença deles no ambiente geralmente está associada com processos de combustão de biomassa vegetal, carvão ou de outros combustíveis fósseis (Neff, 1979; Yunker et al., 2002).

Para diferenciar as fontes de HPAs se faz uso de razões diagnósticas. Elas relacionam a estabilidade termodinâmica relativa entre diferentes compostos de mesmo peso molecular (compostos isômeros), porém, com estabilidade química diferente (Yunker et al., 2002). Quando a diferença de calor de formação é alta, uma determinada condição energética favorece um ou outro isômero individualmente. Assim, é possível distinguir os processos de formação e origem correspondentes de cada isômero através da aplicação de razões diagnósticas (Yunker et al., 2002).

A razão ANT/(ANT+FEN) (Equação 5) é aquela entre a concentração do antraceno e a soma das concentrações do fenantreno e antraceno. Nesta , valores menores que 0,1 indicam fontes petrogênicas de contaminação por HPAs e os valores maiores que 0,1 indicam compostos provindos através de processos de combustão (Budzinski et al., 1997).

$$\text{Equação 5 } \text{ANT}/(\text{ANT}+\text{FEN}) = \frac{[\text{antraceno}]}{[\text{antraceno} + \text{fenantreno}]}$$

A razão BaA/(BaA+CRI) (Equação 6) relaciona a concentração do benzo[a]antraceno com a soma das concentrações dos benzo[a]antraceno e criseno. Quando seus valores são menores que 0,2, há um indício de contaminação provinda por fontes petrogênicas. Quando o valor está entre 0,20 a 0,35, a contaminação tem origem petrogênica ou pirogênica. Quando essa razão tem valores maiores que 0,35, há indícios de fontes pirogênicas de contaminação por HPAs (Yunker et al., 2002).

$$\text{Equação 6 } \text{BaA}/(\text{BaA}+\text{CRI}) = \frac{[\text{benzo[a]antraceno}]}{[\text{benzo[a]antraceno} + \text{criseno}]}$$

A Razão IP/(IP+BghiP) (Equação 7) se dá através da divisão entre a concentração do indeno[1,2,3-c,d]pireno e a soma das concentração dos indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo[g,h,i]perileno). Nesta razão, quando os valores são menores que 0,2 a fonte de HPAs para uma região é o petróleo. Se estiver entre 0,2 e 0,5, ela é de combustão de combustíveis fósseis. Valores maiores

que 0,5 implicam em HPAs que se originaram através da combustão de vegetal, de madeira e de carvão (Yunker et al., 2002).

$$\text{Equação 7 } IP/(IP+BghiP) = \frac{[\text{indeno}[1,2,3-c,d]\text{pireno}]}{[\text{indeno}[1,2,3-c,d]\text{pireno} + \text{benzo}[g,h,i]\text{perileno}]}$$

A Razão FLU/(FLU+PIR) (Equação 8) se dá através da concentração do fluoranteno sobre a soma das concentrações do fluoranteno e pireno. Valores desta razão menores que 0,4 sugerem fontes associadas ao petróleo; entre 0,4 e 0,5 são mais características de combustível fóssil (veículo e petróleo bruto), já os valores maiores que 0,5 indicam fontes pirolíticas de HPAs (Yunker et al., 2002).

$$\text{Equação 8 } FLU/(FLU+PIR) = \frac{[\text{fluoranteno}]}{[\text{fluoranteno} + \text{pireno}]}$$

Na Tabela 3, tem-se um resumo das razões supracitadas e de seus valores diagnósticos.

Tabela 3 - Razões diagnósticas utilizadas na identificação da origem dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em ambientes aquáticos e os valores usados para identificar essa origem

Razões	Limites	Origens	Referências
ANT/ (ANT+FEN)	< 0,1	Petrogênica	Budzinski et al. (1997)
	> 0,1	Pirolítica	Yunker et al. (2002)
BaA/ (BaA+CRI)	< 0,20	Petrogênica	
	0,20 - 0,35	Queima de combustíveis fósseis	Yunker et al. (2002)
	> 0,35	Combustão de biomassa e carvão	
IP/ (IP+BghiP)	< 0,2	Petrogênica	Yunker et al. (2002)
	0,2 - 0,5	Queima de combustíveis fósseis	Chen&Chen (2011)
	> 0,5	Combustão de biomassa e carvão	
FLU/ (FLU+PIR)	< 0,4	Petrogênica	
	[0,4 - 0,5]	Queima de combustíveis fósseis	Yunker et al. (2002)
	> 0,5	Combustão de biomassa e carvão	

An/(An+Fen)= [Antraceno]/([Antraceno]+[Fenantreno])

BaA/(BaA+Cri)= [Benzo[a]Antraceno]/([Benzo[a]Antraceno]+[Criseno])

IP/(IP+BghiP)= [Indeno[1,2,3-cd]Pireno]/([Indeno[1,2,3-cd]Pireno] + [Benzo[ghi]Perileno])

FLU/(FLU+Pir) [Fluoranteno]/([Fluoranteno+Pireno])

4 AREA DE ESTUDO

A costa centro-sul catarinense tem um valioso patrimônio sedimentológico e arqueológico do Brasil (Giannini, 2010). Nesse contexto, encontra-se o sistema lagunar sul catarinense, composto de três setores conhecidos como lagoa do Mirim, de Imaruí e de Santo Antônio (Figura 2). Ele está situado em uma planície costeira originada a partir das variações do nível relativo do mar, resultantes das modificações paleoclimáticas ocorridas no final do período do Holoceno superior (Beltrame, 2003; Machado, 2008). Essa planície é composta de depósitos eólicos, turfáceos, deltáicos intralagunares, lagunares e cordões litorâneos de diversas idades (Caruso, 1993).

O clima do estado é influenciado principalmente pelo relevo, que aliado aos sistemas atmosféricos geram variações climáticas ao longo de Santa Catarina (Monteiro, 2001) e pela sua latitude, pois encontra-se fora dos trópicos, conseqüentemente, recebendo menos quantidade de radiação solar (Santa Catarina, 1986), de modo geral, nos meses de verão ocorre o domínio de massas de ar tropical, sobretudo da Massa Tropical Atlântica, enquanto que nos meses mais frios aumenta a influência da Massa Polar Atlântica (Monteiro & Furtado, 1995). Esse avanço da Massa Polar Atlântica junto com as correntes oceânicas originadas na Antártica, que limitam a expansão dos manguezais no sul do país (Alves, 2001). Tornando o manguezal próximo a Laguna o limite da ocorrência de manguezal no Sul do Brasil.

No total, o sistema lagunar sul-catarinense possui 220 km². Ele faz parte de uma bacia que tem o rio Tubarão como principal afluente (Souza-Mosimann & Laudares-Silva, 2005). Com vazão média estimada em 50 m³ s⁻¹ (SDM, 1997). Esse desemboca na lagoa de Santo Antônio (Figura 2), área de estudo usada no presente trabalho. Essa lagoa tem 33,85 km², é a única do sistema que possui comunicação permanente com o mar pela Barra de Laguna (Figura 1; Scherer et al., 2006).

A lagoa de Santo Antônio, assim como todo o sistema lagunar sul catarinense, não possui boas condições de circulação de água. As principais forçantes hidrodinâmicas são o fluxo fluvial, regime de ventos e correntes de maré (Vargas et al., 2001). Sendo que o vento exerce um papel importante na

circulação entre as águas dos lagos, a ponto de muitas vezes, ser mais eficiente que a variação do nível do mar (Beltrame, 2003).

Em relação a vegetação na lagoa de Santo Antônio temos, na borda sudoeste, um pequeno manguezal dominado por *Laguncularia racemosa* (Soriano-Sierra, 1991), algodoeiro de praia (*Hibiscus tiliaceus* var. *fernanbucensis*) e samambaia de mangue (*Acrostichum danaefolium*) (Klein, 1978), *Avicennia schaueriana*, *Spartina densiflora* e *Acrosticum aurum*, (Soares et al. 2012). No delta do rio Tubarão, principal afluente da lagoa, há ocorrência de siriúba (*Avicennia schaueriana*), mangue-branco (*Laguncularia racemosa*). Já nas margens desse rio, há também ocorrência dos capins praturás (*Spartina densiflora* e *S. alterniflora*) (Klein, 1978; 1984; Reitz, 1954).



Figura 2 – Localização georreferenciada do complexo lagunar sul catarinense, da lagoa de Santo Antônio e do ponto de coleta do testemunho LAG 5, em Santa Catarina, Brasil

5 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras usadas no presente estudo foram cedidas pelo grupo de pesquisa do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA-USP). Elas compreendem o testemunho LAG 5, localizado nas coordenadas 28°29'36,18" S e 48°47'48,63" O, coletado em 2015, na Lagoa de Santo Antônio. Nessa amostragem, foi utilizado um Amostrador Russo. Ainda em campo, as amostras foram mantidas a 4°C afim de impedir o crescimento de microrganismos. As amostras utilizadas nesse presente estudo foram aquelas compreendidas nas profundidades 7cm, 13cm, 22cm, 33cm, 38cm, 47cm, 60cm, 72cm, 82cm e 96cm do testemunho.

5.1 Análise granulométrica

As distribuições das frações granulométricas foram analisadas pelo Grupo de Sedimentologia e Dinâmica Ambiental da Universidade Federal do Pará (UFPA). O pré-tratamento do sedimento foi feito com peróxido de hidrogênio (10%) para remover a matéria orgânica, e o ultrassom para dispersar as partículas sedimentares antes da determinação granulométrica. O tamanho dos grãos foi determinado por difração a laser em um SHIMADZU SALD 2101 do Laboratório de Dinâmica Costeira da UFPA e a classificação do tamanho dos grãos baseou-se na distribuição de Wentworth (1922).

