

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
INSTITUTO DE OCEANOGRAFIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA FÍSICA, QUÍMICA E
GEOLÓGICA - PPOFQG



EDUARDO SGANZERLA FERREIRA

**CRONOLOGIA DOS MARCADORES GEOQUÍMICOS NA
INTERFACE CONTINENTE-OCEANO: APORTES DO RIO
JEQUITINHONHA NA PLATAFORMA CONTINENTAL
BRASILEIRA**

Rio Grande
(2019)

EDUARDO SGANZERLA FERREIRA

**CRONOLOGIA DOS MARCADORES GEOQUÍMICOS NA
INTERFACE CONTINENTE-OCEANO: APORTES DO RIO
JEQUITINHONHA NA PLATAFORMA CONTINENTAL
BRASILEIRA**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Oceanografia
Física, Química e Geológica da Universidade
Federal do Rio Grande, como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre em
Oceanografia Física, Química e Geológica.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Paulo Roberto Martins Baisch

Rio Grande
(2019)

Ficha catalográfica

F383c Ferreira, Eduardo Sganzerla.

Cronologia dos marcadores geoquímicos na interface
continente-oceano: aportes do rio Jequitinhonha na plataforma
continental brasileira / Eduardo Sganzerla Ferreira. – 2019.
138 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande –
FURG, Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física,
Química e Geológica, Rio Grande/RS, 2019.

Orientador: Dr. Paulo Roberto Martins Baisch.

1. Biomarcadores 2. Alifáticos 3. HPAs 4. Esteroides
5. Jequitinhonha I. Baisch, Paulo Roberto Martins II. Título.

CDU 551.462.32(81)

EDUARDO SGANZERLA FERREIRA

**CRONOLOGIA DOS MARCADORES GEOQUÍMICOS NA
INTERFACE CONTINENTE-OCEANO: APORTES DO RIO
JEQUITINHONHA NA PLATAFORMA CONTINENTAL
BRASILEIRA**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Oceanografia Física Química e Geológica e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador: _____

Prof. Dr. Paulo Roberto Martins Baisch, FURG

Doutor pela Université Bordeaux – Bordeaux, França)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Paulo Roberto Martins Baisch, IO-FURG

Doutor pela Université de Bordeaux, Bordeaux, França

Prof. Dr. Nicolai Mirlean, IO-FURG

Doutor pelo IGEM AN USSR, Rússia

Prof. Dra. Maristela Bagatin Silva, CEng-UFPel

Doutora pela UFRGS, Porto Alegre, Brasil

Coordenadora do PPGOFQG: _____

Profª. Dra. Elisa Helena Leão Fernandes

Rio Grande, maio de 2019.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, aos amigos e a todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram para a realização desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

- A Deus;
- A minha família, em especial minha mãe, meu pai e minha irmã por todo suporte e motivação que me deram;
- Ao Márcio, amigo e colega de laboratório, pelo auxílio, orientações e amizade, sem ele não teria conseguido desenvolver este trabalho;
- À Larissa que me forneceu material para estudar para a prova de seleção do mestrado;
- À Elisa, ao Gago, ao André e demais membros do LOG pela ajuda e camaradagem;
- Ao meu orientador pela oportunidade e pela autonomia dada a mim ao longo desses dois anos;
- Ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, PPGOFQG, pela oportunidade de realização de trabalhos em minha área de pesquisa;
- Aos colegas do PPGOFQG pelo companheirismo e seu auxílio nas tarefas desenvolvidas durante o curso;
- À CNPQ pela provisão da bolsa de mestrado;
- Ao PRH-ANP pelo aporte de recursos no laboratório de oceanografia geológica;
- Ao brasileiro pagador de impostos que em última instância é quem financia todo essa pesquisa e o funcionamento da FURG.

Muito obrigado!

RESUMO

A zona costeira concentra grande parte da população brasileira. As plataformas continentais são responsáveis por cerca de 1 terço da produção de matéria orgânica dos oceanos. Apesar de sua importância o litoral brasileiro possui contrastes regionais. Há áreas muito bem estudadas e com extenso registro na literatura e outras com escassez de dados. Do ponto de vista geoquímico a plataforma continental adjacente a foz do rio Jequitinhonha é uma região pouco estudada. Dados sobre biomarcadores são inexistentes na literatura regional. Neste trabalho foram realizados estudos pioneiros sobre a matéria orgânica e o sedimento da região a fim de caracterizar possíveis fontes, taxas de sedimentação, presença de influência antrópica e variações quantitativas e qualitativas ao longo do tempo. Para isso foram realizadas análises de biomarcadores por GC-MS dos hidrocarbonetos alifáticos, dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e dos esteroides; análise de isótopos estáveis de carbono e nitrogênio, teores de carbono e nitrogênio e datação por Pb^{210} . Um testemunho sedimentar de 34cm foi coletado próximo a foz do rio Jequitinhonha em proveito de um cruzeiro oceanográfico realizado pela Universidade Federal Fluminense (UFF) em parceria com a Universidade de Heidelberg da Alemanha no projeto SAMBA (South American Hydrological Balance and Paleoceanography during the Late Pleistocene and Holocene). Quanto a granulometria, houve o predomínio de sedimentos finos, sendo 69,56 ($\pm$) 8,02% composto pela fração argila e 30,41 ($\pm$) 8,06% pela fração silte. A datação do testemunho registrou um range de 125,9 anos da base ao topo do testemunho, indo de 1890 na base até 2016, ano da coleta, no topo. Através da datação foi possível estimar valores de 0,27 cm/ano para a taxa de sedimentação. Os teores de carbono orgânico e total de nitrogênio orgânico tiveram médias de 1,79 ($\pm$) 0,08 e 0,20 ($\pm$) 0,01 % respectivamente. Através da combinação dos valores de TOC, nitrogênio com as razões isotópicas dos respectivos elementos foi possível observar que a matéria orgânica da região é composta de um mix de contribuições marinhas e terrígenas. Estes últimos provavelmente carregados pelo rio Jequitinhonha. Quanto aos biomarcadores, a concentração média do total de esteroides foi de 2,92 $\pm$ 1,53 μ g/g, com β -sitostanol, β -sitosterol, dinosterol, e colesterol compondo cerca de 70% do total de esteroides. Os HPAs totais tiveram concentração média de 95,61 $\pm$ 43,22 ng/g, sendo que o perileno, um HPA natural, representou cerca de 95% do total. Foi observada correlação entre as variações verticais dos HPAs, esteroides e TOC. Além de apresentarem comportamento temporal semelhante, e se correlacionarem entre si, foi possível também correlacionar os mesmos com eventos de cheia do rio Jequitinhonha. Reforçando então a hipótese de que parte da matéria orgânica tem origem terrígena e é transportada pelo rio Jequitinhonha. Não foram encontrados registros de impacto antrópico significativo. Os esteroides indicativos de material de origem fecal e/ou contaminação por esgoto, coprostanol e epi-coprostanol foram detectados, mas em níveis muito baixos. Nos hidrocarbonetos alifáticos foi observado a predominância de compostos com número ímpar de carbonos, associados a fontes terrígenas. Os resultados deste trabalho podem servir como resultados basais estabelecendo o background para estudos futuros para uma região carente de dados e estudos, como a plataforma adjacente ao rio Jequitinhonha.

Palavras-chaves: biomarcadores; alifáticos; HPAs; esteroides; Jequitinhonha.

ABSTRACT

The coastal zone concentrates a large part of the Brazilian population. The continental shelves account for about one-third of the organic matter production of the oceans. Despite its importance, the Brazilian coast has regional contrasts. There are areas very well studied and with extensive record in the literature and others with scarce data. From a geochemical point of view, the continental shelf adjacent to the mouth of the Jequitinhonha River is a very poorly studied region. Data on biomarkers are non-existent in the regional literature. In this work, pioneer studies on organic matter and sediment of the region were carried out in order to characterize possible sources, sedimentation rates, presence of anthropic influence and quantitative and qualitative variations over time. GC-MS biomarkers of aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons and steroids; analysis of stable isotopes of carbon and nitrogen, carbon and nitrogen contents and dating by Pb210 were carried out. A 34cm sedimentary core sample was collected near the mouth of the Jequitinhonha river by an oceanographic cruise conducted by Fluminense Federal University (UFF) in partnership with the University of Heidelberg of Germany in the SAMBA project (South American Hydrological Balance and Paleoceanography during the Late Pleistocene and Holocene). As for granulometry, there was a predominance of fine-grained sediments, being 69.56 ($\pm$) 8.02% composed by the clay fraction and 30.41 ($\pm$) 8.06% by the silt fraction. The age of the samples had an estimated a range of 125.9 years from the base to the top of the core sample, going from 1890 at the base to 2016, the year of collection at the top. Through the dating it was possible to estimate values of 0.27 cm / year for the sedimentation rate. Total organic carbon and total organic nitrogen had mean values of 1.79 ($\pm$) 0.08 and 0.20 ($\pm$) 0.01%, respectively. By combining the values of TOC and nitrogen with the isotopic ratios of the respective elements it was possible to observe that the organic matter of the region is composed of a mix of marine and terrestrial contributions. The latter probably carried by the Jequitinhonha river. As for the biomarkers, the mean concentration of total steroids was $2.92 \pm 1.53 \mu\text{g} / \text{g}$, with β -sitostanol, β -sitosterol, dinosterol, and cholesterol making up about 70% of total steroids. Total PAH had a mean concentration of $95.61 \pm 43.22 \text{ ng} / \text{g}$, and perylene, a natural PAH, accounted for about 95% of the total. A correlation was observed between the vertical variations of PAHs, steroids and TOC. In addition to presenting similar temporal behavior and correlating with each other, it was also possible to correlate them with flood events of the Jequitinhonha River. It reinforces the hypothesis that part of the organic matter has terrigenous origin and is transported by the Jequitinhonha river. No records of significant anthropic impact were found. Steroids indicative of fecal material and / or sewage contamination, coprostanol and epi-coprostanol were detected, but at very low levels. In aliphatic hydrocarbons the predominance of compounds with an odd number of carbons, associated with terrigenous sources, was observed. The results of this work may serve as baseline results establishing the background for future studies for a region lacking data and studies, such as the platform adjacent to the Jequitinhonha river.

Keywords: biomarkers; aliphatic; PAH, esteroid, Jequitinhonha.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	JUSTIFICATIVA.....	20
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	20
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1.	QUÍMICA ORGÂNICA E CICLO DO CARBONO	21
3.2.	CARBONO ORGÂNICO TOTAL E RAZÃO C/N.....	22
3.3.	RAZÕES ISOTÓPICAS.....	23
3.4.	MARCADORES MOLECULARES	25
3.5.	HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS	28
3.6.	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	32
3.6.1.	Razões de diagnóstico e somatórios	35
3.7.	ESTEROIDES.....	37
3.8.	DATAÇÃO.....	40
4.	ÁREA DE ESTUDO.....	43
4.1.	CARACTERÍSTICAS GERAIS DA BACIA HIDROGRÁFICA	44
4.2.	PADRÕES DE CIRCULAÇÃO DA REGIÃO.....	47
4.3.	FISIOGRAFIA DA PLATAFORMA CONTINENTAL.....	50
4.4.	HISTÓRICO DE OCUPAÇÃO URBANO-INDUSTRIAL.....	51
5.	MATERIAIS E MÉTODOS	53
5.1.	COLETA DE AMOSTRAS.....	53
5.2.	TRATAMENTO DAS AMOSTRAS.....	54
5.2.1.	LIOFILIZAÇÃO.....	54
5.3.	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	55
5.4.	CARBONO E NITROGÊNIO ORGÂNICOS TOTAIS	56
5.5.	RAZÕES ISOTÓPICAS.....	57
5.6.	DATAÇÃO.....	57
5.7.	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	58
5.7.1.	LIMPEZA DA VIDRARIA.....	60
5.7.2.	PROCESSO DE EXTRAÇÃO	61

5.7.3.	FRACIONAMENTO.....	63
5.7.4.	CONCENTRAÇÃO.....	64
5.7.5.	IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO.....	64
5.7.5.1.	ALIFÁTICOS	66
5.7.5.2.	HPAs	69
5.7.5.3.	ESTEROIDES.....	73
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
6.1.	ANALISE GRANULOMÉTRICA.....	77
6.2.	CARBONO ORGÂNICO TOTAL E NITROGÊNIO.....	80
6.3.	RAZÕES ISOTÓPICAS.....	84
6.4.	DATAÇÃO.....	89
6.5.	ESTEROIDES.....	91
6.6.	HPAs.....	101
6.7.	ALIFÁTICOS	109
7.	CONCLUSÕES	113
8.	REFERÊNCIAS	115
	ANEXOS	130

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Duas áreas de mesma quantidade de habitantes no Brasil.	15
Figura 2: Exemplo de fórmula usada para o cálculo da razão de isótopos estáveis	24
Figura 3: Razões isotópicas do carbono 13 ($\delta^{13}\text{C}$)	25
Figura 4: Formula estrutural do dinosterol.....	26
Figura 5: Fórmula estrutural do Colesterol e do Colestano	27
Figura 6: Fórmula química estrutural do naftaleno, o HPA mais simples	32
Figura 7: HPAs prioritários em estudos ambientais segundo a USEPA.....	33
Figura 8: Estrutura molecular do perileno.....	35
Figura 9: Estrutura básica de um esteroide	37
Figura 10: Série de decaimento radioativo do urânio	41
Figura 11: Ilustração das fontes e caminhos do transporte de ^{210}Pb	42
Figura 12: Mapa da bacia hidrográfica do rio Jequitinhonha.....	45
Figura 13: Perfil longitudinal do rio Jequitinhonha	46
Figura 14: Giro do Atlântico Sul	47
Figura 15: Origem e escoamento da Corrente do Brasil ao longo da margem continental brasileira	48
Figura 16: Padrões de dispersão de sedimento	49
Figura 17: Fisiografia da margem continental e bacia abissal adjacente a costa brasileira	50
Figura 18: Ilustração retratando a extração de diamantes na região de Diamantina no século XVIII.....	51
Figura 19: Navio R/V Meteor.....	53
Figura 20: Localização da Foz do Rio Jequitinhonha.....	54
Figura 21: Liofilizador Terroni Série Enterprise	55
Figura 22: Analisador elementar acoplado ao espectrômetro de massas de razão isotópica ...	56
Figura 23: A esquerda: um cromatograma usado para separar pigmentos de plantas; A direita Mikhail Tsvet, o pai da cromatografia	58
Figura 24: Fluxograma do processo desde a extração até a inserção das amostras no cromatógrafo	59
Figura 25: Mufla marca Quimis modelo 0318M25T.....	60
Figura 26: Banho ultrassônico marca Ecosonics modelo 37 khz ultronique	62

Figura 27: Rotaevaporador marca Tecnal modelo TE 211	63
Figura 28: GC-MS Perkin Elmer modelo Clarus 600.....	65
Figura 29: Composição granulométrica ao longo do testemunho	78
Figura 30: Teores de carbono orgânico total e nitrogênio ao longo de todo o testemunho	81
Figura 31: Razão Carbono Nitrogênio ao longo do testemunho	82
Figura 32: $\delta^{13}\text{C}$ em função da profundidade	85
Figura 33: $\delta^{15}\text{N}$ em função da profundidade	86
Figura 34: C/N vs $\delta^{13}\text{C}$	87
Figura 35: $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{15}\text{N}$	88
Figura 36: C/N vs $\delta^{13}\text{C}$	88
Figura 37: Profundidade vs Log da atividade Pb210 em excesso	89
Figura 38: Fator de recuperação dos esteroides.....	91
Figura 39: Distribuição relativa das concentrações de esteroides	93
Figura 40: Concentração de esteroides ($\mu\text{g/g}$) totais e TOC (%) das amostras.....	94
Figura 41: Concentração dos principais esteroides ao longo do testemunho.....	96
Figura 42: Localização da estação ITAPEBI	97
Figura 43: Histórico de Vazões rio Jequitinhonha – Estação Itapebi.....	97
Figura 44: Concentração dos principais esteroides fecais.....	98
Figura 45: Razões diagnóstico de esteroides fecais do testemunho	99
Figura 46: Recuperações do padrão <i>surrogate</i> das amostras	101
Figura 47: Concentração de HPAs totais e Perileno	103
Figura 48: Razão ΣHPAs leves/ ΣHPAs pesados	105
Figura 49: Razão Benzo(a)antraceno/(Benzo(a)antraceno+Criseno)	105
Figura 50: Indeno(1,2,3-cd)pireno/(Benzo(g,h,i)perileno.....	106
Figura 51: Comparação do comportamento da concentração de HPAs e Esteroides totais...	108
Figura 52: Histograma das concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos na profundidade 15cm.....	109
Figura 53: Índice de Preferência de Carbono	110
Figura 54: Concentração de alifáticos totais ao longo do testemunho.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Razões C/N para fontes marinhas e terrígenas de matéria orgânica	23
Tabela 2: Exemplos de hidrocarbonetos	29
Tabela 3: Solubilidade dos n-alcenos em água.....	30
Tabela 4: Tamanho predominante das cadeias carbônicas por ambiente	31
Tabela 5: Propriedades físico-químicas dos 16 HP prioritários da USEPA	34
Tabela 6: Razões diagnóstico para HPAs	36
Tabela 7: Somatórios diagnóstico de HPAs	37
Tabela 8: Número de Carbonos, nomenclatura oficial e usual, fontes e estruturas dos principais esteroides utilizados.....	39
Tabela 9: Etapas de extração e solventes utilizados	62
Tabela 10: Divisão dos analitos em 3 frações	64
Tabela 11: Resumo das características da coluna e parâmetros operacionais.....	66
Tabela 12: Lista de analitos, seus tempos de retenção, íons de quantificação e padrão interno	67
Tabela 13: Resumo das características da coluna e parâmetros operacionais.....	69
Tabela 14: Lista de analitos, seus tempos de retenção, íons de quantificação e padrão interno	71
Tabela 15: Resumo das características da coluna e parâmetros operacionais.....	73
Tabela 16: Lista de analitos, seus tempos de retenção, íons de quantificação e padrão interno	75
Tabela 17: Composição granulométrica ao longo do testemunho	79
Tabela 18: Teores de carbono orgânico total, nitrogênio e razão C/N ao longo de todo o testemunho	83

LISTA DE ABREVIATURAS

ANA: Agência Nacional de Águas

CPRM: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

GC-MS: Gas chromatography – mass spectrometer

HPA: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IPC: Índice de preferência de carbono

PI: Padrão interno

PIB: Produto interno bruto

TOC: *Total organic carbono* (Carbono orgânico total)

U.S EPA: United States Environmental Protection Agency

1. INTRODUÇÃO

O presente é a chave para o passado. Este princípio fundamental da geologia permite aos geocientistas observar ambientes atuais e traçar hipóteses sobre como era o ambiente pretérito. Hoje, além de registrar fenômenos naturais, as rochas e sedimentos carregam consigo também registros da relação do homem com a natureza.

Desde de a pré-história o ser humano tem interagido com o meio ambiente. No início a civilização alterava o ambiente através de agricultura, corte de árvores e outras atividades pontuais. Atualmente, através do desenvolvimento tecnológico e a crescente demanda por recursos naturais e energéticos o impacto antrópico vem aumentando anualmente (GROTZINGER; JORDAN, 2010).

Os oceanos e os continentes correspondem respectivamente a cerca de dois terços e um terço do planeta em área. A pequena faixa de transição entre os dois, a zona costeira, é local de grande biodiversidade e onde a maior parte da população humana vive (CASTELLO; KRUG, 2015).

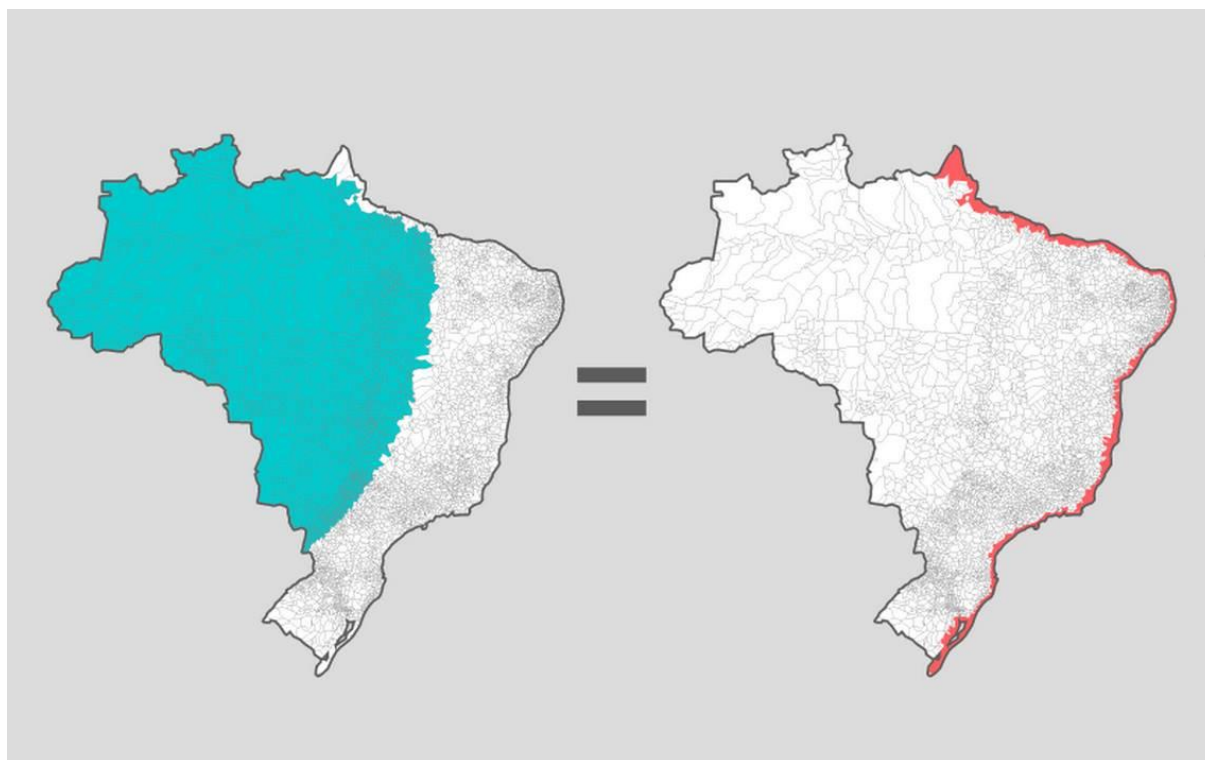
Historicamente as civilizações buscaram se instalar próximo de recursos hídricos. Atualmente cerca de 60% da humanidade vive a uma distância de até 100 km da costa e a maior parte das grandes metrópoles são localizadas nas regiões costeiras. (LIBES, 2009). No Brasil, 17 dos 27 estados possuem acesso direto ao mar. Desses, a maioria (11) possuem suas capitais próximas ao litoral. As exceções são Porto Alegre (Rio Grande do Sul), Curitiba (Paraná), São Paulo (São Paulo), Teresina (Piauí), Belém (Pará) e Macapá (Amapá). Sendo que dessas, metade possui proximidade com grandes rios navegáveis. A Figura 1 apresenta duas áreas de mesma população no Brasil; uma envolvendo a região costeira e outra na região Norte e Centro-Oeste. Fica evidente o contraste, na região costeira uma estreita faixa de terra tem a mesma quantidade de habitantes do que uma região que abrange cerca de metade da área territorial do país.

A plataforma continental também é uma área de alta produtividade de matéria orgânica. Apesar de ocupar apenas cerca de 10% dos oceanos, estas áreas são responsáveis por cerca de um terço da produtividade (STEIN, 1991).

Apesar de sua importância ambiental e econômica, a zona costeira está sujeita a inúmeros riscos ambientais devido a intensa presença de atividade antrópicas na região. Atualmente a matriz energética global é baseada majoritariamente em combustíveis fósseis. Segundo o relatório anual da British Petroleum - Energy Outlook (BP, 2018) mesmo com a

crescente participação de energias de fontes renováveis, como eólica e solar, o uso de óleo, gás e carvão continuará sendo maioria.

Figura 1: Duas áreas de mesma quantidade de habitantes no Brasil.



Fonte: elaborada por LABGIS/UFRJ com dados do IBGE

As atividades do setor petrolífero por si só já apresentam alto risco ambiental. Quando a exploração se dá em campos *offshore*, ou seja, campos no mar, os riscos são ainda maiores. Isso é ainda mais grave no Brasil, pois a maior parte do óleo produzido vem de campos localizados em nosso mar territorial. Desde a década de 70 quando os campos *onshore* do Recôncavo Baiano entravam em maturidade e quando foi descoberta da província petrolífera da bacia de Campos, a produção *offshore* cresceu exponencialmente no Brasil (TRIGGIA; THOMAS, 2004).

Em Tramandaí, no litoral gaúcho, por exemplo, houveram três derramamentos de óleo que atingiram a costa em um espaço de cinco anos. O primeiro em 26 de janeiro de 2012, o segundo em 4 de julho de 2014 e finalmente o terceiro em 7 de abril de 2016 (MARQUES et al., 2017).

A nível internacional também não faltam exemplos. Talvez um dos casos mais emblemáticos tenha sido o acidente do Exxon Valdez. Em 24 de março 1989, no Alasca, um navio tanque petroleiro da companhia Exxon vindo do Alasca em direção a Califórnia se chocou

com corais e derramou cerca de 53 mil galões de óleo apenas nas primeiras 6 horas. O óleo eventualmente afetou mais de 1100 mil milhas não contínuas de costa no Alasca (NOAA, 1967). Esse evento provou que as práticas usadas até então eram insuficientes para avaliar os riscos ecológicos do óleo no oceano e deveriam ser mudados (PETERSON et al., 2003).

Cerca de duas décadas depois do Exxon Valdez, ocorreu um acidente ainda mais grave, também na América do Norte. No evento que ficou conhecido como *Deepwater Horizon* uma um navio sonda de perfuração operado pela BP vazou óleo por 84 dias no Golfo do México, a 65 km da costa da Louisiana (CRONE; TOLSTOY, 2010) (KERR; KINTISCH; STOKSTAD, 2010). O óleo afetou os corais (WHITE et al., 2012) e também os recursos pesqueiros da região (ROTKIN-ELLMAN; WONG; SOLOMON, 2012).

Há relatos na literatura sobre derrames de óleo e suas consequências em diversos outros países. Alguns exemplos: Taiwan (CHEN et al., 2017), Coreia do Sul (KIM et al., 2017), Noruega (LANGANGEN et al., 2017; NDUNGU et al., 2017), Espanha (MORENO et al., 2011), etc.

Além da produção nos campos *offshore* a maior parte do óleo comercializado no globo é transportado por navios, mesmo os que tem origem em bacias terrestres. O transporte marítimo movimenta 1,7 bilhões de toneladas de óleo cru por ano (SIDDIQUI; VERMA, 2015).

Fora a poluição por atividades marítimas e portuárias, as plataformas continentais também podem receber material oriundo do continente. Os rios transportam materiais geológicos erodidos e lixiviados pelos processos do intemperismo que se adicionam aos oriundos das atividades antrópicas (CHESTER, 1990).

Em 2015 ocorreu o emblemático caso do rompimento de uma barragem de rejeito de minério no município de Mariana no estado de Minas Gerais. Aproximadamente trinta e cinco milhões de m³ de rejeitos de mineração de ferro foram liberados no ambiente, sendo que dezesseis foram carreados pelo rio Doce em direção ao mar (DIAS et al., 2018). Além dos danos aos animais e à vegetação a saúde humana também foi afetada. Habitantes de cidades próximas do curso do rio e de sua foz apresentaram sintomas como febre, diarreia e alterações dermatológicas associadas a presença de contaminantes (ROCHA et al., 2016).

Até mesmo atividades que a princípio podem parecer menos nocivas, como turismo e lazer, podem causar danos a zona costeira. O intenso fluxo de turistas em regiões costeiras gera consumo de recursos e de espaço, participando da degradação e poluição do ambiente (STANCIU; DINU; POPOVICI, 2016). Em países como Colômbia e Espanha o setor de turismo corresponde a cerca de 10% do PIB (THOMAS WILLIAMS et al., 2016).

Toda ação gera algum impacto. Até mesmo obras de engenharia extremamente necessárias para a sociedade muitas vezes possuem efeitos indesejados na zona costeira, como por exemplo a construção de molhes ou dragagem de canais. Essas obras podem alterar as características hidrodinâmicas e morfodinâmicas (FONTOURA et al., 2013), a circulação (SCHILLER et al., 2006) e a biota (BEMVENUTI; ANGONESI; GANDRA, 2005) das regiões em que são realizadas.

Há inúmeras outras atividades que podem afetar negativamente os ecossistemas da região costeira de maneira direta ou indireta. Alguns outros exemplos: desmatamento, uso de pesticidas para agricultura, urbanização, pesca industrial, maricultura, etc. Alguns autores propõem classificar essas atividades em categorias genéricas de efeitos no ecossistemas costeiros: (1) impedir a necessária entrada de matéria e energia para seu funcionamento; (2) causar alguma alteração em seus componentes ou processos internos que produza perdas de matéria e energia, e (3) extrair de maneira forçada matéria e energia (CASTELLO; KRUG, 2015).

Diante crescente utilização da zona costeira, fazem-se necessários planos de gerenciamento costeiro integrados, que visem atender da melhor forma possível todos os atores envolvidos no processo e ao mesmo tempo resguardar o meio ambiente diminuindo riscos, minimizando conflitos (CASTELLO; KRUG, 2015). Em contraste com o uso da zona costeira pelo homem, que data de milhares de anos atrás, o interesse sobre a necessidade de preservá-la é uma atividade muito mais recente. O gerenciamento costeiro teve seu embrião no fim do século XIX, quando se começou a perceber a importância de áreas protegidas e de parques. Na década de 30 foram estabelecidos as primeiras áreas protegidas em zonas costeiras (KAY; ALDER, 2005). Atualmente, depois de uma longa evolução tecnológica e aumento da preocupação com os recursos naturais do planeta, há uma quantidade de dados cada vez maior a respeito zonas costeiras (RAMANATHAN et al., 2010).

Questões atuais, como o aumento do nível médio dos mares devido ao aquecimento e a redução das praias devido as mudanças climáticas também devem ser levadas em conta na elaboração de planos de gerenciamento e tomado de decisões. (RAMANATHAN et al., 2010; STAUDINGER et al., 2013).

Quanto as ações, o gerenciamento costeiro pode ser dividido em seis grandes áreas: 1) caracterização da zona costeira; 2) diagnóstico da zona costeira; 3) planejamento; 4) adoção política; 5) implementação e 6) avaliação (CASTELLO; KRUG, 2015). Esses itens estão descritos em uma ordem lógica de implementação de atividades. Para se avaliar o programa é

necessário implementá-lo primeiro, e antes de se elaborar a etapa de planejamento é necessário caracterizar e diagnosticar a zona costeira. Logo a caracterização é uma etapa primordial, pois sem ela nenhuma das seguintes pode ser desenvolvida de maneira plena.

Apesar dos avanços na quantidade e qualidade de dados das zonas costeiras, a sua distribuição não é homogênea pelo globo. Alguns países possuem programas muito robustos de observação da costa, como os Estados Unidos com através da sua agência NOAA, que apesar de ter sido criada na década de 70 pela fusão de outras agências, tem suas raízes em programas que datam desde os anos 1807 (“Our history | National Oceanic and Atmospheric Administration”, 2018).

Outros países, no entanto, tem uma realidade muito diferente. Segundo dados do World Bank os países podem ser classificados de acordo com os índices de GNI e PIB per capita. Instituições como o Fundo Monetário Internacional (FMI) por exemplo usa um modelo híbrido de PIB per capita com outros indicadores. (FANTOM; SERAJUDDIN, 2016). Estas classificações evidenciam de certa forma a riqueza relativa das nações e seus contrastes. Em países com menos recursos é de certa forma natural que hajam menos investimentos em pesquisa e monitoramento.

Além das diferenças socioeconômicas, há também as diferenças geográficas. Há países com dimensões continentais e outros com costas relativamente pequenas. O Brasil por sua vez é a quinta maior nação do globo com 8.547.403,5 km² de área. A costa brasileira possui 8.698 km de extensão considerando todas suas reentrâncias. O litoral brasileiro se estende do rio Oiapoque (4°52’ norte) até o Arroio Chuí (33°45’ sul), abrangendo um grande *range* de climas e ecossistemas (SCHERER; SANCHES; DE NEGREIROS, 2010).

Legalmente o Brasil está de alinhado com o que é preconizado pela agenda internacional, principalmente através de acordos, convenções e protocolos assinados. Desde a década de 80 o país vem criando dispositivos legais para resguardar a zona costeira e os recursos marinhos. A política nacional de recursos marinhos (PNRM) possui vários pontos em comum com a United Nations Convention on the Law of the Sea (UNCLOS) e a Global Conference on Oceans, Coasts and Islands da ONU (SERAVALL, 2010).

No entanto, muitas das ações do governo ficam apenas no âmbito legal e teórico. A maior parte dos programas de avaliação costeira encontrados na literatura nacional foram conduzidos no âmbito de universidades ou grupos específicos. Havendo assim espaço para uma implementação em maior escala, a nível federal (SERAVALL, 2010).

No Brasil também há contrastes regionais. Há áreas muito bem estudadas e com extenso registro na literatura. Regiões próximas a universidades com grupos de estudo com enfoque em geociências e oceanografia e regiões de grande interesse econômico normalmente recebem mais atenção. Como por exemplo do primeiro caso podemos citar o estuário da Laguna dos Patos em Rio Grande, um dos estuários mais bem estudado do Brasil e do mundo em virtude de em Rio Grande estar localizada o curso de oceanologia mais antigo do país, fundado oficialmente em 1970. (“IO FURG Instituto de Oceanografia - Histórico”, 2018).

Por outro lado, em regiões mais remotas e distantes dos grandes centros econômicos e universitários há uma maior escassez de dados. Uma dessas regiões é o Vale do Rio Jequitinhonha, região abordada nesse estudo. O Vale do rio Jequitinhonha desde o século XX é descrito nos relatos históricos como sendo uma região de baixos indicadores sociais e de grande pobreza. Na década de 1990, autores retratavam a área como região onde faltava saúde, energia, estrada, escola e emprego (RIBEIRO et al., 2014). A mesorregião mineira é vista como um “bolsão de miséria” devido aos altos indicadores de incidência de pobreza (BATISTA, 2018).

2. JUSTIFICATIVA

No contexto exposto acima, é possível constatar que a zona costeira apesar de sua importância, é uma zona frágil e sujeita a inúmeros riscos. Para preservar algo e manter sua qualidade é necessário antes de tudo ter conhecimento sobre o objeto de estudo.

Com o intuito de compreender melhor a ação humana na interface continente-oceano e em proveito de um cruzeiro realizado pela Universidade Federal Fluminense (UFF) em parceria com a Universidade de Heidelberg da Alemanha no projeto SAMBA (*South American Hydrological Balance and Paleoceanography during the Late Pleistocene and Holocene*) surgiu a possibilidade e interesse de ser realizado um estudo envolvendo o registro sedimentar de marcadores geoquímicos orgânicos na plataforma continental da região sudoeste brasileira

A plataforma continental adjacente a foz do rio Jequitinhonha é uma região onde não existem estudos do ponto de vista geoquímico. Carecem informações sobre a matéria orgânica depositada, sua origem e características. Dados sobre biomarcadores são inexistentes na literatura. Assim, este estudo justifica-se pois serão gerados dados inéditos que podem servir para criar um background de dados basais para a região.

2.1. Objetivo geral

- O objetivo geral deste trabalho é estudar a evolução temporal dos marcadores geoquímicos no registro sedimentar na zona de influência do rio Jequitinhonha na plataforma continental, como forma de verificar os efeitos naturais e antrópicos dessa bacia hidrográfica sobre a plataforma continental adjacente ao rio.

2.2. Objetivos específicos

- Identificar as fontes de matéria orgânica na região da plataforma continental considerada;
- Determinar as taxas de sedimentação e identificar possíveis mudanças quantitativas e qualitativas dos marcadores.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Química Orgânica e Ciclo do Carbono

A química pode ser dividida em duas grandes áreas, a química orgânica e a química inorgânica. A área de interesse deste estudo, a química orgânica já foi chamada de “a química da vida”, posteriormente “a química do Carbono” e hoje é uma mistura dos dois conceitos. A química orgânica é a química do Carbono e de outros elementos achados nos seres vivos e em outros locais (CLAYDEN; GREEVES; WARREN, 2012). Carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio são os principais componentes dos seres vivos terrestres. Sua abundância relativa na crosta terrestre é pequena, com exceção do oxigênio, todos os outros são elementos raros (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Lipídios, proteínas, carboidratos, açúcares e enzimas são compostos orgânicos, assim como as reações químicas que ocorrem nos seres vivos, inclusive nos seres humanos, são reações orgânicas. A maioria das substâncias existentes na natureza também são substâncias orgânicas (petróleo e derivados, tecidos, borracha, etc). A posição privilegiada do Carbono no centro da tabela periódica torna-o um elemento propício a realizar ligações e criar compostos. Em 2016 mais de 16 milhões substâncias orgânicas já são conhecidas e catalogadas (BRUCE, 2006).

O carbono possui um ciclo complexo na natureza, o qual envolve quatro agentes principais: a atmosfera, as águas, as rochas e sedimentos e por fim os seres vivos. Estes quatro agentes ligam entre si por meio de interações uns com os outros. A matéria orgânica presente em um ser vivo por exemplo, após sua morte pode acabar sendo preservada soterrada por sedimentos e retornar para o solo.

Os rios são um importante agente de transporte de matéria orgânica. Eles são capazes de mover matéria orgânica produzida em ambiente terrestre, tanto de origem natural quanto antrópica, para os oceanos. Apesar de as taxas de transporte dos rios representarem apenas cerca de 1 a 2 por cento da produção primária líquida de carbono orgânico de origem terrestre (MEYBECK, 1982), a ciclagem do carbono nas águas costeiras, que conectam o ambiente marinho com o terrestre, é muito importante no ciclo e balanço global do carbono (BAUER et al., 2013).

As plataformas continentais ocupam apenas 7-10% do oceano em questão de área, mas são uma área de alta produtividade de matéria orgânica (STEIN, 1991; LARUELLE et al., 2013). Além disso, estima-se que em torno de 80% do soterramento de carbono orgânico por

sedimentos ocorra nas plataformas continentais (MACKENZIE; LERMAN; ANDERSSON, 2004).

Para estudar a matéria orgânica dessas regiões podem ser utilizados diversas ferramentas, como o carbono orgânico total, composições elementares isotópicas e moleculares. A soma desses parâmetros é capaz de fornecer um diagnóstico sobre a origem e transformação da matéria orgânica (SALIOT et al., 1991; PEREIRA BAETA, 2008).

3.2. Carbono orgânico total e Razão C/N

Na natureza é possível encontrar três formas de expressão do carbono: o carbono elementar, o carbono inorgânico e por fim, o carbono orgânico. Em ambientes estuarinos, a forma elementar (carvão, diamante e grafite) é insignificante comparada as outras. O carbono inorgânico está presente na natureza sobre a forma de dióxido de carbono (CO_2), sais de carbonatos (CO_3^{2-} e bicarbonatos HCO_3^-) e minerais carbonáticos. Com a exceção dos dois grupos supracitados, todas as outras moléculas que contém carbono presentes na natureza são de origem orgânica (LIBES, 2009; COSTA, 2016).

Além de carbono, a maior parte das moléculas orgânicas também possuem oxigênio e hidrogênio em sua composição. Outros elementos como nitrogênio, fósforo e enxofre também podem estar presentes, mas em menor escala (LIBES, 2009)

Sedimentos de granulometria fina, como argilas e siltes, possuem uma tendência maior de reter e preservar materiais e contaminantes orgânicos. Isso se deve em parte devido a sua maior área superficial e parte pelas forças químicas de atração entre os hidrocarbonetos e os argilominerais (KOWALSKA; GÜLER; COCKE, 1994; BERGAMASCHI et al., 1997).

O carbono orgânico total é um dos indicadores mais importantes de matéria orgânica, pois cerca de metade da matéria orgânica é composta por carbono (BIANCHI; CANUEL, 2011). Combinado com valores de nitrogênio é possível obter razões C/N (mol/mol) que servem como base para inferir se a matéria orgânica é de origem marinha ou terrígena (MEYERS, 1997).

Diferenças na composição estrutural dos seres vivos são responsáveis pelos diferentes valores de razões C/N. Enquanto plantas vasculares C/N apresenta valores maiores que 17, para microalgas os valores ficam entre 5 e 7. Isso se deve ao fato de que organismos como plâncton são ricos em proteínas e compostos abundantes em nitrogênio, enquanto plantas superiores tem em sua composição grandes quantidades de compostos ricos em carbono, como os carboidratos e lignina (ASPINALL, 1970; BIANCHI; CANUEL, 2011). A Tabela 1 apresenta um resumo

geral dos valores típicos das razões C/N encontrados na literatura para diferentes fontes, tanto aquáticas quanto terrígenas.

Tabela 1: Razões C/N para fontes marinhas e terrígenas de matéria orgânica

<i>Name</i>	<i>[C:N]_a</i>	<i>References</i>
Marine sources		
Brown macroalgae	12 to 23	Goñi and Hedges (1995)
Green macroalgae	8 to 15	Goñi and Hedges (1995)
Red macroalgae	9 to 10	Goñi and Hedges (1995)
Seagrasses		
Phytoplankton	7	Goñi and Hedges (1995)
Zooplankton	4 to 6	Goñi and Hedges (1995)
Gram-positive bacteria	6	Goñi and Hedges (1995)
Gram-negative bacteria	4	Goñi and Hedges (1995)
Oceanic particulate matter	4.5 to 10	Sterner and Elser (2002)
Terrigenous sources		
Grass	10	Emerson and Hedges (2008)
Tree leaves	10	Emerson and Hedges (2008)
Mangrove leaves (green)	49	Benner et al. (1990)
Mangrove leaves (senescent)	96	Benner et al. (1990)
Emergent vascular plants	12 to 108	Cloern et al. (2002)
C ₃ saltmarsh plants	11 to 169	Cloern et al. (2002)
C ₄ saltmarsh plants	12 to 65	Cloern et al. (2002)
Terrestrial woody	13 to 89	Cloern et al. (2002)

Fonte: (BIANCHI; CANUEL, 2011)

3.3. Razões Isotópicas

As razões isotópicas complementam a informação das razões C/N. Ocorrências naturais de isótopos de carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio podem ser usadas como *proxies* para inferir a origem da matéria orgânica, tendo a vantagem de suas razões serem constantes com em função de sua origem e se manterem inalteradas mesmo ao passar por processos de diagênese.

Como a composição isotópica da molécula indica a composição isotópica do organismo que a sintetizou, os isótopos são capazes de indicar a origem do carbono utilizado pelo produtor (HAYES, 1993). A razão de ¹³C e ¹²C, por exemplo, é maior em ambientes marinhos e menor em ambientes terrígenos. Isso permite ao pesquisador fazer inferências a respeito de onde foi gerada a matéria orgânica, que hoje está no fundo do mar (LIBES, 2009; BIANCHI; CANUEL, 2011).

