



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Oceanografia

Eduardo da Cunha Richard

**Evolução da deposição da matéria orgânica na Baía da Ilha Grande,
RJ**

Rio de Janeiro

2013

Eduardo da Cunha Richard

Evolução da deposição de matéria orgânica na Baía da Ilha Grande, RJ

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Caracterização, Diagnóstico e Evolução de Ambientes Marinhos.

Orientadora: Prof^a. Dra. Claudia Hamacher

Coorientadora: Prof^a. Dra. Cássia de Oliveira Farias

Rio de Janeiro

2013

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

R511 Richard, Eduardo da Cunha.
Evolução da deposição da matéria orgânica na Baía da
Ilha Grande, RJ / Eduardo da Cunha Richard. – 2013.
115 f. il.

Orientadora: Claudia Hamacher.
Coorientadora: Cássia de Oliveira Farias.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do
Rio de Janeiro, Faculdade de Oceanografia.
Bibliografia

1. Geoquímica orgânica – Ilha Grande, Baía da (RJ) –
Teses. 2. Sedimentação e depósitos – Ilha Grande, Baía
da (RJ) - Teses. 3. Matéria orgânica – Teses. 4.
Compostos orgânicos - Teses. I. Hamacher, Claudia. II.
Farias, Cássia de Oliveira. III. Universidade do Estado do
Rio de Janeiro. Faculdade de Oceanografia. IV. Título.

CDU 550.41(815.3)

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Eduardo da Cunha Richard

Evolução da deposição de matéria orgânica na Baía da Ilha Grande, RJ

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Caracterização, Diagnóstico e Evolução de Ambientes Marinhos.

Aprovado em 07 de agosto de 2013.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dra. Claudia Hamacher (Orientadora)

Faculdade de Oceanografia - UERJ

Prof^a. Dra. Cássia de Oliveira Farias (Coorientadora)

Faculdade de Oceanografia - UERJ

Prof. Dr. Renato da Silva Carreira

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Arthur de Lemos Scofield

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2013

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à memória de minha querida avó, Nair Ferreira da Cunha.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo e todos devo agradecer à minha mãe, pelo amor e apoio emocional desde os primeiros dias da minha vida. Agradeço também ao meu irmão por ser meu melhor amigo e confidente. Também agradeço à Dinda e toda minha família pelo suporte e atenção dispensada ao longo de todos esses anos.

Para a realização desta dissertação devo agradecer ao trabalho fundamental de Marina Dore e Natalia Monção que preparam os extratos para que eu pudesse ao fim analisá-los. Não posso deixar de agradecer também às minhas orientadoras, Claudia Hamacher e Cassia Farias que confiaram em mim e me acolheram na hora em que mais precisei, além de acalmarem todas as minhas crises existenciais ao longo do mestrado.

Agradeço também ao meu antigo orientador Renato Carreira por ter ajudado a despertar meu interesse pela Geoquímica Orgânica.

Agradeço ao Dr. José Godoy e ao Zenildo pelo auxílio com a datação dos testemunhos e por terem cedido o espaço do IRD para a realização desta análise.

Muito obrigado aos amigos do LaGOM pelas tantas horas gastas me auxiliando, tirando minhas dúvidas e em especial por serem muito mais do que apenas colegas de laboratório, mas sim verdadeiros amigos. Destaque para os que mais me aguentaram, Plínio Martinho e Michelle Araújo, porém sem esquecer os demais: Núbia, Léo, Renatinha, Helen, Wendel, Bia, Mestre Fábio, Milena, Marina e Natália.

Agradeço à FAPERJ e à CAPES pelas bolsas de mestrado que recebi por 2 anos.

Por fim, agradeço aos meus grandes amigos: Kaji, Beto, Guilherme, Robinho, Nicole, Natalia, Gabiru, Henrique, Gil, Sarquis, Alberto, Yoshimine, Caetano, Felipe, Duda, Baptiste, Milena e tantos outros que sempre estiveram por perto, alguns não tão perto assim, pra ouvir minhas ladainhas e principalmente pra sentar, tomar uma cerveja gelada e esquecer todas as preocupações mesmo que fosse só por alguns instantes.

RESUMO

RICHARD, Eduardo da Cunha. **Evolução da deposição de matéria orgânica na Baía da Ilha Grande, RJ.** 2013. 115f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Os ambientes costeiros vem sofrendo impactos devido a ocupação humana, um dos principais efeitos está na alteração da ciclagem de matéria orgânica (MO) na zona costeira. Para investigar as principais fontes de MO e avaliar como a atividade humana tem alterado a composição da MO sedimentar na baía da Ilha Grande (BIG), quatro testemunhos sedimentares (Abraão, Saco do Céu, TEBIG e Marina Piratas) foram datados e analisados para carbono orgânico, nitrogênio total, teor de finos, esteróis e *n*-álcoois. Os resultados indicam maiores contribuições de matéria orgânica alóctone nos testemunhos da enseada de Abraão e principalmente do Saco do Céu, estes testemunhos são enriquecidos em carbono orgânico e sedimentos finos, em comparação com os sedimentos coletados nas proximidades do TEBIG e da Marina Piratas. A partir dos anos de 1950 algumas alterações, como o incremento da contribuição fitoplanctônica, são observadas nos testemunhos foram indicadas pela Análise de Componentes Principais (PCA), destaca-se nesta época a acentuada mudança que ocorreu nas características granulométricas do testemunho da Marina Piratas. Estas alterações são efeitos indiretos da ação do homem que devido ao elevado crescimento populacional vem poluindo corpos d'água da região e destruindo ecossistemas de elevada importância como manguezais. No entanto através da análises dos marcadores de esgoto foi observado que a influência de MO de origem fecal nos sedimentos é muito pequena e cresceu muito pouco nas últimas décadas. Em conjunto com a elevada cobertura vegetal da região, os elevados índices pluviométricos regionais auxiliam a carrear grandes quantidades de material terrígeno para os sedimentos da baía como indicado pela predominância de *n*-álcoois de cadeias longas.

Palavras-chave: Marcadores moleculares. Sedimentos. Geocronologia. Ilha Grande.

ABSTRACT

RICHARD, Eduardo da Cunha. **Historical evolution of organic matter accumulation in Ilha Grande Bay, SW Atlantic**. 2013. 115f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Coastal environments have been suffering impacts due to the human occupation, one main effect is the alteration of organic matter (OM) cycling within the coastal zone. In order to investigate the most important OM sources and how human influence has shaped the composition of sedimentary organic matter in Ilha Grande Bay (IGB), four sediment cores (Abraão, Saco do Céu, TEBIG and Marina Piratas) were taken, aged and analysed for organic carbon, total nitrogen, fine-grained content, sterols and *n*-alcohols. Results indicate great contributions of allochthonous in Abraão's core and specially in Saco do Céu's, these cores are enriched in organic carbon, fine-grained sediments in comparison with sediments deposited in the vicinities of TEBIG and Marina Piratas. During the 1950's some alterations, such as the increase in phytoplanktonic contribution, are observed as pointed by the Principal Component Analysis (PCA), at the same period of time an abrupt change has occurred in granulometry for Marina Piratas' core. These changes are man-made indirect effects, caused by the enhanced population growth, that is responsible for polluting water bodies and destroys highly important ecosystems such as mangroves. Nevertheless, sewage-derived tracers showed very little influence of fecal OM to sediments, additionally, it has low growing importance through the last decades. Along with dense vegetal cover, the elevated pluviometric records help carrying large amounts of terrigenous material to IGB sediments as indicated by abundant long-chain *n*-alcohols.

Keywords: Molecular markers. Sediments. Geochronology. Ilha Grande.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	(a) Representação esquemática da estrutura básica de esteróides (b) Esquema da estrutura química de um esteroide (estigmasterol).....	20
Figura 2 –	(a) Estrutura química do fitol (b) Estrutura química de um isopreno.....	23
Figura 3 –	Série de decaimento do ^{238}U . Onde: y = anos; d = dias; min = minutos; s = segundos.....	27
Figura 4 –	Subdivisões da BIG e localização das principais cidades da região.....	29
Figura 5 –	Mapa de distribuição de composição sedimentar.....	32
Figura 6 –	Crescimento Populacional de Angra dos Reis e Paraty entre 1940 e 2010.....	34
Figura 7 –	Mapa contendo a localização aproximada das estações de coleta...	36
Figura 8 –	Esquema das principais etapas da análise dos marcadores moleculares.....	41
Figura 9 –	Perfil da atividade do ^{210}Pb no testemunho de Abraão (A).....	50
Figura 10 –	Perfil da atividade do ^{210}Pb no testemunho de Saco do Céu (C).....	50
Figura 11 –	Perfil da atividade do ^{210}Pb no testemunho do TEBIG (T).....	51
Figura 12 –	Perfil da atividade do ^{210}Pb no testemunho da Marina Piratas (M)...	51
Figura 13 –	Perfis de variação do teor de finos dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.....	52
Figura 14 –	Concentrações de carbono (mg.g^{-1}) ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.....	54
Figura 15 –	Concentrações de nitrogênio (mg.g^{-1}) ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.....	55
Figura 16 –	Razão C/N (molar) ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.....	56
Figura 17 –	Variação da concentração do somatório dos esteróis (Σ Esteróis)	

	ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.....	57
Figura 18 –	Perfis de variação na concentração de quatro dos principais esteróis quantificados ($27\Delta^5$; $29\Delta^{5,22}$; $29\Delta^5$ e $30\Delta^{22}$) ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.....	59
Figura 19 –	Variação da concentração do somatório dos <i>n</i> -álcoois (Σ <i>n</i> -álcoois) ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.....	61
Figura 20 –	Perfis de variação na concentração de quatro dos principais <i>n</i> -álcoois quantificados ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas...	64
Figura 21 –	Gráfico do tipo <i>box-plot</i> de carbono orgânico (C_{org}) e teor de finos para os quatro testemunhos analisados. A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.....	66
Figura 22 –	Perfil de variação de Teor de Finos (%) ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.....	67
Figura 23 –	Perfil de variação de Carbono Orgânico (C_{org}) ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.....	69
Figura 24 –	Perfil de variação da razão C/N molar ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.....	71
Figura 25 –	Gráfico do tipo <i>box-plot</i> para Σ Esteróis para os quatro testemunhos analisados. A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.....	72
Figura 26 –	Concentração média e desvio padrão dos esteróis analisados para os quatro testemunhos, Abraão (A), Saco do Céu (C), TEBIG (T) e Marina Piratas (M).....	74
Figura 27 –	Perfil de variação da razão SCOH/LCOH ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas. SCOH = $C_{14} + C_{16} + C_{18} + C_{20OH}$; LCOH =	

	$C_{22} + C_{23} + C_{24} + C_{25} + C_{26} + C_{27} + C_{28} + C_{29} + C_{30} + C_{31} + C_{32}OH..$	75
Figura 28 –	Perfis de variação na concentração de quatro dos principais esteróis quantificados ao longo do tempo para quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.....	77
Figura 29 –	Gráfico do tipo <i>box-plot</i> para $\sum n$ -álcoois para os quatro testemunhos analisados. A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.....	81
Figura 30 –	Abundância relativa de n -álcoois selecionados para os quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas..Valores em % de LCOH.....	83
Figura 31 –	Concentração média e desvio padrão dos n -álcoois analisados para os quatro testemunhos, Abraão (A), Saco do Céu (C), TEBIG (T) e Marina Piratas (M).....	84
Figura 32 –	Projeções da rotação (Varimax) das variáveis para os quatro testemunhos analisados. Stanols: $27\Delta^0+28\Delta^0+29\Delta^0$. I – Primeiro quadrante; II – Segundo quadrante; III – Terceiro quadrante; IV – Quarto quadrante.....	86
Figura 33 –	Espalhamento das amostras de C (Saco do Céu) entre os fatores 1 e 2 da PCA com rotação do tipo Varimax normalizada.....	89
Figura 34 –	Espalhamento das amostras de A (Abraão) entre os fatores 1 e 2 da PCA com rotação do tipo Varimax normalizada.....	90
Figura 35 –	Espalhamento das amostras de T (TEBIG) entre os fatores 1 e 2 da PCA com rotação do tipo Varimax normalizada.....	91
Figura 36 –	Espalhamento das amostras de M (Marina Piratas) entre os fatores 1 e 2 da PCA com rotação do tipo Varimax normalizada.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Esteróis e suas respectivas informações ambientais.....	21
Tabela 2 –	Evolução populacional dos municípios da região da BIG em comparação com o Estado do RJ e o Brasil.....	34
Tabela 3 –	Condições instrumentais para determinação de álcoois e esteróis.	42
Tabela 4 –	Idades calculadas para os quatro testemunhos, baseando-se nas taxas de sedimentação obtidas. Para o testemunho C (Saco do Céu), foi utilizada a taxa de sedimentação de A (Abraão).....	49
Tabela 5 –	Matrizes de correlação entre quatro n-álcoois de cadeias longas...	62
Tabela 6 –	Faixas de concentração de Corg e Ntot em testemunhos sedimentares da costa brasileira.....	65
Tabela 7 –	Faixas de concentração de Σ Esteróis em testemunhos sedimentares da costa brasileira.....	73
Tabela 8 –	Razões entre os esteróis campesterol(28 Δ 5), estigmasterol(29 Δ 5,22) e sitosterol(29 Δ 5) nos 4 testemunhos analisados. Onde A = Abraão; C = Saco do Céu; T = TEBIG e M = Marina Piratas.e <i>n</i> é o número de amostras onde estes três compostos foram quantificados e foi possível o cálculo da relação.	87
Tabela 9 –	Faixas de concentração de coprostanol em ambientes costeiros do estado do Rio de Janeiro.....	94
Tabela 10 –	Razões diagnósticas para avaliação de contaminação fecal.....	95

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	13
1	OBJETIVOS	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	Matéria Orgânica	16
2.2	Composição Elementar da MO	16
2.3	Marcadores Moleculares	18
2.3.1	<u>Esteróis</u>	19
2.3.2	<u>N-álcoois e fitol</u>	22
2.4	Degradação e Preservação de MO	23
2.5	Utilização do ²¹⁰Pb	25
3	ÁREA DE ESTUDO	28
3.1	Descrição Geral	28
3.2	Circulação	30
3.3	Água	30
3.4	Sedimentos	31
3.5	Ocupação Populacional	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	Amostragem	36
4.2	Preparação de Mateirias, Reagentes e Solventes	37
4.3	Preparação dos Sedimentos	38
4.4	Determinação de Carbono Orgânico e Nitrogênio Total	38
4.5	Análise dos Marcadores Moleculares	39
4.5.1	<u>Extração</u>	39
4.5.2	<u>Preparação dos Extratos</u>	39
4.5.3	<u>Determinação Quali-quantitativa</u>	41
4.6	Datação Através do Método ²¹⁰Pb	44
4.6.1	<u>Prepração das Amostras</u>	44
4.6.2	<u>Contagem</u>	45
4.7	Análise Granulométrica	45
4.8	Estatística	46

5	RESULTADOS	48
5.1	Datação	48
5.2	Teor de Finos	52
5.3	Carbono Orgânico e Nitrogênio Total	53
5.4	Esteróis	56
5.5	N-Álcoois e Fitol	60
6	DISCUSSÃO	65
6.1	<i>Bulk Parameters</i>	65
6.2	Esteróis e N-álcoois	72
6.3	Análise de Componentes Principais	85
6.4	Contaminação Fecal	93
	CONCLUSÕES	97
	REFERÊNCIAS	99
	ANEXO	108

INTRODUÇÃO

A população mundial está concentrada nas áreas próximas ao litoral. Este é um processo de ocupação histórico cujos efeitos ao meio ambiente se tornam cada vez mais graves e frequentes. O adensamento populacional na zona costeira é responsável por gerar impactos na qualidade ambiental principalmente de lagoas e baías. Entre os processos influenciados pelas atividades humanas, destaca-se a ciclagem da matéria orgânica (MO) nos diversos ambientes costeiros. O processo de eutrofização, mencionado como o maior problema ambiental que afeta a zona costeira, é capaz de alterar a dinâmica da deposição e preservação da MO (CARREIRA et al., 2002; ZIMMERMAN e CANUEL, 2000), adicionalmente, a destruição de ecossistemas costeiros também é capaz de influenciar a ciclagem da matéria orgânica na região costeira.

A caracterização da MO em ambientes costeiros é desafiadora, posto que existem diversas fontes contribuindo em diferentes proporções para o reservatório de MO (CANUEL et al., 2003; CARREIRA et al., 2011; FERNANDES et al., 1999b; VOLKMAN et al., 2007; XU et al., 2006). Além disso, os processos que afetam a MO atuam de maneira diferente entre materiais de qualidades distintas (TREMBLAY e GAGNÉ, 2009).

Ao longo dos anos foram desenvolvidas técnicas capazes de analisar individualmente os compostos orgânicos, chamados marcadores moleculares, que, em conjunto com outras ferramentas geoquímicas, auxiliam na tarefa da identificação de fontes e destino da MO no ambiente. Por serem resistentes à degradação microbiana e possuírem elevado grau de especificidade os lipídios são comumente utilizados como traçados geoquímicos da MO (CARREIRA et al., 2009; KALAS et al., 2009; VOLKMAN et al., 2008).

Os estudos geocronológicos de marcadores moleculares são capazes de reconstituir a evolução da área estudada pela análise e datação dos sedimentos, que através do cruzamento dos resultados com registros históricos é possível avaliar os efeitos ambientais locais da evolução da atividade antrópica (ARAUJO et al., 2011; CARREIRA et al., 2002; GOMES et al., 2009; LIMA, 1996; ZIMMERMAN e CANUEL, 2000). A análise de compostos de origem fecal permite avaliar a

contaminação ambiental pelo despejo de esgotos domésticos (CORDEIRO et al., 2008; GRIMALT et al., 1990).

A presente dissertação faz parte do projeto Estudo da Evolução da Contaminação por Hidrocarbonetos na Região da Baía de Ilha Grande (Rio de Janeiro, RJ) com apoio da Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ). Dentro deste projeto foram realizadas duas monografias conclusão de curso na Faculdade de Oceanografia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (DORE, 2013; RIBEIRO, 2013). A região estudada, a baía da Ilha Grande, é considerada única na costa brasileira, em função da presença da Serra do Mar próxima à linha de costa confere a esta porção do estado do Rio de Janeiro características ambientais distintas além de uma acentuada beleza paisagística. O desenvolvimento da região é marcado por uma série de altos e baixos, porém a partir da segunda metade do século XX houve um grande crescimento populacional (SOUZA, 2003).

Para avaliar os efeitos do crescimento da região sobre a deposição de matéria orgânica foram analisados quatro testemunhos sedimentares, dois próximos a Ilha Grande (enseadas de Abraão e Saco do Céu) e dois próximos ao município de Angra dos Reis (na proximidade do TEBIG e da Marina Piratas). Estes testemunhos foram seccionados e em cada camada foram quantificados os esteróis e *n*-álcoois presentes além de parâmetros complementares como carbono orgânico, nitrogênio total e teor de finos. Estes testemunhos foram datados através do método de excesso de ^{210}Pb .

1 OBJETIVOS

A presente dissertação tem como objetivo principal avaliar a deposição de matéria orgânica em quatro pontos de interesse na baía da Ilha Grande, bem como compreender sua evolução no tempo e verificar a influência da ocupação humana no processo deposicional. Para atingir esse objetivo os seguintes objetivos específicos foram ser alcançados.

- Identificar e estimar as contribuições das diferentes fontes de matéria orgânica para os sedimentos da região através da quantificação de esteróis e *n*-álcoois, além da razão C/N;
- Calcular a taxa de sedimentação das áreas estudadas.
- Comparar a evolução ao longo do tempo na composição e nas concentrações de MO nos quatro pontos estudados;
- Verificar, através da quantificação do coprostanol e seus produtos de degradação (epicoprostanol e coprostanona), a influência de lançamentos de esgoto nos sedimentos da BIG.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Matéria Orgânica

Os cinco principais elementos constituintes da matéria orgânica (MO) são o carbono, o hidrogênio, o nitrogênio, o oxigênio e o enxofre. Estes são, em geral, elementos abundantes na água do mar e envolvidos em diversos processos e ciclos biogeoquímicos.

A MO é composta por organismos vivos ou mortos, bem como seus restos e detritos. Ela é produzida por uma enorme gama de seres que vivem no planeta, como fitoplâncton, bactérias, fungos, vegetais superiores e os mais diversos animais. O material produzido por cada um destes seres pode apresentar uma assinatura típica, devido aos distintos processos biossintéticos que levaram à sua produção (BIANCHI e CANUEL, 2011). Somado a estas diferentes vias metabólicas, se tem amplo espectro de compostos produzidos pelos organismos, de classes que vão desde proteínas e carboidratos a lipídios.

Por ser uma forma reduzida de carbono, a MO possui um elevado nível de energia livre, e é, portanto, intrinsecamente instável em um ambiente oxidante (MEYERS, 1997). Como resultado, a MO sofre diversas transformações na coluna d'água e no pacote sedimentar após a sua deposição.

A matéria orgânica presente no ambiente pode possuir duas origens principais, a origem autóctone a origem alóctone. Matéria orgânica autóctone é aquela que é produzida *in situ*, ou seja, dentro do próprio ambiente, por outro lado, a matéria orgânica alóctone é dita daquela que é produzida *ex situ* e transportada para outro ambiente, como, por exemplo, a MO terrígena em sedimentos costeiros.

2.2 Composição Elementar da MO

A composição elementar da MO é um importante indicador geoquímico da sua origem. A relação C:N é amplamente utilizada na literatura para caracterizar a

MO (CARREIRA et al., 2012; COSTA et al., 2011; FERNANDES et al., 1999b; KALAS et al., 2009; MAHIQUES et al., 1999; MÉJANELLE e LAUREILLARD, 2008; OLIVEIRA et al., 2012; PERDUE e KOPRIVNJAK, 2007; XU et al., 2006; ZIMMERMAN e CANUEL, 2000).

A razão atômica C:N da MO oriunda da produção primária por microalgas assume valores normalmente contidos entre 4 e 10 (Meyers, 1994), porém, revisões mais detalhadas, como feita por Geider e Roche (2002), indicam que esta relação em determinadas espécies pode atingir valores entre 3 e 17 em meios de cultura repletos de nutrientes. Apesar da variabilidade, os valores raramente atingem valores distantes de 6,6 na natureza (GEIDER e ROCHE, 2002).

A razão C:N de plantas vasculares é bastante superior a de microalgas, apresentando valores próximos a 20 ou maiores. Isso se deve principalmente à presença da celulose nos vegetais superiores, composto rico em C e ausente nas algas (MEYERS, 1994). A presença deste polímero é uma adaptação dos vegetais superiores à vida no ambiente terrestre, com a incorporação de lignina e outros compostos estruturais e de proteção, livres de nitrogênio.

Perdue e Koprivnjak (2007) demonstram que o uso da razão N:C ao invés da razão C:N é capaz de fornecer melhores resultados sobre a proporção de MO terrígena sobre o total de MO na amostra. Isto porque a razão N:C apresenta comportamento linear em relação ao total de MO terrígena. Além disso, estudos pretéritos que utilizaram a razão C:N podem ter subestimado a proporção dessa MO terrígena, pois ela, conforme dito anteriormente, é empobrecida em N em relação ao C (PERDUE E KOPRIVNJAK, 2007).

A proporção de MO terrígena e marinha pode ser calculada pela seguinte equação de acordo com Perdue e Koprivnjak (2007):

$$N:C = fT(N:C)T + fM(N:C)M \quad (1)$$

onde, N:C é a razão molar entre N e C na amostra, fT e fM são as proporções de MO terrígena e marinha, respectivamente, (N:C)T é o end-member terrestre da razão e (N:C)M é o end-member marinho.

A simples análise elementar não resolve todas as questões sobre a origem da MO, principalmente em estuários, que são ambientes extremamente complexos e dinâmicos, e onde existem diversas fontes de matéria orgânica, sejam elas marinhas ou terrestres. A análise elementar é o que se chama em inglês de bulk

characterization, ou seja, uma caracterização de conjunto ou bruta, e não é capaz de individualizar compostos, como na determinação de marcadores moleculares.

Como a MO de um ambiente é uma mistura de diversas fontes com suas assinaturas elementares típicas, este arranjo de fontes pode resultar em valores de C:N intermediários que podem ser difíceis de interpretar. Além disto, a ação diagenética altera a composição original da matéria orgânica em termos da razão C:N. Assim, é necessária a utilização de outros métodos para que se possa comparar e correlacionar os resultados de origem da matéria orgânica.

2.3 Marcadores Moleculares

Também conhecidos como, fósseis químicos, biomarcadores químicos entre outros termos, os marcadores moleculares são compostos específicos capazes de caracterizar e distinguir fontes e origem ou até processos biogeoquímicos. Eles são compostos orgânicos produzidos por organismos vivos que podem sofrer diversas transformações antes de sua preservação no registro sedimentar. Assim sendo, estes compostos são uma ferramenta geoquímica muito poderosa, de grande valia quando diferentes classes são utilizadas em conjunto (VOLKMAN, 2005).

Nas diversas abordagens de investigação em geoquímica orgânica ambiental são utilizadas várias classes de compostos específicos, tais como: e.g. ácidos graxos, alquenonas, esteróis, hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos, hopanos, etc.

Dois características importantes dos marcadores moleculares são elevada resistência à biodegradação bacteriana e alto grau de especificidade (BIANCHI e CANUEL, 2011). Como carboidratos e proteínas são degradados muito rapidamente no ambiente estas classes são utilizadas apenas em estudos baseados em material recente e processos de curta escala temporal; já os lipídios, por serem mais resistentes à degradação, possuem aplicabilidade mais ampla com relação à janela temporal na qual podem ser aplicados. Os estudos de lipídios como marcadores moleculares vão desde pesquisas sobre material particulado em suspensão, recém produzido (COSTA et al., 2011; KALAS et al., 2009; XU e JAFFÉ, 2007), até estudos em testemunhos sedimentares (ARAUJO et al., 2011; CARREIRA et al., 2012;

KOCH et al., 2003; LIMA, 1996; SANTOS et al., 2008; ZIMMERMAN e CANUEL, 2000).

Por definição prática em geoquímica orgânica, lipídios são substâncias produzidas por organismos que são efetivamente insolúveis em água e que podem ser extraídos por solventes que dissolvem gorduras.

Estudos ambientais utilizando marcadores moleculares tiveram início na década de 1960, a esta época geralmente apenas eram analisados os *n*-alcanos. A partir da década de 1970 começaram a surgir estudos que se utilizavam de outras classes de compostos tais como ácidos graxos e esteróis; porém, somente na década seguinte, houve um grande aumento do número de artigos publicados (BROWN et al., 1989; FARRINGTON et al., 1988; KLOK et al., 1984; VOLKMAN, 1986; WAKEHAM et al., 1984; WAKEHAM, 1989). Estes artigos da década de 1980, são, até hoje, a base para aplicação do uso de marcadores moleculares como ferramenta geoquímica.

No Brasil os primeiros estudos datam da década de 1990 (HAMACHER, 1996; LIMA, 1996; ZANARDI et al., 1999) com foco em análises de *n*-alcanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Já para esteróis os primeiros trabalhos foram realizados no final dessa década (FERNANDES et al., 1999a; FERNANDES et al., 1999b), na década subsequente dezenas de outros artigos foram publicados, em sua maioria artigos de pesquisadores da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Universidade Federal Fluminense (UFF), Universidade de São Paulo (USP) e Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) (CARREIRA et al., 2001; CARREIRA et al., 2002; CORDEIRO et al., 2008; KALAS et al., 2009; MARTINS et al., 2008; SANTOS et al., 2008).

No presente trabalho serão utilizadas duas classes de lipídios, os esteróis e os *n*-álcoois, além do fitol, que é quantificado juntamente com os *n*-álcoois.

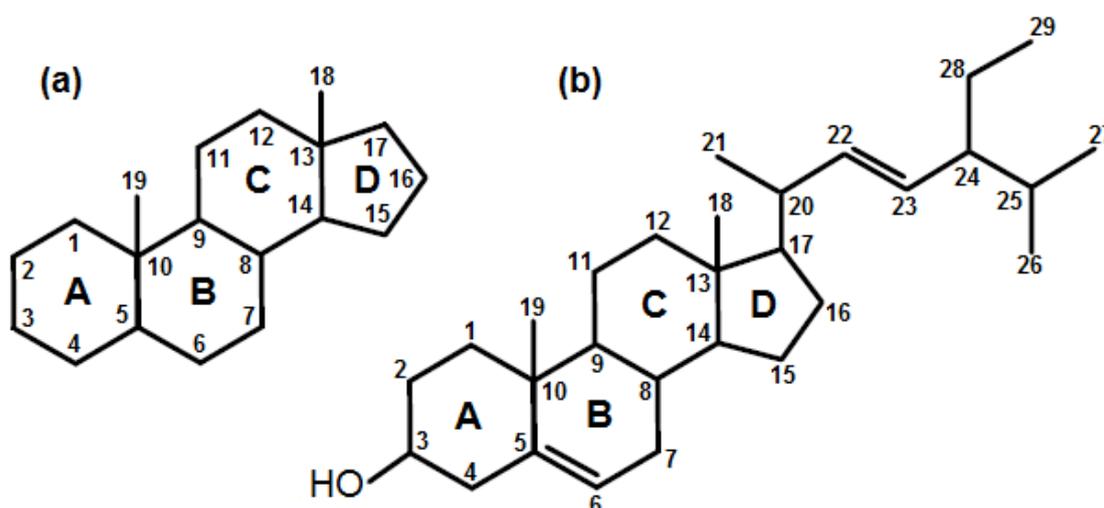
2.3.1 Esteróis

Esteróis são álcoois derivados de um grupo de lipídios conhecidos por esteróides. Os esteróides são compostos triterpênicos derivados do ciclopentanoperidrofenantreno (Figura 1a). São álcoois cíclicos compostos por

longas cadeias (tipicamente entre C_{26} e C_{30}) e são resistentes à saponificação (BIANCHI, 2007).

Os esteróis são compostos por um sistema de 4 anéis ABCD bastante estável, que pode ou não apresentar insaturações, um grupamento hidroxila (OH) comumente ligado ao carbono 3 (C_3) e uma ramificação em geral ligada ao C_{17} (Figura 1b). São possíveis diversas combinações isoméricas que refletem as distintas sínteses desses compostos.

Figura 1 – (a) Representação esquemática da estrutura básica de esteróides (b) Esquema da estrutura química de um esteroide (estigmasterol).



Fonte: Modificado de BIANCHI, 2007.

Na nomenclatura usual é comumente utilizado o sufixo –erol para denominar os esteróis. Como por exemplo, em stigmasterol (Figura 1b), um esteroide comum em vegetais superiores.

Os esteróis são divididos entre estenóis e estanóis. Os estenóis possuem uma insaturação no sistema de anéis ABCD em C_5 ou C_7 (Δ^5 ou Δ^7). Já os estanóis possuem o sistema ABCD completamente saturado e são produto da redução dos estenóis, principalmente em C_5 . A substituição pode se dar na posição α ou β , representando mais uma possibilidade de isomeria. Acredita-se que os estanóis 5α são formados pela redução bacteriana de estenóis enquanto os estanóis 5β são associados à MO de origem fecal (VOLKMAN, 2006).

Há também a possibilidade de isomeria do grupamento funcional OH ligado ao carbono C_3 , como, por exemplo, a diferenciação entre o coprostanol (5β -colestano-

3 β -ol) o epicoprostanol (5 β -colestano-3 α -ol), esteróis comumente associados à contaminação por efluentes domésticos.

A tabela 1 apresenta alguns esteróis com reconhecido significado ambiental e suas respectivas informações.

Tabela 1 – Esteróis e suas respectivas informações ambientais

Nome do Composto	Abreviação	Origem	Referência
Coprostanol	27 $\Delta^0\beta$	Contaminação por esgoto	Grimalt et al. (1990) Chaler et al., (2001)
Epicoprostanol	epi27 $\Delta^0\beta$	Degradação de coprostanol	Grimalt et al. (1990)
Diidrocolesterol	27 $\Delta^{5,22}$	Zooplâncton e principalmente diatomáceas	Volkman (1986); Volkman et al. (2003)
Diidrocolestano	27 Δ^{22}	Degradação de 27 $\Delta^{5,22}$	
Colesterol	27 Δ^5	Bactérias, fito e zooplâncton	Volkman et al. (2003)
Colestanol	27 Δ^0	Degradação de colesterol	Volkman (2006)
Diatomesterol	28 $\Delta^{5,22}$	Diatomáceas	Volkman et al. (1998)
Diatomestanol	28 Δ^{22}	Diatomáceas e degradação de diatomsterol	
Metilenocolesterol	28 $\Delta^{5,24(28)}$	Algas, principalmente Diatomáceas	Gladu et al. (1991); Rampen et al. (2010)
Campesterol	28 Δ^5	Algas e vegetais superiores	Volkman et al. (2003)
Campestanol	28 Δ^0	Degradação de 28 Δ^5	
Estigmasterol	29 $\Delta^{5,22}$	Algas e vegetais superiores	Volkman et al. (2008)
Estigmastanol	29 Δ^{22}	Degradação de 29 $\Delta^{5,22}$	
Sitosterol	29 Δ^5	Vegetais superiores	Volkman (1986); Koch et al. (2003)
Sitostanol	29 Δ^0	Degradação de 29 Δ^5	
Dinosterol	30 Δ^{22}	Dinoflagelados	Volkman et al. (1999)

Fonte: O Autor, 2013.

De maneira simples pode ser utilizada a contribuição relativa dos esteróis C₂₇, C₂₈ e C₂₉ em um diagrama ternário para revelar a origem da MO, o que era bastante utilizado em estudos pioneiros. Porém, para Volkman (1986), poucos esteróis possuem uma distribuição suficientemente restrita para serem considerados como

marcadores não ambíguos para grupos específicos de algas. Portanto, apesar de sua análise ser uma ferramenta extremamente útil na avaliação da origem e fontes de MO, alguns esteróis são sintetizados por diversos organismos e devem ser utilizados com extremo cuidado para inferir fontes de MO (VOLKMAN et al., 1998). Quase todos os esteróis encontrados em vegetais superiores ocorrem em algas marinhas, por vezes como constituintes principais (VOLKMAN, 1986).

Como já foi dito, a análise dos esteróis pode fornecer resultados ambíguos, pois esses compostos não são necessariamente restritos a um grupo de organismos (VOLKMAN, 2005), assim, para que a interpretação das informações fornecidas pelos esteróis seja corroborada é necessário o uso de outros lipídios biomarcadores (VOLKMAN, 2005), tais como ácidos graxos, *n*-alcanos, *n*-álcoois e outros.

Muitos foram os estudos que utilizaram os esteróis como indicadores da origem da MO em diversas regiões do mundo (COSTA et al., 2011; FERNANDES et al., 1999b; MARTINS et al., 2011; SCHEFUß et al., 2004; TOLOSA et al., 2003; XU e JAFFÉ, 2007), inclusive no estado do Rio de Janeiro (CARREIRA et al., 2002; CARREIRA et al., 2009; KALAS et al., 2009; SANTOS et al., 2008; STEFENS et al., 2007) e a tendência é de crescimento no número de estudos a medida que novos grupos de pesquisa começam a realizar este tipo de análise. Na região de Angra dos Reis, alvo do presente trabalho, foram realizados dois estudos utilizando esteróis como marcadores de fonte de MO no sedimento, uma dissertação realizada por D'Angelo (2011) e uma monografia de Oliveira (2008).

2.3.2 *N*-álcoois e fitol

Os *n*-álcoois, também conhecidos por *n*-alcanóis, são lipídios alifáticos utilizados como marcadores moleculares para identificação da origem da MO, assim como os esteróis. Porém, em comparação com os esteróis, os *n*-álcoois são menos aplicados, porém são muito úteis para distinguir entre MO terrígena ou aquática.

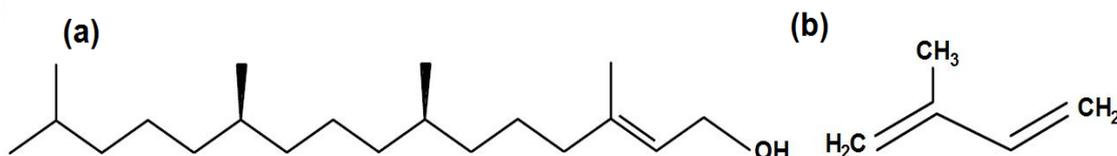
Como sugerido por Fernandes et al. (1999b) o uso dos *n*-álcoois é um excelente complemento à utilização de esteróis como marcadores moleculares. O número de estudos nos quais essa ferramenta vem sendo utilizada como marcador

de origem da MO em ambientes costeiros e marinhos é crescente (COSTA et al., 2011; FERNANDES et al., 1999b; TOLOSA et al., 2003; XU e JAFFÉ, 2007).

Os *n*-álcoois de baixo peso molecular ou de cadeia curta (SCOH) são formados por cadeias de 14 a 21 átomos de carbono e são considerados traçadores de MO de origem fitoplanctônica, zooplanctônica e microbiana (Fernandes et al., 1999b; Bianchi e Canuel, 2011). Enquanto *n*-álcoois com cadeia maior que C₂₂ são chamados de *n*-álcoois de alto peso molecular ou de cadeias longas (LCOH) e são indicadores de MO oriunda de vegetais superiores (FERNANDES et al., 1999b; XU e JAFFÉ, 2007; VOGTS et al., 2009).

O fitol (Figura 2a) é utilizado como indicador de MO recentemente produzida, uma vez que ele é rapidamente degradado (SUN et al., 1998). O fitol é um álcool isoprenóide acíclico monoinsaturado, um composto formado pela condensação de cadeias de isoprenos (2-metil-1,3-butadienol) (Figura 2b) ligadas à clorofila-a numa forma estereificada (GROSSI et al., 1998; RONTANI e VOLKMAN, 2003). Devido ao número de cadeias associadas de isopreno, quatro, o fitol é conhecido como um álcool diterpenóide.

