

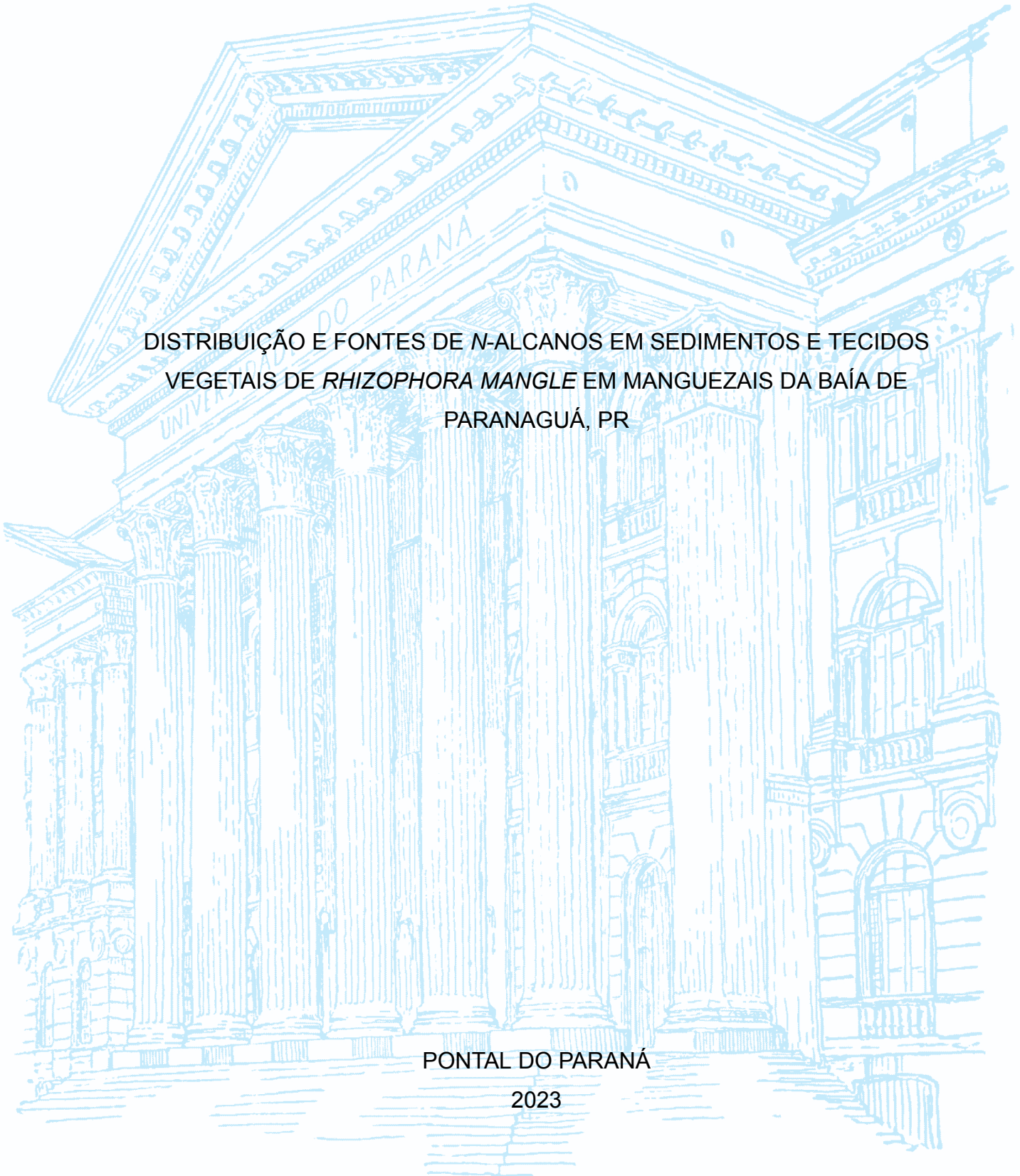
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

STEPHANI TINÉ DIDONI

DISTRIBUIÇÃO E FONTES DE *N*-ALCANOS EM SEDIMENTOS E TECIDOS  
VEGETAIS DE *RHIZOPHORA MANGLE* EM MANGUEZAIS DA BAÍA DE  
PARANAGUÁ, PR

PONTAL DO PARANÁ

2023



STEPHANI TINÉ DIDONI

DISTRIBUIÇÃO E FONTES DE *N*-ALCANOS EM SEDIMENTOS E TECIDOS  
VEGETAIS DE *RHIZOPHORA MANGLE* EM MANGUEZAIS DA BAÍA DE  
PARANAGUÁ, PR

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao  
Curso de Graduação em Oceanografia, Campus  
Pontal do Paraná - Centro de Estudos do Mar,  
Universidade Federal do Paraná, como requisito  
parcial à obtenção do título de Bacharel em  
Oceanografia.

Orientadores: Prof. Dr. César de Castro Martins  
Dr<sup>a</sup>. Ana Caroline Cabral



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
 COORDENAÇÃO DO CURSO DE OCEANOGRAFIA  
 Avenida Deputado Aníbal Khury, 2033, - Bairro Balneário Pontal do Sul, Pontal do  
 Paraná/PR, CEP 83255-976  
 Telefone: (41) 3511-8626 - <http://www.ufpr.br/>

ATA DE REUNIÃO

TERMO DE APROVAÇÃO

Stephani Tiné Didoni

**“DISTRIBUIÇÃO E FONTES DE N-ALCANOS EM SEDIMENTOS E TECIDOS VEGETAIS DE  
 RHIZOPHORA MANGLE EM MANGUEZAIS DA BAÍA DE PARANAGUÁ, PARANÁ ”**

Monografia aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharela em Oceanografia, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos membros:

Prof. Dr. César de Castro Martins

Prof. Orientador - Centro de Estudos do Mar (CPP-CEM) - UFPR

Dra. Ana Caroline Cabral

Coorientadora – Pós-doc. CNPq do CPP-CEM/UFPR

Dra. Lígia Dias de Araújo

Dra. Lígia Dias de Araújo

Pós-doc. CNPq do IO/USP

Dra. Marina Reback Domingues Garcia

Dra. Marina Reback Domingues Garcia

Pós-doc. Tropical Waters Research Alliance - Fundação Araucária - CPP-CEM/UFPR

Pontal do Paraná, 02 de março de 2023

A Deus por cumprir Sua promessa sobre a minha vida, e por me ajudar a perseverar ao longo desses 5 anos. Também dedico este TCC, aos meus pais e ao meu irmão, que sempre acreditaram nos meus sonhos e por fazerem com que esse sonho fosse possível.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus por fazer infinitamente mais daquilo que pedi ou sonhei durante todo meu período de graduação, por ter me dado forças e me sustentado para que eu pudesse cumprir essa graduação.

Aos meus pais, José e Silvia por investirem nos meus sonhos, por acreditarem em mim, mesmo quando eu não acreditava, pelos ensinamentos e pelas orações. Vocês são tudo na minha vida e com certeza eu não estaria onde estou, se não fosse por vocês e para vocês.

Ao meu irmão, João, pelo incentivo, companheirismo e risadas. Obrigada por entender minhas renúncias, por estar ao meu lado, mesmo de longe, e por entender que a “loucura” dos meus sonhos irá nos fazer chegar a lugares extraordinários.

Agradeço a todos da minha família, meus tios e tias, primos e primas, a minha vó Eurides, pelo incentivo e ajuda durante esse período de graduação.

Aos meus amigos de Maringá, pelo companheirismo e encorajamento, por estarem ao meu lado, mesmo que distante e por sempre me receberem com boas risadas.

A todos os meus amigos e amigas que a graduação me proporcionou, obrigada pelos momentos felizes ao longo dessa caminhada, e por terem dado toda força necessária para a conclusão deste trabalho.

Toda gratidão a todos os meus professores(as), que me ajudaram no meu progresso acadêmico.

Com extrema gratidão, respeito e admiração ao meu professor e orientador César, pela oportunidade de fazer parte do LaGPoM, por me aceitar duas vezes em seu laboratório, pela sua confiança depositada e sua dedicação inabalável à ciência.

A minha orientadora Carol, minha gratidão, por toda paciência, dedicação e aprendizado concedida ao longo de todas as etapas deste TCC. E além disso, por sempre se dispor a me ajudar nas minhas inúmeras dúvidas.

Agradeço a todo Time LaGPoM, em especial, Fernanda, Gabrielle e Marines, por toda ajuda, parceria e ensinamentos. Agradeço também a Gabrielle Lube e Marines Wilhelm pela geração de parte dos dados.

Agradeço ao CNPq pelo auxílio financeiro (Bolsa PDJ da Dr<sup>a</sup>. Ana Caroline Cabral, Processo: 164390/2020-0), e à UFPR e ao CNPq pelas bolsas de iniciação científica (UFPR/TN e CNPq Processo 133814/2022-0) ao longo dos últimos anos, através do programa PIBIC.

E a todos que, de alguma forma, me ajudaram a alcançar a conclusão desta graduação.

*“A glória da natureza fornece a evidência  
de que Deus existe”*

Jacques-Yves Cousteau

*“A tarefa do educador moderno não é  
derrubar florestas, mas irrigar desertos”*

Clive Staples Lewis

## RESUMO

Os manguezais consistem em um ecossistema de grande importância ecológica para os ambientes de transição entre o continente e o oceano, como são os estuários. As condições físico-químicas dos manguezais favorecem a deposição de sedimentos e a retenção de matéria orgânica, o que aumenta o acúmulo de substâncias químicas como os marcadores orgânicos geoquímicos em suas florestas. O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), localizado no estado do PR, na costa sudoeste do Oceano Atlântico, possui grandes florestas de manguezais ao longo de toda extensão do seu estuário, com importantes espécies de manguê, como *Rhizophora mangle*, as quais se mostram sensíveis a impactos naturais e antrópicos. Os *n*-alcanos são marcadores orgânicos geoquímicos utilizados como traçadores da matéria orgânica sedimentar, pois são associados às ceras cuticulares de plantas vasculares em manguezais. Entretanto, estudos sobre a distribuição destes marcadores orgânicos em galhos e raízes de espécies de manguê não são frequentes, em particular, nos manguezais da costa do Atlântico Sul. Assim o presente trabalho busca investigar a distribuição dos marcadores geoquímicos *n*-alcanos em folhas, raízes e galhos de *R. mangle*, a fim de estabelecer o perfil de *n*-alcanos nos diferentes tecidos, bem como determinar as principais fontes de matéria orgânica e a distribuição dos *n*-alcanos em sedimentos de manguezal da Baía de Paranaguá, no eixo leste-oeste do CEP. A amostragem foi realizada em um período de verão, e os resultados obtidos sugerem uma predominância de *n*-alcanos de cadeia longa ( $> C_{24}$ ) e com número ímpar de átomos de carbono em sedimentos e folhas, e a ausência de predominância de *n*-alcanos de cadeias ímpares sobre os pares para raízes e galhos. O índice de comprimento médio de cadeia (ICM) para *n*-alcanos, mostrou resultados semelhantes para todas as matrizes. As médias do Índice Preferencial de Carbono - IPC - ( $8,75 \pm 2,18$ ) e Razão Terrígeno / Aquático - RTA ( $10,68 \pm 11,61$ ) indicaram maiores influências de fontes terrígenas de matéria orgânica nos sedimentos analisados. Os resultados sugerem que as folhas são as principais contribuintes de *n*-alcanos para os sedimentos dos manguezais estudados, devido à similaridade nos perfis de distribuição dos *n*-alcanos individuais entre as duas matrizes e a ausência de contribuição significativa de *n*-alcanos de cadeia carbônica curta e ímpar ( $< C_{22}$ ), associada com fontes autóctones de matéria orgânica.