As amostras utilizadas para análise granulométrica não foram as mesmas usadas nas análises dos marcadores moleculares. Elas foram aquelas contidas a cada 5 cm do testemunho a partir da superfície (0 cm) até sua base (100 cm).

5.2 Datação por ¹⁴C e taxa de sedimentação

O pré-tratamento das amostras para análise de ¹⁴C foi realizado no Laboratório C-14 CENA-USP. O processo de grafitização foi realizado no Laboratório de Radiocarbono da Universidade Federal Fluminense (LACUFF), conforme Macario (2003). As amostras foram datadas por Espectrometria de Aceleração de Massa (AMS), no Centro de Estudos Aplicados a Isótopos da Universidade da Georgia (UGAMS). Através da datação, calculou-se a taxa de sedimentação do testemunho.

5.3 Extração de HPAs e *n*-Alcanos

As análises de *n*-Alcanos e HPAs foram realizadas no Laboratório de Geoquímica Marinha da Universidade Federal da Bahia (GeoqMar – UFBA) em parceria com o Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) da mesma universidade. Para evitar possíveis contaminações, toda vidraria utilizada nas análises foi imersa por, pelo menos, 24 horas em uma solução de detergente Extran® 5%, enxaguada 3 vezes em água corrente e posteriormente 3 vezes com água destilada. Em seguida, com exceção da vidraria volumétrica, todo o material foi seco em estufa a 150°C e calcinado por 4 horas à 450°C. O material volumétrico foi seco em temperatura ambiente e descontaminado com o uso de *n*-hexano (HEX) e 5 vezes com diclorometano (DCM)

Cerca de 4g de sedimento foi pesado (balança analítica) em *vials* de 30ml. Adicionou-se os sub-rogados (50 µl de *p*-terfenil de 2000 µg ml⁻¹; 10 µl de hexadeceno e 10 µl de eicoseno 100 µg ml⁻¹ os dois) e 25 ml mistura de solvente HEX:DCM (1:1). Colocou-se as amostras no ultrassom por 15 minutos a 50°C. Posteriormente, o sobrenadante foi retirado utilizando uma pipeta *Pausteur*, sendo ele filtrado em uma coluna com aproximadamente 1cm de sulfato previamente calcinado. Todo o procedimento foi realizado mais duas vezes para cada amostra. A solução resultante foi armazenada em balões de 100 mL com cobre ativado para retirada do enxofre. Em seguida, o cobre foi retirado e as amostras foram concentradas no evaporador rotativo à vácuo (Buchi® Rotavapor® R-215), sendo transferidas para *vials*. As soluções foram avolumadas em 500 µl e entregues para quantificação dos HPAs em um cromatografo a gás acoplado a espectrometria de massa (GC-MS).

Após essa etapa, as mesmas amostras foram utilizadas para determinação de *n*-Alcanos. A etapa de cromatografia líquida foi feita em uma coluna contendo 3 g de sílica (previamente calcinada e 100% ativada) e no topo uma camada com cerca de 2 mm de sulfato (previamente calcinado) como fase estacionária e utilizando 10 ml de hexano como solução de arraste. Em seguida, os extratos foram concentrados no evaporador rotativo à vácuo (Buchi® Rotavapor® R-215), transferidos para *vials*, avolumadas a 100 µl, sendo entregues para quantificação dos *n*-Alcanos no cromatografo a gás com detector de ionização em chamas (GC-Fid).

Para quantificação dos 16 HPAs realizada utilizou-se uma coluna capilar de sílica (HP-5 MS, 30 m x 250 μm x 0,25 μm de espessura do filme). A temperatura inicial do forno foi de 100°C, com posterior aquecimento de 10°C min^{-1} até 200°C, permanecendo por 1,5 minuto, seguido por 25°C min^{-1} até 250°C mantido por 2 minutos, ao fim 5°C min^{-1} até atingir 300°C. A temperatura da fonte de íons foi de 230°C e do quadrupolo 150°C. Gás hélio, com alto grau de pureza, foi utilizado como gás de arraste a um fluxo de 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. A calibração interna do equipamento, para quantificação dos HPAs, foi obtida através da injeção de cinco padrões com uma mistura dos 16 HPAs prioritários com concentrações variando entre 10 e 200 $\mu\text{g l}^{-1}$. O coeficiente de correlação aceito para essas curvas foi de 0,99. As taxas de recuperação do sub-rogado nas amostras variaram entre 65% a 150% para HPAs. As amostras 13 cm e 82 cm foram excluídas devido à baixa recuperação.

Os *n*-Alcanos quantificados foram aqueles entre *n*-C₂₀ a *n*-C₃₅, representando os compostos produzidos por vegetação terrígena e macrófitas (Blumer et al., 1971; Brassel, 1993; Yang, 2017). Na quantificação dos *n*-Alcanos foi utilizado uma coluna capilar de sílica (HP-1, 15 m x 250 μm x 0,25 μm de espessura do filme). A temperatura do sistema de injeção foi programada para 300°C. A temperatura inicial do forno foi de 40°C, com posterior aquecimento de 10 °C min^{-1} até 300°C, permanecendo por 12 minutos. Utilizou-se Hidrogênio de 99,999 pureza, como gás de arraste a um fluxo de 1 ml min^{-1} . A calibração interna do equipamento foi feita através da construção de uma curva analítica obtida a partir da injeção de padrões com sete concentrações de *n*-Alcanos distintas. O coeficiente de correlação aceito para essas curvas foi de 0,95. As taxas de recuperação do sub-rogado variaram de 31,35% a 64%. Algumas dessas recuperações são consideradas baixas. Mesmo assim verificou-se o perfil de *n*-Alcanos uma vez que são usadas razões para verificar fonte de matéria orgânica e não a concentração dos compostos. As amostras 38 cm, 60 cm e 72 cm foram excluídas pois não foram identificados *n*-Alcanos.

Para calcular o Limite de Detecção do Método (LDM), fortificou-se dez replicatas (10 g) com uma mistura dos 16 HPAs prioritários e com um padrão de *n*-Alcanos contendo compostos com 8 a 40 átomos de carbono. O LDM foi calculado multiplicando-se o valor do desvio padrão (S) das concentrações

encontradas em cada composto analisado por 3 (Wade & Cantillo, 1994). Os LDM obtidos variaram de 0,06 a 0,53 ng g⁻¹ peso seco para HPAs (Apêndice Tabela 1) e 0,7 a 33,5 ng g⁻¹ peso seco para *n-Alcanos* (Apêndice Tabela 4)

Para avaliar a contaminação do procedimento analítico, foi realizada análise de uma amostra branco a cada 10 amostras. O branco é uma matriz submetida aos mesmos procedimentos analíticos de extração, purificação e quantificação que as amostras. No presente estudo foi usado como branco 10 g de sulfato de sódio calcinado. Todo composto quantificado nele ficou menor que 3 vezes o LDM e, quando detectado, foi subtraída sua concentração daquelas encontradas nas amostras analisadas (Apêndice, Tabela 1 para HPAS e Tabela 4 para *n-Alcanos*).

Uma amostra fortificada também foi avaliada em duplicata através dos mesmos procedimentos analíticos utilizados nas amostras. Nelas foram usados padrões com concentrações conhecidas de todos os compostos analisados. No presente estudo a amostra fortificada foi 10 g de sulfato calcinado, pois não havia massa de amostra suficiente (Apêndice, Tabela 1 para HPAS e Tabela 4 para *n-Alcanos*). Análises em duplicata desses brancos fortificados foram realizadas para verificar a precisão do método (Apêndice, Tabela 1 para HPAS e Tabela 4 para *n-Alcanos*).