Figura 2 – (a) Estrutura química do fitol (b) Estrutura química de um isopreno.



Fonte: Modificado de BIANCHI, 2007.

O fitol e seus produtos de degradação (como, por exemplo, o fitil) vêm sendo estudados uma vez que possuem grande importância ambiental e elevada abundância (GROSSI et al., 1998; RONTANI e VOLKMAN, 2003). Eles são ubíquos no ambiente marinhos devido à sua relação intrínseca com a clorofila-a e diversos outros pigmentos fotossintetizantes (RONTANI e VOLKMAN, 2003). São considerados bons biomarcadores de processos biogeoquímicos ligados a diagênese recente (BIANCHI, 2007).

2.4 Degradação e Preservação de MO

Uma vez no ambiente aquático a MO tem como destino final a preservação nos sedimentos. Porém este é um destino extremamente difícil de ser alcançado devido aos intensos processos de remineralização que ocorrem na coluna d'água e também após a sua deposição no sedimento, nos quais a matéria orgânica é aos poucos convertida em formas inorgânicas.

Estima-se que apenas uma pequena parcela da matéria orgânica produzida na coluna d'água oceânica, entre 0,5 e 1,0 %, é preservada nos sedimentos (HEDGES e KEIL, 1995; WAKEHAM e CANUEL, 2006). No entanto, nas margens continentais, onde a combinação de fatores como elevada produção primária, pequena profundidade da coluna d'água e anoxia junto ao sedimento podem fazer com que até 40 % do material produzido na coluna d'água seja preservado (WAKEHAM e CANUEL, 2006).

Entre os diversos fatores que controlam os processos de preservação de MO em sedimentos aquáticos, alguns podem ser destacados:

- i. Produtividade local;
- ii. Taxa de acumulação de sedimentos;
- iii. Características químicas da MO;
- iv. Características do ambiente deposicional;
- v. Efeitos da mistura física dos sedimentos;
- vi. Tempo de exposição ao oxigênio.

A produtividade local é um dos principais fatores, junto com a entrada de material alóctone, responsável pelo aporte de MO aos sedimentos marinhos, de maneira simplista, quanto mais material for produzido mais material chegará aos sedimentos. O rápido soterramento do MO sedimentar também pode facilitar a preservação, fazendo com que o material depositado seja rapidamente isolado do ambiente onde se encontram as condições ideais para que os microorganismos sejam capazes de degradá-la.

Por ser instável na presença de oxigênio, a MO é rapidamente degradada em ambientes óxicos, restando apenas uma fração dela (MEYERS, 1997). Essa degradação, porém, não é uniforme com relação à origem da MO (terrígena x marinha) (HEDGES et al., 1997) nem entre classes de lipídios. Segundo Wakeham e

Canuel (2006), a ordem de estabilidade à degradação para as classes de lipídios é a seguinte:

n-alcanos > alquenonas > esteróis > ácidos graxos saturados > *n*-álcoois > ácidos graxos insaturados.

Dentro de uma mesma classe, os compostos com cadeias mais longas, isto é, de maior peso molecular, são mais resistentes à degradação que os compostos mais leves (WAKEHAM e CANUEL, 2006). Já quando comparadas as diferentes origens de MO sabe-se que a terrígena é considerada relativamente refatória no ambiente marinho uma vez que chega a este geralmente após ter sofrido processos de degradação ao longo do seu caminho e por possuir cadeias mais longas (HEDGES et al., 1997).

Com relação ao ambiente deposicional destaca-se a diferença na eficiência da degradação entre ambientes com condições óxicas e anóxicas na interface água-sedimento, esta diferença foi demonstrada pelos ensaios realizados por Sun e Wakeham (1998), onde em condições óxicas cerca de 78 % do ¹⁴C-colesterol presente nos sedimentos foi degradado, contra 55 % em condições anóxicas para o período de três meses e meio.

Outro efeito importante da degradação da MO é o desvio do valor inicial da razão C/N, seja de organismos planctônicos ou vegetais superiores. Uma vez disponível no ambiente aquático, a MO sofre degradação e perde preferencialmente a fração mais lábil, rica em nitrogênio (principalmente proteínas) fazendo com que os valores da razão C/N rapidamente aumentem (MEYERS, 1994). Também é documentada uma perda inicial rápida de C e enriquecimento em N em condições subaéreas, causando reduções na razão C/N de vegetais superiores e.g. (DITTMAR e LARA, 2001), desviando de seus valores tipicamente elevados. Portanto, sugere-se cautela na utilização desta razão como indicadora de fonte de matéria orgânica.

2.5 Utilização do ²¹⁰Pb

Através da datação de testemunhos sedimentares, em conjunto com a análise de compostos orgânicos, é possível reconstituir cenários passados e assim compreender a evolução da deposição de matéria orgânica ao longo do tempo. Com

o auxílio da datação do registro sedimentar podem ser correlacionados dados históricos (ocupação populacional, eventos extremos, etc) com as informações geoquímicas, sejam elas de marcadores orgânicos metais ou qualquer outro tipo de ferramenta geoquímica.

Devido ao seu tempo de meia vida, de 22,3 anos, o ^{210}Pb é uma ótima ferramenta para estudos de velocidades de sedimentação em sedimentos recentes, entre 100 e 150 anos. O método baseado no excesso de ^{210}Pb nos sedimentos vem sendo utilizado em estudos de geocronologia na costa do estado do Rio de Janeiro (GODOY et al., 2012; GOMES et al., 2009; LIMA, 1996).

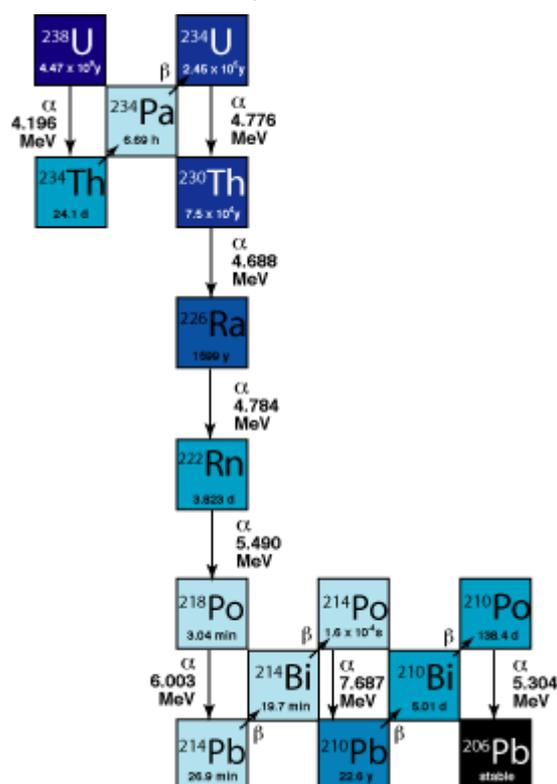
O ^{210}Pb é um radionuclídeo natural da série de decaimento do ^{238}U , um isótopo radiogênico com um longo período de meia vida ($4,47 \times 10^9$ anos) e distribuição ubíqua na biosfera. Para entender a utilização do ^{210}Pb é necessário que se entenda o conceito de equilíbrio de uma série de decaimento. Este equilíbrio ocorre quando a concentração de cada isótopo sucessivo está ligada diretamente ao decaimento de seu pai. Ou seja, não há perda nem adição do elemento pai ou filho em cada degrau da série.

A série completa de decaimento do ^{238}U é apresentada na Figura 3. O desequilíbrio desta série está associado ao ^{222}Rn , o sétimo filho da série, que, por ser um gás, é liberado para a atmosfera, onde decai rapidamente (poucos dias) a ^{210}Pb . Na atmosfera o ^{210}Pb , que é muito reativo, se associa a aerossóis (GARCIA-ORELLANA e SANCHEZ-CABEZA, 2012). Posteriormente ele é carregado para a zona costeira e uma vez no meio marinho o ^{210}Pb se desintegra na própria coluna d'água ou se adere ao material em suspensão, que o arrasta até os sedimentos (GARCIA-ORELLANA e SANCHEZ-CABEZA, 2012). Assim, há um excesso deste isótopo nos sedimentos na zona costeira, o que torna o cálculo da idade e da taxa de sedimentação possíveis.

Todo o ^{210}Pb vindo do decaimento do ^{222}Rn nos sedimentos é dito suportado, enquanto o ^{210}Pb que está em excesso, ou seja, aquele que chegou aos sedimentos vindo da coluna d'água é chamado de não-suportado.

Existem alguns modelos para o cálculo da taxa de sedimentação, cada um possui suas premissas específicas a serem atendidas, com base nelas deve ser escolhido o modelo que será aplicado.

Figura 3 – Série de decaimento do ^{238}U . Onde: y = anos; d = dias; min = minutos; s = segundos



Fonte: <<http://www.gemoc.mq.edu.au>.>

Em camadas mais profundas a concentração de ^{210}Pb tende a se estabilizar, esta concentração corresponde ao ^{210}Pb de origem “cósmica”. A partir deste valor é possível determinar o quanto há de excesso do ^{210}Pb nas amostras, e a partir deste excesso, que corresponde ao chumbo “atmosférico”, é possível determinar a taxa de sedimentação.

Os modelos mais comumente empregados são CIC (*Constant Initial Concentration*), CF:CS (*Constant Flux, Constant Sedimentation*) e CRS (*Constant Rate of Supply*). O modelo utilizado será o CF:CS, neste modelo assume-se que o fluxo de ^{210}Pb em excesso para a superfície dos sedimentos é constante, por isso *Constant Flux*, e também que a taxa de sedimentação é constante para todas as camadas do testemunho (*Constant Sedimentation*). Embora sejam aproximações e desta forma não representem de maneira fiel a realidade, através delas os cálculos das taxas de sedimentação e conseqüentemente o cálculo da idade é simplificado. As equações utilizadas nos cálculos das taxas de sedimentação são descritas em detalhes por Garcia-Orellana e Sacher-Cabeza (2012).

3 ÁREA DE ESTUDO

3.1 Descrição Geral

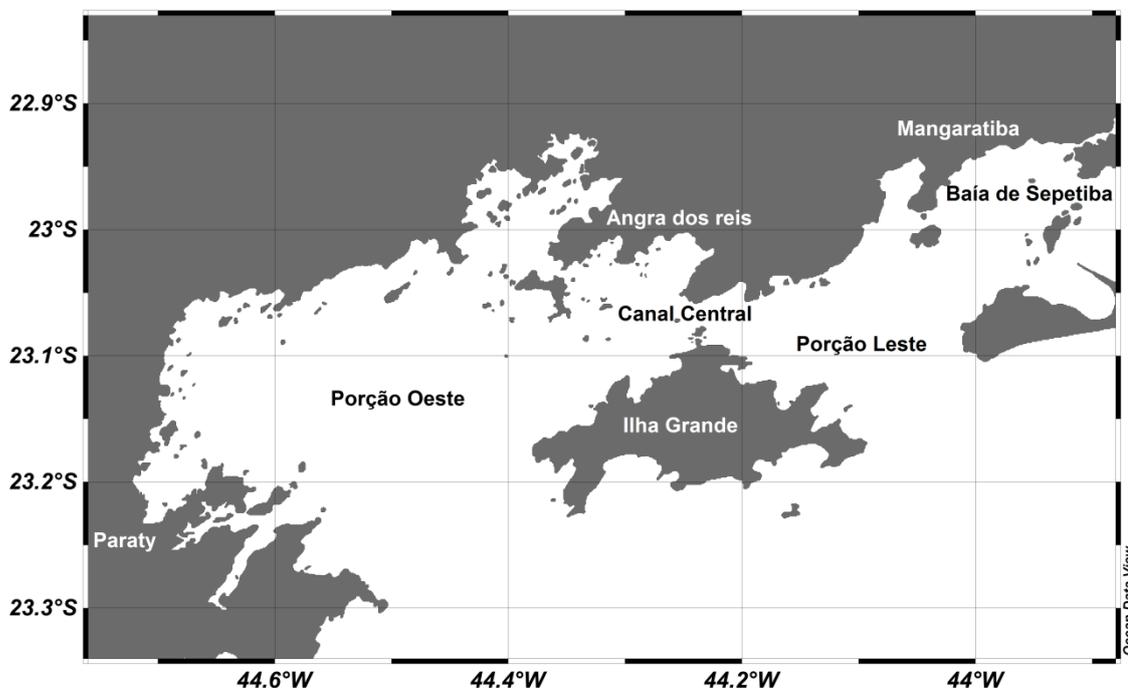
A baía da Ilha Grande (BIG) se encontra no litoral do sul do estado do Rio de Janeiro, região conhecida como Costa Verde. Esta inserida entre as coordenadas 22°50' a 23°20' S de latitude e 44°00' a 44°45' W de longitude. Possui uma área de 652,58 km² com perímetro de 350 km de linha d'água. A bacia hidrográfica na qual a BIG está inserida tem uma área de cerca 2.300 km² cujos principais cursos d'água são: os rios Mateus Nunes e Pereque-açu, que desembocam em Paraty; e os rios Mambucaba, Bracuí, Jurumirim e Japuíba, que desembocam em Angra dos Reis (BASTOS e CALLADO, 2009).

É uma região com vocação clara para o turismo e de elevada riqueza biológica, sendo considerada como área prioritária para conservação de mamíferos marinhos, peixes demersais e pequenos pelágicos, organismos bentônicos e diversos ecossistemas costeiros, como costões rochosos, manguezais, estuários, restingas e lagoas costeiras (CREED et al., 2007b). A BIG, é um ambiente de grande riqueza e diversidade de fauna e flora, além de evidente beleza paisagística e é extremamente interessante também do ponto de vista oceanográfico.

A região da BIG é em grande parte coberta por Mata Atlântica, um bioma de elevada relevância ecológica e de altos níveis de biodiversidade e endemismo. No entanto, no Brasil, muito pouco deste bioma encontra-se preservado, as estimativas variam entre 7 e 16 % da área inicialmente colonizada (RIBEIRO et al., 2009). A região da Serra do Mar é a que apresenta o maior índice de preservação da Mata Atlântica original, com quase 37 % de área remanescente, considerando área de florestas, manguezais e restingas (RIBEIRO et al., 2009). A proximidade da Serra do Mar com o litoral torna ao costa verde uma área de rara beleza na costa brasileira e de características marcantes. Esta proximidade está associada à presença de uma linha de costa muito recortada e é responsável pela curta extensão dos cursos d'água, o que, junto à brusca variação sazonal da pluviosidade, provoca uma intensa variação no aporte de água doce para o sistema (CREED et al., 2007b).

Por outro lado, a comunicação da BIG com o oceano aberto se dá por duas barras, leste e oeste, sendo a primeira entre a Ilha Grande e a paía de Sepetiba e a segunda entre as pontas da Juatinga e dos Meros.

Figura 4 – Subdivisões da BIG e localização das principais cidades da região.



Fonte: O Autor, 2013.

A entrada da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) na região da BIG, em especial durante o verão (IKEDA e STEVENSON, 1982), enriquece as águas da baía, aumentando a produtividade local (CREED et al., 2007b). Também a entrada de águas da baía de Sepetiba na BIG, como documentado por Miranda et al. (1977), influencia os processos biogeoquímicos da baía.

Três setores distintos podem ser identificados na BIG: (a) Porção Oeste; (b) Canal Central e (c) Porção Leste (Figura 4). Entre o continente e a Ilha Grande encontra-se o Canal Central, uma depressão costeira que pode atingir até 55 m de profundidade (BELO et al., 2002). Nas demais regiões da baía o relevo submarino é simples, com gradiente suave, as maiores profundidades no setor leste são da ordem de 25 m, enquanto no setor oeste, mais profundo, podem chegar a 30 m, com um máximo de 40 m na transição entre a BIG e a plataforma continental interna (BELO et al., 2002). É importante notar também a presença de dois canais dragados, um dentro do Canal Central, o canal de acesso ao Terminal da Baía da

Ilha Grande (TEBIG), com profundidade média de 25 m, orientação NE-SW e outro de acesso ao porto de Sepetiba com profundidade média de 24 m e orientação NW-SE.

3.2 Circulação

A circulação na BIG é determinada por três fatores principais, maré, vento e fluxos gravitacionais (SIGNORINI, 1980a; b). A onda de maré chega à baía nas duas entradas em sincronia se dividindo ao encontrar a Ilha Grande, o que provavelmente é uma das causas para redução da importância das correntes de maré na circulação da BIG (SIGNORINI, 1980a), especialmente se comparada à importância da maré na baía de Sepetiba.

Aparentemente o fluxo predominante na região é quasi-estacionário girando no sentido horário ao redor da Ilha Grande (IKEDA e STEVENSON, 1980; SIGNORINI, 1980a), fazendo com que água oceânica entre a oeste da ilha, se misture com a água menos salina da BIG e também proveniente da baía de Sepetiba e saia a leste da BIG sendo diluída em direção ao oceano aberto.

3.3 Água

A qualidade da água em toda a baía foi investigada por Creed et al. (2007a) num extenso trabalho de base utilizando os seguintes parâmetros: salinidade; oxigênio dissolvido (OD); transparência; clorofila-a e nutrientes (nitrato, nitrito e fosfato), entre outros.

Durante o verão, época mais chuvosa na região, foram detectados valores de salinidade inferiores àqueles detectados no inverno, menores salinidades (nunca inferiores a 33) também foram associadas às regiões mais abrigadas, enquanto outras porções como Canal Central apresentou salinidade mais elevada.

O OD apresentou distribuição quase homogênea em toda a BIG, salvo algumas exceções. Junto ao fundo o percentual de saturação do gás é, em média,

inferior ao valor superficial; no entanto, os menores valores são da ordem de 30 % (CREED et al., 2007a). Em sua maioria os valores raramente são inferiores a 90 % em superfície e 80 % junto ao fundo, o que evidencia um caráter extremamente oxidante da coluna d'água em toda a BIG.

No Canal Central nota-se a presença das maiores concentrações de clorofila-a em superfície (parâmetro analisado apenas no verão), estes valores são considerados de intermediários a baixos quando comparados aos demais resultados de clorofila-a da BIG (CREED et al., 2007a). Os autores sugerem a influência da ACAS na concentração de nutrientes, principalmente junto ao fundo, o que é discutível posto que os valores de temperatura seja durante o verão ou inverno nunca foram inferiores a 24 °C. No entanto, nota-se que pode ser percebida a influência da atividade humana em alguns pontos próximos à Paraty e Angra dos Reis elevando os valores de nutrientes em superfície em algumas estações de coleta.

3.4 Sedimentos

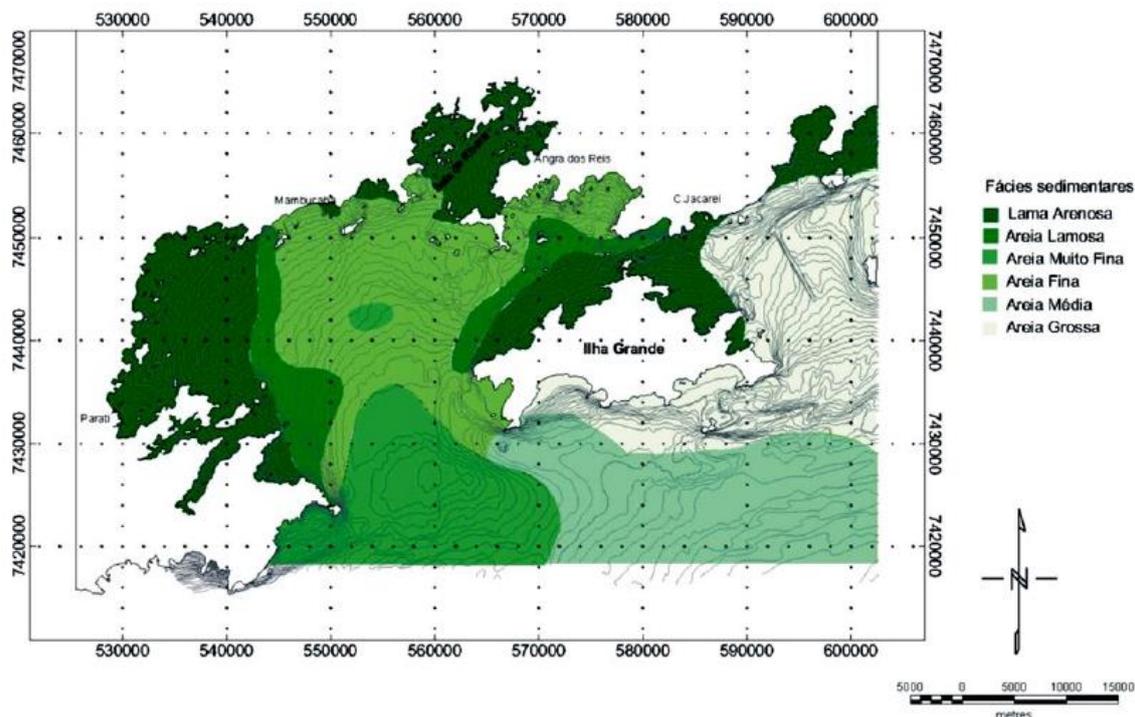
Mahiques e Furtado (1989) realizaram um amplo estudo sobre a granulometria dos sedimentos da BIG. Em linhas gerais foram encontrados sedimentos mais grosseiros (areias grossas e médias) na Porção Leste, areias finas e muito finas na Porção Oeste e lamas no Canal Central e regiões mais abrigadas, como as diversas enseadas presentes no setor oeste (Figura 5). O canal central destaca-se pelo baixo grau de selecionamento dos grãos (MAHIQUES e FURTADO, 1989).

Alguns estudos determinaram metais e hidrocarbonetos, além de C_{org} e N_{tot} nos sedimentos da BIG. Pode se destacar o trabalho de Melges-Figueiredo (2008) que analisou hidrocarbonetos em toda a BIG e também na baía de Sepetiba. Além deste, os já citados trabalhos de Dore (2013) e Ribeiro (2013) observaram aumento da contaminação por HPAs, nos mesmos testemunhos aqui analisados, a partir da década de 60¹, principalmente para o TEBIG e Marina Piratas (acrécimo nos

¹ A datação das amostras realizada por Dore (2013) e Ribeiro (2013) foi corrigida no presente trabalho.

16 HPAs prioritários de 20 para 140 ng.g^{-1} na Marina Piratas e de 10 para 270 ng.g^{-1} no TEBIG). Já o trabalho de Gomes et al. (2009) analisou diversos metais na BIG e na baía de Sepetiba, com o intuito de reconstruir o cenário históricos de contaminação dos sedimentos por atividades metais oriundos de atividades antrópicas.

Figura 5 – Mapa de distribuição de composição sedimentar



Fonte: Dias et al. (1990 apud GOMES, 2010).

3.5 Ocupação Populacional

O crescimento populacional nos entornos da BIG é complexo e passou por fases de acelerado crescimento e estagnação, esta evolução retrata a evolução da economia do Brasil, na qual diversos produtos de exportação (cana-de-açúcar, ouro, café) foram os carros-chefe da economia do país durante uma determinada época.

Angra dos Reis ganha importância no cenário nacional ainda durante o período colonial por sua função portuária, ao longo deste período da história Angra contribuiu para economia do país durante o primeiro ciclo da cana-de-açúcar (século XVII), tráfico de escravos e escoamento da produção de ouro (século XVIII),

enquanto já ao fim do período colonial, no século XIX, Angra se destaca pela produção e exportação de café (SOUZA, 2003).

Ainda segundo Souza (2003) porém, na segunda metade do século XIX a cidade sofre um período de forte estagnação devido à soma dos seguintes fatores: crise de agricultura cafeeira; construção da ferrovia Pedro II que ligava o vale do Paraíba ao Rio de Janeiro e fim do comércio de escravos, sobrevivendo a partir de então da agricultura de subsistência, pesca e produção de banana.

No século XX o crescimento urbano da região se deu de maneira desornada e extremamente rápida. Nas primeiras décadas do século reformas no porto de Angra e a construção de uma ferrovia ligando Barra Mansa à Angra dos Reis em 1930 fazem o município voltar a ter destaque no cenário nacional. Ainda na década de 1940 é interessante notar que população se mantinha praticamente estável e que cerca de 31 % dos habitantes de Angra residiam na Ilha Grande. No entanto, somente a partir da década de 1950 que a economia da região deslança, em 1959 é construído o estaleiro Verolme que chegou a empregar mais de nove mil pessoas (SOUZA, 2003), a instalação do estaleiro influenciou a criação de diversos bairros, nem sempre de maneira ordenada. Já na década de 1970, a instalação do Terminal da Baía da Ilha Grande (TEBIG), Usina Nuclear Angra I e a finalização da construção da BR 101 (Rodovia Rio-Santos) foram acompanhadas de intenso crescimento urbano (SOUZA, 2003).

A população da região cresceu de forma acentuada nas últimas duas décadas, em Angra dos Reis a população cresceu 98 % de 1991 para 2010, apesar de não haverem mais áreas planas disponíveis para o crescimento urbano desde a década de 1990 (SOUZA, 2003) este aumento também foi influenciado pela desativação do presídio de Dois Reis localizado na Ilha Grande em 1994. Em Paraty o acréscimo populacional, considerando-se o mesmo período, foi mais modesto, 57 % (IBGE, 2012), porém ainda assim consideravelmente acima da média, do estado do Rio de Janeiro (25 %) e também do país (30 %) (IBGE, 2012) (Tabela 2).

Se considerado-se um período de tempo mais abrangente (Figura 6), a população de Angra dos Reis apresentou um aumento de 812 %, saltando de 18.583 em 1940, para 169.511 habitantes em 2010 (IBGE, 2012). Enquanto em Paraty o crescimento foi menos acentuado, de 9.673 habitantes em 1940 para 37.533, totalizando 288 % de aumento. Ao avaliar o crescimento populacional de

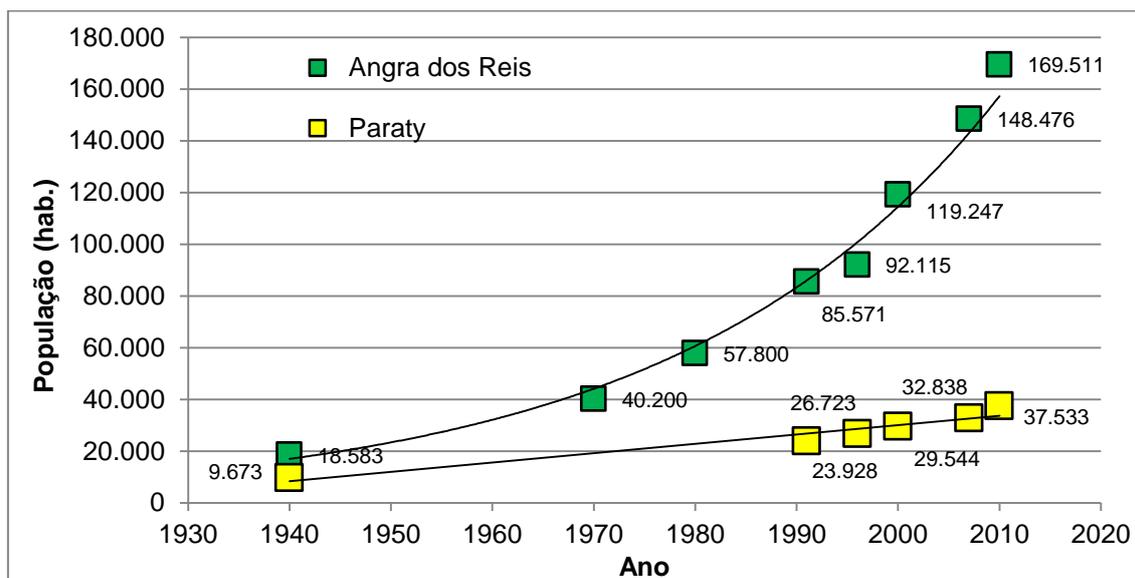
Angra dos Reis a partir de 1940 nota-se um crescimento exponencial, enquanto em Paraty o crescimento é linear (Figura 6).

Tabela 2 – Evolução populacional dos municípios da região da BIG em comparação com o Estado do RJ e o Brasil.

	1991	1996	2000	2007	2010	Aumento 1991-2010
Angra dos Reis	85.571	92.115	119.247	148.476	169.511	98%
Paraty	23.928	26.723	29.544	32.838	37.533	57%
Estado do RJ	12.807.706	13.323.919	14.391.282	15.420.375	15.989.929	25%
Brasil	146.825.475	156.032.944	169.799.170	183.987.291	190.732.694	30%

Fonte: IBGE, 2012.

Figura 6 – Crescimento Populacional de Angra dos Reis e Paraty entre 1940 e 2010.



Fonte: IBGE, 2012 e SOUZA, 2003.

Entre 1994 e 1996 Angra dos Reis foi beneficiada pelo programa PROSANEAR que visava proporcionar à população de baixa renda serviços de saneamento básico. O projeto inovador se baseava na criação de redes condominiais em que bairros se ligariam ao sistema que depois os efluentes seguiriam para seu destino final. Porém o projeto não foi concluído de forma integral e desta maneira, apenas cerca de 32.965 habitantes foram beneficiados após o término do PROSANEAR, o que representa 56 % dos 58.450 habitantes inicialmente

previstos pelo projeto (LOBO, 2003). Estima-se que o percentual de esgoto tratado da cidade tenha subido de 3 para 30 % ao fim do programa ao passo que um grande número de domicílios se ligou a rede coletora de esgotos da cidade.

Em função do crescimento populacional expressivo na região e pela falta de planejamento urbano adequado, é de se esperar efeitos ambientais deletérios associados à falta de tratamento e despejo de esgoto, sobretudo doméstico, em locais inapropriados, ocasionando em perda na qualidade da água e em biodiversidade. Tal efeito já pode ser observado nos rios que drenam a região assim como na baía, em especial na região mais próxima à costa (CREED et al., 2007a; D'ANGELO, 2011; OLIVEIRA, 2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem

Para o estudo foram selecionadas 4 estações para a obtenção dos testemunhos (Figura 7). A princípio, em função das principais atividades presentes na região da baía de Ilha Grande e em face dos dados já levantados, as estações foram posicionadas nos seguintes locais:

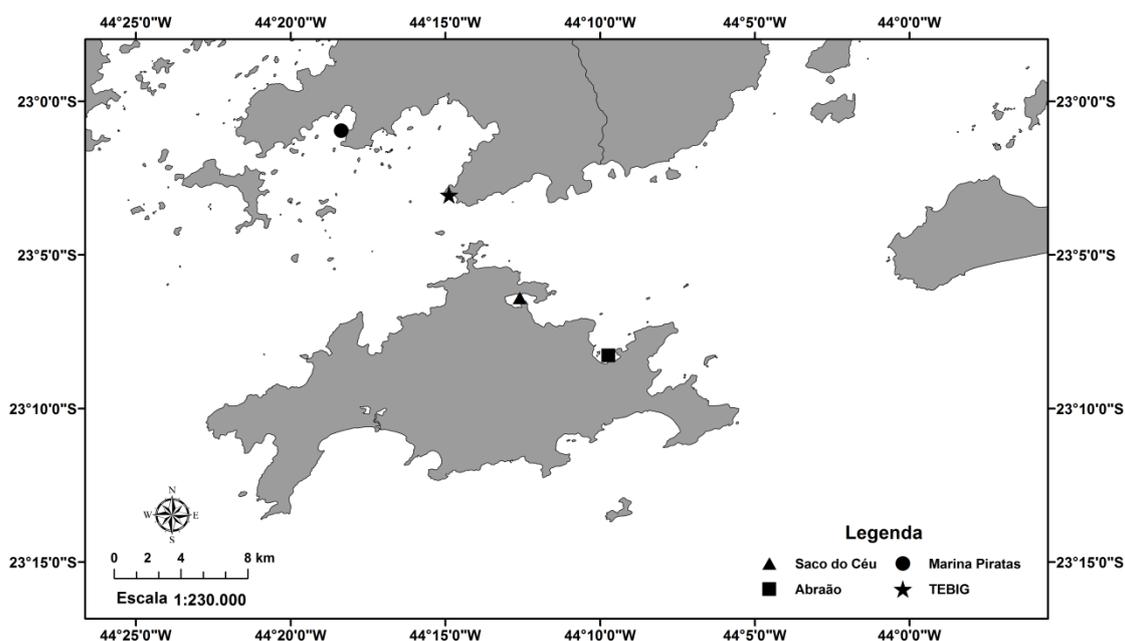
- Estação 1 – 23°00'57,3" S e 44°18'21,7" W – Localizada na proximidade da cidade de Angra dos Reis maior cidade da região, situada próxima à entrada da Marina Piratas (M);

- Estação 2 – 23°03'2,7" S e 44°14'52,7" W – Localizada próxima ao Terminal da Baía da Ilha Grande (TEBIG)(T);

- Estação 3 – 23°08'21,8" S e 44°09'29,7" W – Em Abraão, principal porto de entrada para a Ilha Grande (A);

- Estação 4 – 23°06'23,5" S e 44°12'12,6" W – Saco do Céu – Enseada com pequena ocupação humana (C).

Figura 7 – Mapa contendo a localização aproximada das estações de coleta



Fonte: O Autor, 2013.

Os testemunhos sedimentares foram obtidos por amostrador do tipo Kulleberg, equipado com tubos de alumínio. Em cada estação foram coletados três testemunhos: um para datação, um para a determinação dos compostos orgânicos e, ainda, um terceiro para a determinação do teor de finos. Este equipamento permite obter testemunhos com de cerca de 70 a 100 cm de comprimento. Para análise de marcadores moleculares e teor de finos, os testemunhos foram seccionados em intervalos de 2 cm até a profundidade de 20 cm. Após esta profundidade, as camadas foram seccionadas em intervalos de 5 cm até o final do testemunho. Os testemunhos para a datação foram seccionado em fatias de 1 em do topo à base do testemnh.

4.2 Preparação de Materiais, Reagentes e Solventes

Todos os materiais utilizados, tanto na coleta quanto na análise das amostras, foram previamente lavados com água, solução de detergente EXTRAN[®] Merk 5 %, água destilada e descontaminados antes do uso das seguintes formas:

➤ Vidraria:

Toda a vidraria (exceto balões volumétricos e provetas) e embalagens de alumínio foram descontaminadas a 450 °C por 5 horas em mufla.

➤ Outros materiais:

Os demais materiais, que não foram descontaminados a altas temperaturas, após a lavagem já citada, foram descontaminados com solvente diclorometano e *n*-hexano.

Pinças, espátulas, etc.: Lavados com água da torneira e detergente e água destilada e descontaminados com uso de diclorometano.

Lã de vidro foi descontaminada em mufla a 450 °C durante 5 horas e armazenada em recipiente de vidro descontaminado.

➤ Reagentes:

Somente foram utilizados reagentes com grau de pureza acima de 90 %. A seguir estão descritos os procedimentos de descontaminação, ativação e desativação, quando era o caso.

Sílica-gel (0,063 a 0,2 mm) – Merck : Descontaminada por refluxo em aparelho Soxhlet por 12 horas com solvente diclorometano. Ativada a 200 °C por 8 horas e desativada com 5 % de água ultra pura (Milli Q) sob rotação por 30 minutos. Posteriormente foi armazenada em dessecador.

Sulfato de Sódio (Na_2SO_4) - J.T. Barker → Descontaminado a 450 °C por 8 horas e armazenado em dessecador.

Alumina (Al_2O_3) – Merck: descontaminada e ativada em mufla a 450 °C durante 8 horas. A alumina foi desativada com adição de água ultra-pura (Mili-Q) a 2 % e mantida sob rotação por 30 minutos. Após a desativação a alumina foi mantida em dessecador também por período mínimo de 12 horas.

➤ Solventes:

Foram utilizados os seguintes solventes com alto grau de pureza (> 99 % HPLC/UV/RESÍDUO PESTICIDA): diclorometano (CH_2Cl_2), metanol (CH_3OH), *n*-hexano (C_6H_{14}) e acetona (CH_3COCH_3).

4.3 Preparação dos sedimentos

Após serem seccionadas, as amostras de sedimento foram acondicionadas em embalagens de alumínio e, a partir de então, foram secas em estufa à 60 °C até que fosse atingido peso seco. Em seguida, as amostras foram maceradas com auxílio de gral e pistilo de águate para desagregar o sedimento seco e para que as amostras fossem homogeneizadas. Nesta etapa também foram retirados restos de plástico, conchas e galhos por ventura presentes no sedimento.

4.4 Determinação de Carbono Orgânico e Nitrogênio Total

O carbono orgânico e nitrogênio total foram determinados por método de combustão a seco, utilizando o analisador elementar Carlo Erba, modelo 1110. O padrão acetanilida ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{COCH}_3)$) foi usado para construir a curva de calibração.

Foram pesados cerca de 0,5 g de sedimento seco em tubos do tipo Falcon[®], o carbonato presente foi eliminado por ataque ácido utilizando ácido clorídrico (HCl 50 %) durante 20 horas em mesa agitadora com pH controlado (aproximadamente 2). Após esta etapa as amostras foram lavadas sucessivamente com água destilada para retirar o excesso de ácido, após cada lavagem foi realizada centrifugação a 3.000 rpm por 5 minutos e o sobrenadante foi retirado.

Em seguida as amostras foram colocadas em estufa a 60 °C até que atingissem peso constante. Para a determinação no equipamento, foi pesado cerca de 5 mg de cada amostra em balança analítica de 5 casas decimais do grama, em cápsulas de estanho. A exatidão foi verificada através da análise de sedimento padrão (PACS-2) a cada 10 amostras e a precisão da análise pode ser estimada.

4.5 **Análise dos marcadores moleculares**

A determinação dos marcadores moleculares foi realizada seguindo o método da *United States Environment Protection Agency* (Método EPA 1698). Ele é representado de maneira esquemática na Figura 8. A determinação dos marcadores moleculares é feita em 3 etapas: extração, preparação e análise quali-quantitativa. Cada uma dessas etapas será descrita a seguir:

4.5.1 Extração

O procedimento de extração foi realizado de acordo com EPA 3540C em extrator Soxhlet, durante 24 horas, utilizando 200 mL de diclorometano. Foram adicionados 10.000 ng do padrão subrogado androstanol (androstan-3 β -ol). O mesmo procedimento foi realizado com os brancos, para verificar existência de contaminação ao longo da execução do método.