Palavras-chave: Matéria orgânica. Manguezal. Tecido vegetal. Sedimentos. *N*-Alcanos. Complexo Estuarino de Paranaguá.

## ABSTRACT

Mangroves consist of an ecosystem of great ecological importance for transitional environments between the continent and the ocean, such as estuaries. The physical-chemical conditions of mangroves favor the deposition of sediments and the retention of organic matter, which increases the accumulation of chemical substances such as geochemical organic markers in their forests. The Paranaguá Estuarine Complex (PEC), located in the state of Paraná, on the southwest coast of the Atlantic Ocean, has large mangrove forests along the entire length of its estuary, with important mangrove species, such as *Rhizophora mangle*, which are sensitive to natural and anthropogenic impacts. The *n*-alkanes are geochemical organic markers used as tracers of sedimentary organic matter, as they are associated with cuticular waxes of vascular plants in mangroves. However, studies on the distribution of these organic markers in branches and roots of these species are not frequent, mainly in the mangroves of the South Atlantic coast. Thus, the present work seeks to investigate the distribution of the geochemical markers *n*-alkanes in leaves, roots, and branches of *R. mangle*, in order to establish the profile of *n*-alkanes in different tissues, as well as to determine the main sources of organic matter and the distribution of *n*-alkanes in mangrove sediments from the Paranaguá Bay. Sampling was carried out in summer, and the results obtained suggest a predominance of long-chain *n*-alkanes ( $> C_{24}$ ) and with an odd number of carbon atoms in sediments and leaves, and the absence of predominance of *n*-alkanes from odd to even chains for roots and branches. The average chain length (ACL) index for *n*-alkanes showed similar results for all matrices. The averages for Carbon Preference Index - CPI ( $8.75 \pm 2.18$ ) and Terrestrial-to-Aquatic Ratio - TAR ( $10.68 \pm 11.61$ ) indicated greater influences of terrigenous sources of organic matter in analyzed sediments. These results suggest that leaves are the main contributors of *n*-alkanes to the sediments of the mangroves studied, due to the similarity in the profiles of individual *n*-alkanes between the two matrices and the absence of significant contribution of *n*-alkanes of carbonic chain short and odd ( $< C_{22}$ ), associated with indigenous sources of organic matter.

Keywords: Organic matter. Mangrove. Plant tissues. Sediments. *N*-Alkanes. Paranaguá Estuary Complex.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - EXEMPLOS DE FÓRMULA ESTRUTURAL E NOMENCLATURA DE <i>N</i> -ALCANOS DE CADEIA CURTA ( $n$ -C <sub>14</sub> ) E DE CADEIA LONGA ( $n$ -C <sub>29</sub> )	21
FIGURA 2 - MAPA DA ÁREA DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ (CEP) COM DELIMITAÇÃO DOS MANGUEZAIS E RIOS COM OS PONTOS DE COLETA EM DESTAQUE	25
FIGURA 3 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA ( $\mu\text{g g}^{-1}$ , BARRAS MARRONS) DE <i>N</i> -ALCANOS (C <sub>14</sub> - C <sub>35</sub> ) EM SEDIMENTO DE MANGUEZAL DA BAÍA DE PARANAGUÁ, PR	34
FIGURA 4 - <i>BOX-PLOTS</i> DAS CONCENTRAÇÕES DE <i>N</i> -ALCANOS ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), AGRUPADOS POR COMPRIMENTOS DE CADEIA CARBÔNICA (CURTA, MÉDIA E LONGA) EM SEDIMENTO	34
FIGURA 5 - <i>BOX-PLOTS</i> DAS CONCENTRAÇÕES DE <i>N</i> -ALCANOS ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) AGRUPADOS POR COMPRIMENTOS DE CADEIA CARBÔNICA (CURTA, MÉDIA E LONGA) EM FOLHAS	35
FIGURA 6 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA ( $\mu\text{g g}^{-1}$ , BARRAS VERDES) DE <i>N</i> -ALCANOS (C <sub>14</sub> - C <sub>35</sub> ) EM FOLHAS DE MANGUEZAL DA BAÍA DE PARANAGUÁ, PR	36
FIGURA 7 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA ( $\mu\text{g g}^{-1}$ , BARRAS VERMELHAS) DE <i>N</i> -ALCANOS (C <sub>14</sub> - C <sub>35</sub> ) EM RAÍZES DE MANGUEZAL DA BAÍA DE PARANAGUÁ, PR	37
FIGURA 8 - <i>BOX-PLOTS</i> DAS CONCENTRAÇÕES DE <i>N</i> -ALCANOS ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) AGRUPADOS POR COMPRIMENTOS DE CADEIA CARBÔNICA (CURTA, MÉDIA E LONGA) EM RAÍZES	38
FIGURA 9 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA ( $\mu\text{g g}^{-1}$ , BARRAS AMARELAS) DE <i>N</i> -ALCANOS (C <sub>14</sub> - C <sub>35</sub> ) EM GALHOS DE MANGUEZAL DA BAÍA DE PARANAGUÁ, PR	39
FIGURA 10 - <i>BOX-PLOTS</i> DAS CONCENTRAÇÕES DE <i>N</i> -ALCANOS ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), AGRUPADOS POR COMPRIMENTOS DE CADEIA CARBÔNICA (CURTA, MÉDIA E LONGA) EM GALHOS	39
FIGURA 11 - <i>BOX-PLOTS</i> DA RAZÃO IPC EM CADA MATRIZ ANALISADA NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ	41
FIGURA 12 - <i>BOX-PLOTS</i> DA DISTRIBUIÇÃO DA RAZÃO RTA EM CADA MATRIZ ANALISADA NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ	42

FIGURA 13 - *BOX-PLOTS* DA RAZÃO ICM EM CADA MATRIZ ANALISADA NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ\_\_\_\_\_43

FIGURA 14 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS ENVOLVENDO RAZÃO DE *N*-ALCANOS E CONCENTRAÇÕES PARA AS AMOSTRAS DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ\_\_\_\_\_44

### LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - *N*-ALCANOS ANALISADOS NESTE ESTUDO: FÓRMULA MOLECULAR E NOMENCLATURA OFICIAL\_\_\_\_\_21

TABELA 2 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS COLETADOS NA ÁREA DE ESTUDO, COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PR\_\_\_\_\_27

TABELA 3 - CONCENTRAÇÃO DE *N*-ALCANOS TOTAIS ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) E RAZÕES OBTIDAS NOS DIFERENTES PONTOS E PARA AS DIFERENTES MATRIZES (S = SEDIMENTO; R = RAIZ; G = GALHO; F = FOLHA) DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PR\_\_\_\_\_32

## LISTA DE SIGLAS

- CEP – Complexo Estuarino de Paranaguá
- CG-EM – Cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas
- DCM – Diclorometano
- F1 – Fração
- HMW – *High Molecular Weight* (Massa molecular alta)
- HPAs – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
- ICM – Índice de Comprimento Médio de Cadeia (ACL em inglês)
- IPC – Índice Preferencial de Carbono (CPI em inglês)
- LaGPoM – Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha
- LD – Limite de Detecção
- LMW – *Low Molecular Weight* (Massa molecular baixa)
- MCNR – Mistura complexa não resolvida
- MMW – *Middle Molecular Weight* (Massa molecular média)
- MO – Matéria Orgânica
- NC – Não calculado
- ND – Não detectado
- PCA – *Principal Component Analysis* (Análises de Componentes Principais)
- RTA – Razão Terrígeno / Aquático (TAR em inglês)
- SED – Sedimento
- UFPR – Universidade Federal do Paraná

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>17</b>
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	17
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>18</b>
3.1 FORMAÇÃO DO MANGUEZAL	18
3.2 MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS	19
3.3 <i>N</i> -ALCANOS	20
3.3.1 Razões e índices de origem de matéria orgânica com <i>n</i> -alcanos	22
3.3.2 Caracterização de <i>n</i> -alcanos na vegetação dos manguezais	23
<b>4 ÁREA DE ESTUDO</b>	<b>25</b>
<b>5 MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>27</b>
5.1 COLETA DE AMOSTRAS	27
5.2 PROCESSOS LABORATORIAIS	28
5.2.1 Materiais, solventes e soluções padrão	28
5.2.2 Procedimento analítico	29
5.2.3. Análise instrumental	29
5.2.4. Controle de qualidade e limite de detecção	30
5.3. ANÁLISE DOS DADOS	30
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>32</b>
6.1. <i>N</i> -ALCANOS EM SEDIMENTO E TECIDOS VEGETAIS DE <i>R. MANGLE</i>	33
6.1.1 Sedimentos	33
6.1.2 <i>n</i> -Alcanos em folhas de <i>R. mangle</i>	35
6.1.3 <i>n</i> -Alcanos em raízes de <i>R. mangle</i>	37
6.1.4 <i>n</i> -Alcanos em galhos de <i>R. mangle</i>	38
6.2 RAZÕES ENTRE <i>N</i> -ALCANOS APLICADAS EM DIFERENTES MATRIZES	40
6.3 RELAÇÃO GERAL DOS <i>N</i> -ALCANOS NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ	44
<b>7 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>46</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>47</b>
<b>ANEXO 1 - TABELA DE CONCENTRAÇÃO DE <i>N</i>-ALCANOS</b>	<b>56</b>
<b>ANEXO 2 - MATRIZ SEDIMENTO</b>	<b>57</b>
<b>ANEXO 3 - MATRIZ FOLHA</b>	<b>58</b>
<b>ANEXO 4 - MATRIZ RAIZ</b>	<b>59</b>
<b>ANEXO 5 - MATRIZ GALHOS</b>	<b>60</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os ecossistemas de manguezais são importantes áreas úmidas estuarinas, desenvolvidas na zona entre marés com alta produtividade primária, riqueza de detritos e alta concentração de carbono orgânico (DONATO et al., 2011; QIU et al., 2018). Sua alta produtividade ecossistêmica se dá por se situar em uma faixa tropical com intensa radiação solar (ICMBio, 2018). As condicionantes geológicas, climáticas, hidrológicas e oceanográficas ao longo do litoral refletem nos diferentes padrões de desenvolvimento dos manguezais que sucedem desde o Oiapoque, no Amapá, até Laguna, em Santa Catarina (SCHAEFFER-NOVELLI et al., 2012).