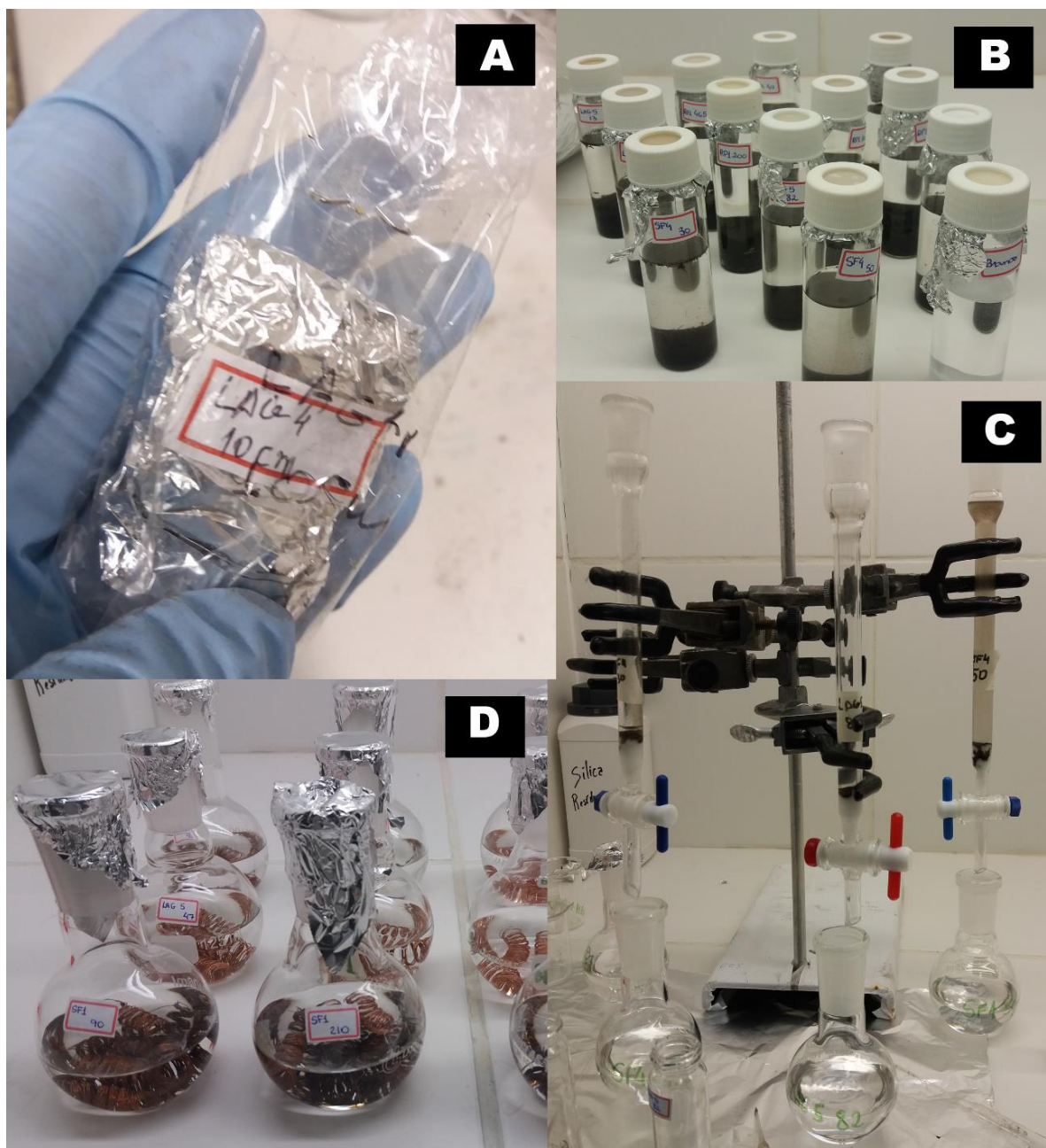


Figura 3 - Fotos elucidando o processo de extração das amostras. A) Pacote com amostra; B) *vial* de 30 ml com amostra e solvente preparados para extração no ultrassom; C) Colunas com sílica para filtração, posterior a extração; D) Balões de 100 ml com cobre para retirada do enxofre.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Taxa de sedimentação e granulometria

A taxa de sedimentação encontrada para o presente testemunho foi 0,92 mm ano⁻¹. A partir dessa taxa, pode-se calcular as idades (*anno domini*) de cada amostra avaliada (Tabela 4). E as amostras usadas para avaliação do perfil granulométrico, que são diferentes das amostras utilizadas nas análises deste trabalho, mostraram que as amostras são arenosas. Foram encontradas somente as frações areia média e fina (Tabela 5). Aquela foi predominante, com conteúdo variando de 76,3% a 86,5%.

Tabela 4 - Profundidade (cm) da amostra no testemunho coletado e ano de deposição (*anno domini*) da fração calculada através da taxa de sedimentação determinada pelo decaimento radioativo do C¹⁴

Profundidade (cm)	Ano (<i>anno domini</i>)
7	1938
13	1873
22	1775
33	1656
38	1602
47	1498
60	1362
72	1232
82	1124
96	972

Tabela 5- Profundidade (cm) da amostra no testemunho usado no presente estudo e a distribuição das frações granulométricas dessas amostras (%). Somente areia média e fina foram detectadas.

Profundidade (cm)	Areia Média (%)	Areia Fina (%)
0	79,6	20,4
5	82,1	17,9
10	79,7	20,3
15	79,7	20,3
20	78,2	21,8
25	80,1	19,9
30	77,7	22,2
35	81,1	18,9
40	76,3	23,7
45	79,2	20,8
50	80,6	19,4
55	81,5	18,5
60	81,5	18,5
65	80,6	19,4
70	79,7	20,3
75	77,6	22,4
80	81,1	18,9
85	81,5	18,5
90	81,6	18,4
95	86,5	13,5
100	85,1	14,7

6.2 Distribuição dos *n*-Alcanos totais

As concentrações de *n*-Alcanos totais (Alcanos Totais) variaram de 1466 a 19.878 ng g⁻¹ em peso seco (p.s.; Tabela 6). Essas concentrações estão na mesma ordem de grandeza daquelas encontradas em um estudo pretérito realizado para sedimentos superficiais coletados no sistema lagunar de Santa Catarina (900 a 45.600 ng g⁻¹ p.s; Tarozo et al., 2010; Tabela 7). As concentrações reportadas no presente estudo estiveram acima ou na mesma ordem de grandeza daquelas encontradas em outros estuários tropicais e subtropicais (Tabela 7). No Brasil, Albergaria-Barbosa (2013) encontraram valores

de Alcanos Totais variando de 510 a 10.065 ng g⁻¹ p.s. para o Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape. Frena et al. (2017) encontraram valores variando de 500 a 6.970 ng g⁻¹ p.s. no Sistema Estuarino Itajaí-Açu. As concentrações encontradas por estes autores foram consideradas altas. Isso mostra que, apesar do sistema estudado ser arenoso, há possivelmente uma grande deposição de matéria orgânica na região.

Tabela 6- Concentração de *n*-Alcanos totais (Alcanos Totais, ng g⁻¹ em peso seco) e valores do Índice Preferencial do Carbono (IPC); Tamanho Médio de Cadeia (ACL); Índice de Produção Aquática (PAQ); Índice Alcano (AI) encontrados no testemunho LAG 5.

	Alcanos Totais	IPC	PAQ	ACL	IA
1938	10.230	7,21	0,05	29,1	0,17
1873	19.878	7,38	0,06	29,0	0,14
1775	5.771	6,00	0,02	30,7	0,51
1656	17.450	6,18	0,07	29,1	0,20
1498	10.902	6,24	0,06	29,2	0,21
1124	4.363	6,74	0,06	29,2	0,23
972	1.466	1,41	0,18	29,1	0,53

Tabela 7- Variação da concentração de n-Alcanos totais (Alc Tot, ng g⁻¹ em peso seco) encontradas no presente estudo e em outros trabalhos realizados em estuários/lagunas tropicais e sub-tropicais

Área de estudo	Alc Tot (ng g ⁻¹ p.s.) e compostos avaliados	Observações	Referências
Estuário do Rio Amarelo (Yellow River, China)	3.560 a 5.720 (\sum_{n-C12} a $n-C33$)	Considerado um estuário com pouco conteúdo de matéria orgânica	Wang et al. (2018)
Estuário de Kerala (Índia)	10.260 a 221.420 (\sum_{n-C11} a $n-C33$)	Altas concentrações relacionadas aos sedimentos coletados no mangue	Resmi et al. (2016)
Sistema lagunar de Santa Catarina (SC, Brasil)	900 a 45.600 (\sum_{n-C10} a $n-C40$)	-----	Tarozo et al. (2010)
Sistema estuarino de Itajaí-Açu (SC, Brasil)	500 a 6.970 (\sum_{n-C13} a $n-C33$)	Altas concentrações de matéria orgânica relacionadas ao input antropogênico	Frena et al. (2017)
Sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP, Brasil)	510 a 10.063 (\sum_{n-C23} a $n-C34$)	-----	Albergaria-Barbosa (2013)
Lagoa de Santo Antônio (SC, Brasil)	1.466 a 19.878 (\sum_{n-C23} a $n-C34$)	-----	Presente estudo

6.3 Determinação das fontes por n-Alcanos

Na Tabela 6, tem-se os valores encontrados para as razões diagnósticas de n-Alcanos calculadas em cada amostra avaliada no presente estudo. Os valores encontrados do Índice Preferencial de Carbono (IPC) variaram de 1,41 a 7,21. Com exceção da amostra de base (972 anos), esses valores indicam um predomínio de fonte biogênica terrígena para a matéria orgânica depositada na região estudada, predomínio de plantas dicotiledôneas (Eglinton&Hamilton,

1967). O valor encontrado para a última amostra é típico de matéria orgânica provinda principalmente de monocotiledôneas (Albergaria-Barbosa, 2013). Os valores do índice de Produção Aquática (PAQ) variaram de 0,02 a 0,18. Esses valores foram típicos de predomínio de matéria orgânica terrígena (Ficken et al., 2000), denotando a baixa influência marinha no complexo lagunar. A exceção está para a amostra de base (972 anos) cujo valor encontrado indica que a fonte dessa matéria orgânica para região era, principalmente, macrófitas emersas/monocotiledôneas (Ficken et al., 2000; Albergaria-Barbosa, 2013). Os valores de ACL também mostraram que plantas terrígenas são a fonte predominante de *n*-Alcanos ao longo de todo testemunho, com valores variando de 29,0 a 30,7 (Rommerskirchen et al., 2006). Os de IA, que variaram de 0,14 a 0,53, mostraram que essa introdução terrígena ocorre principalmente por vegetação do tipo C₃.

A região de estudo está envolta por vegetação de Mata Atlântica (Figura 4; MMA, 2018). Aquela encontrada ao longo do sistema laguna sul catarinense tem como predomínio a presença de mangue, marisma e restinga (Berreta, 2007). A lagoa de Santo Antônio, inclusive, é o limite do sul dos manguezais do oceano Atlântico Ocidental (Alves, 2001; Soares et al., 2012). Outra fonte possível de matéria orgânica para a região é aquela provinda do rio Tubarão, que tem a presença de matas ciliares e ribeirinha. Os grupos de vegetação supracitados têm como principal ciclo fotossintético aquele do tipo C₃ (Albergaria-Barbosa, 2013).

Soares (2018), avaliando a distribuição palinológica no mesmo testemunho aqui estudado, também encontrou a presença de plantas do tipo C₃ para a lagoa de Santo Antônio. Entretanto, a autora também encontrou fáceis palinológicas de plantas do tipo C₄. Isso mostra que a região tem a presença de vegetação do tipo C₃ e C₄, contudo essa última não predomina na matéria orgânica depositada.

Para a base do testemunho, onde houve o predomínio de monocotiledôneas e macrófitas emersas, a provável fonte dos *n*-Alcanos depositados é a samambaia, observado por Soares (2018) no presente testemunho. Que podem estar alterando estes valores (Albergaria-Barbosa, 2013). Além da presença de *Spartina sp*, vegetação do tipo C₄. Essas, com o

passar do tempo, foram sobrepostas pela presença de manguezais (Soares, 2018).