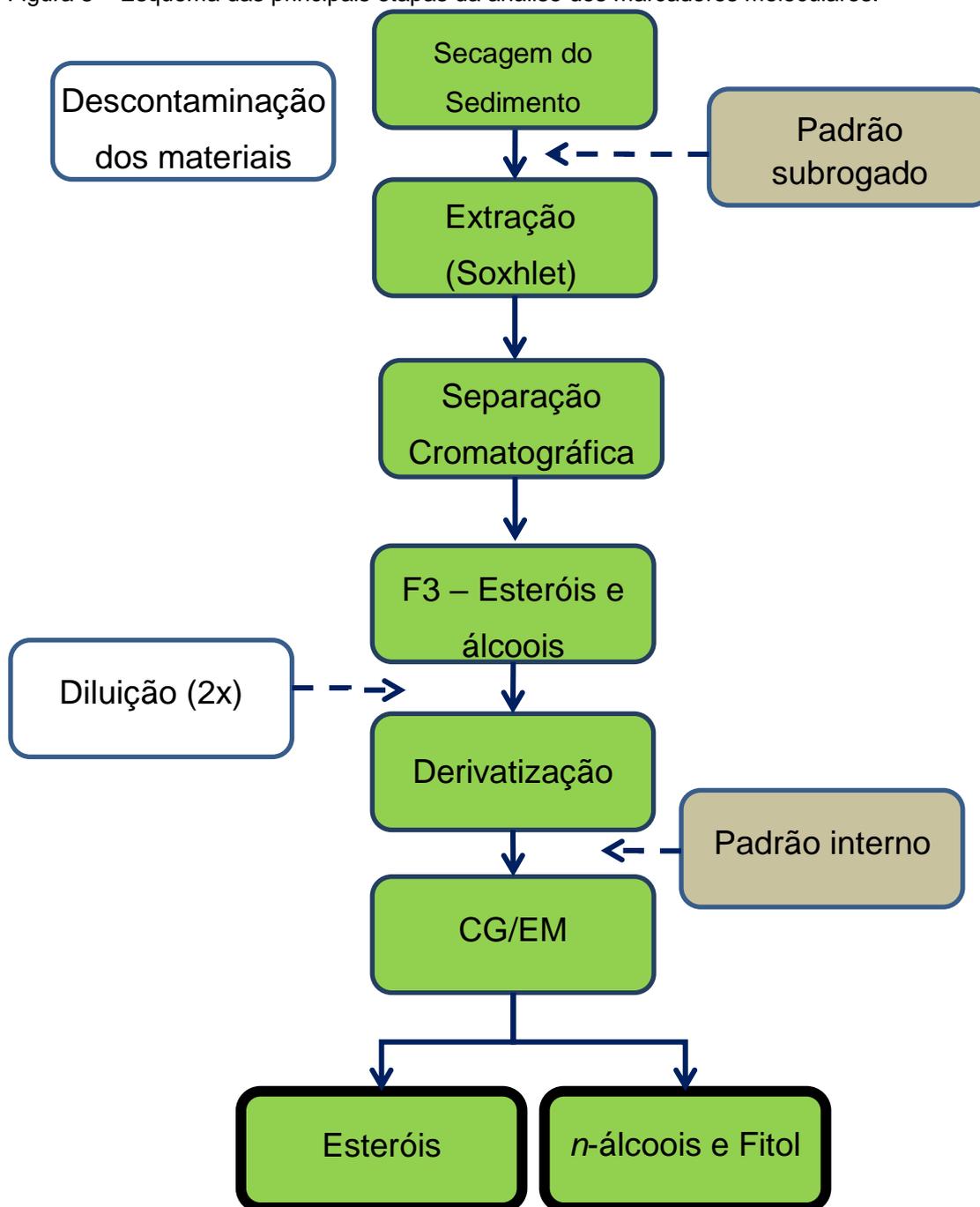
O volume dos extratos brutos foi reduzido a aproximadamente 1 mL usando rotoevaporador. Em seguida, foi feita a troca de solvente de diclorometano para *n*-hexano sob o fluxo de N₂.

4.5.2 Preparação dos extratos

O extrato foi fracionado através da eluição em cromatografia em coluna aberta em 3 frações, seguindo o método EPA 3630C. Foi feita a separação das frações por coluna cromatográfica de vidro preenchida com 7 g de alumina (2 % desativada), 10 g sílica-gel (5 % desativada), aproximadamente 2 g de sulfato de sódio e 2 g de cobre ativado e através da eluição de solventes com polaridade crescente, da seguinte forma: os hidrocarbonetos alifáticos foram eluídos da coluna com *n*-hexano (30 mL) (F1), os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) com hexano-diclorometano (1:1) (75 mL) e a separação final dos esteróis/álcoois com diclorometano-metanol (9:1) (50 mL) (F3). As frações F1 e F2 foram analisadas dentro deste projeto e foram o objeto de estudo de dois trabalhos de monografia de conclusão do curso de Oceanografia (Dore, 2013; Ribeiro, 2013).

O volume da fração F3 foi reduzido a 1 mL no Turbovap II. Para quantificação no CG/EM os compostos de F3 foram derivatizados, ou seja, foram convertidos em éteres trimetilsilizados tendo seus hidrogênios ativos substituídos por um grupamento $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Para a derivatização, os extratos foram levados quase à secura sob fluxo de N_2 . Após esta etapa, foram adicionados 50 μL de acetonitrila e, após agitação leve, foram adicionados 50 μL de trimetil-silil-trifluor-acetamida (BSTFA Sigma Aldrich[®]). Em seguida, as amostras foram aquecidas a 55 °C por 15 minutos. Após isto foram adicionados mais 50 μL de BSTFA e novamente aquecidas por 15 minutos à mesma temperatura. Por fim, foram adicionados 500 μL de *n*-hexano e 25 μL da solução do padrão interno (PI) de quantificação: colestano com concentração de 101 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$, totalizando uma massa de 2525 ng deste composto em cada amostra.

Figura 8 – Esquema das principais etapas da análise dos marcadores moleculares.



Fonte: O Autor, 2013.

4.5.3 Determinação quali-quantitativa

As determinações quali-quantitativas foram feitas por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM). As condições instrumentais para a análise são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições instrumentais para determinação de álcoois e esteróis.

Equipamento	ThermoFinnigan, modelo Focus/DSQ, com injetor AI3000
Condições do cromatógrafo:	
Coluna	VF-5MS (30m, 0,25mm de di e 0,25µm de filme)
Programa de temperatura	60°C/1,0min; 20°C/min até 220°C; 2,0°C/min até 280°C e 10°C/min até 300°C, com isoterma de 10min.
Injeção	<i>splitless</i> ; 250°C. Tempo total = 74 min.
Gás de arraste	He (1,4mL.min ⁻¹)
Volume de Injeção	2µL
Condições do detector	
- linha de transferência	280°C
- fonte de íons	200°C
- modo de operação	full scan (50-550 amu); impacto eletrônico (70eV)
- multiplicadora	1286 V
- taxa de aquisição	0,8170 scan/seg; 500.0 amu/seg; tempo scan: 1,22 seg

Fonte: O Autor, 2013.

A identificação dos esteróis foi feita por comparação dos tempos de retenção e espectros de massa dos padrões, assim como por dados da literatura. A quantificação dos esteróis é realizada através de curva de calibração. Os seguintes íons (m/z) foram utilizados para quantificação dos esteróis no presente trabalho: 129 para esteróis insaturados; 215 para esteróis saturados; 370 para o coprostanol (5β-colestan-3β-ol); 368, 374, 388, 394 ou 396 para alguns dos esteróis com dupla ligação no C₂₂ (24-metilcolest-22-en-3β-ol, 24-etilcolest-22-en-3β-ol e 4α,23,24-trimetilcolest-22-en-3β-ol). O colestano (m/z 217) foi utilizado como padrão interno de quantificação. Enquanto o androstanol (androstan-3β-ol), utilizado como padrão subrogado, foi quantificado pelo íon (m/z) 333. Através da quantificação do androstanol foi avaliado todo o processo analítico, identificando possíveis perdas ou

contaminações. Foram aceitas recuperações entre 50 e 120 %, as amostras foram dessa faixa foram desconsideradas e reextraídas. Como não foi adicionado um *n*-álcool específico para ser usado como padrão subrogado, foi considerada a mesma recuperação dos esteróis, baseada na resposta do androstanol.

As curvas de calibração foram realizadas para cada um dos compostos com padrões autênticos: 5 α -androstan-3 β -ol (androstanol), 5 β -colestano-3 β -ol (coprostanol), colest-5-en-3 β -ol (colesterol), 5 α -colestano-3 β -ol (colestanol), 24-etilcolest-5,22-dien-3 β -ol (estigmasterol), 24-etilcolest-5-en-3 β -ol (sitosterol) e 24-etil-5 α -colestano-3 β -ol (sitostanol) além das duas estanonas, 5 α -colestano-3 β -ona (colestanona) e 5 β -colestano-3 β -ona (coprostanona). Para os demais compostos identificados, foram utilizados espectros publicados na literatura. A faixa de concentração utilizada para os 7 esteróis e 2 estanonas com padrão autêntico foi de 100 ng.mL⁻¹ a 20.000 ng.mL⁻¹. As soluções que continham os padrões para a construção da curva de calibração sofreram processo de derivatização sob as mesmas condições aplicadas às amostras. A quantificação foi feita através da razão entre a área do composto e a área do padrão interno (CITAR), cuja concentração era conhecida e igual a 2525 ng mL⁻¹.

A identificação dos *n*-álcoois foi realizada pela comparação dos tempos de retenção e dos espectros de massa, para os quais foram utilizados os seguintes íons-chave (m/z) para identificação: 143 (fitol), 271 (C₁₄OH), 299 (C₁₆OH), 327 (C₁₈OH), 341 (C₁₉OH), 355 (C₂₀OH), 369 (C₂₁OH), 383 (C₂₂OH), 397 (C₂₃OH), 411 (C₂₄OH), 425 (C₂₅OH), 439 (C₂₆OH), 453 (C₂₇OH), 467 (C₂₈OH), 481 (C₂₉OH), 495 (C₃₀OH), 509 (C₃₁OH) e 523 (C₃₂OH). Na quantificação dos álcoois foram consideradas as respostas do C₁₈OH (octadecanol) e do C₁₉OH (eicosanol), ambos derivatizados, em relação ao padrão interno de quantificação colestano. Para cada um dos 2 álcoois com padrão foram construídas curvas de calibração na mesma faixa de concentração dos esteróis (100 ng mL⁻¹ a 20.000 ng mL⁻¹). Na inexistência dos padrões para todos os álcoois identificados, a resposta do C₁₈OH foi usada para quantificação de C₁₄OH, C₁₆OH e fitol, e a resposta do C₁₉OH foi usada na quantificação dos demais álcoois estudados (C₂₀OH a C₃₂OH), para todos os álcoois o íon utilizado para quantificação foi m/z 103..

A obtenção da concentração de cada composto em ng g⁻¹ de sedimento extraído foi feita através da divisão da massa do composto de interesse em nanogramas (ng) pela massa extraída (g).

Para a verificação de contaminação durante os procedimentos de análise foram realizados brancos de procedimento, como já dito. Também foram conduzidos procedimentos para controle de qualidade, tais como determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), além do acompanhamento do rendimento do procedimento analítico através da recuperação do padrão subrogado (androstan-3 β -ol). O LD foi calculado como a menor concentração em que se podia identificar os picos (aproximadamente três vezes menor que o primeiro ponto da curva). Já o LQ foi calculado através da divisão da concentração do padrão no primeiro ponto da curva de calibração pela média das massa de sedimento extraída (9,78 g).

4.6 Datação através do método ^{210}Pb

A datação dos testemunhos sedimentares foi feita por espectrometria gama de baixa energia, utilizando-se um detector de germânio. A datação foi feita pelo método do ^{210}Pb , baseada em contagem beta do ^{210}Bi após a separação química do chumbo com PbCrO_4 , segundo método descrito em Godoy et al. (1998). Esta etapa do presente trabalho foi realizada em parceria com o Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD), uma vez que o Departamento de Oceanografia Química da UERJ não possui os equipamentos necessários para tal. A partir do decaimento das concentrações do isótopo radioativo em excesso é possível calcular a idade das camadas sedimentares e, portanto, se obter o histórico da taxa de sedimentação nos locais amostrados.

4.6.1 Preparação das amostras

As amostras foram secas em estufa a 60 °C até que atingissem peso constante. Em seguida foi feita a maceração das amostras feitas com gral e pistilo de porcelana, nesta etapa são retiradas também conchas, pedaços de galhos e de resíduos de outros materiais, até mesmo pedaços de plástico foram encontrados em amostras da baía da Ilha Grande.

Em seguida, foram pesados cerca de 5 g de sedimento seco em tubo Falcon®. Na sequência foram adicionados 40 mL de solução de HBr (0,5 M) para a lixiviação do Pb. Os tubos foram colocados em banho-maria e aquecidos em chapa aquecedora a 80 °C por duas horas, realizando agitações esporádicas. Após este tempo, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm por cinco minutos. Recolheu-se o sobrenadante e repetiu-se o procedimento desde a adição de HBr, porém, dessa vez, também foram adicionados 2 g de hidroxilamina de potássio. A solução sobrenadante desta segunda lixiviação foi recolhida junto à da primeira. Por fim foi medido o volume recuperado após as duas lixiviações.

A esse volume foram adicionados 1 mL de solução de carreador Pb^{+2} (solução de chumbo metálico diluída em HNO_3 , concentração de 20 mg mL^{-1}). Esta solução final foi eluída por uma coluna preenchida com resina trocadora de íons (resina aniônica esférica de malha fina Dowex® 1 x 8 50-100) a uma vazão de 1 mL min^{-1} e lavada com 2 x 25 mL de HBr (0,5 M) contendo uma pitada de cloreto de hidroxilamina. Após esta etapa a coluna foi eluída com solução ácida (100 mL de HNO_3 1,0 M) para a retirada do Pb e esta solução foi recolhida e aquecida a 80 °C para evaporação até quase secura.

A solução foi retomada com 10 mL de água deionizada, foram adicionadas duas gotas de vermelho de metila e aumentou-se o pH até aproximadamente 5,0 utilizando solução de acetato de amônio ($NH_4C_2H_3O_2$). Sob aquecimento e com a adição de solução de cromato de sódio (30 %, 2 mL Na_2CrO_4) o chumbo foi precipitado sob a forma de cromato ($PbCrO_4$). As amostras foram filtradas em filtro Whatman 44 de 2,5 cm de diâmetro e porosidade de 3 μm , que haviam sido previamente secos, pesados e lavados com água destilada e secos com acetona 90 %. Os filtros foram secos em estufa a 80 °C pesados e isolados com filme plástico Contact®.

4.6.2 Contagem

A determinação do ^{210}Pb é feita através da contagem beta do precipitado de $PbCrO_4$ do seu produto de decaimento, o ^{210}Bi . Após a preparação, são necessários ao menos 15 dias para a contagem em espectrômetro de massas.

A contagem foi realizada em um contador de dez canais (Perkin-Elmer Prof. Berthold LB-750). O limite de detecção desta técnica é de 1 Bq kg^{-1} para um tempo de contagem de 1.000 minutos.

4.7 Análise Granulométrica

A análise granulométrica das amostras foi realizada através de técnica de peneiramento a úmido. Este método é baseada nos métodos descritos em detalhes por Friedman e Johnson (1982) e modificada por Loring e Rantala (1992).

Inicialmente foi realizada a lavagem com água destilada por três vezes ao longo de três dias para retirada de sais, seguidas da secagem em estufa à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e determinação da massa inicial (P1). Após isso foi feita a oxidação da matéria orgânica utilizando peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Em seguida, foram feitas três lavagens com água destilada por 3 dias consecutivos, mais uma vez as amostras foram secas e pesadas (P2) determinando o teor de matéria orgânica pela diferença de massa ($\% \text{ MO} = (100 \times (P1-P2) / P1)$). Após esta etapa, as amostras foram tratadas com solução de ácido clorídrico (HCl 50 %) para a eliminação dos carbonatos (resquícios de conchas e carapaças além de fragmentos de rochas carbonáticas). Novamente foi feita a lavagem, porém desta vez cinco lavagens em cinco dias, secas em estufa e determinado a terceira massa (P3). Após isso as amostras são peneiradas a úmido em peneira de malha de $62 \mu\text{m}$, o material que passa pela peneira é seco e pesado novamente para o cálculo do teor de finos.

4.8 Estatística

Para calcular a estatística básica descritiva dos dados, determinar matrizes de correlação, realizar teste de hipóteses e estatística exploratória foi utilizado o *software* Statistica 7.0[®].

Como dados ambientais raramente apresentam distribuição normal, é comum que se utilizem métodos estatísticos não-paramétricos em geoquímica orgânica,

posto que para sua realização não é necessário o atendimento dessa premissa. Para comparação entre os quatro pontos amostrais foram realizados testes de Kruskal-Wallis com α de 5 %, ou seja, são considerados significativos os resultados que apresentarem $p < 0,05$. Este mesmo α foi utilizado para determinar quais as correlações significativas na Matriz de Correlação de Spearman, sejam elas positivas ou negativas.

Para a análise exploratória dos dados foi utilizada a Análise de Componentes Principais (PCA), esta análise permite descrever as variações de diversos parâmetros em apenas dois fatores, simplificando desta forma a interpretação dos resultados (VALENTIN, 2012). Neste tipo de análise exploratória é possível ver o posicionamento das variáveis (parâmetros) no plano dos dois fatores e também é possível analisar o posicionamento das amostras. . Porém antes da sua realização foi necessária a transformação dos dados seguindo o seguinte procedimento:

Passo 1: Amostras com concentrações abaixo do LQ para a maior parte dos compostos foram excluídas da análise, de maneira similar os compostos que apresentaram concentrações abaixo do LQ para a maior parte das amostras também foram desconsiderados. Em adição a isso foram excluídas amostras que apresentavam valores extremos;

Passo 2: Para os resultados abaixo do LQ foi assumido a metade do valor do LQ do composto;

Passo 3: A concentração de cada composto individual foi dividida pelo somatório das concentrações de todos os compostos da mesma amostra;

Passo 4: De cada valor calculado no Passo 3 foi subtraída a média da concentração do composto para todas as amostras, este resultado foi dividido pelo desvio padrão da concentração do composto para todas as amostras.

A partir de então foi realizada a PCA, sendo empregada a rotação que mais pareceu adequada (Varimax Normalizada). Foram excluídas da PCA as amostras A02-04 e T65-70 e os seguintes compostos: C₂₀OH; C₂₁OH; C₂₃OH; C₂₅OH; C₂₇OH; C₂₉OH; C₃₁OH; epi27 $\Delta^{0\beta}$; 26 $\Delta^{5,22}$; 27 Δ^{22} ; 27 $\Delta^{5,22}$; Coprostanona e Colestanona.

5 RESULTADOS

5.1 Datação

Os resultados da datação baseados no decaimento do ^{210}Pb são apresentados na Tabela 4. As taxas de sedimentação são calculadas através do coeficiente angular da reta que liga os o excesso de ^{210}Pb das amostras do testemunho em um gráfico com escala logarítmica (figuras 9, 10, 11 e 12). Ela são baseadas em uma aproximação na qual a velocidade é considerada como sendo constante no tempo (CF:CS) (GARCIA-ORELLANA e SANCHEZ-CABEZA, 2012).

As idades foram calculadas em função das taxas de sedimentação e a idade apresentada para cada amostra corresponde àquela calculada para o profundidade média da amostras. Ou seja, por exemplo em A04-06 a profundidade utilizada para o cálculo é igual a 5 cm, já para T30-35 é utilizada a profundidade de 32,5 cm.

As taxas de sedimentação obtidas para os 4 testemunhos estudados foram de $0,33 \text{ cm.ano}^{-1}$ para A (Figura 9), $0,30 \text{ cm.ano}^{-1}$ para T (Figura 11) e $0,55 \text{ cm.ano}^{-1}$ para M (Figura 12). O testemunho C não pode ser datado, uma vez que apresenta um perfil misturado de ^{210}Pb e, desta forma, para este local, conforme será discutido adiante no texto, será utilizada a taxa de sedimentação no testemunho A para a avaliação cronológica do aporte de matéria orgânica. A estação de Abraão (A) é, o ponto de coleta mais próximo de C, e cujas características sedimentares e oceanográficas mais se assemelham às da enseada do Saco do Céu.

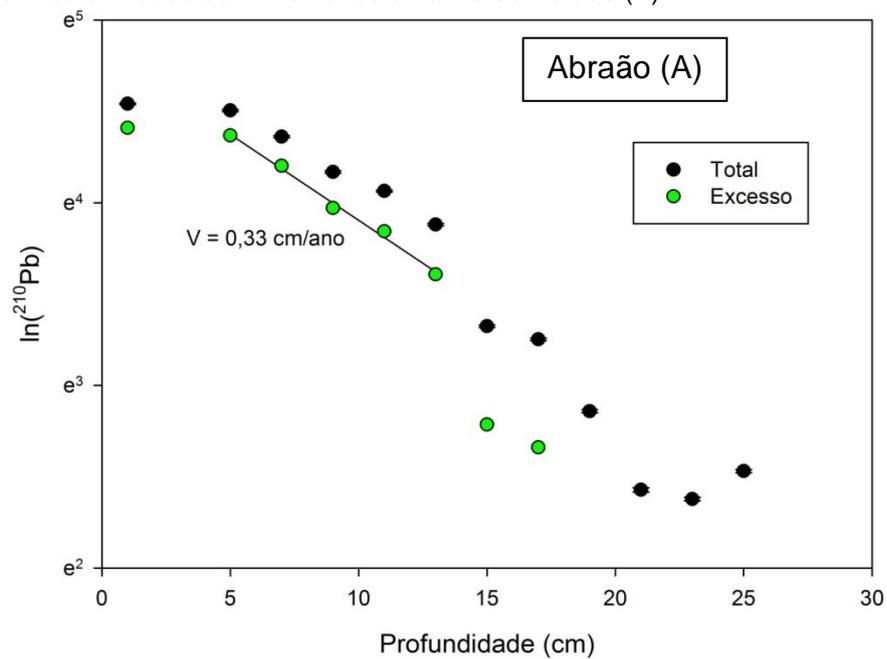
Tabela 4 – Idades calculadas para os quatro testemunhos, baseando-se nas taxas de sedimentação obtidas. Para o testemunho C (Saco do Céu), foi utilizada a taxa de sedimentação de A (Abraão).

Amostra	Idade	Ano									
A00-02	0,0	2011	C00-02	0,0	2011	T00-02	0,0	2011	M00-02	0,0	2011
A02-04	6,1	2005	C02-04	6,1	2005	T02-04	6,7	2004	M02-04	3,6	2007
A04-06	12,1	1999	C04-06	12,1	1999	T04-06	13,3	1998	M04-06	7,3	2004
A06-08	18,2	1993	C06-08	18,2	1993	T06-08	20,0	1991	M06-08	10,9	2000
A08-10	24,2	1987	C08-10	24,2	1987	T08-10	26,7	1984	M08-10	14,5	1996
A10-12	30,3	1981	C10-12	30,3	1981	T10-12	33,3	1978	M10-12	18,2	1993
A12-14	36,4	1975	C12-14	36,4	1975	T12-14	40,0	1971	M12-14	21,8	1989
A14-16	42,4	1969	C14-16	42,4	1969	T14-16	46,7	1964	M14-16	25,5	1986
A16-18	48,5	1963	C16-18	48,5	1963	T16-18	53,3	1958	M16-18	29,1	1982
A18-20	54,5	1956	C18-20	54,5	1956	T18-20	60,0	1951	M18-20	32,7	1978
A20-25	60,6	1950	C20-25	60,6	1950	T20-25	66,7	1944	M20-25	36,4	1975
A25-30	75,8	1935	C25-30	75,8	1935	T25-30	83,3	1928	M25-30	45,5	1966
A30-35	90,9	1920	C30-35	90,9	1920	T30-35	100,0	1911	M30-35	54,5	1956
A35-40	106,1	1905	C35-40	106,1	1905	T35-40	116,7	1894	M35-40	63,6	1947
A40-45	121,2	1890	C40-45	121,2	1890	T40-45	133,3	1878	M40-45	72,7	1938
A45-50	136,4	1875	C45-50	136,4	1875	T45-50	150,0	1861	M45-50	81,8	1929
A50-55	151,5	1859	C50-55	151,5	1859	T50-55	166,7	1844	M50-55	90,9	1920
A55-60	166,7	1844	C55-60	166,7	1844	T55-60	183,3	1828	M55-60	100,0	1911
A60-65	181,8	1829	C60-65	181,8	1829	T60-65	200,0	1811	M60-65	109,1	1902
A65-70	197,0	1814	C65-70	197,0	1814	T65-70	216,7	1794			
A70-75	212,1	1799	C70-75	212,1	1799	T70-75	233,3	1778			
A75-80	227,3	1784	C75-80	227,3	1784						
A80-85	242,4	1769	C80-85	242,4	1769						
			C85-90	257,6	1753						

Legenda: O nome de cada amostra é representado pelo código Xy-z, onde X é a abreviação do local de coleta do testemunho, y é a profundidade inicial da camada do testemunho X, contada da topo para a base do testemunho e z é a profundidade final desta camada.

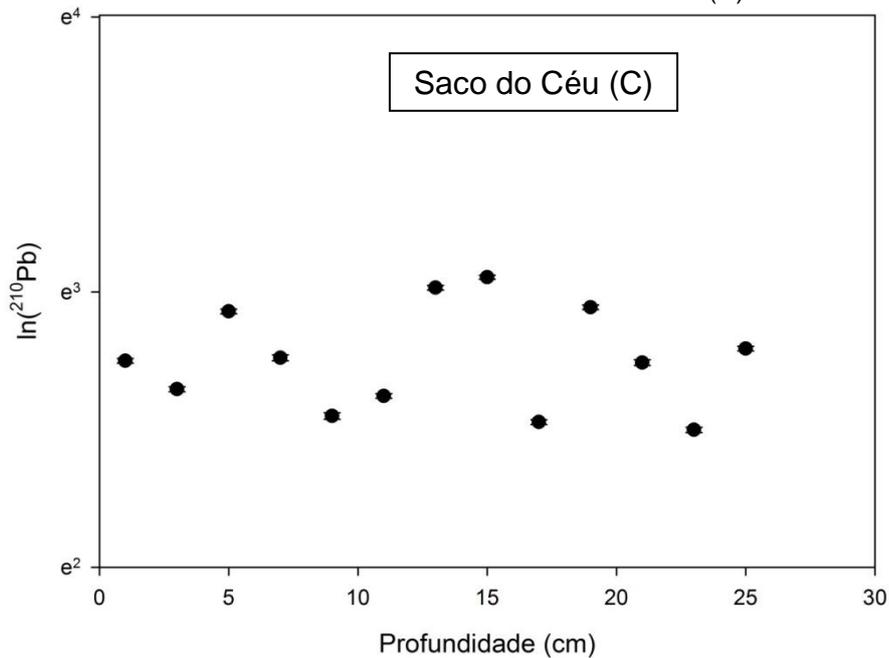
Fonte: O Autor, 2013.

Figura 9 – Perfil da atividade do ^{210}Pb no testemunho de Abraão (A).



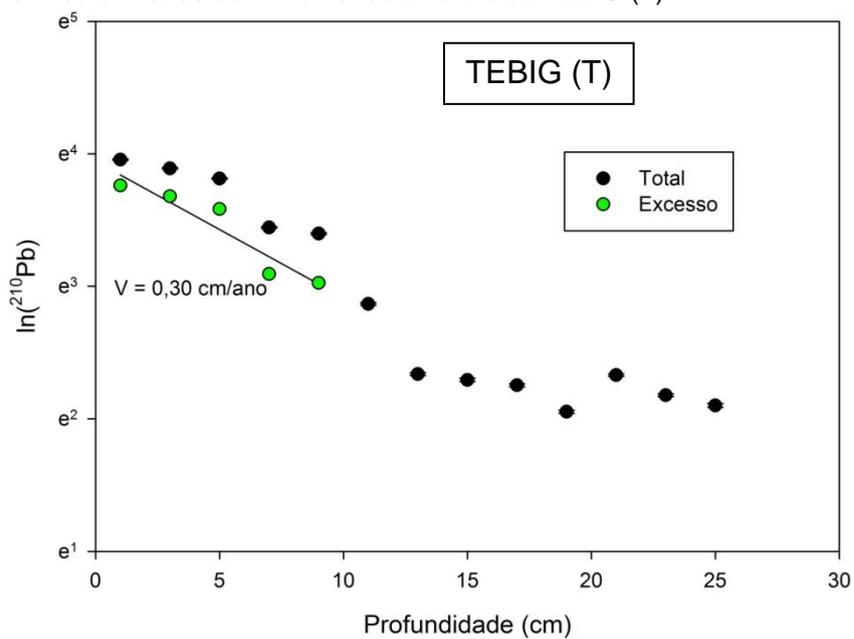
Fonte: O Autor, 2013.

Figura 10 – Perfil da atividade do ^{210}Pb no testemunho de Saco do Céu (C).



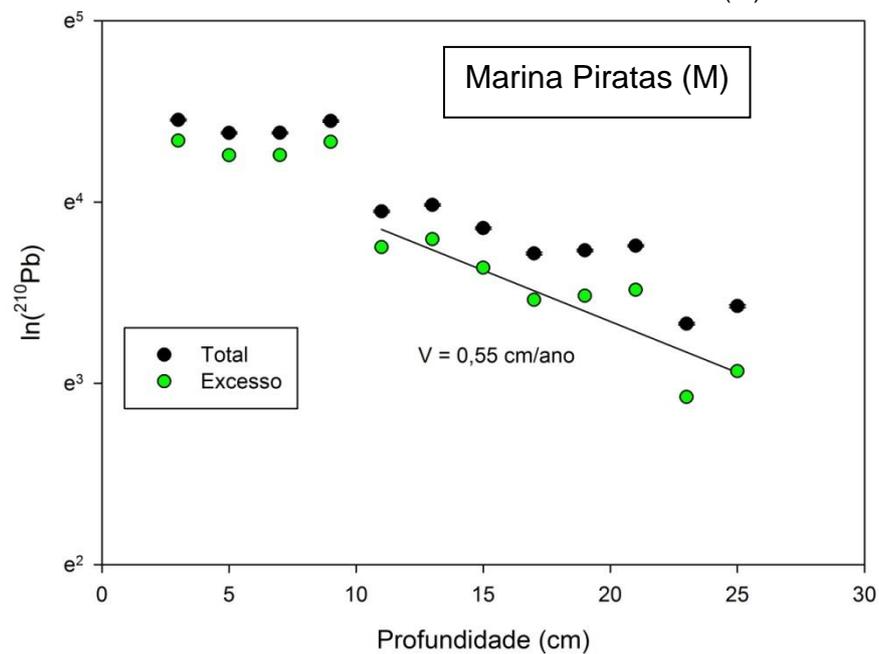
Fonte: O Autor, 2013.

Figura 11 – Perfil da atividade do ^{210}Pb no testemunho do TEBIG (T).



Fonte: O Autor, 2013.

Figura 12 – Perfil da atividade do ^{210}Pb no testemunho da Marina Piratas (M).



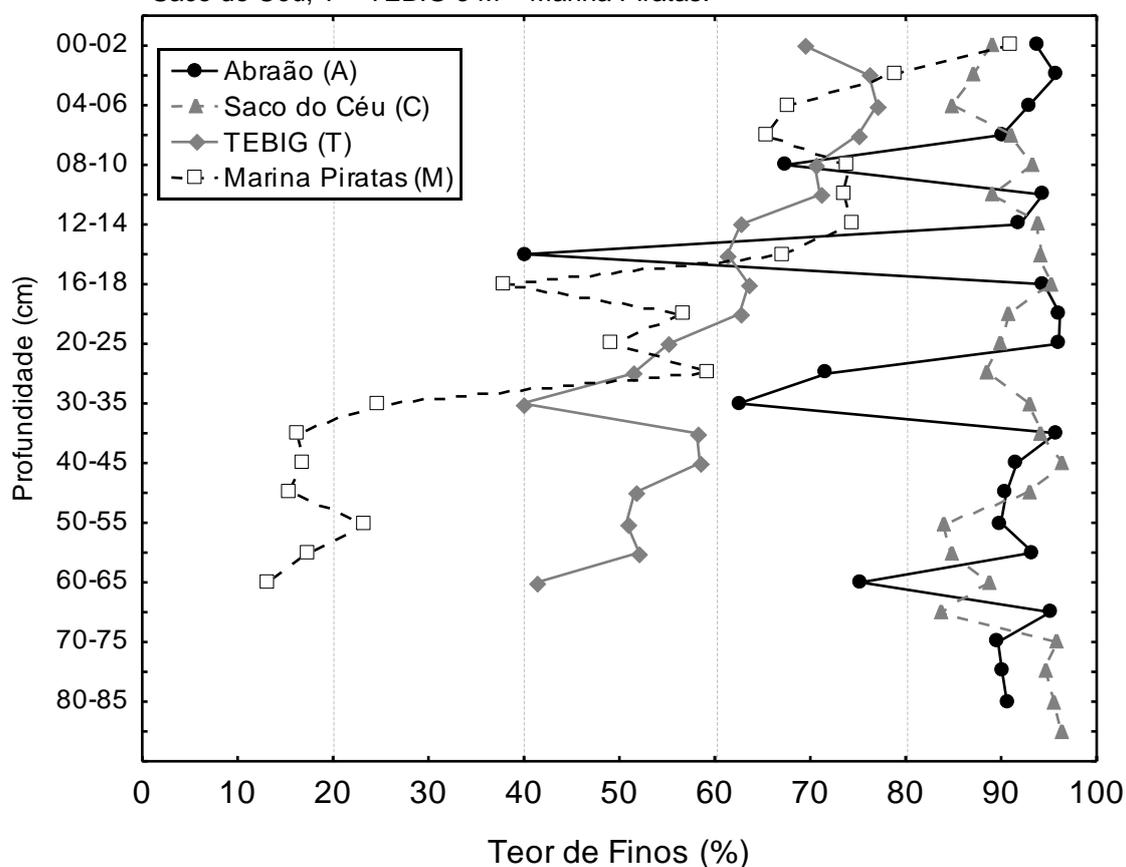
Fonte: O Autor, 2013.

5.2 Teor de Finos

Os quatro testemunhos analisados apresentaram características bastante diferentes com relação ao seus teores de finos. Os testemunhos A e C apresentam um perfil sedimentar mais rico em partículas finas que T e M (Figura 13). Entre os quatro testemunhos, C destaca-se pelo maior teor de finos: $91,10 \pm 4,12 \%$ enquanto A apresentou média um pouco inferior, $86,50 \pm 16,93 \%$. Já as médias de T e M foram, consideravelmente menores, respectivamente iguais a $60,41 \pm 11,05$ e $48,55 \pm 26,37 \%$.

Em os resultados encontrados para a base do testemunho são muito próximos aos encontrados ao longo de todo o testemunho, entretanto há em algumas camadas deste testemunho alterações acentuadas no teor de finos (A08-10, A14-16, A25-30, A30-35 e A60-65 – Figura 13).

Figura 13 – Perfis de variação do teor de finos dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.



Fonte: O Autor, 2013.

Em A14-16 é encontrado o mais baixo teor de finos deste testemunho com valor encontrado (40,16 %) sendo muito inferior à média.

Em C a variabilidade no teor de finos é ainda menor, nele são observados sempre valores muito próximos à média (91,10 %) ao longo de todo o testemunho, o que se reflete no baixo valor do desvio padrão (4,12 % – Figura 13). Para o testemunho C, os menores resultados de teor de finos são sempre superiores à 83 %.

Em T e em M é possível notar um aumento no teor de finos em direção ao topo dos testemunhos. Em T, esta variação é bastante considerável, indo de valores em torno de 40 % na base do testemunho, para maiores que 75 % no parte superior do perfil sedimentar. Em M, o teor de finos, inferior a 20 % nas amostras mais antigas, aumenta gradativamente e atinge valor superior a 90 % na amostra mais recentemente depositada (M00-02).