Ao longo do litoral brasileiro, a floresta de mangue tem uma extensão de 13 mil Km<sup>2</sup>, sendo 87% dos manguezais inseridos em unidades de conservação que representam 8,5% em uma escala global (SPALDING et al., 2010; ICMBio, 2018). No Brasil ocorrem seis espécies típicas de mangue: o mangue vermelho (com as espécies *Rhizophora mangle*, *R. harrisonii* e *R. racemosa*); o mangue-branco (*Laguncularia racemosa*), e o mangue-preto (com as espécies *Avicennia schaueriana* e *A. germinans*), com feições de árvores características aos bosques de mangue (ICMBio, 2018). A variabilidade de espécies de manguezais e suas condições ideais, resultam em um dos ecossistemas mais produtivos da Terra, mantendo uma biomassa rica, se comparável a outras florestas tropicais (ALONGI et al., 2009; SPALDING et al., 2010).

Os manguezais são um ecossistema de grande interesse ecológico, social e econômico, típicos de ambientes de transição, como estuários, e de regiões com clima tropical e subtropical, em locais de água mais tranquila, com pouca ação de ondas. Este ecossistema atua na prevenção de erosões costeiras, devido a suas raízes que funcionam como barreiras de retenção de sedimentos, e fornecem áreas de desova e berçários para diferentes espécies de relevância ecológica e para conservação (ICMBio, 2018). A floresta de mangue serve como um retentor de sedimentos e nutrientes, bem como contaminantes químicos antropogênicos (PETERS et al., 1997). As condições físico-químicas dos manguezais favorecem a deposição de sedimentos finos e a retenção de matéria orgânica (MO), o que acentua a adsorção e o acúmulo de substâncias químicas hidrofóbicas. Assim, os manguezais são importantes fornecedores de detritos orgânicos às áreas marinhas,

contribuindo para a manutenção da biodiversidade costeira (BOUILLON et al., 2008; DUKE, 2016; GARCIA, 2019).

Os mangues são sensíveis a impactos naturais e antrópicos, que contribuem para a degradação da sua flora e fauna típicas, levando essas espécies de mangue a serem enquadradas em categorias de conservação ambiental. Os mangues sofrem com diversos impactos como: poluição, extração de madeira, urbanização e agricultura, como consequência sua área de mangue, está em contínuo declínio (SPALDING et al., 2010; GIRI et al., 2011; FRIESS et al., 2019). Esse declínio é resultado de ações governamentais que facilitaram um caminho para atividades econômicas cada vez mais desreguladas sobre os ecossistemas de manguezais, deixando-os sem uma regulamentação de proteção (OTTONI et al., 2021).

Tendo em vista que as espécies de mangue são relevantes como contribuidoras de MO para o ecossistema manguezal, indicadores da origem da MO, como os marcadores orgânicos geoquímicos, são ferramentas importantes na compreensão do papel dos manguezais no ciclo da MO em sistemas costeiros (ALBERGARIA-BARBOSA et al., 2023). Um importante indicador dessas fontes são os *n*-alcanos, que são amplamente difundidos como marcadores de origem da MO, fornecendo informações sobre o aporte biogênico e antrópico nos sedimentos marinhos (MARTINS et al., 2005).

As fontes dos *n*-alcanos em manguezais são principalmente as ceras cuticulares de plantas vasculares, como a vegetação de mangue (EGLINTON E HAMILTON, 1967). Os *n*-alcanos de cadeias longas e massa molecular alta (HMW, *n*-C<sub>25</sub> até *n*-C<sub>35</sub>), com predomínio de cadeias de número ímpar de átomos de carbono ocorrem em tecidos de plantas superiores, e podem ser utilizados como indicadores deste tipo de MO (REDDY et al., 2000; WANG et al., 2003). No entanto, sequências completas de *n*-alcanos (sem predominância entre cadeia pares e ímpares, e entre massas moleculares baixa, média ou alta), sugerem fontes antropogênicas, enquanto o predomínio de cadeias curtas pode sugerir um derrame recente ou a presença de óleo com baixo grau de degradação, e a ausência de componentes mais leves e a ocorrência da mistura complexa não resolvida (MCNR) pode indicar intemperismo (KENNICUTT II et al., 1991).

O litoral do Paraná possui um dos mais importantes sistemas estuarinos do Brasil, o Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), formado pelas baías de

Paranaguá e Antonina (eixo leste-oeste), e pelas baías de Laranjeiras, Guaraqueçaba e Pinheiros (setor norte) (RIBEIRO et al., 2013).

O CEP está inserido em uma área ecológica com unidades de conservação, e uma diversidade de ambientes como ilhas, restingas, rios e manguezais (LANA et al., 2001). Além disso, o CEP possui grande importância econômica ligada a atividades pesqueiras, urbanas e por abrigar o principal porto graneleiro da América do Sul. Desta forma, o CEP também se encontra sob constante influência de aportes antrópicos de diferentes procedências, que incluem descargas domésticas, esgoto e óleo de origem industrial e portuárias (MARTINS et al., 2010). Todas essas influências, naturais e antrópicas, tendem a ficar registradas nos sedimentos de estuários e ambientes marinhos (CABRAL E MARTINS, 2018; WILHELM et al., 2023).

Estudos anteriores utilizando *n*-alcanos encontraram a predominância de MO de fonte terrígena em sedimentos do CEP depositados ao longo das últimas décadas (MARTINS et al., 2015; WILHELM et al., 2023), porém não existe para a região uma descrição detalhada sobre o perfil de marcadores orgânicos, como *n*-alcanos, em tecidos da vegetação característica local. Entender a composição qualitativa e quantitativa de marcadores geoquímicos, como os *n*-alcanos, em tecidos vegetais de espécies estruturantes do ecossistema manguezal pode auxiliar em estudos de biogeoquímica, ecofisiologia e paleoceanografia de ambientes costeiros (BELLIGOTTI et al., 2007).

O estudo geoquímico da região do CEP, onde concentra um importante floresta de mangue, tende a gerar informações relevantes para a compreensão da ciclagem da MO local, além de fornecer dados sobre a qualidade ambiental dos manguezais quanto à possibilidade de contaminação por óleo em sedimentos, o que é essencial para a manutenção deste ecossistema e as espécies dele dependentes.

Nesse contexto, devido ao interesse científico sobre a região dos manguezais presentes no CEP, bem como o interesse global na preservação deste ecossistema, este projeto apresenta dados quanto a distribuição de *n*-alcanos em sedimento e tecidos vegetais de *R. mangle* em manguezais do CEP, a fim de estabelecer o perfil de *n*-alcanos individuais em folhas, raiz e galhos e a contribuição destes tecidos na MO encontrada nos sedimentos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

➤ Avaliar a distribuição de *n*-alcanos em sedimento e tecidos vegetais de *Rhizophora mangle* em manguezais da Baía de Paranaguá, localizado no eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá, PR, a fim de estabelecer o perfil de *n*-alcanos em diferentes tecidos vegetais (raiz, folhas e galhos) e relacionar com o perfil determinado nos sedimentos.

### 2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

➤ Determinar as concentrações de *n*-alcanos em sedimento de manguezal e tecido vegetal (raiz, folha e galhos) de espécie de *Rhizophora mangle* e descrever o perfil de *n*-alcanos para cada matriz;

➤ Comparar os perfis de *n*-alcanos entre as diferentes matrizes analisadas (sedimento, raiz, folha e galhos);

➤ Determinar as principais fontes biogênicas da matéria orgânica em sedimento de manguezal da Baía de Paranaguá através da avaliação de *n*-alcanos e razões diagnósticas específicas.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 FORMAÇÃO DO MANGUEZAL

Os manguezais são ecossistemas predominantes em costas protegidas, de climas tropicais e subtropicais, que fornecem alimento e habitat para peixes crustáceos e moluscos, tornando-se uma importante fonte de recurso econômico para a população costeira (DIEGUES, 1995; ALONGI, 2002; WALTERS et al., 2008). As espécies de mangue se desenvolvem melhor em praias protegidas e estuários, onde a água doce proveniente das chuvas ou do deságue de rios se mistura à água salgada, embora algumas espécies sobrevivam em gradientes de salinidade mais altos (SPALDING et al., 2010).

Seu habitat possui aspectos de solos pantanosos (VANNUCCI, 2003) onde crescem árvores ou arbustos de grande porte, que incluem samambaias e palmeiras (SPALDING et al., 2010). Essas características das espécies de mangue estão inseridas no ciclo fotossintético C<sub>3</sub>, que é representado por vegetação arbórea e arbustivas (MARTINELLI et al., 2010). As árvores de mangue são adaptadas a condições ambientais de forte estresse, como enchentes de maré, alta salinidade no solo, valores baixos de pH, acúmulo de sulfeto e baixa concentração de nutrientes (RIVERA-MONROY et al., 2017).

A cadeia alimentar dos manguezais tem como base os detritos, que consiste em MO particulada e biomassa, produzidos pelos manguezais a partir da serapilheira (conjunto de folhas, flores, galhos e detritos), contribuindo assim com quantidades significativas de MO (SCHAEFFER-NOVELLI et al., 2012).

Segundo Rosa e Sassi (2002) os manguezais brasileiros são constituídos predominantemente pelas espécies *Rhizophora mangle* (mangue-vermelho ou sapateiro), *Avicennia schaueriana*, *A. germinans* (mangue-preto ou canoé), *Laguncularia racemosa* (mangue-branco) e *Conocarpus erectus* (mangue-de-botão). Já no CEP, a colonização dos manguezais se dá por espécies de *R. mangle*, *A. schaueriana* e *L. racemosa*. A distribuição dessas espécies se assemelha com o observado em manguezais tropicais do norte do Brasil, porém difere na altura das árvores, onde as árvores do Sul crescem menos se comparado às do Norte do país (SANTOS et al., 2017).

Dentre as feições formadas pelo ecossistema de mangue, o bosque de mangue possui feições arbóreas, que cresce sobre substrato lodoso, sendo que algumas espécies possuem raízes-escora e outras possuem pneumatóforos, o qual suas raízes crescem saindo do sedimento e expondo-se ao ar.

O mangue-vermelho (*Rhizophora mangle*) se estabiliza por ramificações chamadas raízes escora, que penetram o substrato (ICMBio, 2018). Essas árvores retêm os sedimentos entre suas raízes e troncos, no qual também aprisionam poluentes, atuando como um filtro das águas costeiras adjacentes. Ainda, servem como cortina-de-vento, amenizando os efeitos de tempestades nas áreas costeiras, e diminuindo a energia das ondas que, evitando a suspensão dos sedimentos das áreas litorâneas mais rasas, contribui para prevenir a erosão costeira (ICMBio, 2018).