O cálculo das razões isotópicas utilizado em geoquímica não é apenas uma razão simples entre dois valores. Como normalmente um isótopo é muito mais abundante que o outro, apenas realizar a divisão de um pelo outro geraria valores de difícil interpretação dos mesmos

e de sua variação relativa. Para facilitar a comparação e para obter valores mais simples é usado um valor padrão de referência. A Figura 2 apresenta a fórmula utilizada para o cálculo da razão isotópica do carbono 13 ($\delta^{13}\text{C}$).

Figura 2: Exemplo de fórmula usada para o cálculo da razão de isótopos estáveis

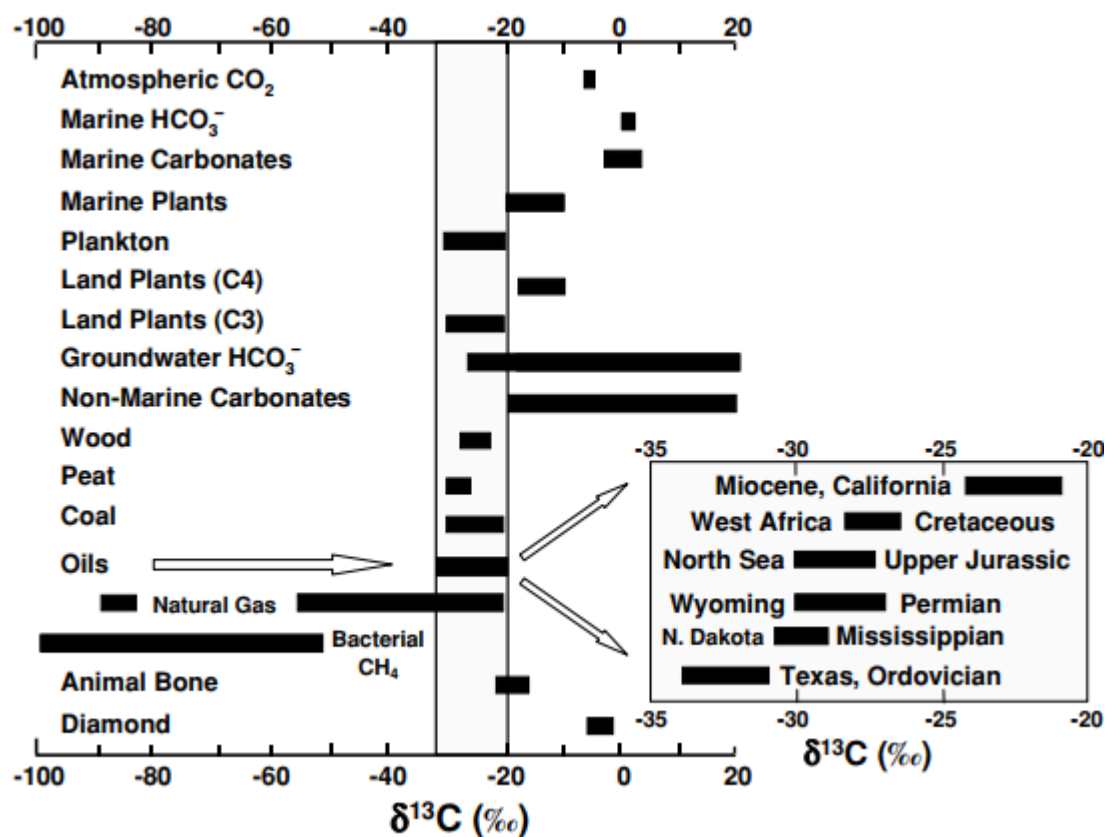
$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \text{‰}$$

Fonte: <https://en.wikipedia.org/wiki/%CE%9413C>

Observe que no numerado são utilizados os valores dos isótopos ^{13}C e ^{12}C da amostra e no denominador são utilizados os valores dos isótopos do padrão. O material de referência padrão para oxigênio e carbono é o PDB (*Peedee belemnite*), baseado em um fóssil marinho cretáceo, *Belemnitella americana*, o qual é originário da formação Peedee na Carolina do Sul. O material possuía quantidades anormalmente altas da razão $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$ (0,01118) e foi estabelecido com o valor de $\delta^{13}\text{C}$ igual a zero (BRAND et al., 2014).

Alguns fatores como quantidade de dióxido de carbono e taxa de crescimento podem afetar a concentração de diferentes isótopos de carbono durante a produção primária. Diferentes tipos de seres vivos produzem matéria orgânica por processos diferentes e com diferentes abundancias relativas de ^{13}C . Por isso variações da razão isotópica do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) podem ser usadas para inferir a origem da matéria orgânica e em conjunto com outros *proxies* descrever o ambiente pretérito (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). A Figura 3 apresenta alguns valores encontrados na literatura para plantas superiores C3 e C4 (angiospermas), madeira, carvão, petróleo, organismos marinhos como plâncton e plantas marinhas, e até mesmo para o CO_2 atmosférico e carbonatos marinhos.

A variação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ em plantas superiores se da pelo uso de diferentes tipos de síntese nas plantas C3 e C4, mecanismo de Clavin e mecanismo de Hatch-Slack respectivamente (HAYES, 1993; PEREIRA BAETA, 2008)

Figura 3: Razões isotópicas do carbono 13 ($\delta^{13}\text{C}$)

Fonte: (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005)

As diferenças de massas entre um isótopo e outro são mais proeminentes em elementos leves como o hidrogênio, pois a diferença proporcional entre eles é maior. O deutério (^2H) por exemplo possui massa igual a 2 u, enquanto o isótopo ^1H , o mais abundante, possui massa igual a 1u. Isso representa uma diferença de massa de 100% entre os dois. No carbono, a diferença entre o isótopo ^{12}C e o isótopo ^{13}C , cuja massas são 12u e 13u respectivamente, representa menos de 10% do valor da massa do isótopo mais abundante (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

3.4. Marcadores Moleculares

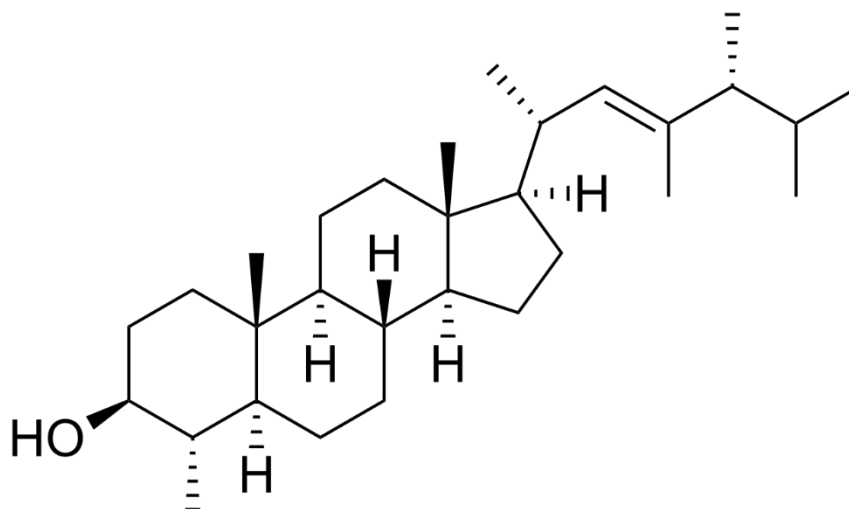
Dentre a imensa gama de compostos orgânicos presentes na natureza um grupo especial é o dos marcadores moleculares. Também chamados de biomarcadores, os marcadores moleculares são moléculas cujas análises permitem ao pesquisador fazer inferências sobre a origem da matéria orgânica estudada ou sobre contaminantes (EGANHOUSE, 2004).

Para ser considerado um marcador molecular a molécula deve conter as seguintes características fundamentais: (1) Ser comum para um certo organismo ou grupo de organismos; (2) A parte principal de identificação da molécula deve ser resistente e quimicamente estável a fim de resistir ao soterramento e a diagênese (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005)

Substâncias comuns como metano (CH₄) e grafite, por exemplo, não são marcadores moleculares. Por serem substâncias de estrutura simples e poderem ter origem de várias tipos de seres vivos falham em atender o critério (1) e portanto não servem como marcadores moleculares (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Um exemplo de marcador molecular é o dinosterol, um eteróide associado majoritariamente a presença de dinoflagelados no ambiente (BOON et al., 1979; SANGIORGI et al., 2005; SHINOZAKI et al., 2015) (Figura 4). Ao observar a presença de dinosterol na amostra, o pesquisador pode inferir que houve presença de dinoflagelados no momento em que a matéria orgânica foi depositada.

Figura 4: Formula estrutural do dinosterol

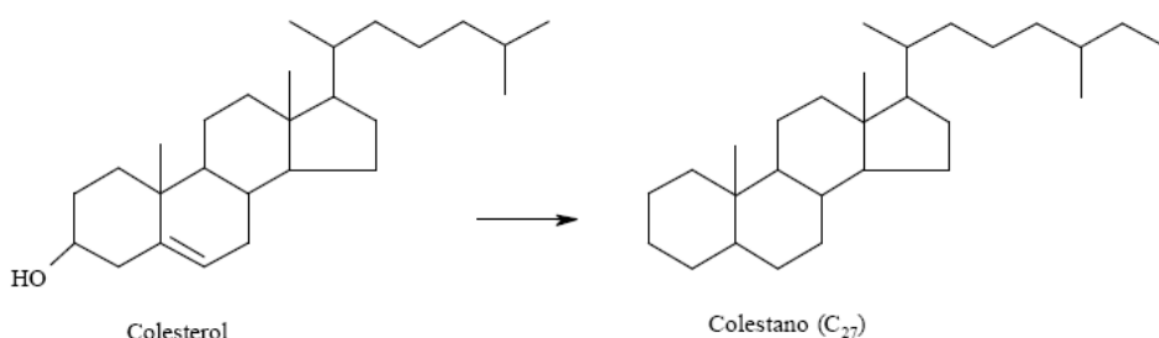


Outro exemplo de marcador molecular é o colesterol. O Colesterol é o principal esteroide de origem animal (SOJINU et al., 2012), mas também está presente em outros organismos como algas, diatomáceas, fitoplâncton e zooplâncton (LOGAN et al., 2001).

Além de sua forma original, os marcadores moleculares podem sofrer algumas alterações, como por exemplo levar a perda dos grupos funcionais. As fortes ligações covalentes do carbono, por outro lado, fazem com que a estrutura principal dos hidrocarbonetos seja preservada, mesmo após processos de diagênese, oxidação e redução. A molécula resultante pode ser correlacionado ao seu precursor biológico (EGLINTON; MURPHY, 1969). A fração

original da matéria orgânica é chamada de biolipídio, enquanto isso, após sofrer alterações os marcadores moleculares podem ser chamados de geolipídios (BOURBONNIERE; MEYERS, 1996). Na Figura 5 podemos observar o biolipídio colesterol, com seu grupo funcional (OH) e seu equivalente geolipídio, o colestano.

Figura 5: Fórmula estrutural do Colesterol e do Colestano



Em sedimentos marinhos são encontradas distribuições complexas de hidrocarbonetos, podendo variar desde quantidades traço em ambientes prístinos até várias partes por milhão em ambientes contaminados. (VOLKMAN et al., 1992).

Os marcadores moleculares são usados para muitos fins, como por exemplo, para a caracterização de rochas geradoras de petróleo e determinação do sistema petrolífero (DA SILVA, 2007). Eles permitem aos geocientistas fazer interpretações da formação e acumulação dos hidrocarbonetos e as condições de temperatura e pressão as quais as rochas foram submetidas. Marcadores moleculares são importantes para realizar análises forenses de óleo também. O petróleo é formado por uma mistura complexa de hidrocarbonetos. Cada tipo de petróleo possui uma assinatura única de compostos, o chamado *fingerprint*. Portanto, a análise química dos marcadores moleculares pode ser utilizada para determinar a origem de óleo derramado, monitorar processos de degradação e intemperismo (WANG; STOUT; FINGAS, 2006)

Outra finalidade é a reconstrução paleoambiental, ou seja, a reconstrução das características de ambientes pretéritos. Os sedimentos possuem a capacidade de acumular compostos químicos ao longo do tempo e por isso têm sido amplamente utilizados como indicadores de saúde ambiental de ambientes atuais e como reconstrução paleoambiental. As

variações dos marcadores moleculares poder registrar o início, aumento ou diminuição do aporte de alguma substância (MARTINS, 2005).

Há na literatura exemplos de aplicação de análises ambientais utilizando marcadores moleculares em ambientes costeiros. Os rios e suas bacias de drenagem devido a sua importância econômica e ambiental tem sido alvo de vários estudos.

Marcadores moleculares foram utilizados em estudos *multi-proxy* para caracterizar a matéria orgânica depositada na plataforma continental adjacente a foz do rio Parnaíba do Sul. O rio Parnaíba do Sul é um rio de tamanho médio, com uma bacia de drenagem de 55400 km² ele tem sido alterado por diversas atividades oriundas da intensa ocupação humana da região. A distribuição espacial e temporal dos marcadores moleculares evidenciou que alterações no regime de chuva e correntes ficam registrados na matéria orgânica (CARREIRA et al., 2014)

Existem exemplos de aplicação de marcadores moleculares nos mais diversos locais do mundo. Na África, no delta do rio Níger, Nigéria, marcadores moleculares (n-alcanos e esteroides) foram empregados para avaliar os impactos antropogênicos na área (SOJINU et al., 2012). Na Europa, marcadores moleculares foram utilizados para analisar o rio Danúbio, o segundo mais longo do continente (MICIĆ et al., 2011). Na Ásia, foram realizados estudos com marcadores moleculares desde a zona de desembocadura do estuário do Rio das Pérolas, Zhu Jiang em mandarim, em direção ao oceano até uma profundidade de 85m (PENG et al., 2005).

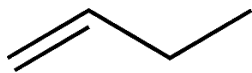
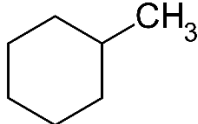
Dentre as classes de marcadores moleculares, três muito utilizadas serão explanadas a seguir:

- Hidrocarbonetos alifáticos (n-alcanos)
- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA);
- Esteroides.

3.5. Hidrocarbonetos Alifáticos

Em química orgânica os hidrocarbonetos podem classificados segundo diversos critérios. Um deles divide os compostos em dois grupos: alifáticos e aromáticos. Os compostos alifáticos podem ter tanto cadeias abertas quanto cíclicas, mas não contém em sua estrutura anéis aromáticos (IUPAC, 2009a). O segundo grupo, como o nome já sugere, são os que possuem ao menos um anel aromático em sua estrutura. A Tabela 2 mostra alguns exemplos de hidrocarbonetos alifáticos. Tabela 2: Exemplos de hidrocarbonetos

Tabela 2: Exemplos de hidrocarbonetos

Nome	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural
Etano	C_2H_6	$ \begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C & -C-H \\ & \\ H & H \end{array} $
Pentano	C_5H_{12}	$ \begin{array}{ccccccc} H & H & H & H & H \\ & & & & \\ H-C & -C & -C & -C & -C-H \\ & & & & \\ H & H & H & H & H \end{array} $
Octano	C_8H_{18}	$ \begin{array}{cccccccc} H & H & H & H & H & H & H & H \\ & & & & & & & \\ H-C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C-H \\ & & & & & & & \\ H & H & H & H & H & H & H & H \end{array} $
Decano	$C_{10}H_{22}$	$ \begin{array}{cccccccccc} H & H & H & H & H & H & H & H & H & H \\ & & & & & & & & & \\ H-C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C & -C-H \\ & & & & & & & & & \\ H & H & H & H & H & H & H & H & H & H \end{array} $
1-Butano	C_4H_8	
1,2-Butadieno	C_4H_6	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_2C=C=C \\ \\ H \end{array} $
Metilciclohexano	C_7H_{14}	

Fonte: elaborada pelo autor

Os compostos alifáticos são uma classe de bons marcadores moleculares devido a sua especificidade, natureza hidrofóbica e alta resistência a degradação no ambiente (SOJINU et al., 2012).

Dentre os hidrocarbonetos alifáticos, o grupo analisado neste estudo foi o dos n-alcanos. Os n-alcanos são um grupo de hidrocarbonetos alifáticos, acíclico, não ramificados e de fórmula geral C_nH_{2n+2} (IUPAC, 2009b). O valor de n começa em 1 para o metano, o primeiro termo da série homóloga dos n-alcanos, e aumenta de 1 em 1. O segundo termo ($n=2$) é o etano, e assim sucessivamente (SEYFFERT, 2008).

Algumas propriedades da série homóloga variam com certa regularidade. A solubilidade dos n-alcanos, por exemplo, é inversamente proporcional ao seu peso molecular. Enquanto o decano (n-C10), possui solubilidade igual a 52 $\mu\text{g/L}$, o tetracosano (c-C24) possui apenas

$6 * 10^{-7} \mu\text{g/L}$. (SEYFFERT, 2008) Tabela 3. Por outro lado, propriedades como o ponto de fusão e ponto de ebulição aumentam diretamente proporcionalmente ao aumento do peso molecular na série homóloga (COSTA, 2016).

Tabela 3: Solubilidade dos n-alcanos em água

Composto	Solubilidade em água ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Decano (C10)	52
Undecano (C11)	40
Dodecano (C12)	3,7
Tridecano (C13)	1,0
Tetradecano (C14)	0,7
Pentadecano (C15)	0,08
Hexadecano (C16)	0,05
Heptadecano (C17)	0,006
Octadecano (C18)	0,004
Nonadecano (C19)	0,0004
Eicosano (C20)	0,0003
Tetracosano (C24)	0,0000006

Fonte: (NEFF, 2002)

Tanto os organismos terrestres, como plantas superiores, quanto os marinhos, como fitoplâncton e zooplâncton, são capazes de sintetizar n-alcanos (NISHIGIMA; WEBER; BÍCEGO, 2001; BÍCEGO et al., 2006). Cada classe de organismo, devido a peculiaridades biológicas costuma sintetizar n-alcanos limitados dentro de uma faixa estreita de números de carbonos da série homóloga (VOLKMAN et al., 1992; SEYFFERT, 2008). A Tabela 4 apresenta um sumário das faixas do número de carbono das cadeias carbônicas e o número predominante para diferentes tipos de organismos fonte.

Tabela 4: Tamanho predominante das cadeias carbônicas por ambiente

Organismo	Ambiente	Cadeia Carbônica	Carbono Dominante
Bactérias fotossintéticas	Pelágico	C ₁₄ - C ₂₉	C ₁₇ , C ₂₆
Bactérias não fotossintéticas	Bêntico	C ₁₅ - C ₂₈ C ₁₅ - C ₂₉	C ₁₇ -C ₂₀ C ₁₇ e C ₂₅
Cianobactérias	Pelágico	C ₁₄ - C ₁₉	C ₁₇
Algas	Pelágico	C ₁₅ - C ₂₁	C ₁₇
Zooplâncton	Pelágico	C ₁₈ - C ₃₄ C ₂₀ - C ₂₈	C ₁₈ C ₂₄
Plantas Superiores	Terrestres	C ₁₅ - C ₃₇	C ₂₇ , C ₂₉ ou C ₃₁

Fonte: (COSTA, 2016)

Uma maneira prática de estimar se os n-alcanos são de origem terrestre ou marinha é através do índice preferencial de carbonos (IPC), também conhecido como CPI do inglês *carbono preference index*. Esse artifício matemático permite ao pesquisador avaliar se dentro os n-alcanos presentes há predominância de compostos com números pares ou ímpares de carbonos. Alguns autores optam ainda por subdividir o IPC em diferentes faixas para valores baixos, médios e altos da quantidade de carbonos (EGANHOUSE et al., 1997).

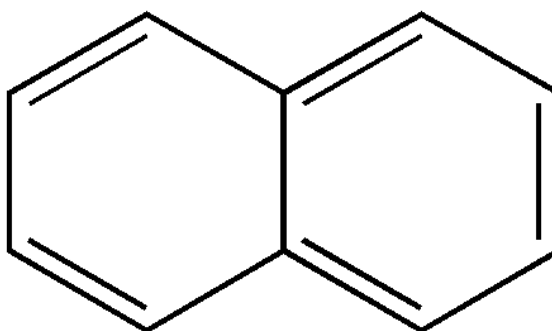
$$IPC = \frac{\sum(C \text{ ímpares } C_{15} \dots C_{33} + C \text{ ímpares } C_{17} \dots C_{35})}{2 \sum(C \text{ pares } C_{16} \dots C_{34})} \quad (1)$$

Aportes continentais, como por exemplo plantas superiores, apresentam predominância de n-alcanos de cadeias ímpares (BRAY; EVANS, 1961; TISSOT; WELTE, 1984; EGANHOUSE et al., 1997). Petróleo e sedimentos contaminados por óleo por outro lado não apresentam preferência entre n-alcanos com números pares ou ímpares de carbono, ou seja o seu Índice Preferencial de Carbono aproxima-se de valores iguais a 1 (CLARK JR.; BLUMER, 1967; BOURBONNIERE et al., 1997).

3.6. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), também conhecidos como PAH do inglês *polyaromatic hydrocarbons*, são hidrocarbonetos que possuem ao menos dois anéis aromáticos em sua estrutura. O naftaleno ($C_{10}H_8$) é o composto mais simples desse grupo (Figura 2).

Figura 6: Fórmula química estrutural do naftaleno, o HPA mais simples



Fonte: elaborada pelo autor

Os compostos do grupo dos HPAs apresentam altos pontos de ebulição, altos pontos de fusão, baixas pressões de vapor e baixa solubilidade em água. Essas características, bem como a resistência a oxirredução, estão relacionadas ao peso molecular (SEYFFERT, 2008).

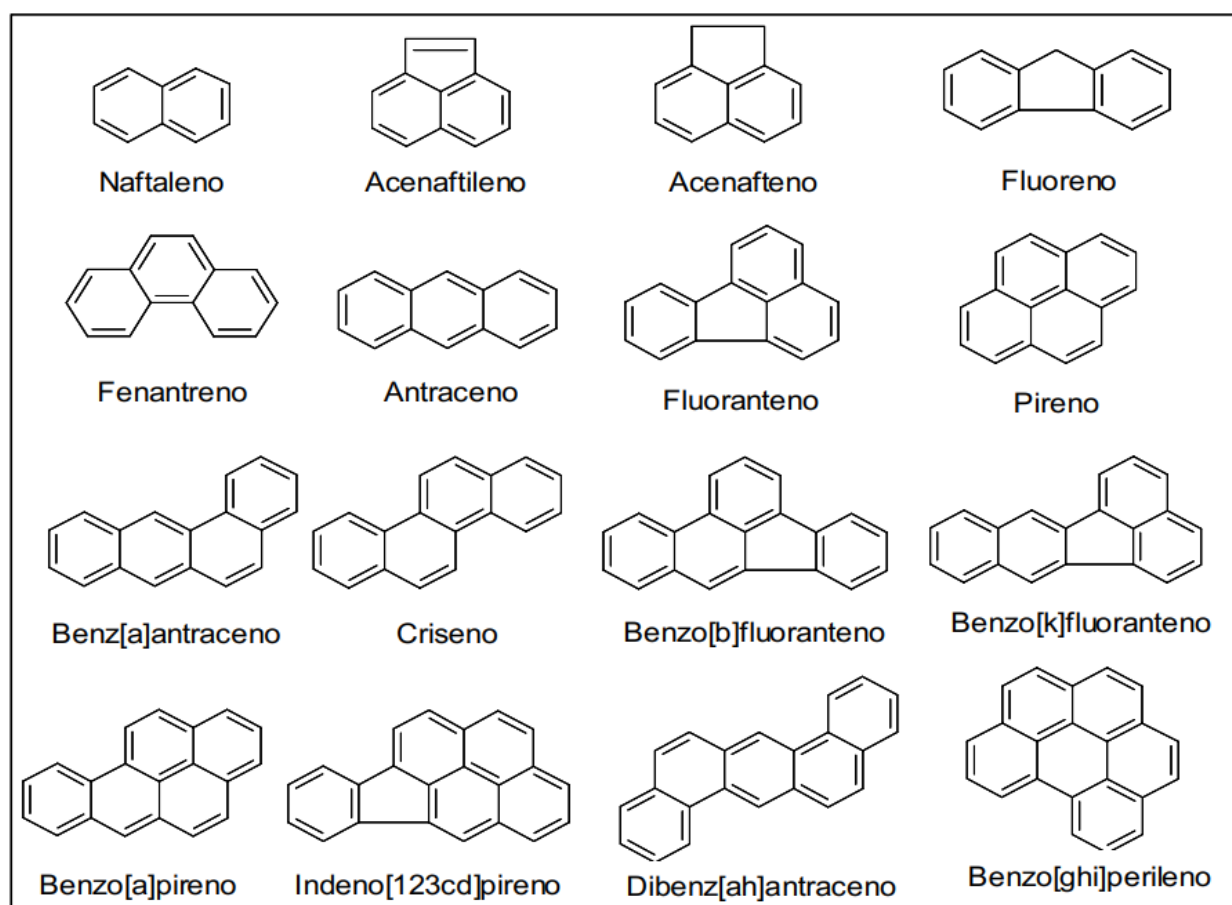
OS HPAs podem ser classificados em dois grupos: parentais e alquilados. Os HPAs alquilados apresentam ramificações de cadeias hidrocarbônicas alifáticas, enquanto os parentais não (MENICONI, 2007).

Quanto a sua toxicidade, os primeiros estudos sobre hidrocarbonetos policíclicos aromáticos surgiram no ano de 1775. Sir Percival Poot correlacionou a incidência de câncer dos limpadores de chaminés de Londres com a exposição a fuligem. Posteriores investigações vieram a constatar que os agentes carcinogênicos presentes nesses materiais eram os HPAs (MAUAD, 2010).

Anos mais tarde, na década de 80, estudos foram realizados sobre o impacto carcinogênico dos HPAs oriundos de combustão incompleta de derivados de carvão e petróleo (THOMSON; MULLER, 1998).

A agência americana de proteção ambiental (USEPA) definiu 16 HPAs poluentes como prioritários para estudos ambientais. Estes compostos são importantes devido a sua alta toxicidade aos seres vivos, incluindo os seres humanos. Alguns inclusive possuem potencial carcinogênico e mutagênico (COSTA, 2016). Na Figura 7 e Tabela 9 são apresentados esses 16 compostos e suas propriedades físico-químicas.

Figura 7: HPAs prioritários em estudos ambientais segundo a USEPA



Fonte: (MEIRE, 2006)

Tabela 5: Propriedades físico-químicas dos 16 HP prioritários da USEPA

<i>HPAs</i>	No. de anéis	PM (g.mol⁻¹)	S (mg.L⁻¹)	PV (Pa)	H (Pa m³.mol⁻¹)	Log K_{oa}
Naftaleno	2	128	31	10,4	43,01	3,37
Acenaftileno	3	150	16,1	0,9	8,4	4,00
Acenafteno	3	154	3,8	0,3	12,17	3,92
Fluoreno	3	166	1,9	0,09	7,87	4,18
Fenantreno	3	178	1,1	0,02	3,24	4,57
Antraceno	3	178	0,045	0,001	3,96	4,54
Fluoranteno	4	202	0,26	0,00123	1,037	5,22
Pireno	4	202	0,132	0,0006	0,92	5,18
Benz[a]antraceno	4	228	0,011	0,011	0,581	5,91
Criseno	4	228			0,065	5,86
Benz[b]fluoranteno	5	252	0,0015	0,00015		5,80
Benz[k]fluoranteno	5	252	0,0008	0,0008	0,016	6,00
Benzo[a]pireno	5	252	0,0038	0,0038	0,046	6,04
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	278			0,003	
Dibenzo[a,h]antraceno	5	278	0,0006	0,0006		6,75
Benzo[g,h,i]perileno	6	268	0,00026	0,00026	0,075	6,50

Fonte: (MEIRE, 2006)

Devido ao seu potencial tóxico para os seres vivos, agências e órgãos de diversos países tem estabelecido critérios e valores de referência limite para os HPAs em corpos de água e sedimentos. Para a águas marinhas, a NOAA estabelece uma concentração máxima de 300 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cada HPA, com exceção do acenafteno e naftaleno, 970 e 2350 respectivamente $\mu\text{g L}^{-1}$. No Brasil a resolução nº 357, de 17 de março de 2005 do CONAMA estabelece diferentes critérios para diferentes usos das águas, tanto doces quanto salinas e salobras. Na classe I, a qual existe o cultivo de organismos para o consumo humano, os teores individuais de HPAs são 0,018 $\mu\text{g L}^{-1}$ (MENICONI, 2007).

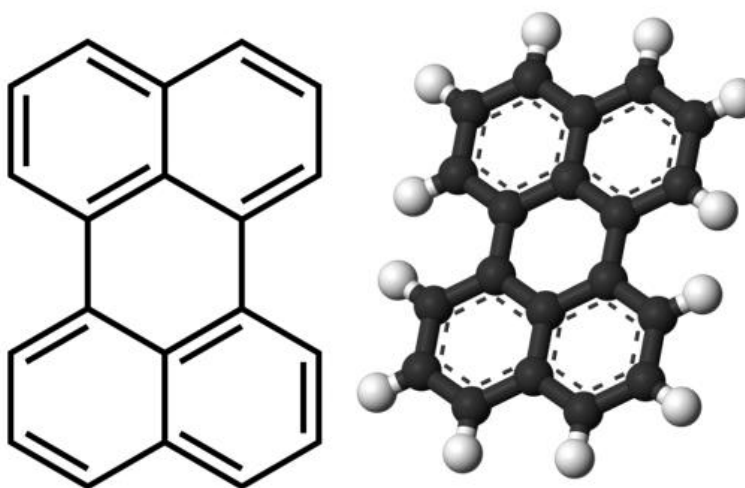
Quanto a sua origem os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos podem ser divididos em três grandes grupos: (1) pirolíticos; (2) petrogênicos e (3) biogênico e diagenético (STOGIANNIDIS; LAANE, 2015).

Os HPAs pirolíticos tem origem nas reações de combustão incompleta da matéria orgânica em altas temperaturas, em especial queima de carvão mineral, madeira e gás e óleo. Enquanto os HPAs petrogênicos são formados por processos diagênicos de maturação de petróleo, os quais ocorrem em temperaturas mais baixas que os pirolíticos e em escala de tempo geológica (MENICONI, 2007; HARRIS et al., 2011). Por fim, os HPAs biogênicos tem origem em lentas transformações da matéria orgânica no fundo de lagos e oceanos e os HPAs

diagenéticos são produzidos por plantas, algas, microrganismos, etc (STOGIANNIDIS; LAANE, 2015).

Um HPA importante do último grupo citado é o perileno (Figura 8). O perileno pode ser produzido por biossíntese de diversos precursores terrestres (como o pigmento perilenoquinona); em condições anóxicas; ou em sedimentos aquáticos, tanto de água doce quanto marinhos (MOHAMAD PAUZI ZAKARIA et al., 2002; BOLL; CHRISTENSEN; HOLM, 2008; STOGIANNIDIS; LAANE, 2015).

Figura 8: Estrutura molecular do perileno



Diversos estudos quantitativos e qualitativos apontam a predominância do perileno em relação a outros HPAs em sedimentos marinhos. O perileno é um composto que possui grande área de ocorrência podendo ser frequentemente encontrado em sedimentos marinhos em condições redutoras. São comumente encontrados em níveis de *background* em níveis de 10 ppb (VENKATESAN, 1988).

3.6.1. Razões de diagnóstico e somatórios

Para analisar a origem da matéria orgânica geradora dos HPAs uma maneira é através do uso de razões de diagnóstico. Essas razões permitem diferenciar contaminantes de origem pirolítica ou petrogênica e são amplamente utilizadas na literatura (YUNKER et al., 2002; DE LUCA et al., 2004; KIM; KENNICUTT; QIAN, 2008; STOGIANNIDIS; LAANE, 2015; DOS SANTOS et al., 2017). Na Tabela 6 são apresentadas algumas das razões comumente utilizadas.

Tabela 6: Razões diagnóstico para HPAs

Razões ¹	Caracterização de origem		Referências
	Petrogênico	Pirolítico	
Fen./Antr.	>15	< 10	Budzinski <i>et al.</i> , 1997
Fluor./Pir.	< 1	> 1	Readman <i>et al.</i> , 2002
Naf./Fen.	>>1		Steinhauer e Boehm, 1992
Ind./B[ghi]P.	>1	< 1	Wasserman <i>et al.</i> , 2001
Fluor./(Fluor.+ Fen.)	< 0.1	>0.1	Yunker <i>et al.</i> , 2002
Fluor./(Fluor.+ Pir.)	< 0.5	>0.5	Yunker <i>et al.</i> , 2002
Ind./(Ind. + B[ghi]P.)	< 0.2	>0.5	Yunker <i>et al.</i> , 2002

¹Fen. – Fenantreno; Antr. – Antraceno; Fluor. – Fluoranteno; Pir. – Pireno; Naf. – Naftaleno; Ind. – Indeno[123cd]pireno; B[ghi]P. – Benzo[ghi]perileno.

Fonte: (MEIRE, 2006)

O princípio por trás do funcionamento dessas razões diagnósticos é a termodinâmica. Compostos pirolíticos são gerados rapidamente e em altas temperaturas, normalmente reações de combustão, dando origem a isômeros de relativa baixa estabilidade. Por outro lado, compostos petrogênicos são gerados através de processos que duram longos períodos de tempo, como na catagenese da matéria orgânica na formação do petróleo, dando origem a isômeros com maior estabilidade (DOS SANTOS *et al.*, 2017).

Outra alternativa encontrada para caracterização da origem de HPAs é a avaliação do somatório de todos os HPAs ou de algumas de suas frações em relação a alguns valores de referência (COSTA, 2016). Naftaleno e Perileno podem as vezes serem excluídos de somatórios devido ao primeiro ser um contaminante comum de laboratório e o segundo ter origem não antropogênica (STOGIANNIDIS; LAANE, 2015).

Tabela 7: Somatórios diagnóstico de HPAs

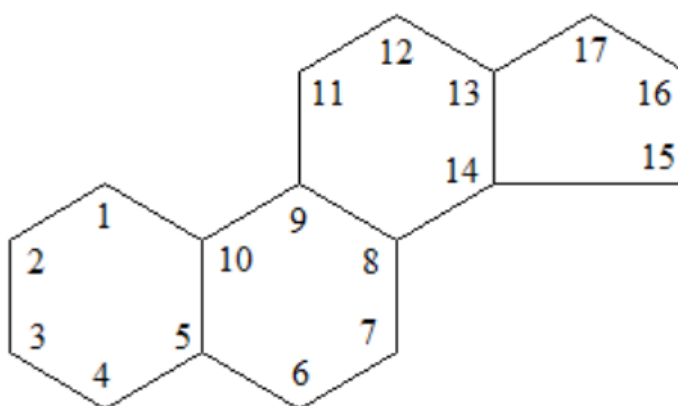
Somatórios	Quantificação	Caracterização	Referências
Σ -HPAs	> 500 ng/g	Contaminado	Notar <i>et al.</i> , 2001
	250 - 500 ng/g	Moderadamente Poluído	
Σ -alquil-HPAs	↑ concentrações	Origem Petrogênica	Yunker <i>et al.</i> , 2002
Σ - HPAs (2 - 3 anéis)	↑ concentrações	Origem Petrogênica	Wang <i>et al.</i> , 1999
		Origem Pirolítica	Yunker <i>et al.</i> , 2002
Σ - HPAs (4 - 6 anéis)	↑ concentrações	Origem Pirolítica	Neff, 1979; Yunker, 2002
%Perileno	> 10%	Sugere origem natural deste composto	Colombo <i>et al.</i> , 1989

Fonte: (COSTA, 2016)

3.7. Esteroides

Os esteroides são componentes essenciais às células de todos os organismos eucariontes (VOLKMAN, 2003). Eles são compostos biosintetizados e possuem uma grande variedade estrutural. Em comum todos os esteroides apresentam uma estrutura básica composta de 17 carbonos, a qual é composta por 3 anéis de 6 carbonos e um anel de 5 carbonos (Figura 9). Na literatura, os esteroides mais usados para estudos geoquímicos e ambientais possuem entre 27 e 30 carbonos em sua estrutura .(BRAUN, 2006; AGUIAR, 2010; SENATORE, 2010).

Figura 9: Estrutura básica de um esterol



Os esteroides podem também ser subdivididos em esteróis e estanonas a depender do grupo funcional que acompanha a molécula. Esteróis são álcoois esteroides, possuem o grupo funcional hidroxila ligado a C₃ e uma cadeia alifática ramificada de oito ou mais carbonos em C₁₇. As estanonas, por sua vez, possuem o grupo funcional cetona ao invés da hidroxila em C₃ (BRAUN, 2006). Na Tabela 8 são apresentados alguns exemplos de esteroides, suas nomenclaturas usuais e oficiais, estrutura química e principais fontes.

Alguns esteroides como o coprostanol e seu isômero, o epicoprostanol, são indicadores de contaminação fecal e presença de esgoto. O coprostanol é resultante da biohidrogenação do colesterol por bactérias entéricas de animais de sangue quente, inclusive os seres humanos. O epicoprostanol por sua vez é originado pela decomposição aeróbica de lodo de estações de tratamento de esgoto (SEGUEL et al., 2001; STEFENS et al., 2007; SOUZA et al., 2012).

Esteroides como o colesterol possuem múltiplas fontes, dificultando uma correlação direta do material estudado com sua origem. Por outro lado, esteroides como o dinosterol tem uma gama de origem mais restrita, sendo produzido quase exclusivamente por dinoflagelados e algumas diatomáceas (VOLKMAN, 1986; VOLKMAN et al., 1993; YUAN et al., 2018).

Assim como no caso dos alifáticos como dos HPAs, para os esteroides também existem razões de diagnóstico ambiental. Um exemplo é a razão coprostanol/colesterol. Quando essa razão é maior que 0,2 ela indica que o ambiente possui contaminação. Outro exemplo de razão diagnóstica de esteroides é a razão coprostanol/(coprostanol+colestanol), a qual indica ambientes poluídos quando seu valor é entre 0,7 e 1,0 (GRIMALT et al., 1990; SEGUEL et al., 2001).

Tabela 8: Número de Carbonos, nomenclatura oficial e usual, fontes e estruturas dos principais esteroides utilizados

Nº DE CARBONOS	ESTEROL (NOME USUAL E OFICIAL)	PRINCIPAIS FONTES	ESTRUTURA QUÍMICA
C ₂₇	Cetona Coprostanona (5 β (H)-Coprostanona);	Animais superiores (focas, elefantes marinhos e baleias) e esgoto	
	Coprostanol (27 Δ^0) (5 β -colest-3 β -ol);	Animais superiores (homem, focas, elefantes marinhos e baleias)	
	Epicoprostanol (27 Δ^0) (5 β -colest-3 α -ol);	Animais superiores (focas, elefantes marinhos e baleias) e lodo do tratamento de esgoto	
	Deidrocolesterol (27 $\Delta^{5,22E}$) (colest-5,22E-dien-3 β -ol);	Fito e zooplâncton	
	Deidrocolestanol (27 Δ^{22E}) (5 α -colest-22-en-3 β -ol);	Diagênese	
	Colesterol (27 Δ^5) (colest-5-en-3 β -ol) e	Fito e zooplâncton, mamíferos e aves	
C ₂₈	Colestanol (27 Δ^0) (5 α -colest-3 β -ol);	Diagênese	
	Brassicasterol (28 $\Delta^{5,22E}$) (24-metil-colest-5,22E-dien-3 β -ol);	Blooms de diatomáceas e primnesiofitas	
	Brassicastanol (28 Δ^{22E}) (24-metil-colest-22E-en-3 β -ol);	Diagênese	
	Campesterol (28 Δ^5) (24-metil-colest-5-en-3 β -ol) e	Plantas superiores, musgos, cianobactérias, primnesiofitas e algas verdes	
	Campestanol (28 Δ^0) (24-metil-colest-3 β -ol).	Diagênese	
C ₂₉	Campesterol (28 Δ^5) (24-metil-colest-5-en-3 β -ol) e	Plantas superiores, musgos, cianobactérias, primnesiofitas e algas verdes	
	Campestanol (28 Δ^0) (24-metil-colest-3 β -ol).	Diagênese	
	Estigmasterol (29 $\Delta^{5,22E}$) (24-etil-colest-5,22E-dien-3 β -ol);	Plantas superiores, macroalgas, cianobactérias, primnesiofitas, algas verdes e diatomácea	
	Estigmastanol (29 Δ^{22E}) (24-etil-colest-22E-en-3 β -ol);	Diagênese	
	Sitosterol (29 Δ^5) (24-etil-colest-5-en-3 β -ol) e	Plantas superiores, macroalgas, cianobactérias, primnesiofitas e algas verdes	
	Sitostanol (29 Δ^0) (24-etil-5 α -colest-3 β -ol).	Diagênese	
C ₃₀	Dinosterol (30 Δ^{22E}) (4 α ,23,24-trimetil-colest-22E-en-3 β -ol).	Dinoflagelados e diatomácea	

Fonte: (AGUIAR, 2010)

3.8. Datação

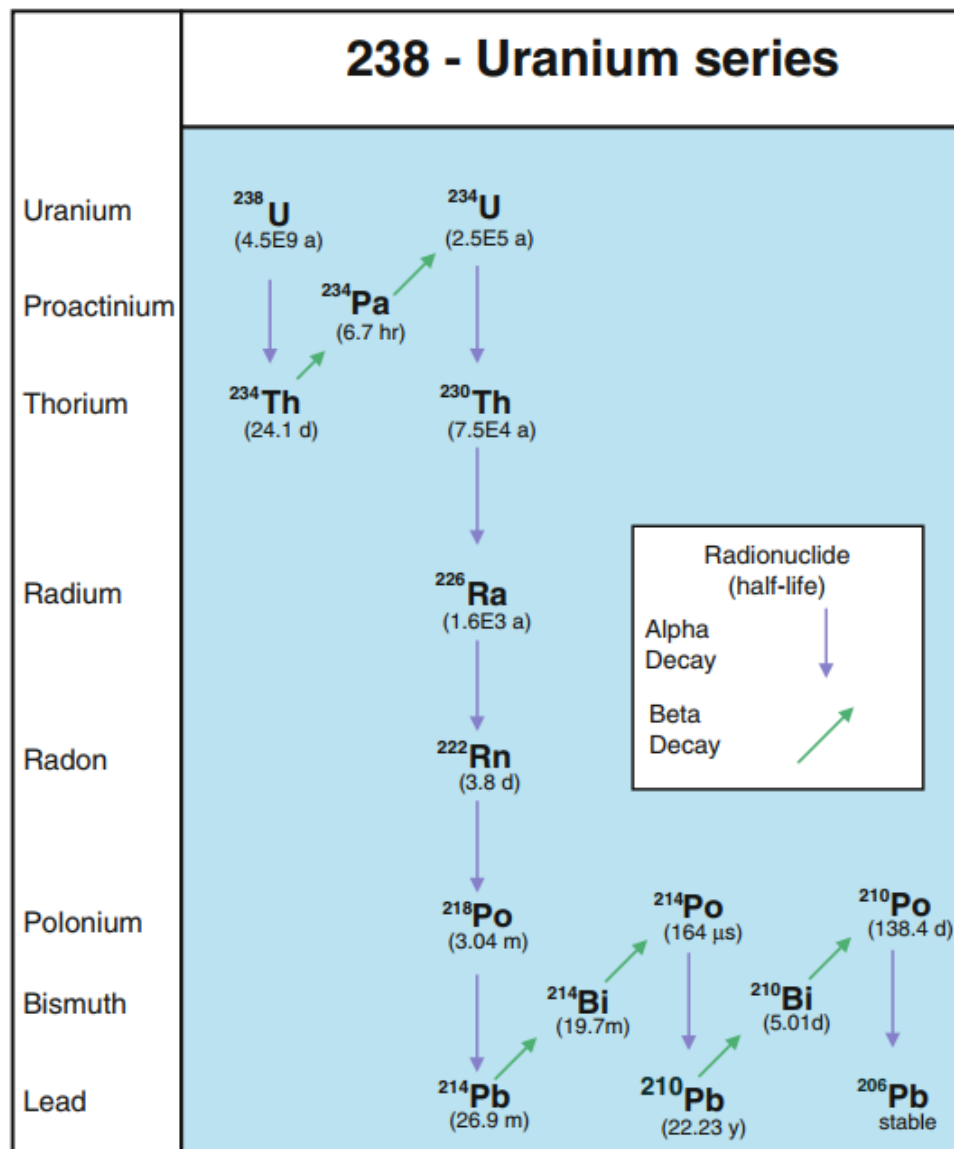
O uso de testemunhos sedimentares combinados com processos de datação permite ao pesquisador correlacionar uma variação vertical dos *proxies* examinados em uma variação cronológica. Para verificação do histórico deposicional em sedimentos de até 150 anos atrás normalmente faz-se uso do método de espectrometria de raios-gama para o ^{210}Pb (COSTA, 2016).