5.3 Carbono Orgânico e Nitrogênio Total

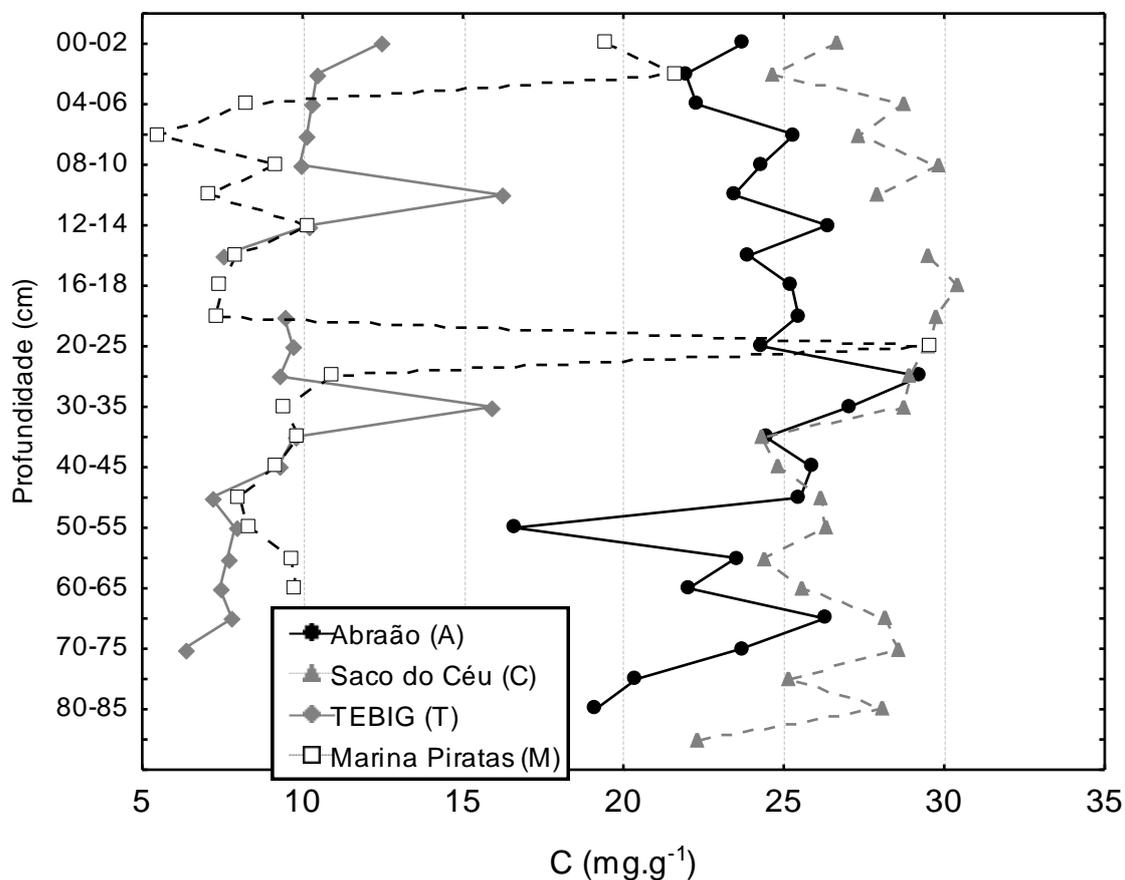
As concentrações de carbono orgânico (C_{org}) e nitrogênio total (N_{tot}) ao longo dos quatro testemunhos analisados são apresentadas nas figuras 14 (carbono) e 15 (nitrogênio).

A concentração de carbono orgânico nos sedimentos esteve entre 5,50 e 30,40 mg g⁻¹, já as concentrações de N_{tot} variaram entre 0,62 e 3,41 mg g⁻¹. De uma maneira geral há uma tendência de redução na concentração de nitrogênio das amostras mais superficiais para as mais profundas e o mesmo padrão é observado para C_{org} , salvo algumas exceções, como a amostra M20-25 (Figura 14), onde há um acentuado aumento na concentração de C_{org} e uma subsequente redução. Em T dois eventos pontuais de intenso aumento na concentrações de C_{org} podem ser observados, em M30-35 e M10-12, ambos são acompanhados também por incrementos nas concentrações de N_{tot} .

Em A a concentração média de C_{org} foi igual a $23,92 \pm 2,72$ mg.g⁻¹, enquanto em C ela foi um pouco maior ($27,20 \pm 2,21$ mg.g⁻¹). Já em T a média de C_{org} é bastante inferior às encontradas nos dois testemunhos citados acima ($9,73 \pm 2,71$ mg.g⁻¹), por fim em M a média da concentração de carbono orgânico é

ligeiramente superior à T ($10,98 \pm 5,99 \text{ mg.g}^{-1}$), ainda que seja muito menor que as médias de A e C.

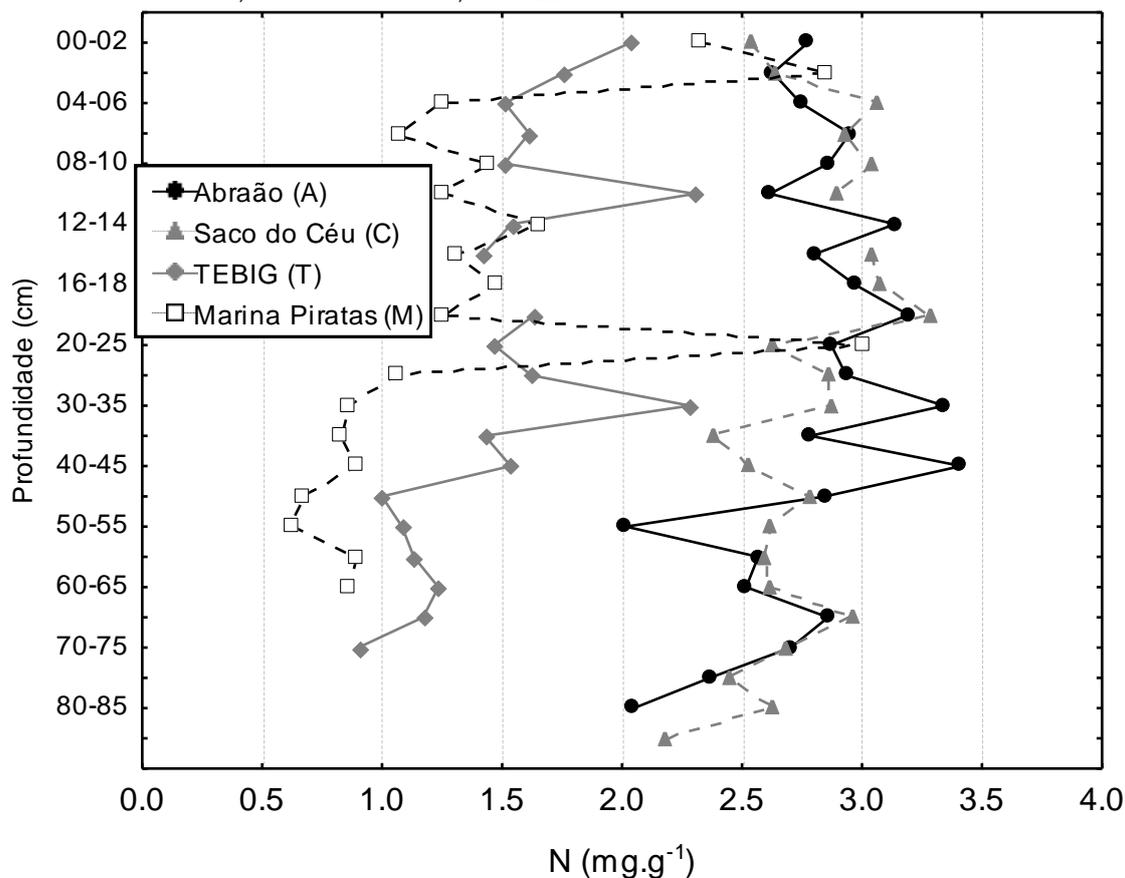
Figura 14 – Concentrações de carbono (mg.g^{-1}) ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.



Fonte: O Autor, 2013.

O mesmo padrão encontrado para C_{org} é observado em N_{tot} , A e C apresentam as maiores concentração médias (Figura 15), elas são respectivamente iguais $2,78 \pm 0,34$ e $2,75 \pm 0,26 \text{ mg.g}^{-1}$. Já T e M apresentam concentrações de N_{tot} ($1,51 \pm 0,38$ e $1,35 \pm 0,68 \text{ mg.g}^{-1}$) que são aproximadamente a metade das encontradas nos outros dois testemunhos.

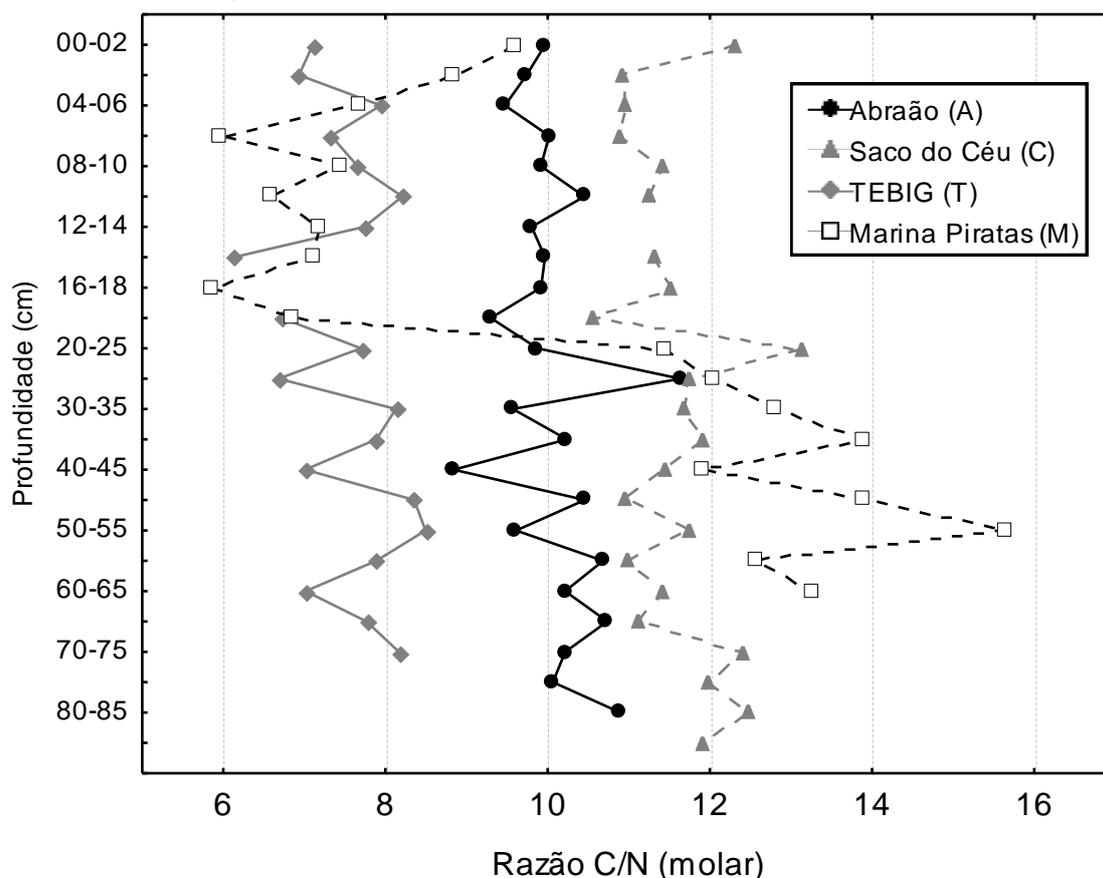
Figura 15 – Concentrações de nitrogênio (mg.g^{-1}) ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.



Fonte: O Autor, 2013.

A razão C/N (molar) apresentou valor mínimo de 5,87 e máximo 15,64, a média encontrada para A foi de $10,07 \pm 0,58$, $11,57 \pm 0,62$ para C, média de $7,60 \pm 0,65$ em T, já em M a razão C/N é mais próxima daquela encontrada em A e C, sendo igual a $10,03 \pm 3,18$. A tendência observada é de pequeno aumento da razão C/N com aumento da profundidade no registro sedimentar (base do testemunho – Figura 16). O testemunho T apresenta razão C/N sempre menor (entre 6,13 e 8,49) do que os de A e C (8,84 e 13,12 considerando os dois), já M possui uma marcada alteração na razão nas amostras depositadas antes e após a amostra M20-25, antes deste período a razão era alta, atingindo valores próximos a 15, já nos sedimentos depositados após acima desta camada os resultados encontrados diminuem atingindo valores em torno de 8 (Figura 16).

Figura 16 – Razão C/N (molar) ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.



Fonte: O Autor, 2013.

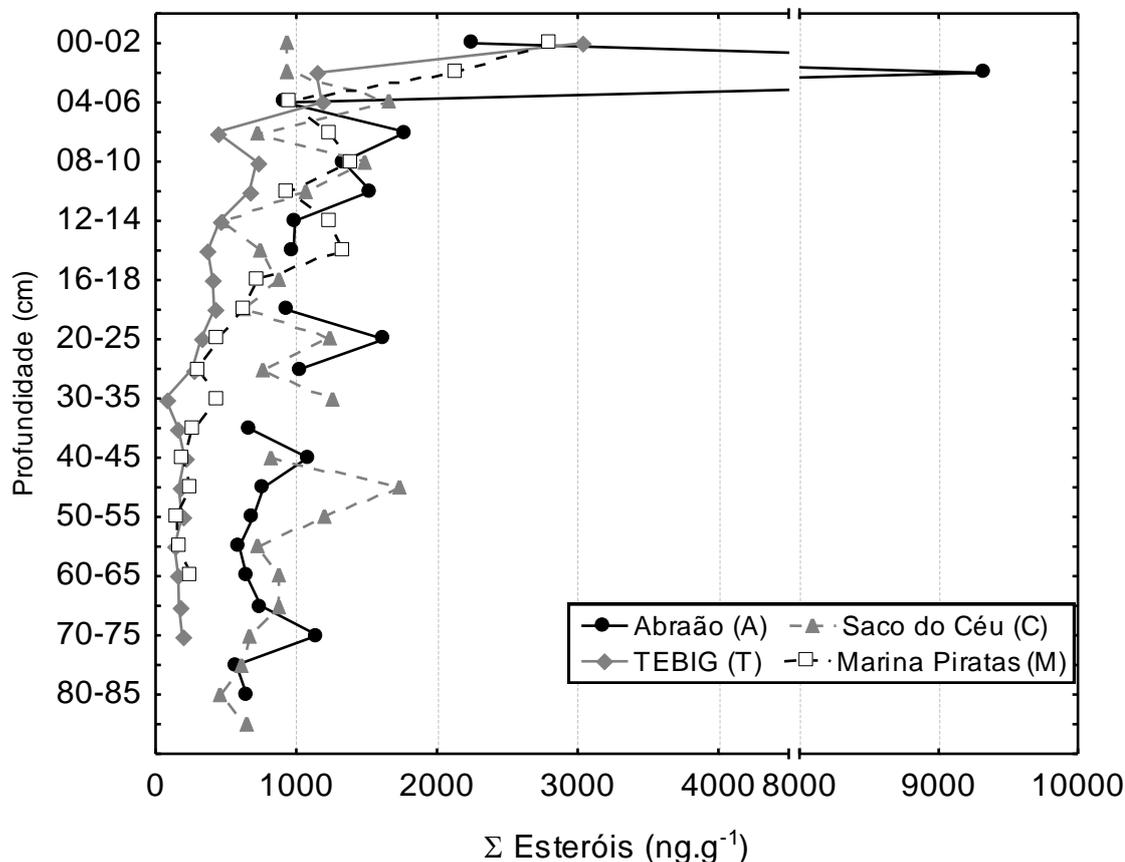
5.4 Esteróis

No total, foram determinados dezenove esteróis além de duas cetonas (coprostanona e colestano). Os resultados completos com as concentrações de todos os compostos individuais de todas as amostras, são apresentados no Anexo. A recuperação média do padrão subrogado andostranol foi de $84,59 \pm 14,74$ %.

A média de somatório de esteróis (Σ Esteróis) variou bastante entre os testemunhos sendo igual a $1.441 \pm 1.858 \text{ ng.g}^{-1}$ em A, $930 \pm 354 \text{ ng.g}^{-1}$ no testemunho C, $516 \pm 652 \text{ ng.g}^{-1}$ em T e $834 \pm 726 \text{ ng.g}^{-1}$ em M. O maior valor de Σ Esteróis foi igual a 9.320 ng.g^{-1} referente à amostra A02-04, já o mínimo foi de $70,78 \text{ ng.g}^{-1}$, relativo à amostra T30-35. Como regra geral, são observadas maiores concentrações nos sedimentos mais superficiais dos testemunhos, que são aquele

depositados mais recentemente. Este padrão é menos claro no testemunho C (Figura 17).

Figura 17 – Variação da concentração do somatório dos esteróis (Σ Esteróis) ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.



Nas amostras estudadas, houve predomínio de esteróis com 29 átomos de carbono em suas cadeias, com destaque para o estigmasterol, sitosterol e seu produto de degradação, o sitostanol ($29\Delta^{5,22}$, $29\Delta^5$ e $29\Delta^0$, respectivamente). Estes 3 compostos juntos contribuíram com $42,50 \pm 9,28$ % da concentração total de esteróis em A, $52,88 \pm 11,94$ em C, $40,95 \pm 8,37$ % para o testemunho T e $33,49 \pm 8,80$ % para M. As concentrações somadas destes três esteróis chegaram a corresponder a 75,57 % do total de esteróis em C30-35.

O colesterol, colestanol e campesterol ($27\Delta^5$, $27\Delta^0$ e $28\Delta^5$) também apresentaram concentrações relativamente elevadas nas amostras de sedimento, sendo o primeiro, em muitas amostras, o esterol obtido em maior concentração. Inclusive, o $27\Delta^5$ é o composto individual com a maior concentração em uma só

amostra (4.158 ng.g^{-1}) em A02-04, o que correspondeu a 44,61 % do Σ Esteróis nesta amostra.

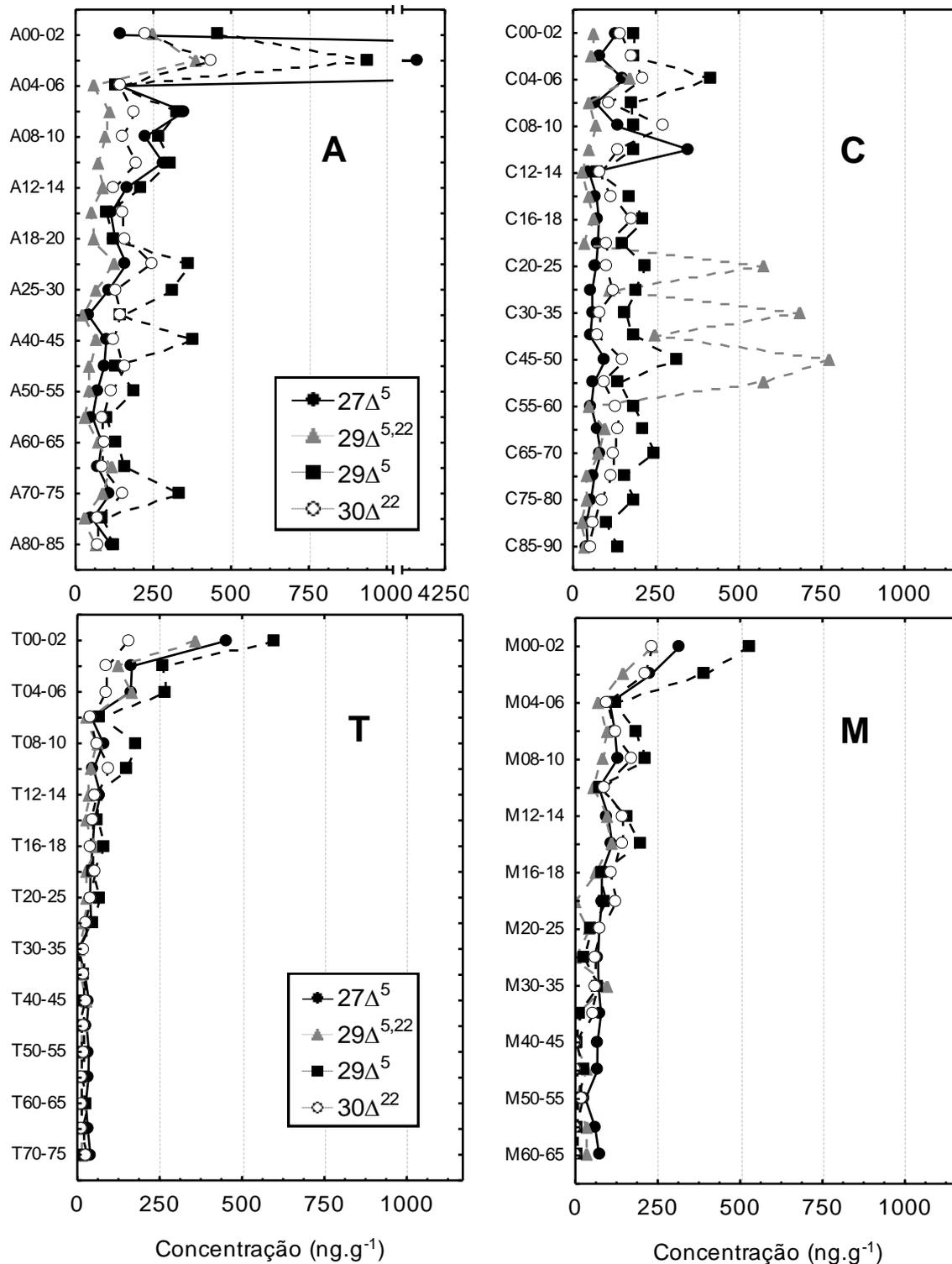
Entre os esteróis encontrados em maior abundância, o $27\Delta^5$ e o $29\Delta^5$ trazem informações sobre diferentes fontes de matéria orgânica. O colesterol está presente em abundância em diversos grupos de organismos, principalmente aquáticos (Volkman, 2003) enquanto o sitosterol é abundante em vegetais superiores, inclusive em árvores de mangue (Koch *et al.*, 2003).

Ao se analisar a distribuição de quatro dos principais esteróis quantificados ($27\Delta^5$, $28\Delta^5$, $29\Delta^{5,22}$ e $29\Delta^5$), vê-se uma tendência bastante clara de aumento nas concentrações destes compostos em direção às camadas superiores dos testemunhos T e M (Figura 18). Nos outros dois testemunhos, C e A, esta mesma tendência não é tão clara. Em C, há picos isolados da concentração de $29\Delta^{5,22}$ (superiores a 500 ng.g^{-1}) ao longo do perfil sedimentar; enquanto os demais compostos pouco variam em profundidade.

Já em A, o $29\Delta^5$ é o composto que apresenta concentração com variação em profundidade mais acentuada (84 a 460 ng.g^{-1} e), enquanto os demais possuem concentrações dentro de uma estreita faixa de valores (normalmente inferiores à 250 ng.g^{-1}) seguindo de maneira discreta a mesma tendência vista claramente para o $29\Delta^5$ (sitosterol). Exceção para a amostra A02-04 onde há um aumento abrupto na concentração de quase todos os quatro compostos, em destaque o $27\Delta^5$, e também de outros compostos como $28\Delta^{5,22}$ e $30\Delta^{22}$ (Figura 18).

O dinosterol, $30\Delta^{22}$, foi quantificado em quase todas as amostras, sendo suas maiores concentrações associadas às camadas superiores dos testemunhos, embora, mais uma vez este padrão seja menos marcado no testemunho C. Em comparação com os demais, o testemunho A é o que apresenta as maiores concentrações do $30\Delta^{22}$ (média de $156 \pm 80 \text{ ng.g}^{-1}$), normalmente acima de 100 ng.g^{-1} , um pouco superiores àquelas encontradas em C ($125 \pm 50 \text{ ng.g}^{-1}$) e bastante superiores às encontradas em T e M iguais a, respectivamente 47 ± 36 e $92 \pm 71 \text{ ng.g}^{-1}$.

Figura 18 – Perfis de variação na concentração de quatro dos principais esteróis quantificados ($27\Delta^5$; $29\Delta^{5,22}$; $29\Delta^5$ e $30\Delta^{22}$) ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.



Fonte: O Autor, 2013.

O esterol usado como traçador de contaminação por esgotos, coprostanol ($27\Delta^{0\beta}$), foi encontrado em quase todas as amostras, porém, quase sempre, em

concentrações muito baixas, em geral menores que 30 ng.g^{-1} . Já os demais compostos de origem fecal, epicoprostanol ($\text{epi}27\Delta^{0\beta}$) e coprostanona foram quantificados em um número menor de amostras (somente duas para coprostanona e trinta e três para $\text{epi}27\Delta^{0\beta}$) além de estarem em concentrações ainda menores que as encontradas para o coprostanol (máximo de $36,93$ e $30,19 \text{ ng.g}^{-1}$ para $\text{epi}27\Delta^{0\beta}$ e coprostanona, respectivamente).

Ainda que baixas, cabe ressaltar que as maiores concentrações de $27\Delta^{0\beta}$, ($67,15$ e $86,24 \text{ ng.g}^{-1}$), foram encontradas, nas amostras superficiais dos testemunhos T e M, ambos localizados próximos à costa de Angra dos Reis. Também nestas mesmas camadas foi quantificada a coprostanona, porém, também em baixas concentrações (menores que 35 ng.g^{-1}).

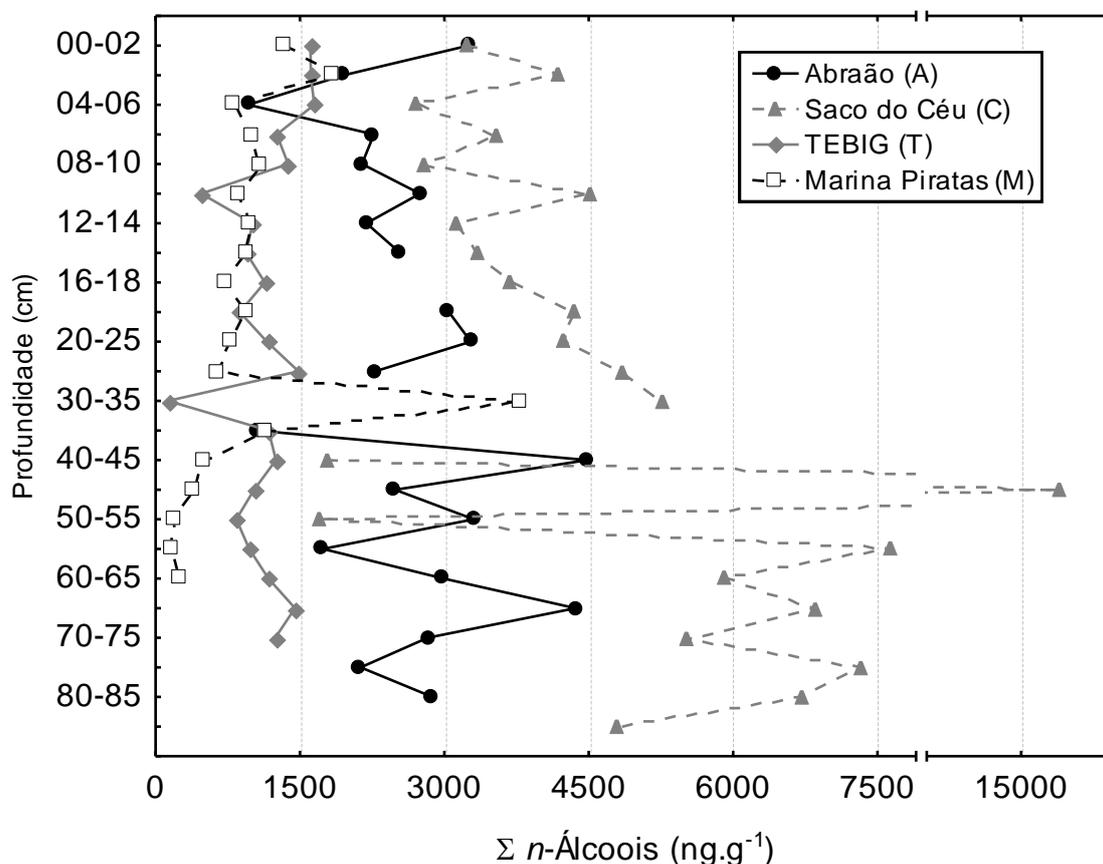
5.5 *n*-Álcoois e Fitol

Os dezesseis *n*-álcoois que foram analisados se distribuem desde C_{14}OH até C_{32}OH . A concentração de *n*-álcoois (Σ *n*-álcoois) variou entre 129 e 15.407 ng.g^{-1} , sendo o mínimo encontrado em T30-35 e o máximo em C45-50. A média de A foi de $2.615 \pm 883 \text{ ng.g}^{-1}$, já em C ela foi igual a $4.930 \pm 2.819 \text{ ng.g}^{-1}$, enquanto em T e M as médias foram de 1.135 ± 370 e $968 \pm 800 \text{ ng.g}^{-1}$ respectivamente. Assim, novamente os testemunhos C e A, em especial C, se destacam dos demais perfis por apresentarem concentrações bem mais altas de compostos orgânicos, desta vez de *n*-álcoois.

Exceto em M, ao contrário do observado para o Σ Esteróis, o somatório de *n*-álcoois (Σ *n*-álcoois) não possui tendência de aumento em direção às camadas mais superficiais dos perfis sedimentares, (Figura 19). De fato, em C, na base do testemunho o Σ *n*-álcoois é próximo a 5.000 ng.g^{-1} atingindo concentrações ainda maiores nas amostras logo a cima da base (C80-85 a C55-60) enquanto nas amostras mais superficiais as concentrações se agrupam na faixa de 3.000 a 4.000 ng.g^{-1} . Ainda em C destaca-se a grande variabilidade dos dados, como já observado para a distribuição do Σ esteróis o que se reflete no elevado desvio-padrão da média (2.819 ng.g^{-1}). Por exemplo o valor mais alto do Σ *n*-álcoois de C é

precedido e sucedido pelos dois valores mais baixos para este testemunho (inferiores a 2.000 ng.g^{-1} , Figura 19). Em M, o Σn -álcoois é bastante próximo de zero (valores inferiores a 100 ng.g^{-1}) perto da base do testemunho. No entanto, as amostras mais superficiais deste testemunho possuem concentrações bem mais altas desta classe de compostos e atinge valores superiores a 1.000 ng.g^{-1} . Em T, apesar de uma certa variabilidade nos dados, os resultados aparentam estar apenas variando dentro de uma mesma faixa, sem tendência de decréscimo ou acréscimo perceptível.

Figura 19 – Variação da concentração do somatório dos n -álcoois (Σn -álcoois) ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.



Fonte: O Autor, 2013.

Os n -álcoois mais abundantes nas amostras foram $C_{26}OH$, $C_{28}OH$ e $C_{30}OH$, juntos eles correspondem em média a $45,03 \pm 11,48 \%$ do total de n -álcoois em cada amostra, e chegam a corresponder a mais de 72 % do total desta classe de compostos na amostra M30-35. Quando os testemunhos sedimentares são

considerados separadamente, tem-se em A e C a maior contribuição relativa desses álcoois, com médias iguais a $48,91 \pm 6,22$ e $52,95 \pm 9,85$ %, respectivamente.

Os *n*-álcoois de cadeias curtas (SCOH, cadeias < C₂₂OH), em geral, contribuíram muito pouco para o total de *n*-álcoois. Em T e M, onde o Σ *n*-álcoois é menor, as contribuições relativas dos SCOH são mais importantes. Nestes testemunhos, dentre os SCOH o álcool C₂₀OH álcool que apresenta a maior média de contribuição relativa ($10,58 \pm 3,95$ % em T e $9,43 \pm 3,93$ % em M). Porém, cabe ressaltar que, mesmo nestas estações, por muitas vezes estes compostos estiveram abaixo do limite de quantificação, evidenciado sua baixa contribuição para o total de *n*-álcoois. Nos testemunhos A e T são observadas maiores concentrações de SCOH nas amostras mais próximas ao topo do testemunho, principalmente pelo incremento de C₂₀OH. Por exemplo, a concentração deste composto sobe de cerca de 70 ng.g⁻¹ na base e meio de T para um máximo de 283 ng.g⁻¹ em T00-02; enquanto em A, as concentrações saltam de aproximadamente 100 ng.g⁻¹ para 312 ng.g⁻¹ em A00-02, porém em A este aumento não ocorre de forma linear como em T (Figura 20). É interessante notar também o acoplamento entre os *n*-álcoois de cadeia longa (LCOH, cadeias > C₂₂OH), quase sempre que há um aumento na concentração de um destes compostos os demais também apresentam aumento, o que é evidenciado pela elevada correlação positiva destes compostos (Tabela 5).

Tabela 5 – Matrizes de correlação entre quatro *n*-álcoois de cadeias longas.

A					C				
	26:OH	28:OH	30:OH	32:OH		26:OH	28:OH	30:OH	32:OH
26:OH	1.00				26:OH	1.00			
28:OH	0.87	1.00	0.97	0.88	28:OH	0.88	1.00		
30:OH	0.75	0.97	1.00	0.95	30:OH	0.72	0.96	1.00	
32:OH	0.61	0.88	0.95	1.00	32:OH	0.89	1.00	0.95	1.00
T					M				
	26:OH	28:OH	30:OH	32:OH		26:OH	28:OH	30:OH	32:OH
26:OH	1.00				26:OH	1.00			
28:OH	0.78	1.00			28:OH	0.59	1.00		
30:OH	0.41	0.85	1.00		30:OH	0.42	0.98	1.00	
32:OH	0.44	0.83	0.94	1.00	32:OH	0.51	0.99	0.99	1.00

Legenda: Valores em negrito são significativos para $p < 0,05$. A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.

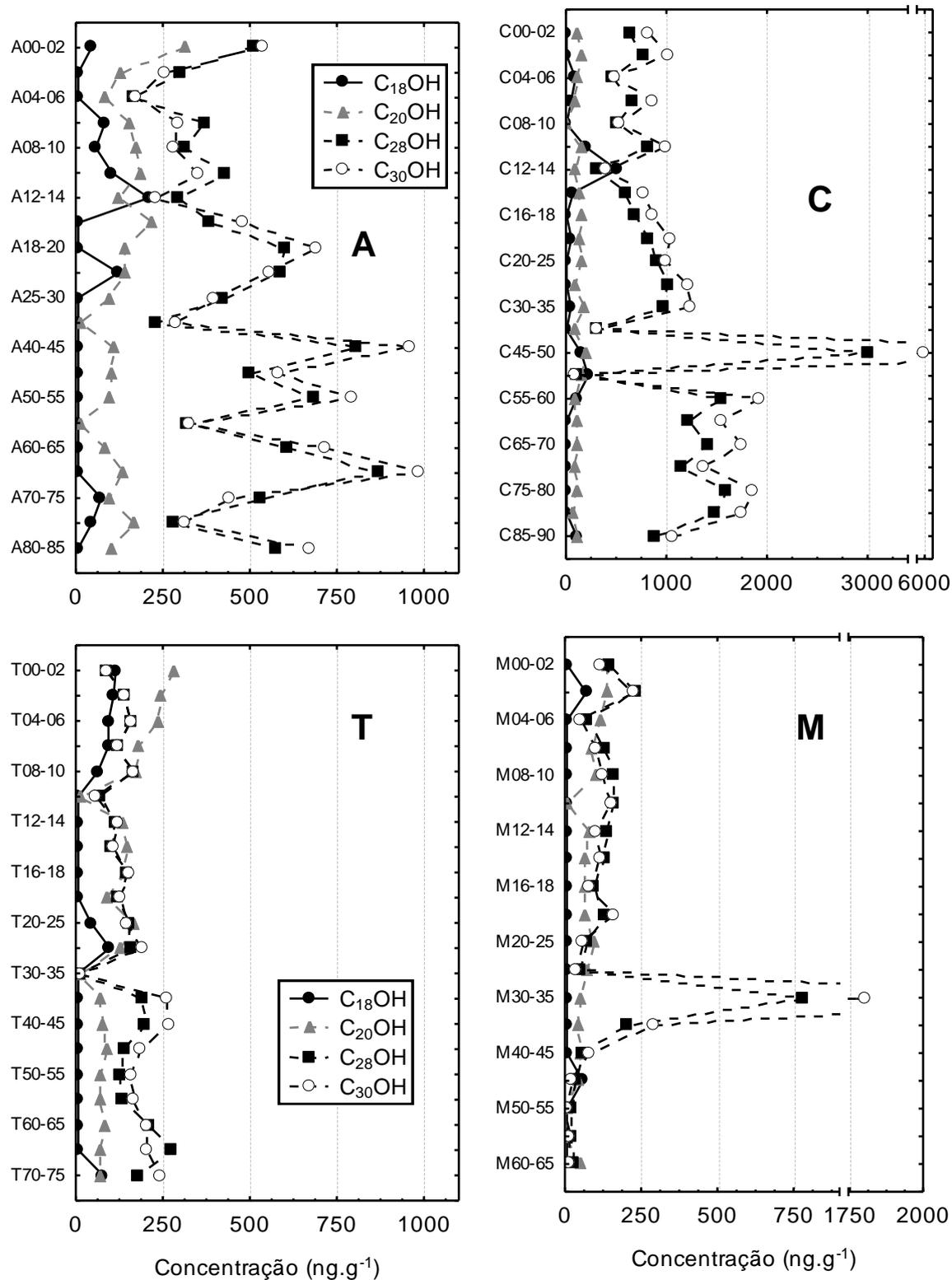
Fonte: O Autor, 2013.

A razão entre os álcoois de cadeias curtas (SCOH) e os de cadeias longas (LCOH) apresentou como maiores resultados, 1,07 determinado em C50-55 e 1,02

encontrado em M45-50. A média para cada um dos testemunhos foi sempre menor que 0,50, e igual a $0,12 \pm 0,11$ em A; $0,14 \pm 0,26$ em C; $0,30 \pm 0,21$ em T e $0,25 \pm 0,23$ para M.

O marcador de MO recentemente produzida, o fitol (Rontani e Volkman, 2003), apresentou concentrações muito baixas ao longo de todos os testemunhos. Por muitas, vezes a concentração deste composto foi menor do que o LD, ele foi quantificado em trinta e três amostras, principalmente dos testemunho M e A. Mesmo nas amostras superficiais as concentrações de fitol não são elevadas. Além disso, elas excedem 100 ng.g^{-1} somente por uma vez, surpreendentemente na amostras A14-16, por ser altamente lábil era esperado que fossem encontradas as maiores concentrações nas amostras superficiais, devido ao aporte através da coluna d'água.

Figura 20 – Perfis de variação na concentração de quatro dos principais *n*-álcoois quantificados ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.



Fonte: O Autor, 2013.

6 DISCUSSÃO

6.1 Bulk parameters

A concentração de carbono orgânico e nitrogênio total nos testemunhos A e C está na faixa encontrada para testemunhos coletados em corpos d'água da costa brasileira (CARREIRA et al., 2002; CARREIRA et al., 2011; SANTOS et al., 2008). Entretanto, os valores de N_{tot} e C_{org} encontrados em T e M, de maneira geral foram consideravelmente mais baixos (Tabela 6 e Figura 14).

Tabela 6 – Faixas de concentração de C_{org} e N_{tot} em testemunhos sedimentares da costa brasileira.