### 3.2 MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS

Uma das formas de avaliar as fontes de MO em ambientes marinhos é através dos marcadores orgânicos geoquímicos que se caracterizam pela sua natureza específica como estabilidade química e resistência a decomposição (WISNIESKI et al., 2016). Estas substâncias podem ser relacionadas a eventos e processos que acontecem na natureza, por apresentar uma estrutura molecular estável e por sofrer poucas modificações em uma determinada escala de tempo (COLOMBO et al., 1989).

Classes de marcadores orgânicos geoquímicos tais como esteróis, *n*-alcanos, ácidos graxos, *n*-alcanóis e alquenonas, são constantemente utilizadas para avaliar a origem e distribuição de MO sedimentar em ambientes marinhos e estuarinos distintos, pois são capazes de se preservar após deposição (BIRGEI et al., 2004; CASTANEDA et al., 2011; WISNIESKI et al., 2016), sendo associadas a fontes marinhas e terrestres, e derivados de contribuições naturais ou antropogênicas (LIN E WANG, 2001).

Segundo Colombo et al. (1997), os marcadores orgânicos ao serem introduzidos na coluna d'água ligam-se ao material particulado em suspensão que, ao sedimentar, são soterrados e preservados por longos períodos de tempo, devido às suas características químicas. Deste modo, os sedimentos têm um papel

determinante no acúmulo e preservação, pois atuam como sumidouro de compostos orgânicos associados a processos naturais e antrópicos (WISNIESKI et al., 2014).

### 3.3 N-ALCANOS

Os *n*-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados, de cadeia aberta e não ramificados que podem ser produzidos por organismos terrestres, como plantas vasculares e bactérias, ou por organismos marinhos, como fitoplâncton e fitobentos (MILES, 1989; MARTINS et al., 2001). Os *n*-alcanos constituem uma importante classe de marcadores geoquímicos, fornecendo informações sobre o aporte biogênico (continental ou marinho) e antrópico de MO nos sedimentos marinhos. Com base na ocorrência de diferentes *n*-alcanos individuais, é possível distinguir a fonte desses hidrocarbonetos através do número de átomos da cadeia carbônica (DUAN, 2000; SILLIMAN E SCHELSKE, 2003).

Os *n*-alcanos de cadeia curta (particularmente, *n*-C<sub>15</sub>, *n*-C<sub>17</sub> ou *n*-C<sub>19</sub>) são predominantes em algas de ambientes marinhos, enquanto os compostos de cadeias média estão relacionados a macrófitas terrestres, e os *n*-alcanos de cadeia longa (ou seja, *n*-C<sub>27</sub>, *n*-C<sub>29</sub> ou *n*-C<sub>31</sub>) são abundantes nas ceras epicuticulares das plantas vasculares (EGLINTON E HAMILTON, 1967; FICKEN et al., 2000; FREEMAN E PANCOAST, 2014).

As fontes primárias de *n*-alcanos nos solos e sedimentos são ceras cuticulares depositadas a partir da serapilheira de folhas e raízes (EGLINTON E EGLINTON, 2008). Em tecidos vegetais superiores, há predominância de *n*-alcanos de cadeias longas e número ímpar de átomos de carbono (REDDY et al., 2000; WANG et al., 2003).

A diferença entre os tamanhos das cadeias carbônicas (ou suas respectivas massas moleculares) e a razão entre as concentrações de *n*-alcanos de diferentes comprimentos de cadeia carbônica, fornecem informações sobre as diferentes origens (natural ou antrópica) dos *n*-alcanos que compõem a MO sedimentar (GUO et al., 2007; CARREIRA et al., 2009). Os aportes naturais de origem terrestre, relacionados aos vegetais superiores, são constituídos por *n*-alcanos derivados de ceras cuticulares de plantas vasculares (VOLKMAN et al., 1992).

Em relação à origem antrópica, os *n*-alcanos são ligados a fontes petrogênicas, que apresentam as mais variadas distribuições, dependendo de fontes



### 3.3.1 Razões e índices de origem de matéria orgânica com *n*-alcanos

O Índice Preferencial de Carbono (IPC) é uma relação de diagnóstico com base na predominância de cadeias carbônicas ímpares/pares na distribuição de *n*-alcanos e é principalmente aplicado em amostras de sedimentos para determinar a qualidade da MO e a contribuição de outras fontes, como hidrocarbonetos e/ou de petróleo (BRAY E EVANS, 1961; PETERS et al., 2005; MILLE et al., 2007). Os valores de IPC indicam a extensão em que as distribuições de alcanos refletem a preferência biológica suas preferências biológicas na formação de *n*-alcanos de cadeia ímpares (FREEMAN E PANCOAST, 2014). Valores de IPC > 4,0 indicam uma predominância de material terrestre, enquanto valores mais baixos (1,0 – 3,0) sugerem uma contribuição de MO marinha, enquanto valores em torno de 1,0 sugere origem petrogênica dos *n*-alcanos detectados (BRAY E EVANS, 1961; ABOUL-KASSIM E SIMONEIT, 1996). Os valores de IPC podem ser calculados através da equação 1.

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

Equação 01: Fórmula matemática para cálculo de IPC (CLARK E BLUMER, 1967).

A razão da origem terrígena/aquática (RTA) de *n*-alcanos em um ambiente, é obtido pela razão entre *n*-alcanos de cadeia longa ( $n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31}$ , associados a fontes terrígenas) e cadeia curtas de *n*-alcanos ( $n\text{-C}_{15} + n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{19}$ , relacionados à origem marinha) (BOURBONNIERE E MEYERS, 1996; SILLIMAN et al., 1996). Os valores de RTA podem ser calculados através da equação 2. Há maior influência de fontes terrígenas de MO em relação às aquáticas quando valores superiores a 3,0 são obtidos.

$$RTA = \frac{[nC_{27}] + [nC_{29}] + [nC_{31}]}{[nC_{15}] + [nC_{17}] + [nC_{19}]}$$

Equação 02: Cálculo de RTA (BOURBONNIERE E MEYERS, 1996).

O índice de comprimento médio de cadeia (ICM) dos *n*-alcanos se baseia no fato de que as fontes terrestres produzem cadeias de *n*-alcanos mais longas (SIKES et al., 2009). Seu cálculo (equação 3) é em função da concentração dos *n*-alcanos

de C<sub>27</sub> a C<sub>31</sub>, presentes em uma amostra, sendo utilizado para caracterizar o aporte específico de MO (ZHOU et al., 2005).

$$ICM = \frac{(27x[C_{27}] + 29x[C_{29}] + 31x[C_{31}])}{([C_{27}] + [C_{29}] + [C_{31}])}$$

Equação 03: Cálculo de ICM (POYNTER E EGLINTON, 1990).

### 3.3.2 Caracterização de *n*-Alcanos na vegetação dos manguezais

O estudo da composição dos marcadores orgânicos em tecidos vegetais e sedimentos é útil para compreender os processos bioquímicos na síntese dos compostos (SESSIONS et al., 2002; ROMMERSKIRCHEN et al., 2006). Estes estudos geram informações importantes sobre as espécies de plantas de manguezais e o meio ambiente em que elas estão inseridas (SCHEFUB et al., 2003). Em áreas tropicais e com temperaturas mais elevadas, as plantas tendem a produzir *n*-alcanos de cadeias mais longas nas ceras epicuticulares de seus tecidos (ZHOU et al., 2005), o que pode ser associado à proteção das folhas frente às maiores radiações solares, ou podem estar relacionados com a construção de camadas mais rígidas de cera sob condições mais quentes (SACHSE et al., 2006; PEDENTCHOUK et al., 2008; DIEFENDORF E FREIMUTH, 2017). No entanto, essa relação não é clara em todos os trabalhos. Badewien (2015), por exemplo, encontraram tamanho médio de cadeia, maiores em áreas onde a temperatura e a precipitação eram menores, sugerindo que a interação de diferentes fatores climáticos influencia no comprimento de cadeia de *n*-alcanos nas plantas, não somente a temperatura.

A utilização de indicadores de origem da MO auxilia também na compreensão do papel dos manguezais no ciclo da MO em sistemas costeiros, mesmo que seus destinos dentro do ecossistema de mangue não sejam claros (HEDGES, 1992; CANUEL, 2001; JAFFÉ et al., 2001; GOÑI et al., 2003; QIU et al., 2018). Isso porque, há incertezas quanto ao papel dos manguezais na exportação de MO nos sistemas costeiros, em função do estabelecimento de uma área de influência dos aportes costeiros e das variações sazonais da produção da floresta de mangue e da produção fitoplanctônica (WAFAR et al., 1997; DODD et al., 1998).

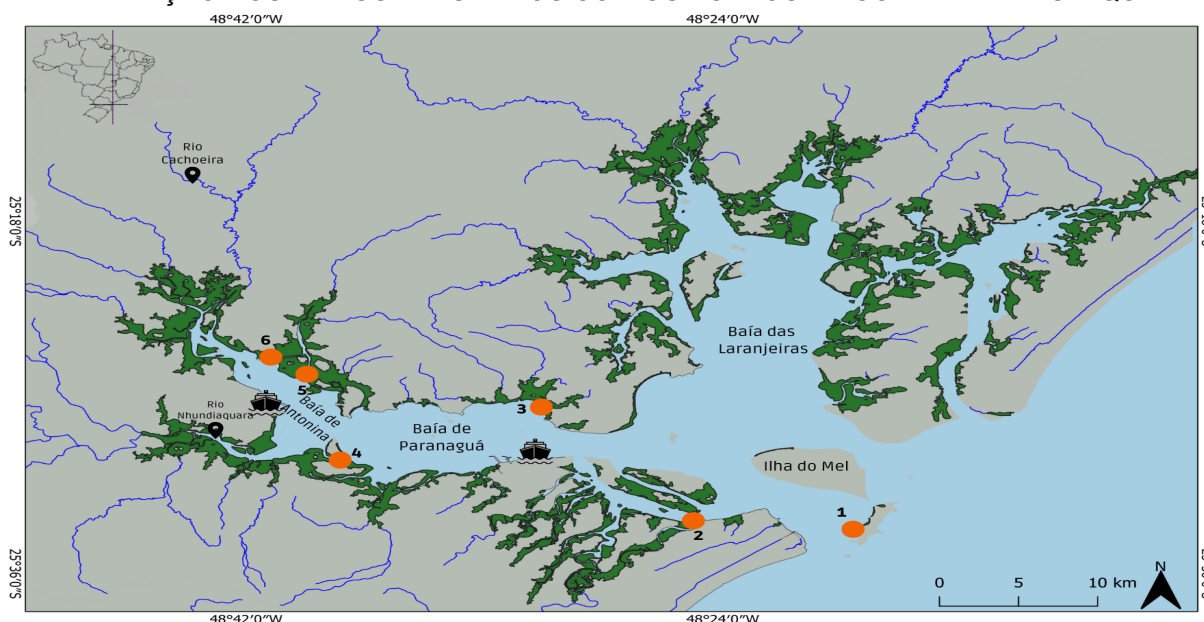
Ainda assim, os *n*-alcanos de cadeia longa, predominantemente ímpares, são moléculas presentes em abundância em ceras epicuticulares foliares de plantas

vasculares, com propriedades físico-químicas que conferem resistência à degradação no meio ambiente (EGLINTON E HAMILTON, 1967). Sendo assim, encontrar este padrão de distribuição de *n*-alcanos em sedimento pode indicar origem continental da MO sedimentar (REDDY et al., 2000; WANG et al., 2003).