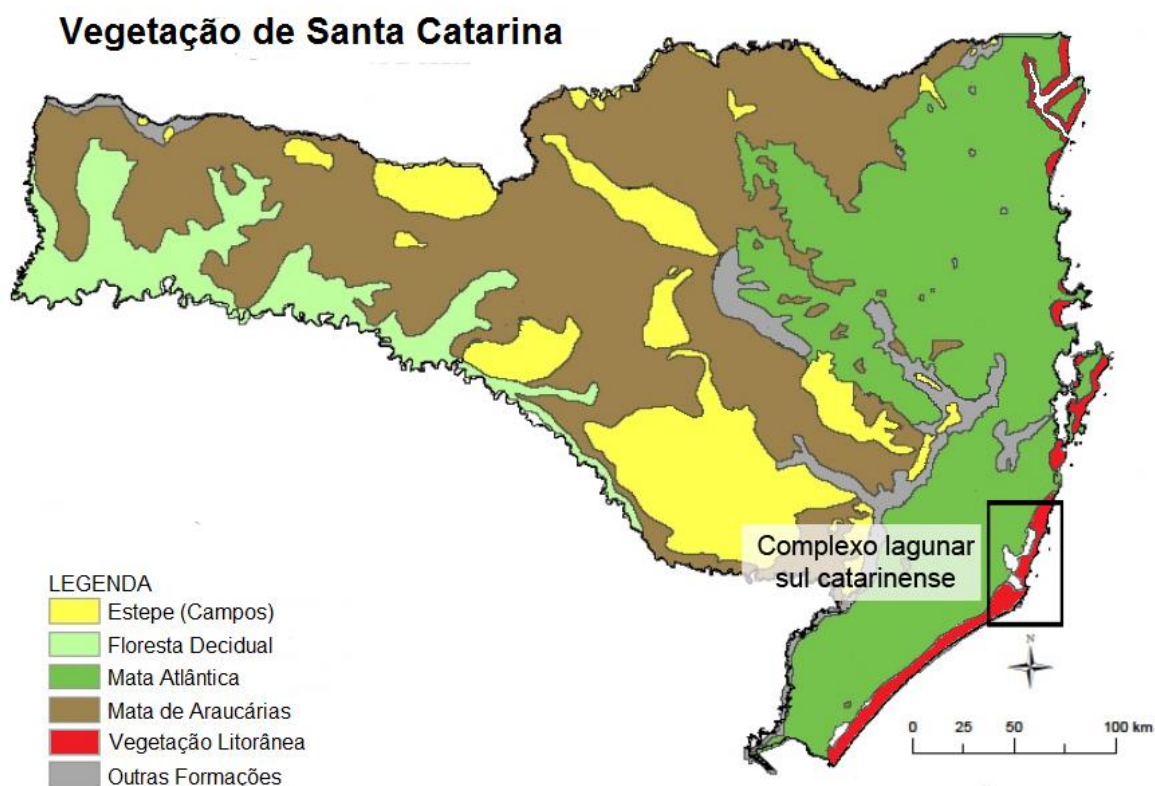


Figura 4 – Vegetação do estado de Santa Catarina e complexo lagunar sul catarinense destacado. Fonte: www.geoensino.net Adaptado de Epagri; Carraro, Fernando. Geografia de Santa Catarina. São Paulo; FTD, 2006.

6.4 Variação temporal dos *n*-Alcanos

Na Figura 5, tem-se o perfil das concentrações de Alcanos Totais e dos valores de PAQ, ACL, IA e IPC encontrados ao longo do tempo para o testemunho Lag 5. Observa-se três períodos de deposição. Essas mudanças podem estar relacionadas com fatores como energia das ondas, amplitudes de marés e cargas fluviais (Suguió, 1999), bem como variações de nível relativo do mar (Machado, 2008). Essas têm grande influência na formação do sistema no qual a Lagoa de Santo Antônio está inserida (Beltrame, 2003; Machado 2008).

De 972 a 1124, houve um aumento da concentração de Alcanos Totais e dos valores de ICP. Os valores de PAQ e IA durante esse período diminuíram. Esse padrão mostra que houve uma mudança do predomínio de matéria

orgânica depositada, passando de macrófitas emersas/monocotiledôneas para vegetação terrígena do tipo C₃.

Uma vez que a concentração de Alcanos Totais aumentou, provavelmente não houve a substituição de macrófitas por vegetação de mangue, mas sim a entrada do mangue no sistema, fazendo com que sua contribuição na matéria orgânica depositada fosse maior que daquela vegetação (Albergaria-Barbosa, 2013).

Como dito anteriormente, na região de estudo há a presença de Samambaias e *Spartina sp*, macrófitas emersas monocotiledôneas do tipo C₄. Essa última espécie foi relatada em comunidades pioneiras de ambientes estuarinos (Davis, 1940). Uma vez instalada, ela facilita a chegada de outras espécies de vegetação, como a *Laguncularia racemosa*, que também influencia na taxa de sedimentação, evitando erosão e facilitando a colonização por outras espécies (Connel & Slatyer 1977). Cunha-Lignon et al. (2009b), analisando amostras sedimentares de testemunhos do sistema costeiro de Cananéia-Iguape (São Paulo) observou que a *Laguncularia racemosa* está presente no estado mediano do processo de colonização, desenvolvendo-se posteriormente a *Spartina sp*. Houve, ainda, durante este período uma maior presença de samambaias. Essa diminuiu ao longo do tempo (Soares, 2018). Isso, possivelmente influenciou nos valores observados, uma vez que essa vegetação tem níveis das razões diagnósticas parecidos com a *Spartina sp* (Albergaria-Barbosa, 2013).

A partir de 1124 a 1656, apesar das razões diagnósticas terem permanecido com os valores constantes, as concentrações de Alcanos Totais aumentaram (Figura 5). Isso mostra que a fonte predominante de matéria orgânica para a região não mudou, mas que a vegetação local se desenvolveu ao longo desse período.

De 1656 a 1938, houve uma leve diminuição nos valores de PAQ e um aumento nos de IPC. Observou-se também um discreto aumento nos valores de IA (Figura 5), indicando que o aporte de vegetação superior aumentou. Soares (2018) relaciona a introdução de algumas espécies de mangue com o efeito do aquecimento global na região de estudo, e sugere que apesar da grande ocupação por *Spartina*, a região será colonizada e/ou substituída por

Laguncularia Sp., *Avicennia Sp.* e dentro de mais alguns anos por *Rhizophora sp.* Além disso, o último período já estava sob influência humana, pois a fundação do primeiro povoado de Santa Catarina ocorreu em 1658 em São Francisco do Sul e em 1687, na atual região de Laguna, o povoado de Santo Antônio dos Anjos de Laguna foi criado (Ghedini, 2018). As atividades antropogênicas tendem a modificar o tipos e quantidade de matéria orgânica depositada.

As concentrações de Alcanos Totais oscilaram ao longo deste período (Figura 5). Observa-se que o ponto da amostra 22 cm (referente ao ano de 1775; identificado na Figura 5 pela linha tracejada) apresenta uma anomalia nos valores, diferenciando-se dos demais. Para este mesmo testemunho Soares (2018), também encontrou esse perfil para Carbono Orgânico Total, mostrando mudanças na quantidade de matéria orgânica depositada. Baseando-se nas razões que indicam redução do aporte de matéria orgânica de plantas do tipo C₃, podemos inferir que neste período observamos um destaque do aporte por plantas do tipo C₄, indicando um possível período de seca ou desmatamento a região.

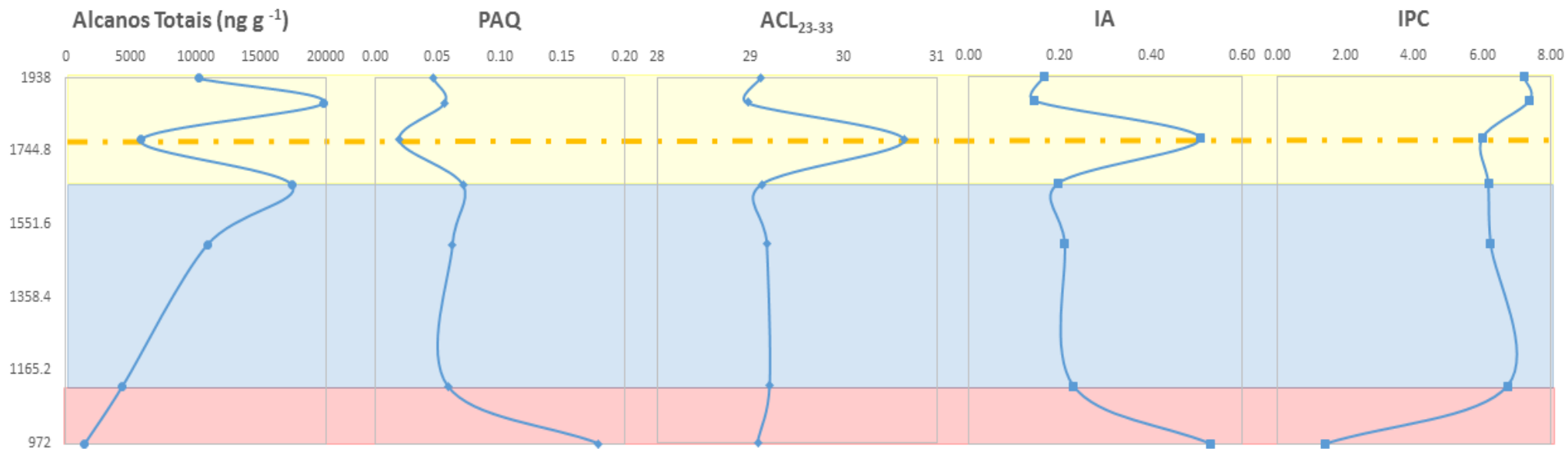


Figura 5- Perfil da concentração de *n*-Alcanos totais (Alcanos Totais, ng g⁻¹ em peso seco) e valores do Índice Preferencial do Carbono (IPC); Tamanho Médio de Cadeia (ACL₂₃₋₃₃); Índice de Produção Aquática (Paq); Índice Alcano (IA) encontrados no testemunho LAG 5. As diferentes cores representam os diferentes períodos de deposição encontrados, e os marcadores identificam amostras com possíveis erros de quantificação. A região destacada em vermelho refere-se ao primeiro período de deposição, a região azul indica o segundo período e a região laranja apresenta o terceiro período de deposição. A linha amarela tracejada indica um evento ainda não determinado que alterou os valores das razões por um período.