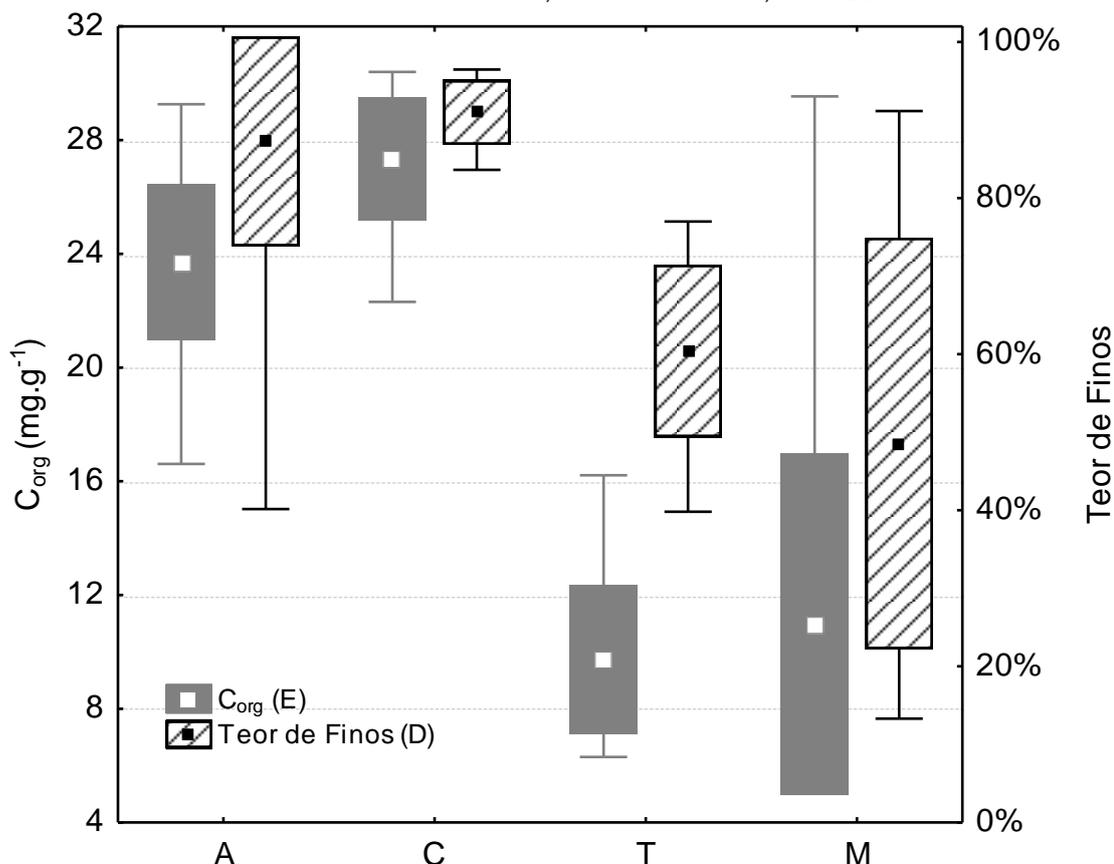
Local	Profundidade	C_{org}	N_{tot}	Referência
Baía de Guanabara (RJ)	0 – 60	12,4 – 55,4	0,8 – 5,7	Carreira et al., (2002)
Enseada da Jurujuba (RJ)	0 – 45	33,3 – 54,5	4,6 – 9,6	Santos et al., (2008)
Complexo Estuarino Lagunar Mundaú- Manguaba (AL)	0 – 48	16,1 – 34,8	1,3 – 4,2	Carreira et al., (2011)
Abraão	0 – 85	16,6 – 29,3	2,0 – 3,4	Presente Estudo
Saco do Céu	0 – 90	22,3 – 30,4	2,2 – 3,3	Presente Estudo
TEBIG	0 – 75	6,3 – 16,2	0,9 – 2,3	Presente Estudo
Marina Piratas	0 – 65	5,5 – 29,5	0,6 – 3,0	Presente Estudo

Legenda: Valores de profundidade em cm, C_{org} e N_{tot} em $mg.g^{-1}$.

Fonte: O Autor, 2013.

Através do gráfico do tipo box-plot de C_{org} e Teor de Finos (Figura 21) fica bastante evidente a separação dos testemunhos em dois grupos, A e C com altos teores de sedimentos finos e carbono orgânico e, por outro lado, T e M empobrecidos em carbono e com menores proporções de sedimentos finos. No entanto se analisados separadamente não é possível observar correlação positiva significativa (correlação de Spearman, $p < 0,05$) entre os dois parâmetros para nenhum dos quatro testemunhos.

Figura 21 – Gráfico do tipo *box-plot* de carbono orgânico (C_{org}) e teor de finos para os quatro testemunhos analisados. A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.



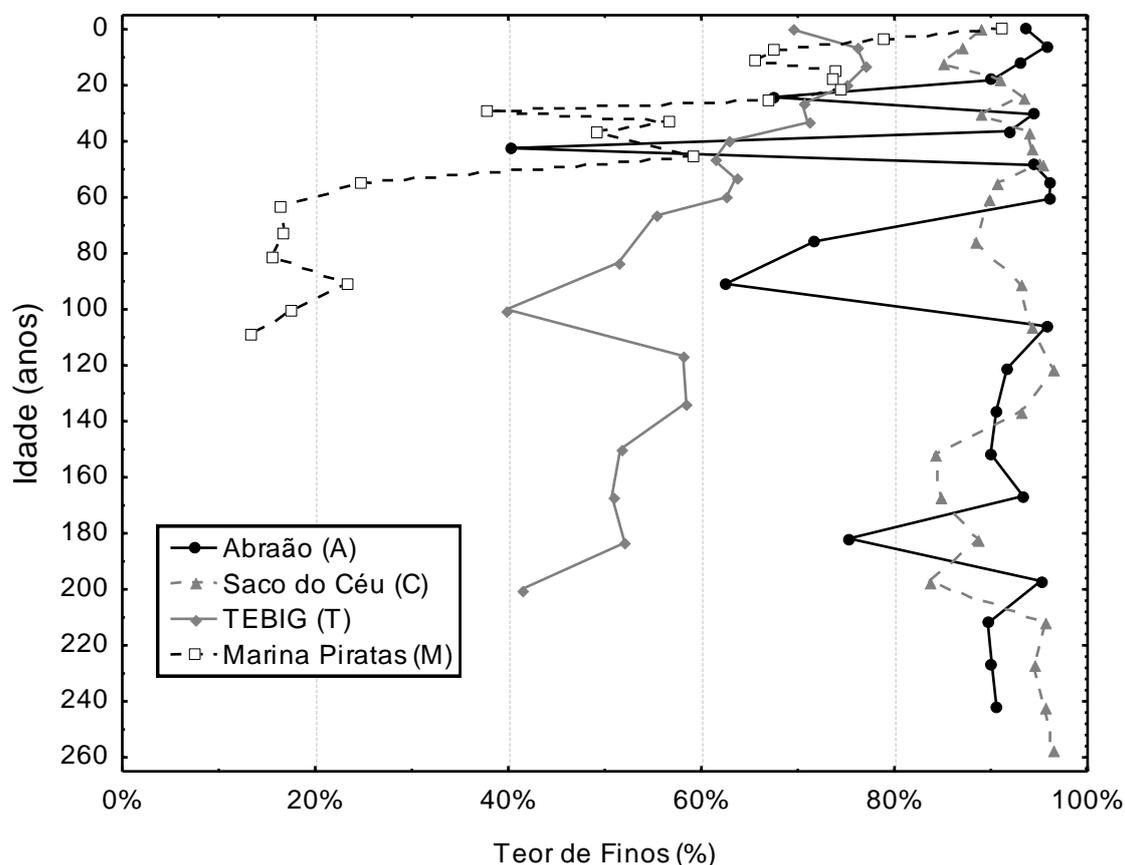
Fonte: O Autor, 2013.

A discrepância entre os teores de carbono preservados nos quatro testemunhos pode ser explicada por dois fatores que atuam em conjunto: (a) Acentuadas diferenças no aporte de matéria orgânica; (b) Diferenças na preservação da MO no registro sedimentar devido à composição granulométrica e outros fatores intrínsecos a este tipo de sedimentos. Isto porque a matéria orgânica se associa facilmente a sedimentos finos (WAKEHAM e CANUEL, 2006), enquanto em ambientes sedimentares compostos de granulometria mais grosseira e de maior porosidade, em conjunto com maior hidrodinamismo não favorecem a preservação da MO no ambiente deposicional. Em adição a isso, sabe-se que áreas de maior hidrodinamismo são mais sujeitas a constante retrabalhamento de sedimentos e consequente perda de material depositado.

Para ilustrar as afirmações acima podemos analisar o testemunho, M. Nele, as duas amostras coletadas nos últimos cinco anos (M00-02 e M02-04) apresentam um aumento no teor de carbono, e o C_{org} assumem valores próximos a 20 mg.g^{-1} , a mesma faixa reportada por Oliveira (2008) para os sedimentos superficiais do

embaçamento onde se encontra o ponto M. Nestas duas amostras também são encontrados os mais altos percentuais de sedimentos finos (Figura 22) para este testemunho, muito superiores àqueles encontrados na base de M, o que caracteriza um ambiente mais propício ao acúmulo de matéria orgânica. T é um bom exemplo de ambiente de hidrodinamismo mais elevado, sendo adjacente a uma ponta do continente que se prolonga em direção ao mar no canal central da BIG. Nele há teores muito baixos de C_{org} nos sedimentos o que se explica pelas características oceanográficas locais, onde a deposição, em especial de sedimentos finos, é dificultada.

Figura 22 – Perfil de variação de Teor de Finos (%) ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.



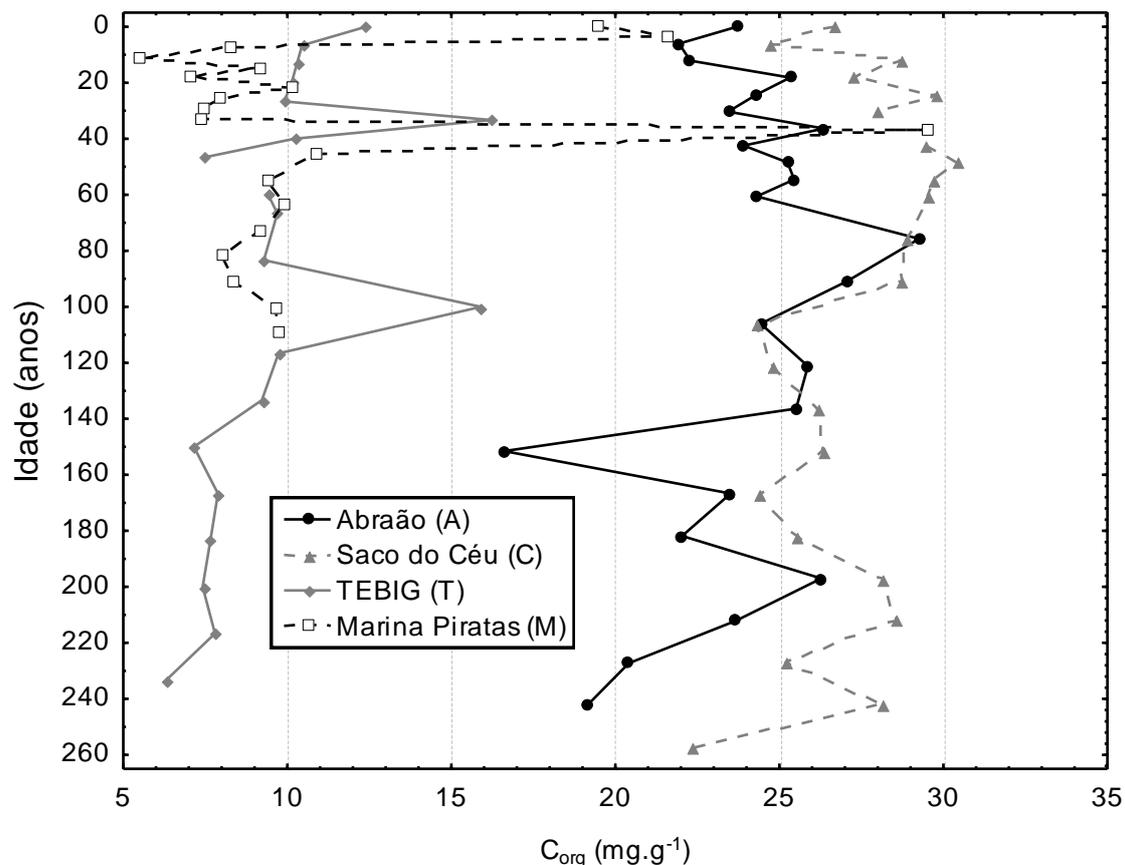
Fonte: O Autor, 2013.

Com base na datação dos testemunhos é possível estimar que a partir de meados da década de 1960 as características granulométricas mudaram drasticamente em M com aumento no teor de finos, porém somente nos últimos anos houve um aumento correspondente nos teores de C_{org} (Figura 23). O mesmo não é

observado em T, onde embora haja um aumento suave no %Finos ao longo do tempo, apenas um discreto acréscimo é percebido para C_{org} , mesmo nas amostras mais superficiais. A mudança abrupta das características granulométricas observada em M indicam uma alteração bastante marcada do regime sedimentar da região, onde possivelmente ocorreram mudanças agudas no aporte de sedimentos e dinâmica local.

Essa alteração do regime sedimentar pode ser estar ligada à destruição de ambientes retentores de sedimentos finos na zona costeira adjacente a estas áreas, como os manguezais (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995), assim sedimentos que antes ficavam trapeados nesses ecossistemas são capazes de atingir áreas mais profundas alterando o regime deposicional. De fato, diversos manguezais foram aterrados para possibilitar o crescimento demográfico de Angra dos Reis, principalmente na segunda metade do século XX, em especial após a construção do estaleiro Verolme no final da década da 1950 (SOUZA, 2003). É possível, portanto, inferir que atualmente nas proximidades de T e principalmente M, se depositam mais sedimentos finos do que na primeira metade do século passado, uma importante alteração possivelmente associada à ação antrópica que foi capaz de alterar a paisagem do município de Angra. Em T esta alteração não é tão marcada quanto em M dado sua localização em um braço do continente para dentro do oceano, onde a hidrodinâmica local parece dificultar a deposição de sedimentos finos.

Figura 23 – Perfil de variação de Carbono Orgânico (C_{org}) ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.



Fonte: O Autor, 2013.

A elevada correlação entre N_{tot} e C_{org} em todos os testemunhos ($r > 0,80$ e $p < 0,05$) evidencia que as principais fontes de matéria orgânica não se alteraram de maneira drástica ao longo dos anos, talvez apenas em M possa ter havido uma mudança mais marcada, fato que será discutido com mais detalhes mais a frente no texto.

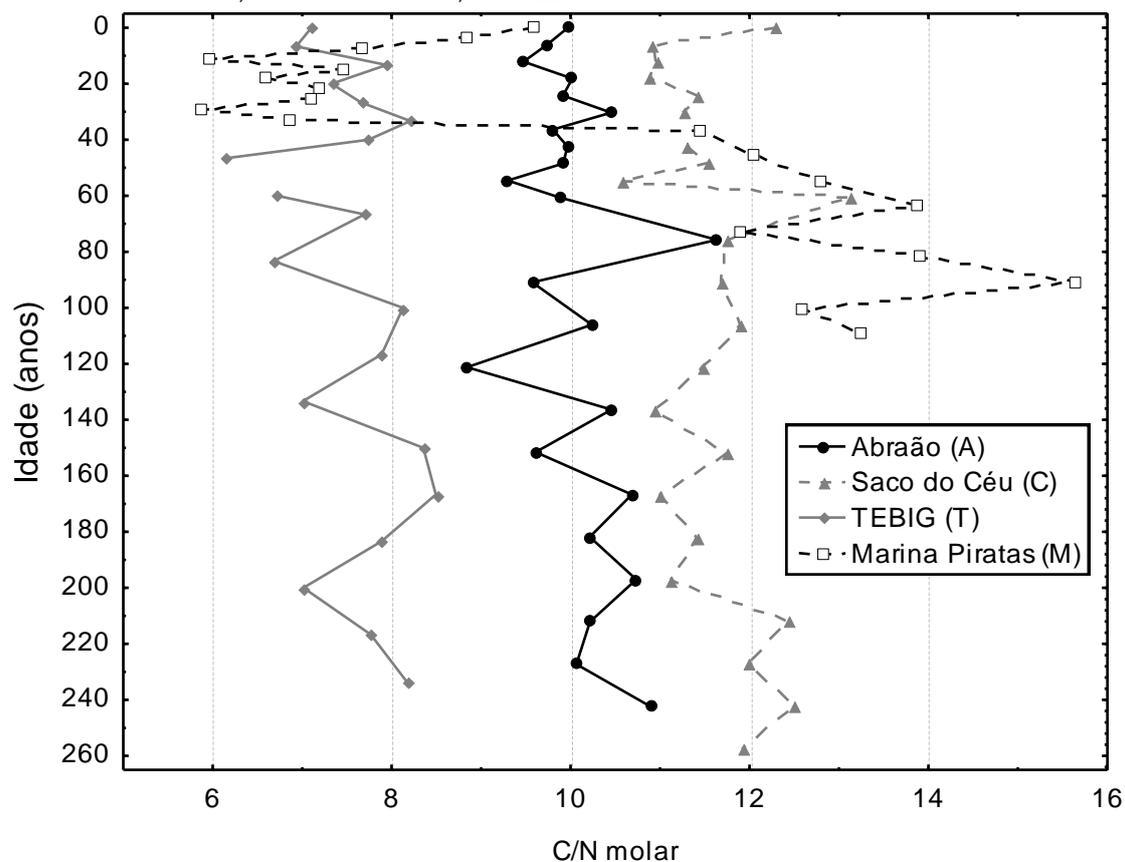
A razão C/N é maior nas amostras correspondentes aos sedimentos mais antigos (base dos testemunhos) e de maneira geral menores para T e M, embora no perfil M, nos sedimentos depositados mais de 40 anos atrás a razão atinja seus valores máximos (Figura 24).

Em T, a razão C/N obtida está comumente entre 7 e 8. Esta faixa é coerente com uma MO de origem predominantemente fitoplanctônica (MEYERS, 1994) que é composta por compostos lábeis de cadeias curtas e de menor complexidade, por outro lado a MO terrígena apresenta em sua composição compostos enriquecidos em carbono, como a celulose por exemplo, de difícil degradação e de cadeias mais longas (BIANCHI e CANUEL, 2011) Em M a razão C/N que permanecia acima de 11

até o começo dos anos 1970 foi reduzida para valores próximos 7, o que indica a alteração nas proporções de MO autóctone e alócone, com resultados inferiores sendo atribuídos à MO predominantemente fitoplanctônica (MEYERS, 1997). Os resultados da razão para A e C pouco variaram, em geral, entre 9 e 11 para A e 10 e 12 para C, indicando mistura de fontes terrígenas e marinhas ao longo de todo o registro sedimentar.

A maior proporção de material terrígeno em A e C (maior razão C/N), pode ser atribuída à preservação da vegetação de Mata Atlântica na Ilha Grande e também de manguezais, onde a ocupação humana ainda é reduzida, em especial no Saco do Céu. Os restos de folhas e galhos das árvores atingem o meio marinho onde se depositam e, graças à elevada proporção de C em sua composição (BIANCHI e CANUEL, 2011; BELIGOTTI et al., 2007), fazem com que a razão C/N destes sedimentos seja superior a de áreas onde o aporte é basicamente de MO autóctone. Outra possibilidade é a chegada de matéria orgânica para a região via lixiviação do solo, que possui valores intermediários da razão C/N (DITTMAR e LARA, 2001), uma vez que há a redução da razão causada pela perda inicial rápida de C e enriquecimento de N pela ação de microorganismos, acompanhada da remineralização do carbono (MEYERS, 1994). O mais provável é que na região estudada a MO terrígena chegue ao ambiente deposicional pelas duas vias citadas acima. No entanto, o elevado índice pluviométrico em Angra dos Reis e adjacências (BASTOS e CALLADO, 2009) pode ser capaz de indicar um predomínio da segunda via, através da constante lavagem do solo rico em MO terrígena em decomposição.

Figura 24 – Perfil de variação da razão C/N molar ao longo dos quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.



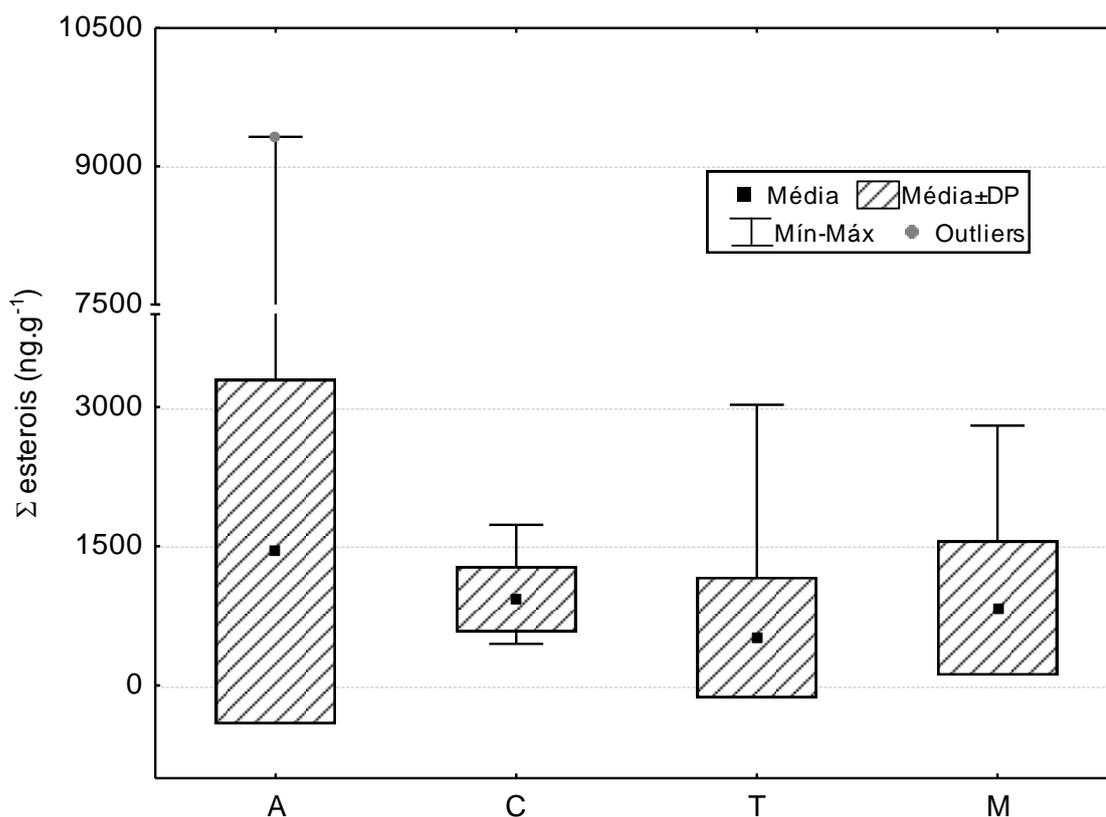
Fonte: O Autor, 2013.

Em T as concentrações reduzidas de carbono e a predominância de sinal fitoplanctônico (baixa razão C/N) nos sedimentos de todo o testemunho podem estar relacionadas a alta energia dos processos deposicionais locais, uma vez que trata-se de um área de confinamento de correntes e sob a ação de ondas de tempestade (BELO, 2002). Esta combinação de fatores favorece a ressuspensão do material recém depositado além de dificultar a deposição do material transportado na coluna d'água evitando, assim, o acúmulo de material terrígeno vindo do continente e também a preservação de quantidades expressivas de material autóctone. Assim a preservação de material alóctone, cuja chegada é episódica, é dificultada.

6.2 Esteróis e *n*-álcoois

Como descrito na seção dos resultados, o testemunho A é o que apresenta a maior média para concentração de esteróis ($1.441 \pm 1.858 \text{ ng.g}^{-1}$) seguido por C ($930 \pm 354 \text{ ng.g}^{-1}$), M ($834 \pm 726 \text{ ng.g}^{-1}$) e T ($516 \pm 652 \text{ ng.g}^{-1}$ – Figura 25).

Figura 25 – Gráfico do tipo *box-plot* para Σ Esteróis para os quatro testemunhos analisados. A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.



Fonte: O Autor, 2013.

Estas concentrações estão em geral na faixa reportada para outros testemunhos coletados na costa brasileira (Tabela 7), porém nota-se que em geral a concentração máxima nestes outros trabalhos é uma ordem de grandeza superior à concentração máxima dos testemunhos aqui analisados.

Observando a concentração média de cada composto quantificado em cada testemunho (Figura 26) nota-se que quase todos compostos apresentam as maiores concentrações justamente em A, apenas o $29\Delta^{5,22}$ é maior em C do que em A. Salvo algumas pequenas diferenças, como o destaque maior para $27\Delta^5$ em A e a contribuição relativa maior de $29\Delta^{5,22}$ em C, todos os testemunhos apresentam um

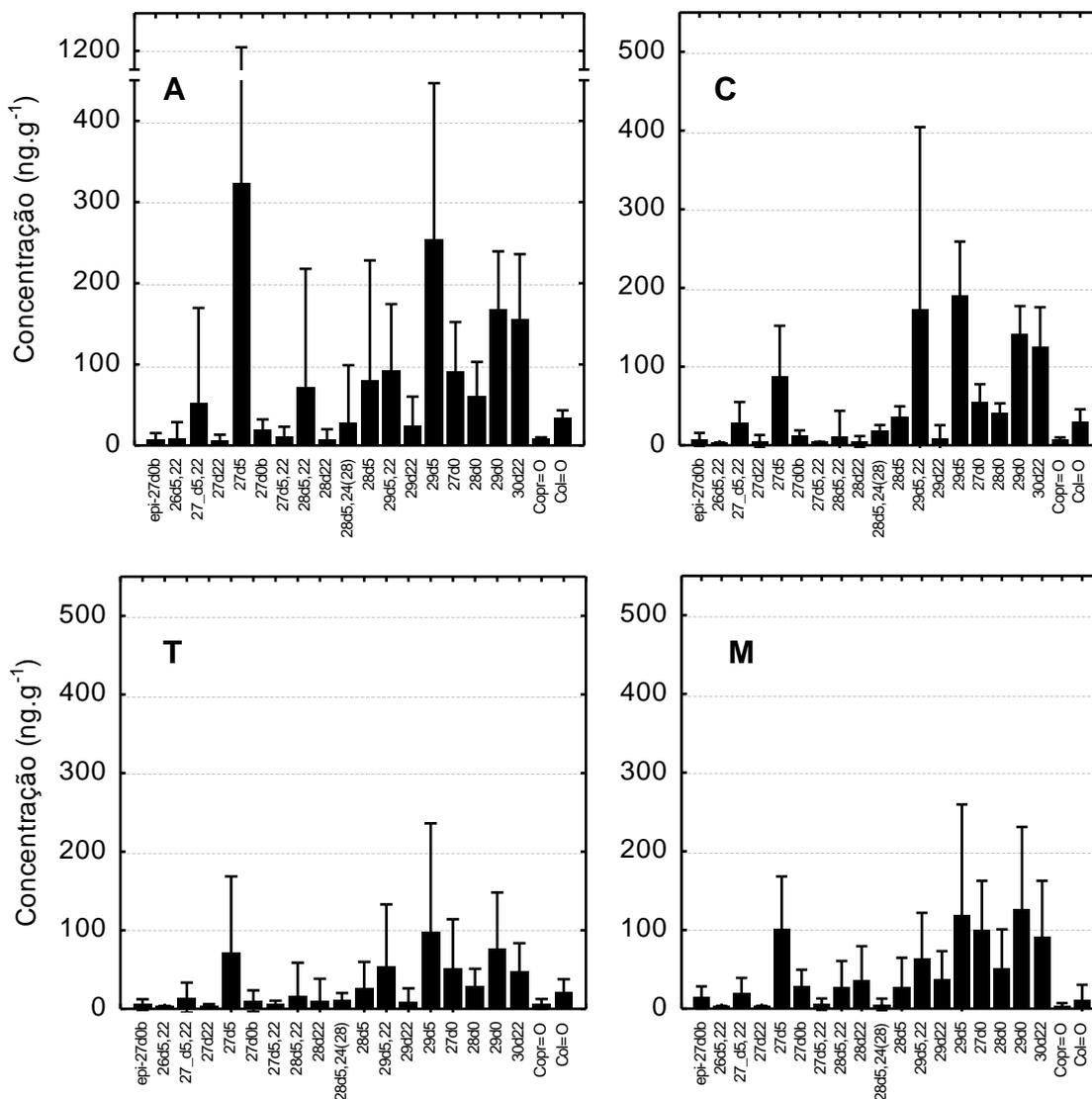
perfil similar da concentração média dos esteróis, indicando que as fontes de esteróis em todos os quatro testemunhos são as mesmas, principalmente organismos fitoplanctônicos, como será discutido na PCA. Aparentemente os diferentes grupos do fitoplâncton contribuem proporções similares em todos os testemunhos. Por exemplo, caso houvesse predomínio de uma determinada classe fitoplanctônica como principal fonte de matéria orgânica para um testemunho e predominasse uma outra classe para outro testemunho as concentrações médias dos esteróis seriam distintas de um testemunho para o outro, posto que diferentes classes possuem diferentes perfis de composição de esteróis (RAMPEN et al., 2010; VOLKMAN et al., 1999; VOLKMAN, 2003; 2006). Ao longo dos testemunhos, porém é possível observar uma variação na contribuição relativa de alguns esteróis, o que é suavizado com a análise da média.

Tabela 7 – Faixas de concentração de Σ Esteróis em testemunhos sedimentares da costa brasileira.

Local	Profundidade	Σ Esteróis	Referência
Paltaforma Continental (RJ)	0 – 25	0,6 – 62,3	(CARREIRA et al., 2012)
Enseada da Jurujuba (RJ)	0 – 45	16,3 – 62,6	(SANTOS et al., 2008)
Complexo Estuarino Lagunar Mundaú- Manguaba (AL)	0 – 48	0,4 – 54,5	(CARREIRA et al., 2011)
Abraão	0 – 85	0,6 – 9,3	Presente Estudo
Saco do Céu	0 – 90	0,4 – 1,7	Presente Estudo
TEBIG	0 – 75	0,1 – 3,0	Presente Estudo
Marina Piratas	0 – 65	0,1 – 2,8	Presente Estudo

Fonte: O Autor, 2013.

Figura 26 – Concentração média e desvio padrão dos esteróis analisados para os quatro testemunhos, Abraão (A), Saco do Céu (C), TEBIG (T) e Marina Piratas (M).

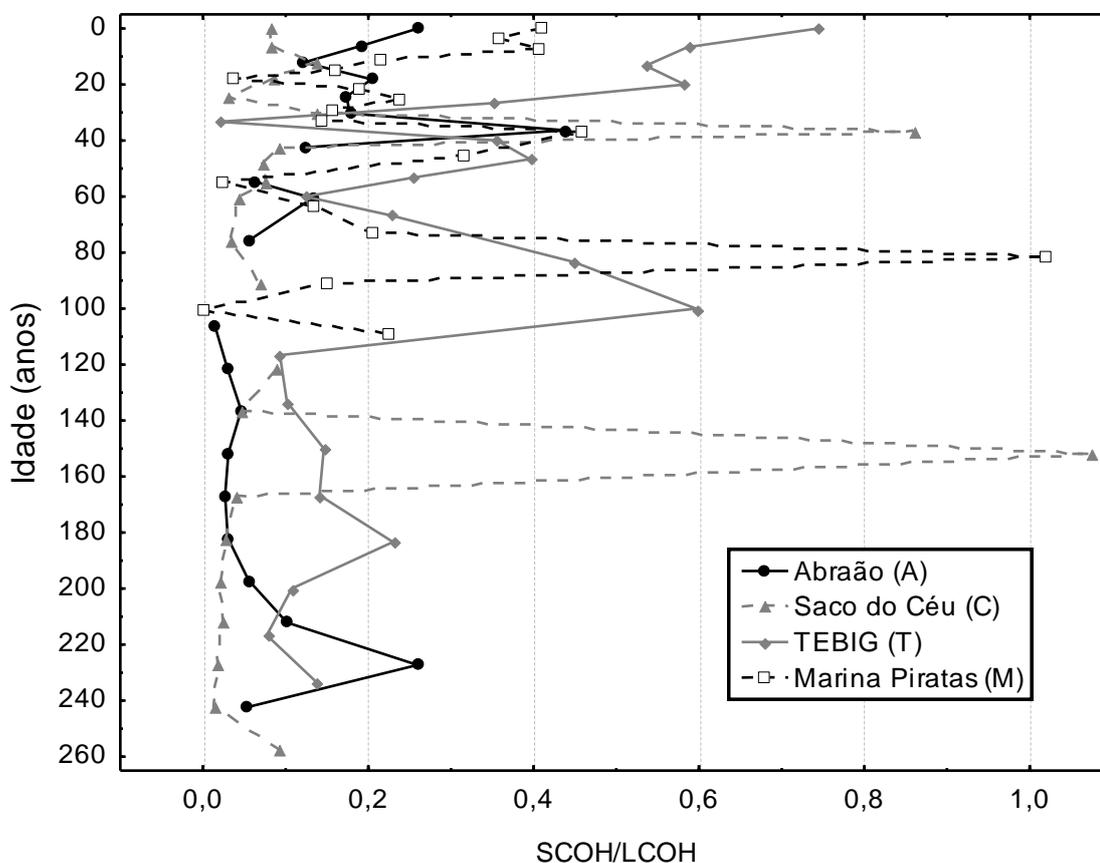


Fonte: O Autor, 2013.

Para o testemunho A, nota-se um aumento na concentração de alguns esteróis para as amostras referentes aos sedimentos depositados nos últimos 30 anos. Embora algumas amostras fujam deste padrão de aumento como, A00-02 e A04-06. O mais provável é que este acréscimo esteja associado ao aumento na contribuição de MO planctônica, porém existe também a possibilidade da degradação do material depositado em camadas mais profundas. Juntamente com isso há um moderado aumento na razão SCOH/LCOH (Figura 27), que aponta para um incremento na contribuição relativa do fitoplâncton em direção ao topo do testemunho.

Figura 27 – Perfil de variação da razão SCOH/LCOH ao longo dos quatro testemunhos analisados:

A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas. SCOH = $C_{14} + C_{16} + C_{18} + C_{20}OH$; LCOH = $C_{22} + C_{23} + C_{24} + C_{25} + C_{26} + C_{27} + C_{28} + C_{29} + C_{30} + C_{31} + C_{32}OH$.



Fonte: O Autor, 2013.

Ao longo desta tendência de aumento para a superfície, a camada A02-04 se destaca das demais por apresentar concentração muito alta de diversos esteróis, e pode significar que um evento de elevada produtividade tenha ocorrido, deixando esta indicação no registro sedimentar e/ou uma maior preservação da MO autótone junto ao sedimento.

Entre os poucos esteróis que não apresentam aumento tão acentuado nessa camada de A estão alguns dos esteróis saturados (estanóis), o que se reflete em um valor muito baixo da razão entre estanóis e estenóis (0,11 a menor em todas as amostras analisadas), indicando elevado aporte de material recente ou baixa degradação do material depositado (Wakeham, 1989), nesta amostra inclusive há concentrações relativamente altas de esteróis quantificados em poucas amostras, como o $28\Delta^{5,22}$ e o $28\Delta^{5,24(28)}$ que são indicativos de matéria orgânica planctônica,

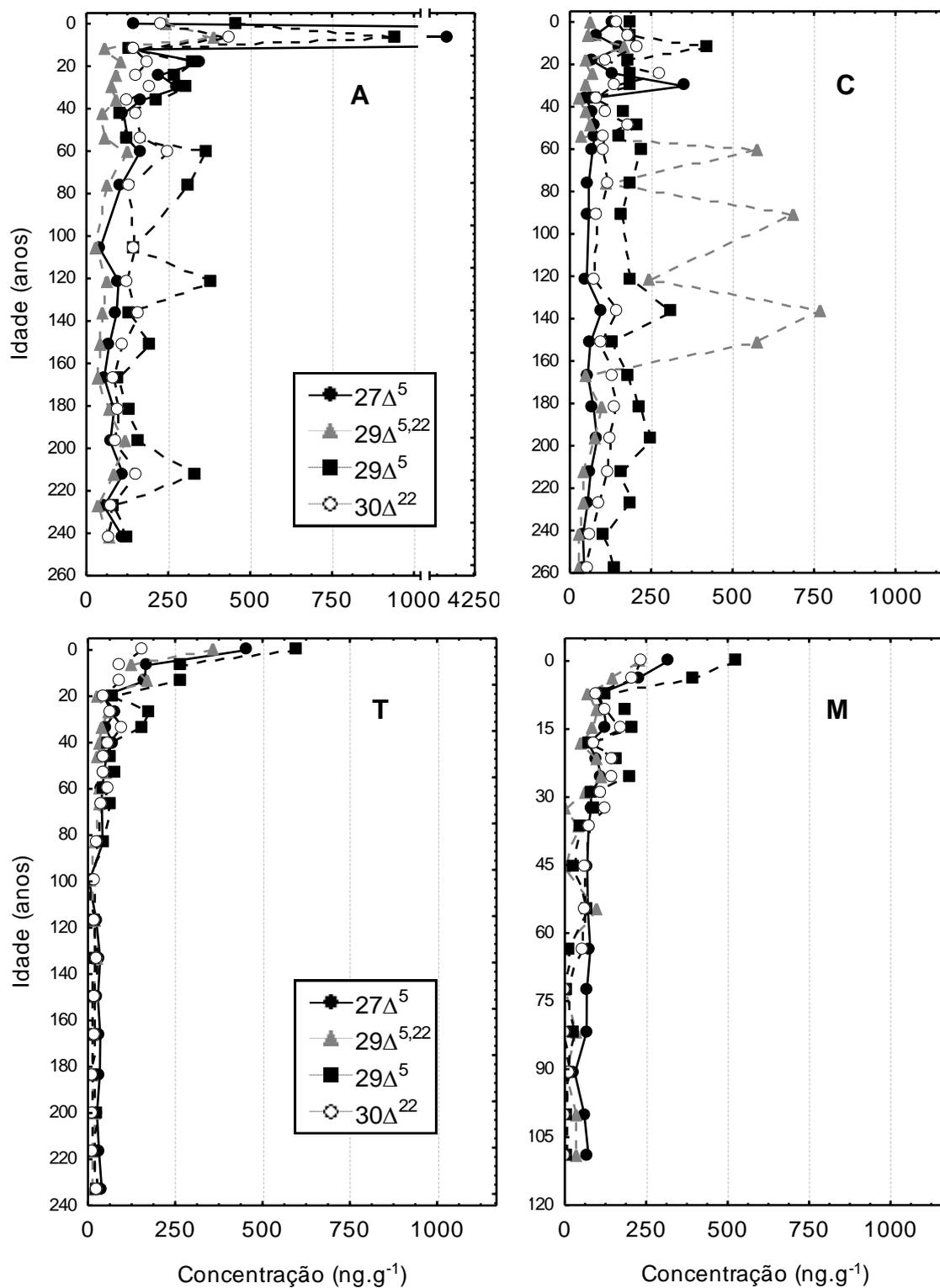
com origem principal em diatomáceas (GLADU et al., 1991; RAMPEN et al., 2010; VOLKMAN, 2003).