#### 4 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está situada no Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), na porção norte do Estado do Paraná entre os 25°16' e 25°34' de latitude sul e entre os 48°17' e 48°42' de longitude oeste. Este sistema estuarino é o maior em extensão da região Sul do Brasil com 552 km<sup>2</sup> de águas abertas (LANA et al., 2018). O CEP possui uma área de terras úmidas, que incluem manguezais e marismas que ocupam 286,6 km<sup>2</sup> ao longo do estuário (NOERNBERG et al., 2006) (FIGURA 2).

FIGURA 2 - MAPA DA ÁREA DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ (CEP) COM DELIMITAÇÃO DOS MANGUEZAIS E RIOS COM OS PONTOS DE COLETA EM DESTAQUE.



FONTE: A autora (2023).

O CEP é dividido em dois setores: o eixo leste-oeste formado pelas baías de Paranaguá e Antonina, onde localizam-se os dois maiores portos de cargas do Estado, e o eixo norte-sul, formado pelas baías de Laranjeiras e sub-estuários que compreendem as baías de Pinheiros, Cotinga, Medeiros e Guaraqueçaba (NOERNBERG et al., 2006; GARCIA E MARTINS, 2021;). O clima da região é considerado subtropical úmido com máxima precipitação nos meses de verão, temperatura média de 21,5 °C e taxa anual de precipitação de 2.436 mm (VANHONI E MENDONÇA, 2008).

Os processos hidrodinâmicos do CEP são influenciados principalmente pela drenagem fluvial da Serra do Mar e pelas correntes geradas por ondas e marés

(LANA et al., 2001). Os rios Nhundiaquara e Cachoeira estão entre os principais afluentes da baía, influenciando também na hidrodinâmica e a distribuição de sedimento para o CEP, transportando aproximadamente  $57,6 \text{ t Km}^{-2}$  de sedimentos oriundos do intemperismo de rochas da Serra do Mar (RUTYNA et al., 2021)

Na região do CEP predomina uma hidrodinâmica regida principalmente pelo regime de micromaré, apresentando marés semidiurnas com desigualdades diurnas e forte assimetria nas elevações e correntes de maré. As correntes de vazante são superiores às de enchente (MARONE E CAMARGO, 2022).

O local de pesquisa possui uma diversidade de ambientes, que incluem planícies de maré, ilhas, costões rochosos, rios de maré e manguezais (LANA, 1986), este último, que é o foco deste trabalho. A planície de maré do CEP é composta por uma vegetação de manguezal, sendo este um ecossistema importante para o ambiente marinho e terrestre, por ser um retentor de sedimentos, por transportar nutrientes, e ser um ambiente de reprodução para espécies marinhas.

Embora a vegetação de manguezal predomine na região litorânea (próxima a foz) dos rios Nhundiaquara e Cachoeira, possuem em sua bacia de drenagem outras formações florestais de Mata Atlântica, cuja MO pode chegar aos sedimentos de manguezais e contribuir com marcadores (BRANCO, 2008)

A região do CEP, em particular a Baía de Paranaguá, possui grande importância socioeconômica coexistindo atividades pesqueiras, urbanas, portuárias e industriais, e se destacando por sua extensa urbanização próximo aos portos de Paranaguá e Antonina. Nesta região concentra-se a principal economia do município e o alto desenvolvimento urbano, com os Portos de Paranaguá (maior porto de exportação de grãos da América Latina) e Antonina (MARONE et al., 2000).

## 5 MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1 COLETA DE AMOSTRAS

As coletas foram realizadas em fevereiro de 2022. Ao todo foram amostrados seis pontos (Encantadas, Foz do Rio Maciel, Rio Riozinho, Ilha Teixeira, Rio Faisqueira, Ilhas das Rosas). Estes pontos foram selecionados de acordo com observações prévias publicadas por Garcia e Martins (2021), visto que apresentavam maiores concentrações de hidrocarbonetos.

TABELA 2 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS COLETADOS NA ÁREA DE ESTUDO: COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PR.

Pontos	Denominação	Data de coleta	Latitude (S)	Longitude (W)
1	Encantadas	10.02.2022	25°33'34"	48°18'55"
2	Foz do Rio Maciel	10.02.2022	25°33'27"	48°25'03"
3	Amparo Rio Riozinho	10.02.2022	25°27'25'	48°30'38"
4	Ilha Teixeira	11.02.2022	25°30'01"	48°38'45"
5	Rio Faisqueira	11.02.2022	25°25'53"	48°39'42"
6	Ilha das Rosas	11.02.2022	25°25'19"	48°42'06"

FONTE: Adaptado de Garcia e Martins (2021).

Amostras de sedimento e tecidos vegetais, como raiz, galhos (1 - 2 cm de diâmetro) e folhas de espécies de *Rhizophora mangle*, folhas visivelmente sadias e não senescentes, foram coletadas nestes seis pontos. Em cada ponto de coleta foram selecionadas três árvores distantes no mínimo 2 m entre si. De cada árvore foram coletadas amostras de folhas, raízes e galhos e sedimento adjacente, totalizando três subamostras por ponto e coleta. Alíquotas de cada subamostra foram mixadas para cada matriz, formando uma amostra composta para cada matriz em cada ponto de coleta. Após a coleta, as amostras vegetais foram lavadas com água destilada, para remoção de resíduos sólidos de campo, armazenadas em folhas de alumínio e congeladas. As amostras de sedimento superficial (0 - 2 cm) foram coletadas em estruturas que apresentam caráter de bosque, com regime de maré semelhante entre os pontos. Após a coleta, as amostras foram armazenadas

em recipientes de alumínio previamente calcinados (em forno mufla a 400°C por 4 horas) e congelados.

Os sedimentos e o material vegetal passaram pelo processo de liofilização e trituração/desagregação em almofariz e pistilo de porcelana, sendo posteriormente armazenados em frascos de vidro estéreis, até o início de análises laboratoriais.

## 5.2 PROCESSOS LABORATORIAIS

### 5.2.1 Materiais, solventes e soluções padrão

Todas as vidrarias utilizadas nas etapas de extração, fracionamento, purificação e injeção de extratos orgânicos em cromatógrafo para sedimento, folha, galho e raiz, foram primeiramente sujeitas a um processo de limpeza em uma solução de Extran® alcalino, sendo deixadas em molho por pelo menos 12 horas. Após esta etapa, as vidrarias foram lavadas com água corrente e água destilada e secas em uma estufa a 100 °C para, em seguida, serem aquecidas em forno mufla a 400 °C por 4 horas. Os materiais volumétricos e as colunas de purificação foram lavados com solventes (metanol, diclorometano e *n*-hexano, nesta ordem) a fim de diminuir a possibilidade de contaminação orgânica.

Para a preparação e montagem das colunas de purificação, os adsorventes (alumina, sílica e sulfato) foram aquecidos em forno mufla a 400 °C por 4 horas e armazenados em dessecador para não absorverem umidade. Além disso, a alumina e a sílica utilizadas nas colunas foram desativadas a 5% de água destilada extraída 5 vezes com *n*-hexano. O cobre utilizado para eliminação de possíveis influências de enxofre em sedimentos, foi tratado com solução de ácido clorídrico (HCl 1 mol L<sup>-1</sup>), enxaguados com água destilada (3 vezes), seguindo pelo enxágue em etanol, e no final, imersos em solução *n*-hexano: diclorometano (DCM) 1:1.

As soluções de padrão de controle interno analítico utilizados foram: (i) padrão sub-rogado contendo 1-eicoseno e 1-hexadeceno (50 ngμL<sup>-1</sup>), e; (ii) padrão interno cromatográfico 1-tetradeceno (50 ngμL<sup>-1</sup>). Um volume de 50 μL foi adicionado de cada solução em todas as amostras e brancos de laboratório.

### 5.2.2 Procedimento analítico

O procedimento analítico para extração de *n*-alcanos de sedimento e tecido vegetal foi baseado no protocolo de extração em ultrassom USEPA 3546 (USEPA, 2007), descrito em Almeida et al. (2018), com modificações. Alíquotas de 2,0 g de folhas, galhos, raízes e sedimentos foram extraídos em ultrassom com 20 mL de uma mistura DCM: *n*-hexano (1:1, v:v) e padrões sub-rogados por 15 min a ~30° C. O cobre foi adicionado nas amostras de sedimento a fim de retirar o excesso de enxofre.

A solução resultante foi transferida para balões de vidro. Esse procedimento foi repetido três vezes, totalizando extratos de 60 mL para cada amostra. Os extratos resultantes foram então concentrados (~2 mL) em um evaporador rotativo a vácuo em banho maria (45 °C) e então submetidos a cromatografia de adsorção para purificação e fracionamento em uma coluna de vidro contendo 3,2 g de sílica, 1,8 g de alumina (ambas 5% desativadas com água destilada extraída com *n*-hexano) e sulfato de sódio. Esta etapa seguiu com a eluição inicial de 10 mL de *n*-hexano, fornecendo a fração alifática (F1) a qual contém os *n*-alcanos, seguida de 15 mL de uma mistura 30% DCM:*n*-hexano para obter a fração aromática (F2, não analisada neste trabalho). Os extratos foram então concentrados e transferidos para *vials* de vidro, adicionando o padrão interno cromatográfico 1-tetradeceno, e o volume final (0,5 mL) foi ajustado com *n*-hexano.