Os primeiros usos do ^{210}Pb como marcador geocronológico datam da década de 60. Em 1964 um dos primeiros usos da técnica se originou da necessidade dos pesquisadores de datar acumulações de neve e gelo no Ártico (CROZAZ; PICCIOTTO; DE BREUCK, 1964). Logo após, na década de 70, foram realizadas aplicações em oceanografia, para datar sedimentos marinhos e lacustres (KOIDE; SOUTAR; GOLDBERG, 1972; KOIDE; BRULAND; GOLDBERG, 1973).

Na natureza, o radioisótopo ^{210}Pb faz parte da série de decaimento do Urânio. A meia vida do ^{210}Pb é de 22,23 anos, ou seja, a cada 22,23 anos a concentração de ^{210}Pb diminui pela metade (Figura 10).

Em sedimentos e solos antigos, o ^{210}Pb encontra-se em equilíbrio com o ^{226}Ra . Parte do ^{226}Ra , no entanto, pode se liberar pelos interstícios do solo, formar ^{222}Rn e se difundir na atmosfera. O ^{222}Rn posteriormente decai formando uma sequência de vários núclídeos até a formação do ^{210}Pb . O ^{210}Pb então, é removido da atmosfera através de precipitações úmidas ou secas. Ao chegar a lagos e oceanos o ^{210}Pb reside por um curto tempo na água e é finalmente adsorvido pelo sedimento (OLIVEIRA, 2009; SWARZENSKI, 2014). A Figura 11 ilustra de forma simplificada os movimentos e fontes do ^{210}Pb .

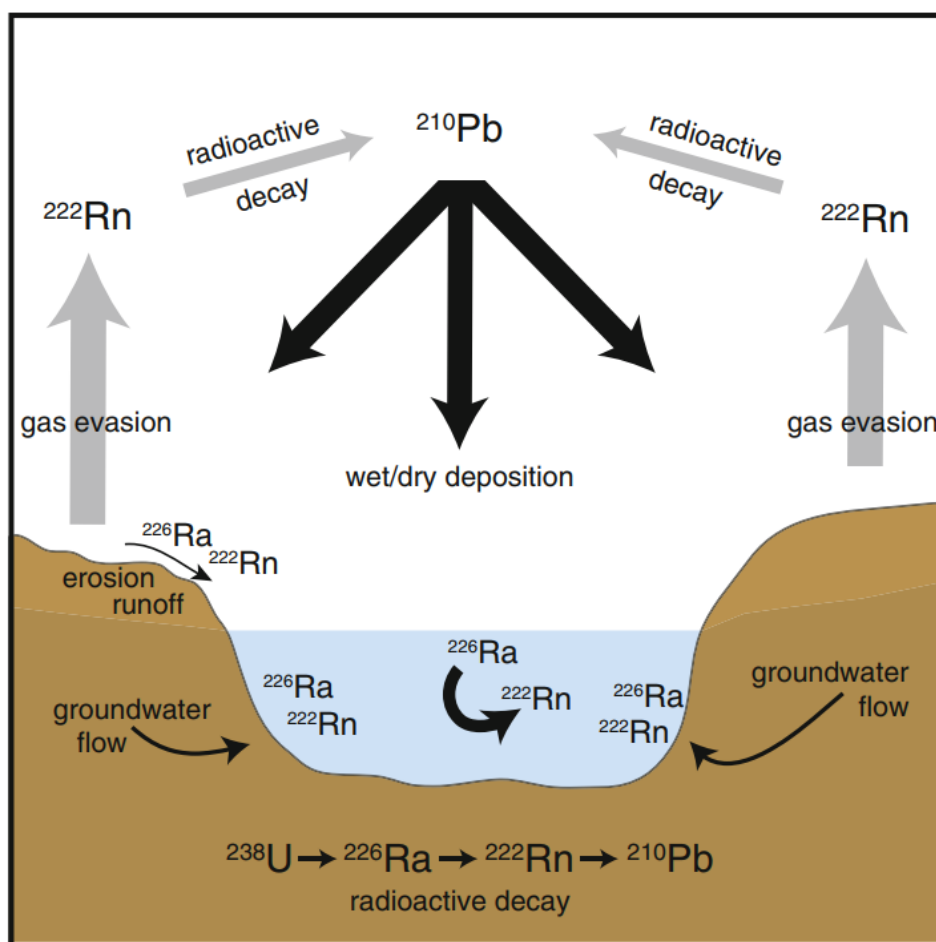
Figura 10: Série de decaimento radioativo do urânio



Fonte: (SWARZENSKI, 2014)

O ^{210}Pb pode ser classificado em dois grupos: o ^{210}Pb suportado e o ^{210}Pb não suportado ou em excesso. O ^{210}Pb suportado é aquele que está em equilíbrio com o ^{226}Ra e é continuamente produzido por seu decaimento. O ^{210}Pb suportado não passou pela atmosfera. O ^{210}Pb em excesso é o que tem origem atmosférica (OLIVEIRA, 2009; SWARZENSKI, 2014). Para fins de datação é considerado apenas o ^{210}Pb não suportado.

Figura 11: Ilustração das fontes e caminhos do transporte de ^{210}Pb



Fonte: (SWARZENSKI, 2014)

Neste estudo foi utilizado o método das concentrações iniciais constantes (CIC), no qual é assumido que o aporte de ^{210}Pb varia diretamente com a taxa de sedimentação e a concentração inicial é constante (SHUKLA; JOSHI, 1989).

Uma das desvantagens das técnicas de datação por radioisótopos é o fato de que a datação de sedimentos é uma ferramenta de alto custo, sendo disponível em poucos laboratórios no Brasil. Em razão disso existe uma carência de trabalhos sobre taxas de sedimentação no Brasil (COSTA, 2016).

4. ÁREA DE ESTUDO

A área de abrangência deste estudo é a plataforma continental adjacente a foz do rio Jequitinhonha. Por ser uma zona de transição entre o oceano e o continente, as plataformas continentais sofrem interferência de ambos. Para se estudar a matéria orgânica na plataforma continental se faz necessário então, conhecer as características do continente e do oceano e seus aportes para a plataforma.

Em relação aos aportes continentais, a feição mais impactante da região é o rio Jequitinhonha. No posto fluviométrico de Jacinto, o mais próximo da foz do rio Jequitinhonha, a vazão média de longo termo (MLT) é de 374,2 m³/s (FERREIRA, 2007). Os valores máximo de vazão da série de dados de sedimento em suspensão foram de 1035 m³/s, no entanto na série histórica de vazão líquida foram encontrados valores de até 11.451m³/s, evidenciando eventos de grandes cheias (BERNAL, 2016).

A perda de solos é um dos fatores responsáveis pela geração de sedimentos. Segundo Bernal (2016) é estimado que na bacia hidrográfica do rio Jequitinhonha as perdas sejam de 222.460.578 toneladas/ano. Dividindo este valor pela área foram obtidos valores médios de 32,87 toneladas/ano-hectare, e de 59,69 t.ha⁻¹.ano⁻¹ para a área de perdas mais significativas. A média anual da descarga de sólidos total do rio Jequitinhonha obtida por Bernal (2016) foi de 20.444.28.

Do total aportado pelo rio Jequitinhonha, parte do sedimento representa carga de fundo. Ou seja, sedimentos de granulometria arenosa, que se depositam na zona costeira adjacente a desembocadura do rio. Para o Jequitinhonha então, a porcentagem de sedimentos arenosos é estimada em 29%, isso corresponde a um total de 6.290.073 t/ano de sedimentos arenosos. Nos últimos 8mil anos é estimado que o rio Jequitinhonha tenha aportado 50.320.582.766 toneladas de sedimentos arenosos para a plataforma continental (BERNAL, 2016).

Quanto a taxa de transferência de sedimentos, que é a porcentagem de sedimento produzido pela bacia hidrográfica, que chega a desembocadura do rio, os valores para o rio Jequitinhonha encontrados na literatura foram de 9,75 % (BERNAL, 2016) e 6,2% (BERNAL, 2009).

Quanto ao tipo de delta, o do rio Jequitinhonha é do tipo dominado por onda com deriva efetiva de sedimentos na direção de sul para o norte, padrões estes que se mantiveram-se os mesmos nos últimos 5100 anos (DOMINGUEZ; BITTENCOURT; MARTIN, 1983).

4.1. Características gerais da bacia hidrográfica

A bacia hidrográfica do rio Jequitinhonha localiza-se entre os estados de Minas Gerais e da Bahia, entre os paralelos 16° e 18°S e os meridianos 39° e 44°W. Possui uma área de drenagem total de 70.315 km², dos quais 66.319 km² estão localizados em Minas Gerais e 3.996 km² no estado da Bahia. O termo Jequitinhonha é de origem indígena e significa rio largo cheio de peixes (IBGE, 2018).

O rio Jequitinhonha tem sua nascente no município de Serro/MG, na Serra do Espinhaço, a uma altitude aproximada de 1.300m, e deságua no oceano Atlântico no município de Belmonte/BA. Dos cerca de 920 km de sua extensão, 760 km estão no estado mineiro e os 160 km restantes na Bahia (FERREIRA, 2007).

Nas Figura 12e Figura 13 estão ilustradas respectivamente a bacia hidrográfica do rio Jequitinhonha e seu perfil longitudinal. É possível observar que a declividade do rio é maior próxima a sua nascente, na Serra do Espinhaço, e é suavizada a medida que se aproxima da foz.

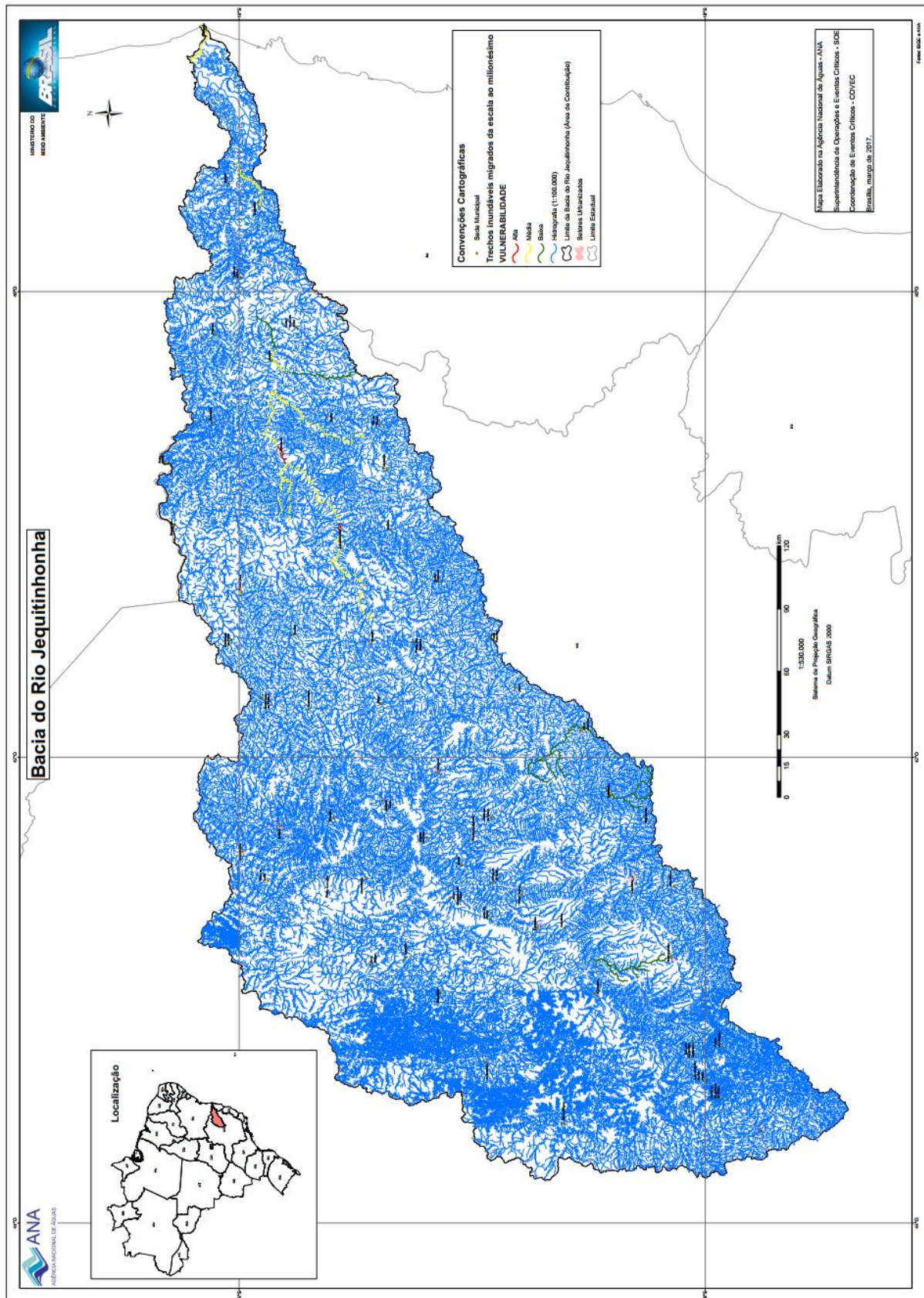
Ao Norte a sua bacia é limitada pela bacia do rio Pardo, a Sul pela bacia do rio Doce, a sudeste pela bacia do rio Mucuri e várias outras bacias independentes (Sucuruçu, Itanhém, Buranhém e Peruípe). Os principais afluentes do rio Jequitinhonha são os rios Itacambiruçu, Vacaria, Salinas, São Pedro, Araçuaí, Piauí, São Miguel e São João (FERREIRA, 2007).

Em 1997 a bacia hidrográfica do rio Jequitinhonha abrangia 70 municípios ao todo. Sendo 63 municípios mineiros e 7 baianos. Dos municípios mineiros 41 estão totalmente incluídos na área da bacia e 22 estão parcialmente incluídos (GONÇALVES, 1997). Atualmente existem 102 municípios cujas áreas totalmente ou parcialmente dentro da bacia hidrográfica do rio Jequitinhonha. Sendo 89 deles municípios mineiros 13 baianos (CEMIG, 2010)

Um fato curioso sobre a bacia é que ela é patrimônio histórico tombado pelo estado de Minas Gerais. Seu tombamento e a sua declaração como monumento natural foram instituídos pelo artigo 84 dos atos das Disposições Constitucionais Transitórias da Constituição do Estado de Minas Gerais de 1989 (IEPHA-MG, 2014).

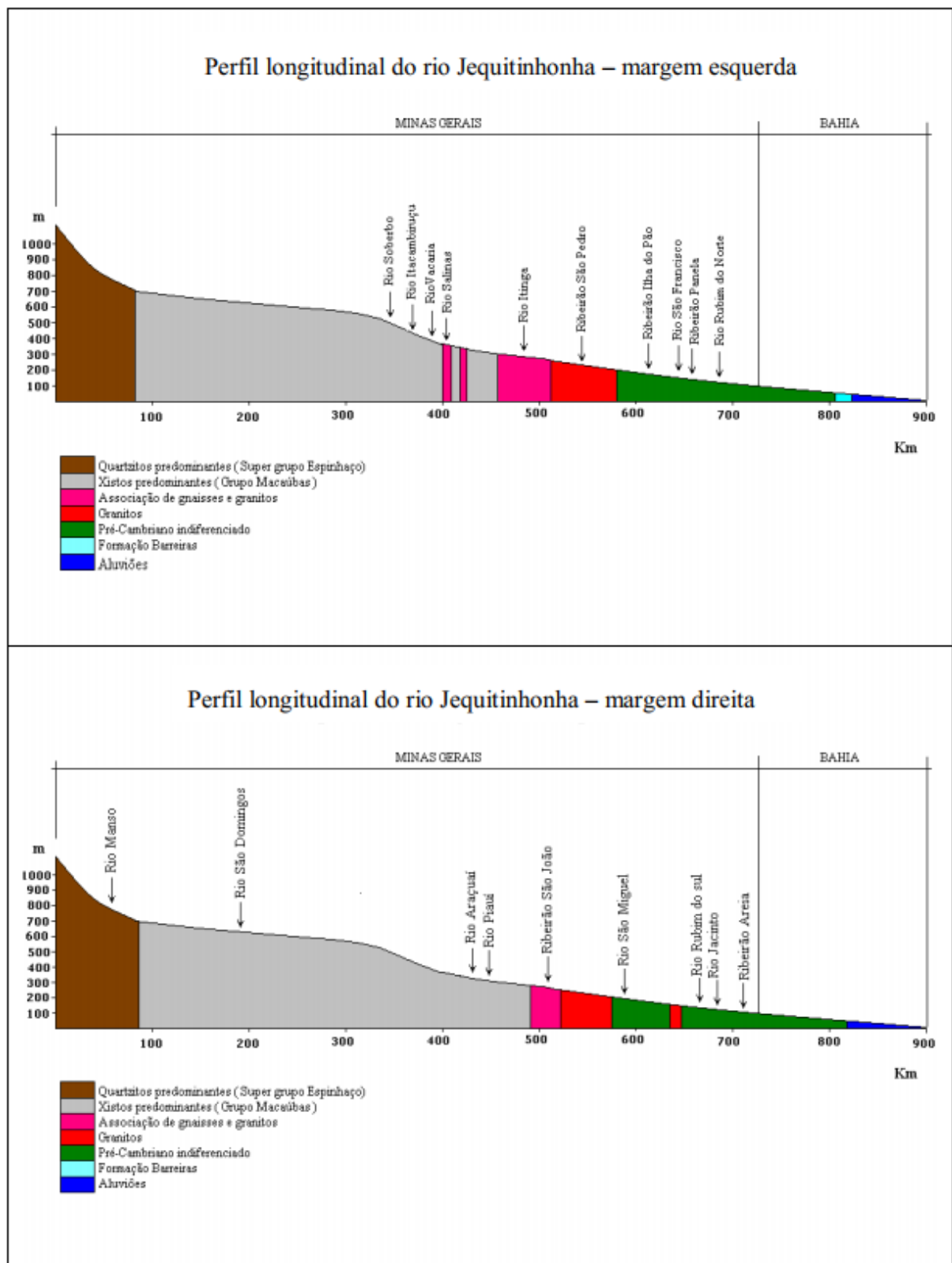
No que diz respeito ao clima, a bacia do rio Jequitinhonha possui características que variam do clima semiárido a úmido. Os totais pluviométricos anuais estão compreendidos entre 600 e mais de 1.600 mm. A distribuição das chuvas é irregular ao longo do ano, concentradas principalmente no verão. Os meses de dezembro, janeiro e fevereiro são responsáveis por mais de 50% da precipitação total da bacia (GONÇALVES, 1997)

Figura 12: Mapa da bacia hidrográfica do rio Jequitinhonha



Fonte: (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2018)

Figura 13: Perfil longitudinal do rio Jequitinhonha

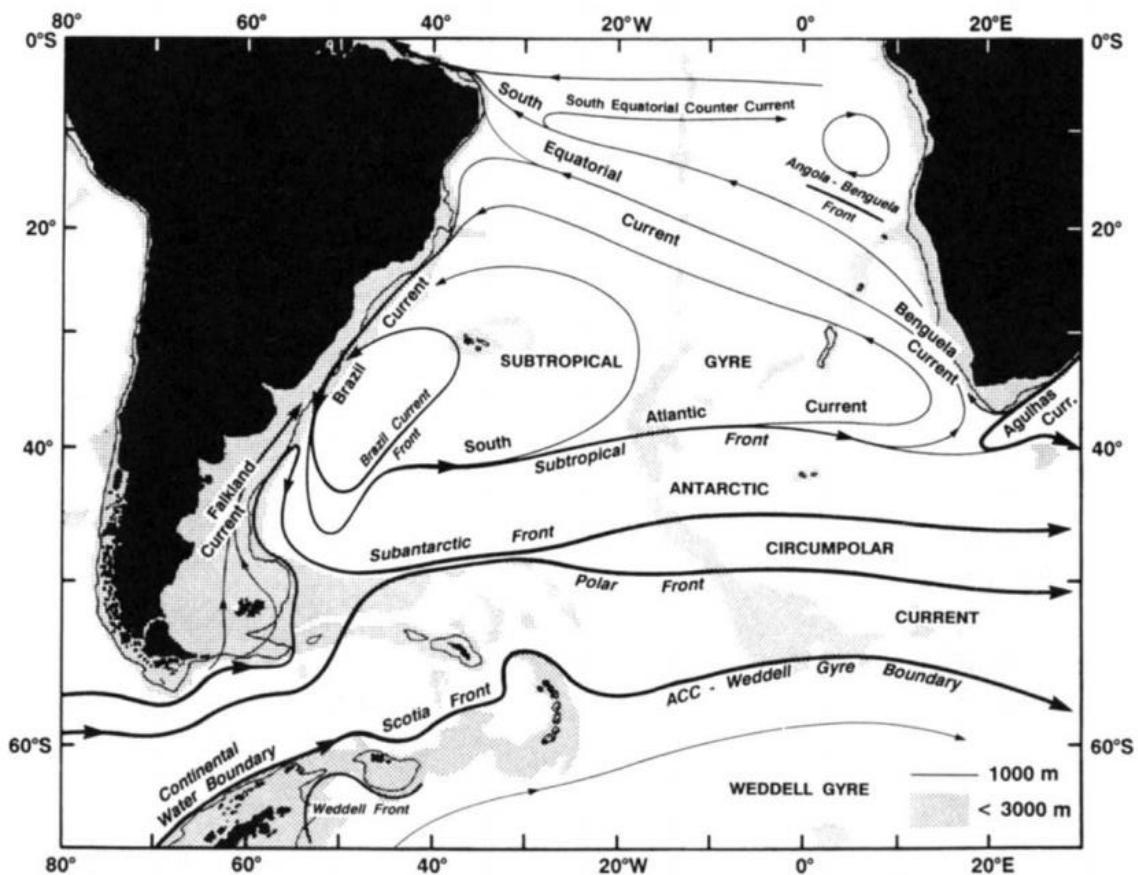


Fonte: (FERREIRA, 2011)

4.2. Padrões de circulação da região

O oceano Atlântico Sul, oceano que banha a maioria da costa brasileira, possui um grande giro anticiclônico. Este giro é limitado ao norte pela Corrente Sul Equatorial e ao sul pela Corrente do Atlântico Sul. Na borda leste é limitado pela Corrente de Benguela e no lado oeste pela Corrente do Brasil (Figura 14) (STRAMMA; ENGLAND, 1999; SOUTELINO, 2008).

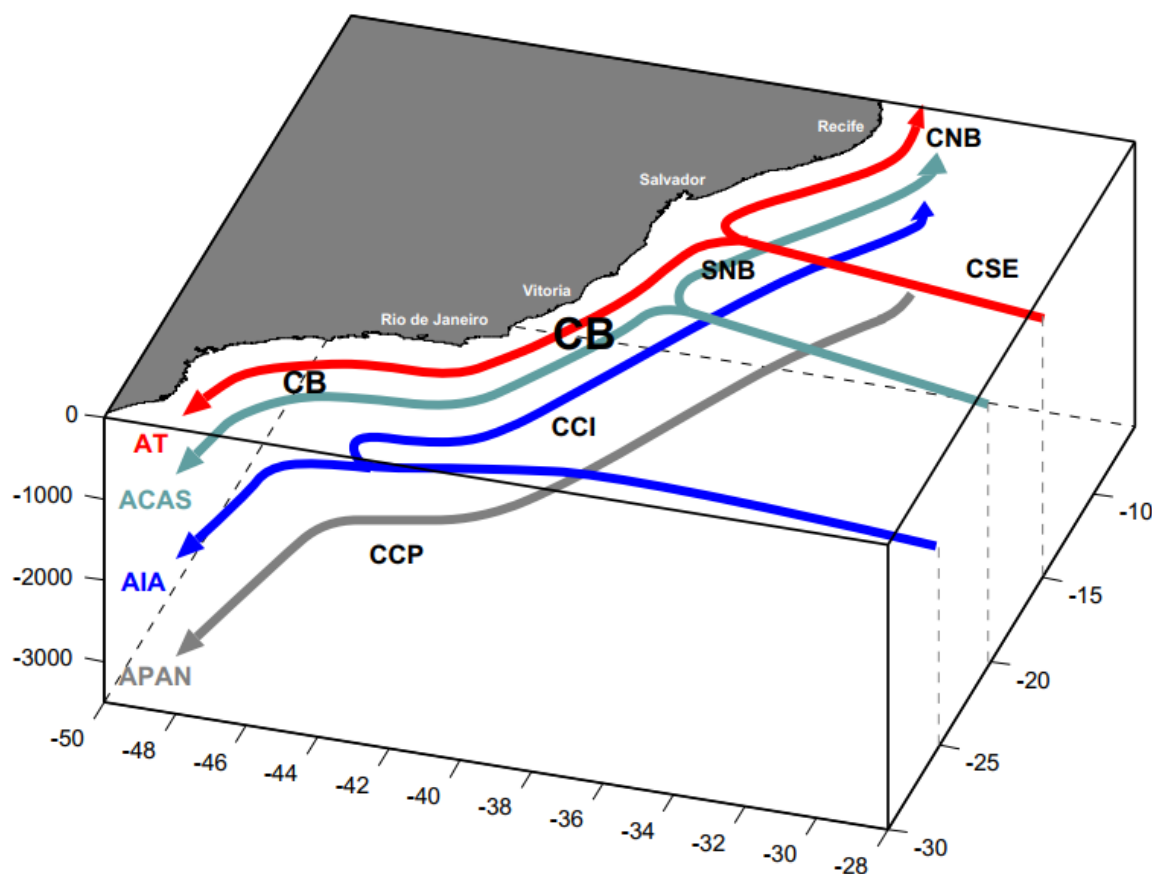
Figura 14: Giro do Atlântico Sul



Fonte: (PETERSON; STRAMMA, 1991)

A Corrente do Brasil tem origem ao sul de 10° S, onde a Corrente Sul Equatorial (CSE) se bifurca em Corrente do Brasil (CB) para o sul e Corrente do Norte do Brasil (CNB) para o norte. A Corrente do Brasil flui paralelamente a costa sul-americana até confluir com a Corrente das Malvinas na região de Convergência Subtropical (33-38°S), quando então se separa da costa Figura 15 (SILVEIRA et al., 2000).

Figura 15: Origem e escoamento da Corrente do Brasil ao longo da margem continental brasileira



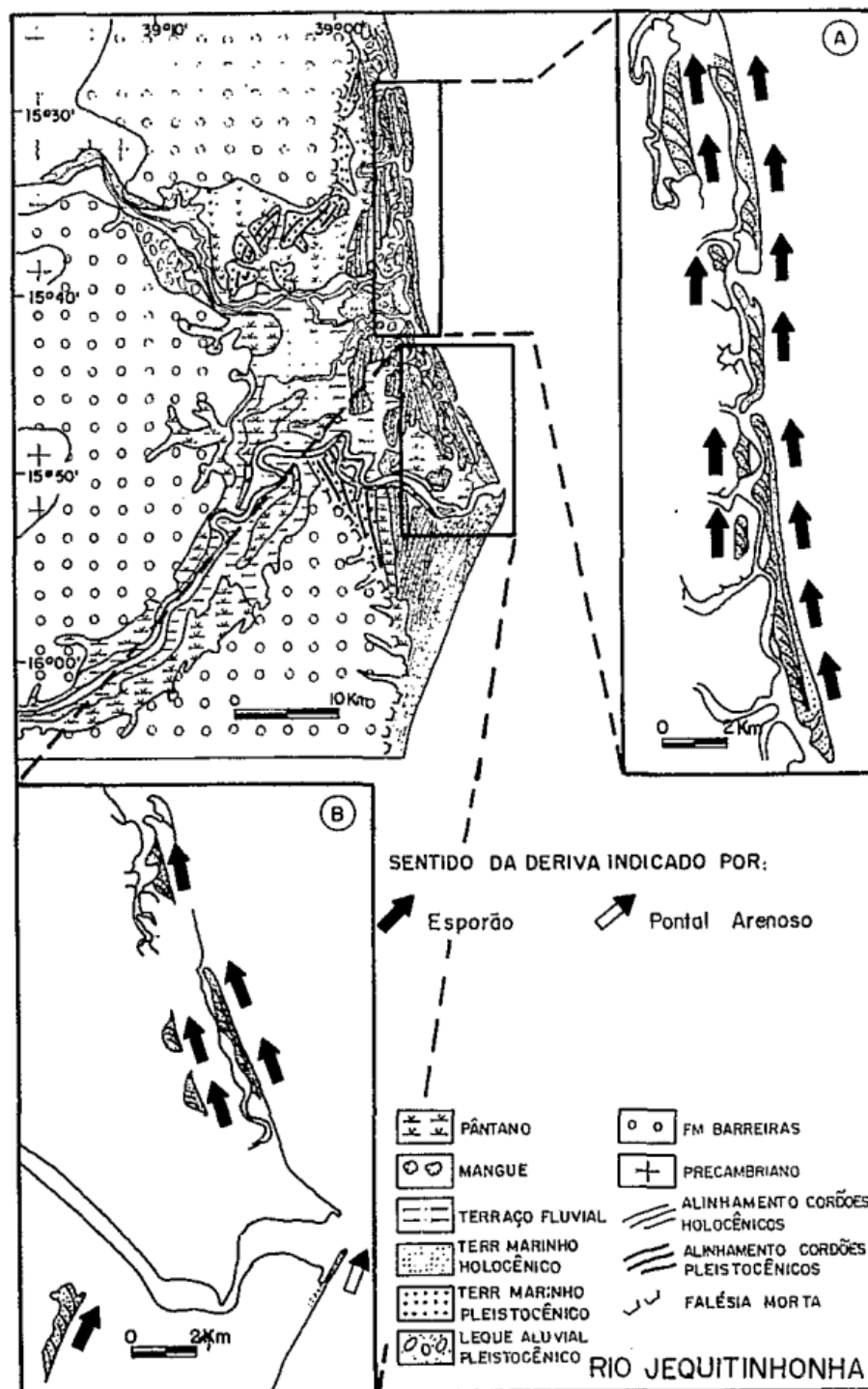
Fonte: (SOUTELINO, 2008)

Os padrões de circulação descritos acima aplicam-se para a circulação superficial de massas d'água em oceano aberto. Próximo à costa, nas plataformas continentais, especialmente na plataforma continental interna, os padrões de circulação, no entanto são diferentes e não sofrem influência direta das correntes oceânicas. Os padrões de circulação da parte sul do Brasil e próximos ao rio da Prata ($>19^{\circ}\text{S}$) são bem estudados, por outro lado, ao norte do Rio de Janeiro muito ainda é desconhecido (TEIXEIRA et al., 2013).

Sabe-se, no entanto, que o sentido da deriva efetiva da foz do rio Jequitinhonha até as proximidades do município de Salvador tem sentido efetivo de sul para norte. Na década de 80 foram observados a formação de sucessivos esporões na linha de costa atual da época, ou preservados no interior da planície costeira. Essas flechas arenosas foram vistas pelo autor como registros geológicos do sentido sul-norte da deriva (DOMINGUEZ; BITTENCOURT;

MARTIN, 1983) Figura 16. Décadas depois, no nos anos 2000, Bittencourt et al.(2000) estudou os padrões de dispersão de sedimentos no litoral baiano e seus resultados corroboraram com os anteriores.

Figura 16: Padrões de dispersão de sedimento



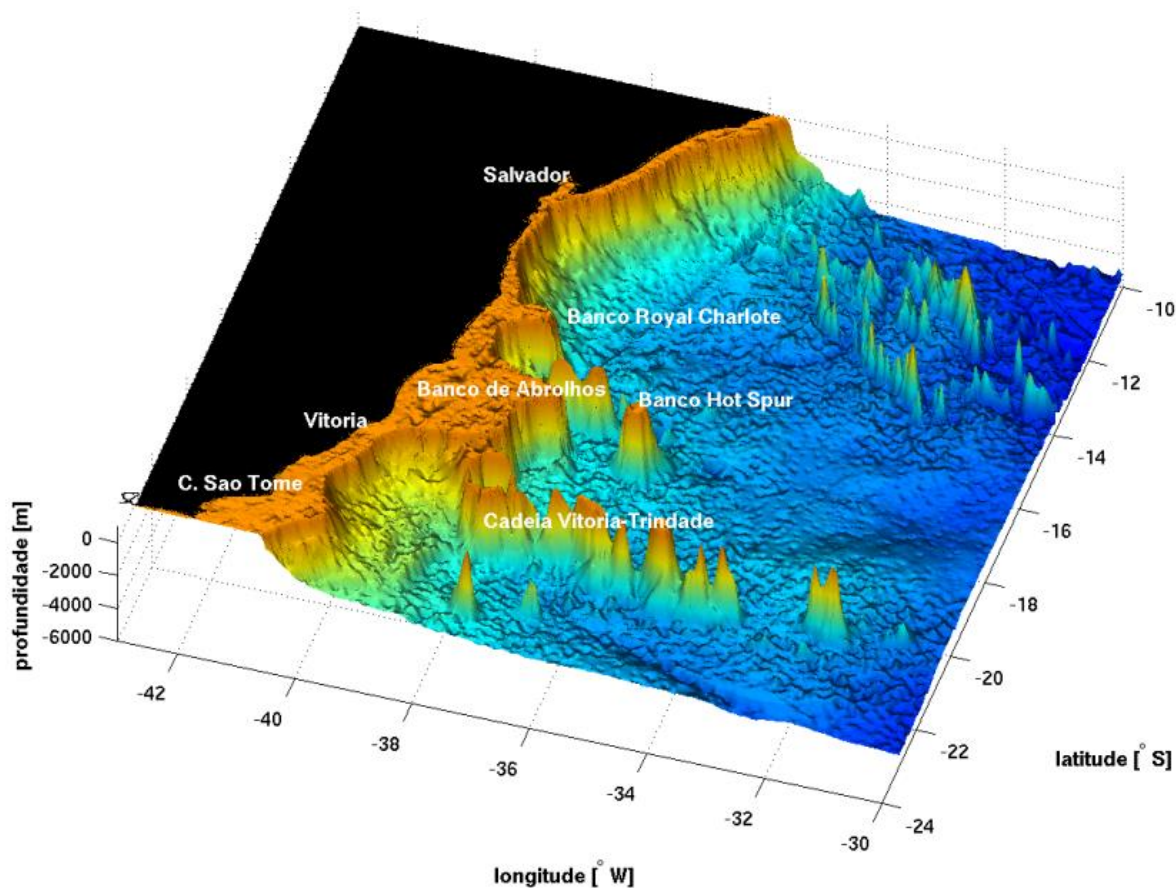
Fonte: (DOMINGUEZ; BITTENCOURT; MARTIN, 1983)

4.3. Fisiografia da plataforma continental

De maneira geral, a plataforma continental do nordeste brasileiro é estreita e possui uma largura média de 50 km, mas pode atingir até 200 km em regiões como no banco de Abrolhos em Caravelas na Bahia (TEIXEIRA et al., 2013).

Diretamente em frente a foz do rio Jequitinhonha a largura da plataforma é de em torno de 25 km. Um pouco ao sul da foz do rio, há a existência de um grande banco de areia, o banco Royal Charlotte. Na região desse banco, a plataforma chega a atingir larguras de 100 km. Ao norte da foz, por outro lado, a plataforma não ultrapassa 25km de largura, chegando a valores mínimos de cerca de 15 km de largura. A Figura 17 apresenta a fisiografia geral da região nordeste entre Vitória e Salvador.

Figura 17: Fisiografia da margem continental e bacia abissal adjacente a costa brasileira



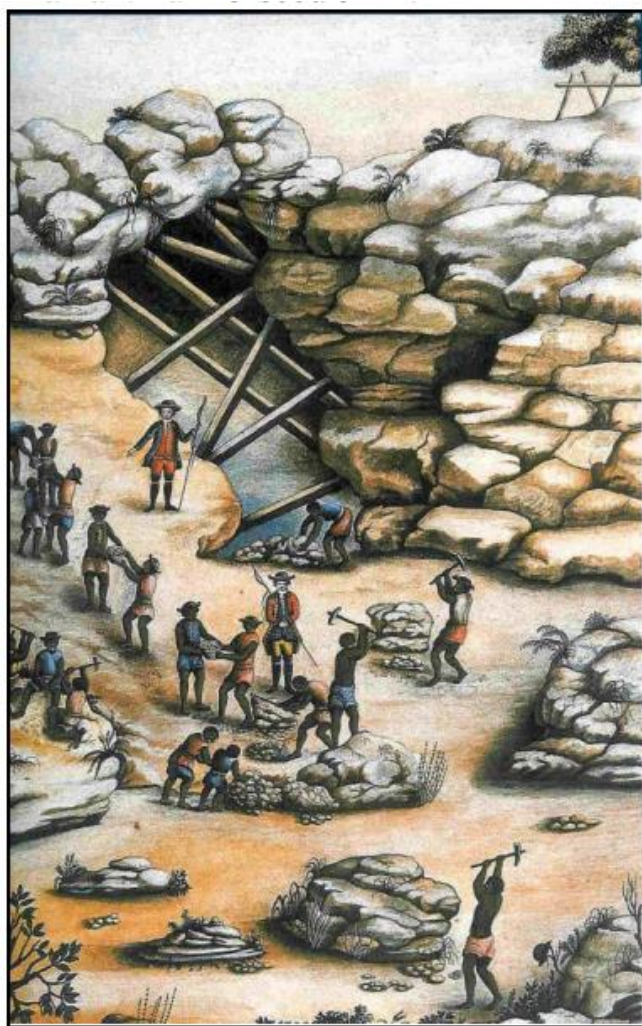
Fonte: (SOUTELINO, 2008)

4.4. Histórico de ocupação urbano-industrial

A exploração do interior mineiro retoma a época das entradas e bandeiras. No século XVII por meio das bandeiras descobriu-se ouro no córrego do Tripuí, hoje Ouro Preto. Após isso outras expedições foram penetrando cada vez mais o território mineiro. As principais atividades da época eram a pecuária e a mineração (VELLOSO; MATOS, 1998).

As primeiras ocupações humanas da bacia do rio Jequitinhonha estão ligadas a um passado extrativista da região. No início do século XVIII os ciclos do ouro e do diamante deram origem ao processo de ocupação da parte montante da bacia. Os municípios mais antigos da região, como Diamantina, Serro e Minas Novas, foram criados entre os séculos XVIII e XIX. (FERREIRA; SAADI, 2013). A Figura 18 ilustra como eram as atividades de extração de diamantes da época.

Figura 18: Ilustração retratando a extração de diamantes na região de Diamantina no século XVIII



Fonte: (FERREIRA; SAADI, 2013)

No final do século XIX e início do século XX com a decadência das lavouras e exaurimento das minas do alto do Jequitinhonha a população começou a se espalhar para a região do médio vale. À medida que isso ocorreu, novos povoados e municípios foram sendo criados. A parte mais ao leste da bacia era vista como “terra nova, farta, fértil e sem dono” (FERREIRA; SAADI, 2013).

Outro fator impactante na construção social e econômica da região foram as migrações vindas principalmente de regiões mais secas do Nordeste. No início do século XX chegaram ondas de refugiados baianos fugindo de eventos de seca (FERREIRA; SAADI, 2013).

A população da região da bacia do Jequitinhonha tinha 955.771 habitantes no ano 2000. Houve um crescimento de 2% no período 2000-2007 e chegou-se ao patamar de 973.054 habitantes. Em geral os municípios da região têm como características não ultrapassarem o valor de 50.000 habitantes cada. Entre 1991 e 2000 a região apresentou até mesmo crescimento negativo. A densidade populacional da bacia foi de 12,4 hab/km² em 2007, valores inferiores aos de Minas Gerais (33 hab/km²) e da Bahia (24,5 hab/km²). Isso se deve à baixa população e grande área de extensão da bacia (CEMIG, 2010).

Quanto ao grau de urbanização, que é a porcentagem de habitantes que reside na região urbana, os municípios abrangidos pela bacia hidrográfica do rio Jequitinhonha apresentam uma taxa muito inferior à média dos estados de Minas Gerais e da Bahia, 56,4% contra 82% e 68% respectivamente (CEMIG, 2010).

Devido a uma série de baixos indicadores sociais e econômicos, em relação as médias nacionais e estaduais, atualmente, o vale do Jequitinhonha carrega um estigma de “atraso” regional. Sendo visto como apenas um fornecedor de matéria-prima. Por outro lado, também possui-se a “percepção” de que a região possui imensa riqueza natural, folclórica e religiosa (ZUCARELLI, 2006)

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Coleta de Amostras

A coleta de amostras foi realizada em um cruzeiro oceanográfico feito pelo navio R/V Meteor (Figura 19 e Figura 20) entre 21/03/2016 e 16/04/2016. As coordenadas do ponto de coleta (P1) são 15°16,965' S 38°54,801' W, localizada na plataforma continental, a cerca de 8 km de distância da costa e com uma lâmina d'água de 28,2m. Na Figura 20 está ilustrado a localização da foz do rio Jequitinhonha em relação a costa brasileira.