Em C foi observado um aumento na contribuição do marcador não específico $27\Delta^5$ em direção às amostras depositadas mais recentemente no testemunho (Figura 28), junto com ele há também um pequeno aumento na contribuição do $30\Delta^{22}$, no entanto estes aumentos são pequenos se comparados aos incrementos ocorridos em determinadas épocas isoladas ao longo deste testemunho. Desta forma pode ser dito que eventos episódicos de aumento na concentração dos marcadores preservados no sedimento, parecem ser mais marcantes que a tendência no aumento da concentração de esteróis.

Cerca de 140 anos atrás (amostra C45-50) elevadas concentrações de *n*-álcoois (1.710 ng.g^{-1}) e de esteróis (15.407 ng.g^{-1}) foram encontradas neste testemunho, o aumento nos *n*-álcoois é principalmente derivado dos aumentos nos LCOH (SCOH/LCOH = 0,05) enquanto dentre os esteróis destacam-se $29\Delta^5$ e principalmente $29\Delta^{5,22}$ (Figura 28), marcadores terrígenos ambíguos (VOLKMAN, 1986).

É interessante ressaltar que para os testemunhos A, T e M os dois esteróis encontrados em maiores concentrações ($27\Delta^5$ e $29\Delta^5$) apresentam correlação positiva significativa ($r = 0,84$ para A, $0,97$ para T e M, $p < 0,05$ para os três), no entanto em C esta correlação não é tão forte e também não é significativa ($r = 0,27$, $p > 0,05$). É possível que nos testemunhos A, T e M exista mistura de fontes para $29\Delta^5$, uma vez que forte correlação deste composto com o $27\Delta^5$ e também com diversos outros esteróis de fontes exclusivamente planctônicas. Por outro lado, em C é possível que sua principal fonte seja a MO terrígena.

Figura 28 – Perfis de variação na concentração de quatro dos principais esteróis quantificados ao longo do tempo para quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.



Fonte: O Autor, 2013.

Um evento desta magnitude pode ter sido causado por um grande deslizamento, ou uma série de deslizamentos de terra nas encostas da Ilha Grande que, em curtos intervalos de tempo, são capazes de trazer grande quantidade de sedimentos como o ocorrido em janeiro de 2010 na enseada do Bananal, muito próxima à enseada do Saco do Céu. Junto com estes sedimentos, grandes quantidades de MO podem ser transportadas para o ambiente deposicional possibilitando grande acúmulo deste material nos sedimentos.

Em T e M há aumento na concentração de quase todos os esteróis nas amostras depositadas a partir da década de 1990 em T e 1980 em M (Figura 28). Como em M as taxas de sedimentação são maiores, é possível observar esta tendência com maiores detalhes, uma vez que a resolução é maior, ou seja, cada amostra corresponde a um período de tempo menor. São observadas flutuações dentro deste padrão, onde em intervalos de poucos anos podem ser observadas também reduções nas concentrações, porém é bastante nítida a tendência geral de incremento nas camadas superficiais. Esta tendência de aumento dos esteróis a partir da década de 1980 pode estar associada ao grande boom populacional da cidade de Angra ocorrido neste período. O aumento populacional, sem a devida expansão dos sistemas de tratamento de esgotos, causa eutrofização, que, por sua vez, leva a um aporte maior de MO, incluindo os esteróis, para os sedimentos.

Dados sobre a comunidade fitoplanctônica na BIG são escassos, neste cenário de falta de informações se destaca o trabalho recém concluído de Leles (2013) que investigou o transporte de células e de propriedades no estuário do rio Barra-Grande localizado a leste da Ilha Grande, uma região ainda prístina. Porém, não há razões para acreditar que a comunidade fitoplanctônica da BIG seja muito distinta da encontrada em outros ambientes preservados da costa sudeste brasileira sob influência da Serra do Mar, onde comumente predominam as diatomáceas. Leles (2013) observou predomínio numérico de diatomáceas sobre o grupo do microfitoplâncton ($> 20 \mu\text{m}$) seguido pelos dinoflagelados, porém ao analisar a biomassa em termos de C, percebe-se que a contribuição de dinoflagelados é um pouco mais importante, em especial junto ao fundo onde espécies marinhas de dinoflagelados de hábitos bentônicos contribuem bastante para o *pool* de C. Não obstante os organismos do nanoplâncton ($2 - 20 \mu\text{m}$) contribuem, de maneira geral, ainda mais do que diatomáceas e dinoflagelados apesar de seu pequeno tamanho, uma vez que são encontrados em elevadas densidades.

Extrapolando esse predomínio de diatomáceas e dinoflagelados no microfitoplâncton para toda a região, é possível explicar as importantes contribuições de dinosterol em quase todas as amostras. Entretanto, os marcadores mais comuns de diatomáceas ($28\Delta^{5,22}$ e $28\Delta^{5,24(28)}$) não são muito abundantes, desta maneira é possível ligar a relativamente alta biomassa de organismos do nanoplâncton com a presença de outros marcadores em elevada abundância, como $29\Delta^{5,22}$ e principalmente o $29\Delta^5$. O nanoplâncton é dominado por um grupo chamado de fitoflagelados, este grupo engloba diversas classes que, dado seu tamanho reduzido, são de difícil identificação, assim por muitas vezes são negligenciadas em estudos sobre a comunidade fitoplanctônica. Dentre as classes consideradas no grupo dos fitoflagelados estão Chlorophyceae, Chrysophyceae, Cryptophyceae e Prasinophyceae. De acordo com Volkman (2003) Chlorophyceae e principalmente Chrysophyceae tem $29\Delta^{5,22}$ e $29\Delta^5$ listados como seus principais esteróis, embora eles não estejam necessariamente presentes em todas as espécies. É possível também que algumas diatomáceas sejam fontes importantes dos marcadores considerados ambíguos como o $29\Delta^5$, que de acordo com a literatura é produzido por certas espécies de diatomáceas (RAMPEN et al., 2010).

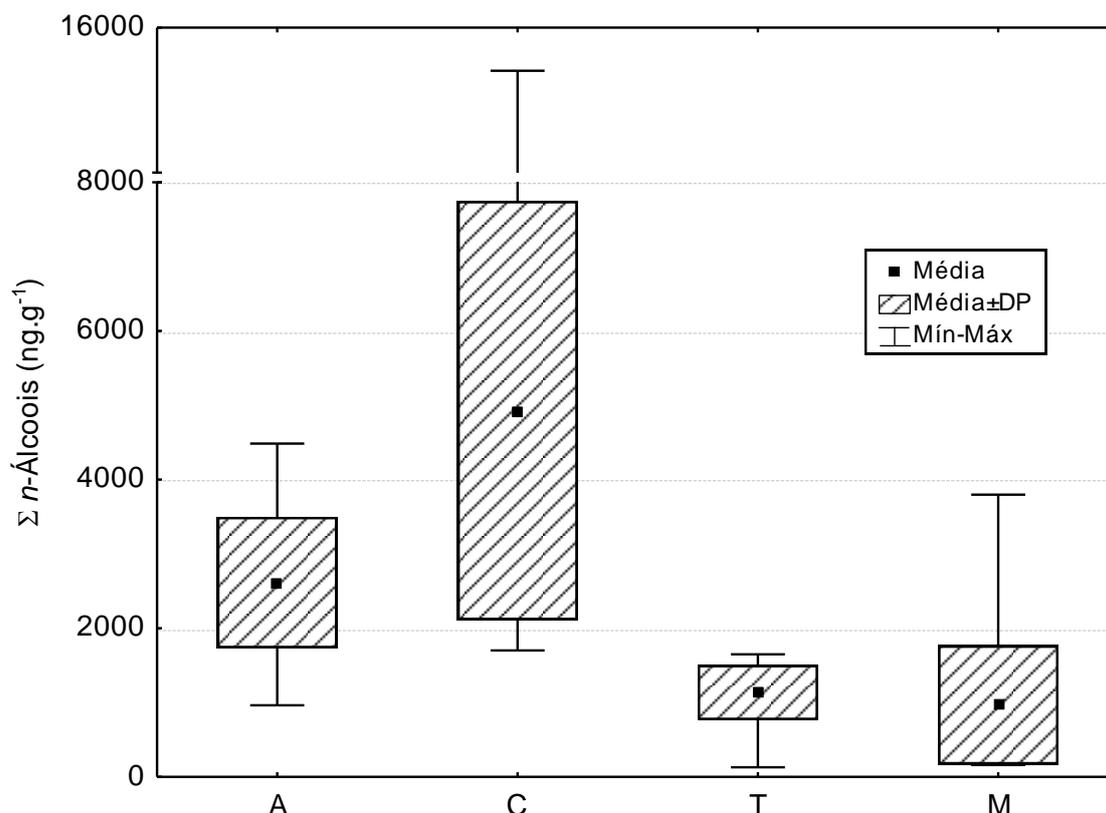
O estudo de impacto ambiental da Usina Nuclear Angra III realiza uma grande revisão principalmente sobre os trabalhos de monitoramento da comunidade fitoplanctônica e publicações internas da Eletronuclear sobre a região de influência das atividades das usinas nucleares Angra I, II e III (MRS, 2007). Estes estudos demonstram que a principal classe qualitativa e quantitativa é a Classe Bacillariophyceae (diatomáceas) sendo seguida em importância pelos dinoflagelados (Classe Dinophyceae). Isto é observado desde os anos 70, e é algo comum à costa Brasileira, os estudos indicam ainda que a atividade das Usinas Nucleares podem estar afetando negativamente a densidade de celular dos organismos fitoplanctônicos. As densidades destes organismos varia normalmente de 10^3 a 10^6 céls.L⁻¹, com médias entre 10^4 – 10^5 céls.L⁻¹.

Algumas espécies por vezes dominam a comunidade microfitoplanctônica, entre elas podem ser destacadas as diatomáceas penadas *Cylindrotheca closterium*, *Pseudo-nitzschia delicatissima* e principalmente *Pseudo-nitzschia seriata* além da diatomácea cêntrica *Skeletonema costatum*. Dentre os dinoflagelados destaca-se *Ceratium hircus* espécie potencial formadora de florações (MRS, 2007).

As diatomáceas *Pseudo-nitzschia seriata* e *Cylindrotheca closterium* produzem principalmente $27\Delta^5$ (RAMPEN et al., 2010), assim, é possível relacionar a contribuição destas espécies às elevadas concentrações deste esterol nos sedimentos, não obstante salienta-se que o $27\Delta^5$ tem como sua principal fonte os organismos do zooplâncton. *Skeletonema costatum* por outro lado é produtora de $28\Delta^{5,24(28)}$, enquanto os dinoflagelados produzem principalmente $30\Delta^{22}$ e também são importantes fontes de $5\alpha(H)$ -estanóis, ou seja, esteróis com o sistema de anéis completamente saturado, para os sedimentos marinhos (RAMPEN et al., 2010; VOLKMAN et al., 1999).

O total de *n*-álcoois (Σ *n*-álcoois, 130 – 15.407 ng.g⁻¹) está na mesma faixa encontrada por Carreira et al. (2011) em outros testemunhos coletados no nordeste do Brasil. Analisando o Σ *n*-álcoois dos testemunhos individualmente mais uma vez nota-se a uma distinção entre A e C, com relação a T e M, onde, nestes últimos são encontrados valores bem menores. Embora neste caso C destaque-se um pouco mais de A, apresentando os valores mais elevados e uma média quase duas vezes maior (2.615,23 e 4.929,93 ng.g⁻¹ para A e C respectivamente). Através do teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis foi possível determinar que há diferenças significativas na concentração total de *n*-álcoois para os quatro testemunhos analisados ($p < 0,0001$). De fato C, destaca-se muito dos demais, enquanto T e M apresentam resultados que, de maneira geral, são muito próximos entre si (Figura 29).

Figura 29 – Gráfico do tipo *box-plot* para Σn -álcoois para os quatro testemunhos analisados. A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas.



Fonte: O Autor, 2013.

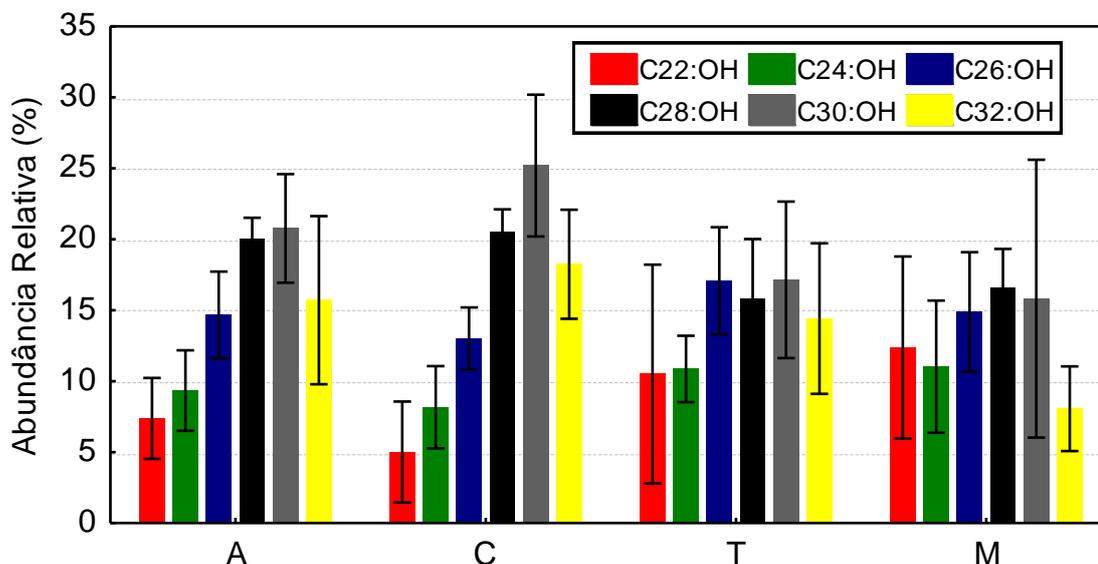
Tanto para C como A, há uma leve tendência de redução em Σn -álcoois em direção aos sedimentos mais recentes, que pode ser atribuída principalmente a redução nas concentrações dos álcoois de cadeias longas. Isto pode indicar uma discreta redução no aporte de material terrígeno, o que será avaliado em conjunto com as demais ferramentas utilizadas.

Organismos fitoplanctônicos produzem preferencialmente n -álcoois de cadeias curtas, já os vegetais superiores sintetizam n -álcoois de cadeias longas (BIANCHI e CANUEL, 2011). A razão SCOH/LCOH é usada para estimar a contribuição relativa de fontes autóctones (marinha planctônica) e alóctones (terrígena) (CARREIRA et al., 2010; FERNANDES et al., 1999a; XU e JAFFÉ, 2007). Nas amostras de sedimento foram encontrados baixos valores desta razão, comumente menores que 0,2 e apenas em 2 amostras excedeu 1,0, o que aponta para o predomínio de material oriundo de vegetais superiores. Nenhuma tendência clara de variação de SCOH/LCOH é observada ao longo do perfil sedimentar dos quatro testemunhos analisados, porém nota-se nitidamente que A e C, mais uma vez

apresentam maior contribuição de material terrígeno, quando comparados aos testemunhos T e M (Figura 27). Estes resultados indicam uma pequena variação na proporção entre as fontes alóctones e autóctones ao longo tempo, não sendo possível correlacioná-los com o que foi indicado pela razão C/N para M, que aponta para o aumento na contribuição relativa de material planctônico. Não obstante, existe um período bastante marcado em M, situado entre as décadas de 1940 e 1950. Nele houve um aumento expressivo nas concentrações de LCOH, ocasionando em elevadas concentrações totais de *n*-álcoois sem que se alterassem as faixas de concentrações dos SCOH. Logo na sequência as concentrações se reduzem e a partir de então as concentrações destes compostos permanecem baixas e pouco se alteram ao longo de todo o registro sedimentar. Como citado acima, no final da década de 1950 começam a se desenvolver na região grandes empreendimentos (SOUZA, 2003), com o decorrente aumento demográfico. Portanto, o aumento expressivo nas concentrações dos principais LCOH, associado a este período, provavelmente é o registro da destruição da vegetação de encostas e de manguezais, com a liberação de grandes quantidades de MO alóctone para o ambiente costeiro.

Todos os principais álcoois de cadeias longas (C_{26} , C_{28} , C_{30} e $C_{32}OH$) possuem correlações positivas significativas ($p < 0,05$) entre si e também com o Σn -álcoois, N_{tot} , C_{org} e % Finos (considerando todas as amostras). Ao mesmo tempo, a degradação preferencial dos compostos mais leves pode acentuar esse predomínio de compostos pesados nas amostras de sedimento, uma vez que os compostos de cadeias curtas são mais lábeis (WAKEHAM e CANUEL, 2006). A correlação dos *n*-álcoois de cadeia longa com o %Finos reforça a ideia de preservação mais eficiente da MO em sedimentos finos, cujas características, ao contrário das características intrínsecas aos sedimentos mais grosseiros favorecem a preservação dos marcadores moleculares no registro sedimentar, possivelmente por encurtar o tempo de exposição da matéria orgânica depositada ao oxigênio.

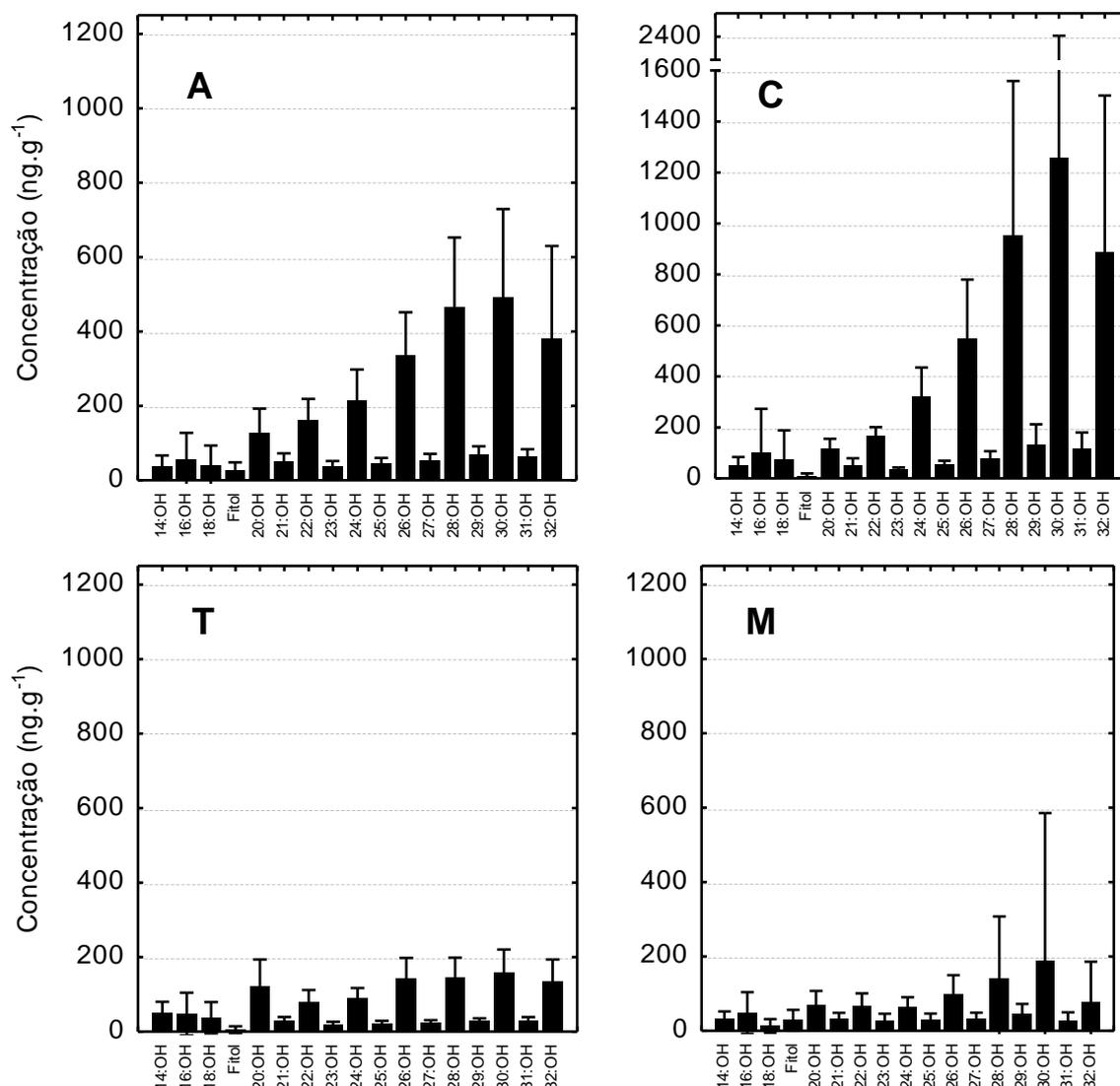
Figura 30 – Abundância relativa de *n*-álcoois selecionados para os quatro testemunhos analisados: A – Abraão; C – Saco do Céu; T – TEBIG e M – Marina Piratas..Valores em % de LCOH.



Fonte: O Autor, 2013.

O perfil de abundância relativa dos álcoois de cadeias longas (C₂₂OH, C₂₄OH, C₂₆OH, C₂₈OH, C₃₀OH e C₃₂OH) é apresentado na Figura 30. Em A e, principalmente, em C é claro o domínio do *n*-álcool C₃₀OH sobre os demais, com proporções um pouco menores de C₂₈ e C₃₂OH e contribuições decrescentes para C₂₂OH. Embora existam registros de bancos de gramas marinhas próximo a Abraão com predomínio da espécie *Ruppia maritima* (MARQUES e CREED, 2008) o composto C₂₂OH, marcador da MO produzida por este gênero (VOLKMAN et al., 2008), foi encontrado em baixas concentrações em A, correspondendo a menos de 10 % do total de de LCOH. Indicando que gramas marinhas dificilmente sejam uma fonte importante de MO para os sedimentos da BIG. A configuração dos *n*-álcoois de cadeias longas de A e C é muito similar àquela típica de árvores de florestas tropicais (VOGTS et al., 2009). Desta forma é possível perceber a influência da MO destes vegetais superiores nos sedimentos e, portanto é possível inferir os vegetais presentes na Mata Atlântica e nos manguezais como a principal fonte de *n*-álcoois.

Figura 31 – Concentração média e desvio padrão dos n-álcoois analisados para os quatro testemunhos, Abraão (A), Saco do Céu (C), TEBIG (T) e Marina Piratas (M).



Fonte: O Autor, 2013.

Contudo, em T e M a assinatura de restos de vegetais superiores nos sedimentos não é tão nítida, muito em função da baixa concentração de todos os compostos determinados (Figura 31).

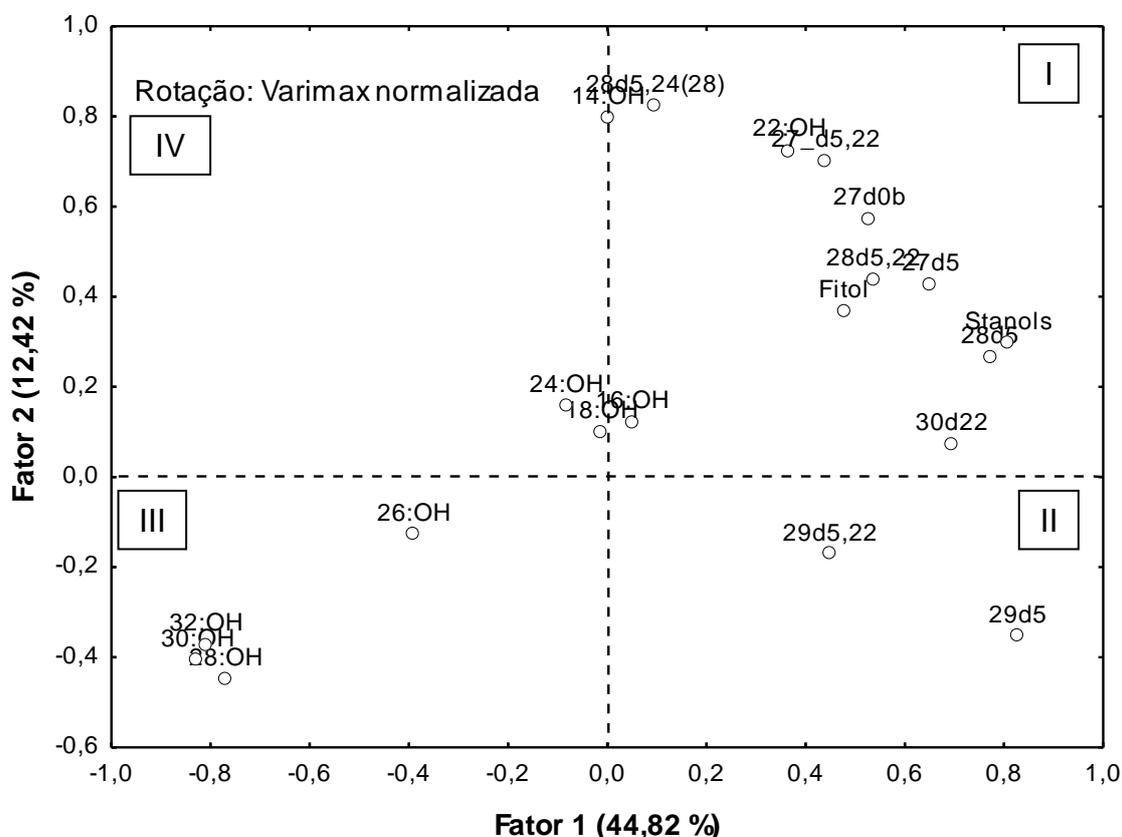
Na Figura 31 destaca-se também a baixa concentração de fitol em todos os testemunhos (quarto composto da esquerda para a direita). Em várias amostras não foi possível detectar o fitol e, ainda que baixas, as concentrações de fitol são um pouco mais expressivas em M e A. Primeiramente isto demonstra como pouca matéria orgânica fresca é capaz de ser preservada nos sedimentos, uma vez que o fitol é rapidamente degradado (SUN et al., 1998). Adicionalmente cabe ressaltar que a entrada de fitol nos sedimentos da BIG é oriunda do material fitoplanctônico, visto

que embora este composto seja ubíquo entre os produtores primários por estar presente como uma ramificação da molécula da clorofila (RONTANI e VOLKMAN, 2003; VOLKMAN, 2006), sua rápida degradação impede a preservação do fitol dos produtores primário alóctones. Assim ele pode ser utilizado como importante indicador de entrada de material fitoplanctônico recente, que apesar de ter pequena expressão, face aas maiores concentrações de *n*-álcoois de cadeias longas, sua contribuição relativa é maior em M do que nos demais testemunhos.

6.3 Análise de Componentes Principais

A análise de componetes principais (PCA – *Principal component analysis*) é uma ferramenta estatística multivariada que vem sendo utilizada em geoquímica e em outras áreas da ciência para auxiliar na interpretação de dados complexos, onde diversas variáveis são analisadas em conjunto. Ela permite que seja feita uma análise exploratória do conjunto de variáveis e amostras podendo então agrupá-las. Na área da geoquímica orgânica seu uso vem crescendo nos últimos anos e multiplicam-se são os estudos nos quais ela foi empregada (CARREIRA et al., 2011; RIBEIRO et al., 2011; SCHEFUß et al., 2004; XU e JAFFÉ, 2007; YOSHINAGA et al., 2008).

Figura 32 – Projeções da rotação (Varimax) das variáveis para os quatro testemunhos analisados. Stanols: $27\Delta^0+28\Delta^0+29\Delta^0$. I – Primeiro quadrante; II – Segundo quadrante; III – Terceiro quadrante; IV – Quarto quadrante.



Fonte: O Autor, 2013.

Através do gráfico onde é o apresentado o espalhamento das variáveis (Figura 32), nota-se que o Fator 1 que explica 44,82 % da variância dos dados, neste fator, os álcoois de cadeias longas são associados aos valores negativos e os esteróis de maneira geral estão no outro extremo deste eixo (valores positivos). Como os álcoois de cadeias longas são marcadores inequívocos de matéria orgânica produzida por vegetais superiores (VOGTS et al., 2009; VOLKMAN et al., 1998) e os esteróis são principalmente produzidos por organismos fitoplanctônicos, embora alguns também sejam produzidos por vegetais superiores em grandes quantidades (VOLKMAN, 1986; 2003), é possível fazer a distinção entre MO terrígena na parte negativa do Fator 1 e predominantemente marinha na parte positiva deste fator.

Já o Fator 2 que explicou 12,42 % da variância foi capaz de separar as variáveis em 2 grupos principais, na parte superior do quadrante I estão os compostos de origem fitoplanctônica (14:OH, 27-nor- $\Delta^{5,22}$ e $28\Delta^{5,24(28)}$) (VOLKMAN,

2006) enquanto nos valores negativos, quadrantes III e IV, são encontrados os álcoois de cadeias longas e também dois esteróis que são produzidos por fitoplâncton e vegetais superiores ($29\Delta^{5,22}$ e $29\Delta^5$), além dos álcoois terrígenos (28:OH, 30:OH e 32:OH). Esta relação entre os álcoois de cadeias longas e esteróis citados parece, portanto, indicar que para estes compostos há uma mistura de fontes autóctones (fitoplanctônica) e alóctones (vegetais superiores), sugerindo cautela na sua utilização.

Assim, tem-se o Fator 1 diferenciando claramente entre material alóctone e autóctone e o Fator 2 evidenciando diferenças entre os compostos possivelmente autóctones, colocando em dúvida a especificidade de alguns deles.

O sitosterol e estigmasterol ($29\Delta^5$ e $29\Delta^{5,22}$) são comumente associados à MO terrestre (CARREIRA et al., 2009; MARTINS et al., 2011), porém são produzidos tanto por vegetais superiores como por algas (Rampen et al., 2010), de forma que, em alguns estudos, os autores chegam a concluir que para o ambiente estudado eles são compostos que possuem principalmente fonte fitoplanctônica (COSTA et al., 2011; VOLKMAN et al., 2008). Em um trabalho clássico de Volkman (1986), é sugerido o uso da razão campesterol:estigmasterol:sitosterol para diferenciar a origem destes compostos. Segundo este mesmo autor quando esta relação assume valores entre 1:1,4:4,0 e 1:1,6:6,6 indica que estes compostos tem origem associada a de vegetais superiores e valores menores são associados a um predomínio de contribuição planctônica. A razão para cada testemunho é apresentada na tabela abaixo:

Tabela 8 – Razões entre os esteróis campesterol($28\Delta^5$), estigmasterol($29\Delta^{5,22}$) e sitosterol($29\Delta^5$) nos 4 testemunhos analisados. Onde A = Abraão; C = Saco do Céu; T = TEBIG e M = Marina Piratas.e n é o número de amostras onde estes três compostos foram quantificados e foi possível o cálculo da relação.

Testemunho	$28\Delta^5:29\Delta^{5,22}:29\Delta^5$	n
A	1 : 1,55 : 4,35	20
C	1 : 1,88 : 5,30	20
T	1 : 1,71 : 3,05	19
M	1 : 1,52 : 3,17	6

Fonte: O Autor, 2013.

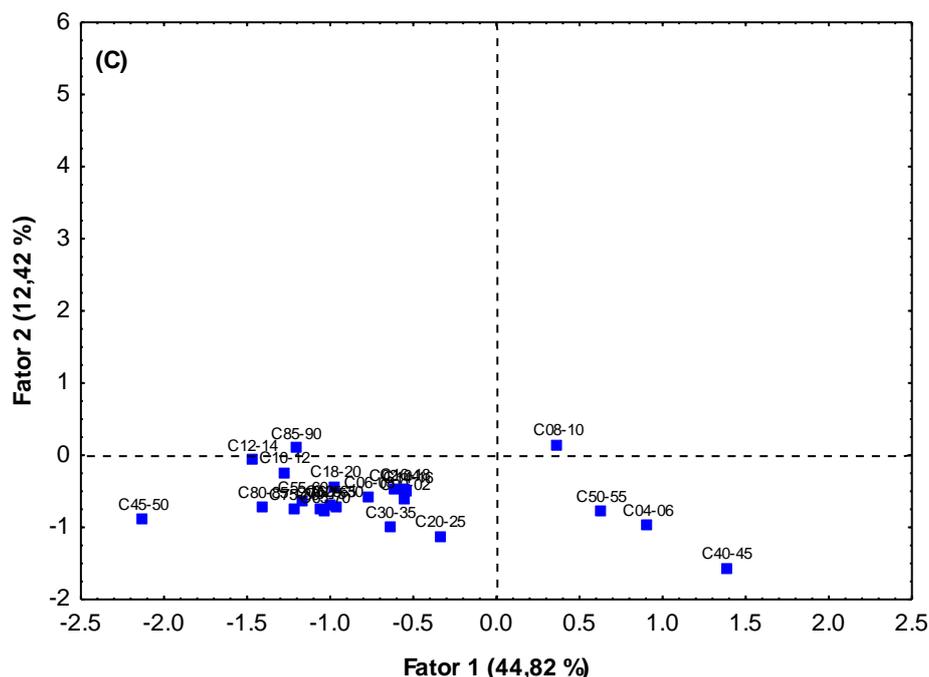
Observando os resultados apresentados na tabela percebe-se que a origem destes compostos na BIG é possivelmente uma mistura entre fontes fitoplanctônicas

e de vegetais superiores. Em A os valores encontram-se muito próximos dos limite inferior para esta razão, enquanto apenas no testemunho C é possível inferir uma fonte predominante (terrestre) para estes esteróis. Isto está de acordo com o que foi indicado pela PCA. Por outro lado, em T e M as razões $28\Delta^5:29\Delta^5$ estão consideravelmente abaixo do mínimo indicado por Volkman (1986) apontando para uma origem predominantemente fitoplanctônica destes compostos.

Ao avaliar o espalhamento das amostras dos 4 testemunhos entre os fatores 1 e 2 da PCA, percebe-se uque a maioria das amostras do testemunho C (Figura 33) está distribuída no terceiro quadrante, onde predominam compostos produzidos por vegetais superiores. Nelas nota-se a claramente a forte relação negativa com o Fator 1 e 2. As poucas amostras que se correlacionam positivamente com o Fator 1 estão em geral no segundo quadrante, dominadas pelos esteróis que acredita-se serem produzidos por misturas de fontes algais e de plantas vasculares.

Desta maneira, tem-se que a principal fonte de MO para os sedimentos de C são os vegetais superiores, as áreas bastante preservadas de mata atlântica nas encostas e o manguezal encontrado no Saco do Céu parecem ser a principal fonte de matéria orgânica para os sedimentos em C até onde pode ser observado no testemunho analisado. Nenhuma alteração marcada foi observada ao longo do testemunho as amostras, com idades calculadas entre 0 e cerca de 250 anos de idade, em sua maioria, apresentam a mesma origem da MO indicada pelo agrupamento da PCA.

Figura 33 – Espalhamento das amostras de C (Saco do Céu) entre os fatores 1 e 2 da PCA com rotação do tipo Varimax normalizada.

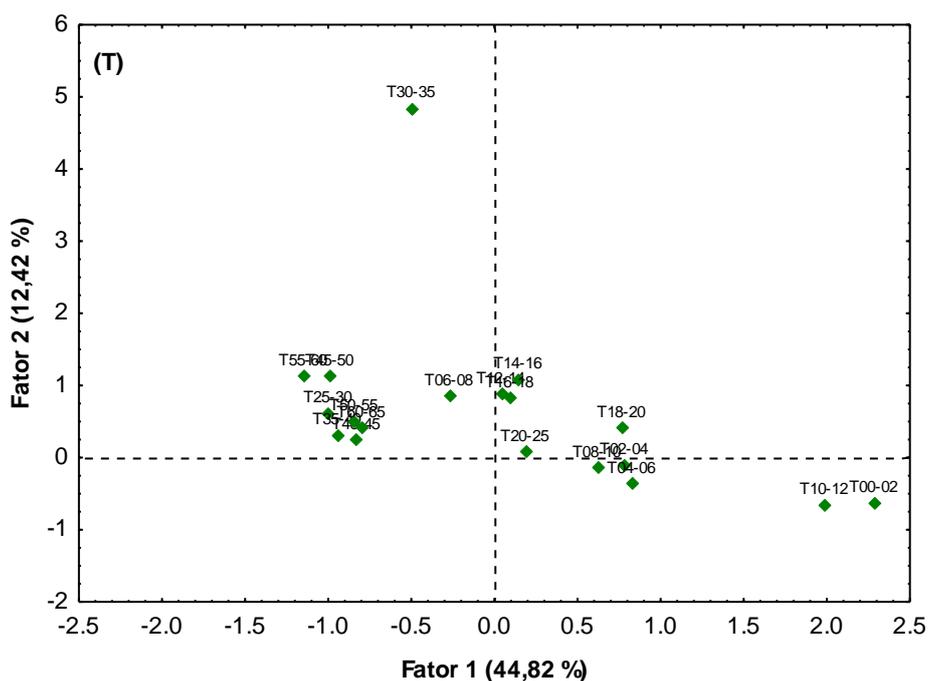


Fonte: O Autor, 2013.