6.5 Distribuição dos HPAS totais

Na Tabela 8 estão apresentadas as concentrações dos Σ HPAs Totais (somatório dos 16 compostos avaliados), bem como os valores das razões diagnósticas obtidas para as amostras analisadas no presente estudo.

Tabela 8 - Somatório das concentrações dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (Σ HPAs Totais) analisados no testemunho LAG 5.

Ano	ΣHPAs totais (ng.g⁻¹)
1938	368
1775	356
1656	351
1602	142
1498	621
1362	226
1232	117
972	162

As concentrações dos Σ HPAs totais variaram de 117 a 621 ng g⁻¹ em peso seco (p.s.). Esses resultados estiveram dentro da faixa de grandeza daqueles encontrados por Meniconi et al. (2007; 184 ng g⁻¹ a 3.653 ng g⁻¹ p.s.) na Baía de Guanabara (Rio de Janeiro) e por Santos (2012; 5,45 ng g⁻¹ a 6.558 ng g⁻¹) na Ilha de Itaparica (Bahia). Porém, alguns valores desses trabalhos são considerados altos, e em todas as amostras do testemunho LAG 5 os valores são considerados moderados. Também deve ser ressaltado, que a maioria das amostras avaliadas no presente estudo foram depositadas em um período onde não haviam atividades humanas sendo desenvolvidas na região que gerassem introdução de contaminantes. A principal fonte de HPAs para sistemas aquáticos são aquelas antropogênicas, destacando-se introduções de petróleo ou de compostos provindos da queima de combustíveis fósseis (Bouloubassi & Saliot, 1993; Yunker et al., 2002). Entretanto, há compostos que são naturalmente introduzidos no ambiente (Lazzari, 2017), como o fenantreno, naftaleno, perileno e o reteno, comumente usados em estudos paleoambientais (Wilcke, 2007; Bandowe et al., 2009; Bakhtiari et al., 2009).

Na Figura 6 tem-se a contribuição de cada composto avaliado no presente estudo (em %) na contribuição da concentração de Σ HPAs. Os compostos que foram predominantes nas amostras são: o fenantreno, fluoreno e pireno, respectivamente. Segundo Wakeham et al. (1980), o fenantreno pode ser formado pela diagênese de esteróis. Trabalhos como de Wilcke et al. (2000, 2002) inferem que maiores concentrações de HPAs mais voláteis e de mais fácil decomposição, como o fenantreno, possuem origens naturais. Segundo Sims & Overcash (1983), existe indicações que o fenantreno pode ser produzido através de um precursor alquifenantreno em detritos vegetais. Wilck et al (2003) também descreveram que o fenantreno é dominante em solo e madeira nas regiões de Mata Atlântica e Caatinga. A primeira é encontrada no presente estudo.

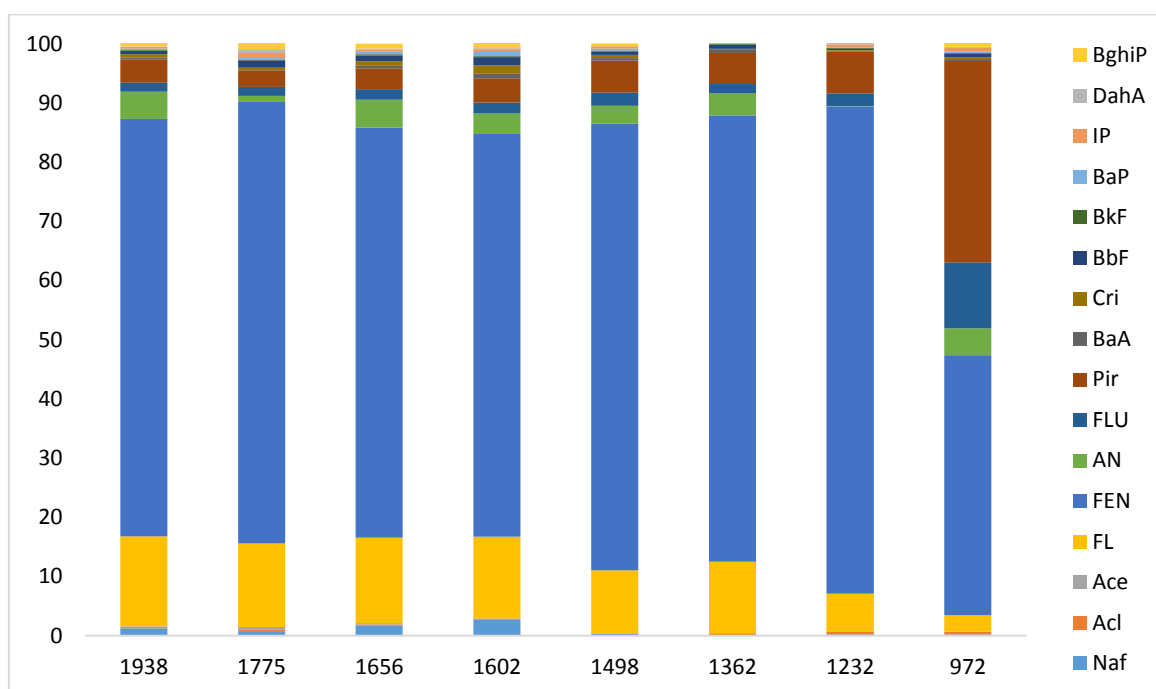


Figura 6 - Comparação entre as porcentagens de cada composto nas amostras.

Uma vez que as concentrações de HPAs encontradas para o presente estudo não estão relacionadas às fontes de contaminação, não foram aplicadas razões diagnósticas para verificar quais influências antropogênicas na distribuição desses compostos para área de estudo.

7 CONCLUSÕES

Concentrações de alcanos totais para região de estudo foram altas. Apesar de se ter dois episódios em que a influência de macrófitas/monocotiledôneas do tipo C4, de modo geral, as principais fontes de matéria orgânica para região são as plantas superiores, dicotiledôneas do tipo C3, condizente com a vegetação presente no entorno da Lagoa e no delta e ao longo do rio Tubarão.

As mudanças no aporte dessa matéria orgânica se relacionam diretamente com a variação do nível relativo do mar e alterações climáticas que, favoreceu o processo de colonização da barra arenosa, onde está inserido o testemunho. Este processo, pode ocasionar a diminuição das fontes de *Spartina sp* e da samambaia em relação ao aporte de matéria orgânica oriunda da *Laguncularia Sp* e de espécies que tiveram a colonização favorecida por ela. Apesar da grande influência do nível no mar na distribuição da vegetação no local, a diversidade e estrutura também responde a processos locais de curto prazo.

Concentrações de HPAs para região de estudo foi moderada. Entretanto eles não apresentam fontes antropogênicas, pois apenas as duas últimas amostras estão dentro do período de influência antrópica na região.

Sugere-se que sejam analisados HPAs específicos para reconstruções paleoambientais, como o reteno e perileno. Além de análises de *n*-Alcanos e HPAs em amostras intermediarias, para melhorar a descrição das mudanças temporais.

REFERENCIAS

ALBAIGÉS, J.; ALGABA, J.; GRIMALT, J.O. **Extractable and bound neutral lipids in some lacustrine sediments.** *Organic Geochemistry*, v. 6, p. 223-236, 1984.

ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R. **Avaliação da influência do canal do Valo Grande na composição molecular e isotópica da matéria orgânica depositada no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape-SP.** Tese. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 144 p., 2013.

ALMEIDA, M. de. **Distribuição e origem de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos superficiais da zona intermareal do estuário do rio Paraguaçu, Bahia.** Universidade Federal da Bahia, 2014.

ALONGI, D.M. **Mangrove forests: Resilience, protection from tsunamis, and responses to global climate change.** *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 76, 1–13. 2008.

ALVES, J. R. P.. **Manguezais: Educar para proteger.** Projeto Planágua SEMADS/GTZ. Secretaria de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Rio de Janeiro, Brasil, 2001

BAKHTIARI, A. R. et al. **Vertical distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in anoxic sediment cores of Chini Lake, Malaysia: perylene as indicator of land plant-derived hydrocarbons.** *Applied Geochemistry*, v. 24, n. 9, p. 1777-1787, 2009.

BANDOWE, B. A.M., RÜCKAMP, D., BRAGANÇA, M. A.L., LAABS, V., AMELUNG, W., MARTIUS, C., WILCKE, W. **Naphthalene production by microorganisms associated with termites: Evidence from a microcosm experimente.** *Soil Biology & Biochemistry*, v. 41, n.3 pg. 630–639, 2009.

BAUMARD P.; BUDZINSKI H; GARRIIGUES P. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea.** Environmental Toxicology and Chemistry. 17(5):765–776, 1998.

BELTRAME, E. **Seleção de sítios e planejamento da atividade de cultivo de camarões marinhos com base em geotecnologias.** Florianópolis, SC. 2003.