A área foi submetida a varredura com equipamento multifeixe e perfilador de fundo (Sub Botton profiler) a fim de identificar uma região predominantemente composta de sedimentos finos detríticos pois são mais propícios de reter maiores quantidades de matéria orgânica.

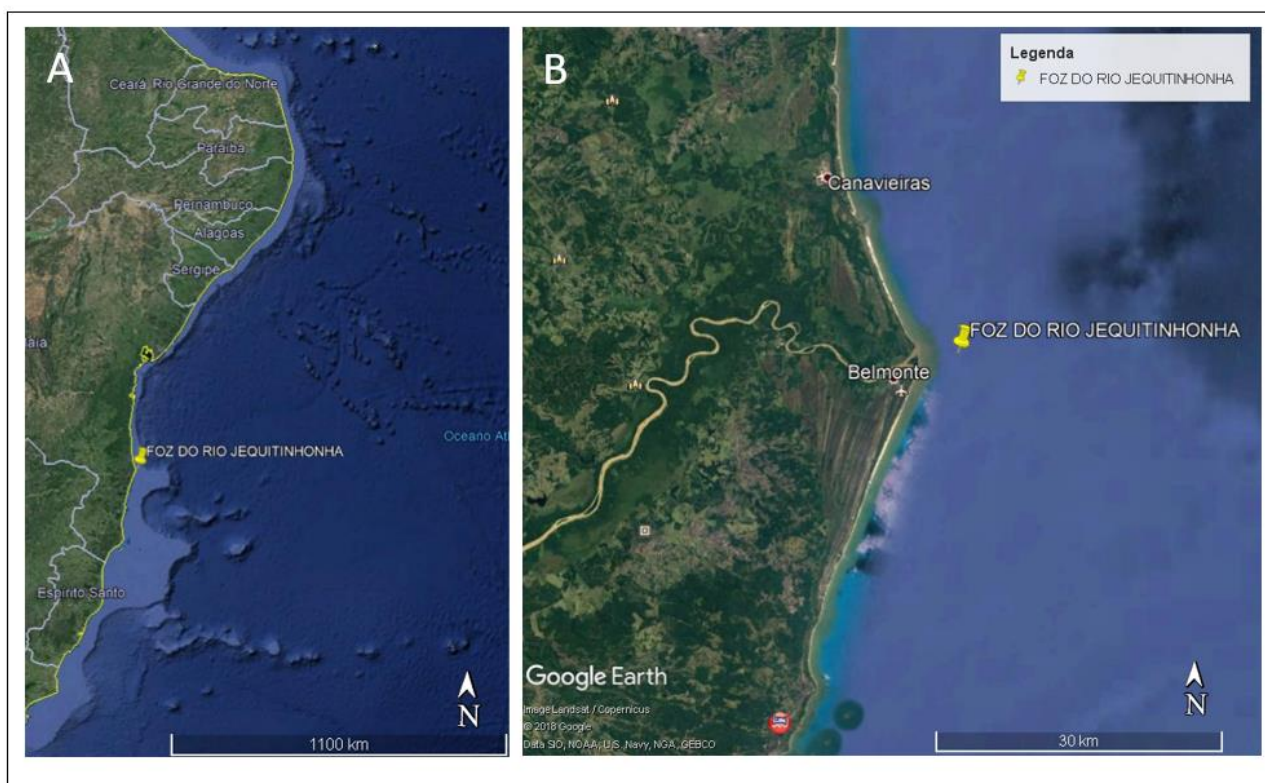
O testemunho sedimentar coletado por um *box corer* apresentou 34 cm de comprimento, o qual foi imediatamente seccionado a bordo em unidades de 1 cm de espessura. As amostras foram preservadas na câmara fria do navio até serem enviadas para o processamento no laboratório.

Figura 19: Navio R/V Meteor



Fonte: genus.cen.uni-hamburg.de

Figura 20: Localização da Foz do Rio Jequitinhonha



Fonte: elaborada pelo autor

5.2. Tratamento das Amostras

Após chegarem em terra, no laboratório de geoquímica da UFF, as amostras coletadas foram imediatamente submetidas a tratamento a fim de preservá-las.

5.2.1. Liofilização

Um dos principais riscos a integridade das amostras é a umidade. A água em estado líquido pode desencadear uma série de mudanças físico-químicas nos compostos orgânicos preservados. Para maximizar a preservação dos sedimentos deve-se tentar minimizar então a presença de água. Tendo isto em vista optou-se por passar as amostras por um processo de liofilização. A liofilização, ou *freeze-drying*, é um processo pelo qual utiliza-se baixas pressões para que a água passe diretamente do estado sólido para o estado gasoso.

Uma das grandes vantagens da liofilização é que podemos remover a água sem a necessidade do uso de altas temperaturas. Se colocados em uma estufa por exemplo a matéria orgânica sofreria alterações e perda dos compostos mais voláteis. Neste trabalho o equipamento utilizado foi o leofilizador de bancada da marca Terroni série Enterprise (Figura 21)

Figura 21: Liofilizador Terroni Série Enterprise



Fonte: Site do fabricante (<https://www.terroni.com.br/>)

5.3. Análise Granulométrica

O método tradicional de construção de uma curva de distribuição granulométrica utiliza uma série de peneiras para classificar os sedimentos da fração grosseira e pipetagem para os sedimentos mais finos. No entanto este método requer grandes quantidades de amostra para ser realizado. As amostras coletadas neste estudo dispunham de pouca massa, de 10 a 15g cada, pois os testemunhos foram seccionados e utilizados em mais de um estudo por diferentes pesquisadores. Foi necessário então fazer uso de outro método de análise utilizando um analisador do tamanho de partículas (*Particle Size Analyzer*). Esse procedimento foi realizado no laboratório de geoquímica da Universidade Federal Fluminense.

5.4. Carbono e nitrogênio orgânicos totais

Os teores de carbono orgânico total foram analisados foram realizadas na University of California, Davis (UC Davis) no laboratório Stable Isotope Facility. O equipamento utilizado para isso foi um analisador elementar do modelo Vario EL Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Germany), o qual estava acoplado a um espectrômetro de massas de razão isotópica modelo PDZ Europa 20-20 (Sercon Ltd., Cheshire, UK). Na Figura 22 a esquerda é possível ver o analisador elementar e a direita o espectrômetro de massas acoplado

Figura 22: Analisador elementar acoplado ao espectrômetro de massas de razão isotópica



Fonte: <https://stableisotopefacility.ucdavis.edu/index.html>

No processo as amostras de sedimento são levadas a combustão a temperatura de 1080°C em um reator com óxido de cobre e óxido de tungstênio (VI). Após a combustão os óxidos são removidos em um reator de redução (cobre reduzido a 650°C). O fluxo de hélio carreador flui então através de uma *water trap* (perclorato de magnésio). N₂ e CO₂ são separados usando uma peneira molecular de adsorção antes de entrar no espectrômetro de massas de razão isotópicas.

5.5. Razões Isotópicas

As análises de razões isotópicas do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) foram realizadas na University of California, Davis (UC Davis) no laboratório Stable Isotope Facility. Para isso foi utilizado um espectrômetro de massas de razão isotópica modelo PDZ Europa 20-20 (Sercon Ltd., Cheshire, UK) (Figura 22). Os desvios padrão de longo prazo do laboratório é de 0,02% para ^{13}C e 0,03% para ^{15}N .

5.6. Datação

Conforme explicado anteriormente, é possível correlacionar o decaimento dos radioisótopos com a idade do sedimento. A datação realizada nesse estudo fez uso do radioisótopo Pb^{210} e o modelo utilizado foi o das concentrações iniciais constantes (CIC) (SHUKLA; JOSHI, 1989).

A quantificação do Pb^{210} foi realizada através de espectroscopia de radiação gama no instituto de geoquímica da Universidade Federal Fluminense (UFF). Um ponto positivo da espectroscopia de radiação gama é a facilidade de medir de forma direta e sem destruir a amostra (BORGES, 2011)

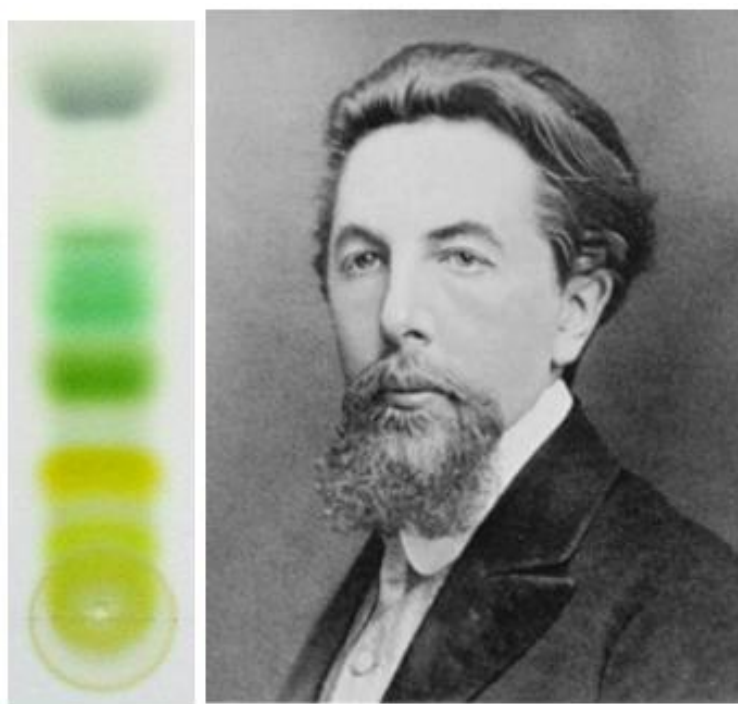
O sistema de detecção empregado neste estudo foi composto por um detector de germânio hiper puro protegido por uma blindagem de chumbo e resfriado a temperatura do nitrogênio líquido. Os detectores de germânio hiper puro começaram a ser produzidos na década de 1970, e desde então têm sido muito empregados para fins científicos (LUIS, 2017).

5.7. Análise Cromatográfica

Cromatografia (do grego χρώμα:chroma, cor e γραφειν:"grafein", grafia) é uma técnica analítica de separação e/ou purificação de misturas. Na cromatografia sempre existem duas fases: a fase móvel e a fase estacionária. A separação dos analitos é possível devido as diferenças de atração dos analitos com a fase estacionário e a fase móvel.

O primeiro uso da cromatografia propriamente dita foi realizado Mikhail Tsvet, um botânico russo-italiano. Em 1900 Mikhail usou uma coluna contendo carbonato de cálcio para separar pigmentos amarelos, laranjas e verdes de plantas. A separação dos pigmentos era visível na coluna, daí o nome cromatografia, “escrita com cores”.

Figura 23: A esquerda: um cromatograma usado para separar pigmentos de plantas; A direita Mikhail Tsvet, o pai da cromatografia



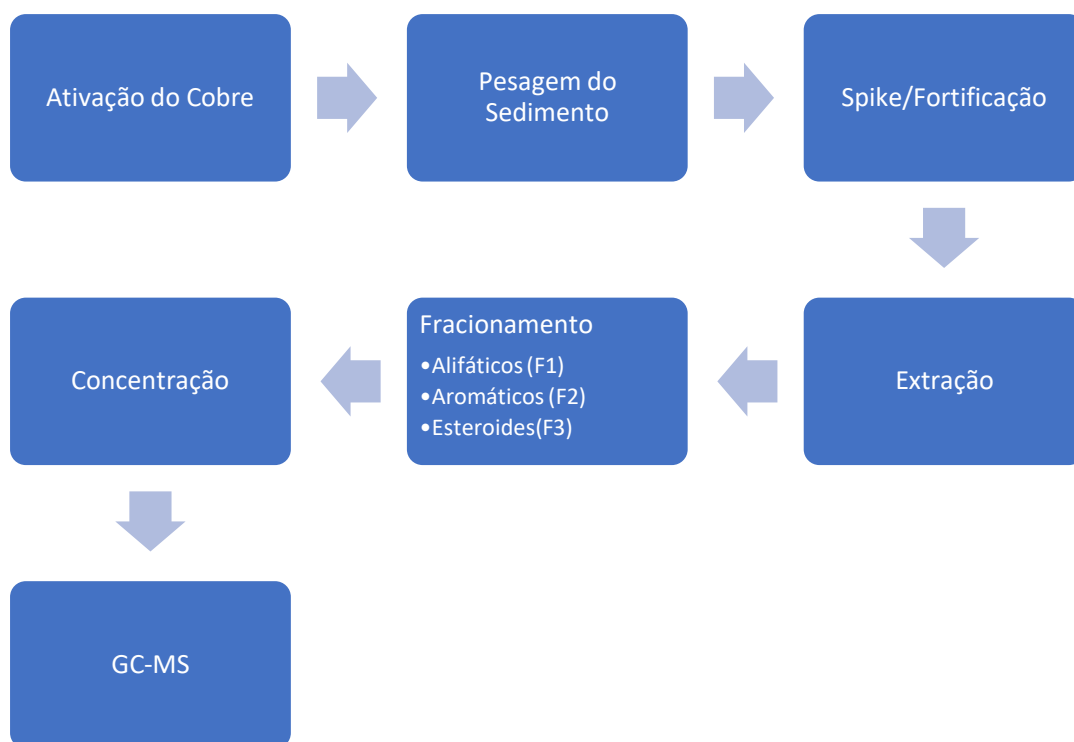
Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/History_of_chromatography

Desde então a técnica evoluiu muito. O que nasceu como uma técnica rudimentar, agora é capaz de separar e detectar quantitativamente moléculas em concentrações baixíssimas. As fases, hora separadas visualmente, hoje são separadas e quantificadas mesmo quando os analitos apresentam-se em concentrações traço. Os analitos não mais necessitam ser coloridos, podendo ser transparentes.

Neste trabalho foi empregado uma técnica análise de compostos semi-voláteis através do uso de cromatografia gasosa acoplada a detector por espectrometria de massas (GC-MS). As diretrizes usadas foram as da USA E.P.A, com adaptações pontuais ao laboratório.

A Figura 24 indica um resumo das etapas empregadas, desde a preparação da amostra, passando pela extração, fracionamento e finalmente a inserção das amostras no cromatógrafo.

Figura 24: Fluxograma do processo desde a extração até a inserção das amostras no cromatógrafo



Fonte: elaborada pelo autor

5.7.1. Limpeza da vidraria

A fim de evitar a contaminação das amostras toda a vidraria utilizada passou por extenso processo de higienização. As vidrarias não volumétricas foram limpas seguindo os seguintes passos:

- Lavagem com solução de 5% de solvente alcalino (Extran);
- Enxague com água corrente várias vezes;
- Enxague com água destilada no mínimo duas vezes;
- Secagem em estufa a 150 °C até evaporar toda a água restante;
- Retirar da estufa e esperar esfriar;
- Cobrir as aberturas das vidrarias com papel alumínio;
- Colocar em forno mufla a 450 °C por 6 horas no mínimo (Figura 25);

Figura 25: Mufla marca Quimis modelo 0318M25T



Fonte: site do fabricante

Quanto as vidrarias volumétricas, como balões volumétricos por exemplo, diante da impossibilidade de serem levadas a estufa ou forno mufla estas passaram por um processo de limpeza distinto das demais. Obedecendo os seguintes passos:

- Lavagem com água corrente e solvente alcalino (Extran)
- Imersão em tanque com 5% de solvente alcalino (Extran) por 24 horas
- Lavagem com água corrente em abundancia
- Lavagem com água destilada duas vezes
- Lavagem com solventes orgânicos

5.7.2. Processo de Extração

O processo de extração das amostras de testemunho sedimentar utilizou a técnica de ultrassom, normatizada pela publicação U.S. EPA 3550C, com adaptações do próprio laboratório.

5.7.2.1. Ativação do Cobre

A ativação do Cobre tem por objetivo sequestrar o enxofre porventura presente na amostra de sedimento, já que o mesmo é um interferente na análise cromatográfica.

Foram adicionados 2 gramas de cobre em pó a cada frasco de extração. A seguir foram adicionado 5 ml de HCl concentrado. Os frascos foram então agitados em um agitador vortex para que todo sedimento entrar em contato com o ácido. O líquido sobrenadante então foi drenado e descartado. Após isso sucessivas lavagens com solventes (Metanol, Acetona e n-Hexano) foram realizadas até normalizar o pH das amostras.

5.7.2.2. Pesagem do Sedimento

Utilizando o mesmo frasco de extração em que foi ativado o Cobre em pó (o excesso de n-Hexano foi retirado com o auxílio de uma pipeta de pasteur), o solvente restante foi evaporado até o frasco ter peso constante. A seguir identificou-se e adicionou-se cerca de 5g de amostra e 2g de sulfato de sódio anidro a cada frasco.

5.7.2.3. Spike das Amostras

O spike ou fortificação com os padrões de recuperação das amostras de sedimento a serem extraídas foi realizado adicionando 500 microlitros de um *mix surrogate* contendo as seguintes concentrações de padrões a cada 1ml:

- 1-Hexadeceno – 5 ppm – (padrão alifáticos);
- 1-Eicoseno – 5 ppm – (padrão alifáticos);
- P-Terfenil deuterado – 400 ppb – (padrão aromáticos);
- 5-alfa-Androstanol – 400 ppb - (padrão esteroides)

Após a fortificação os frascos foram deixados em repouso por 12h para que os padrões tivessem tempo de penetrar no sedimento.

5.7.2.4. Extração com banho ultrassônico

A extração se deu em modo sequencial (foram realizadas várias etapas de extração com substituição do solvente por nova leva, conforme descrito na Tabela 9) com o uso de um banho ultrassônico da marca Ultronique, modelo Ecosonics, com frequência ultrassônica de 37 KHz e potência de 220 watts (Figura 26). Entre uma etapa de extração e outra o excesso de solvente foi removido com o uso de um rotaevaporador marca Tecnal modelo TE 211 (Figura 27).

Tabela 9: Etapas de extração e solventes utilizados

ETAPA DE EXTRAÇÃO	SOLVENTE UTILIZADO	VOLUME DE SOLVENTE (mL)	TEMPO DE EXTRAÇÃO (min)
1	CH ₂ Cl ₂ /MeOH (2:1)	40	30
2	CH ₂ Cl ₂ /MeOH (2:1)	40	30
3	n-Hexano/Acetona	40	30
4	n-Hexano/Acetona	40	30

Fonte: elaborada pelo autor

Figura 26: Banho ultrassônico marca Ecosonics modelo 37 khz ultronique



Fonte: Site do fabricante

Figura 27: Rotaevaporador marca Tecnal modelo TE 211



Fonte: site do fabricante

5.7.3. Fracionamento

O objetivo desta etapa é propiciar a obtenção de frações das diversas famílias de marcadores geoquímicos de interesse deste projeto visando a análise cromatográfica quantitativa de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e esteroides. O procedimento utilizado neste trabalho foi o da separação por cromatografia em coluna de vidro conforme as etapas descritas a seguir:

1. As colunas foram preenchidas com 8 g de sílica-gel desativada (com 5% de água padrão Milli-Q) e 3 g de alumina desativada (com 5% de água padrão Milli-Q), além de 1 g de sulfato de sódio anidro.
2. A eluição dos componentes de cada fração foi conduzida com solventes de polaridade crescente: para este projeto, definiu-se, com base em testes realizados, que os hidrocarbonetos alifáticos são removidos com 25 ml n-hexano, os hidrocarbonetos aromáticos são removidos com 60 ml de n-hexano:diclorometano (1:1) e os esteroides/álcoois são removidos com 60 ml de diclorometano-metanol (9:1). Cada fração recolhida em um balão diferente, devidamente identificado com o código de sua fração.

Este processo de fracionamento resulta em três frações distintas: alifáticos, aromáticos e esteroides. Neste trabalho estas três frações foram usualmente chamadas de F1, F2 e F3 respectivamente (Tabela 10).

Tabela 10: Divisão dos analitos em 3 frações

Fração	Nome
Hidrocarbonetos Alifáticos	F1
Hidrocarbonetos Aromáticos	F2
Esteroides	F3

Fonte: elaborada pelo autor

5.7.4. Concentração

Após fracionadas, as 3 frações tiveram que ser concentradas até 1mL para que pudessem ser analisadas pelo cromatógrafo. O processo de concentração utilizou fluxo de nitrogênio para evaporar o excesso de solvente.

5.7.5. Identificação e quantificação

As três famílias de analitos (F1, F2 e F3) foram analisadas utilizando o mesmo equipamento, porém com métodos cromatográficos diferentes para cada uma delas. Os métodos escolhidos foram os desenvolvidos e descritos por LOBÃO (2019) e os mesmos baseiam-se nas diretrizes das resoluções U.S. EPA 8015C (US EPA, 2000) e U.S. EPA 8270E (US EPA, 2014).

Foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM) do tipo quadrupolo com ionização por impacto de elétrons, da marca Perkin Elmer, modelo Clarus 600 GC-MS (Figura 28). O cromatógrafo era dotado de um *autosampler* e um injetor automático de amostras do tipo PPS (*Pulsed Split Splitless*), o qual possui também rampa de injeção programável.

Figura 28: GC-MS Perkin Elmer modelo Clarus 600



Fonte: site do fabricante

O *software* utilizado para o controle do equipamento e processamento dos resultados foi o Turbomass, versão 5.4.2. O modo de operação utilizado em todos os métodos pelo GC-MS foi o SIM (monitoramento de íons selecionados, em canais específicos em função dos compostos monitorados pelos respectivos métodos) e o SCAN (varredura total, de todos os íons da faixa de leitura do método).

A fase de identificação foi executada com base nos espectros de massa dos compostos individuais e nos padrões de retenção dos compostos padrões autênticos. Segundo LOBÃO (2019) para os compostos que não existiam padrões disponíveis devem ser usados um banco de dados disponível na literatura. Neste trabalho a biblioteca de dados utilizada foi a da U.S National Institute of Standards and Technology (NIST), a qual foi disponibilizada pelo fabricante do equipamento junto com o *software Turbomass*.

A fase de quantificação foi realizada através do uso de curvas analíticas multiponto, via padronização interna. Cada analito de interesse teve um Fator Resposta Relativo calculado através do padrão e de seus respectivos padrões internos. Para os compostos em que não haviam padrões internos disponíveis, a determinação foi realizada de forma semi-quantitativa, com base no Fator Resposta Relativo de compostos similares cujo padrão encontrava-se disponível.

Quanto a avaliação da recuperação, a mesma foi obtida com base em padrões de recuperação adicionados às amostras de sedimentos antes da fase de extração, como descrito anteriormente, o *mix surrogate*. A percentagem de recuperação dos padrões que compunham o

mix foi avaliada ao fim da análise cromatográfica. Segundo LOBÃO (2019) vários autores apresentaram valores de recuperação mínimos e máximos típicos para compostos orgânicos, a fim de estabelecer um mínimo de qualidade para os métodos analíticos. Sericano et al. (1998, apud LOBÃO, 2019) descreveu um intervalo de confiabilidade entre 50 a 125% para hidrocarbonetos clorados. Denoux et al. (LOBÃO, 2019) por outro lado estabeleceu como intervalo entre 40 e 120% para HPAs analisados por GC-MS para o projeto Mussel Watch da NOAA (*United States National Oceanic and Atmospheric Administration*).

5.7.5.1. Alifáticos

O método de determinação proposta por LOBÃO (2019) para alifáticos é baseado nas diretrizes da U.S. EPA 8015C (US EPA, 2000). A coluna cromatográfica utilizada foi do modelo Elite-1-MS (100% dimetilpolisiloxano), fabricada pela Perkin Elmer com comprimento de 30 metros, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme de 0,25 μm . O gás carreador utilizado foi o Hélio grau 5.0, cuja vazão foi de 1,5 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. O volume das amostras injetadas foi de 1,0 μL cada. A temperatura inicial do forno foi de 40 °C. Após um minuto a temperatura foi elevada até 60 °C à taxa de 20°C.min⁻¹. Após isso foi elevada até 300 °C à taxa de 5 °C.min⁻¹. Quanto ao injetor, a temperatura foi mantida em 290 °C no modo *splitless*. Foram monitorados os íons *m/z* 83 para *n*-alcenos e *m/z* 85 para *n*-alcanos. Um resumo das condições cromatográficas utilizadas é apresentado na Tabela 11.

Tabela 11: Resumo das características da coluna e parâmetros operacionais

Comprimento da Coluna Cromatográfica	30 m
Diâmetro Interno da Coluna	0,25 mm
Espessura de Filme	0,25 μm
Volume de Amostra Injetado	1,0 μL
Temperatura Inicial	40 °C
Gradiente de Temperatura de Rampa I (40°C a 60°C)	20 °C.min ⁻¹

Gradiente de Temperatura de Rampa II (60°C a 300°C)	5 °C.min ⁻¹
Temperatura do Injetor	290 °C
Tempo de Corrida	Aproximadamente 55min
Fase Estacionária	100% dimetilpolisiloxano
Fase Móvel (gás de arraste)	He 5,0

Fonte: elaborada pelo autor

A Tabela 12 apresenta uma lista dos compostos quantificados no método e seus respectivos tempos de retenção e íons de quantificação. O método abrange a faixa de n-C11 a n-C36 e os isoprenóides pristano e fitano. O material de referência utilizado foi o padrão 40147-U (C8-C40 *Alkanes Calibration Standard*) comercializado pela empresa Sigma Aldrich. O padrão interno de quantificação utilizado foi o 1-tetradeceno. A recuperação foi analisada através do padrão *surrogate* 1-eicoseno.

O limite de quantificação do método para n-alcenos e isoprenóides estabelecido por LOBÃO (2019) foi de 2,0 ng.g⁻¹ para 10 gramas de amostra. O padrão de recuperação interno foi o 1-eicoseno.

Tabela 12: Lista de analitos, seus tempos de retenção, íons de quantificação e padrão interno

Nome Oficial	Nome abreviado	Íon de quantificação (m/z)	Tempo de retenção (min.)
n-undecano	n-C ₁₁	85	9,54
n-dodecano	n-C ₁₂	85	12,23
n-tridecano	n-C ₁₃	85	14,89
n-tetradecano	n-C ₁₄	85	17,48
n-pentadecano	n-C ₁₅	85	19,95
n-hexadecano	n-C ₁₆	85	22,30
n-heptadecano	n-C ₁₇	85	24,53
2,6,10,14-tetrametil pentadecano	Pristano	85	24,58
n-octadecano	n-C ₁₈	85	26,66

2,6,10,14-tetrametil hexadecano	Fitano	85	26,77
n-nonadecano	n-C ₁₉	85	28,68
n-eicosano	n-C ₂₀	85	30,60
n-Heneicosano	n-C ₂₁	85	32,46
n-dococosano	n-C ₂₂	85	34,21
n-tricosano	n-C ₂₃	85	35,93
n-tetracosano	n-C ₂₄	85	37,54
n-pentacosano	n-C ₂₅	85	39,11
n-hexacosano	n-C ₂₆	85	40,62
n-heptacosano	n-C ₂₇	85	42,07
n-octacosano	n-C ₂₈	85	43,48
n-nonacosano	n-C ₂₉	85	44,83
n-triacontano	n-C ₃₀	85	46,15
n-hentriacontano	n-C ₃₁	85	47,41
n-dotriacontano	n-C ₃₂	85	48,63
n-tritriacontano	n-C ₃₃	85	49,84
n-tetratriacontano	n-C ₃₄	85	51,07
n-pentatriacontano	n-C ₃₅	85	52,53
n-hexatriacontano	n-C ₃₆	85	54,34
1-tetradeceno (PI)	1-T-DCN	83	17,28
1-Eicoseno (SURR)	1-EICO	83	30,49

Fonte: adaptada de (LOBÃO, 2019)

5.7.5.2. HPAs

O método de determinação proposta por LOBÃO (2019) para HPAs é baseado nas diretrizes da U.S. EPA 8270E (US EPA, 2014). A coluna cromatográfica utilizada foi do modelo Elite-5-MS (95% dimetilpolisiloxano e 5% fenilpolisiloxano), fabricada pela Perkin Elmer, com comprimento de 30 metros, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme de 0,25 μm . O gás carreador utilizado foi o Hélio grau 5.0, cuja vazão foi de 1,5 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. O volume das amostras injetadas foi de 1,0 μL cada. A temperatura inicial do forno foi de 40°C. Após um minuto a temperatura foi elevada até 60 °C à taxa de 10°C.min⁻¹. Após isso foi elevada até 290°C à taxa de 5 °C.min⁻¹. Quanto ao injetor, a temperatura foi mantida em 280°C no modo splitless. O GC-MS operou em modo SIM e SCAN, monitorando diferentes íons para os diversos HPAs analisados. Um resumo das condições cromatográficas utilizadas é apresentado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Tabela 13.

Tabela 13: Resumo das características da coluna e parâmetros operacionais

Comprimento da Coluna Cromatográfica	30m
Diâmetro Interno da Coluna	0,25mm
Espessura de Filme	0,25 μm
Volume de Amostra Injetado	1 ml
Temperatura Inicial	40°C
Gradiente de Temperatura de Rampa I (40°C a 60°C)	5 °C.min ⁻¹
Gradiente de Temperatura de Rampa II (60°C a 290°C)	10 °C.min ⁻¹
Temperatura do Injetor	280°C
Tempo de Corrida	Aproximadamente 50 min
Fase Estacionária	95% dimetilpolisiloxano e 5% fenilpolisiloxano
Fase Móvel (gás de arraste)	He 5,0

Fonte: elaborada pelo autor

Os tempos de retenção dos HPAs foram caracterizados utilizando o padrão de referência CRM47543 (*Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix*), contendo os HPAs (Naftaleno (N), 2-metilnaftaleno (2MN), 1-metilnaftaleno (1MN), Acenaftileno (ACEFT), Acenafteno (ACE), Fluoreno (FLU), Fenantreno (FEN), Antraceno (ANT), Fluoranteno (FLT), Pireno (PIR), Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (CRI), Benzo(b)fluoranteno (BbF), Benzo(k)fluoranteno (BkF), Benzo(a)pireno (BaP), Indeno(123-cd)pireno (IcdP), Dibenzo(ah)antraceno (DahA) e Benzo(ghi)perileno (BghiP)) juntamente com outros padrões de HPAs (2,6-Dimetilnaftaleno (2,6DMN), Bifenil (BIF), Dibenzotiofeno (DBZT), Benzo(e)pireno (BeP) e Perileno (PER)), fornecidos pela Sigma Aldrich. A concentração dos HPAs do CRM47543 é aproximadamente $2000 \mu\text{g.ml}^{-1}$.

O material de referência utilizado para avaliar os resultados foi o NIST EM 1941B (*Organics in Marine Sediment*). Segundo o certificado do material, o sedimento que o compõe foi coletado na saída do porto americano de Baltimore, USA. Segundo as especificações o material destina-se, entre outras finalidades, ao uso em avaliações de métodos analíticos de determinação de HPAs. A recuperação obtida para os HPAs parentais e alquilados do material de referência teve média de 115,77%, com valores entre 39,51% e 188,36% e mediana de 97,18%.

O método desenvolvido por LOBÃO (2019) visou determinar os 16 HPAs considerados prioritários pela U.S EPA: Naftaleno (N), Acenaftileno (ACEFT), Acenafteno (ACE), Fluoreno (FLU), Fenantreno (FEN), Antraceno (ANT), Fluoranteno (FLT), Pireno (PIR), Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (CRI), Benzo(b)fluoranteno (BbF), Benzo(k)fluoranteno (BkF), Benzo(a)pireno (BaP), Indeno(1,2,3-cd)pireno (IP), Dibenzo(a,h)antraceno (DahA) e Benzo(g,h,i)perileno (BghiP); as famílias dos compostos alquilados: C1 a C4 naftalenos (C1N, C2N, C3N e C4N); C1 a C3 fluorenos (C1FLU, C2FLU e C3FLU); C1 a C3 dibenzotiofenos (C1DBZT, C2DBZT e C3DBZT); C1 a C4 fenantrenos (C1FEN, C2FEN, C3FEN e C4FEN); C1 e C2 pirenos (C1PIR e C2PIR), C1 e C2 crisenos (C1CRIS e C2CRIS). O somatório das concentrações de todos os HPAs foi considerado com o total de HPAs.

A Tabela 14 apresenta uma lista dos compostos quantificados no método, seus respectivos tempos de retenção, íons de quantificação e padrões internos. Para a maior parte dos compostos alquilados não havia padrão analítico disponível, os mesmos tiveram de ser quantificados utilizando o FRR dos respectivos HPAs parentais. A recuperação foi calculada com o uso do padrão *surrogate* p-terfenil-d14

Tabela 14: Lista de analitos, seus tempos de retenção, íons de quantificação e padrão interno

Nome Oficial	Nome abreviado	Composto Base *	Íon de quantificação (m/z) **	Tempo de retenção (min.)	Padrão Interno (PI)
Naftaleno	N	próprio	128	12,70	Naftaleno-d8 (m/z 136) TR: 12,64
2-Metilnaftaleno	2-MN	próprio	142	15,71	
1-Metilnaftaleno	1-MN	próprio	142	16,14	
Bifenil	BIF	próprio	154	17,88	
C1 Naftalenos	C1N	N	142	-	
C2 Naftalenos	C2N	N	156	-	
C3 Naftalenos	C3N	N	170	-	
C4 Naftalenos	C4N	N	184	-	
2,6 Dimetil Naftaleno	26-DMN	próprio	156	18,55	Acenafteno-d10 (m/z 164) TR: 20,31
Acenaftileno	ACEFT	próprio	152	19,62	
Acenafteno	ACE	próprio	153	20,40	
Fluoreno	FLU	próprio	166	22,81	
C1 Fluorenos	C1-FLU	FLU	180	-	
C2 Fluorenos	C2-FLU	FLU	194	-	
C3 Fluorenos	C3-FLU	FLU	208	-	
Dibenzotiofeno	DBZT	próprio	184	26,54	Fenantreno-d10 (m/z 188) TR: 27,04
C1 Dibenzotiofenos	C1-DBZT	DBZT	198	-	
C2 Dibenzotiofenos	C2-DBZT	DBZT	212	-	
C3 Dibenzotiofenos	C3-DBZT	DBZT	226	-	
Fenantreno	FEN	próprio	178	27,15	
C1 Fenantrenos	C1-FEN	FEN	192	-	

C2 Fenantrenos	C2-FEN	FEN	206	-	
C3 Fenantrenos	C3-FEN	FEN	220	-	
C4 Fenantrenos	C4-FEN	FEN	234	-	
Antraceno	ANT	próprio	178	27,39	
p-terfenil-d14	SURR	próprio	244	34,88	
Fluoranteno	FLT	próprio	202	32,67	
Pireno	PIR	próprio	202	33,61	
C1 Pirenos	C1-PIR	PIR	216	-	
C2 Pirenos	C2-PIR	PIR	230	-	
Benzo(a)antraceno	BaA	próprio	228	39,22	
Criseno	CRIS	próprio	228	39,36	
C1 Crisenos	C1-CRIS	CRIS	242	-	
C2 Crisenos	C2-CRIS	CRIS	256	-	
Benzo(b)fluoranten o	BbF	próprio	252	43,81	
Benzo(k)fluoranten o	BkF	próprio	252	43,96	
Benzo(e)pireno	BeP	próprio	252	44,85	
Benzo(a)pireno	BaP	próprio	252	45,02	
Perileno	PER	próprio	252	45,36	
Indeno(1,2,3- cd)pireno	IcdP	próprio	276	49,09	
Dibenzo(a,h)antrace no	DahA	próprio	278	49,25	
Benzo(g,h,i)perileno	BghiP	próprio	276	49,90	

Criseno-d12
(m/z 240)
TR: 39,23

Perileno-d12
(m/z 264)
TR: 45,28

* Composto cujo FRR foi utilizado para o cálculo da concentração. Compostos com padrão disponível são utilizados como sua própria referência (próprio).

** O íon de quantificação é o mesmo íon molecular (M⁺).

TR: Tempo de retenção cromatográfico (min.)

Fonte: adaptada de (LOBÃO, 2019)

5.7.5.3. Esteroides

Para os esteroides o método de determinação proposto por LOBÃO (2019) é baseado nas diretrizes da U.S EPA 8270E (US EPA, 2014). A coluna cromatográfica utilizada foi do modelo Elite-5-MS (95% dimetilpolisiloxano e 5% fenilpolisiloxano), fabricada pela Perkin Elmer, com comprimento de 30 metros, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura de filme de 0,25 μm . O gás carreador utilizado foi o Hélio grau 5.0, cuja vazão foi de 1,0 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. O volume das amostras injetadas foi de 1,0 μL cada. A temperatura inicial do forno foi de 55°C. Após um minuto a temperatura foi elevada até 280 °C à taxa de 27,5 °C.min⁻¹. Após isso foi elevada até 300°C à taxa de 1,0 °C.min⁻¹. Quanto ao injetor, a temperatura foi mantida em 290°C no modo splitless. O GC-MS operou em modo SIM e SCAN, monitorando diferentes íons para os diversos esteroides analisados. Um resumo das condições cromatográficas utilizadas é apresentado na Tabela 15

Tabela 15: Resumo das características da coluna e parâmetros operacionais

Comprimento da Coluna Cromatográfica	30 m
Diâmetro Interno da Coluna	0,25 mm
Espessura de Filme	0,25 μm
Volume de Amostra Injetado	1 ml
Temperatura Inicial	55°C
Gradiente de Temperatura de Rampa I (55°C a 280°C)	27,5 °C.min ⁻¹
Gradiente de Temperatura de Rampa II (280°C a 300°C)	1,0 °C.min ⁻¹
Temperatura do Injetor	290°C
Tempo de Corrida	25 min
Fase Estacionária	95% dimetilpolisiloxano e 5% fenilpolisiloxano
Fase Móvel (gás de arraste)	He 5,0

Fonte: elaborada pelo autor

O tempo de retenção de padrões foi utilizado como base para identificar o tempo de retenção de cada esteroide. Os padrões utilizados para os esteroides foram os seguintes: 5 β -coletan-3 β -ol, 5 β -coletan-3 α -ol, Colet-5-em-3 β -ol, 5 α -coletan-3 β -ol, 5 α -coletan-3-ona, 24-metilcolet-5-em-3 β -ol, 24-etilcolet-5,22-dien-3 β -ol e 24-etilcolet-5-em-3 β -ol.

A Tabela 16 apresenta uma lista dos esteroides, quantificados no método, seus respectivos tempos de retenção, íons de quantificação e padrões internos. O padrão interno utilizado foi o 5 α -coletano. O padrão *surrogate* utilizado para avaliar a recuperação foi o 5 α -Androstanol.

Para os compostos que não possuíam padrão analítico disponível, foram quantificados baseados no FRR de um esteroide ou estanol com o tempo de retenção mais próximo possível, e preferencialmente no mesmo canal do íon do composto de referência. Quanto ao limite de quantificação, foi estabelecido 25 ng.g⁻¹ tendo como base de 10 gramas de amostra.

Tabela 16: Lista de analitos, seus tempos de retenção, íons de quantificação e padrão interno

NOME OFICIAL (CONFORME IUPAC)	NOME DELTA	NOME USUAL	Composto Base *	Tempo de retenção (min)	Íon de quantificação (m/z)**	Íon de identificação/confirmação (m/z) ***
5α-androstan-3β-ol	SURR	Androstanol	próprio	10,11	333	-
5α-colestano	PI	Colestano	próprio	13,31	217	-
24-nor-colesta-5,22-dien-3β-ol	26 $\Delta^{5,22}$	-	27 Δ^5	14,24	129	442 (M ⁺), 352, 337, 313, 255, 215
5β-colestano-3β-ol	-	Coprostanol	próprio	15,26	370	355, 257, 215, 161, 75
5β-colestano-3α-ol	-	Epicoprostanol	próprio	15,49	370	355, 257, 215, 161, 75
27-nor-24-metilcolesta-5,22E-dien-3β-ol	nor27 $\Delta^{5,22}$	-	27 Δ^5	15,69	129	456 (M ⁺), 441, 366, 327, 255, 213
Colesta-5,22-dien-3β-ol	27 $\Delta^{5,22}$	Dihidrocolesterol	27 Δ^5	15,93	255	456 (M ⁺), 441, 372, 366, 351, 327, 215
5α-colestano-22-en-3β-ol	27 Δ^{22}	Dihidrocolestanol	27 Δ^5	16,10	257	458 (M ⁺), 443, 374, 368, 359, 345, 215, 129
Colest-5-em-3β-ol	27 Δ^5	Colesterol	próprio	16,44	368	458 (M ⁺), 353, 329, 255, 129
5α-colestano-3β-ol	27 Δ^0	Colestanol	próprio	16,63	215	460 (M ⁺), 445, 370, 355, 230
5α-colestano-3-ona	-	Colestanona	próprio	16,97	231	386 (M ⁺), 316, 233

24-metilcolesta-5,22(E)-dien-3β-ol	28 $\Delta^{5,22E}$	Brassicasterol	27 Δ^5	17,06	255	470 (M ⁺), 455, 380, 365, 341, 129
24-metil-5α-colest-22-en-3β-ol	28 Δ^{22}	Brassicastanol	27 Δ^0	17,25	257	472 (M ⁺), 457, 374, 368, 345
24-metileno-colesta-5,24(28)-dien-3β-ol	28 $\Delta^{5,24(28)}$	Metileno-colesterol	27 Δ^5	17,96	129	470 (M ⁺), 455, 386, 380, 341, 296, 257
24-metilcolest-5-em-3β-ol	28 Δ^5	Campesterol	próprio	18,06	382	472 (M ⁺), 367, 343, 255, 129
24-metil-5α-colestan-3β-ol	28 Δ^0	Campestanol	27 Δ^0	18,28	215	474 (M ⁺), 459, 369, 230
24-etilcolesta-5,22-dien-3β-ol	29 $\Delta^{5,22}$	Estigmasterol	próprio	18,48	394	484 (M ⁺), 469, 374, 359, 345, 255
24-etil-5α-colest-22-en-3β-ol	29 Δ^{22}	Estigmastanol	29 $\Delta^{5,22}$	18,74	257	486 (M ⁺), 471, 374, 359, 345, 215
24-etilcolest-5-em-3β-ol	29 Δ^5	Sitosterol	próprio	19,56	396	486 (M ⁺), 471, 381, 357
24-etil-5α-colestan-3β-ol	29 Δ^0	Sitostanol	27 Δ^0	19,84	215	488 (M ⁺), 473, 431, 398, 383
4α-23,24-trimetil-5α-colest-22(E)-em-3β-ol	30 Δ^{22E}	Dinosterol	29 Δ^5	20,11	359	500 (M ⁺), 396, 388, 369, 298, 271

** Sempre que possível, foi utilizado o pico base para quantificação.

*** Íons de identificação baseados em Lee et al. (1979); Cordeiro (2011); Lipid Web (2018); e biblioteca de espectros de massas da NIST (distribuída junto com o *software* Turbomass versão 5.4.2).