### 5.2.3. Análise instrumental

A determinação dos *n*-alcanos foi realizada através da injeção de 2 µL de amostra em um cromatógrafo gasoso (CG, Agilent Model 7890A) acoplado a um espectrômetro de massas (EM Agilent 5973N inert MSD with Triple-Axis Detector), em modo *splitless* com temperatura do injetor em 280°C. A rampa de aquecimento seguiu o seguinte programa: aquecimento de 40 até 60°C a 20°C min<sup>-1</sup>, então para 290°C a 5°C min<sup>-1</sup>, e finalmente até 300°C a 5°C min<sup>-1</sup>, com uma etapa isotérmica final de 14 min. A interface com o detector de massas foi condicionada a 300°C e a fonte de íon a 230°C. A aquisição dos dados foi realizada no modo de monitoramento de íon específico (*selected ion monitoring* - SIM). Os *n*-alcanos individuais foram identificados através da correspondência dos picos com

fragmentos de massa de íons característicos ( $m/z = 57, 71$  e  $85$ ) de cada composto e ao tempo de retenção obtido da mistura DRH-008S-R2 (AccuStandard, USA) contendo os *n*-alcanos de  $C_{10}$  até  $C_{40}$ . A curva de calibração utilizada para quantificação variou de  $0,25$  a  $15,0 \text{ ng}\mu\text{L}^{-1}$ . A integração dos picos cromatográficos referentes a cada composto foi realizada pelo software ChemStation da Agilent Technologies.

#### 5.2.4. Controle de qualidade e limite de detecção

Uma amostra “branco” corresponde a uma análise de um material sem os componentes de interesse nas mesmas condições experimentais utilizadas na análise das amostras de sedimento, raiz, folha e galho, foi avaliada com o propósito de investigar possíveis interferências durante o processo laboratorial (VOGEL, 2002). Brancos de extração foram realizados a cada grupo de 6 amostras, totalizando quatro brancos para o conjunto completo de dados. Cada branco consistiu em  $2,0 \text{ g}$  de sulfato de sódio submetido a  $400^\circ\text{C}$  por  $4\text{h}$ , e analisados da mesma forma que as demais amostras. Nos brancos foram identificados picos interferentes para os compostos *n*- $C_{14}$ , *n*- $C_{16}$ , *n*- $C_{22}$  e *n*- $C_{31}$ , que foram devidamente subtraídos das respectivas concentrações determinadas.

O limite de detecção (LD), indica qual é a mínima concentração identificada através do método empregado para as análises de interesse (CASSIANO et al., 2009). Neste estudo, o LD adotado foi de  $12,5 \text{ ng g}^{-1}$ , calculado a partir da multiplicação da mínima concentração detectada no CG-MS ( $0,05 \text{ ng}\mu\text{L}^{-1}$ ) pelo volume final do extrato ( $500 \mu\text{L}$ ), dividido pela massa extraída da amostra ( $2,0 \text{ g}$ ).

As recuperações dos padrões sub-rogados variaram de  $56$  a  $137 \%$  (média =  $94 \pm 21$ ) para 1-hexadeceno e  $57$  a  $166\%$  (média =  $96 \pm 26 \%$ ) para o 1-eicoseno, sendo que ao menos  $80 \%$  das recuperações obtidas estiveram na faixa aceitável de  $50$  até  $110 \%$ .

### 5.3. ANÁLISE DOS DADOS

Os dados obtidos no procedimento laboratorial (concentrações em  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) foram planilhados no software Microsoft Excel® e submetidos a análises estatísticas e composição de gráficos utilizando software R (versão 4.2.2). Para avaliar o pico de

concentrações de *n*-alcanos em cada matriz, foram gerados gráficos de barras do Excel, utilizando parâmetros estatísticos básicos (média e desvio padrão) obtidos como gráficos de variabilidade de concentrações de todos os *n*-alcanos individuais analisados por pontos e matrizes.

Foram gerados *box-plots* no R, através do pacote de geração de gráficos (GGPLOT2) com intuito de comparar as concentrações de *n*-alcanos em cada matriz (sedimento, raiz, galho e folha), valores extremos ou *outliers*. Por fim, também foi realizada uma ACP (Análises de Componentes Principais ou PCA em inglês) no R, considerando as razões ICM, IPC, RTA e *n*-alcanos agrupados em cadeias de baixa (LMW), média (MMW) e alta (HMW) massa molecular, para as quatro matrizes (sedimento, raiz, galho e folha), a fim de reduzir as informações em um número menor de componentes e identificar as variáveis de maior influência na variabilidade dos dados.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações dos *n*-alcanos individuais (*n*-C<sub>14</sub> a *n*-C<sub>35</sub>) em cada ponto amostral, utilizados para composição dos gráficos estão apresentados no Anexo 1. Os dados das razões dos *n*-alcanos individuais, utilizados para avaliar fontes e distribuição da MO, nos pontos amostrais e entre as matrizes, são apresentados na TABELA 3.

TABELA 3 - CONCENTRAÇÃO DE *N*-ALCANOS TOTAIS ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) E RAZÕES OBTIDAS NOS DIFERENTES PONTOS E PARA AS DIFERENTES MATRIZES (S = SEDIMENTO; R = RAIZ; G = GALHO; F = FOLHA) DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ, PR. NC = não calculado

Pontos	TotAlk(C <sub>14</sub> -C <sub>35</sub> )	LMW(C <sub>15</sub> -C <sub>20</sub> )	MMW(C <sub>21</sub> -C <sub>26</sub> )	HMW(C <sub>27</sub> -C <sub>32</sub> )	RTA	IPC	ICM(C <sub>27</sub> - C <sub>31</sub> )
S01	0,1	0,11	nc	0,0	0,33	nc	29,0
S02	2,1	0,07	0,4	1,6	10,4	6,96	28,9
S03	50,2	0,30	5,9	42,3	33,3	8,72	28,8
S04	29,7	1,30	9,1	16,5	7,0	9,46	28,7
S05	41,5	0,21	18,3	21,0	4,7	6,59	28,7
S06	14,5	0,05	3,8	9,8	8,3	12,00	28,8
<b>Med/Desv</b>	<b>23,0±20,8</b>	<b>0,30±0,50</b>	<b>6,3±6,82</b>	<b>15,2±15,6</b>	<b>10,7±11,6</b>	<b>8,75±2,18</b>	<b>28,82±0,12</b>
R01	1,00	0,12	0,44	0,36	2,06	1,40	28,3
R02	1,40	0,12	0,65	0,53	2,72	1,11	28,1
R03	0,70	nd	0,30	0,32	6,20	1,38	28,2
R04	1,07	0,18	0,38	0,41	5,14	1,16	28,5
R05	0,85	nd	0,42	0,35	4,88	1,56	28,1
R06	0,40	0,07	0,14	0,09	2,50	1,57	27,9
<b>Med/Desv</b>	<b>0,90±0,30</b>	<b>0,09±0,09</b>	<b>0,39±0,17</b>	<b>0,34±0,14</b>	<b>3,92±1,70</b>	<b>1,36±0,19</b>	<b>28,18±0,20</b>
G01	1,53	0,06	0,62	0,85	3,40	0,73	28,3
G02	0,79	0,03	0,29	0,47	5,50	0,44	28,8
G03	0,53	0,08	0,32	0,13	0,89	0,41	29,0
G04	0,68	0,24	0,23	0,21	1,15	0,67	28,8
G05	0,53	0,02	0,23	0,28	nc	1,55	28,7
<b>Med/Desv</b>	<b>0,80±0,40</b>	<b>0,09±0,09</b>	<b>0,34±0,16</b>	<b>0,39±0,29</b>	<b>2,74±2,16</b>	<b>0,76±0,46</b>	<b>28,72±0,26</b>
F01	169,2	0,06	22,2	146,4	115,8	2,46	28,5
F02	170,1	0,21	19,7	149,2	108,8	4,86	28,6
F03	113,2	0,07	5,8	105,9	362,2	6,47	29,4
F04	102,5	0,14	11,8	89,2	178,3	3,38	28,9
F05	86,8	0,15	12,5	73,9	212,1	2,49	28,6
F06	128,7	0,09	22,2	106,0	236,9	2,18	28,4
<b>Med/Desv</b>	<b>128,4±34,7</b>	<b>0,12±0,06</b>	<b>15,7±6,70</b>	<b>111,8±30,4</b>	<b>202,35±93,45</b>	<b>3,64±1,70</b>	<b>28,73±0,37</b>

Fonte: A autora (2023).

## 6.1. *N*-ALCANOS EM SEDIMENTO E TECIDOS VEGETAIS DE *R. MANGLE*

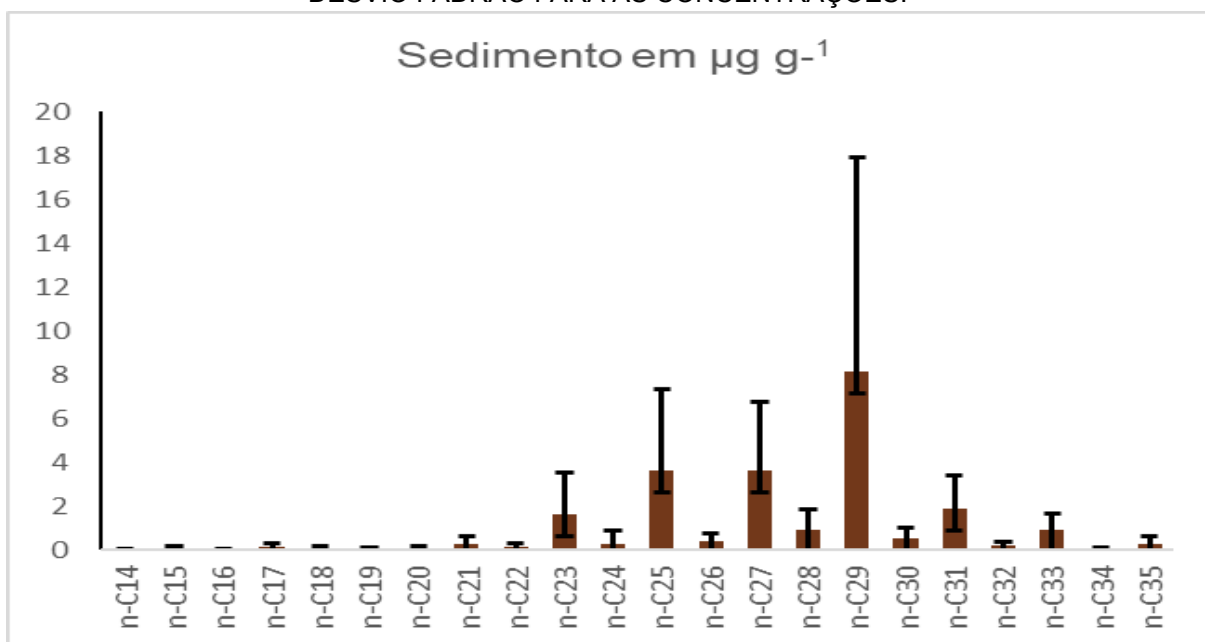
### 6.1.1 Sedimentos

A concentração média de *n*-alcanos em sedimento foi  $23,0 \pm 20,8 \mu\text{g g}^{-1}$ . Os *n*-alcanos predominantes nas amostras de sedimento foram: *n*-C<sub>25</sub>, *n*-C<sub>27</sub> e *n*-C<sub>29</sub> (FIGURA 3).