Para o testemunho A, existe uma distribuição mais ampla das amostras na projeção entre os fatores 1 e 2 (Figura 34), podendo ser discriminados claramente dois grupos, mais uma vez ocupando os quadrantes II e III. A tendência é a presença no segundo quadrante das amostras mais recentes enquanto as depositadas num passado mais remoto estão principalmente situadas no quadrante III. Esta distribuição pode indicar uma variação na contribuição relativa de MO autóctone e alóctone. Através da idade calculada das amostras é possível estimar que esta suave mudança tenha ocorrido ao longo da década de 1960, e apenas durante alguns períodos houve uma alteração nesta nova configuração voltando às condições encontradas para períodos anteriores.

Essa suave alteração pode ser atribuída a desmatamento de áreas da Vila do Abraão embora não haja dados capazes de suportar tal inferência, além disso outro fator que pode estar agindo em conjunto é o aumento da produção primária na enseada de Abraão devido ao aumento do aporte de nutrientes, que acentua a produção fitoplanctônica, o que fica registrado no perfil sedimentar (ZIMMERMAN e CANUEL, 2000). Essa alteração também é indicada pela pequena redução nos valores da razão C/N das amostras mais recentemente sedimentadas, como discutido anteriormente.

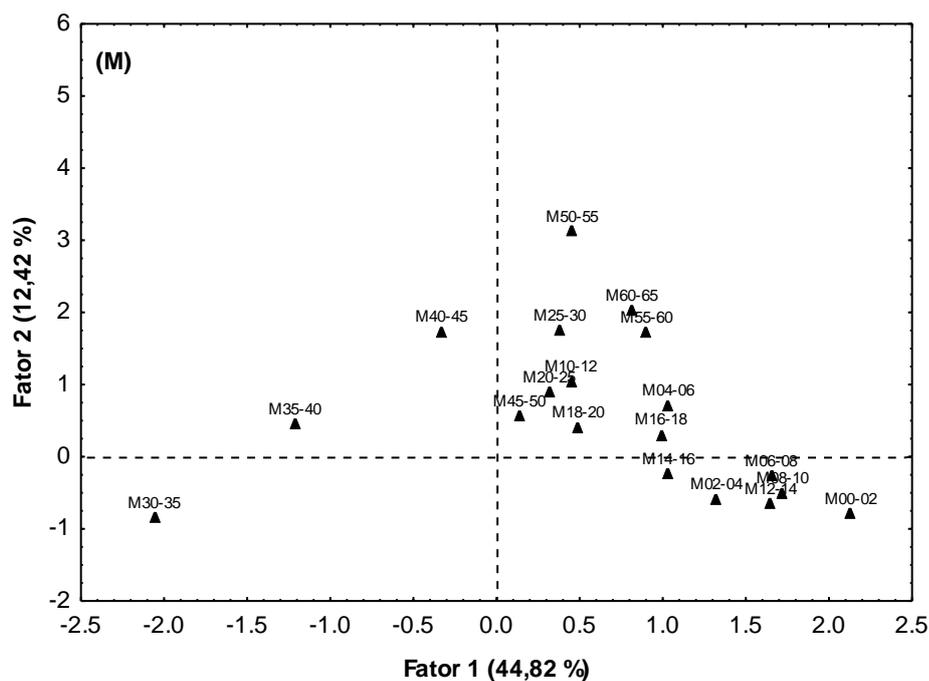
Figura 35 – Espalhamento das amostras de T (TEBIG) entre os fatores 1 e 2 da PCA com rotação do tipo Varimax normalizada.



Fonte: O Autor, 2013.

No entanto todas as conclusões retiradas com relação ao testemunho T devem ser levadas com cautela, uma vez que nele as amostras apresentaram concentrações muito baixas de grande parte dos compostos analisados.

Figura 36 – Espalhamento das amostras de M (Marina Piratas) entre os fatores 1 e 2 da PCA com rotação do tipo Varimax normalizada.



Fonte: O Autor, 2013.

Como pode ser observado na Figura 36 as amostras do testemunho M, como um todo, possuem correlação positiva com o Fator 1, com a maior parte das camadas ocupando o quadrante I e algumas o II, o que indica uma importante contribuição de matéria orgânica autóctone, padrão bastante diferente do encontrado para as amostras de C, por exemplo. Entretanto é importante comentar a localização de boa parte das camadas mais recentes (menos de 20 anos) no segundo quadrante, isto pode indicar a mistura de fontes autóctones e alóctones, que neste estudo é representada principalmente pela elevada abundância dos esteróis $29\Delta^5$ e $29\Delta^{5,22}$.

Ainda analisando a Figura 36 nota-se a presença de algumas amostras nos quadrantes III e IV, associados principalmente à MO terrígena, estas amostras foram depositadas entre as décadas de 1940 e 1950 (M30-35 e M35-40) mesma época de alterações na ciclagem da MO em A. Porém diferentemente do observado em A elas não representam aumento no aporte de material fitoplanctônico e sim, aumento na contribuição de material terrígeno. Já as amostras depositadas anteriormente a essas, possuem maior contribuição de MO fitoplanctônica, por isso ocupam o quadrante I, no entanto, nessas assim como em muitas amostra de T há baixa concentração de diversos compostos sendo muitos deles abaixo do LD.

Aparentemente existem alterações nas características de alguns dos testemunhos que datam da década de 1950, como reduções nas contribuições relativas de marcadores terrígenos e variações na composição granulométrica dos sedimentos. Embora elas não se manifestem da mesma maneira nos diferentes testemunhos é possível que essa aparente coincidência seja um indício de mudanças importantes nas características da matéria orgânica sedimentar, um reflexo das alterações no uso do solo e possivelmente, também, na produção primária local. E apesar das mudanças aqui descritas não serem tão nítidas quanto as apresentadas por Dore (2013) e Ribeiro(2013), que observaram claro aumento nos HPAs de origem pirolítica a partir dos anos 1950, é possível que esta época tenha sido crucial também para a evolução da deposição de MO na região.

A exemplo do que foi observado por Carreira et al. (2009) para os sedimentos superficiais baía de Sepetiba, aparentemente a contribuição de MO alóctona é bastante importante na BIG. Estas duas baías não são tão eutrofizadas quanto a baía da Guanabara, onde o tempo de renovação de águas é maior, assim como a

pressão antrópica, levando a um maior acúmulo de MO autóctone nos sedimentos (CARREIRA e WAGENER, 2003; SANTOS et al., 2008). A deposição consequente preservação de MO autóctone parece se intensificar cerca de 60 anos atrás com a acentuação da eutrofização (CARREIRA et al., 2002). Ressalta-se também que as condições geralmente óxicas em toda a da coluna d'água (CREED et al., 2007a) favorecem a degradação da matéria orgânica fitoplanctônica e lábil na BIG.

A combinação de densa cobertura vegetal próxima ao mar com elevados índices de pluviosidade regionais (BASTOS e CALLADO, 2009) proporciona uma constante lavagem do solo da região levando MO quase que constantemente para o oceano sem que sejam necessários grandes rios para transportá-la. Esse material aparentemente sofre eficientes processos de degradação em condições subaéreas, que alteram sua assinatura elementar que chega ao sedimentos da área de estudo com uma razão C/N inferior àquela original dos organismos que a produziram.

6.4 Contaminação Fecal

A análise da contaminação por esgotos sanitários é realizada através da análise do esterol produzido no trato digestivo dos seres humanos e animais de sangue quente, o coprostanol, juntamente com seus produtos de degradação (epi-coprostanol e coprostanona). Através da relação do coprostanol com outros esteróis, como o colesterol, por exemplo, é possível se obter informações mais robustas sobre o nível de contaminação do ambiente.

A tabela 9 apresenta a concentração de coprostanol reportada em diversos estudos realizados na zona costeira do estado do Rio de Janeiro.

Tabela 9 – Faixas de concentração de coprostanol em ambientes costeiros do estado do Rio de Janeiro.

Localização	Camada Sedimentar (cm)	Tipo de Ambiente	Faixa de Concentração ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Referência
Baía de Sepetiba	0 – 2	Estuarino	0,01 – 0,42	Carreira et al. (2009)
Norte da baía de Guanabara	0 – 3	Costeiro	0,34 – 40,00	Carreira et al. (2004)
Baía de Guanabara	0 – 2	Estuarino	0,21 – 40,80	Cordeiro et al. (2008)
Sudoeste da baía de Guanabara	0 – 2	Costeiro	1,40 – 105,00	Costa e Carreira (2005)
Sudeste da baía de Guanabara	0 – 5	Costeiro	0,64 – 36,24	Santos et al. (2008)
Angra dos Reis	0 – 3	Estuarino	<LQ – 7,98	Oliveira (2008)
Angra dos Reis	0 – 2	Fluvial e estuarino	<LQ – 0,65	D'Angelo (2011)
Baía da Ilha Grande	0 – 90	Estuarino e costeiro	<LQ – 0,09	Presente estudo

Fonte: O Autor, 2013.

Nota-se que as concentrações de coprostanol reportadas no presente estudo são muito inferiores às encontradas em outras regiões do estado do Rio de Janeiro. Mesmo em comparação com outro estudo realizado na mesma enseada onde foi coletado o testemunho M (OLIVEIRA, 2008) ou outras áreas enseadas de Angra dos Reis (D' ANGELO, 2011) a maior concentração de coprostanol encontrada no presente estudo é uma ordem de grandeza menor do que as reportadas por D' Angelo (2011) e Oliveira (2008). Exceção feita a estação M, os demais testemunhos aqui analisados foram coletadas em áreas menos abrigadas e com ocupação populacional bastante inferior, assim o input de Coprostanol e a dificuldade de sua preservação nos sedimentos parecem ser os responsáveis pelas baixas concentrações descritas neste trabalho.

Se a comparação dos nossos dados for feita com ambientes altamente contaminados por despejo de esgotos e de baixa renovação de águas como a baía de Guanabara, a diferença entre as concentrações máximas pode chegar até quatro

ordens de grandeza. Porém, com relação à baía de Sepetiba, que apresenta renovação de águas mais eficiente e menor aporte de esgoto doméstico que a baía de Guanabara, a diferença entre as concentrações de coprostanol é menor, ainda que seja de uma ordem de grandeza (Tabela 9).

Por si só a reduzida concentração dos marcadores de origem fecal nas amostras da BIG já indica pequeno aporte e/ou baixa preservação deste tipo de material nos sedimentos. Contudo, como mencionado acima, através de algumas razões diagnósticas entre o coprostanol e outros esteróis e cetonas é possível obter informações mais acertiva em relação à presença ou não de contaminação fecal nas amostras. Na Tabela 10 são compiladas as razões diagnósticas sugeridas por Grimalt et al. (1990) e Takada et al. (1994).

Tabela 10 – Razões diagnósticas para avaliação de contaminação fecal.

Razão	Níveis	Referência
1 – Coprostanol / Colesterol	> 0,2 Contaminado > 1,0 Muito Contaminado	Takada et al. (1994)
2 – Coprostanol / (Coprostanol + Colestanol)	< 0,3 Não Contaminado > 0,7 Contaminado	Grimalt et al. (1990)
3 – Coprostanona / (Coprostanona + Colestanona)	< 0,3 Não Contaminado > 0,7 Contaminado	Grimalt et al. (1990)

Fonte: O Autor, 2013.

A razão 1 (coprostanol / colesterol) apresentou resultados entre 0,01 e 0,29 no testemunho A ($n = 19$), entre 0,03 e 0,28 em C ($n = 23$), entre 0,08 e 0,28 no testemunho T ($n = 13$) enquanto em M os resultados estiveram na faixa de 0,26 a 0,40 ($n = 14$). Esta razão mostrou-se fraca para determinação da contaminação fecal por indicar que amostras da base do testemunho de C seriam contaminadas, o que não é plausível, posto que na época da deposição destas amostras a ocupação populacional na região era muito baixa, ainda no século XVIII e começo do XIX. É possível que a baixa concentração de esteróis em uma dada amostra atrapalhe a utilização da razão diagnóstica, desta forma nota-se a fragilidade da utilização dessa razão em ambientes com baixos teores de matéria orgânica nos sedimentos. Não obstante esta consideração, foram encontrados os maiores valores da razão 1, todos indicando contaminação fecal, superiores a 0,2, em M, uma área com maior propensão a este tipo de contaminação, visto ser uma enseada próxima a uma região com maior adensamento populacional.

Já a razão 2 (R2) variou de 0,11 a 0,29 em A, 0,12 a 0,28 em C, 0,10 a 0,28 em T e de 0,19 a 0,31 em M. A maioria das amostras (96 %) esteve abaixo do limite de 0,3, que indica ausência de contaminação (GRIMALT et al., 1990) e as três amostras que apresentaram a razão 2 maior que 0,3 são encontradas em M, no entanto os resultados são muito inferiores a 0,7, indicativo de contaminação. Em ambientes sabidamente poluídos, como a baía da Guanabara, esta razão atinge níveis próximos a 1,0 (CORDEIRO et al., 2008).

A razão 3, que pode ser calculada somente para duas amostras (T00-02 e M00-02) por serem as únicas com concentrações de Coprostanona e Colestanona acima do LQ, apresentou resultados abaixo de 0,3 para as duas, indicando ausência de contaminação (GRIMALT et al., 1990). Ainda que a razão indique ausência de contaminação o fato destas duas amostras, depositadas ao longo dos últimos anos serem as únicas com concentrações de coprostanona acima do LQ é capaz de indicar que, nos próximos anos, a situação pode se agravar, havendo maior entrada matéria orgânica de origem fecal no ambiente.

Portanto, as razões diagnósticas indicam níveis muito baixos de contaminação fecal na região, mesmo com o elevado crescimento populacional das últimas décadas os níveis de contaminação por esgotos domésticos ainda são muito baixos. Os esforços para ampliar e aumentar a eficiência da rede de esgoto de Angra dos Reis na década de 1990 parecem ter sido capazes de prevenir a contaminação das áreas estudadas. Porém ressalta-se que testemunhos são pontuais e certamente existem áreas com maior contaminação por esgotos domésticos.

De fato, a área considerada como ponto controle, com menor influência antrópica, (Saco do Céu – C) difere muito pouco da área com maior pressão antrópica e portanto a mais impactada, Marina Piratas (M). Não obstante, em corpos d'água severamente impactados pelo lançamento de esgotos no sudeste brasileiro, as concentrações de coprostanol começam a aumentar apenas a partir da década de 1980 (CAMPOS et al., 2012; CARREIRA et al., 2004), apesar de já serem densamente povoadas muito antes. Como a região da BIG ainda apresenta boas condições de preservação ambiental, estes efeitos ainda não são observados, porém com o contínuo aumento populacional e principalmente a favelização de muitas áreas, é possível que nos próximos anos haja maiores impactos ambientais associados ao despejo de esgoto.

7 CONCLUSÕES

Através da análise integrada das variáveis de conjunto (carbono orgânico, nitrogênio total e teor de finos) com os marcadores moleculares (esteróis e *n*-álcoois) foi possível avaliar como se deu a deposição de matéria orgânica na baía da Ilha Grande nos últimos dois séculos. Atrelado a isso o uso da estatística multivariada auxiliou a avaliação integrada dos diversos compostos analisados.

Os quatro testemunhos analisados podem ser separados em dois grupos, o primeiro caracterizado por maior contribuição de sedimentos finos e com altas concentrações de carbono orgânico, neste grupo estão os testemunhos coletados próximo à Ilha Grande (Abraão e Saco do Céu), já o outro grupo apresenta menor contribuição dos sedimentos finos e concentrações de carbono orgânico bastante inferiores. Os testemunhos referentes a este último grupo são os coletados nas proximidades de Angra dos Reis (TEBIG e Marina Piratas). De maneira geral, os testemunhos de Abraão e Saco do Céu também apresentam as maiores concentrações dos marcadores moleculares, principalmente os esteróis em Abraão e os *n*-álcoois em Saco do Céu.

Em Abraão pequenas mudanças são observadas na composição da matéria orgânica ao longo do perfil sedimentar, no entanto através da PCA foi possível perceber que as amostras depositadas a partir dos anos 1960 apresentam maior influência de fontes fitoplanctônicas. Na enseada do Saco do Céu há predomínio de matéria orgânica alóctone. Neste testemunho como indicado pelos marcadores moleculares as condições atuais ainda se assemelham muito àquelas encontradas nos últimos dois séculos. Mesmo no testemunho coletado próximo ao TEBIG, que apresentou baixas concentrações dos marcadores moleculares, há evidências de aumento na contribuição fitoplanctônica nas últimas décadas. Nas proximidades da Marina Piratas entre os anos 1950 e 1960 ocorreram mudanças profundas no regime sedimentar, havendo um evento de grande liberação de matéria orgânica terrígena seguido de alterações na composição granulométrica e reduções na razão C/N acompanhados de aumentos expressivos nas concentrações de C_{org} nos últimos 20 anos.

Os esteróis quantificados são principalmente de origem fitoplanctônica e acredita-se que as diatomáceas e dinoflagelados sejam os principais organismos a

produzirem estes compostos. A condição oxidante na coluna d'água em quase toda a baía da Ilha Grande pode ser responsável pela eficiente degradação de matéria orgânica autóctone, assim, diferentemente de outras baías costeiras, com maior grau de eutrofização, a preservação do material autóctone no registro sedimentar é pouco eficaz. Os elevados níveis pluviométricos da região e a densa cobertura vegetal propiciam o carreamento expressivo de matéria orgânica alóctone, mesmo sem a presença rios de grande porte na região, o principal traçador deste processo foram as elevadas concentrações de *n*-álcoois de cadeias longas.

Apesar do elevado crescimento populacional das últimas décadas, a contaminação dos sedimentos por matéria orgânica de origem fecal é pouco significativa, possivelmente a combinação dos esforços de saneamento básico realizados na região com as características oceanográficas locais impedem a deposição e preservação de grandes quantidades de matéria orgânica com esta origem.

Os resultados encontrados indicam boas condições ambientais, entretanto, há indícios de alterações provocadas pela ocupação humana desordenada registrados nos sedimentos da baía da Ilha Grande. A continuação do processo de ocupação de encostas, derrubadas de florestas de mangue e despejo de esgotos pode levar a uma piora na qualidade da água e dos sedimentos da baía.

REFERÊNCIAS

- ARAUJO, M.P.; COSTA, T.L.F.; CARREIRA, R.S. Esteróis como indicadores do acúmulo de esgotos domésticos em sedimentos de um sistema estuarino-lagunar tropical (Mundaú-Manguaba, AL). *Química Nova*, v. 34, p. 64-70, 2011.
- BASTOS, M. ; CALLADO, C.H.(Org.) *O Ambiente da Ilha Grande*. Rio de Janeiro: CEADS, 2009.
- BELIGOTTI, F.M.; CARREIRA, R.S.; SOARES, M.L.G. Contribuição ao estudo do aporte de matéria orgânica em sistemas costeiros: Hidrocarbonetos biogênicos em folhas de mangue. *Geochimica Brasiliensis*, v. 21, n. 1, p. 71-85, 2007
- BELO, W.C. O fundo marinho da baía da Ilha Grande, RJ: evidências da ação de correntes e de ondas no canal central com base em formas de fundo observadas em registros de sonar (100kHz). *Revista Brasileira de Geofísica* v. 20, p. 17-30, 2002
- BELO, W.C.; DIAS, G.T.M.; DIAS, M.S. O fundo marinho da baía da Ilha Grande, RJ: o relevo submarino e a sedimentação no canal central. *Revista Brasileira de Geofísica* v. 20, p. 5-15, 2002
- BIANCHI, T.S. *Biogeochemistry of Estuaries*. Nova Iorque: Oxford University Press, 2007.
- BIANCHI, T.S.; CANUEL, E.A. *Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems*. Princeton: Princeton University Press, 2011.
- BROWN, P.R.; BEEBE, J.M.; TURCOTTE, J. The Separation and the Characterization of Long Chain Fatty Acids and Their Derivatives by Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 21, n. 3, p. 193-208 ,1989.
- CAMPOS, V.; FRACÁCIO, R.; FRACETO, L.F.; ROSA, A.H., (2012). Fecal Sterols in Estuarine Sediments as Markers of Sewage Contamination in the Cubatão Area, São Paulo, Brazil. *Aquatic Geochemistry*, v. 18, n. 5, p. 433-443, 2012.
- CANUEL, E.A.; ABRAJANO, T.A.; BIANCHI, T.S.; MACKO, S.A. Sources and fate of biogenic and anthropogenic organic matter in freshwater and estuarine systems. *Organic Geochemistry* v. 34, n. 2, pp. 163, 2003.
- CARREIRA, R.S.; CANUEL, E.A.; MACKO, S.A.; LOPES, M.B.; LUZ, L.G.; JASMIM, L.N. On the accumulation of organic matter on the southeastern Brazilian continental shelf: a case study based on a sediment core from the shelf off Rio de Janeiro. *Brazilian Journal of Oceanography*, v. 60: p. 75-87, 2012
- CARREIRA, R.S.; ARAÚJO, M.P.; COSTA, T.L.; ANSARI, N.R.; PIRES, L.C.M. Lipid biomarkers in deep sea sediments from the Campos Basin, SE Brazilian continental margin. *Organic Geochemistry*, v. 41, p. 879–884, 2010.

CARREIRA, R.S.; ARAÚJO, M.P.; COSTA, T.L.F.; SPÖRL, G.; KNOPPERS, B.A. Lipids in the sedimentary record as markers of the sources and deposition of organic matter in a tropical Brazilian estuarine-lagoon system. *Marine Chemistry*, v. 127, n. 1, p. 1-11, 2011.

CARREIRA, R.S.; RIBEIRO, P.V.; SILVA, C.E.M.; FARIAS, C.O. Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. *Química Nova*, v. 32, n. 7, p. 1805-1811, 2009.

CARREIRA, R.S.; WAGENER, A.L.R. Caracterização da Matéria Orgânica Sedimentar na Baía de Guanabara Através de Marcadores Moleculares. *Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ*, v. 26, p. 79-91, 2003.

CARREIRA, R.S.; WAGENER, A.L.R.; FILEMAN, T.; READMAN, J.W. Distribuição de coprostanol (5b(H)-COLESTAN-3b-OL) em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara: Indicador de poluição recente por esgotos domésticos. *Química Nova*, v. 24, n. 1, p. 37-42, 2001.

CARREIRA, R.S.; WAGENER, A.L.R.; FILEMAN, T.; READMAN, J.W.; MACKO, S.A.; VEIGA, A. Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. *Marine Chemistry*, v. 79: 207-227, 2002.

CARREIRA, R.S.; WAGENER, A.L.R.; READMAN, J.W. Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space-time variations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 60, p. 87-98, 2004.

CHALER, R.; SIMONEIT, B.R.T.; GRIMALT, J.O. Bile acids and sterols in urban sewage treatment plants. *Journal of Chromatography A*, v. 927 n. 1-2, p. 155-160, 2001.

CORDEIRO, L.G.M.S.; CARREIRA, R.S.; WAGENER, A.L.R. Geochemistry of fecal sterols in a contaminated estuary in southeastern Brazil. *Organic Geochemistry*, v. 39, p. 1097-1103, 2008.

COSTA, R.L.; CARREIRA, R.S. A comparison between faecal sterols and coliform counts in the investigation of sewage contamination in sediments. *Brazilian Journal of Oceanography*, v. 53, p. 157-167, 2005.

COSTA, T.; ARAÚJO, M.; KNOPPERS, B.; CARREIRA, R. Sources and Distribution of Particulate Organic Matter of a Tropical Estuarine-Lagoon System from NE Brazil as Indicated by Lipid Biomarkers. *Aquatic Geochemistry*, v. 17, n. 1, p. 1-19, 2011.

CREED, J.C.; CASARES, F.A.; OLIVEIRA, A.E.S. Características Ambientais: Água. In: CREED, J.C.; PIRES, D.O.; FIGUEIREDO, A.O. (Orgs.) *Biodiversidade Marinha da Baía da Ilha Grande*. Brasília, DF: MMA/SBF, 2007a. p. 111-151.

CREED, J.C.; PIRES, D.O.; FIGUEIREDO, A.O. (Orgs.) *Biodiversidade Marinha da Baía da Ilha Grande*. Brasília, DF: MMA/SBF, 2007b.

D' ANGELO, R.A. *Físico-química da água e caracterização dos sedimentos de uma micro-bacia costeira de Mata Atlântica com múltiplos usos do solo, Jacuecanga, Angra dos Reis, RJ*. 2011. 152f. Tese (Doutorado em Geociências Ambientais) – Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2011.

DITTMAR, T.; LARA, R.J. Molecular evidence for lignin degradation in sulfate-reducing mangrove sediments (Amazônia, Brazil). *Geochimica et Cosmochimica Acta* v. 65, n. 9, p. 1417-1428, 2001.

DORE, M.P. *Estudo Geocronológico de Hidrocarbonetos na Baía da Ilha Grande (RJ)*. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

FARRINGTON, J.W.; DAVIS, A.C.; SULANOWSKI, J.; MCCAFFREY, M.A.; MCCARTHY, M.; CLIFFORD, C.H.; DICKINSON, P.; VOLKMAN, J.K. Biogeochemistry of lipids in surface sediments of the Peru Upwelling Area at 15°S. *Organic Geochemistry*, v. 13, n. 4-6, p. 607-617, 1988.

FERNANDES, M.B.; ELIAS, V.O.; CARDOSO, J.N.; CARVALHO, M.S. Sources and fate of n-alkanols and sterols in sediments of the Amazon shelf. *Organic Geochemistry*, v. 30, p. 1075-1087, 1999a.

FERNANDES, M.B.; SICRE, M.-A.; CARDOSO, J.N.; MACÊDO, S.J. Sedimentary 4-desmethyl sterols and n-alkanols in an eutrophic urban estuary, Capibaribe River, Brazil. *The Science of the Total Environment*, v. 231, p. 1-16, 1999b.

FIGUEIREDO, L.H.M.; WAGENER, A.D.R.; DAGAUT, J.; SALIOT, A. Non-aromatic hydrocarbons in recent sediments of Sepetiba and Ilha Grande Bays, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 19, n. 3, p. 516-527, 2008.

FRIEDMAN, G.M.; JOHNSON, K.G. *Exercises in Sedimentology*. New York: Wiley, 1982.

GARCIA-ORELLANA, J.; SANCHEZ-CABEZA, J.-A., (2012). El ^{210}Pb como trazador de procesos ambientales. In: SANCHEZ-CABEZA, J. A.; DIÁZ-ASENCIO, M.; RUIZ-FERNÁNDEZ, A. C.(Orgs.). *Radiocronología de Sedimentos Costeros Utilizando ^{210}Pb : Modelos, Validación y Aplicaciones*. Viena: Organismo Internacional de Energía Atómica, 2012. p. 4-9.

GEIDER, R.J.; ROCHE, J.L. Redfield revisited: variability of C[ratio]N[ratio]P in marine microalgae and its biochemical basis. *European Journal of Phycology*, v. 37, n. 1, p. 1-17, 2002.

GLADU, P.K.; PATTERSON, G.W.; WIKFORS, G.H.; CHITWOOD, D.J.; LUSBY, W.R. Sterols of some Diatoms. *Phytochemistry*, v. 30, n. 7, p. 2301-2303, 1991.

GODOY, J.M.; MOREIRA, I.; WANDERLEY, C.; SIMÕES FILHO, F.F.; MOZETO, A.A. An Alternative Method for the Determination of Excess ^{210}Pb in Sediments. *Radiation Protection Dosimetry*, v. 75, n. 1-4, p. 111-115, 1998.

GODOY, J.M.; OLIVEIRA, A.V.; ALMEIDA, A.C.; GODOY, M.L.D.P.; MOREIRA, I.; WAGENER, A.R.; FIGUEIREDO JUNIOR, A.G. Guanabara bay sedimentation rates based on ^{210}Pb dating: reviewing the existing data and adding new data. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, p. 1265-1273, 2012.

GOMES, F.C. *Estudo da Dispersão de Radionuclídeos na Baía da Ilha Grande - RJ*. 2010. 135f. Tese (Doutorado em Engenharia Nuclear) – Coordenação de Programas de Pós-graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

GOMES, F.C.; GODOY, J.M.; GODOY, M.L.D.P.; LARA DE CARVALHO, Z.; LOPES, R.T.; SANCHEZ-CABEZA, J.A.; LACERDA, L.D.; WASSERMAN, J.C. Metal concentrations, fluxes, inventories and chronologies in sediments from Sepetiba and Ribeira Bays: A comparative study. *Marine Pollution Bulletin* v. 59, n. 4-7, p. 123-133, 2009.

GRIMALT, J.O.; FERNANDEZ, P.; BAYONA, J.M.; ALBAIGES, J. Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environmental Science e Technology*, v. 24, n. 3, p. 357-363, 1990.

GROSSI, V.; HIRSCHLER, A.; RAPHAEL, D.; RONTANI, J.-F.; LEEUW, J.W.; BERTRAND, J.-C. Biotransformation pathways of phytol in recent anoxic sediments. *Organic Geochemistry*, v. 29 n. 4 p. 845-861, 1998.

HAMACHER, C. *Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras de água e sedimento da Baía de Guanabara*. 1996. 147 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Departamento de Química, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 1996.

HEDGES, J.I.; KEIL, R.G. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*, v. 49, p. 81-115, 1995.

HEDGES, J.I.; KEIL, R.G.; BENNER, R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? *Organic Geochemistry*, v. 27, n. 5-6, p. 195-212, 1997.

IBGE. *Breve descrição do site*. Disponível em: <www.ibge.gov.br> Acesso em: 18 nov. 2012.

IKEDA, Y.; STEVENSON, M. Determination of circulation and short period fluctuation in Ilha Grande Bay (RJ), Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, v. 29, p. 89-98, 1980.

IKEDA, Y.; STEVENSON, M.R. Seasonal characteristics of hydrography, turbulence and dispersion near Ilha Grande (RJ), Brazil, based on R/V Prof. W. Besnard data. *Brazilian Journal of Oceanography*, v. 31, p. 11-32, 1982.

KALAS, F.A.; CARREIRA, R.S.; MACKO, S.A.; WAGENER, A.L.R. Molecular and isotopic characterization of the particulate organic matter from an eutrophic coastal bay in SE Brazil. *Continental Shelf Research*, v. 29, p. 2293–2302, 2009.

KLOK, J.; BAAS, M.; COX, H.C.; DE LEEUW, J.W.; RIJPSTRA, W.I.C.; SCHENCK, P.A. Qualitative and quantitative characterization of the total organic matter in a recent marine sediment (Part II). *Organic Geochemistry*, v. 6, p. 265-278, 1984.

KOCH, B.P.; RULLKÖTTER, J.; LARA, R.J. Evaluation of triterpenols and sterols as organic matter biomarkers in a mangrove ecosystem in northern Brazil. *Wetlands Ecology and Management*, v. 11, n. 4, p. 257-263, 2003.

LELES, S.G. *Caracterização da comunidade fitoplanctônica de um estuário prístino ao longo de um ciclo de maré*. 2013. 122f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

LIMA, A.L.C. *Geocronologia de hidrocarbonetos poliaromáticos (pahs), estudo de caso: Baía de Guanabara*. 1996. 106f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.

LOBO, L. *Saneamento Básico: em busca da universalização*. Brasília, DF: Ed. do Autor, 2003.

LORING, D.H.; RANTALA, R.T.T. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews*, v. 32, n. 4, p. 235-283, 1992.

MAHIQUES, M.M.; MISHIMA, Y.; RODRIGUES, M. Characteristics of the sedimentary organic matter on the inner and middle continental shelf between Guanabara Bay and São Francisco do Sul, southeastern Brazilian margin. *Continental Shelf Research*, v. 19, n. 6, p. 775-798, 1999.

MAHIQUES, M.M.; FURTADO, V.V. Utilização da análise dos componentes principais na caracterização dos sedimentos de superfície de fundo da Baía da Ilha Grande (RJ). *Boletim do Instituto Oceanográfico*, v. 37, p. 01-19, 1989.

MARQUES, L.V.; CREED, J.C. Biologia e Ecologia das Fanerógamas do Brasil. *Oecologia Brasiliensis*, v. 12, n. 2, p. 315-331, 2008.

MARTINS, C.C.; FERREIRA, J.A.; TANIGUCHI, S.; MAHIQUES, M.M.; BÍCEGO, M.C.; MONTONE, R.C. Spatial distribution of sedimentary linear alkylbenzenes and faecal steroids of Santos Bay and adjoining continental shelf, SW Atlantic, Brazil: Origin and fate of sewage contamination in the shallow coastal environment. *Marine Pollution Bulletin*, v. 56, p. 1359-1363, 2008.

MARTINS, C.C.; SEYFFERT, B.H.; BRAUN, J.A.F.; FILLMANN, G. Input of Organic Matter in a Large South American Tropical Estuary (Paranaguá Estuarine System,

Brazil) Indicated by Sedimentary Sterols and Multivariate Statistical Approach. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 8, p. 1585-1594, 2011.

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

MEYERS, P.A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, v. 114, p. 289-302, 1994.

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

MIRANDA, L.B.; IKEDA, Y.; CASTRO FILHO, B.M.; PEREIRA FILHO, N. Note on the occurrence of saline fronts in the Ilha Grande (RJ) region. *Brazilian Journal of Oceanography*, v. 26, p. 249-256, 1977.

MRS. *Estudo de Impacto Ambiental da Unidade 3 da Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto*. 2007. Rio de Janeiro: Eletronuclear, 2007.

OLIVEIRA, A.C. *Investigação da contaminação fecal nos sedimentos superficiais da região do Porto de Angra dos Reis (Rio de Janeiro, RJ) utilizando coprostanol e outros esteróis fecais como indicadores*. 2008. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

OLIVEIRA, D.P.; CORDEIRO, L.M.S.; CARREIRA, R. Characterization of organic matter in cross-margin sediment transects of an upwelling region in the Campos Basin (SW Atlantic, Brazil) using lipid biomarkers. *Biogeochemistry*, v. 112, n. 1-3, p. 311-327, 2012.

PERDUE, E.M.; KOPRIVNJAK, J.-F. Using the C/N ratio to estimate terrigenous inputs of organic matter to aquatic environments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 73, n. 1-2, p. 65-72, 2007.

RAMPEN, S.W.; ABBAS, B.A.; SCHOUTEN, S.; DAMSTÉ, J.S.S. A comprehensive study of sterols in marine diatoms (Bacillariophyta): Implications for their use as tracers for diatom productivity. *Limnology and Oceanography*, v. 55, n. 1, p. 91-105, 2010.

RIBEIRO, M.A.T.S.B.; KNOPPERS, B.A.; CARREIRA, R.S. Fontes e distribuição de matéria orgânica sedimentar no complexo estuarino-lagunar de Mundaú-Manguaba/AL, utilizando esteróis e alcoóis como indicadores. *Química Nova*, v. 34, p. 1111-1118, 2011.

RIBEIRO, M.C.; METZGER, J.P.; MARTENSEN, A.C.; PONZONI, F.J.; HIROTA, M.M. The Brazilian Atlantic Forest: How much is left, and how is the remaining forest distributed? Implications for conservation. *Biological Conservation*, v. 142, n. 6, p. 1141-1153, 2009.

- RIBEIRO, N.C.M. *Avaliação temporal da distribuição de hidrocarbonetos na região da baía da Ilha Grande*. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Oceanografia) - Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- RONTANI, J.F.; VOLKMAN, J.K. Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments. *Organic Geochemistry*, v. 34, p. 1-35, 2003.
- SANTOS, E.S.; CARREIRA, R.S.; KNOPPERS, B.A. Sedimentary sterols as indicators of environmental conditions in southeastern Guanabara Bay, Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, v. 56, n. 2, p. 97-113, 2008.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. *Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar*. São Paulo. Caribbean Ecological Research, 1995. p. 7
- SCHEFUß, E.; VERSTEEGH, G.J.M.; FJANSEN, J.H.; DAMSTÉ, J.S.S. Lipid biomarkers as major source and preservation indicators in SE Atlantic surface sediments. *Deep-Sea Research I*, v. 51, p. 1199–1228, 2004.
- SIGNORINI, S.R. A study of the circulation in bay of Ilha Grande and Bay of Sepetiba: part I, a survey of the circulation based on experimental field data. *Brazilian Journal of Oceanography*, v. 29, p. 41-55, 1980a.
- SIGNORINI, S.R. A study of the circulation in Bay of Ilha Grande and Bay of Sepetiba: part II: an assessment to the tidally and wind-driven circulation using a finite element numerical model. *Brazilian Journal of Oceanography*, v. 29, p. 57-68, 1980b.
- SOUZA, P.A.V. Os impactos dos grandes empreendimentos na estrutura demográfica de Angra dos Reis (RJ) 1940-2000. *Revista Geo-paisagem (online)*, v. 3, 2003.
- STEFENS, J.L.; SANTOS, J.H.Z.; FILHO, J.G.M.; DA SILVA, C.G.A.; PERALBA, M.C.R. Lipid biomarkers profile - presence of coprostanol: recent sediments from Rodrigo de Freitas Lagoon - Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of Environmental Science e Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances e Environmental Engineering*, v. 42, n. 11, p. 1553-1560, 2007.
- SUN, M.Y.; WAKEHAM, S. G.; ALLER, R.C.; LEE, C. Impact of seasonal hypoxia on diagenesis of phytol and its derivatives in Long Island Sound. *Marine Chemistry*, v. 62, p. 157-173, 1998.
- SUN, M.Y; WAKEHAM, S.G. A study of oxic/anoxic effects on degradation of sterols at the simulated sediment–water interface of coastal sediments. *Organic Geochemistry*, v. 28, n.12: p. 773-784, 1998.
- TAKADA, H.; FARRINGTON, J.W.; BOTHNER, M.H.; JOHNSON, C.G.; TRIPP, B.W. Transport of Sludge-Derived Organic Pollutants to Deep-Sea Sediments at Deep Water Dump Site 106. *Environmental Science e Technology*, v. 28, n. 6, p. 1062-1072, 1994.