M⁺. – íon molecular do composto derivatizado (trimetil silil derivado). O íon molecular da colestanona é o do composto não derivatizado; SURR – Surrogate (padrão de recuperação); PI – padrão interno

Fonte: adaptada de (LOBÃO, 2019)

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos neste estudo bem como as suas discussões. Primeiramente são detalhadas as análises de caracterização *bulk* da matéria orgânica, como granulometria, teores de carbono e nitrogênio e razões isotópicas. Posteriormente são apresentados os resultados das análises cromatográficas, bem como suas interpretações.

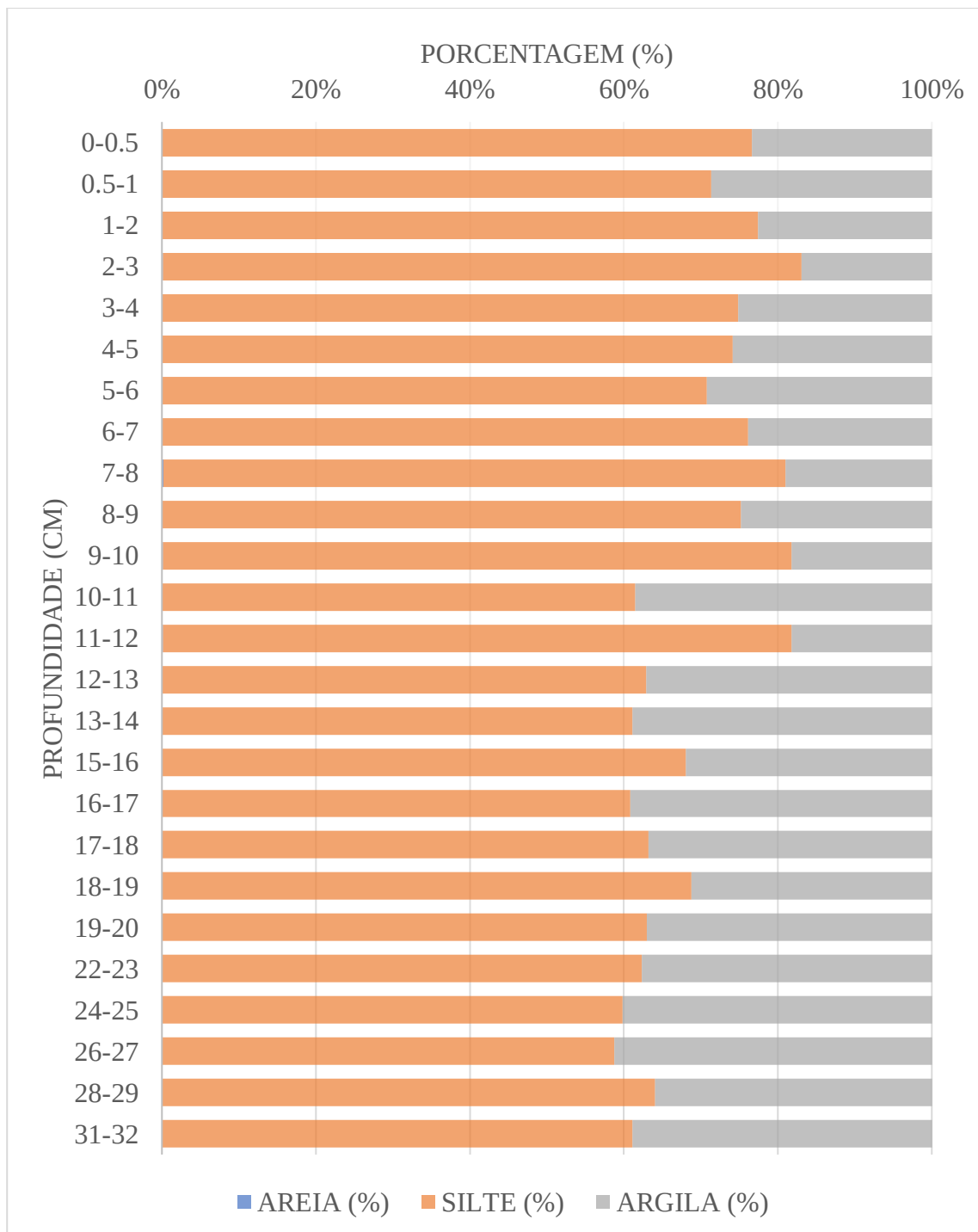
6.1. Análise Granulométrica

Os resultados da análise granulométrica mostraram uma predominância de sedimentos de granulometria fina, ou seja, argila e silte, os quais juntos compunham quase 100% das amostras durante toda a extensão do testemunho. Frações de maior granulometria, como as areias estavam presentes em alguns pontos do testemunho, mas sempre em valores não maiores que 0.2%.

Os valores dos teores da fração silte variaram entre mínimos de 58,75% e máximos 82,94%, com média de 69,56 ($\pm$) 8,02%. Quanto a fração argila, os teores variaram entre mínimos de 16,92% e máximos de 41,25%, com média 30,41 ($\pm$) 8,06%. Em geral as camadas mais superficiais do testemunho apresentaram valores mais elevados de argila do que as mais próximas a base do testemunho (Figura 29 e Tabela 17)

A grande presença de sedimentos finos já era esperada, uma vez que o a área de estudo foi submetida a uma varredura com equipamento multifeixe e perfilador de fundo (Sub Botton profiler) justamente para detectar áreas com granulometria fina. O testemunho foi propositalmente coletado em um banco lamoso a fim de obter o máximo de matéria orgânica preservado possível.

Figura 29: Composição granulométrica ao longo do testemunho



Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 17: Composição granulométrica ao longo do testemunho

PROFUNDIDADE (cm)	AREIA (%)	SILTE (%)	ARGILA (%)
0-0,5	0	76,67	23,33
0,5-1	0	71,34	28,66
01-02	0	77,42	22,58
02-03	0,14	82,94	16,92
03-04	0	74,87	25,13
04-05	0	74,11	25,89
05-06	0	70,76	29,24
06-07	0	76,13	23,87
07-08	0,16	80,83	19,01
08-09	0	75,22	24,78
09-10	0,15	81,64	18,21
10-11	0	61,49	38,51
11-12	0,14	81,62	18,24
12-13	0	62,93	37,07
13-14	0	61,14	38,86
15-16	0	68,08	31,92
16-17	0	60,83	39,17
17-18	0	63,2	36,8
18-19	0,04	68,71	31,25
19-20	0	63,02	36,98
22-23	0	62,35	37,65
24-25	0	59,82	40,18
26-27	0	58,75	41,25
28-29	0	64,09	35,91
31-32	0	61,16	38,84

Fonte: elaborada pelo autor

6.2. Carbono Orgânico Total e Nitrogênio

Os teores de nitrogênio apresentaram um padrão de declínio quase linear da superfície até a base do testemunho. Indo desde 0,17 % na base até 0,23% no topo. A média aritmética dos teores de nitrogênio foi de 0,20 ($\pm$) 0,01 %.

Quanto aos teores de carbono orgânico total, os resultados também apresentaram um padrão de crescimento da base até o topo do testemunho, padrão este que se aproxima da linearidade. Os valores máximos encontrados foram de 1,96 % no topo e os mínimos de 1,59% na profundidade de 34 cm. A média foi de $1,79 \pm 0,08$. Os resultados de carbono e nitrogênio estão ilustrados na Figura 30.

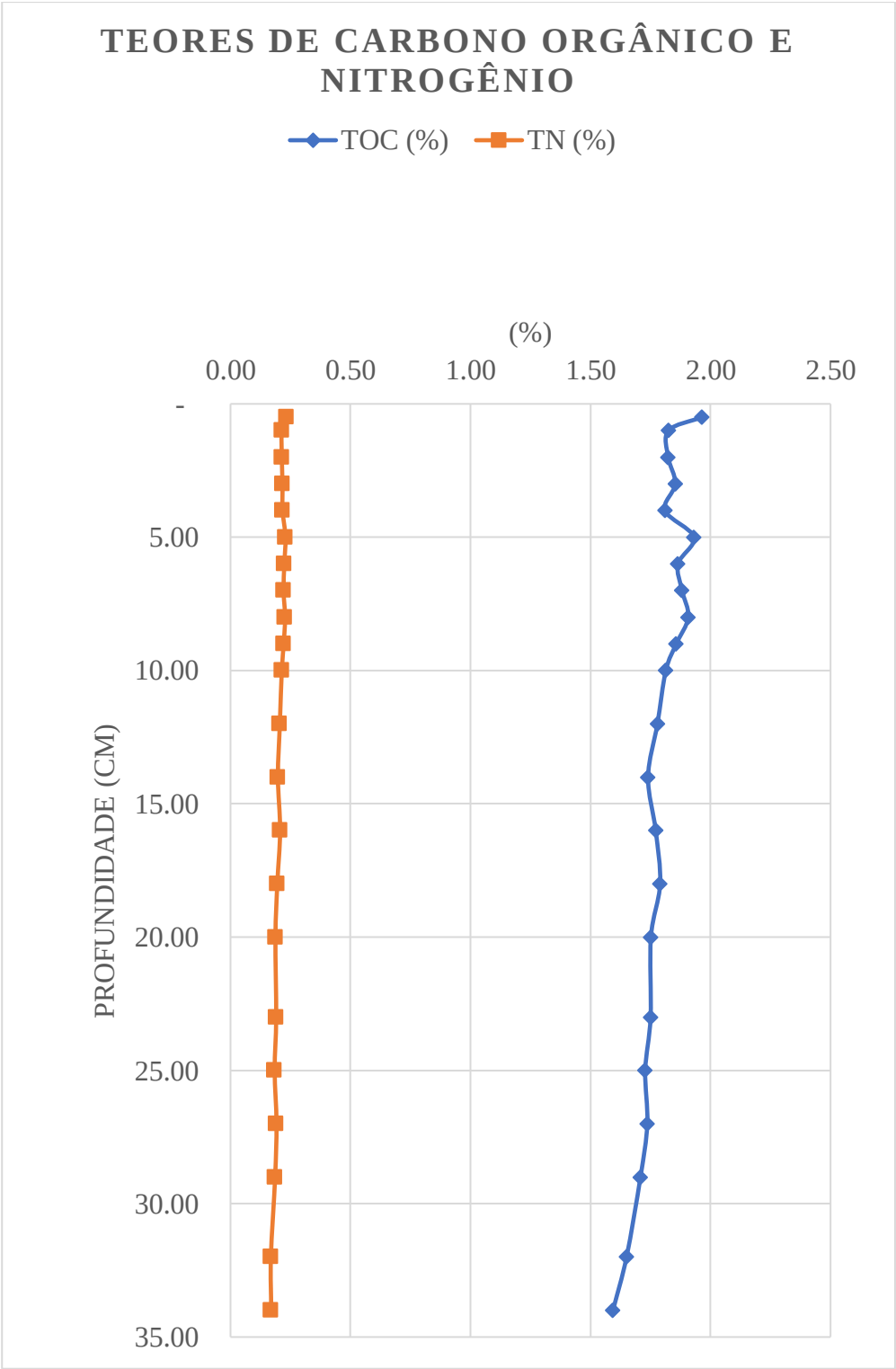
Com base nesses dois indicadores citados acima, é possível calcular um terceiro: a razão carbono/nitrogênio, ou razão C/N. Essa apresentou padrão um pouco menos linear que os dois anteriores. Os valores variaram entre um mínimo de 8,31, nas camadas mais superficiais, até máximo de 9,81 a dois centímetros da base do testemunho. O valor da média aritmética foi de $8,31 (\pm) 0,44$. Os resultados da razão C/N podem ser vistos em mais detalhe na Figura 31 e juntamente com os valores de carbono orgânico total e nitrogênio na Tabela 18.

Os valores de C/N encontrados situam-se entre 7 e 10, intervalo típicos de sedimentos marinhos recentes. O aumento da razão C/N da superfície em direção às camadas mais profundas é explicado pelo consumo preferencial dos compostos nitrogenados à medida que a profundidade aumenta (ROJAS; SILVA, 2005).

Plantas superiores, por sua vez, possuem uma razão C/N relativamente alta ($C/N > 12$). Isso é explicado devido ao fato de essas possuírem altos teores de lignina e celulose, substâncias pobres em nitrogênio (LAMB; WILSON; LENG, 2006). Os baixos valores de C/N encontrados no testemunho estudado evidenciam que as mesmas não possuem contribuição para a formação da matéria orgânica da área de estudo.

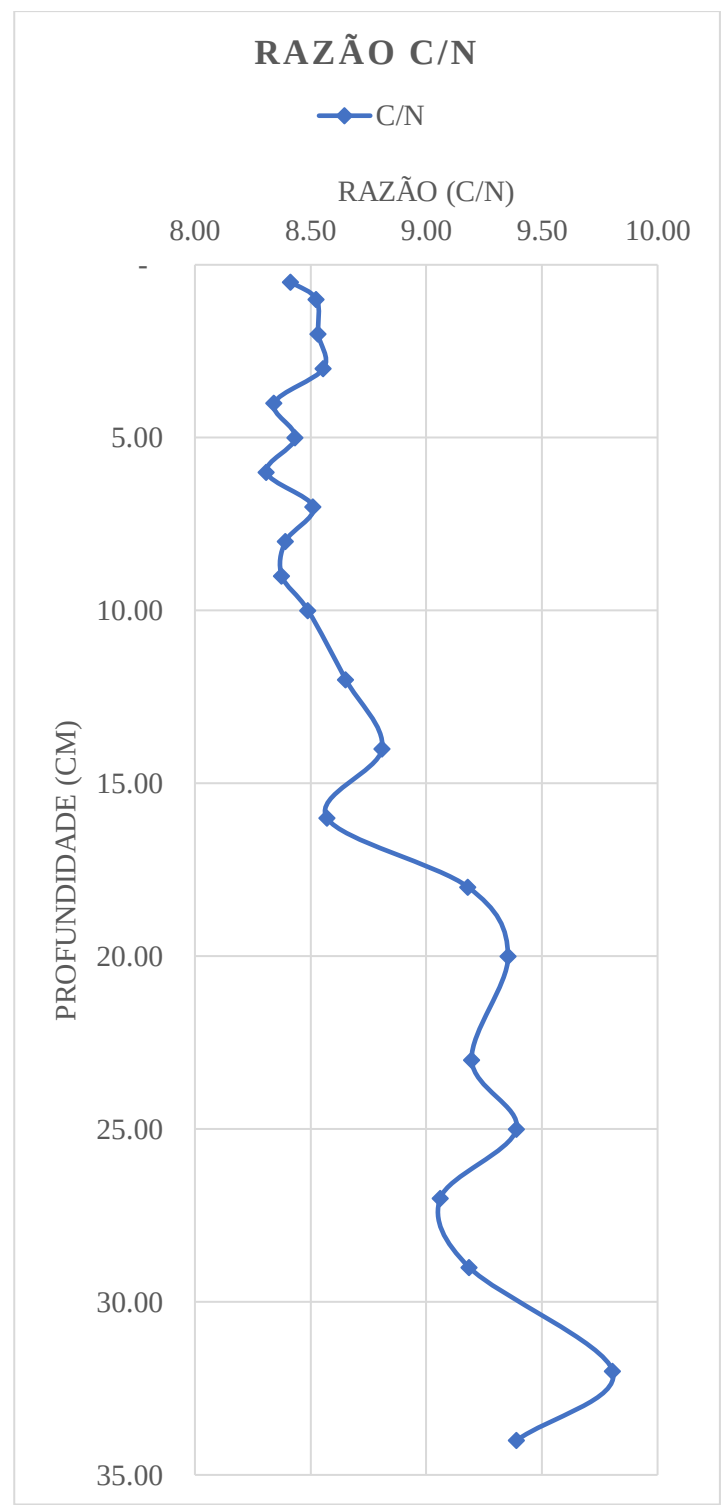
Ambos os teores, carbono e nitrogênio, diminuíram em direção à base do testemunho, porém como o nitrogênio diminuiu a uma taxa maior mais rápida que o carbono isso resultou em um decréscimo da razão C/N.

Figura 30: Teores de carbono orgânico total e nitrogênio ao longo de todo o testemunho



Fonte: elaborada pelo autor

Figura 31: Razão Carbono Nitrogênio ao longo do testemunho



Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 18: Teores de carbono orgânico total, nitrogênio e razão C/N ao longo de todo o testemunho

Profundidade	Carbono Orgânico (%)	Teor de Nitrogênio (%)	C/N
0,50	1,96	0,23	8,42
1,00	1,82	0,21	8,53
2,00	1,82	0,21	8,53
3,00	1,85	0,22	8,56
4,00	1,81	0,22	8,34
5,00	1,93	0,23	8,43
6,00	1,86	0,22	8,31
7,00	1,88	0,22	8,51
8,00	1,91	0,23	8,39
9,00	1,86	0,22	8,38
10,00	1,81	0,21	8,49
12,00	1,78	0,21	8,65
14,00	1,74	0,20	8,81
16,00	1,77	0,21	8,57
18,00	1,79	0,19	9,18
20,00	1,75	0,19	9,35
23,00	1,75	0,19	9,20
25,00	1,73	0,18	9,39
27,00	1,74	0,19	9,06
29,00	1,71	0,19	9,19
32,00	1,65	0,17	9,81
34,00	1,59	0,17	9,39

Fonte: elaborada pelo autor

6.3. Razões Isotópicas

Neste estudo foram realizadas análises de razões isotópicas do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$). As razões isotópicas do carbono são comumente utilizadas para distinguir origem alóctone ou autóctone da matéria orgânica. As diferentes formas com que diferentes organismos sintetizam compostos orgânicos causam variações que ficam registradas nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$. (BIANCHI; CANUEL, 2011).

A forma com que os diferentes organismos sintetizam os compostos orgânicos deixa registros característicos nas razões isotópicas dos compostos, nas quantidades de C e N, bem como suas respectivas razões. Enquanto os seres marinhos têm sua fonte de carbono prioritariamente do bicarbonato (HCO_3^-), os organismos terrestres obtêm carbono do dióxido de carbono atmosférico (CO_2). Similarmente para o nitrogênio, diferentes seres vivos utilizam diferentes moléculas como fonte de nitrogênio, como por exemplo: N_2 , NO^{-3} , NO^{-2} , NO^{+4} .

Quanto a razão isotópica do carbono 13, os valores variaram entre mínimo de -21,76 e o máximo de -22,36. A média aritmética foi de -22,11 ($\pm$) 0,16. O comportamento de $\delta^{13}\text{C}$ ao longo de todo o testemunho poder ser visto na Figura 32.

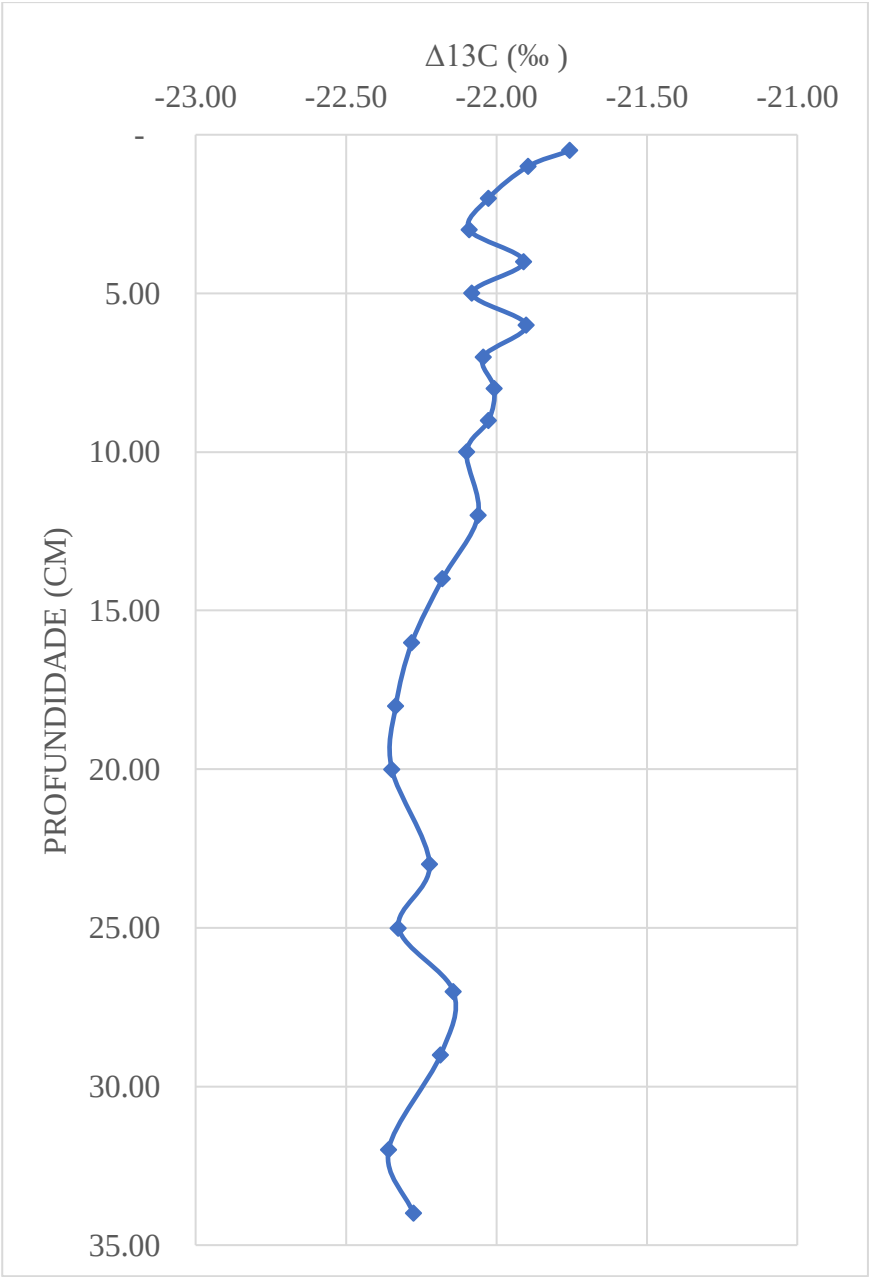
Quanto a razão isotópica do nitrogênio 15, os valores variaram entre um mínimo de 4,81 e um máximo de 5,57. A média aritmética foi de 5,16 ($\pm$) 0,24. O comportamento de $\delta^{15}\text{N}$ ao longo de todo o testemunho poder ser visto na Figura 33.

Foi observado que em ambos os perfis não há variações muito significativas, ambos apresentam pequenas variações da base até o topo. Não foi possível identificar nenhuma clara mudança abrupta, a qual poderia ser indicativo de mudança no tipo e consequentemente na origem da matéria orgânica. O perfil indica então que a fonte de aporte foi de relativamente a mesma durante todo o período de tempo registrado no testemunho.

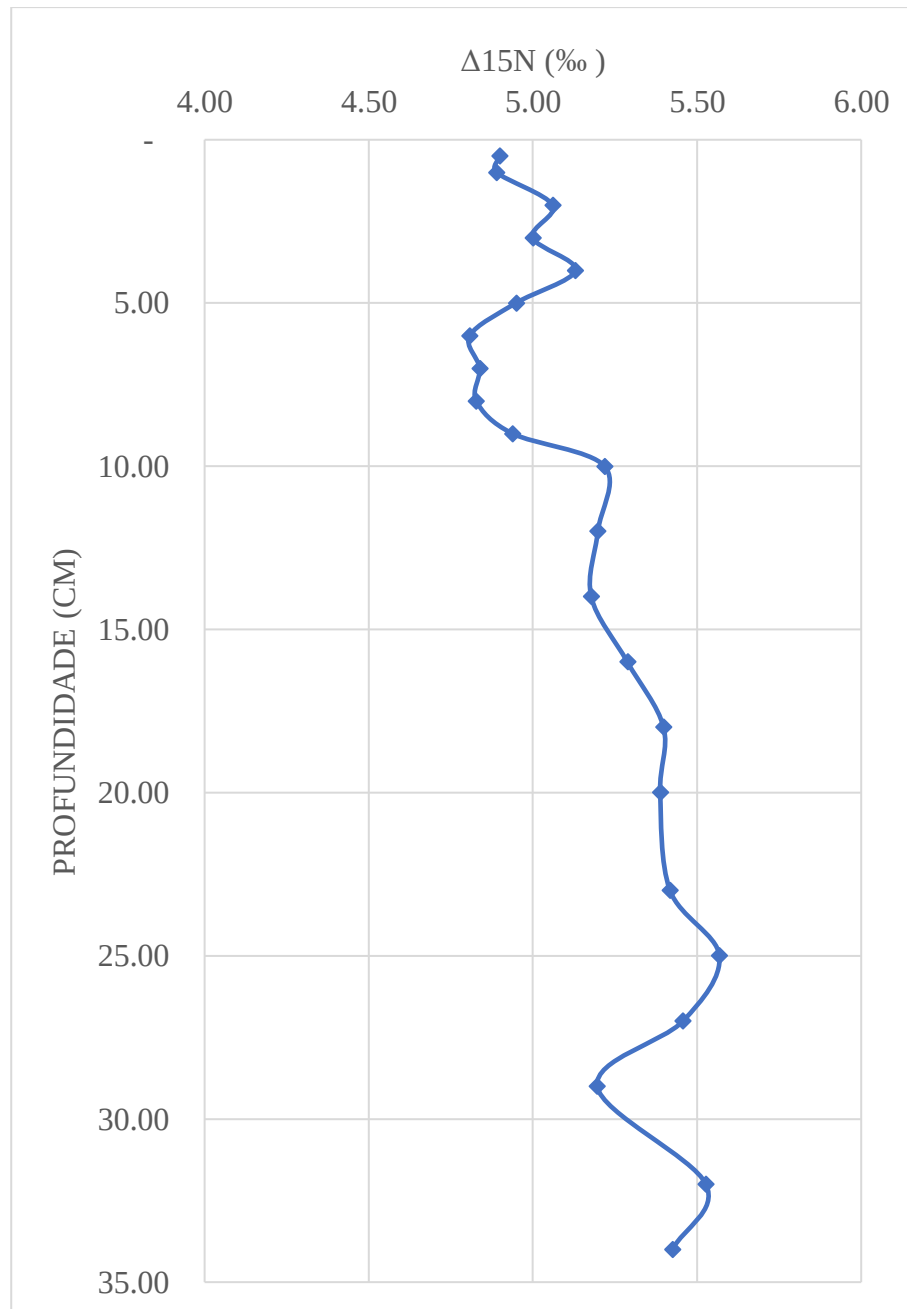
As razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ têm sido amplamente usadas na literatura para distinguir as possíveis fontes da matéria orgânica, sejam elas marinhas ou terrestres. Além de valores de referência observados e descritos por diversos autores, como descrito anteriormente, é possível também gerar gráficos que correlacionam mais de uma variável a fim de facilitar a interpretação

Na Figura 34 foram plotados os valores da razão C/N versus valores de $\delta^{13}\text{C}$. Foi observado que todos os pontos do testemunho estudado permaneceram dentro da área correspondente a matéria orgânica de origem marinha, tanto dissolvida quanto particulada.

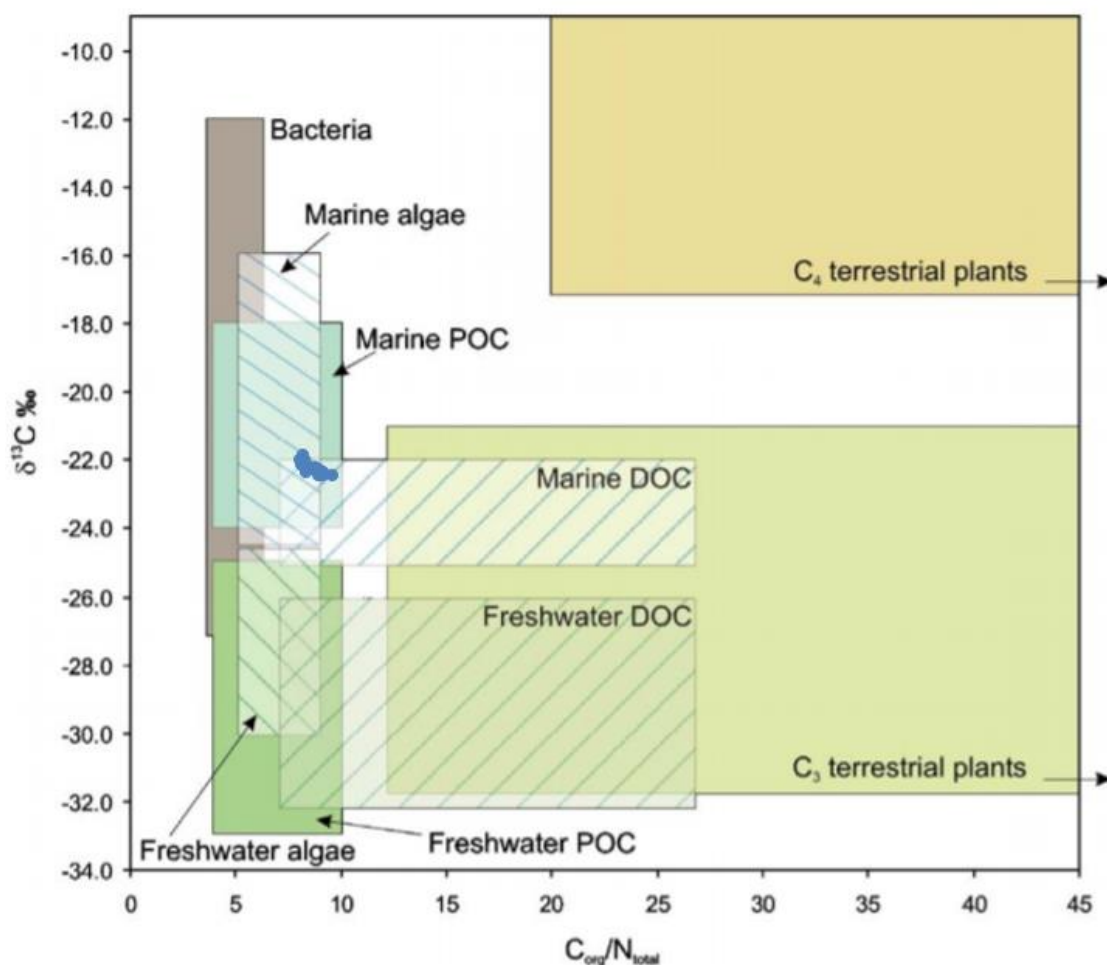
Figura 32: $\delta^{13}\text{C}$ em função da profundidade



Fonte: elaborada pelo autor

Figura 33: $\delta^{15}\text{N}$ em função da profundidade

Fonte: elaborada pelo autor

Figura 34: C/N vs $\delta^{13}\text{C}$ 

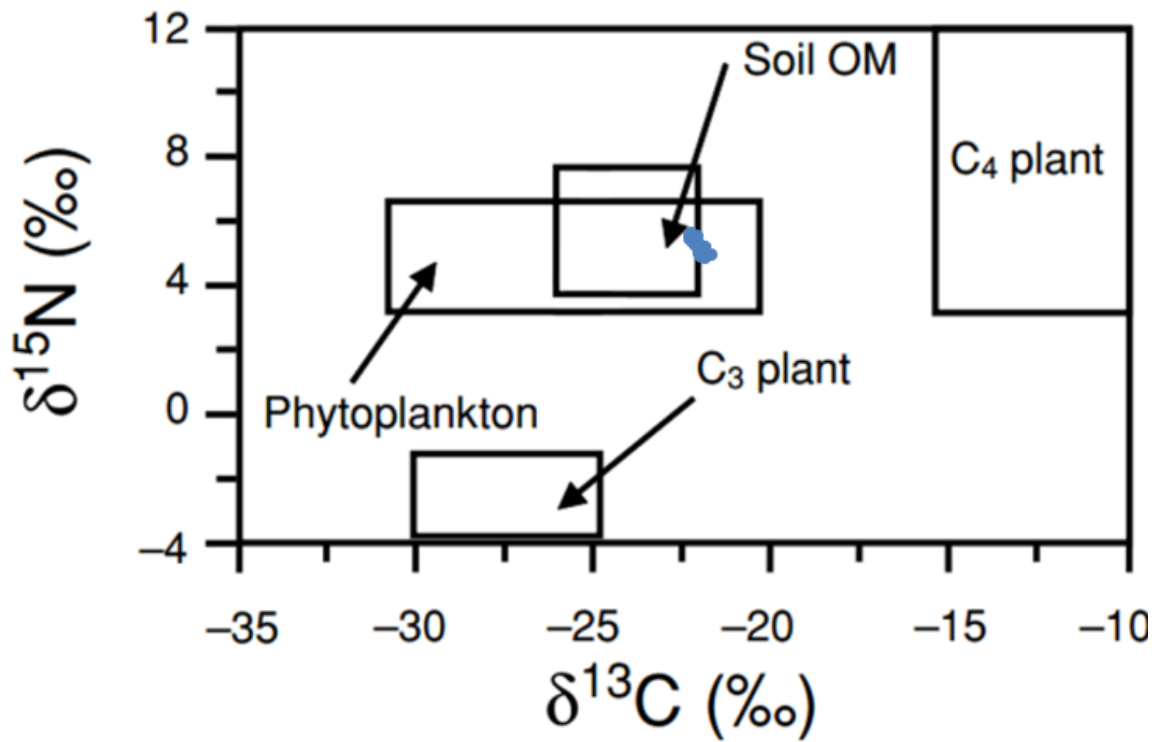
POC = carbono orgânico particulado

DOC = carbono orgânico dissolvido

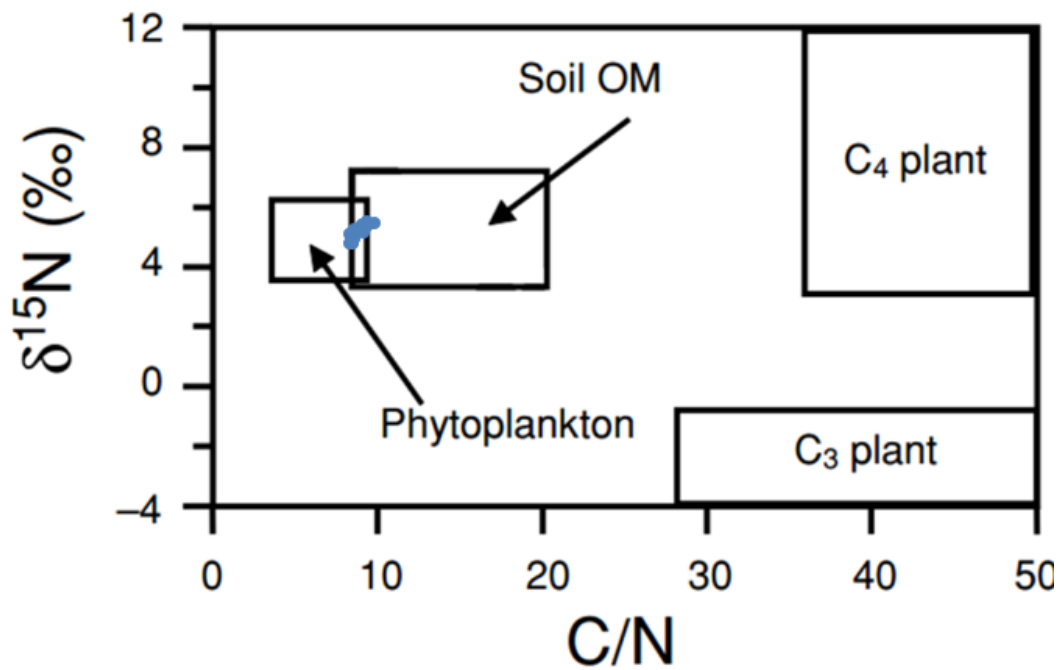
Fonte: adaptado de (LAMB; WILSON; LENG, 2006).

Complementarmente a Figura 34, foram realizados também os *crossplots* de $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{15}\text{N}$ (Figura 35) e de C/N vs $\delta^{13}\text{C}$ (Figura 36). Nos mesmos foi observado que os pontos do testemunho estudado ficaram aglutinados na região que compreende a intersecção das áreas referentes a fitoplankton e matéria orgânica de origem terrestres. Isso demonstra quem a matéria orgânica da área de estudo provavelmente tem origem em um mix de contribuições alóctones e autóctones. O que já era de certa forma esperado, pois a área de estudo está localizada na plataforma continental, uma região transicional, e além disso está próxima da foz de um rio.

A matéria orgânica proveniente dos solos tem como provável origem o rio Jequitinhonha. Quando o rio percorre sua bacia hidrográfica vai carreando porções do solo erodido das regiões próximas ao percurso de seus afluentes.

Figura 35: $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{15}\text{N}$ 

Fonte: adaptado de (XIAO; LIU, 2010)

Figura 36: C/N vs $\delta^{13}\text{C}$ 

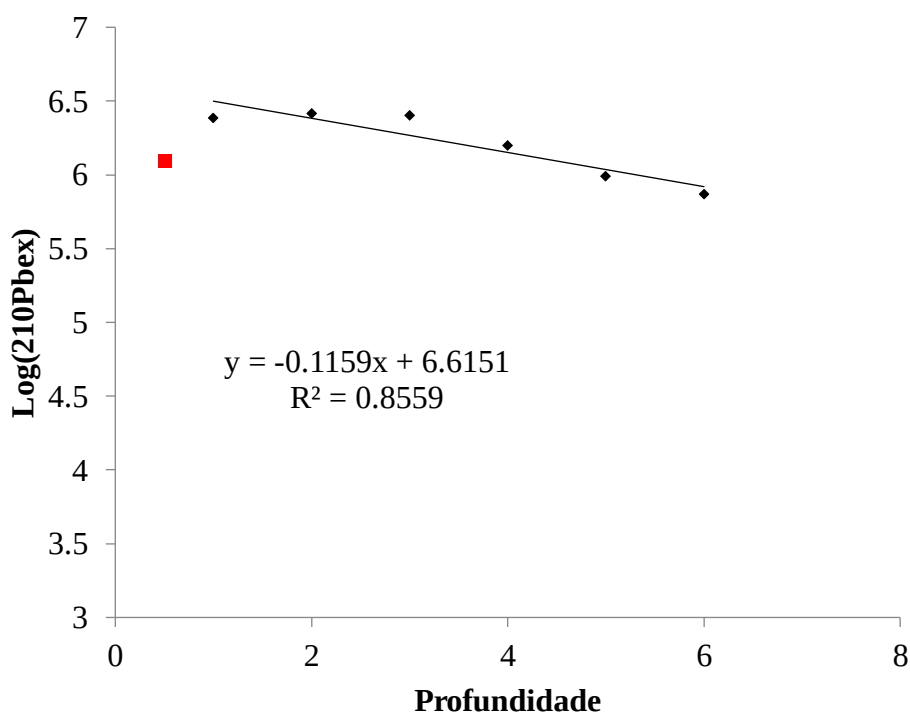
Fonte: adaptado de (XIAO; LIU, 2010)

O inventário hidrelétrico dos rios Jequitinhonha e Araçuaí diz que mais de 50% da bacia do Jequitinhonha em área apresenta suscetibilidade forte ou muito forte a erosão do solo (CEMIG, 2010). Esse dado corrobora com a hipótese de origem da fração da matéria orgânica de origem alóctone proposta acima.

6.4. Datação

A fim de se obter a taxa de sedimentação o logaritmo natural dos valores de decaimento do Pb^{210} em excesso foram expressos em função da profundidade (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Para os cálculos é necessário realizar uma regressão linear e obter-se a inclinação da reta resultado dessa regressão. A partir de 2 cm os pontos apresentaram comportamento quase linear, no entanto foi observado que o primeiro centímetro do topo do testemunho era uma zona de mistura, possivelmente efeito de bioturbação. Essa zona foi então desconsiderada para o cálculo da taxa de sedimentação.

Figura 37: Profundidade vs Log da atividade Pb^{210} em excesso



Fonte: elaborada pelo autor

A reta então obtida teve coeficiente de determinação igual a 0,8559 e uma inclinação de -0,1159. Dividindo a constante de decaimento radioativo do Pb^{210} (0,0311 anos) pelo módulo da inclinação da reta obtém-se o valor da taxa de sedimentação em centímetros por ano:

$$\text{taxa de sedimentação} = \frac{0,0311}{0,1159} = 0,27 \text{ cm/ano}$$

Dividindo o comprimento do testemunho pela taxa de sedimentação obtida foi possível estimar a idade do testemunho:

$$\frac{34}{0,27} \approx 126 \text{ anos}$$

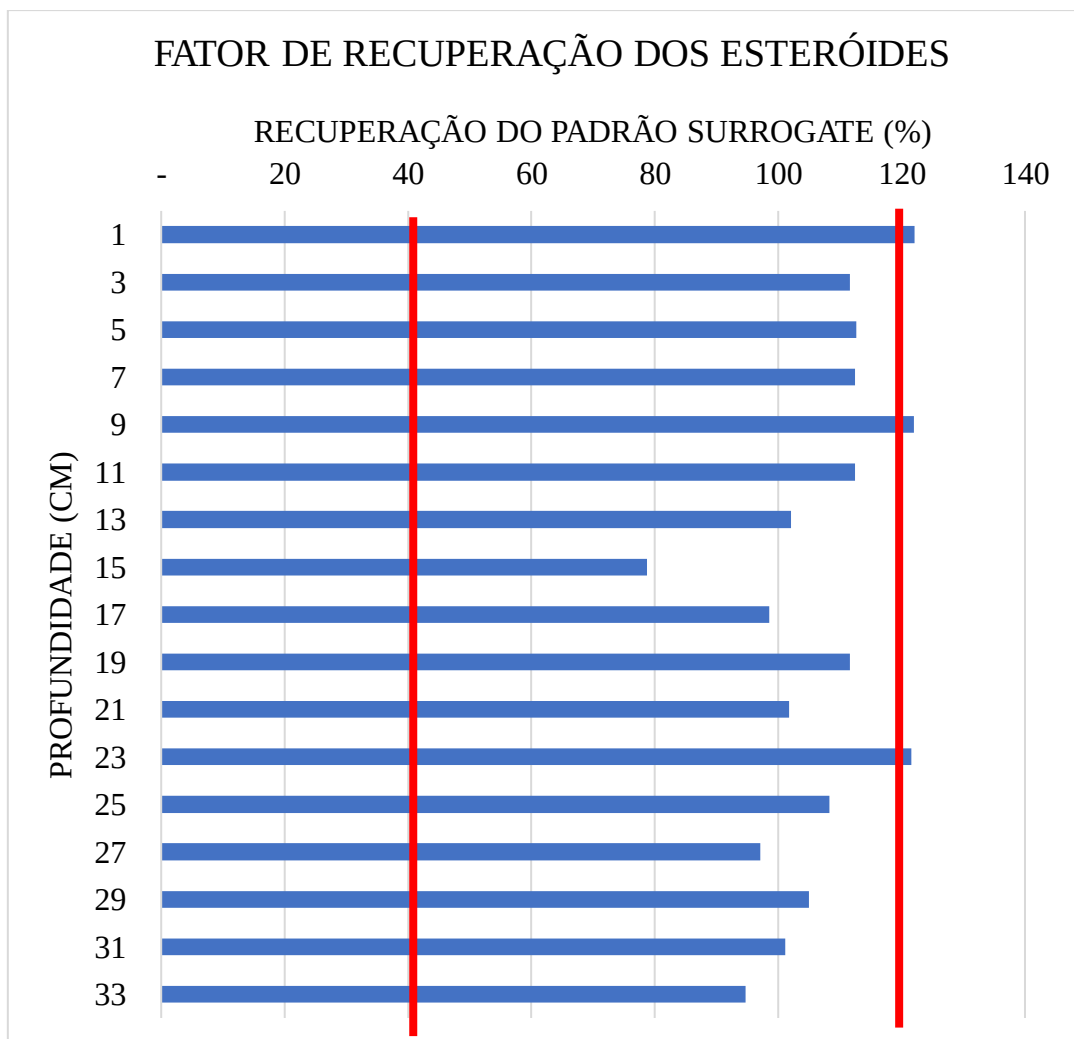
O testemunho compreende então um intervalo de 125,93 anos. Estimando-se que a idade do topo corresponde ao ano da coleta, 2016, é possível saber que a base corresponde então ao ano de 1890. Para se ter uma ideia da dimensão do período, 126 anos equivale a dizer que o testemunho estudado registrou o aporte sedimentar de praticamente todo o período da república brasileira, a qual teve início em 1889. Esse intervalo de tempo abrangeu o ápice dos ciclos do ouro e do diamante, sua decadência, o espalhamento da população no final do século XX, a onda de formação de municípios da década de 60, e todos os demais fluxos migratórios que ocorreram na região.