A concentração de *n*-alcanos encontrados nos manguezais da Baía de Paranaguá, mostraram concentrações semelhantes ou ligeiramente superiores quando comparados com estudos anteriores no sedimento estuarino da Baía de Paranaguá ( $0,01 - 1,23 \mu\text{g g}^{-1}$ , ABREU-MOTA et al., 2014;  $0,01 - 3,44 \mu\text{g g}^{-1}$ , BET et al., 2015), enquanto no presente estudo, os valores encontrados variaram de  $0,12$  até  $50,2 \mu\text{g g}^{-1}$ . Quando comparado com outros manguezais da região Sul do Brasil, os níveis de *n*-alcanos nos sedimentos do CEP são mais baixos do que o registrado em locais como litoral de Santa Catarina ( $0,53 - 18,1 \mu\text{g g}^{-1}$ , OLIVEIRA E MADUREIRA, 2011;  $4,20 - 55,6 \mu\text{g g}^{-1}$ , ASSUNÇÃO et al., 2017). Os *n*-alcanos predominantes neste trabalho (*n*-C<sub>25</sub>, *n*-C<sub>27</sub> e *n*-C<sub>29</sub>) corroboram resultados anteriores obtidos por Garcia (2019) para sedimentos de mangue analisados na mesma região ( $0,64 - 11,93 \mu\text{g g}^{-1}$ ; GARCIA, 2019).

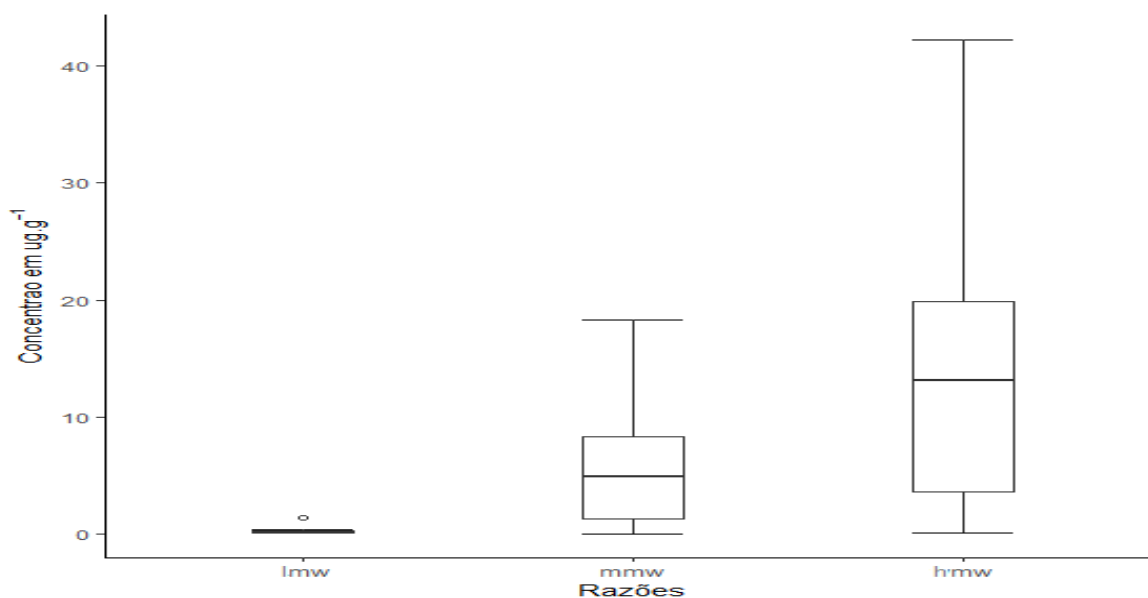
Em relação à concentração de *n*-alcanos com diferentes comprimentos de cadeia carbônica e, portanto, diferentes massas molares, os *n*-alcanos de cadeia curta (*n*-C<sub>14</sub> a *n*-C<sub>22</sub>) apresentaram as concentrações mais baixas (média =  $0,30 \pm 0,50 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Já os *n*-alcanos de cadeia longa (*n*-C<sub>23</sub> a *n*-C<sub>33</sub>) foram predominantes (média =  $15,2 \pm 15,6 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (FIGURA 4) sugerindo predominância de fontes terrígenas (FICKEN et al., 2000; ROMMERSKIRCHEN et al., 2006). Destaca-se que o desvio padrão para *n*-alcanos de cadeia longa (assim como para *n*-alcanos totais) foi maior que a média, indicando uma heterogeneidade nas áreas de coleta. A presença abundante de *n*-alcanos de cadeias ímpares e longas na composição dos sedimentos (FIGURA 4), é relatado em locais onde o aporte terrígeno de MO é considerável (e.g., PRAHL et al., 1994; LOGAN et al., 1995; HUANG et al., 2000; PEARSON E EGLINTON, 2000; WANG et al., 2003). Portanto, as amostras de sedimento apresentam fontes terrígenas predominantes relacionadas ao acúmulo de serapilheira composta principalmente por material vegetal do manguezal.

FIGURA 3 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA ( $\mu\text{g g}^{-1}$ , BARRAS MARRONS) DE *N*-ALCANOS ( $\text{C}_{14}$ -  $\text{C}_{35}$ ) EM SEDIMENTO DE MANGUEZAL DA BAÍA DE PARANAGUÁ. AS LINHAS PRETAS REPRESENTAM O DESVIO PADRÃO PARA AS CONCENTRAÇÕES.



FONTE: A autora (2023)

FIGURA 4 - BOX-PLOTS DAS CONCENTRAÇÕES DE *N*-ALCANOS ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), AGRUPADOS POR COMPRIMENTOS DE CADEIA CARBÔNICA (CURTA, MÉDIA E LONGA) EM SEDIMENTO (LMW = BAIXA MASSA MOLECULAR; MMW = MÉDIO MASSA MOLECULAR; HMW = ALTA MASSA MOLECULAR).



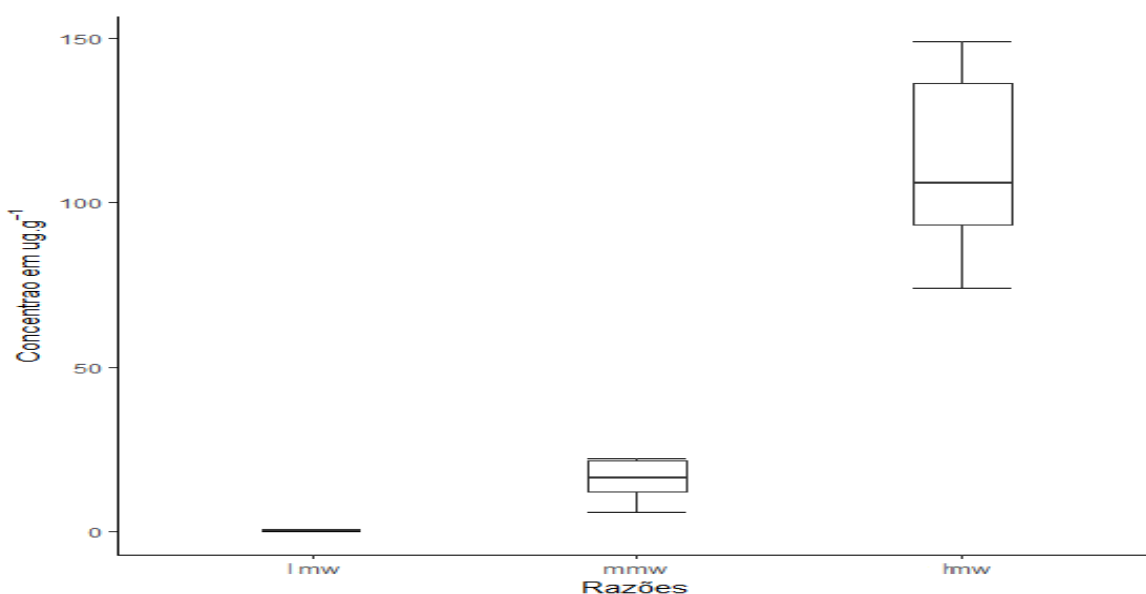
FONTE: A autora (2023)

A concentração média de *n*-alcanos apresentou expressiva variação entre os três grupos de diferentes comprimentos de cadeia carbônica. Os *n*-alcanos de cadeia longa (HMW = 15,2  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), foram superiores aos de cadeia média (MMW = 6,3  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e curta (LMW = 0,30  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

### 6.1.2 *n*-Alcanos em folhas de *R. mangle*

A concentração média de *n*-alcanos totais (TotAlk) foi de  $128,4 \pm 34,7 \mu\text{g g}^{-1}$ , variando de 86,8 a 170,1  $\mu\text{g g}^{-1}$  (TABELA 3). Houve predomínio de *n*-alcanos de cadeia longa (*n*-C<sub>27</sub> a *n*-C<sub>32</sub>) com concentrações superiores (média =  $111,8 \pm 30,4 \mu\text{g g}^{-1}$ ) aos outros comprimentos de cadeia (FIGURA 5 e TABELA 3). Houve também predominância de *n*-alcanos com número ímpar de átomos de carbono, principalmente entre *n*-C<sub>25</sub> e *n*-C<sub>31</sub>, sendo *n*-C<sub>27</sub>, *n*-C<sub>29</sub> e *n*-C<sub>31</sub> os compostos mais abundantes (FIGURA 6). Essa predominância é observada em ceras foliares de plantas vasculares terrestres, pois os *n*-alcanos são biossintetizados via descarboxilação de ácidos graxos de cadeia par (EGLINTON E HAMILTON, 1967).

FIGURA 5 - BOX-PLOTS DAS CONCENTRAÇÕES DE *N*-ALCANOS ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), AGRUPADOS POR COMPRIMENTOS DE CADEIA CARBÔNICA (CURTA, MÉDIA E LONGA) EM FOLHAS (LMW = BAIXA MASSA MOLECULAR; MMW = MÉDIA MASSA MOLECULAR; HMW = ALTA MASSA MOLECULAR).