TOLOSA, I.; LEBLOND, N.; COPIN-CONTÉGUT, C.; MARTY, J.-C.; MORA, S.; PRIEUR, L. Distribution of sterol and fatty alcohol biomarkers in particulate matter from the frontal structure of the Alboran Sea (S.W. Mediterranean Sea). *Marine Chemistry*, v. 82 p. 161- 183, 2003.

TREMBLAY, L.; GAGNÉ, J.-P. Organic matter distribution and reactivity in the waters of a large estuarine system. *Marine Chemistry* v. 116, n.1-4, p. 1-12, 2009.

VALENTIN, J.L. *Ecologia Numérica: Um introdução à análise multivariada de dados ecológicos*. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2012.

VOGTS, A.; MOOSSEN, H.; ROMMERSKIRCHEN, F.; RULLKÖTTER, J. Distribution patterns and stable carbon isotopic composition of alkanes and alkan-1-ols from plant waxes of African rain forest and savanna C3 species. *Organic Geochemistry*, v. 40, n. 10, p. 1037-1054, 2009.

VOLKMAN, J.K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry*, v. 9 n. 2, p. 83-99, 1986.

VOLKMAN, J.K. Sterols in microorganisms. *Appl Microbiol Biotechnol*, v. 60, p. 495–506, 2003.

VOLKMAN, J.K. Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways. *Organic Geochemistry*, v. 36, p. 139–159, 2005.

VOLKMAN, J.K. Lipid Markers for Marine Organic Matter In: BARCELÓ, D.; KOSTIANOY, A. G. *Handbook of Environmental Chemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 2006. Vol. 2.

VOLKMAN, J.K.; BARRET, S.M.; BLACKBURN, S.I.; MANSOUR, M.P.; SIKES, E.L.; GELIN, F. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry*, v. 29, n 5, p. 1163-1179, 1998.

VOLKMAN, J.K.; REVILL, A.T.; BONHAM, P.I.; CLEMENTSON, L.A. Sources of organic matter in sediments from the Ord River in tropical northern Australia. *Organic Geochemistry*, v. 38 p. 1039-1060, 2007.

VOLKMAN, J.K.; REVILL, A.T.; HOLDSWORTH, D.G.; FREDERICKS, D. Organic matter sources in an enclosed coastal inlet assessed using lipid biomarkers and stable isotopes. *Organic Geochemistry*, v. 39, p. 689-710, 2008.

VOLKMAN, J.K.; RIJPSTRA, W.I.C.; LEEUW, J.W.; MANSOUR, M.P.; JACKSON, A.E.; BLACKBURN, S.I. Sterols of four dinoflagellates from the genus *Prorocentrum*. *Phytochemistry*, v. 52, p. 659-668, 1999.

WAKEHAM, S.G. Reduction of stenols to stanols in particulate matter at oxic-anoxic boundaries in sea water. *Nature*, v. 342, p. 787-790, 1989.

WAKEHAM, S.G.; CANUEL, E.A. Degradation and Preservation of Organic Matter in Marine Sediments. In: BARCELÓ, D.; KOSTIANOY, A. G. *Handbook of Environmental Chemistry*. Berlin: Springer-Verlag, 2006. Vol. 2.

WAKEHAM, S.G.; FARRINGTON, J.W.; GAGOSIAN, R.B. Variability in lipid flux and composition of particulate matter in the Peru upwelling region. *Organic Geochemistry*, v. 6: p. 203-215, 1984.

XU, Y.; JAFFÉ, R. Lipid biomarkers in suspended particles from a subtropical estuary: Assessment of seasonal changes in sources and transport of organic matter. *Marine Environmental Research*, v. 64: p. 666–678, 2007.

XU, Y.; MEAD, R.; JAFFÉ, R. A molecular marker-based assessment of sedimentary organic matter sources and distributions in Florida Bay. *Hydrobiologia*, v. 569, n. 1, p. 179-192, 2006.

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

ZANARDI, E.; BÍCEGO, M.C.; MIRANDA, L.B.; Weber, R.R.. Distribution and Origin of Hydrocarbons in Water and Sediment in São Sebastião, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* v. 38, n. 4, p. 261-267, 1999.

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

ANEXO A – Concentração dos principais esteróis analisados

Amostra	epi- 27 $\Delta^{0\beta}$	27 Δ^5	27 $\Delta^{0\beta}$	27 $\Delta^{5,22}$	28 $\Delta^{5,22}$	28 Δ^{22}	28 $\Delta^{5,24(28)}$	28 Δ^5	29 $\Delta^{5,22}$	29 Δ^{22}	29 Δ^5	27 Δ^0	28 Δ^0	29 Δ^0	30 Δ^{22}	Copr=O	Choles=O
A00-02	<LD	149,20	38,50	45,81	139,86	60,71	<LD	98,10	244,13	<LD	459,72	200,09	152,20	356,69	227,63	<LQ	52,72
A02-04	31,21	4,158,08	43,70	<LD	683,66	<LD	333,02	713,90	388,91	109,28	940,60	294,40	192,29	335,97	437,14	<LQ	50,61
A04-06	11,02	143,60	26,00	<LD	<LD	<LD	18,91	44,82	55,05	<LD	133,16	103,84	73,32	148,60	142,60	<LQ	35,48
A06-08	<LD	349,61	36,82	<LD	62,47	<LD	55,47	102,59	106,33	72,08	326,44	134,11	85,41	210,94	188,94	<LQ	44,55
A08-10	27,50	224,31	28,79	<LD	37,86	<LD	<LD	80,35	93,53	58,47	269,21	103,92	40,87	166,28	150,07	<LD	34,32
A10-12	<LD	280,61	28,65	<LD	80,06	<LD	<LD	85,10	73,36	74,47	306,32	104,62	71,12	182,62	194,54	<LD	40,68
A12-14	<LD	164,38	<LD	<LD	38,57	<LD	<LD	<LD	86,81	58,44	214,52	88,95	33,12	143,48	124,58	<LQ	32,44
A14-16	<LD	113,63	33,38	46,16	123,79	<LD	<LD	36,87	51,69	<LD	104,74	80,05	54,01	141,79	150,44	<LQ	43,35
A16-18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A18-20	8,99	127,62	11,28	<LD	<LD	<LD	19,75	38,09	57,26	<LD	125,18	91,88	79,41	188,96	163,66	<LQ	40,19
A20-25	<LD	163,49	27,94	<LD	60,06	<LD	<LD	77,86	123,13	90,99	364,34	111,22	83,98	237,23	251,18	<LQ	40,35
A25-30	<LD	107,50	<LD	<LD	38,36	<LD	<LD	75,06	65,64	<LD	310,55	84,63	43,18	149,06	129,01	<LQ	35,82
A30-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A35-40	<LD	41,45	11,44	15,58	52,66	12,00	<LD	21,53	25,14	<LD	142,93	30,47	25,91	105,92	147,60	<LQ	22,16
A40-45	7,56	98,51	9,26	<LD	<LD	<LD	22,26	45,25	62,17	<LD	382,28	53,77	54,89	203,73	122,39	<LQ	26,73
A45-50	8,49	92,42	20,59	<LD	<LD	<LD	19,11	29,81	47,19	<LD	133,15	62,50	39,73	132,80	161,60	<LQ	28,09
A50-55	8,60	69,62	8,86	<LD	<LD	<LD	22,26	32,39	44,36	<LD	191,39	48,09	36,79	117,80	114,28	<LQ	27,81
A55-60	<LD	54,47	12,25	20,06	71,53	11,05	<LD	22,04	31,80	<LD	99,05	41,88	22,16	88,99	86,64	<LD	20,06
A60-65	<LD	84,70	9,73	<LD	<LD	<LD	19,32	26,97	70,37	<LD	129,42	44,51	34,33	112,97	94,94	<LQ	26,47
A65-70	8,70	73,22	10,03	<LD	<LD	<LD	21,72	31,36	115,25	<LD	161,70	49,53	37,95	131,81	89,49	<LQ	25,98
A70-75	<LD	112,01	29,17	<LD	35,65	<LD	<LD	67,29	84,59	<LD	333,50	95,01	50,17	163,03	150,87	<LD	35,60

Amostra	epi- 27 Δ _{0β}	27 Δ ⁵	27 Δ ^{0β}	27 Δ ^{5,22}	28 Δ ^{5,22}	28 Δ ²²	28 Δ ^{5,24(28)}	28 Δ ⁵	29 Δ ^{5,22}	29 Δ ²²	29 Δ ⁵	27 Δ ⁰	28 Δ ⁰	29 Δ ⁰	30 Δ ²²	Copr=O	Choles=O
A75-80	<LD	54,05	11,93	20,71	64,76	15,92	<LD	22,75	31,99	<LD	84,28	42,00	29,79	87,13	76,46	<LQ	22,52
A80-85	8,48	113,75	9,35	<LD	<LD	<LD	18,79	27,82	67,50	<LD	124,09	43,83	39,18	123,84	70,59	<LQ	27,09
C00-02	9,33	133,26	9,43	<LD	<LD	<LD	23,89	40,11	63,88	<LD	186,05	65,93	49,43	180,75	144,66	<LQ	29,64
C02-04	<LD	80,05	10,92	<LD	<LD	<LD	21,80	35,62	57,18	<LD	185,95	75,22	62,66	190,13	176,86	<LD	30,79
C04-06	29,80	153,46	30,35	<LD	50,23	<LD	<LD	75,44	168,07	69,97	419,08	135,03	62,03	221,19	210,58	<LD	91,02
C06-08	5,19	68,60	9,42	<LD	<LD	<LD	17,10	28,50	51,01	<LD	177,10	65,99	45,60	138,08	112,00	<LQ	30,56
C08-10	34,87	133,53	37,32	<LD	153,46	37,44	<LD	61,09	68,64	53,82	185,51	94,48	76,12	180,84	276,71	<LQ	50,32
C10-12	<LD	351,21	9,82	<LD	<LD	<LD	24,81	36,82	49,56	<LD	185,88	55,05	44,02	157,09	138,12	<LQ	28,44
C12-14	7,78	49,08	8,45	<LD	<LD	<LD	19,66	21,61	30,66	<LD	77,16	36,56	31,45	88,56	85,42	<LQ	22,35
C14-16	8,32	71,03	10,27	<LD	<LD	<LD	21,49	33,61	49,15	<LD	168,39	55,08	45,66	142,66	113,88	<LQ	26,52
C16-18	8,02	77,94	10,73	<LD	<LD	<LD	27,51	38,72	64,12	<LD	211,29	61,11	39,21	148,71	178,44	<LQ	34,13
C18-20	<LD	75,35	8,13	<LD	<LD	<LD	20,13	27,49	32,95	<LD	150,00	42,42	31,27	102,67	103,60	<LQ	21,77
C20-25	<LD	69,87	9,43	<LD	<LD	<LD	20,74	37,96	572,41	<LD	219,25	46,74	27,54	112,46	105,15	<LQ	26,87
C25-30	7,93	58,28	9,09	<LD	<LD	<LD	18,80	30,72	110,52	<LD	188,25	42,90	32,87	110,41	121,17	<LQ	27,58
C30-35	11,30	58,31	8,74	<LD	<LD	<LD	20,39	36,51	683,15	<LD	156,66	41,61	31,08	111,19	84,90	<LQ	23,23
C35-40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C40-45	7,65	52,12	7,80	<LD	<LD	<LD	<LD	56,63	245,21	<LD	184,13	34,64	26,34	113,59	73,29	<LD	<LD
C45-50	9,09	97,74	16,72	<LD	<LD	<LD	24,82	36,21	771,86	<LD	314,66	57,08	48,93	182,62	148,06	<LQ	37,05
C50-55	<LD	62,86	9,74	<LD	<LD	<LD	20,05	35,73	573,70	<LD	134,42	51,42	34,29	160,95	97,13	<LQ	<LD
C55-60	<LD	54,94	8,11	<LD	<LD	<LD	18,84	28,66	48,34	<LD	182,94	43,39	35,18	153,96	128,33	<LQ	28,61
C60-65	<LD	72,61	10,23	<LD	<LD	<LD	24,72	36,30	96,98	<LD	212,32	55,66	41,66	171,19	137,81	<LD	31,67
C65-70	<LD	84,17	10,56	<LD	<LD	<LD	26,63	41,02	72,93	<LD	248,40	53,60	38,80	151,16	123,26	<LQ	27,16
C70-75	<LD	64,50	8,53	<LD	<LD	<LD	20,61	30,13	41,59	<LD	160,17	42,17	40,46	114,79	119,01	<LD	24,97
C75-80	<LD	54,37	9,19	<LD	<LD	<LD	18,07	28,98	43,74	<LD	184,92	33,42	29,49	106,28	90,47	<LD	23,07
C80-85	<LD	40,22	8,09	<LD	<LD	<LD	15,84	18,17	29,22	<LD	102,49	30,70	28,29	96,47	63,29	<LQ	24,91

Amostra	epi- 27 $\Delta^{0\beta}$	27 Δ^5	27 $\Delta^{0\beta}$	27 $\Delta^{5,22}$	28 $\Delta^{5,22}$	28 Δ^{22}	28 $\Delta^{5,24(28)}$	28 Δ^5	29 $\Delta^{5,22}$	29 Δ^{22}	29 Δ^5	27 Δ^0	28 Δ^0	29 Δ^0	30 Δ^{22}	Copr=O	Choles=O
C85-90	<LD	44,28	9,29	<LD	<LD	<LD	17,30	21,96	31,24	<LD	138,67	33,00	29,80	117,60	53,60	<LQ	22,49
T00-02	32,22	455,87	67,15	<LD	195,35	132,03	<LD	154,68	356,33	85,06	596,95	290,09	95,08	319,27	155,59	30,19	83,77
T02-04	9,61	166,11	13,61	<LD	<LD	<LD	29,04	58,64	125,61	<LD	264,40	123,49	60,26	168,28	91,04	<LQ	38,53
T04-06	10,01	162,56	13,49	<LD	<LD	<LD	27,91	60,30	168,49	<LD	265,66	119,94	67,49	178,66	92,57	<LQ	38,25
T06-08	<LD	42,77	8,35	<LD	<LD	<LD	18,92	23,89	27,22	<LD	71,88	50,52	32,54	92,24	44,27	<LD	22,24
T08-10	7,73	79,63	9,96	<LD	<LD	<LD	25,23	38,44	61,12	<LD	178,14	69,65	45,37	120,34	64,71	<LQ	27,14
T10-12	11,89	49,34	13,42	18,74	40,96	16,53	<LD	25,85	41,53	<LD	154,46	45,96	34,83	83,41	98,72	<LQ	17,76
T12-14	<LD	70,98	8,60	<LD	<LD	<LD	15,75	20,34	33,57	<LD	60,78	53,06	34,24	84,63	57,02	<LQ	22,85
T14-16	<LD	52,05	8,56	<LD	<LD	<LD	<LD	18,20	29,12	<LD	64,15	38,06	28,29	67,05	48,50	<LQ	17,56
T16-18	<LD	46,56	8,39	<LD	<LD	<LD	16,05	20,03	52,89	<LD	79,78	31,00	22,27	70,99	42,50	<LD	17,43
T18-20	<LD	40,11	11,24	16,98	40,89	9,71	<LD	19,26	30,40	19,93	47,25	31,29	21,57	55,83	56,05	<LQ	16,79
T20-25	<LD	39,40	7,42	<LD	<LD	<LD	15,14	19,65	30,15	<LD	66,42	26,53	19,66	60,08	38,35	<LQ	15,88
T25-30	<LD	42,28	8,24	<LD	<LD	<LD	14,74	16,56	20,49	<LD	46,45	25,92	17,73	42,31	25,78	<LD	15,75
T30-35	<LD	<LD	<LD	13,77	15,00	<LD	<LD	<LD	9,94	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	17,98	<LD	<LD
T35-40	<LD	23,58	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	10,50	16,85	<LD	20,80	19,80	15,58	31,56	21,64	<LD	<LD
T40-45	<LD	34,85	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	11,57	28,47	<LD	20,79	22,30	18,39	42,44	28,42	<LD	13,51
T45-50	<LD	28,44	<LD	<LD	<LD	<LD	16,31	9,15	11,97	<LD	14,17	18,51	17,15	30,10	19,50	<LD	13,73
T50-55	<LD	35,40	7,81	<LD	<LD	<LD	13,21	11,73	14,45	<LD	15,69	19,66	16,11	33,55	18,74	<LD	14,35
T55-60	<LD	34,12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	14,23	<LD	10,99	19,84	15,65	24,02	15,78	<LD	15,20
T60-65	<LD	25,92	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	11,93	16,89	<LD	24,37	19,58	15,94	30,77	16,01	<LD	15,64
T65-70	<LD	31,74	<LD	<LD	<LD	<LD	13,04	11,16	12,37	<LD	18,30	19,58	15,55	29,34	15,01	<LD	14,09
T70-75	<LD	39,86	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	11,10	16,06	<LD	23,84	19,68	16,34	33,82	28,48	<LD	14,12
M00-02	36,93	317,64	87,24	<LD	123,38	110,33	<LD	129,77	231,78	89,38	528,77	286,32	183,93	369,96	234,34	15,32	68,42
M02-04	32,74	229,44	60,17	<LD	78,20	93,25	<LD	85,00	143,14	87,46	394,15	207,98	144,31	323,90	210,09	<LQ	52,93
M04-06	29,54	104,80	37,06	<LD	39,46	62,38	<LD	<LD	67,88	66,18	122,11	108,40	56,01	123,68	99,38	<LD	<LD

Amostra	epi- 27 Δ ^{0β}	27 Δ ⁵	27 Δ ^{0β}	27 Δ ^{5,22}	28 Δ ^{5,22}	28 Δ ²²	28 Δ ^{5,24(28)}	28 Δ ⁵	29 Δ ^{5,22}	29 Δ ²²	29 Δ ⁵	27 Δ ⁰	28 Δ ⁰	29 Δ ⁰	30 Δ ²²	Copr=O	Choles=O
M06-08	29,25	120,10	37,73	<LD	45,76	86,14	<LD	70,22	96,03	55,46	185,93	123,17	67,76	172,97	122,66	<LD	<LD
M08-10	29,66	127,44	37,87	<LD	30,24	83,25	<LD	70,16	82,86	74,29	210,85	127,05	85,50	229,04	174,30	<LD	34,13
M10-12	22,97	72,04	28,33	35,60	69,90	26,99	37,10	33,99	51,95	37,47	73,85	91,22	73,19	155,73	91,18	<LD	<LD
M12-14	29,73	99,73	33,04	<LD	26,40	97,00	<LD	64,41	99,82	61,89	159,45	135,05	88,54	208,44	144,58	<LD	<LD
M14-16	29,15	111,88	34,81	<LD	39,86	94,65	<LD	<LD	109,77	104,11	198,75	147,60	77,83	216,75	147,44	<LD	<LD
M16-18	<LD	80,61	28,57	<LD	24,86	<LD	<LD	<LD	60,01	53,24	84,30	83,26	43,92	135,91	111,82	<LD	<LD
M18-20	<LD	80,10	28,15	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	43,05	91,91	74,17	36,32	108,27	126,50	<LD	<LD
M20-25	<LD	72,89	27,80	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	39,08	<LD	47,30	72,10	24,62	75,94	73,30	<LD	<LD
M25-30	<LD	68,96	27,76	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	27,22	64,13	17,07	38,37	62,23	<LD	<LD
M30-35	<LD	70,51	27,82	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	96,32	<LD	71,19	61,52	<LD	48,52	60,34	<LD	<LD
M35-40	<LD	78,13	27,30	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	10,86	59,77	<LD	43,18	54,48	<LD	<LD
M40-45	<LD	67,54	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5,01	60,32	16,15	32,18	<LD	<LD	<LD
M45-50	<LD	66,73	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	36,95	<LD	30,49	58,80	16,09	36,04	<LD	<LD	<LD
M50-55	<LD	30,85	<LD	<LD	18,47	<LD	<LD	9,56	<LD	<LD	<LQ	20,37	16,41	22,95	17,27	<LD	13,37
M55-60	<LD	59,81	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	32,25	<LD	<LQ	58,23	<LD	29,50	<LD	<LD	<LD
M60-65	<LD	72,74	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	34,41	<LD	7,54	58,69	15,78	30,62	<LD	<LD	<LD

LD – Limite de Detecção; LQ = Limit de Quantificação. Todos os valores em ng g⁻¹ de sedimento seco.

ANEXO B – Concentração dos *n*-álcoois analisados

Amostra	C ₁₄ OH	C ₁₆ OH	C ₁₈ OH	Fitol	C ₂₀ OH	C ₂₁ OH	C ₂₂ OH	C ₂₃ OH	C ₂₄ OH	C ₂₅ OH	C ₂₆ OH	C ₂₇ OH	C ₂₈ OH	C ₂₉ OH	C ₃₀ OH	C ₃₂ OH	C ₃₁ OH
A00-02	107,12	190,27	45,45	64,06	311,87	76,11	264,10	36,27	242,97	41,99	363,65	53,96	512,45	63,10	539,29	327,56	73,47
A02-04	37,05	142,17	<LQ	38,96	129,52	45,20	142,90	48,40	181,46	53,09	306,39	55,71	302,84	62,51	255,95	140,52	47,74
A04-06	16,54	<LQ	<LQ	<LD	86,31	19,33	58,82	19,48	71,48	22,65	131,67	26,55	167,86	32,81	171,52	104,12	34,79
A06-08	38,20	98,64	84,11	42,29	155,73	47,22	176,70	51,00	217,71	56,44	334,82	62,75	369,03	73,42	296,60	154,70	51,97
A08-10	35,62	38,70	57,62	39,22	175,05	71,15	187,03	53,22	203,46	58,69	318,34	65,08	313,75	64,94	283,46	162,36	56,15
A10-12	39,05	69,84	104,32	41,02	188,17	85,09	241,39	58,88	313,77	62,13	390,56	72,80	428,01	79,51	351,03	205,80	57,38
A12-14	47,09	273,60	210,29	57,38	121,92	48,62	139,71	46,89	176,86	48,40	268,60	51,74	295,71	56,31	230,34	131,59	43,17
A14-16	60,27	<LQ	<LQ	30,27	215,02	41,21	179,93	34,45	236,67	35,72	327,02	40,59	382,07	65,48	478,37	364,37	80,46
A16-18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A18-20	32,49	<LQ	<LQ	<LD	141,76	36,66	152,69	33,96	210,56	41,63	428,14	56,56	600,31	79,35	689,05	468,59	75,98
A20-25	14,08	96,97	123,17	54,71	141,11	62,97	222,98	58,82	305,14	69,01	464,84	75,75	587,60	99,26	558,73	319,19	75,17
A25-30	23,39	<LQ	<LQ	51,26	94,14	39,55	158,12	49,98	256,62	60,02	332,62	59,85	422,54	74,57	394,36	263,44	52,46
A30-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A35-40	14,77	<LQ	<LQ	16,27	<LQ	10,35	42,03	7,15	14,83	6,47	54,72	13,79	233,10	30,15	290,33	292,48	40,94
A40-45	18,53	<LQ	<LQ	<LD	108,43	36,56	207,64	36,84	397,01	52,74	542,57	66,05	807,24	105,30	960,17	1,040,07	106,26
A45-50	8,55	<LQ	<LQ	<LD	100,08	36,00	88,97	24,60	149,98	30,79	283,28	41,98	497,73	65,14	580,11	515,48	65,60
A50-55	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	97,75	33,85	114,36	29,47	210,98	37,22	390,35	53,94	684,42	82,93	792,93	692,78	84,14
A55-60	43,77	<LQ	<LQ	15,91	<LQ	60,81	138,44	20,84	166,68	25,59	251,05	28,70	322,03	40,88	326,73	270,49	42,46
A60-65	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	86,38	28,39	117,63	24,48	196,66	37,71	370,97	54,96	604,67	80,48	714,83	600,26	73,89
A65-70	47,53	42,63	<LQ	<LD	134,46	70,15	186,49	37,90	296,17	48,75	528,12	79,29	869,58	107,84	984,48	829,01	100,54
A70-75	46,93	38,06	73,36	44,50	97,12	55,22	213,45	54,75	293,88	66,53	412,19	78,52	530,57	86,12	443,80	275,47	62,14
A75-80	113,69	91,88	46,67	33,87	165,01	104,69	218,31	20,68	165,77	23,70	208,95	26,55	278,87	36,54	310,87	274,05	44,67

Amostra	C ₁₄ OH	C ₁₆ OH	C ₁₈ OH	Fitol	C ₂₀ OH	C ₂₁ OH	C ₂₂ OH	C ₂₃ OH	C ₂₄ OH	C ₂₅ OH	C ₂₆ OH	C ₂₇ OH	C ₂₈ OH	C ₂₉ OH	C ₃₀ OH	C ₃₂ OH	C ₃₁ OH
A80-85	39,61	<LQ	<LQ	<LD	102,10	36,45	108,33	25,97	179,22	35,62	330,39	48,57	576,21	70,16	672,02	577,42	72,91
C00-02	48,77	83,79	<LQ	<LD	106,82	26,01	118,53	31,29	190,35	44,68	392,76	57,84	632,80	100,04	819,36	495,14	87,31
C02-04	66,57	74,69	<LQ	<LD	165,32	47,71	163,59	34,12	306,56	50,92	529,23	71,25	776,45	117,84	1,005,87	661,19	92,84
C04-06	33,29	85,85	95,15	52,38	105,01	42,81	153,85	50,57	251,55	63,35	358,18	65,59	471,20	95,29	480,55	296,12	63,59
C06-08	70,34	60,51	51,11	<LD	93,10	19,13	133,42	27,31	252,63	41,86	411,66	54,63	670,00	93,41	868,40	615,59	78,49
C08-10	80,16	<LQ	<LQ	43,56	<LQ	103,05	233,69	35,10	260,58	45,12	335,56	54,10	512,40	77,45	536,57	416,86	82,00
C10-12	76,82	127,77	194,19	<LD	144,79	53,90	168,95	37,33	293,00	51,75	521,82	62,92	811,66	102,59	1,002,94	769,82	100,21
C12-14	34,65	788,90	508,31	<LD	94,45	26,57	170,29	22,68	110,29	29,63	185,09	33,87	303,52	48,37	401,73	303,04	51,58
C14-16	24,94	47,31	73,82	<LD	126,03	49,30	136,28	31,52	271,88	41,62	383,08	54,23	603,28	92,34	763,30	550,41	79,66
C16-18	66,02	24,13	<LQ	<LD	148,17	77,02	167,94	33,44	260,06	47,94	418,82	63,42	691,58	98,43	869,06	636,73	87,32
C18-20	47,73	57,66	54,79	<LD	141,73	42,86	160,45	37,81	310,06	54,90	503,49	71,02	825,43	109,37	1,037,76	795,53	98,96
C20-25	23,03	<LQ	<LQ	<LD	145,96	64,56	174,31	36,32	288,73	54,48	498,00	83,71	901,50	120,67	1,000,27	734,55	106,07
C25-30	59,06	<LQ	<LQ	<LD	94,31	35,04	137,60	33,60	330,50	54,85	593,52	82,97	1,023,02	135,43	1,223,10	935,05	113,70
C30-35	46,30	64,88	50,48	<LD	171,98	96,15	203,42	40,16	342,40	55,88	598,71	92,87	974,54	141,67	1,246,12	1,011,82	127,18
C35-40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C40-45	47,76	<LQ	<LQ	<LD	96,37	29,66	118,53	27,48	211,60	35,01	295,43	41,38	306,51	43,59	312,35	175,37	39,05
C45-50	168,86	165,09	151,74	<LD	197,38	131,72	234,85	40,60	434,03	76,20	929,89	154,75	3,014,14	442,25	5,996,42	2,938,38	330,50
C50-55	65,00	414,03	221,93	<LD	146,54	65,03	143,57	25,98	145,02	26,02	137,63	34,06	119,36	25,89	87,26	44,72	<LQ
C55-60	39,40	51,12	101,90	<LD	96,36	29,09	232,10	48,05	573,87	79,94	905,34	112,36	1,545,79	198,61	1,932,43	1,512,12	179,98
C60-65	49,27	<LQ	<LQ	<LD	109,79	43,71	165,79	40,08	408,47	66,62	697,91	97,41	1,219,95	153,05	1,549,30	1,150,05	151,85
C65-70	13,81	22,49	<LQ	<LD	108,34	34,79	183,58	41,72	480,65	74,73	823,12	112,01	1,420,73	180,03	1,741,33	1,443,10	177,42
C70-75	16,90	27,33	<LQ	<LD	85,64	31,12	139,08	35,62	377,42	59,57	725,06	90,93	1,157,48	150,08	1,361,74	1,111,16	136,25
C75-80	29,72	<LQ	<LQ	<LD	99,74	36,34	180,79	41,50	511,25	76,21	932,60	114,55	1,598,68	193,86	1,851,37	1,477,21	176,93
C80-85	13,31	<LQ	<LQ	<LD	70,71	21,32	147,55	36,76	436,69	69,34	859,76	102,66	1,479,15	164,38	1,743,49	1,405,98	163,82
C85-90	55,06	127,60	105,37	<LD	113,89	60,52	182,35	37,63	314,31	49,83	554,02	63,43	885,51	116,25	1,071,36	933,65	111,73
T00-02	85,40	179,20	114,91	43,09	283,08	57,23	175,87	44,84	137,43	46,45	165,06	41,87	92,88	40,63	87,47	58,06	<LD

Amostra	C ₁₄ OH	C ₁₆ OH	C ₁₈ OH	Fitol	C ₂₀ OH	C ₂₁ OH	C ₂₂ OH	C ₂₃ OH	C ₂₄ OH	C ₂₅ OH	C ₂₆ OH	C ₂₇ OH	C ₂₈ OH	C ₂₉ OH	C ₃₀ OH	C ₃₂ OH	C ₃₁ OH
T02-04	100,75	127,05	108,87	<LD	245,97	36,08	116,42	26,82	107,69	25,57	182,98	35,70	139,24	31,08	141,62	148,15	38,78
T04-06	101,59	125,91	94,05	<LD	235,42	52,10	123,12	25,80	113,65	24,60	187,51	22,41	158,24	29,36	160,36	155,65	39,36
T06-08	71,32	111,90	94,02	<LD	178,20	22,07	85,34	18,42	84,84	24,46	147,69	22,74	123,61	28,50	118,41	101,08	26,59
T08-10	37,92	79,92	63,61	<LD	169,77	24,35	95,54	22,26	111,59	26,17	189,01	28,60	166,83	31,45	167,89	125,21	37,17
T10-12	8,81	<LQ	<LQ	10,15	<LQ	18,08	51,59	9,90	61,63	9,81	88,78	14,90	73,66	15,86	57,87	46,78	18,22
T12-14	72,70	53,93	<LQ	<LD	131,44	25,67	75,57	17,83	82,55	18,63	118,62	23,37	118,14	23,37	120,48	91,83	35,02
T14-16	82,91	29,24	<LQ	<LD	144,08	38,19	85,96	17,45	73,12	18,37	111,57	20,25	104,75	23,76	111,27	53,73	27,70
T16-18	81,15	<LQ	<LQ	<LD	142,04	29,84	87,85	18,82	107,36	23,11	155,14	27,62	150,18	27,69	153,45	101,93	28,55
T18-20	6,42	<LQ	<LQ	11,30	88,25	17,51	70,35	10,27	112,01	14,32	147,13	15,97	121,25	23,60	126,62	96,23	25,57
T20-25	<LQ	<LQ	43,89	<LD	164,71	25,05	77,85	17,81	104,99	21,92	155,07	25,28	155,91	31,17	148,68	151,10	32,63
T25-30	67,40	152,66	97,84	<LD	129,78	38,52	87,53	19,91	89,72	21,57	141,04	25,26	160,97	32,72	190,62	194,55	34,92
T30-35	44,27	<LQ	<LQ	6,58	<LQ	11,02	29,51	13,24	11,24	<LD	20,23	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LD
T35-40	26,16	<LQ	<LQ	<LD	72,20	19,32	66,18	17,13	83,13	21,39	134,84	21,74	193,43	32,07	259,48	190,24	36,48
T40-45	35,17	<LQ	<LQ	<LD	77,99	22,96	61,80	18,30	98,81	20,53	143,26	25,91	199,93	35,21	271,90	205,13	34,17
T45-50	40,04	<LQ	<LQ	<LD	87,58	23,98	65,72	18,75	80,97	21,17	116,95	19,86	139,18	30,09	185,28	167,76	27,21
T50-55	30,77	<LQ	<LQ	<LD	69,26	28,37	<LD	<LD	71,08	18,94	104,57	23,32	129,27	26,89	161,34	146,84	27,82
T55-60	63,96	44,31	<LQ	<LD	68,99	26,26	56,73	14,83	68,19	17,17	98,17	23,40	131,07	23,94	169,28	142,08	26,04
T60-65	30,39	<LQ	<LQ	<LD	80,48	29,05	72,68	16,77	84,98	22,20	152,87	20,92	213,16	31,43	204,01	179,82	33,46
T65-70	30,84	<LQ	<LQ	<LD	71,40	21,08	75,32	21,02	129,66	25,62	315,74	24,20	275,21	33,43	202,53	189,10	33,39
T70-75	<LQ	<LQ	78,43	<LD	68,85	22,79	65,00	17,21	77,92	20,22	130,21	24,04	177,34	33,46	245,25	246,41	36,32
M00-02	62,64	171,85	<LQ	47,50	139,81	46,05	125,75	48,12	105,45	49,76	169,51	41,51	144,93	48,97	116,78	64,79	<LD
M02-04	72,97	193,70	70,43	39,43	134,96	62,97	145,14	54,77	136,53	49,89	213,96	47,35	232,28	58,66	224,26	111,11	41,58
M04-06	45,42	58,84	<LQ	30,53	116,25	47,58	101,90	37,75	58,36	36,71	79,30	37,32	75,07	37,75	48,73	29,42	<LD
M06-08	36,44	40,83	<LQ	35,67	91,03	43,88	92,18	37,25	71,83	39,56	113,33	41,31	134,48	45,21	101,91	66,60	37,91
M08-10	42,58	<LQ	<LQ	33,13	100,64	44,49	93,96	41,01	93,50	41,00	146,41	41,91	157,01	48,82	126,90	65,22	40,36
M10-12	22,45	6,26	<LQ	12,74	<LQ	19,18	59,53	18,29	73,16	21,82	143,21	19,93	160,03	39,95	155,28	90,64	26,23

Amostra	C ₁₄ OH	C ₁₆ OH	C ₁₈ OH	Fitol	C ₂₀ OH	C ₂₁ OH	C ₂₂ OH	C ₂₃ OH	C ₂₄ OH	C ₂₅ OH	C ₂₆ OH	C ₂₇ OH	C ₂₈ OH	C ₂₉ OH	C ₃₀ OH	C ₃₂ OH	C ₃₁ OH
M12-14	36,71	29,53	<LQ	34,76	80,27	38,21	76,42	38,03	80,42	40,90	117,78	41,37	137,09	48,54	100,92	55,65	41,06
M14-16	35,46	74,54	<LQ	124,89	66,44	37,63	67,08	37,75	72,61	39,29	106,45	47,52	128,87	57,59	116,14	72,36	<LD
M16-18	22,84	<LQ	<LQ	31,02	68,33	38,23	65,00	33,11	60,28	36,43	89,48	38,57	94,95	42,58	78,29	49,00	<LD
M18-20	21,18	24,13	<LQ	35,10	67,57	37,41	72,92	35,99	63,17	37,28	93,70	39,65	131,80	46,17	162,28	60,16	43,76
M20-25	42,92	95,33	<LQ	33,40	97,06	35,78	67,94	35,36	55,50	36,53	78,51	<LD	73,41	38,08	57,91	33,58	37,22
M25-30	36,76	36,50	<LQ	32,49	70,30	34,40	55,35	36,03	45,75	36,34	57,03	37,85	48,80	40,44	36,93	23,67	35,99
M30-35	33,09	<LQ	<LQ	28,34	48,06	33,62	42,21	<LD	53,61	39,18	164,73	60,05	782,38	139,65	1.802,38	510,17	89,00
M35-40	56,41	28,78	<LQ	<LD	47,39	36,51	<LD	52,30	59,45	39,32	82,47	38,01	200,79	54,24	292,13	120,79	43,01
M40-45	31,92	<LQ	<LQ	<LD	48,41	33,56	40,94	<LD	30,68	<LD	45,18	34,57	58,67	37,91	78,44	26,54	36,86
M45-50	<LQ	96,58	58,56	<LD	46,57	<LD	41,80	<LD	31,31	<LD	40,26	<LD	39,51	<LD	23,22	22,04	<LD
M50-55	21,89	<LQ	<LQ	6,39	<LQ	17,65	26,23	7,64	32,32	8,20	19,80	10,34	24,23	8,13	9,52	<LQ	<LQ
M55-60	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	40,90	<LD	31,33	<LD	37,62	<LD	24,04	<LD	12,92	13,04	<LD
M60-65	<LD	<LQ	<LQ	<LD	48,23	<LD	45,22	<LD	34,63	<LD	39,70	<LD	25,95	34,83	17,95	17,79	<LD

LD – Limite de Detecção; LQ = Limite de Quantificação. Todos os valores em ng g⁻¹ de sedimento seco.