BERRETA, M. S. R. **A Qualidade das águas da Lagoa do Imaruí e dos efluentes da Carcinicultura - Laguna, SC.** Dissertação para pós-graduação em geografia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, novembro 2007.

BLUMER, M., BLUMER, W. and REICH, T. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of a mountain valley: correlation with highway traffic and cancer incidence.** Environmental Science and Technology 11, 1082±1084. 1977.

BLUMER, M.; GUILARD, R. R. L.; CHASE, T. Hydrocarbons of marine phytoplankton. **Marine Biology**, v. 8, p. 183-189, 1971.

BOULOUBASSI, I. & A. SALIOT. **Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH).** Oceanol. Acta. 16: 145-161. 1993

BRASSEL, S. C. Application of biomarkers for delineating marine paleoclimatic fluctuations during the Pleistocene. In: ENGEL, M. H.; MACKO, S. A. **Organic Geochemistry: principles and applications.** New York: Plenum, p. 699-738. 1993.

BUDZINSKI, H., JONES, I., BELLOCG, J., PIE´RARD, C., GARRIGUES, P. **Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary.** Mar. Chem. 58, 85–97, 1997.

CARUSO Jr, F. **Mapa geológico da Ilha de Santa Catarina: Escala 1: 100 000.** Notas Técnicas. Porto Alegre: CECO-UFRGS, n.6, p.1-28, 1993.

CELINO J.J.; QUEIROZ A. F. de S. **Fonte e grau da contaminação por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia.** R. Esc. Minas, Ouro Preto, 59(3), p. 265 - 270, 2006.

CHEN, C.W.; CHEN, C.F. **Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor.** Taiwan. Marine Pollution Bulletin, v. 63, p. 417–423, 2011.

COLLISTER, J. W.; LICHTFOUSE, E.; HIESHIMA, G.; HAYES, J. M. **Partial resolution of sources of *n*-alkanes in the saline portion of the Parachute Creek Member, Green River Formation (Piceance Creek Basin, Colorado).** *Organic Geochemistry*, v. 21, n. 6/7, p. 645- 659, 1994.

COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M. **Determination of hydrocarbon sources using *n*-alkane and potyaromatic hydrocarbon distribution indexes, Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina.** *Environmental Science and Technology*, v. 23, n. 7, p. 888-894, 1989.

CONNELL, J. H.; SLATYER, R.O. **Mechanisms of succession in natural communities and their role in community stability and organization.** *Am. Nat.*, v. 111, p. 1119-1144, 1977.

CUNHA-LIGNON, M., MAHIQUES, M.M., SCHAEFFER-NOVELLI, Y., RODRIGUES, M., KLEIN, D.A., GOYA, S.C., MENGHINI, R. P., TOLENTINO, C. C., CINTRÓN-MORELO, G., DAHDOUN-GUEBAS, F. **Análise de sucessão da floresta de mangue, usando testemunhos de sedimento: o estudo de caso no sistema costeiro Cananéia-Iguape São Paulo – Brasil.** *Revista brasileira de oceanografia*, 57(3):161-174, 2009b.

CUNHA-LIGNON, M., MENGHINI, R. P., SANTOS, L.C.M., NIEMEYER-DÍNÓLA, C., SCHAEFFER-NOVALLI, Y. **Estudos de Caso nos Manguezais do Estado de São Paulo (Brasil): Aplicação de Ferramentas com Diferentes Escalas Espaço-Temporais.** *Revista de Gestão Costeira Integrada / Journal of Integrated Coastal Zone Management* 9(1):79-91,2009a.

DAVIS, J. H. **The ecology and geologic role of mangroves in Florida.** Carnegie Institute Washington Publication, n. 517, p. 303-412, 1940.

EGLINTON G.; HAMILTON, R. J. **The distribution of n-alkanes.** In: SWAIN, T. Chemical plant taxonomy. London: Academic, p. 187-208. 1963.

EGLINTON, G.; HAMILTON, R. J. **Leaf epicuticular waxes.** Science, v.156, n. 3780, p. 1322-1335, 1967.

EPAGRI. Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina e Instituto de Planejamento e Economia Agrícola de Santa Catarina. **Custo de Produção do camarão marinho.** Caderno de indicadores agrícolas,1. 24p. Florianópolis,2002.

FICKEN, K. J., LI, B., SWAIN, D. L., EGLINTON, G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 7/8, p. 745–749, 2000.

FRENA, M., BATAGLION, G.A., SANDINI, S.S., KUROSHIMA, K.N., EBERLIN, M.N, MADUREIRA, L. A. S. **Distribution and Sources of Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of Itajaí-Açu Estuarine System in Brazil.** **Journal of the Brazilian Chemical Society.** vol.28 no.4 São Paulo. 2017

GHEDINI, A.C. Santa Catarina: da pré história aos dias atuais. <<http://www.inventandohistoria.com/wp-content/uploads/2015/11/2015-Hist%C3%B3ria-de-Santa-Catarina.pdf>> **Acesso: 07 de julho de 2018.**

GIANNINI, P.C.F., VILLAGRAN, X. S., FORNARI, M., NASCIMENTO JUNIOR, D.R., MENEZES, P. M. L., TANAKA, A.P.B., ASSUNÇÃO, D.C, DeBLASIS, P., AMARAL, P. G. C. **Interactions between sedimentary evolution and prehistoric human occupation in the south-central coast of Santa Catarina, Brazil.** Boletim do museu paraense Emílio Goeldi. vol.5 no.1 Belém Jan./Apr. 2010

GIREESHKUMAR, T. R.; DEEPULAL, P. M.; CHANDRAMOHANAKUMAR, N. **Distribution and sources of sedimentary organic matter in a tropical estuary, south west coast of India (Cochin estuary): a baseline study.** Marine Pollution Bulletin, v. 66, n. 1/2, p. 239–245, 2013.

HU, L.; GUA, Z.; FENG, J.; YANG, Z.; FANG, M. **Distributions and sources of bulk organic matter and aliphatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China.** Marine Chemistry, v. 113, n. 3/4, p. 197–211, 2009.

HUANG, Y.; STREET-PERROTT, F. A.; METCALFE, S. E.; BRENNER, M.; MORELAND, M.; FREEMAN, K. H. **Climate change as the dominant control on Glacial-Interglacial variations in C3 and C4 plant abundance.** Science, v. 293, p. 1647-1650, 2001

IZART, A.; PALHOL, F.; GLEIXNER, G.; ELIE, M.; BLAISE, T.; SUAREZ-RUIZ, I.; SACHSENHOFER, R. F.; PRIVALOV, V. A.; PANOVA, E. A. Palaeoclimate reconstruction from biomarker geochemistry and stable isotopes of *n*-alkanes from Carboniferous and Early Permian humic coals and limnic sediments in western and eastern Europe. **Organic Geochemistry**, v. 43, p. 125–149, 2012.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. **Introduction to organic geochemistry.** 2nd ed. Malden: Blackwell, 2005.

KJERFVE B & LACERDA LD. 1993. **Mangroves of Brazil.** In: **Conservation and sustainable utilization of mangrove forest in Latin America and Africa regions. Part I – Latin America**, LACERDA LD (Ed.). No. 2. ITTO/ISME, Okinawa, 272 pp. Mangrove Ecosystem Technical Report.

KLEIN, R. M. 1984. **Aspectos dinâmicos da vegetação do sul do Brasil.** “Selowia” – Anais Botânicos do “Herbário Barbosa Rodrigues” ano 36 - n. 36.. Itajaí. p. 5-54. julho de 1984

KLEIN, R. M. **Mapa Fitogeográfico do Estado de Santa Catarina**. Flora Ilustrada Catarinense. Editada por P. Raulino Reitz, publicada por FATMA e HBR. Itajaí 24 p. 1978.

LAZZARI, L. **Reconstrução em alta resolução das variações paleoambientais em sedimentos ao longo dos últimos 14 mil anos na Plataforma continental do Rio de Janeiro, SE – Brasil**. Tese de doutorado, PUC, Rio de Janeiro, 2017.

LI W.H.; TIAN Y.Z.; SHI G.L.; GUO C.S.; LI X.; FENG Y.C. **Concentrations and sources of PAHs in surface sediments of the Fenhe reservoir and watershed, China**. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 75 (1):198–206, 2012.

LI, K.; CHRISTENSEN, E.R.; VAN CAMP, R.P. & IMAMOGLU I. **PAHs in dated sediments of Ashtabula river, Ohio, USA**. *Eviron. Sci. Technol.* 35: 2896, 2001.

LIU F.; YANG Q.; HU Y.; DU H.; YUAN F. **Distribution and transportation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at the Humen river mouth in the Pearl River delta and their influencing factors**. *Marine Pollution Bulletin*. 84(1-2):401–410, 2014.

MACARIO, K.C.D. **Preparação de Amostras de Radiocarbono e Aplicações de AMS em Arqueologia e Geologia Marinha**. Tese. Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 153 p. 2003.

MACHADO, M. A. **Mapa Geomorfológico preliminar do Complexo Lagunar Sul Catarinense e análise paleoambiental da Lagoa do Imaruí apoiada em furos de sondagem**. Florianópolis, SC. 2008

MAIA, L. P. et al. **Atlas dos Manguezais do Nordeste do Brasil**. 2006.

MENICONI, M.F.G. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no meio ambiente: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólicos em bile de**

peixes. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 213p., 2007.

MMA,2018.<[http://www.environmentalrestoration.wiki/index.php?title=Polycyclic_Aromatic_Hydrocarbons_\(PAHs\)](http://www.environmentalrestoration.wiki/index.php?title=Polycyclic_Aromatic_Hydrocarbons_(PAHs))>. **Acesso:05 de julho de 2018**

MMA/IBAMA (Ministério do Meio Ambiente/Instituto Brasileiro de Meio Ambiente). **Reserva de fauna Baía da Babitonga**. Brasília:CEPSUL/DIFAP/DIREC,25p., 2007.