6.5. Esteroides

A recuperação média dos esteroides avaliado pelo padrão *surrogate* foi de $106,71 \pm 11,20\%$, variando entre mínimos de 78,83% e máximos de 122,08%. A mediana foi de 108,34% (Figura 38). Em geral os valores de recuperação se mostraram-se muito satisfatórios, pois estão dentro do intervalo de 40% a 120% indicado Denoux et al. (1988, apud LOBÃO, 2019)

Também segundo Denoux et al. (1998, apud WISNIESKI et al., 2016) os dados são confiáveis quando ao menos 75% deles estiverem dentro da faixa de recuperações aceitáveis e com desvio padrão inferior a 25%. Este é o caso da recuperação dos esteroides desse estudo, como pode ser visto na Figura 38.

Figura 38: Fator de recuperação dos esteroides



Fonte: elaborada pelo autor

Foram detectados e quantificados 19 esteroides, sendo 2 deles, o 5 α -colestano e o androstanol, os padrões de recuperação interno e *surrogate* respectivamente. Os outros 17 esteroides restantes eram naturais da amostra. Ao longo do testemunho, as concentrações individuais variaram entre 50 a 1400 ng/g para diferentes compostos.

A concentração do total de esteroides, obtida pelo somatório da concentração de todos os 18 compostos para cada profundidade, variou entre 1,16 a 5,99 $\mu\text{g/g}$. As maiores concentrações foram observadas nas camadas mais superficiais, enquanto as menores estavam localizadas nas porções mais profundas do testemunho. A média da concentração total de esteroides foi de $2,92 \pm 1,53 \mu\text{g/g}$ (FERREIRA et al., 2018).

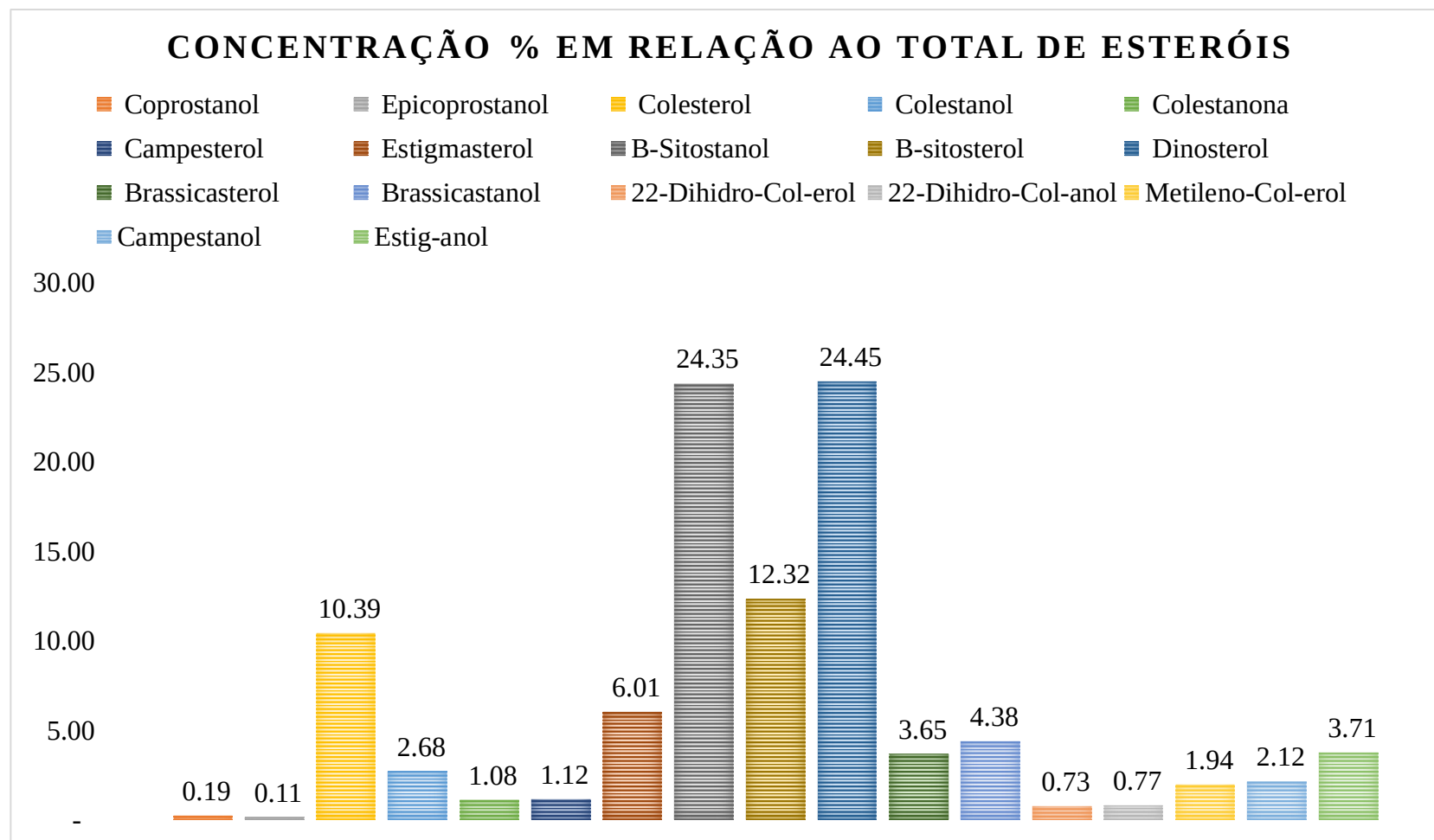
Para avaliar primeiramente a abundância relativa de cada esteroide foram calculados os valores médios ao longo do testemunho para cada composto. Foi observado que β -sitostanol, β -sitosterol, dinosterol, e colesterol juntos correspondiam a cerca de 70% do total de esteroides das amostras. Na Figura 39 pode-se observar a distribuição relativa completa de todos os 17 esteroides analisados. Individualmente a maioria dos 17 esteroides avaliados apresentaram padrões similares de evolução temporal ao longo do testemunho.

Dos 4 esteroides mais abundantes, três deles, o colesterol, o β -sitosterol e o seu e o par homólogo β -sitostanol apresentam uma ampla gama de possíveis fontes. O colesterol por exemplo, é um dos esteroides mais abundantes na natureza, podendo ser originado por zooplâncton, mamíferos e aves entre outros. O colesterol é um esteroide de origem animal e importante para a formação da membrana celular das células animais. Além disso o colesterol também é um precursor de outros hormônios e tem papel no ciclo da vitamina D (U.S. NLM, 2019).

O β -sitosterol, é um esteroide da classe dos fitoesteróis, um grupo de esteróis que normalmente tem origem em vegetais. Tanto pode indicar aporte terrígeno, oriundo de plantas terrestres, quanto como pode indicar aporte marinho, oriundo de algas, diatomáceas e fitoplâncton em geral. O seu par homólogo, o β -sitostanol, por sua vez, originado da degradação do β -sitosterol também indica os mesmos precursores biológicos.

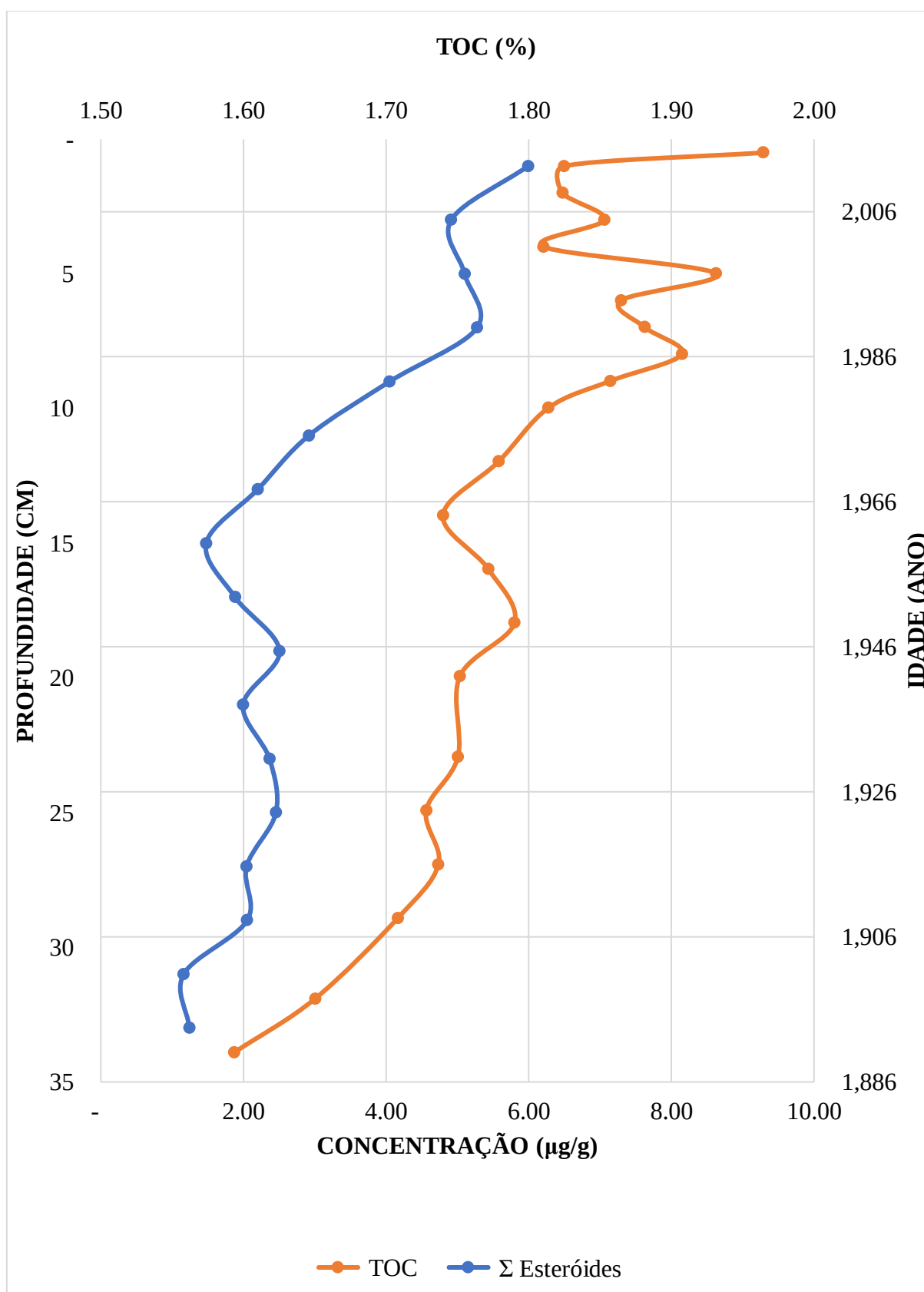
O dinosterol no entanto, é quase que exclusivamente originário de dinoflagelados. Indicando então a presença de contribuição de matéria orgânica de origem autóctone, ou seja, marinha.

Figura 39: Distribuição relativa das concentrações de esteroides



Fonte: elaborada pelo autor

Figura 40: Concentração de esteroides ($\mu\text{g/g}$) totais e TOC (%) das amostras



Fonte: elaborada pelo autor

Na Figura 40 estão ilustrados a concentração de esteroides totais e teores de carbono orgânico total (TOC) ao longo do testemunho. Foi possível observar que a concentração do total de esteroides segue padrão similar ao dos valores de TOC.

Próximo da profundidade de cerca 5cm, a qual representa, segundo a datação por Pb^{210} , os sedimentos depositados entre os anos de 1990 a 2000 foi observado um aumento relativo da concentração dos esteroides totais juntamente a formação de picos no TOC.

Entre as profundidades de 15 e 20 cm, que correspondem ao intervalo de 1965 a 1940, também foram observados a presença de valores mais altos de TOC que os adjacentes e subjacentes, e a formação de um pico. Pico esse novamente observado tanto na concentração total de esteroides.

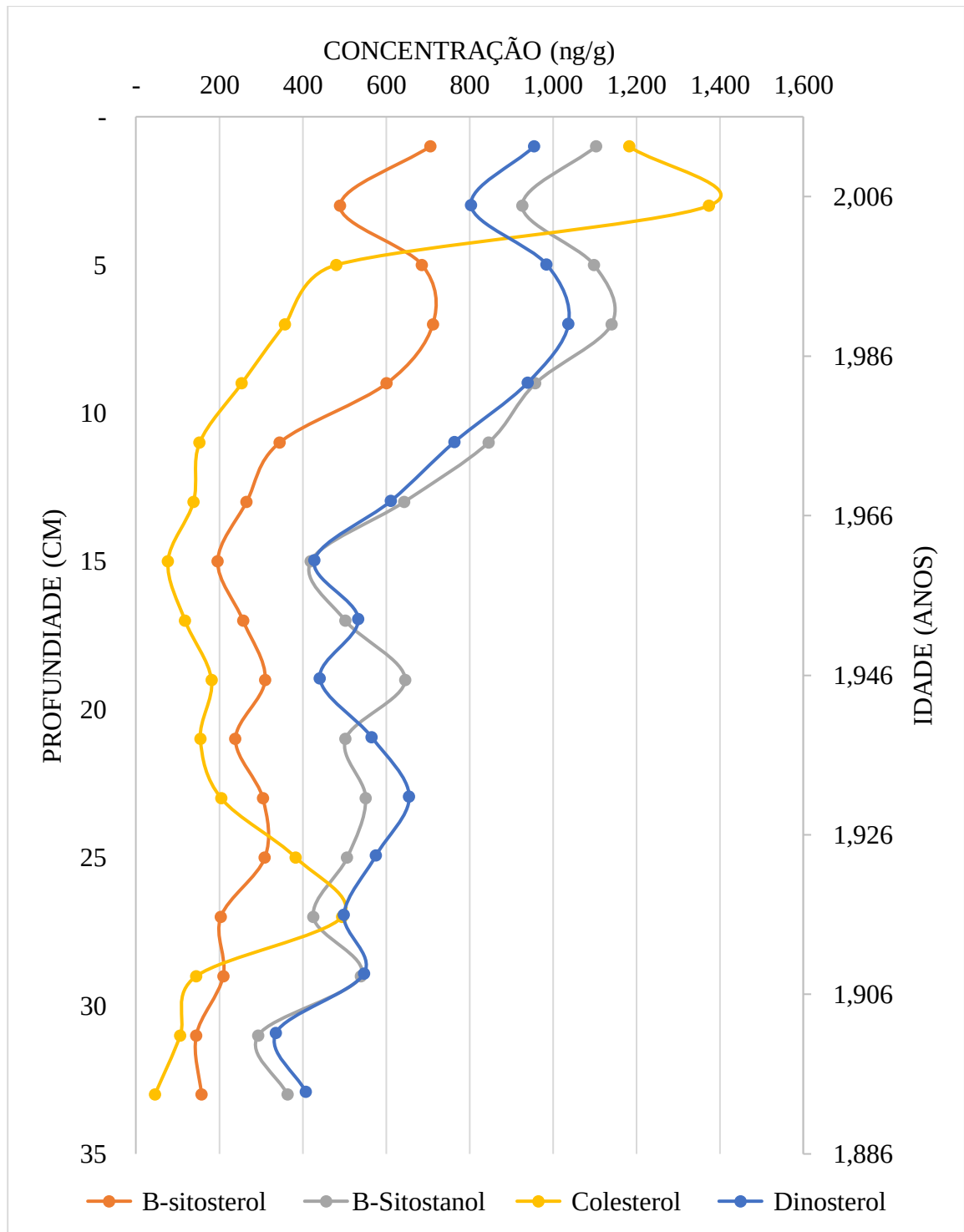
Esse padrão se repete em quase a totalidade dos esteroides avaliados individualmente, menos para o colesterol. Na Figura 41 estão demonstrados os perfis dos principais esteroides detectados. É possível observar que β -sitostanol, β -sitosterol e dinosterol, como dito anteriormente, apresentam picos de concentrações nas proximidades do intervalo 1990 a 2000 e 1940 a 1965. Os perfis dos demais esteroides podem ser consultados no Anexo 1 para maiores detalhes.

A fim de investigar como o rio Jequitinhonha comportou-se durante esses períodos de maior concentração relativa dos esteroides, foram consultados os bancos de dados de séries históricas da Agência Nacional de Águas (ANA, 2019).

A estação mais próxima da foz do rio Jequitinhonha que possuía dados históricos de vazões foi a estação Itapebi de código 54950000. A estação está localizada no município de Itapebi próxima a divisa com o município de Belmonte. Suas coordenadas geográficas são latitude S 16° 0' 52.92" e longitude W 39° 25' 31.08". A estação é operada pela CPRM. Um mapa da sua localização em relação a foz do rio Jequitinhonha pode ser visto na Figura 42.

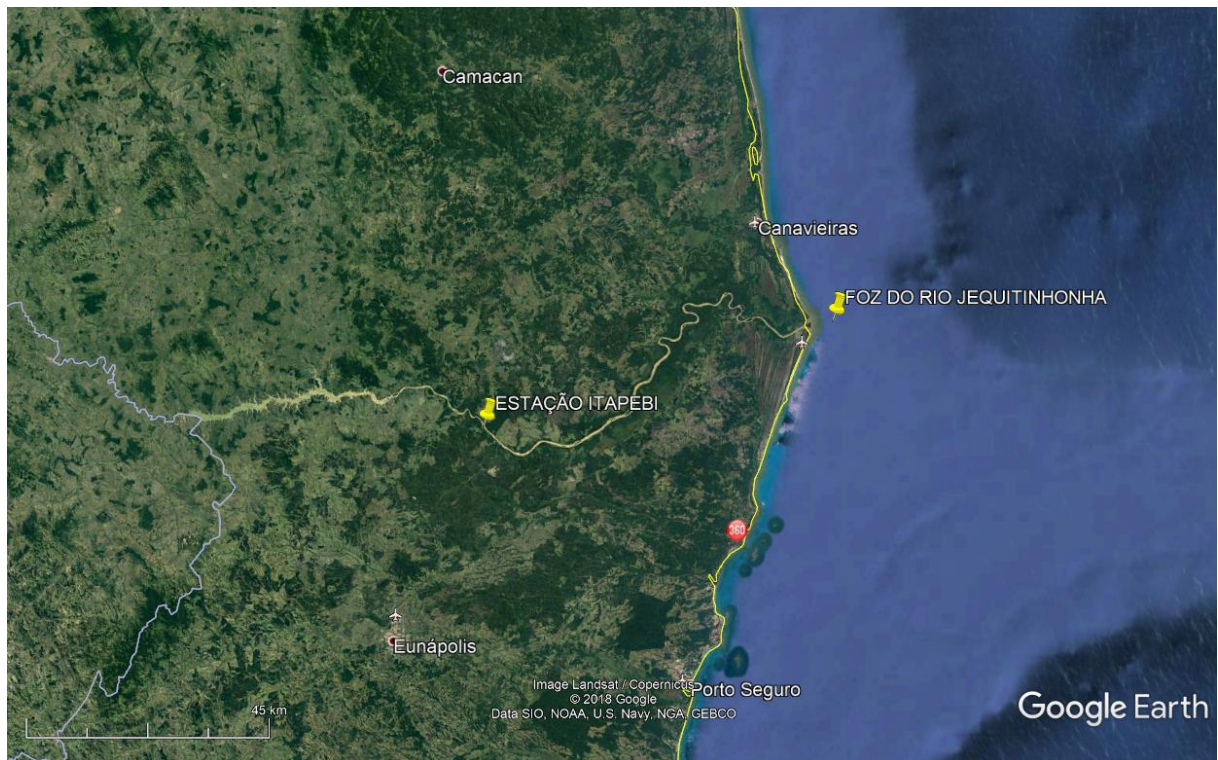
Através dos dados disponíveis para a estação Itapebi foi possível elaborar um gráfico das vazões históricas desde 1936 até 2014, o qual é ilustrado na Figura 43. Quanto ao pico de concentrações e TOC referente aos anos 1990 a 2000, observando o gráfico das vazões podemos ver que houvera grandes cheias acima da média entre os anos 1989 e 1992. Uma possível explicação para o aumento das concentrações nesses dois períodos é que o aumento das vazões e das cheias do rio Jequitinhonha pode ter levado o rio a carrear mais matéria orgânica de sua bacia de drenagem para a plataforma continental.

Figura 41: Concentração dos principais esteroides ao longo do testemunho



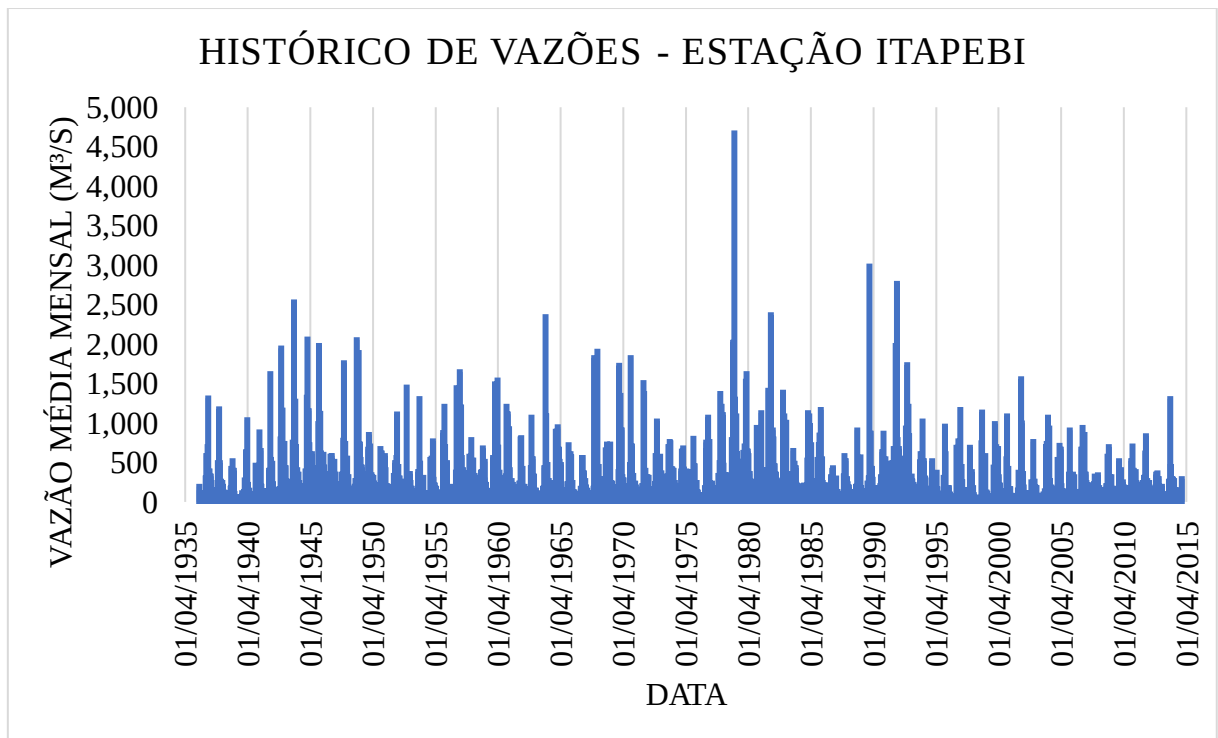
Fonte: elaborada pelo autor

Figura 42: Localização da estação ITAPEBI



Fonte: elaborada pelo autor

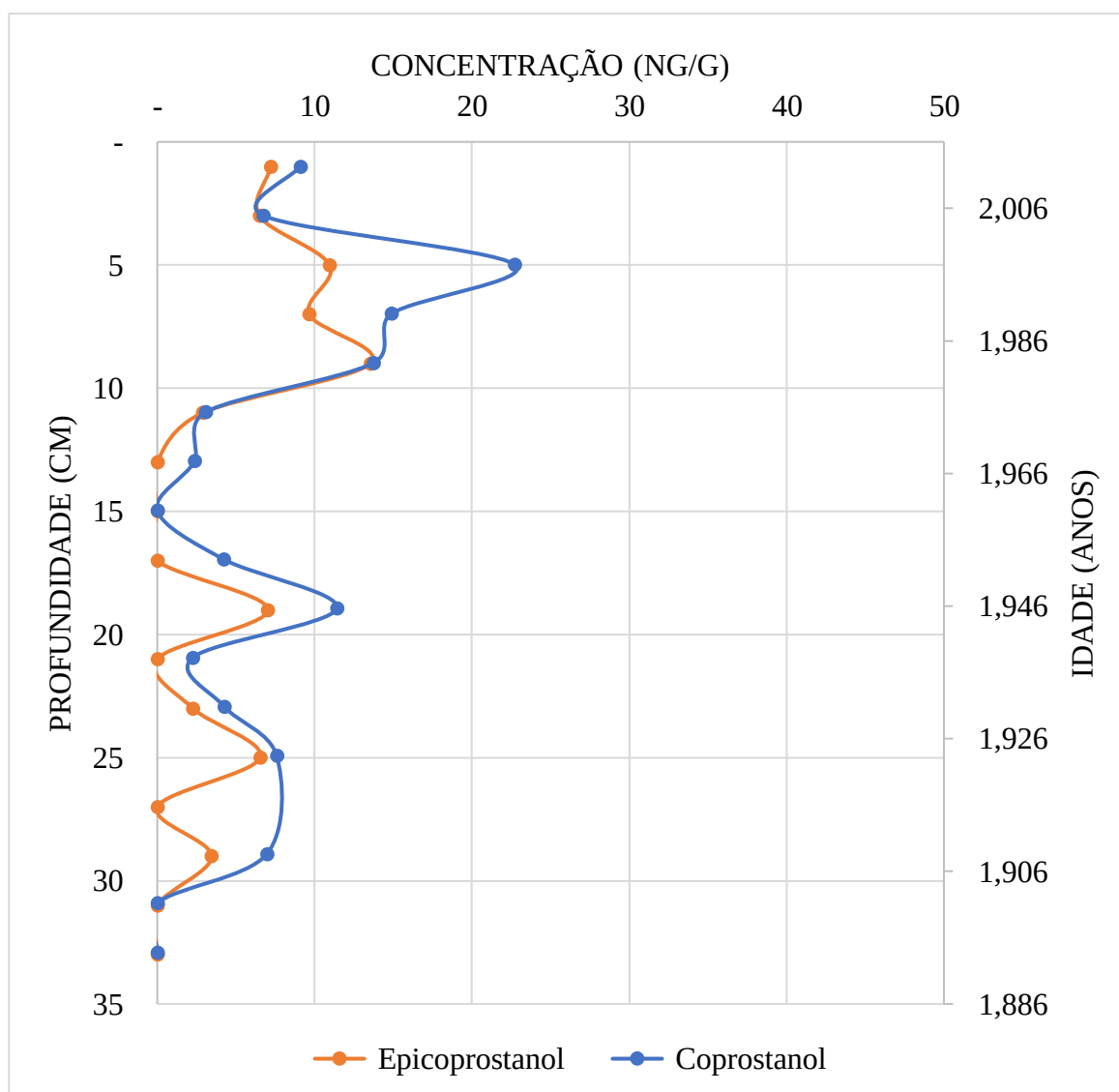
Figura 43: Histórico de Vazões rio Jequitinhonha – Estação Itapebi



Fonte: elaborada pelo autor com dados da ANA

Um grupo de esteroides importante na caracterização ambiental são os esteroides que são indicativos de esgoto sanitário, como o coprostanol e o epicoprostanol. Ambos são gerados pela degradação do colesterol. Idealmente em um ambiente totalmente livre de impacto antrópico espera-se não encontrar esteroides fecais, ou encontra-los em níveis não significativos. Na Figura 44 é possível observar as concentrações desses dois compostos ao longo do testemunho. Foram encontradas baixas concentrações ao longo de todo o testemunho, sempre inferiores a 25 ng/g. Em alguns pontos ficaram abaixo mesmo do limite de quantificação do método. A concentração de esteroides de origem fecal correspondeu a menos de 1% em relação a concentração de esteroides totais.

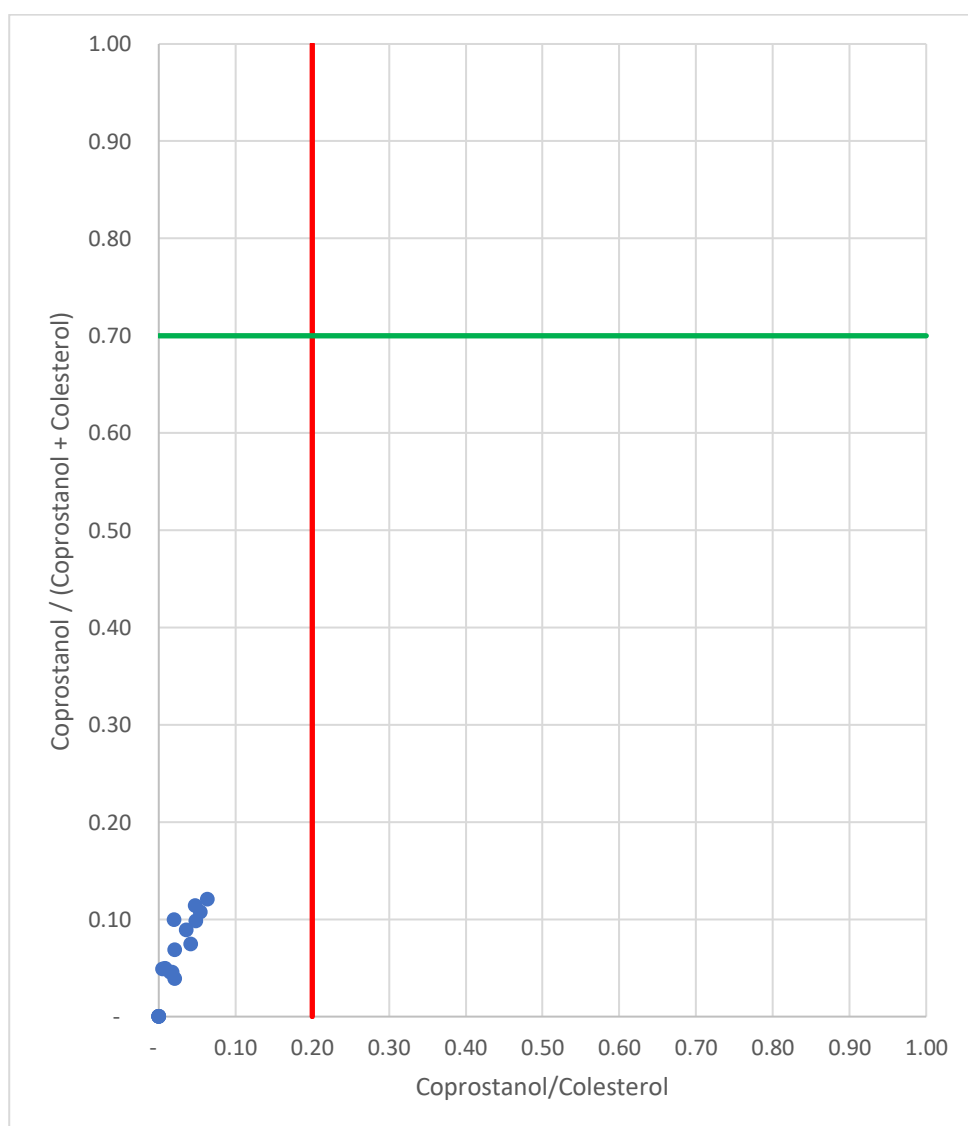
Figura 44: Concentração dos principais esteroides fecais



Fonte: elaborada pelo autor

Em termos de concentrações, usualmente é aceito que valores acima de 0,50 µg/g são indicativos de acúmulo de material fecal. Na literatura há razões diagnósticos utilizando esteroides de origem fecal amplamente utilizadas para avaliar o grau de contaminação de um ambiente (GRIMALT et al., 1990; SEGUEL et al., 2001). Dentre as razões existentes, duas das mais usuais são a razão coprostanol/colesterol e a razão coprostanol/(coprostanol+colesterol). Essas duas razões foram calculadas com base nos dados obtidos neste estudo e plotadas na Figura 45.

Figura 45: Razões diagnóstico de esteroides fecais do testemunho



Fonte: elaborada pelo autor

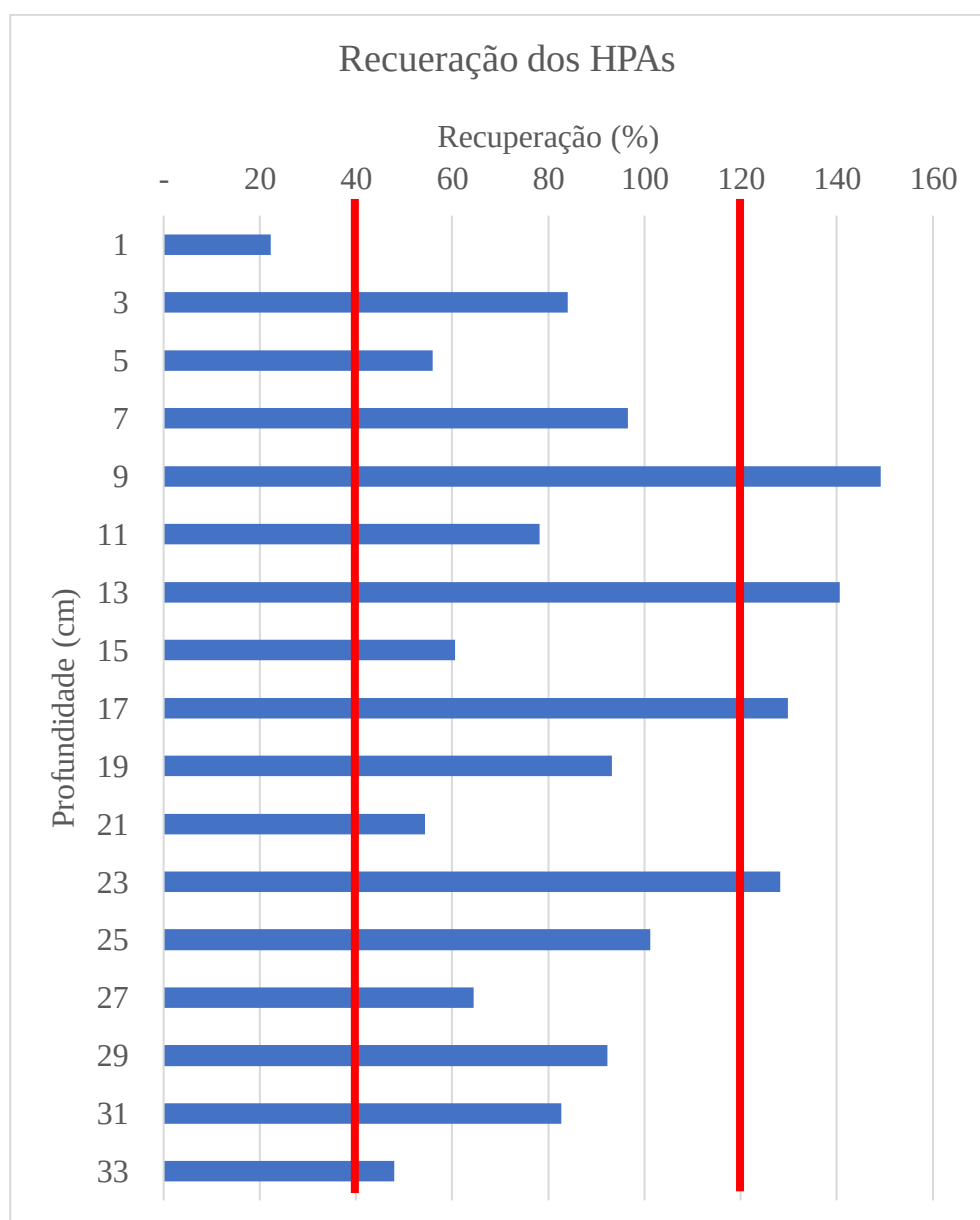
Razões coprostanol/colesterol são indicativos de contaminação fecal para valores acima de 0,2. Já para a razão coprostanol/(coprostanol+colesterol), valores acima de 0,7 são indicadores de poluição por esgoto e valores menores que 0,3 são característicos de sedimentos coletados em áreas remotas (GRIMALT et al., 1990).

Para os dados deste estudo foram observados que as mantiveram-se sempre muito abaixo do limiar de 50 µg/g. Quanto as razões diagnósticas, ambas se mostraram dentro dos valores característicos de ambientes livres de contaminação por esgoto, como pode ser visto na Figura 45.

6.6. HPAs

Quanto aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, o fator de recuperação médio avaliado pelo padrão *surrogate* foi de 87,17% com máximos de 148,14% e mínimos de 22,34%. A mediana foi de 84,03%, e em geral os valores de recuperação mostram-se satisfatórios, pois a maior parte das amostras está localizada dentro do intervalo de confiança de 40% a 120% indicado por Denoux et al. (1988, apud LOBÃO, 2019). Mesmo os valores fora desse intervalo, ultrapassaram o limiar por pequena margem (Figura 46).

Figura 46: Recuperações do padrão *surrogate* das amostras



Fonte: elaborada pelo autor

Foram detectados e quantificados 17 HPAs oriundos das amostras e os padrões internos e *surrogate* inseridos pelo método. Ao longo do testemunho, as concentrações individuais variaram entre 0,01 a 181,01 ng/g para os 17 diferentes compostos que ficaram acima do limite de detecção. Na Figura 47 pode-se observar a evolução da concentração de perileno e a da concentração total dos HPAs ao longo do testemunho.

A concentração total de HPAs, obtida pelo somatório da concentração de todos os 17 compostos para cada profundidade, variou entre 51,07 a 185,02 ng/g. Assim como ocorreu para os esteroides, as maiores concentrações foram observadas nas camadas mais superficiais, enquanto as menores concentrações estavam localizadas nas porções mais profundas do testemunho. A média da concentração total de HPAs foi de $95,61 \pm 43,22$ ng/g.

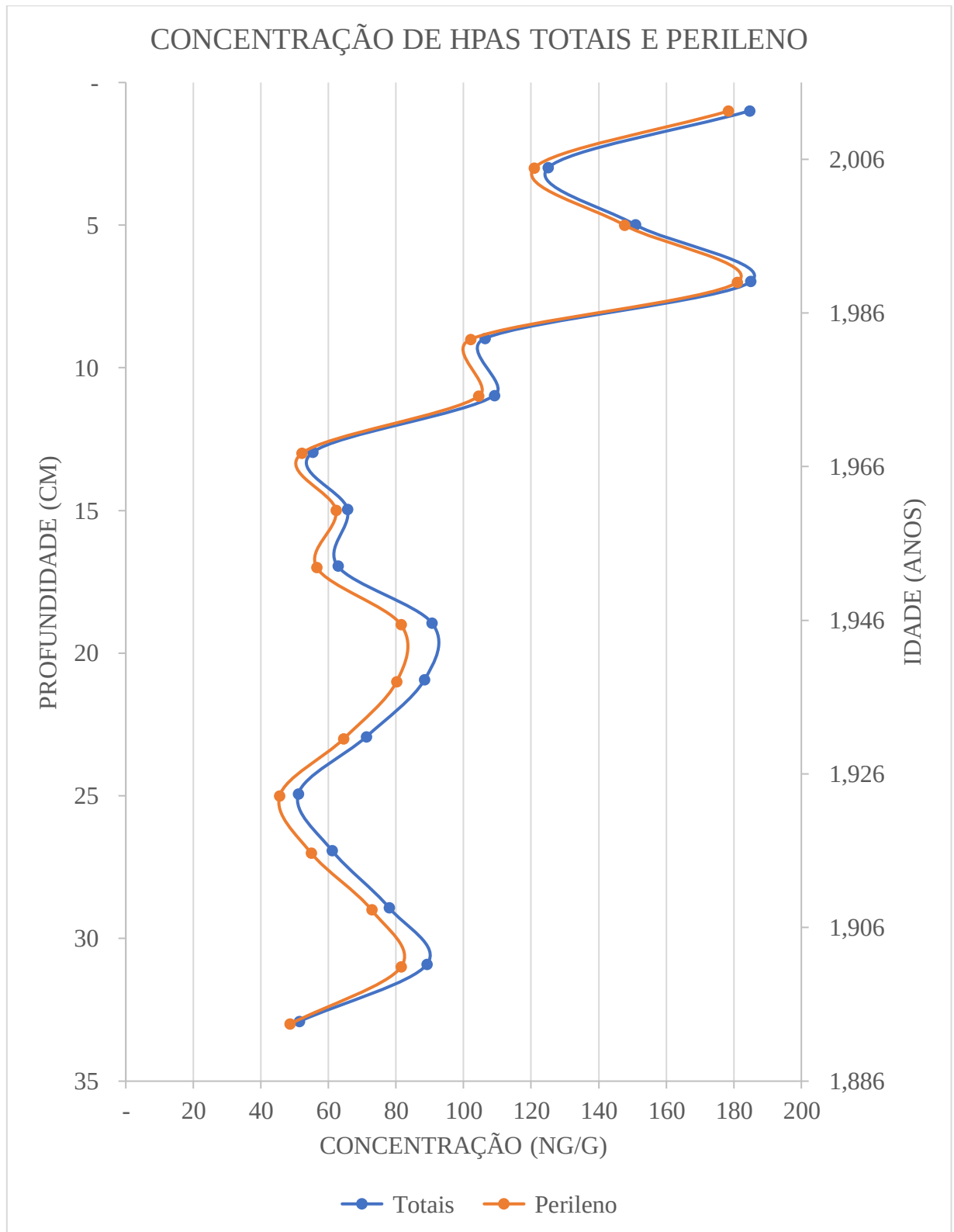
Para avaliar primeiramente a abundância relativa de cada HPA em relação a concentração de HPAs totais foram calculadas. Ao longo do testemunho a concentração do perileno em relação a concentração total variou de um mínimo de 89,21 a um máximo de 97,91%, com média de $93,5 \pm 3,07\%$. Enquanto o perileno correspondia sozinho a $93,5 \pm 3,07\%$ do total de HPAs, todos os outros HPAs juntos corresponderam a apenas 6,5%.