MONTEIRO, M. A. & FURTADO, S. M. A. **O clima do trecho Florianópolis Porto Alegre: uma abordagem dinâmica**. Revista Geosul, 19/20: 117-133. 1995.

MONTEIRO, M.A. **Caracterização climática do estado de Santa Catarina: uma abordagem dos principais sistemas atmosféricos que atuam durante o ano**. Geosul, Florianópolis, V.16,n.31, p 69-78, jan./jun. 2001

MUDGE, S. M.; NORRIS, C. E. **Lipid biomarkers in the Conwy Estuary (North Wales, U.K): a comparison between fatty alcohols and sterols**. Marine Chemistry, v. 57, n. 1/2, p. 61-84, 1997.

NEFF, J. M. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environment: sources, fates and biological effects**. Applied Science. Essex, England, 1979.

OLIVA M.; CANALES M.L.G.; GRAVATO C.; GUILERMINO L.; PERALES J A. **Biochemical effects and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in senegal sole (Solea senegalensis) from a Huelva estuary (SW Spain)**. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 73(8):1842–1851, 2010.

PAMPANI, D. M.; SYDNES, M. O. VLAMDIMIR, V.; KOLESNIKIV, A. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbon a constituent of petroleum: Presence and Influence in the Aquatic Environment**. In: *Hydrocarbon InTech*, (Eds), pp. 83-118, 2013.

PHILIP, R. P. **Biological markers in fossil fuel production**. Mass Spectrometry Reviews, v.4, n. 1, p.1-54, 1985.

PIETRO-GRANDE, M. C.; MERCURIALI M. Distribution of n-alkanes in the Northern Italy aerosol: data handling of GC-MS signals for homologous series characterization. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 11, p. 4232-4240, 2010.

REITZ S.J.R., 1954. **A Vegetação de Laguna**. Anais Botânicos do “Herbário Barbosa Rodrigues” – ano VI. n. 6. 22 de junho. 1954.

RESMI, P., MANJU, M.N., GIREESHKUMAR, T.R., RATHEESH KUMAR, C.S., CHANDRAMOHANAKUMARAD, N. **Source characterisation of Sedimentary organic matter in mangrove ecosystems of northern Kerala, India: Inferences from bulk characterisation and hydrocarbon biomarkers**. Marine Science. Volume 7, Pages 43-54, September 2016.

RICHARDSON, S. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Em: < [http://www.environmentalrestoration.wiki/index.php?title=Polycyclic_Aromatic_Hydrocarbons_\(PAHs\)](http://www.environmentalrestoration.wiki/index.php?title=Polycyclic_Aromatic_Hydrocarbons_(PAHs))>. **Acesso: 25 de abril de 2018**. RANJAN, R. K.; ROUTH, J.; KLUMP, J. V.; RAMANATHAN, A. L. **Sediment biomarker profiles trace organic matter input in the Pichavaram mangrove complex, southeastern India**. Marine Chemistry, v. 171, p. 44-57, 2015.

ROMMERSKIRCHEN, F.; EGLINTON, G.; DUPONT, L.; GÜNTNER, U.; WENZEL, C.; RULLKÖTTER, J. A north to south transect of southeast Atlantic continental margin sediments: relationship between aerosol transport and compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ plant biomarker and pollen records. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 4, n. 12, 2003.

ROMMERSKIRCHEN, F.; EGLINTON, G.; DUPONT, L.; RULLKÖTTER, J. Glacial/interglacial changes in southern Africa: Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ land plant biomarker and pollen records from southeast Atlantic continental margin sediments. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 7, n. 8, 2006.

SANTA CATARINA. **Gabinete de Planejamento e Coordenação Geral - Subchefia de Estatística, Geografia e Informática. Atlas de Santa Catarina.** Rio de Janeiro: Aerofoto Cruzeiro. 173p. 1986.

SANTOS, E.C. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) e saturados em sedimentos superficiais de manguezais da ilha de Itaparica, Bahia, Brasil.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente, Universidade Federal da Bahia, 190 p., 2012.

SCHEFUß, E.; SCHOUTEN, S.; JANSEN, J. H. F.; DAMSTÉ, J. S. **African vegetation controlled by tropical sea surface temperatures in the mid-Pleistocene period.** Nature, v. 422, n. 6930, p. 418-421, 2003.

SCHERER, M. et al. **Urbanização e gestão do litoral centro-sul do Estado de Santa Catarina.** Desenvolvimento e Meio Ambiente, Editora UFPR, n. 13, p. 31-50, jan./jun. 2006.

SDM/CLIMERH/EPAGRI 1997. **Secretaria de Estado do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, Centro Integrado de Meteorologia e Recursos Hídricos de Santa Catarina e Empresa de Pesquisa Agropecuária e Difusão de Tecnologia de Santa Catarina.** Dados climatológicos das estações meteorológicas de Laguna e Orleans.

SEPA. Benzo (g,h,i) perylene.
<<http://apps.sepa.org.uk/sripa/pages/substanceinformation.aspx?pid=236>> .
Acesso: **4 de junho de 2018**

SIMS, R.C., OVERCASH, M.R., 1983. **Fate of polynuclear aromatic compounds(PNAs) in soil-plant systems.** Res. Rev. 88, 2–68.

SOARES, J. F. **Estabelecimento e expansão dos manguezais de Laguna-SC: efeito do aquecimento global ou resultado de processos sedimentares naturais?.** 2018

SOARES, M. L. G., ESTRADA, G. C. D., FERNANDEZ, V., TOGNELLA, M.M.P. **Southern limit of the Western South Atlantic mangroves: Assessment of the potential effects of global warming from a biogeographical perspective.** Science Direct, Volume 101, Pages 44-53, 10 April 2012.

SOBRINHO, R. J. S., BRESOLIN, A., KLEIN, R. M. **Os manguezais na ilha de Santa Catarina.** Insula - Universidade Federal de Santa Catarina. v. 2. 1969.

SORIANO-SIERRA. E. **O Complexo Lagunar Sul-Catarinense. – Comunidades vegetais e animais mais conspícuos.** Cap. 4. In.: Relatório Final PROVIDA. Vol. 3. 1991. Florianópolis. p. 17 a 37. 1991.

SOUZA-MOSIMANN & LAUDARES-SILVA. **Diatomáceas (Bacillariophyta) do complexo lagunar do sul do estado de Santa Catarina, Brasil.** Insula - Universidade Federal de Santa Catarina. v.34, 2005.

SUGUIO, K. **Geologia do Quaternário e mudanças ambientais: passado + presente = futuro ?.** São Paulo: Paulinas Comunicação e Artes Gráficas, 366p. 1999.

TAKADA, H.; EGANHOUSE, R. P. Molecular markers of anthropogenic waste. In MEYERS, R. A. **Encyclopedia of environmental analysis and remediation.** New York: John Wiley, p. 2883-2940, 1998.

TAROZO, R., FRENA, M., MADUREIRA, L. A. S. **Geochemical Markers as Tool to Assess Sedimentary Organic Matter Sources of the Laguna Estuarine System, South Brazil: Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.** Journal of the Brazilian Chemical Society. Vol. 21, No. 12, 2308-2318, 2010.

TISSOT, A.P. & WELTE, D.H. **Petroleum Formation and Occurrence.** Springer-Verlag. Berlin, 699. 1978.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Disponível em: www.epa.gov. Acesso em 17 de maio de 2018.

VARGAS, B.M., FREIRE, P.C. S., ACCETTA, D., UHRENOLDT, T., AMORIM, J.C.C. **Estudos de circulação d'água e de dispersão de poluentes no complexo lagunar sul de Santa Catarina**. In: XIV Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2001, Aracaju – SE. XIV Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. Porto Alegre – RS: ABRH, 2001.

VOLKMAN, J.K.; HOLDSWORTH, G.D.; NEILL, G. P.; BAVOR Jr., J.H. **Identification of natural, anthrogene and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments**. Science of the Total Environment, v 112, n 2/3, p. 203-219, 1992.

WADE, T. L.; CANTILLO, Y. A. **Use of standards and reference material in the measurement of chlorinated hydrocarbon residues**. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA, n. 77, p. 1-59, 1994.

WAKEHAM, S. G.; SCHAFFNER, C.; GIGER, W. **Poly cyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments—II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis**. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 44, n. 3, p. 415-429, 1980.

WANG, S., LIU, G., YUAN, Z., DA, C. **n-Alkanes in sediments from the Yellow River Estuary, China: Occurrence, sources and historical sedimentary record**. Ecotoxicology and Environmental Safety. Volume 150, Pages 199-206, 15 April 2018.

WANG, Z.; M. FINGAS & D. S. PAGE. **Oil spill identification**. J. Chromatogr. A., 843: 369-411. 1999.

WENTWORTH C.K. **A scale of grade and class terms for clastic sediments**. J. Geol. p.377–392. 1922

WILCKE, W. et al. **Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian rain forest.** Journal of Plant Nutrition and Soil Science, v. 163, n. 1, p. 27-30, 2000.

WILCKE, W. **Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil.** Geoderma, v. 141, n. 3–4, p. 157-166. 2007

WILCKE, W.; KRAUSS, M.; AMELUNG, W. **Carbon isotope signature of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): evidence for different sources in tropical and temperate environments?** Environmental science & technology, v. 36, n. 16, p. 3530-3535, 2002

XING, L.; ZHANG, H.; YUAN, Z.; SUN, Y.; ZHAO, M. Terrestrial and marine biomarker estimates of organic matter sources and distributions in surface sediments from the East China Sea shelf. **Continental Shelf Research**, v. 31, n. 10, p. 1106–1115, 2011.

YANG P., WANG C., MEYERS, P. A. **Origins of biomarker aliphatic hydrocarbons in sediments of alpine Lake Ximencuo, China.** Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 475, 106-114. 2017

YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELLI, R.H., GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. **PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition.** Organic Geochemistry, v. 33, p. 489 - 515, 2002.