O perileno, um HPA formado por cinco anéis benzênicos fundidos, é um HPA tipicamente de origem diagenética, produto de seus precursores biogênicos naturais. O perileno é amplamente encontrado em ambientes sedimentares naturais diversos, sendo um dos HPAs digenéticos mais importantes em sedimentos marinhos. (MOHAMAD PAUZI ZAKARIA et al., 2002; BOLL; CHRISTENSEN; HOLM, 2008; STOGIANNIDIS; LAANE, 2015).

Diversos estudos quantitativos e qualitativos apontam a predominância do perileno em relação a outros HPAs em sedimentos marinhos. O perileno é um composto que possui grande área de ocorrência podendo ser frequentemente encontrado em sedimentos marinhos em condições redutoras. São comumente encontrados em níveis de *background* em níveis de 10 ppb (VENKATESAN, 1988).

A predominância observada do perileno em relação a todos os outros HPAs é um forte indicio de que a matéria orgânica preservada na área de estudo possui contribuições de origem natural e não antrópica. O perileno pode também ser originário de fontes petrogênicas e pirolíticas. No entanto, concentrações relativas maiores que 10% do total de HPAs são um indicativo de fonte diagenética, enquanto concentrações superiores a 10% são indicativos de origem pirolítica (BAUMARD et al., 1998)

Figura 47: Concentração de HPAs totais e Perileno



Fonte: elaborada pelo autor

Quanto as concentrações individuais dos HPAs, com exceção do perileno foram muito baixas. Sozinhas as pequenas concentrações individuais desses compostos podem não fornecer informações tão relevantes quanto a fonte, porém através do uso de razões diagnóstico pode-se analisar melhor a origem da matéria orgânica geradora dos HPAs. Essas razões permitem diferenciar contaminantes de origem pirolítica ou petrogênica e são amplamente utilizadas na literatura (YUNKER et al., 2002; DE LUCA et al., 2004; KIM; KENNICUTT; QIAN, 2008; STOGIANNIDIS; LAANE, 2015; DOS SANTOS et al., 2017). Apesar da maior parte das contribuições de HPAs serem de origem natural, representadas pelo perileno, Estes outros HPAs, mesmo que em pequenas concentrações, representam uma origem pirolítica de uma pequena fração da matéria orgânica preservada.

Uma das razões diagnóstico mais utilizadas para determinar a origem dos HPAs consiste em dividir o somatório das concentrações dos HPAs de baixo peso molecular pelo somatório das concentrações dos HPAs de alto peso molecular ($\Sigma \text{LMW} / \Sigma \text{HMW}$). Resultados acima de 1.0 indicam a predominância de HPAs de origem natural ou petrogênica, enquanto índices abaixo de 1.0 indicam o predomínio de origem pirolítica.

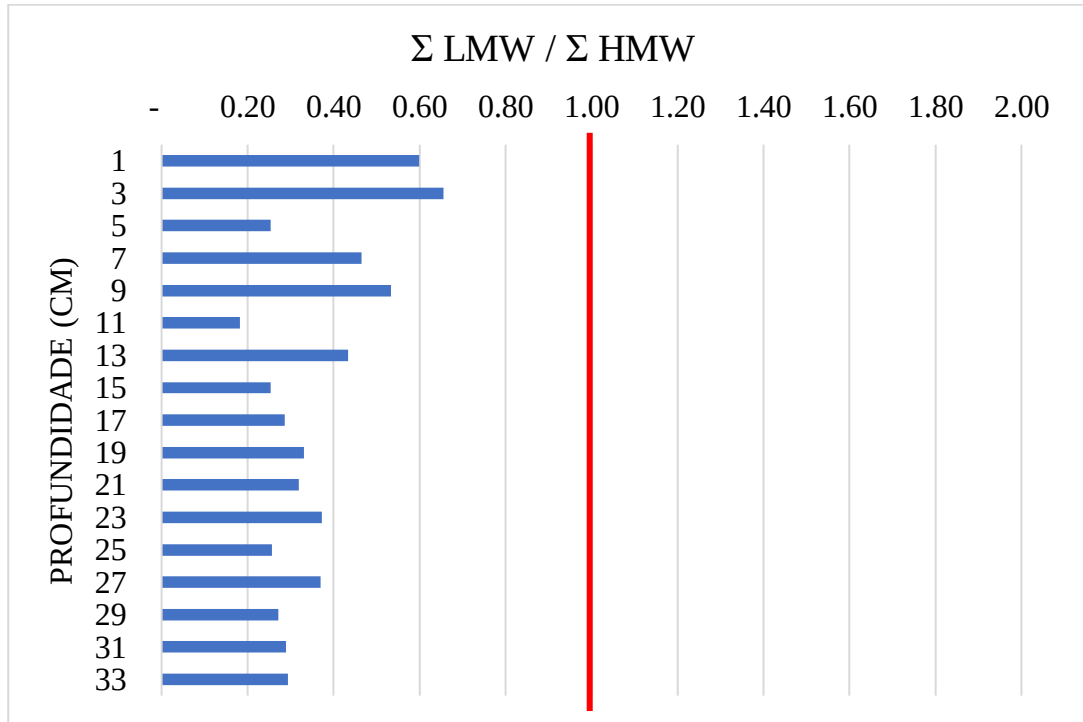
O princípio por trás dessa razão diagnóstico é a termodinâmica. Compostos pirolíticos são gerados rapidamente e em altas temperaturas, dando origem a isômeros de relativa baixa estabilidade. Por outro lado, compostos petrogênicos são gerados através de processos que duram longos períodos de tempo, como na catagenese da matéria orgânica na formação do petróleo, dando origem a isômeros com maior estabilidade e maior peso molecular (DOS SANTOS et al., 2017).

Para os dados desse trabalho, os resultados das razões $\Sigma \text{LMW} / \Sigma \text{HMW}$ variaram entre mínimo de 0,18 a máximo de 0,66, com média de $0,36 \pm 0,13$. Ficando então todos no intervalo entre 0 e 1, indicaram então a origem pirolítica dos HPAs (Figura 48)

Outra razão diagnóstico difundida na literatura é a razão Benzo(a)antraceno/(Benzo(a)antraceno+Criseno). Valores menores que 0,2 indicam fonte petrogênica, valores acima de 0,35 indicam origem por combustão, e por fim valores entre 0,2 e 0,35 são associados a queima de carvão (YUNKER et al., 2002).

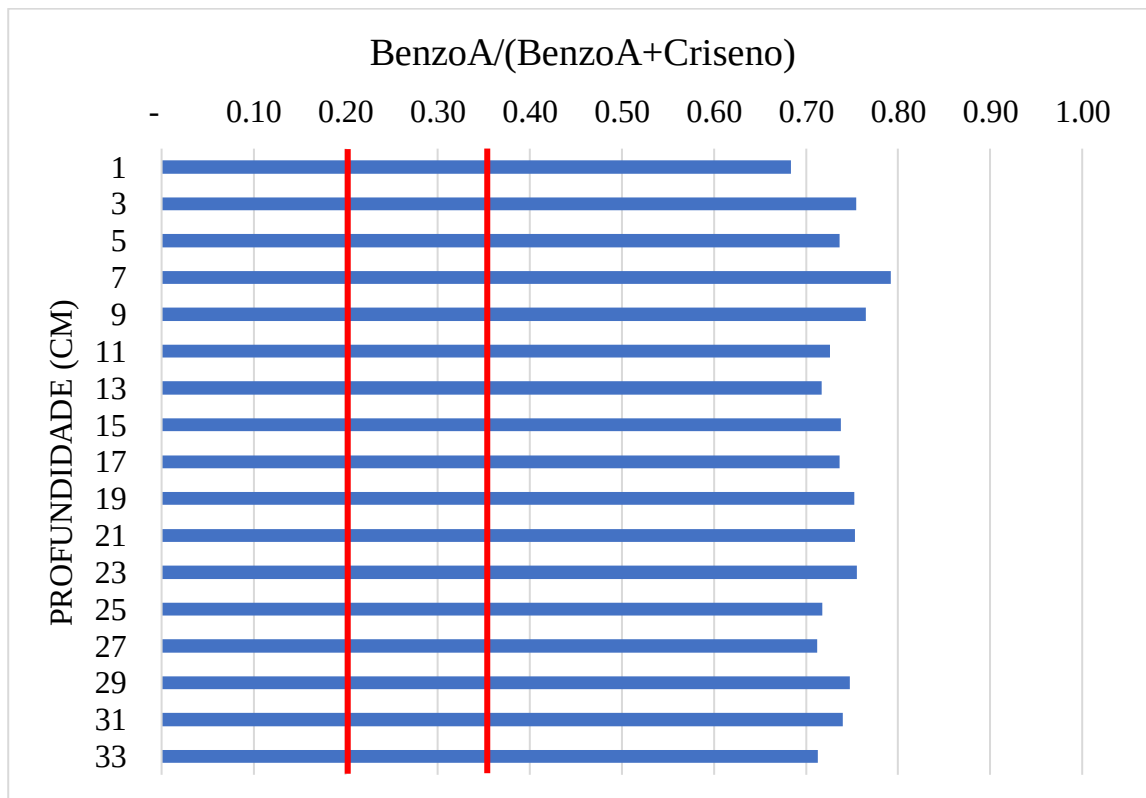
Aplicando a razão Benzo(a)antraceno/(Benzo(a)antraceno+Criseno) para as concentrações desse trabalho foram obtidos valores entre 0,68 a 0,79, com média de $0,74 \pm 0,02$ (Figura 49). Novamente todos os resultados ficaram no mesmo grupo, grupo esse que também indica origem pirolítica de uma fração HPAs em concordância com os resultados da razão $\Sigma \text{LMW} / \Sigma \text{HMW}$.

Figura 48: Razão ΣHPAs leves/ ΣHPAs pesados



Fonte: elaborada pelo autor

Figura 49: Razão Benzo(a)antraceno/(Benzo(a)antraceno+Criseno)

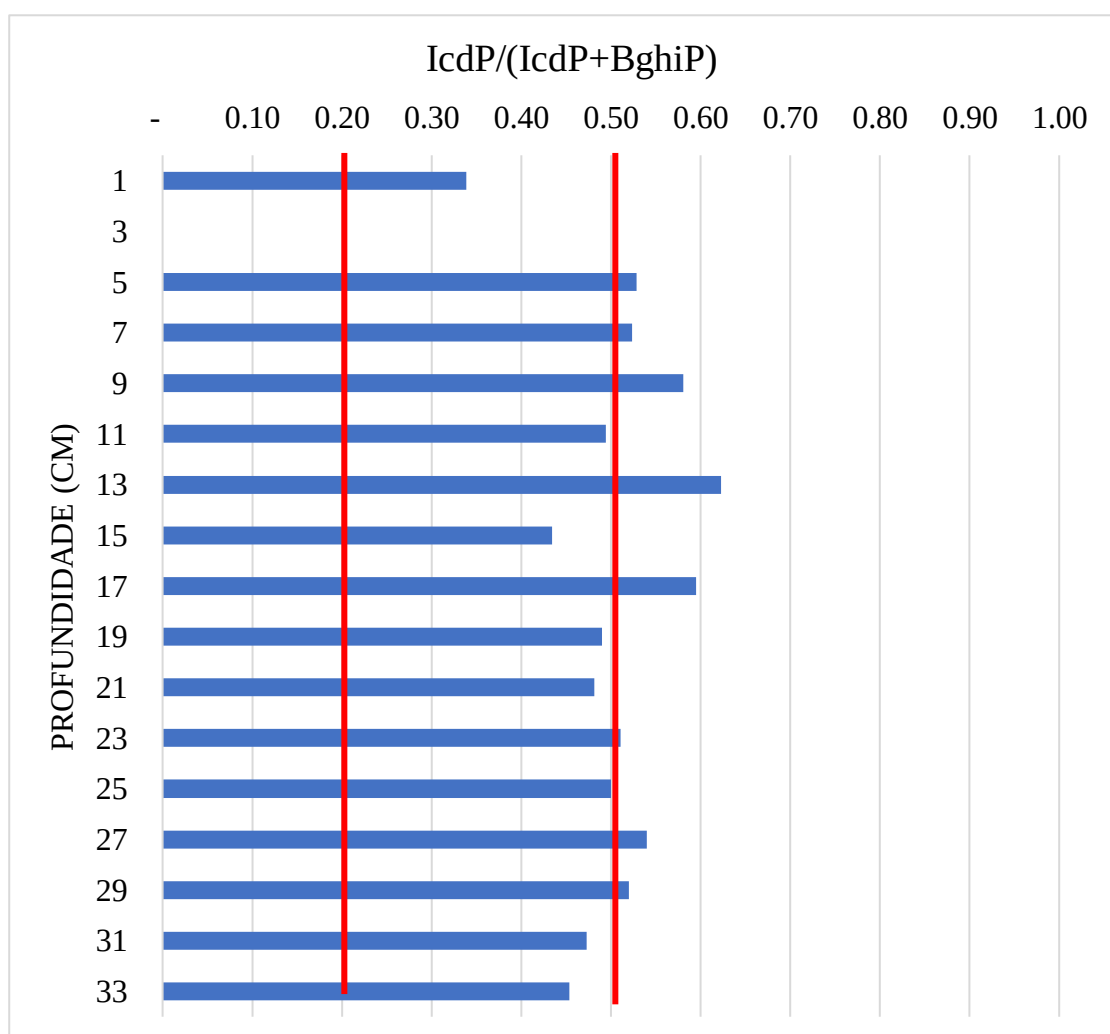


Fonte: elaborada pelo autor

A razão Indeno(1,2,3-cd)pireno/(Benzo(g,h,i)perileno também pode ser usada como um indicador de fonte da matéria orgânica. Resultados abaixo de 0,2 indicam origem petrogênica da matéria orgânica, valores entre 0,2 e 0,5 são indicativos de queima de óleo, e por fim valores acima de 0,5 podem indicar queima de carvão, grama, madeira em geral (YUNKER et al., 2002)

Para a razão Indeno(1,2,3-cd)pireno/(Benzo(g,h,i)perileno foram obtidos valores entre 0,43 a 0,62, com média de $0,52 \pm 0,05$. Para a profundidade de 3cm não foi possível calcular a razão diagnóstico devido a não detecção de Indeno(1,2,3-cd)pireno nessa profundidade. Para essa razão diagnóstico nem todos os resultados ficaram em uma única região do gráfico. Porém tanto a região entre 0,2 a 0,5 e a região $>0,5$ são indicativos de origem pirolítica, o que reforça os resultados obtidos nas outras duas razões diagnóstico apresentadas anteriormente.

Figura 50: Indeno(1,2,3-cd)pireno/(Benzo(g,h,i)perileno



Fonte: elaborada pelo autor

O comportamento vertical dos HPAs apresentou algumas feições similares aos presentes nos esteroides, como por exemplo o pico de concentrações nas proximidades da década de 1990 e outro nas proximidades de 1945. Para investigar isso foram colocados lado a lado os perfis de concentração de ambos os grupos em uma única figura (Figura 51), onde estão ilustradas as concentrações de HPAs totais e as de esteroides totais ao longo de todo o testemunho. Por razões de diferença na ordem de valores das concentrações cada curva usou uma escala horizontal diferente.

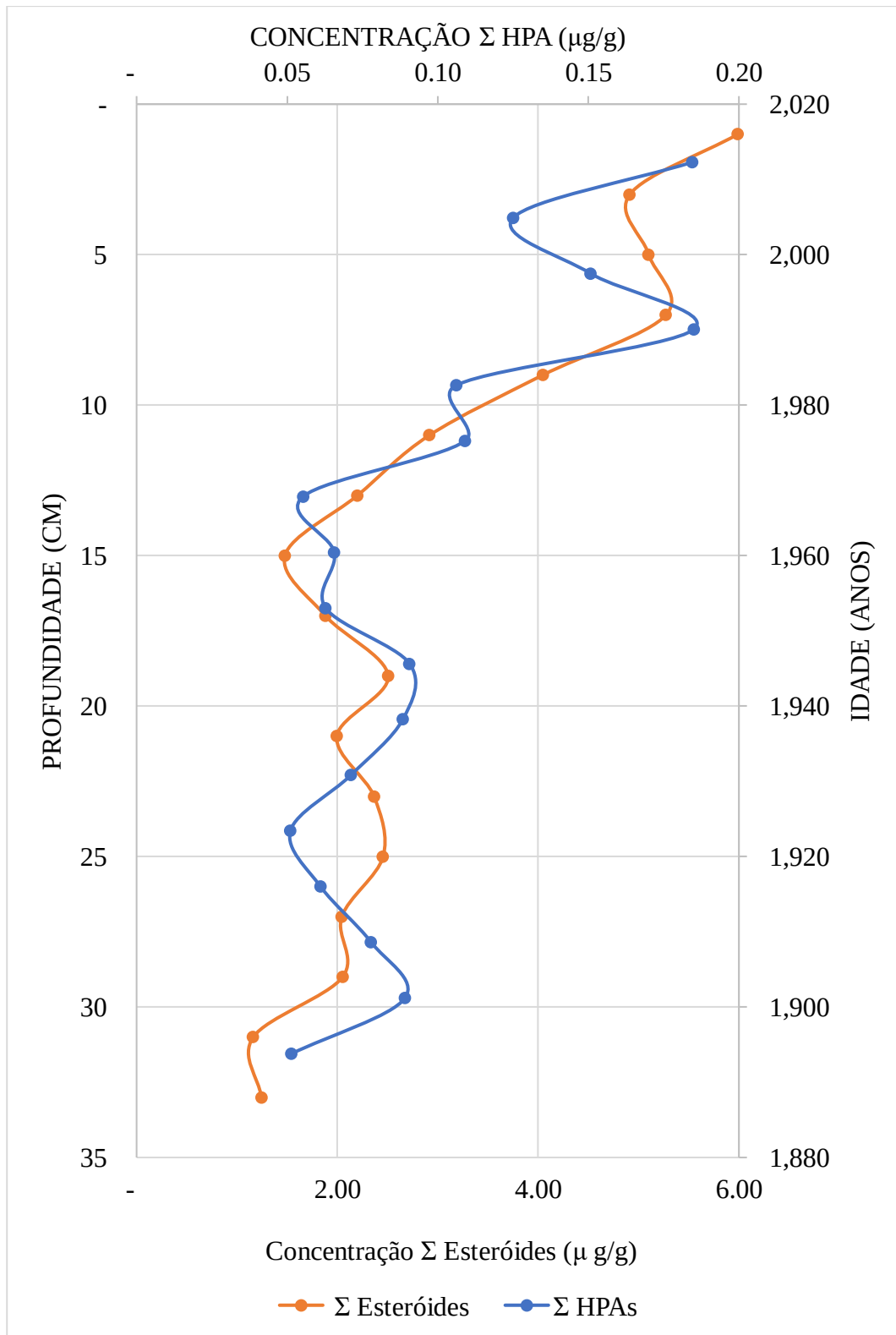
Foi possível observar que ambos os grupos de compostos apresentam um comportamento muito similar ao longo do testemunho (Figura 51). Há certo ‘ruído’ no sinal, a correlação não é completamente perfeita, mas em vias gerais é possível identificar as mesmas tendências de comportamento e feições principais. De 7cm até cerca de 15cm ocorre redução significativa nas concentrações. Da profundidade de 15cm até a base do testemunho as concentrações oscilam um pouco, mas permanecem quase que verticais no gráfico.

Além das concentração dos HPAs totais estarem relacionadas com a variação das concentrações de esteroides totais, como estas últimas estão relacionadas ao comportamento do TOC, como demonstrado na Figura 40, logo as concentrações de HPAs totais também estão correlacionadas ao comportamento do TOC.

Como visto anteriormente, é possível que o regime hidrológico e as enchentes do Rio Jequitinhonha sejam um dos fatores causadores do aumento das concentrações de esteroides totais e TOC registrado no sedimento. Uma vez que a concentração dos HPAs também aparenta estar correlacionada a essa variação das vazões do rio Jequitinhonha, e levando em conta que o perileno corresponde a quase a totalidade dos HPAs encontrados no testemunho, é possível inferir que o perileno da área estudada possui contribuições de origem de origem naturais alóctones, trazido para a plataforma pelo rio Jequitinhonha.

Em síntese, sobre a fração dos HPAs, o perileno teria então origem tanto terrígenas, influenciado pelos aportes do rio, quanto marinhas, enquanto os HPAs minoritários seriam oriundos de resíduos de combustão, como visto pelas razões diagnóstico apresentadas, trazidos então por via atmosférica.

Figura 51: Comparação do comportamento da concentração de HPAs e Esteroides totais



Fonte: elaborada pelo autor

6.7. Alifáticos

Quanto aos hidrocarbonetos alifáticos, além dos padrões interno e *surrogate*, foram também detectados e quantificados compostos entre n-C₁₁ e n-C₃₆, pristano e fitano. Em geral foi observado que os compostos de cadeias mais longas, e por consequência de maior peso molecular, foram os que apresentaram maior concentrações. Compostos entre n-C₁₁ e n-C₂₀ na maioria das amostras ficaram abaixo dos limites de detecção ou quantificação. Isso já era esperado, e pode ser explicado pelo fato que os compostos mais leves tendem a ser mais voláteis e serem de mais difícil preservação.

Na Figura 52 está representado um histograma das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos para a profundidade de 15cm. Essa profundidade corresponde, segundo a datação por Pb²¹⁰ aproximadamente ao ano de 1960. Além de evidenciar o que foi dito anteriormente sobre a prevalência dos hidrocarbonetos de maior peso molecular em relação aos de menor peso molecular, foi também observado que os hidrocarbonetos com números ímpares de carbonos são predominantes em relação aos hidrocarbonetos com números pares de carbono.

Figura 52: Histograma das concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos na profundidade 15cm

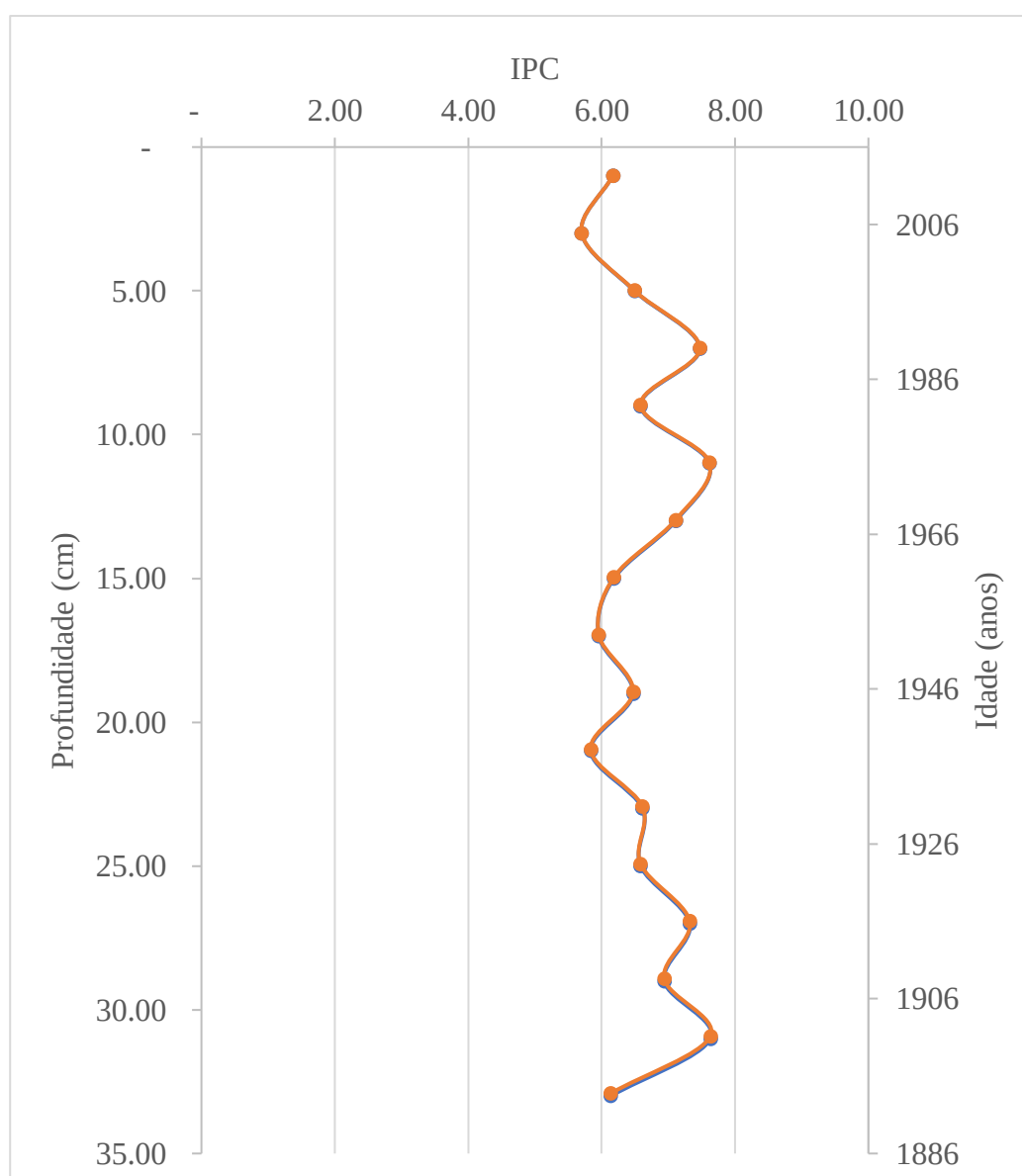


Fonte: elaborada pelo autor

Esse padrão de predominância de ímpares em relação a pares possui extensivo registro na literatura e são associados a matéria orgânica de origem terrestre quando apresenta-se junto a predominância de cadeias mais longas, como é o caso desse estudo (EGANHOUSE et al., 1997; KUHN et al., 2009).

Observações visuais do histograma de distribuição de concentração dos compostos possibilitam realizar estimativas qualitativas. Para realizar uma avaliação quantitativa da predominância ou não de hidrocarbonetos de cadeia ímpar ou par é possível fazer uso do Índice de Preferência de Carbono (IPC). A Figura 53 ilustra os valores de IPC obtidos ao longo do testemunho estudado.

Figura 53: Índice de Preferência de Carbono

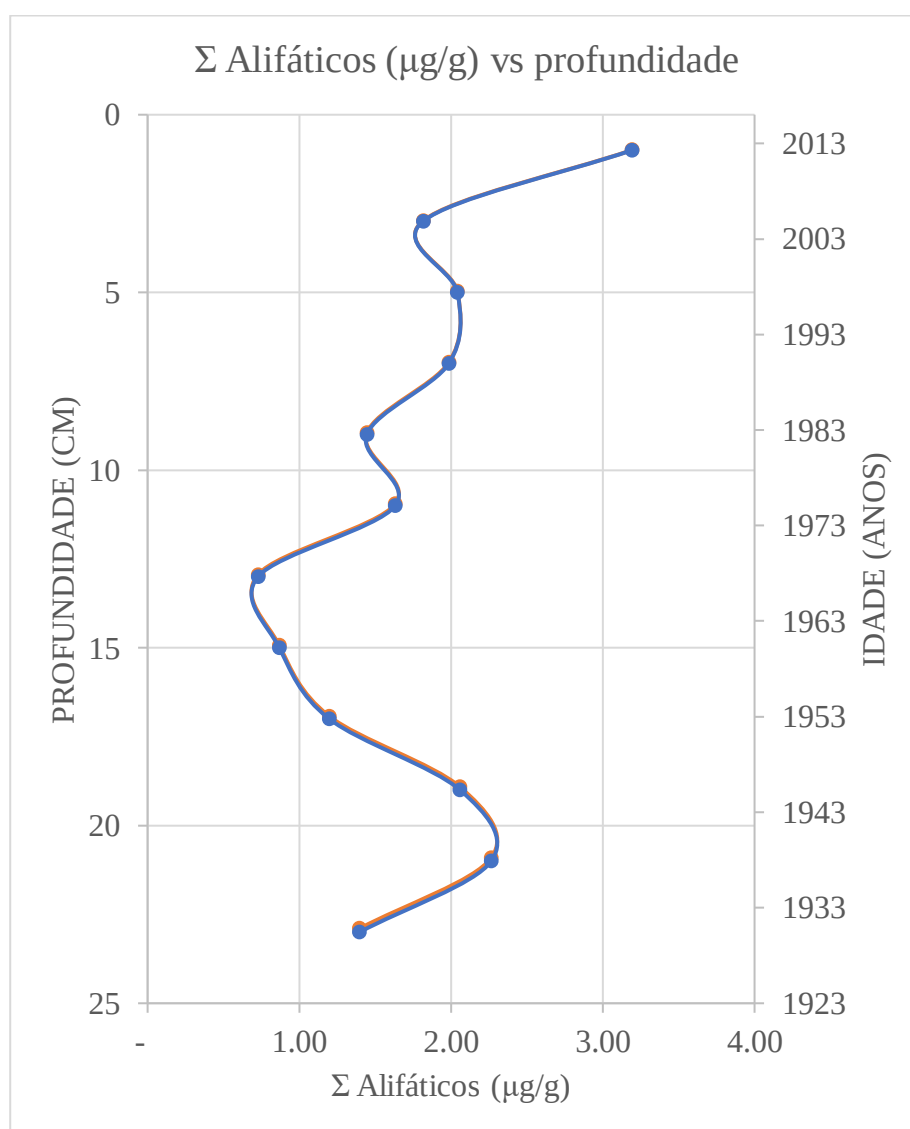


Fonte: elaborada pelo autor

Valores próximos a 1 são indicativos de matéria orgânica de origem petrogênica ou matéria orgânica degradada, onde não há preferência entre ímpares e pares. (EGANHOUSE et al., 1997). Por outro lado, valores de IPC entre 4 e 7 são indicadores de predomínio de fontes biogênicas terrestres. (BOULOUBASSI; SALIOT, 1993). Os valores de IPC deste estudo ficaram todos próximos a faixa entre 6 a 8, condizentes com a literatura e com a avaliação qualitativa do histograma de concentrações.

No que diz respeito as concentrações totais de hidrocarbonetos alifáticos, foram observados valores entre 0,73 e 3,19 $\mu\text{g/g}$ com média de 1,72 $\mu\text{g/g}$ para os primeiros 23 cm do testemunho Figura 54.

Figura 54: Concentração de alifáticos totais ao longo do testemunho



Fonte: elaborada pelo autor

Comparando os valores obtidos com os existentes na literatura, observa-se que o testemunho em estudo se encontra numa faixa intermediária de concentrações. Muito abaixo das concentrações encontradas em regiões antropizadas como as do estuário do rio Sergipe, que possuem um *range* de concentrações de 9,9 a 30,8 µg/g (LIMA et al., 2012). Por outro lado, as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos encontradas em regiões mais remotas em altas profundidades do oceano. No Mar Mediterrâneo em profundidades de até 4000m foram encontrados valores na faixa 326–3758 ng/g (MANDALAKIS et al., 2014).

Os valores do somatório de alifáticos deste estudo são condizentes com a literatura. A zona de estudo não possui atividade antrópica próxima como estuários de grandes centros urbanos, porém é próxima da desembocadura de um grande rio, próxima a costa e com baixa profundidade (28,2m).

7. CONCLUSÕES

Primeiramente conclui-se que o objetivo geral propostos nesse trabalho foi atingido com sucesso. A evolução temporal dos marcadores geoquímicos da área de estudo foi estudada de forma a melhor entender os efeitos naturais e antrópicos da descarga da bacia hidrográfica do rio Jequitinhonha na matéria orgânica dos sedimentos da plataforma continental.

Quanto aos objetivos secundários, esses também foram concluídos de maneira satisfatória. A taxa de sedimentação, fontes dos aportes da matéria orgânica e suas variações foram determinadas.

A taxa de sedimentação foi determinada através da datação por Pb^{210} e foi estimada em 0,27 cm por ano. Da base até o topo o testemunho possui um *range* de idade de aproximadamente 125 anos. Indo do ano de 1890, na base, até 2016, o ano da coleta, no topo.

Através das diversas análises realizadas neste estudo também foi possível identificar as principais fontes da matéria orgânica da área de estudo. Conclui-se que a plataforma continental adjacente ao rio Jequitinhonha possui um mix de contribuições marinhas e continentais. As análises de razões isotópicas $\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$, do TOC, TN e demais análises *bulk* indicaram que a matéria orgânica de origem predominantemente de solos vindos do continente e de fitoplâncton.

Os marcadores moleculares reforçaram a hipótese da existência dos aportes significativos oriundos do continente e carregados pelo rio. As concentrações de HPAs e esteroides mostraram correlação entre si e com os valores de TOC ao longo do testemunho. E todas essas apresentaram dois grandes picos nos mesmos períodos temporais, os quais podem ser explicados por anos de grandes cheias do rio Jequitinhonha. O regime hidrológico do rio Jequitinhonha estaria afetando a quantidade de matéria orgânica que se deposita e é preservada na plataforma continental adjacente. Em períodos de grandes cheias, mais matéria orgânica de origem alóctone chega à plataforma continental. Enquanto em períodos de menores vazões há menor participação de material terrígeno.

Os HPAs e esteroides também demonstraram que o ambiente sofre poucos impactos antrópicos. O perileno, um HPA natural oriundo da diagênese, correspondeu a $93,5 \pm 3,07\%$. Os esteroides coprostanol e epi-comprostanol, indicadores de material fecal e contaminação por esgoto, bem como suas razões diagnóstico, mostraram valores característicos de ambientes preservados, livres de impacto antrópico significativo.

A baixa presença de esteroides e HPAs antrópicos pode explicada pela baixa densidade populacional da região e inexistência de grandes centros urbanos na bacia hidrográfica do rio Jequitinhonha.

Os outros HPAs identificados representavam juntos não mais de 10% do total dos HPAs e possuíam majoritariamente origem pirolítica. Esses HPAs foram transportados pela atmosfera e não por influencia direta do rio Jequitinhonha.

Ainda sobre os esteroides, um dos compostos de maior concentração detectado ao longo de todo o testemunho foi o dinosterol, esteroide tipicamente marinho e originado majoritariamente por dinoflagelados. Evidenciando mais uma vez a presença de aportes marinhos na composição da matéria orgânica preservada na plataforma continental adjacente ao rio Jequitinhonha.

Os hidrocarbonetos alifáticos, por sua vez, através da predominância de compostos de cadeia ímpar em relação aos pares, quantificado pelos valores de IPC, indicou a contribuição novamente de aportes terrígenos.

Por fim conclui-se que os resultados apresentados são pioneiros na região, podendo servir como resultados basais estabelecendo o background para estudos futuros. Em uma região carente de dados e estudos, como a plataforma adjacente ao rio Jequitinhonha, isto poderá ser de grande utilidade para trabalhos futuros e políticas ambientais na região. É preciso monitorar, ter dados, para poder gerenciar algo efetivamente.

Disponível em: <<https://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/24731>>. Acesso em: 16 jan. 2019.

BERNAL, J. M. da S. **Contribuição do Aporte Fluvial de Sedimentos para a Construção das Principais Planícies Quaternárias do Estado da Bahia**. 2016. Instituto de Geociências, 2016. Disponível em: <<https://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/22528>>. Acesso em: 16 jan. 2019.

BIANCHI, T. S.; CANUEL, E. A. **Chemical biomarkers in aquatic ecosystems**. [s.l.] Princeton University Press, 2011.

BÍCEGO, M. C. et al. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, p. 1784–1832, 2006. Disponível em: <https://ac-els-cdn.ez40.periodicos.capes.gov.br/S0025326X0600381X/1-s2.0-S0025326X0600381X-main.pdf?_tid=05a28c53-51b7-470d-af5c-8ede853035a2&acdnat=1546211035_3844d0d1fa05d420d1dd451aba7e7455>. Acesso em: 30 dez. 2018.

BITTENCOURT, A. C. D. S. P. et al. Patterns of sediment dispersion coastwise the State of Bahia - Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 72, n. 2, p. 271–287, jun. 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0001-37652000000200012&lng=en&tlng=en>. Acesso em: 17 jan. 2019.

BOLL, E. S.; CHRISTENSEN, J. H.; HOLM, P. E. Quantification and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment, soil, and water spinach from Hanoi, Vietnam. **Journal of environmental monitoring : JEM**, v. 10, n. 2, p. 261–9, fev. 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18246221>>. Acesso em: 8 jan. 2019.

BOON, J. J. et al. Black Sea sterol—a molecular fossil for dinoflagellate blooms. **Nature**, v. 277, n. 5692, p. 125–127, 11 jan. 1979. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/277125a0>>. Acesso em: 18 dez. 2018.

BORGES, R. C. **CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E RADIOLÓGICA DO FOSFOGESSO DE IMBITUBA-SC E ASPECTOS AMBIENTAIS DO USO NA RECUPERAÇÃO DE SOLOS AGRÍCOLAS**. 2011. Universidade Federal Fluminense, 2011.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs Anthropogenic/natural inputs Estuary Hydrocarbons Mediterranean Sediments in estuarine sediments. **Oceanologica Acta**, v. 16, n. 2, p. 145–161, 1993. Disponível em: <<https://archimer.ifremer.fr/doc/00099/21043/18669.pdf>>. Acesso em: 26 abr. 2019.

BOURBONNIERE, R. A. et al. Biogeochemical Marker Profiles in Cores of Dated Sediments from Large North American Lakes. In: [s.l.: s.n.]p. 133–150.

BOURBONNIERE, R. A.; MEYERS, P. A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnology and Oceanography**, v. 41, n. 2, p. 352–359, 1 mar. 1996. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.4319/lo.1996.41.2.0352>>. Acesso em: 29 dez. 2018.

BP. **BP Energy Outlook – 2018 edition**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2018.pdf>>. Acesso em: 7 dez. 2018.

BRAND, W. A. et al. Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 86, n. 3, p. 425–467, 20 mar. 2014. Disponível em: <<http://www.degruyter.com/view/j/pac.2014.86.issue-3/pac-2013-1023/pac-2013-1023.xml>>. Acesso em: 31 dez. 2018.

BRAUN, J. A. F. **Uso de esteróides na avaliação de aportes antrópicos e naturais da matéria orgânica no complexo estuarino de Paranaguá**. 2006. FURG, 2006. Disponível em: <<http://repositorio.furg.br/handle/1/3506>>. Acesso em: 10 jan. 2019.

BRAY, E. .; EVANS, E. . Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 22, n. 1, p. 2–15, fev. 1961. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016703761900692>>. Acesso em: 9 jan. 2019.

BRUICE, P. Y. **Química orgânica : Paula Yurkanis Bruice. Traduzido por Debora Omena Futuro ... [et al.]**. [s.l.] Pearson Prentice Hall, 2006.

CARREIRA, R. S. et al. Source and distribution of organic matter in sediments in the SE Brazilian continental shelf influenced by river discharges: An approach using stable isotopes and molecular markers. **Journal of Marine Systems**, v. 141, p. 80–89, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmarsys.2014.05.017>>. Acesso em: 18 dez. 2018.

CASTELLO, J. P.; KRUG, L. C. **Introdução às Ciências do Mar**. [s.l: s.n.]

CEMIG. **Inventário hidrelétrico dos rios jequitinhonha e araguaia - Relatório final dos estudos de inventário**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[ftp://ftp.cemig.com.br/manejo/Diagnostico_Socioambiental_VolumeII/Ap%EAndice D - Estudos ambientais Vol II.pdf](ftp://ftp.cemig.com.br/manejo/Diagnostico_Socioambiental_VolumeII/Ap%EAndice%20D%20Estudos%20ambientais%20Vol%20II.pdf)>. Acesso em: 20 jan. 2019.

CHEN, C.-C. et al. The impact of two oil spill events on the water quality along coastal area of Kenting National Park, southern Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 124, n. 2, p. 974–983, 30 nov. 2017. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28238329>>. Acesso em: 15 dez. 2018.

CHESTER, R. **Marine Geochemistry**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1990.

CLARK JR., R. C.; BLUMER, M. DISTRIBUTION OF n-PARAFFINS IN MARINE ORGANISMS AND SEDIMENT1. **Limnology and Oceanography**, v. 12, n. 1, p. 79–87, 1 abr. 1967. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.4319/lo.1967.12.1.0079>>. Acesso em: 30 dez. 2018.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. G. **Organic chemistry**. [s.l: s.n.]

COSTA, L. P. **Registro Histórico da Introdução de Hidrocarbonetos no extremo sul do Estuário da Lagoa dos Patos (RS, Brasil)**. 2016. FURG, 2016. Disponível em:

<https://sucupira.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/trabalhoConclusao/viewTrabalhoConclusao.jsf?popup=true&id_trabalho=3031404>. Acesso em: 30 dez. 2018.

CRONE, T. J.; TOLSTOY, M. Magnitude of the 2010 Gulf of Mexico oil leak. **Science (New York, N.Y.)**, v. 330, n. 6004, p. 634, 29 out. 2010. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20929734>>. Acesso em: 8 dez. 2018.

CROZAZ, G.; PICCIOTTO, E.; DE BREUCK, W. Antarctic snow chronology with Pb 210. **Journal of Geophysical Research**, v. 69, n. 12, p. 2597–2604, 15 jun. 1964. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/JZ069i012p02597>>. Acesso em: 5 jan. 2019.

DA SILVA, C. G. A. **Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das formações irati e ponta grossa da bacia do paraná. 2007. UFRGS, 2007. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/13344/000637033.pdf?...1>>. Acesso em: 17 dez. 2018.**

DE LUCA, G. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in the sediments of the Porto Torres Harbor (Northern Sardinia, Italy). **Marine Chemistry**, v. 86, n. 1–2, p. 15–32, abr. 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420303001944>>. Acesso em: 9 jan. 2019.

DIAS, C. A. et al. Impactos do rompimento da barragem de Mariana na qualidade da água do rio Doce. **Revista Espinhaço | UFVJM**, p. 21–35, 14 ago. 2018. Disponível em: <<http://www.revistaespinhaco.com/index.php/journal/article/view/203>>. Acesso em: 8 dez. 2018.

DOMINGUEZ, J. M. L.; BITTENCOURT, A. C. S. P.; MARTIN, L. O PAPEL DA DERIVA LITORÂNEA DE SEDIMENTOS ARENOSOS NA CONSTRUÇÃO DAS PLAN CIAS COSTEIRAS ASSOCIADAS  S DESEMBOCADURAS DOS RIOS SÃO FRANCISCO (SE-AL), JEQUITINHONHA (BA), DOCE (ES) E PARAÍBA DO SUL (RJ). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 13, n. 2, p. 98–105, 1983. Disponível em: <<http://bjg.siteoficial.ws/1983/n2/dominguez.pdf>>. Acesso em: 9 dez. 2018.