APÊNDICES

Tabela 1 - Compostos, valores obtidos com duplicata dos brancos e brancos fortificados com os 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos investigados e Limite de Detecção do Método (LDM), todos em ng g⁻¹ p.s.

Compostos	Branco	BF1	BF2	LDM
Naftaleno	0,47	138,23	3,28	0,13
Acenaftileno	0,00	140,26	3,99	0,25
Acenafteno	0,00	141,93	3,67	0,26
Fluoreno	0,00	147,43	6,11	0,17
Fenantreno	0,00	184,45	12,74	0,09
Antraceno	0,00	168,45	50,30	0,21
Fluoranteno	0,52	144,19	120,17	0,06
Pireno	0,49	139,41	126,02	0,09
Benzo [a] antraceno	0,00	156,71	176,75	0,32
Criseno	0,00	157,69	178,88	0,28
Benzo [b] fluoranteno	0,00	152,96	174,24	0,53
Benzo [K] fluoranteno	0,00	155,01	176,92	0,41
Benzo [a] pireno	0,00	148,71	167,16	0,26
Indeno [123cd] pireno	0,00	154,88	169,61	0,26
Dibenzo [ah] antraceno	0,00	157,95	174,73	0,52
Benzo [ghi] perileno	0,00	156,68	169,49	0,26

Tabela 2- Concentração individual, somatório dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) de alto peso molecular, somatórios dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos de baixo peso molecular e somatório total dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos investigados por amostra e limite de detecção do método (LDM), todos em ng g⁻¹ p.s. (LDM = Valor menor que o limite de detecção do método; Σ 16HPAs = Somatório dos 16 HPAs prioritários; Σ BHPAs = Somatório de HPAs de baixo peso molecular; Σ AHPAs = Somatório de HPAs de alto peso molecular)

	1938	1775	1656	1602	1498	1362	1232	972
Naftaleno	4,16	2,76	6,07	3,94	1,96	<LDM	0,27	0,37
Acenaftileno	<LDM	0,75	0,59	<LDM	<LDM	0,77	0,52	0,68
Acenafteno	1,50	1,82	0,86	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
Fluoreno	55,96	50,22	50,68	19,57	66,56	27,29	7,36	4,47
Fenantreno	259,97	265,79	243,08	96,63	468,29	170,27	95,86	71,27
Antraceno	16,84	3,70	16,63	4,88	18,65	8,59	<LDM	7,39
Fluoranteno	5,63	5,40	6,14	2,65	14,01	3,34	2,52	18,10
Pireno	14,44	10,03	12,39	5,82	33,48	11,86	8,19	55,21
Benzo (a) antraceno	1,24	<LDM	1,52	1,11	2,69	1,44	<LDM	0,54
Criseno	2,02	1,20	2,64	1,92	3,45	<LDM	<LDM	0,54
Benzo (b) fluoranteno	2,27	4,44	3,45	2,06	3,71	1,58	<LDM	0,96
Benzo (K) fluoranteno	0,40	<LDM	0,73	<LDM	0,68	<LDM	<LDM	<LDM
Benzo (a) pireno	0,98	1,26	1,46	0,97	2,25	<LDM	<LDM	0,46
Indeno (123cd) pireno	0,88	3,09	1,45	0,68	2,23	0,70	0,54	0,93
Dibenzo (ah) antraceno	<LDM	2,31	0,57	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
Benzo (ghi) perileno	2,15	3,56	2,78	1,79	3,01	<LDM	1,00	1,27
Σ AHPAs	30,0	31,3	33,1	17,0	65,5	18,9	12,5	78,0
Σ BHPAs	338,4	325,0	317,9	125,0	553,5	179,8	103,7	83,8
Σ HPAs Total	368,4	356,3	351,0	142,0	621,0	225,9	116,5	162,4

Tabela 3- Mínimo, máximo, mediana, média e desvio padrão das concentrações individuais dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos analisados (ng g⁻¹ peso seco), somatório dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos de baixo peso molecular, somatório dos HPAs de alto peso molecular e somatório dos HPAs totais nos sedimentos. (<LDM = Valor menor que o limite de detecção do método; Σ 16HPAs = Somatório dos 16 HPAs prioritários; Σ BHPAs = Somatório de HPAs de baixo peso molecular; Σ AHPAs = Somatório de HPAs de alto peso molecular.)

	Média	Mínimo	Máximo	Mediana
Naftaleno	2,79	<LDM	6,07	2,76
Acenaftileno	0,66	<LDM	0,77	0,68
Acenafteno	1,39	<LDM	1,82	1,50
Fluoreno	35,26	4,47	66,56	38,76
Fenantreno	208,89	71,27	468,29	206,67
Antraceno	10,96	<LDM	18,65	8,59
Fluoranteno	7,22	2,52	18,10	5,51
Pireno	18,93	5,82	55,21	12,12
Benzo [a] antraceno	1,42	<LDM	2,69	1,34
Criseno	1,96	<LDM	3,45	1,97
Benzo [b] fluoranteno	2,64	<LDM	4,44	2,27
Benzo [K] fluoranteno	0,60	<LDM	0,73	0,68
Benzo [a] pireno	1,23	<LDM	2,25	1,12
Indeno [123cd] pireno	1,31	0,54	3,09	0,90
Dibenzo [ah] antraceno	1,44	<LDM	2,31	1,44
Benzo [ghi] perileno	2,22	<LDM	3,56	2,15
ΣAHPAs	35,80	12,51	77,99	30,66
ΣBHPAs	253,40	83,81	553,50	248,83
ΣHPAs Total	292,94	116,51	620,97	288,45

Tabela 4- Compostos, valores obtidos com duplicata dos brancos e brancos fortificados para os *n*-Alcanos investigados e Limite de Detecção do Método (LDM), todos em ng g⁻¹ p.s.

	Branco	BF1	BF2	LDM
n-C20	0,01	10,26	15,88	1,05
n-C21	0,00	11,26	16,97	1,09
n-C22	0,02	13,46	20,64	0,85
n-C23	0,01	14,38	25,45	1,29
n-C24	4,21	17,49	30,74	1,68
n-C25	5,27	21,47	36,06	3,47
n-C26	6,33	21,59	36,90	1,52
n-C27	5,6	22,00	37,62	1,82
n-C28	5,32	22,29	36,99	2,05
n-C29	5,1	20,53	37,02	2,11
n-C30	4,71	20,99	34,77	1,78
n-C31	3,57	20,36	32,72	1,90
n-C32	3,33	19,61	33,30	1,79
n-C33	2,94	17,13	28,34	1,60
n-C34	0,00	15,48	26,13	1,42
n-C35	0,00	14,57	23,40	0,69

Tabela 5 - Concentrações individuais dos *n*-Alcanos (ng g⁻¹ peso seco) por amostra e somatório dos os *n*-Alcanos totais. (<LDM = Valor menor que o Limite de Detecção do Método; Alc Total = Somatório dos *n*-Alcanos de C20 ao C35)

	1938	1873	1775	1656	1498	1124	972
n-C20	232,96	294,70	33,83	223,22	317,96	206,75	294,03
n-C21	47,99	100,24	<LDM	70,50	75,92	<LDM	78,97
n-C22	20,53	52,38	<LDM	67,83	47,07	32,06	21,45
n-C23	88,75	157,85	<LDM	256,39	148,50	42,74	18,36
n-C24	46,26	123,17	<LDM	127,21	69,61	43,24	70,14
n-C25	209,02	544,27	52,98	482,89	248,67	105,12	48,52
n-C26	99,00	250,61	<LDM	213,00	112,43	67,28	64,64
n-C27	1388,53	2893,23	365,43	2310,08	1431,81	534,96	95,59
n-C28	414,87	754,87	86,72	696,16	452,85	146,54	78,54
n-C29	5025,73	10128,95	1312,42	7811,60	4728,15	1833,62	144,07
n-C30	347,32	625,40	243,77	635,85	385,49	134,73	96,18
n-C31	1003,45	1695,63	1355,09	1909,04	1260,39	545,67	162,25
n-C32	223,55	441,40	328,42	531,57	328,22	102,34	106,31
n-C33	774,67	1276,57	1398,43	1477,94	949,04	401,11	114,25
n-C34	116,39	215,38	201,46	254,69	134,04	70,83	40,14
n-C35	191,07	323,50	389,15	381,64	212,04	95,46	32,04
Alc Total	10230,1	19878,1	5770,9	17449,6	10902,2	4363,0	1465,5

Tabela 6 - Mínimo, máximo, mediana, média e desvio padrão das concentrações individuais dos *n*-Alcanos (ng g⁻¹ peso seco) por amostra e somatório dos os *n*-Alcanos totais. (<LDM = Valor menor que o limite de detecção do método; Alc Total = Somatório dos *n*-Alcanos de C20 ao C35).

	Média	Mínimo	Máximo	Mediana
n-C20	229,06	33,83	317,96	232,96
n-C21	74,72	<LDM	100,24	75,92
n-C22	40,22	<LDM	67,83	39,57
n-C23	118,77	<LDM	256,39	118,63
n-C24	79,94	<LDM	127,21	69,87
n-C25	241,64	48,52	544,27	209,02
n-C26	134,49	<LDM	250,61	105,71
n-C27	1288,52	95,59	2893,23	1388,53
n-C28	375,79	78,54	754,87	414,87
n-C29	4426,36	144,07	10128,95	4728,15
n-C30	352,68	96,18	635,85	347,32
n-C31	1133,08	162,25	1909,04	1260,39
n-C32	294,55	102,34	531,57	328,22
n-C33	913,15	114,25	1477,94	949,04
n-C34	147,56	40,14	254,69	134,04
n-C35	232,13	32,04	389,15	212,04
Alc Total	10008,49	1465,49	19878,14	10230,10