DOS SANTOS, M. M. et al. PAHs diagnostic ratios for the distinction of petrogenic and pirogenic sources: applicability in the Upper Iguassu Watershed - Parana, Brazil. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos Brazilian Journal of Water Resources**, v. 22, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/2318-0331.011716084>>. Acesso em: 8 jan. 2019.

EGANHOUSE, R. P. Molecular markers and their use in environmental organic geochemistry. **The Geochemical Society Special Publications**, v. 9, p. 143–158, 1 jan. 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1873988104800130>>. Acesso em: 16 dez. 2018.

EGANHOUSE, R. P. (Robert P. et al. **Molecular markers in environmental geochemistry**. [s.l.] American Chemical Society, 1997.

EGLINTON, G. (Geoffrey); MURPHY, M. T. J. (Mary T. J. . **Organic geochemistry: methods and results**. [s.l.] Springer-Verlag, 1969.

FANTOM, N.; SERAJUDDIN, U. **The World Bank's Classification of Countries by Income**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://econ.worldbank.org>>. Acesso em: 11 dez. 2018.

FERREIRA, E. S. et al. MATÉRIA ORGÂNICA NA PLATAFORMA CONTINENTAL ADJACENTE A FOZ DO RIO JEQUITINHONHA: UMA ABORDAGEM USANDO ESTERÓIS E. In: I Simpósio Brasileiro de Geologia e Geofísica Marinha (I SBGGM), Rio de Janeiro, Brazil. **Anais...** Rio de Janeiro, Brazil: 2018.

FERREIRA, V. de O. **Paisagem, recursos hídricos e desenvolvimento econômico na Bacia do Rio Jequitinhonha, em Minas Gerais**. 2007. UFMG, 2007. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/MPBB-78RN42>>. Acesso em: 13 jan. 2019.

FERREIRA, V. de O. Caminhos de geografia. **Caminhos de Geografia**, v. 12, n. 37, 6 abr. 2011. Disponível em: <<http://www.seer.ufu.br/index.php/caminhosdegeografia/article/view/16456>>. Acesso em: 13 jan. 2019.

FERREIRA, V. de O.; SAADI, A. Paisagens Culturais da Bacia Do Rio Jequitinhonha, em Minas Gerais / Cultural Landscapes of the Basin of the Jequitinhonha River, in Minas Gerais. **OBSERVATORIUM: Revista Eletrônica de Geografia**, v. 5, n. 14, p. 02–26, 2013. Disponível em: <<http://www.observatorium.ig.ufu.br/outubro2013.htm>>. Acesso em: 18 jan. 2019.

FONTOURA, J. A. S. et al. Coastal Hydrodynamics and Longshore Transport of Sand on Cassino Beach and on Mar Grosso Beach, Southern Brazil. **Journal of Coastal Research**, v. 289, p. 855–869, 30 jul. 2013. Disponível em: <<http://www.bioone.org/doi/abs/10.2112/JCOASTRES-D-11-00236.1>>. Acesso em: 9 dez. 2018.

GONÇALVES, R. D. N. **DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DA BACIA DO RIO JEQUITINHONHA**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv95902.pdf>>. Acesso em: 17 jan. 2019.

GRIMALT, J. O. et al. Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. **Environmental Science & Technology**, v. 24, n. 3, p. 357–363, mar. 1990. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00073a011>>. Acesso em: 12 jan. 2019.

GROTZINGER, J. P.; JORDAN, T. H. (Thomas H. **Understanding Earth**. [s.l.] W.H. Freeman, 2010.

HARRIS, K. A. et al. Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: Concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 10, p. 2665–2674, out. 2011. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749111003204>>. Acesso em: 8 jan. 2019.

HAYES, J. . Factors controlling ¹³C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. **Marine Geology**, v. 113, n. 1–2, p. 111–125, 1 jul. 1993. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/002532279390153M>>. Acesso em: 3 jan. 2019.

IBGE. **Jequitinhonha Minas Gerais - MG**. Disponível em: <<https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/dtbs/minasgerais/jequitinhonha.pdf>>. Acesso em: 13 jan. 2019.

IEPHA-MG. **Guia dos Bens Tombados Volume 2**. Disponível em: <<http://www.iepha.mg.gov.br/index.php/publicacoes/guia-dos-bens-tombados/Publication/7-Guia-dos-Bens-Tombados-Volume-2>>. Acesso em: 17 jan. 2019.

IO FURG Instituto de Oceanografia - Histórico. Disponível em: <<https://io.furg.br/sobre-io/historico>>. Acesso em: 13 dez. 2018.

IUPAC. aliphatic compounds. In: **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009a.

IUPAC. alkanes. In: **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009b.

KAY, R. (Robert C. .; ALDER, J. **Coastal planning and management**. [s.l.] Taylor & Francis, 2005.

KERR, R.; KINTISCH, E.; STOKSTAD, E. Will Deepwater Horizon Set a New Standard for Catastrophe? **Science**, v. 328, n. 5979, p. 674–675, 7 maio 2010. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.328.5979.674>>. Acesso em: 8 dez. 2018.

KIM, M.; KENNICUTT, M. C.; QIAN, Y. Source characterization using compound composition and stable carbon isotope ratio of PAHs in sediments from lakes, harbor, and shipping waterway. **Science of The Total Environment**, v. 389, n. 2–3, p. 367–377, jan. 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969707009357>>. Acesso em: 9 jan. 2019.

KIM, T.-G. et al. Natural resource damage assessment for the Hebei Spirit oil spill: An application of Habitat Equivalency Analysis. **Marine Pollution Bulletin**, v. 121, n. 1–2, p. 183–191, 15 ago. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X17304733>>. Acesso em: 15 dez. 2018.

KOIDE, M.; BRULAND, K. W.; GOLDBERG, E. D. Th-228/Th-232 and Pb-210 geochronologies in marine and lake sediments. **Gieochimica et Cosmochimica Acta**, v. 37, p. 1171–1187, 1973. Disponível em: <https://ac-els-cdn.ez40.periodicos.capes.gov.br/0016703773900549/1-s2.0-0016703773900549-main.pdf?_tid=2c354b25-df99-4aa8-9e94-c92c819128a5&acdnt=1546727367_8e1c51ad9b150c7fd40b357919922842>. Acesso em: 5 jan. 2019.

KOIDE, M.; SOUTAR, A.; GOLDBERG, E. D. Marine geochronology with 210Pb. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 14, n. 3, p. 442–446, abr. 1972. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X7290146X>>. Acesso em: 5 jan. 2019.

KOWALSKA, M.; GÜLER, H.; COCKE, D. L. Interactions of clay minerals with organic pollutants. **Science of The Total Environment**, v. 141, n. 1–3, p. 223–240, jan. 1994. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0048969794900302>>. Acesso em: 31 dez. 2018.

KUHN, T. K. et al. The occurrence of short chain n-alkanes with an even over odd predominance in higher plants and soils q. **Organic Geochemistry**, v. 41, p. 88–95, 2009. Disponível em: <https://ac-els-cdn.ez40.periodicos.capes.gov.br/S0146638009001831/1-s2.0-S0146638009001831-main.pdf?_tid=35d1ed42-95e2-40ce-ae0f-d770c8694515&acdnat=1545179946_5a9cd73cb781309b1436be951c4ee738>. Acesso em: 18 dez. 2018.

LAMB, A. L.; WILSON, G. P.; LENG, M. J. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. **Earth-Science Reviews**, v. 75, n. 1–4, p. 29–57, mar. 2006. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012825205001376>>. Acesso em: 23 mar. 2019.

LANGANGEN, Ø. et al. The effects of oil spills on marine fish: Implications of spatial variation in natural mortality. **Marine Pollution Bulletin**, v. 119, n. 1, p. 102–109, 15 jun. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X17302552>>. Acesso em: 15 dez. 2018.

LARUELLE, G. G. et al. Global multi-scale segmentation of continental and coastal waters from the watersheds to the continental margins. **Hydrology and Earth System Sciences**, v. 17, n. 5, p. 2029–2051, 29 maio 2013. Disponível em: <<https://www.hydrol-earth-syst-sci.net/17/2029/2013/>>. Acesso em: 3 jan. 2019.

LIBES, S. M. **Introduction to marine biogeochemistry**. [s.l.] Elsevier/Academic Press, 2009. LIMA, M. B. et al. Distribution and sources of aliphatic hydrocarbons in surface sediments of Sergipe River estuarine system. 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.03.025>>. Acesso em: 26 abr. 2019.

LOBÃO, M. M. **Marcadores orgânicos na interface continente-oceano: história deposicional recente na plataforma continental brasileira entre 10°S e 23°S**. 2019. FURG, 2019.

LOGAN, G. et al. Sources of organic matter in Wallis Lake. **AGSO Research Newsletter** 1, n. 34, 2001. Disponível em: <http://www.ga.gov.au/webtemp/image_cache/GA12175.pdf>. Acesso em: 29 dez. 2018.

LUIS, F. B. **Avaliação da incorporação e depuração de radiotraçadores (^{54}Mn , ^{57}Co e ^{65}Zn) pelo molusco *Anomalocardia brasiliana***. 2017. Universidade Federal Fluminense, 2017. Disponível em: <http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UFF-2_e7b9c738818993df062108eb824e84fa>. Acesso em: 8 fev. 2019.

MACKENZIE, F. T.; LERMAN, A.; ANDERSSON, A. J. Past and present of sediment and carbon biogeochemical cycling models. **Biogeosciences**, v. 1, n. 1, p. 11–32, 20 ago. 2004. Disponível em: <<http://www.biogeosciences.net/1/11/2004/>>. Acesso em: 3 jan. 2019.

MANDALAKIS, M. et al. Distribution of aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorinated pollutants in deep-sea sediments of the southern Cretan margin, eastern Mediterranean Sea: A baseline assessment. **Chemosphere**, v. 106, p. 28–35, jul. 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24447909>>. Acesso em: 27 abr. 2019.

MARQUES, W. C. et al. Numerical modeling of the Tramandaí beach oil spill, Brazil—Case study for January 2012 event. **Applied Ocean Research**, v. 65, n. April, p. 178–191, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apor.2017.04.007>>.

MARTINS, C. de C. **Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho**. 2005. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21133/tde-03042006-171357/>>. Acesso em: 17 dez. 2018.

MAUAD, C. R. **VARIAÇÕES GEOCRONOLÓGICAS DE CARBONO NEGRO E HPA NA BAÍA DE GUANABARA COMO INDICADORES DE FONTES DE COMBUSTÃO**. 2010. PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro, Brazil, 2010. Disponível em: <http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=16588@1>. Acesso em: 8 jan. 2019.

MEIRE, R. O. **Avaliação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em áreas de proteção permanente no sudeste brasileiro**. 2006. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2006. Disponível em: <<http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/cp013241.pdf>>. Acesso em: 8 jan. 2019.

MENICONI, M. de F. G. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixes**. 2007. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/17799>>. Acesso em: 8 jan. 2019.

MEYBECK, M. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. **American Journal of Science**, v. 282, n. 4, p. 401–450, 1 abr. 1982. Disponível em: <<http://www.ajsonline.org/cgi/doi/10.2475/ajs.282.4.401>>. Acesso em: 3 jan. 2019.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 5–6, p. 213–250, nov. 1997. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0146638097000491>>. Acesso em: 31 dez. 2018.

MICIĆ, V. et al. Natural, anthropogenic and fossil organic matter in river sediments and suspended particulate matter: A multi-molecular marker approach. **Science of the Total Environment**, The, v. 409, p. 905–919, 2011. Disponível em: <https://ac-els-cdn.ez40.periodicos.capes.gov.br/S0048969710012155/1-s2.0-S0048969710012155-main.pdf?_tid=b272f9fe-5648-49c8-b65b-cad3ae46ad1a&acdnat=1545176457_832fd886d7011ddfa7099009cf9daf34>. Acesso em: 18 dez. 2018.

MOHAMAD PAUZI ZAKARIA, † et al. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Rivers and Estuaries in Malaysia: A Widespread Input of Petrogenic PAHs. 2002. Disponível em: <<https://pubs-acsc-org.ez40.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/es011278%2B>>. Acesso em: 8 jan. 2019.

MORENO, R. et al. Seabird feathers as monitors of the levels and persistence of heavy metal pollution after the Prestige oil spill. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 10, p. 2454–2460, 1 out. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749111003617>>. Acesso em: 15 dez. 2018.

NDUNGU, K. et al. Petroleum oil and mercury pollution from shipwrecks in Norwegian coastal waters. **Science of The Total Environment**, v. 593–594, p. 624–633, 1 set. 2017. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28363177>>. Acesso em: 15 dez. 2018.

NEFF, J. M. **Bioaccumulation in marine organisms : effect of contaminants from oil well produced water**. [s.l.] Elsevier, 2002.

NISHIGIMA, F. N.; WEBER, R. R.; BÍCEGO, M. C. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 11, p. 1064–1072, 2001. Disponível em: <https://ac-els-cdn.ez40.periodicos.capes.gov.br/S0025326X01000728/1-s2.0-S0025326X01000728-main.pdf?_tid=d1d98a27-3aeb-4c19-931b-e1db05131ba9&acdnat=1546212416_0358fe02f040ed170dd498d4e910a57d>. Acesso em: 30 dez. 2018.

NOAA. **Oil Spill Case Histories**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://response.restoration.noaa.gov/sites/default/files/Oil_Spill_Case_Histories.pdf>. Acesso em: 8 dez. 2018.

OLIVEIRA, A. V. **CRONOLOGIA DA DEPOSIÇÃO DE METAIS PESADOS ASSOCIADOS AOS SEDIMENTOS DA BAÍA DE GUANABARA**. 2009. PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro, Brazil, 2009. Disponível em: <http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=15681@1>. Acesso em: 5 jan. 2019.
Our history | National Oceanic and Atmospheric Administration. Disponível em: <<https://www.noaa.gov/our-history>>. Acesso em: 11 dez. 2018.

PENG, X. et al. Tracing anthropogenic contamination in the Pearl River estuarine and marine environment of South China Sea using sterols and other organic molecular markers. 2005. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/marpolbul>. Acesso em: 29 dez. 2018.

PEREIRA BAETA, A. **CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR NO SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO FRIO**. 2008. PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro, Brazil, 2008. Disponível em: <http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=26603@1>. Acesso em: 3 jan. 2019.

PETERS, K. E. (Kenneth E.; WALTERS, C. C. (Clifford C. .; MOLDOWAN, J. M. (J. M. **The biomarker guide**. [s.l.] Cambridge University Press, 2005.

PETERSON, C. H. et al. Long-term ecosystem response to the Exxon Valdez oil spill. **Science (New York, N.Y.)**, v. 302, n. 5653, p. 2082–6, 19 dez. 2003. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14684812>>. Acesso em: 8 dez. 2018.

PETERSON, R. G.; STRAMMA, L. Upper-level circulation in the South Atlantic Ocean. **Progress in Oceanography**, v. 26, n. 1, p. 1–73, jan. 1991. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0079661191900068>>. Acesso em: 14 jan. 2019.

RAMANATHAN, A. L. et al. **Management and sustainable development of coastal zone environments**. [s.l.] Springer, 2010.

RIBEIRO, E. M. et al. Programas sociais, mudanças e condições de vida na agricultura familiar do Vale do Jequitinhonha Mineiro. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 52, n. 2, p. 365–386, jun. 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-20032014000200009&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 13 dez. 2018.

ROCHA, E. M. et al. Impacto do rompimento da barragem em Mariana–MG na saúde da população ribeirinha da cidade de Colatina–ES. **Tempus Actas de Saúde Coletiva**, v. 10, n. 3, p. 31, 21 nov. 2016. Disponível em: <<http://www.tempus.unb.br/index.php/tempus/article/view/1902>>. Acesso em: 8 dez. 2018.

ROJAS, N.; SILVA, N. Early diagenesis and vertical distribution of organic carbon and total nitrogen in recent sediments from southern Chilean fjords (Boca del Guafo to Pulluche Channel). **Investigaciones marinas**, v. 33, n. 2, p. 183–194, nov. 2005. Disponível em: <http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-71782005000200005&lng=en&nrm=iso&tlng=en>. Acesso em: 19 mar. 2019.

ROTKIN-ELLMAN, M.; WONG, K. K.; SOLOMON, G. M. Seafood contamination after the BP Gulf oil spill and risks to vulnerable populations: a critique of the FDA risk assessment. **Environmental health perspectives**, v. 120, n. 2, p. 157–61, fev. 2012. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21990339>>. Acesso em: 8 dez. 2018.

SALIOT, A. et al. Evolutionary trends in the lipid biomarker approach for investigating the biogeochemistry of organic matter in the marine environment. **Marine Chemistry**, v. 36, n. 1–4, p. 233–248, dez. 1991. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420309900640>>. Acesso em: 3 jan. 2019.

SANGIORGI, F. et al. The distribution of sterols and organic-walled dinoflagellate cysts in surface sediments of the North-western Adriatic Sea (Italy). 2005. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/ECSS>. Acesso em: 18 dez. 2018.

SCHERER, M.; SANCHES, M.; DE NEGREIROS, D. H. GESTÃO DAS ZONAS COSTEIRAS E AS POLÍTICAS PÚBLICAS NO BRASIL: UM DIAGNÓSTICO. In: **Manejo Costero Integrado y Política Pública en Iberoamérica: Un diagnóstico. Necesidad de Cambio. Red IBERMAR**. [s.l.: s.n.]p. 291–330.

SCHILLER, R. V.; et al. Morphologically induced changes in the circulation of the Patos Lagoon estuary. **Journal of Coastal Research SI**, v. 39, p. 1556–1559, 2006. Disponível em: <[http://repositorio.furg.br/bitstream/handle/1/2317/Morphologically Induced Changes in the Circulation of the.pdf?sequence=1](http://repositorio.furg.br/bitstream/handle/1/2317/Morphologically%20Induced%20Changes%20in%20the%20Circulation%20of%20the.pdf?sequence=1)>. Acesso em: 9 dez. 2018.

SEGUEL, C. G. et al. Tracing Sewage in the Marine Environment: altered signatures in Concepción Bay, Chile. **Water Research**, v. 35, n. 17, p. 4166–4174, dez. 2001. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135401001464>>. Acesso em: 12 jan. 2019.

SENATORE, D. B. **Uso de marcadores orgânicos moleculares na determinação da origem da matéria orgânica em sedimentos do Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape - SP - Brasil**. 2010. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21133/tde-05112010-112810/>>. Acesso em: 10 jan. 2019.

SERAVAL, T. A. **International trends in ocean and coastal management in Brazil**. 2010. Universidade de Aveiro, 2010. Disponível em: <<https://core.ac.uk/download/pdf/15563704.pdf>>. Acesso em: 10 dez. 2018.

SEYFFERT, B. H. **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA FÍSICA, QUÍMICA**. 2008. FURG, 2008. Disponível em: <<http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/cp119617.pdf>>. Acesso em: 30 dez. 2018.

SHINOZAKI, T. et al. Marine biomarkers deposited on coastal land by the 2011 Tohoku-oki tsunami. **Natural Hazards**, v. 77, n. 1, p. 445–460, 11 maio 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11069-015-1598-9>>. Acesso em: 18 dez. 2018.

SHUKLA, B. S.; JOSHI, S. R. An evaluation of the CIC model of ^{210}Pb dating of sediments. **Environmental Geology and Water Sciences**, v. 14, n. 1, p. 73–76, jul. 1989. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF01740587>>. Acesso em: 5 jan. 2019.

SIDDIQUI, A. W.; VERMA, M. A bi-objective approach to routing and scheduling maritime transportation of crude oil. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 37, p. 65–78, 1 jun. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1361920915000425>>. Acesso em: 15 dez. 2018.

SILVEIRA, I. C. A. da et al. A corrente do Brasil ao largo da costa leste brasileira. **Revista Brasileira de Oceanografia**, v. 48, n. 2, p. 171–183, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-773920000002000008&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 14 jan. 2019.

SOJINU, S. O. et al. Assessing anthropogenic contamination in surface sediments of Niger Delta, Nigeria with fecal sterols and n-alkanes as indicators. 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.015>>. Acesso em: 18 dez. 2018.

SOUTELINO, R. G. **A origem da Corrente do Brasil**. 2008. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21132/tde-22092009-153607/>>. Acesso em: 14 jan. 2019.

SOUZA, D. S. M. et al. Evaluation of tropical water sources and mollusks in southern Brazil using microbiological, biochemical, and chemical parameters. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, p. 153–161, fev. 2012. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651311003113>>. Acesso em: 12 jan. 2019.

STANCIU, A. C.; DINU, R. N.; POPOVICI, N. Tourism-Environment Impact Relationship on the Romanian Black Sea Coast. **Ovidius University Annals: Economic Sciences Series**, v. XVI, n. 2, p. 143–147, 2016. Disponível em: <<http://stec.univ-ovidius.ro/html/anale/ENG/2016/2016-II-full/s2/14.pdf>>. Acesso em: 9 dez. 2018.

STAUDINGER, M. D. et al. Biodiversity in a changing climate: a synthesis of current and projected trends in the US. **Frontiers in Ecology and the Environment**, v. 11, n. 9, p. 465–473, 1 nov. 2013. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1890/120272>>. Acesso em: 10 dez. 2018.

STEFENS, J. L. et al. Lipid biomarkers profile—presence of coprostanol: recent sediments from Rodrigo de Freitas Lagoon—Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 42, n. 11, p. 1553–1560, 31 ago. 2007. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10934520701513423>>. Acesso em: 12 jan. 2019.

STEIN, R. **Lecture Notes in Earth Sciences Ruediger Stein Accumulation of Organic Carbon in Marine Sediments Springer-Verlag**. [s.l.: s.n.]

STOGIANNIDIS, E.; LAANE, R. Source Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Using Their Molecular Indices: An Overview of Possibilities. In: [s.l.] Springer, Cham, 2015. p. 49–133.

STRAMMA, L.; ENGLAND, M. On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 104, n. C9, p. 20863–20883, 15 set. 1999. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1029/1999JC900139>>. Acesso em: 14 jan. 2019.

SWARZENSKI, P. W. 210Pb Dating. In: **Encyclopedia of Scientific Dating Methods**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. p. 1–11.

TEIXEIRA, C. E. P. et al. The inner shelf circulation on the Abrolhos Bank, 18°S, Brazil. **Continental Shelf Research**, v. 70, p. 13–26, nov. 2013. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0278434313002975>>. Acesso em: 13 jan. 2019.

THOMAS WILLIAMS, A. et al. Litter impacts on scenery and tourism on the Colombian north Caribbean coast. **Tourism Management**, v. 55, p. 209–224, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tourman.2016.02.008>>. Acesso em: 9 dez. 2018.

THOMSON, B.; MULLER, P. Approaches to the Estimation of Cancer Risk From Ingested PAH. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 12, n. 4, p. 249–260, abr. 1998. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10406639808233842>>. Acesso em: 8 jan. 2019.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984.

TRIGGIA, A. A.; THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. [s.l.] Interciência, 2004.

U.S. NLM. **National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Cholesterol**, CID=5997. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5997>>. Acesso em: 19 abr. 2019.

US EPA. EPA Method 8015C (SW-846): Nonhalogenated Organics Using GC/FID. 2000. Disponível em: <https://19january2017snapshot.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-8015c-sw-846-nonhalogenated-organics-using-gcfid_.html>. Acesso em: 3 mar. 2019.

US EPA. EPA Method 8270E (SW-846): Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC-MS). 2014. Disponível em: <<https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-8270e-sw-846-semivolatile-organic-compounds-gas>>. Acesso em: 3 mar. 2019.

VELLOSO, A.; MATOS, R. A REDE DE CIDADES DO VALE DO JEQUITINHONHA NOS SÉCULOS XVIII E XIX. **Revista Geonomos**, v. 6, n. 2, 1 dez. 1998. Disponível em: <<http://www.igc.ufmg.br/portaldeperiodicos/index.php/geonomos/article/view/172>>. Acesso em: 18 jan. 2019.

VENKATESAN, M. I. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments-a review. **Marine Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 1–27, 1 set. 1988. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez40.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/0304420388900114>>. Acesso em: 8 jan. 2019.

VOLKMAN, J. Sterols in microorganisms. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 60, n. 5, p. 495–506, jan. 2003. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00253-002-1172-8>>. Acesso em: 18 dez. 2018.

VOLKMAN, J. K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Organic Geochemistry**, v. 9, n. 2, p. 83–99, jan. 1986. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0146638086900896>>. Acesso em: 12 jan. 2019.

VOLKMAN, J. K. et al. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Science of The Total Environment**, v. 112, n. 2–3, p. 203–219, 1 mar. 1992. Disponível em: <<https://www-sciencedirect.ez40.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/004896979290188X?via%3Dihub>>. Acesso em: 17 dez. 2018.

VOLKMAN, J. K. et al. Geochemical significance of the occurrence of dinosterol and other 4-methyl sterols in a marine diatom. **Organic Geochemistry**, v. 20, n. 1, p. 7–15, jan. 1993. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/014663809390076N>>. Acesso em: 12 jan. 2019.

WANG, Z.; STOUT, S. A.; FINGAS, M. Environmental Forensics Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil Spill Characterization and Source Identification Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil Spill Characterization and Source Identification. **Environmental Forensics**, v. 7, p. 105–146, 2006. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=uenf20>>. Acesso em: 18 dez. 2018.

WHITE, H. K. et al. Impact of the Deepwater Horizon oil spill on a deep-water coral community in the Gulf of Mexico. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 109, n. 50, p. 20303–8, 11 dez. 2012. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22454495>>. Acesso em: 8 dez. 2018.

WISNIESKI, E. et al. VALIDATION OF AN ANALYTICAL METHOD FOR GEOCHEMICAL ORGANIC MARKERS DETERMINATION IN MARINE SEDIMENTS. **Química Nova**, v. 39, n. 8, p. 1007–1014, 2016. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-4042.20160103>>. Acesso em: 13 abr. 2019.

XIAO, H.-Y.; LIU, C.-Q. Identifying organic matter provenance in sediments using isotopic ratios in an urban river. **Geochemical Journal**, v. 44, p. 181–187, 2010. Disponível em: <<https://www.terrapub.co.jp/journals/GJ/pdf/4403/44030181.pdf>>. Acesso em: 23 mar. 2019.

YUAN, Z. et al. Paleoecological evidence for decadal increase in phytoplankton biomass off northwestern Australia in response to climate change. **Ecology and Evolution**, v. 8, n. 4, p. 2097–2107, 18 jan. 2018. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/ece3.3836>>. Acesso em: 12 jan. 2019.

YUNKER, M. B. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, n. 4, p. 489–515, abr. 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0146638002000025>>. Acesso em: 9 jan. 2019.

ZUCARELLI, M. C. **Estratégias de Viabilização Política da Usina de Irapé: o (des)cumprimento de normas e ocultamento de conflitos no licenciamento ambiental de hidrelétricas.** 2006. UFMG, Belo Horizonte, 2006. Disponível em: <<http://conflitosambientaismg.lcc.ufmg.br/wp-content/uploads/2014/07/Dissertação-Irapé-de-Marcos-Zucarelli.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2019.

ANEXOS

ANEXO 1
ESTEROIDES

Profundidade (cm)	Idade (anos)	Coprostanol (ng/g)	Epicoprostanol (ng/g)	Colesterol (ng/g)	Colestanol (ng/g)	Colestanona (ng/g)	Campesterol (ng/g)	Estigmasterol (ng/g)	B- Sitostanol (ng/g)	B- sitosterol (ng/g)
1	2012.3	9.09	7.22	1182.75	173.34	50.95	107.65	476.49	1103.63	706.10
3	2004.9	6.74	6.49	1374.28	130.85	40.97	71.87	252.14	926.15	489.56
5	1997.5	22.72	10.96	480.59	176.40	56.52	82.40	421.33	1098.44	686.33
7	1990.1	14.88	9.66	358.04	184.65	60.94	82.75	445.32	1140.68	712.18
9	1982.7	13.73	13.53	253.88	114.13	35.65	46.74	263.00	957.95	601.25
11	1975.3	3.08	2.88	153.00	76.20	28.06	27.58	163.40	845.35	344.34
13	1967.9	2.37	0.00	138.29	49.88	19.82	21.25	124.76	643.19	265.61
15	1960.4	0.00	0.00	77.12	34.50	17.25	14.44	80.83	419.41	196.40
17	1953.0	4.23	0.00	117.90	43.22	21.49	15.67	121.93	502.22	257.01
19	1945.6	11.41	7.04	181.39	83.32	39.51	26.29	195.95	645.68	309.95
21	1938.2	2.25	0.00	154.82	47.19	21.05	19.76	112.65	502.88	238.95
23	1930.8	4.27	2.26	204.83	57.78	25.97	23.64	136.90	551.13	304.51
25	1923.4	7.59	6.54	383.38	68.90	27.27	27.75	138.23	506.90	309.46
27	1916.0	0.00	0.00	494.64	47.30	20.31	14.44	82.53	425.55	203.81
29	1908.6	6.96	3.46	145.09	63.97	35.00	19.45	102.20	539.66	209.60
31	1901.2	0.00	0.00	106.39	30.96	12.37	10.28	49.23	293.40	144.82
33	1893.8	0.00	0.00	45.61	20.93	10.21	13.34	56.29	363.71	157.33

Profundidade (cm)	Idade (anos)	Dinosterol (ng/g)	Brassicasterol (ng/g)	Brassicastanol (ng/g)	22- Dihidro- Col-erol (ng/g)	22- Dihidro- Col-anol (ng/g)	Metileno- Col-erol (ng/g)	Campestanol (ng/g)	Estig-anol (ng/g)	Total (ng/g)
1	2012.3	955.40	383.77	254.23	77.95	40.10	183.75	124.24	153.27	5989.93
3	2004.9	803.45	199.33	198.72	51.13	30.30	91.37	103.64	136.02	4913.01
5	1997.5	984.91	252.40	294.42	49.66	65.71	136.44	126.65	156.35	5102.23
7	1990.1	1037.47	257.88	331.09	52.68	57.53	156.02	135.13	237.81	5274.70
9	1982.7	939.67	148.16	195.83	37.13	30.97	90.59	110.62	194.07	4046.91
11	1975.3	764.35	89.18	129.68	17.56	21.83	57.68	65.19	128.31	2917.67
13	1967.9	611.82	59.12	90.51	7.02	15.12	20.46	45.63	85.98	2200.84
15	1960.4	428.30	38.90	51.58	11.72	6.71	16.77	27.37	56.56	1477.87
17	1953.0	533.41	64.94	23.29	9.45	13.25	32.31	35.99	85.23	1881.55
19	1945.6	441.22	113.38	166.72	25.51	28.77	46.88	61.09	121.85	2505.95
21	1938.2	565.67	62.13	83.17	9.29	20.36	36.65	36.08	82.13	1995.04
23	1930.8	655.45	90.60	106.07	16.30	17.17	39.24	45.66	83.29	2365.07
25	1923.4	575.79	85.07	117.42	17.43	17.43	44.98	46.24	75.39	2455.78
27	1916.0	498.95	45.90	64.04	13.93	10.97	29.36	34.22	58.08	2044.03
29	1908.6	546.91	73.10	111.45	13.49	19.15	38.71	47.64	76.61	2052.45
31	1901.2	336.30	37.16	49.53	4.76	6.06	19.48	20.97	40.35	1162.04
33	1893.8	407.38	29.04	37.56	3.43	6.45	27.68	25.66	39.24	1243.86

ANEXO 2

HPAs

Profundidade (cm)	Idade (anos)	Naftaleno (ng/g)	1 Metilnaftaleno (ng/g)	2 Metilnaftaleno (ng/g)	Bifenil (ng/g)	2,6 dimetilnaftaleno (ng/g)	Acenaftileno (ng/g)	Acenafteno (ng/g)	Fluoreno (ng/g)	Dibenzothiophene (ng/g)
1.00	2012.30	0.19	0.00	0.23	0.41	0.17	0.00	0.00	0.46	0.00
3.00	2004.89	0.24	0.14	0.22	0.29	0.19	0.00	0.00	0.22	0.00
5.00	1997.48	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7.00	1990.07	0.23	0.00	0.16	0.27	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00
9.00	1982.67	0.17	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
11.00	1975.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
13.00	1967.85	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15.00	1960.44	0.10	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17.00	1953.04	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
19.00	1945.63	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
21.00	1938.22	0.10	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
23.00	1930.81	0.12	0.00	0.00	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
25.00	1923.41	0.10	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
27.00	1916.00	0.12	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
29.00	1908.59	0.05	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
31.00	1901.19	0.16	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
33.00	1893.78	0.09	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Profundidade (cm)	Idade (anos)	Fenantreno (ng/g)	Antraceno (ng/g)	Fluoranteno (ng/g)	Pireno (ng/g)	Benzo(a)antraceno (ng/g)	Criseno (ng/g)	Benzo(b)fluoranteno (ng/g)	Benzo(k)fluoranteno (ng/g)
1.00	2012.30	1.37	0.00	0.02	0.18	0.20	0.09	1.50	0.20
3.00	2004.89	0.58	0.00	0.22	1.12	0.24	0.08	0.51	0.07
5.00	1997.48	0.40	0.00	0.11	0.55	0.22	0.08	0.67	0.18
7.00	1990.07	0.46	0.00	0.20	0.74	0.29	0.08	0.56	0.07
9.00	1982.67	0.58	0.00	0.38	1.28	0.27	0.08	0.51	0.00
11.00	1975.26	0.48	0.00	0.22	1.01	0.29	0.11	0.87	0.30
13.00	1967.85	0.46	0.00	0.31	0.83	0.30	0.12	0.39	0.06
15.00	1960.44	0.29	0.00	0.11	0.49	0.24	0.09	0.75	0.19
17.00	1953.04	0.73	0.00	0.59	2.95	0.33	0.12	0.59	0.06
19.00	1945.63	1.47	0.00	0.57	4.12	0.40	0.13	0.81	0.27
21.00	1938.22	1.24	0.00	0.40	3.93	0.29	0.10	0.74	0.23
23.00	1930.81	0.83	0.00	0.56	2.93	0.34	0.11	0.63	0.07
25.00	1923.41	0.55	0.00	0.23	2.11	0.24	0.09	0.88	0.22
27.00	1916.00	0.93	0.13	0.36	2.53	0.30	0.12	0.65	0.08
29.00	1908.59	0.49	0.00	0.42	2.12	0.31	0.11	0.64	0.09
31.00	1901.19	0.81	0.00	0.51	3.74	0.34	0.12	0.73	0.18
33.00	1893.78	0.27	0.00	0.11	0.61	0.17	0.07	0.55	0.15

Profundidade (cm)	Idade (anos)	Benzo(a)pireno (ng/g)	Perileno (ng/g)	Benzo(e)pireno (ng/g)	Indeno(1,2,3-cd)pireno (ng/g)	Dibenzo(a,h)antraceno (ng/g)	Benzo(g,h,i)perileno (ng/g)
1.00	2012.30	0.00	178.41	0.33	0.29	0.00	0.56
3.00	2004.89	0.00	120.90	0.00	0.00	0.00	0.00
5.00	1997.48	0.00	147.67	0.30	0.28	0.00	0.25
7.00	1990.07	0.00	181.01	0.34	0.23	0.00	0.21
9.00	1982.67	0.00	102.09	0.25	0.20	0.00	0.15
11.00	1975.26	0.14	104.47	0.44	0.41	0.00	0.42
13.00	1967.85	0.00	52.07	0.21	0.22	0.00	0.13
15.00	1960.44	0.00	62.23	0.32	0.28	0.00	0.37
17.00	1953.04	0.00	56.55	0.32	0.27	0.00	0.18
19.00	1945.63	0.00	81.45	0.46	0.36	0.00	0.37
21.00	1938.22	0.00	80.18	0.36	0.28	0.00	0.30
23.00	1930.81	0.00	64.51	0.33	0.21	0.00	0.20
25.00	1923.41	0.00	45.56	0.34	0.25	0.00	0.25
27.00	1916.00	0.00	54.83	0.32	0.26	0.00	0.22
29.00	1908.59	0.00	72.76	0.33	0.24	0.00	0.22
31.00	1901.19	0.00	81.47	0.34	0.23	0.00	0.25
33.00	1893.78	0.00	48.57	0.21	0.19	0.00	0.23

ANEXO 3
ALIFÁTICOS

Profundidade (cm)	Idade (anos)	n-C11 (µg/g)	n-C12 (µg/g)	n-C13 (µg/g)	n-C14 (µg/g)	n-C15 (µg/g)	n-C16 (µg/g)	n-C17 (µg/g)	Pristano (µg/g)	n-C18 (µg/g)	Fitano (µg/g)
1	2012.30	ND	ND	ND	ND	0.00	0.02	0.05	<LQ	0.05	0.03
3	2004.89	ND	ND	ND	<LQ	0.00	<LQ	0.01	<LQ	0.02	0.01
5	1997.48	ND	ND	ND	ND	0.00	<LQ	0.01	<LQ	0.02	0.01
7	1990.07	ND	ND	ND	ND	0.00	<LQ	0.00	ND	<LQ	<LQ
9	1982.67	ND	ND	ND	ND	0.00	<LQ	0.00	ND	0.01	<LQ
11	1975.26	ND	ND	ND	ND	0.00	<LQ	0.01	<LQ	0.02	<LQ
13	1967.85	ND	ND	ND	ND	0.00	<LQ	0.00	<LQ	<LQ	<LQ
15	1960.44	ND	ND	ND	ND	0.00	ND	0.00	ND	<LQ	<LQ
17	1953.04	ND	ND	ND	ND	0.00	<LQ	0.01	<LQ	0.03	0.01
19	1945.63	ND	ND	ND	ND	0.00	0.01	0.02	0.02	0.14	0.07
21	1938.22	ND	ND	ND	ND	0.00	<LQ	0.03	0.02	0.15	0.08
23	1930.81	ND	ND	ND	<LQ	0.00	0.01	0.01	<LQ	0.07	0.03
25	1923.41	0.03	ND	ND	ND	0.00	ND	0.02	<LQ	0.23	0.11
27	1916.00	<LQ	ND	ND	ND	0.00	<LQ	0.03	<LQ	0.28	0.14
29	1908.59	0.06	ND	<LQ	ND	0.00	ND	0.00	ND	0.08	0.03
31	1901.19	0.06	ND	<LQ	ND	0.00	ND	0.00	ND	0.04	<LQ
33	1893.78	ND	ND	ND	ND	0.00	ND	0.04	ND	0.54	0.18

ND = não detectado

<LQ = abaixo do limite de quantificação

Profundidade (cm)	Idade (anos)	n-C19 (µg/g)	n-C20 (µg/g)	n-C21 (µg/g)	n-C22 (µg/g)	n-C23 (µg/g)	n-C24 (µg/g)	n-C25 (µg/g)	n-C26 (µg/g)	n-C27 (µg/g)	n-C28 (µg/g)	n-C29 (µg/g)
1	2012.30	0.04	0.07	0.03	0.02	0.04	0.03	0.12	0.06	0.22	0.10	0.74
3	2004.89	0.02	0.05	0.02	0.01	0.03	0.02	0.08	0.04	0.14	0.06	0.42
5	1997.48	0.03	0.06	0.03	0.01	0.04	0.02	0.08	0.03	0.15	0.06	0.49
7	1990.07	0.01	0.05	0.03	0.01	0.04	0.02	0.08	0.03	0.16	0.06	0.51
9	1982.67	0.01	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01	0.06	0.02	0.11	0.04	0.36
11	1975.26	0.02	0.04	0.02	0.01	0.03	0.01	0.06	0.03	0.12	0.04	0.41
13	1967.85	0.00	0.02	0.00	<LQ	0.01	0.01	0.03	0.01	0.06	0.02	0.19
15	1960.44	0.01	0.02	0.01	<LQ	0.01	0.01	0.04	0.02	0.07	0.03	0.22
17	1953.04	0.09	0.12	0.06	0.03	0.03	0.02	0.04	0.02	0.07	0.03	0.21
19	1945.63	0.31	0.33	0.15	0.07	0.05	0.03	0.05	0.02	0.07	0.03	0.22
21	1938.22	0.35	0.40	0.20	0.10	0.06	0.03	0.05	0.02	0.07	0.03	0.22
23	1930.81	0.16	0.17	0.07	0.03	0.02	0.01	0.04	0.02	0.07	0.03	0.21
25	1923.41	0.71	1.00	0.48	0.23	0.15	0.08	0.15	0.07	0.24	0.09	0.73
27	1916.00	0.80	0.97	0.48	0.21	0.16	0.08	0.16	0.06	0.26	0.09	0.86
29	1908.59	0.35	0.48	0.21	0.10	0.07	0.04	0.11	0.05	0.19	0.07	0.58
31	1901.19	0.17	0.31	0.11	0.05	0.07	0.04	0.13	0.06	0.27	0.10	0.91
33	1893.78	1.59	1.99	0.99	0.48	0.33	0.19	0.40	0.20	0.66	0.28	2.08

ND = não detectado

<LQ = abaixo do limite de quantificação

Profundidade (cm)	Idade (anos)	n-C30 (µg/g)	n-C31 (µg/g)	n-C32 (µg/g)	n-C33 (µg/g)	n-C34 (µg/g)	n-C35 (µg/g)	n-C36 (µg/g)
1	2012.30	0.12	0.83	0.08	0.43	0.02	0.09	<LQ
3	2004.89	0.07	0.44	0.04	0.24	0.01	0.06	<LQ
5	1997.48	0.07	0.52	0.05	0.28	0.01	0.07	<LQ
7	1990.07	0.07	0.53	0.04	0.28	0.00	0.06	ND
9	1982.67	0.05	0.38	0.04	0.20	0.01	0.06	<LQ
11	1975.26	0.05	0.43	0.04	0.24	0.00	0.06	<LQ
13	1967.85	0.03	0.20	0.02	0.11	0.00	0.02	<LQ
15	1960.44	0.03	0.23	0.02	0.12	0.00	0.03	<LQ
17	1953.04	0.03	0.23	0.02	0.12	0.00	0.03	ND
19	1945.63	0.03	0.26	0.02	0.14	0.00	0.03	ND
21	1938.22	0.03	0.24	0.02	0.13	0.00	0.03	<LQ
23	1930.81	0.03	0.24	0.02	0.13	0.00	0.03	<LQ
25	1923.41	0.10	0.83	0.07	0.46	0.00	0.09	<LQ
27	1916.00	0.11	0.98	0.08	0.53	0.00	0.13	<LQ
29	1908.59	0.08	0.63	0.05	0.35	0.00	0.08	<LQ
31	1901.19	0.12	1.06	0.08	0.57	0.00	0.10	ND
33	1893.78	0.31	2.24	0.19	1.19	0.00	0.31	<LQ

ND = não detectado

<LQ = abaixo do limite de quantificação