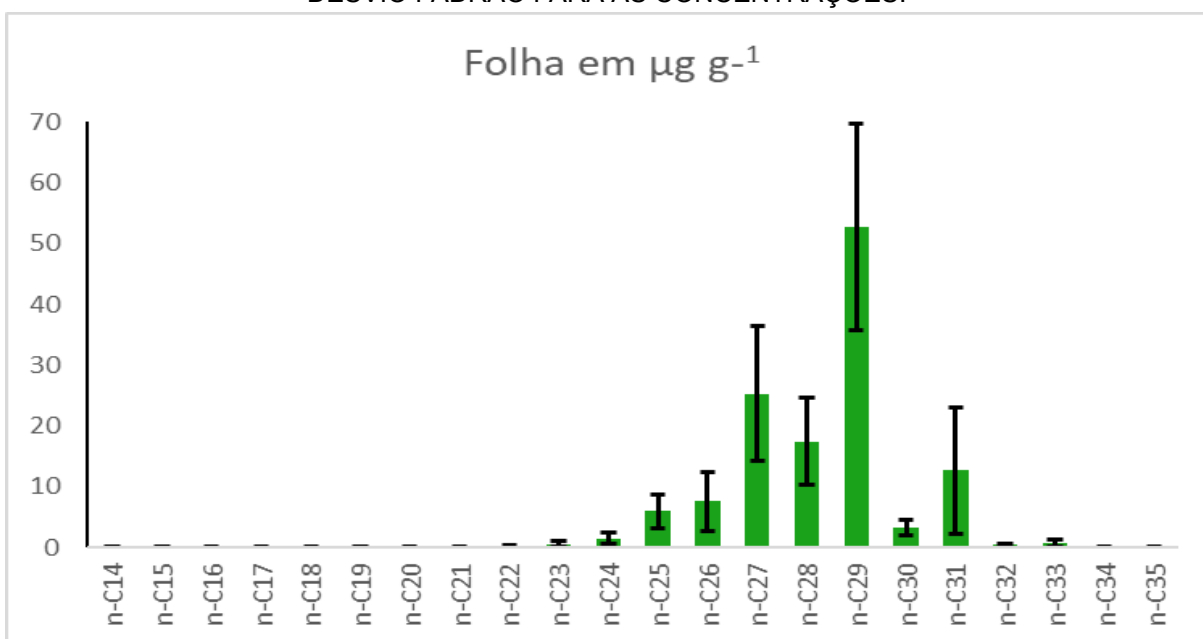


FONTE: A autora (2023)

Os *n*-alcanos de cadeia longa são compostos abundantes em ceras epicuticulares de plantas vasculares superiores, atuando com uma barreira protetora para regular a transpiração das plantas (EGLINTON E HAMILTON, 1967; BUSCHHAUS E JETTER, 2012). As árvores de *R. mangle* são plantas  $C_3$  adaptadas a condições estressantes, como enchentes de maré, alta salinidade do solo e limitação de nutrientes (RIVERA-MONROY et al., 2017).

Os valores de *n*-alcanos totais encontrados no presente trabalho para folhas *R. mangle* são mais altos que os reportados em *R. mangle* por Belligotti et al. (2007) ( $47,8 - 77,3 \mu\text{g g}^{-1}$ ), embora os perfis de *n*-alcanos individuais predominantes sejam semelhantes.

FIGURA 6 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA ( $\mu\text{g g}^{-1}$ , BARRAS VERDES) DE *N*-ALCANOS ( $C_{14}$ -  $C_{35}$ ) EM FOLHAS DE MANGUEZAL DA BAÍA DE PARANAGUÁ. AS LINHAS PRETAS REPRESENTAM O DESVIO PADRÃO PARA AS CONCENTRAÇÕES.



FONTE: A autora (2023).

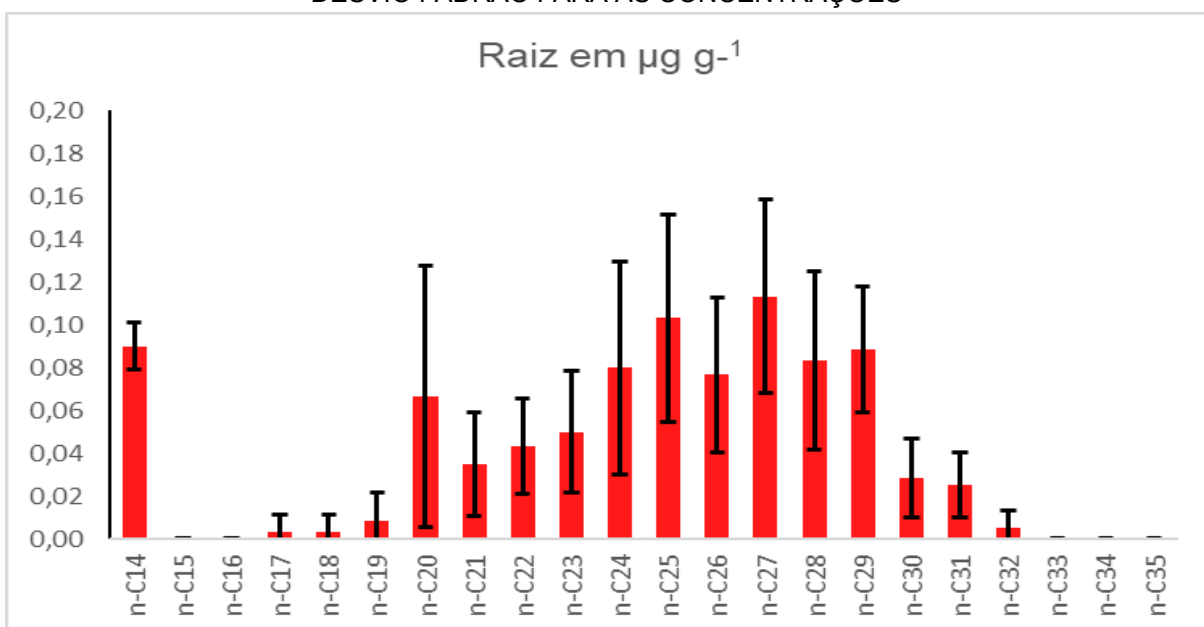
A concentração média das cadeias carbônicas apresentou expressiva variação em cada comprimento de cadeia. Os *n*-alcanos de cadeia longa (HMW =  $111,8 \mu\text{g g}^{-1}$ ), apresentaram concentrações superiores aos de cadeia média (MMW =  $15,7 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e curta (LMW =  $0,12 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

### 6.1.3 *n*-Alcanos em raízes de *R. mangle*.

Os valores de *n*-alcanos totais em raízes variou entre 0,40 e 1,40  $\mu\text{g g}^{-1}$  (média =  $0,90 \pm 0,30$ ) (TABELA 3). Ocorreu predominância de *n*-alcanos de cadeias longas e médias sobre as cadeias curtas, sem predominância aparente entre *n*-alcanos pares e ímpares (FIGURA 7 e FIGURA 8). Individualmente, os *n*-alcanos predominantes foram *n*-C<sub>14</sub>, *n*-C<sub>20</sub>, *n*-C<sub>24</sub>, *n*-C<sub>25</sub> e *n*-C<sub>27</sub>.

As raízes geralmente possuem uma concentração menor de *n*-alcanos em comparação com as folhas das plantas e possivelmente não são a principal fonte de *n*-alcanos para os sedimentos (GAMARRA E KAHMEN, 2015; ANGST et al., 2016). Perfis de *n*-alcanos em raízes e galhos de espécies de mangue ou outras espécies de plantas vasculares não foram encontrados na literatura consultada, sendo este um trabalho inédito quanto a descrição do perfil de *n*-alcanos para raízes em *R. mangle*.

FIGURA 7 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA ( $\mu\text{g g}^{-1}$ , BARRAS VERMELHAS) DE *N*-ALCANOS (C<sub>14</sub>-C<sub>35</sub>) EM RAÍZES DE MANGUEZAL DA BAÍA DE PARANAGUÁ. AS LINHAS PRETAS REPRESENTAM O DESVIO PADRÃO PARA AS CONCENTRAÇÕES



FONTE: A autora (2023)

A concentração média das cadeias carbônicas apresentou variação em cada comprimento de cadeia. Os *n*-alcanos de cadeia média (MMW =  $0,39 \mu\text{g g}^{-1}$ ),

apresentaram concentrações semelhantes aos de cadeia longa (HMW = 0,34  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), mas concentrações superiores aos de cadeia curta (LMW = 0,09  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

FIGURA 8 - BOX-PLOTS DAS CONCENTRAÇÕES DE *n*-ALCANOS ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), AGRUPADOS POR COMPRIMENTOS DE CADEIA CARBÔNICA (CURTA, MÉDIA E LONGA) EM RAÍZES (LMW = BAIXA MASSA MOLECULAR; MMW = MÉDIO MASSA MOLECULAR; HMW = ALTA MASSA MOLECULAR)

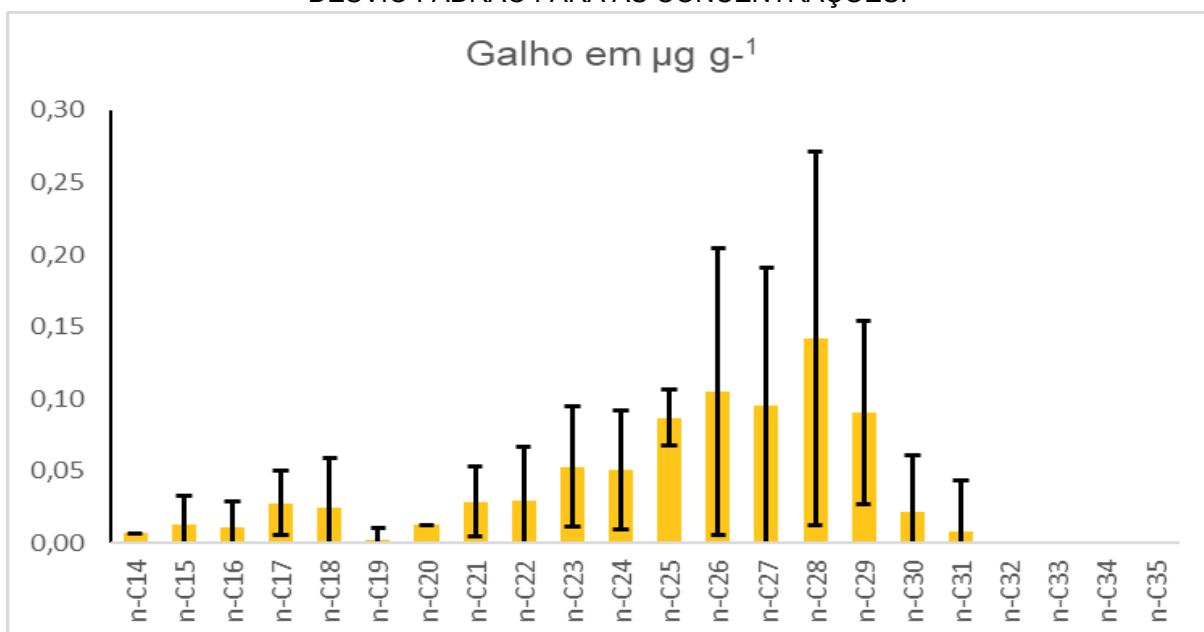


FONTE: A autora (2023)

#### 6.1.4 *n*-Alcanos em galhos de *R. mangle*.

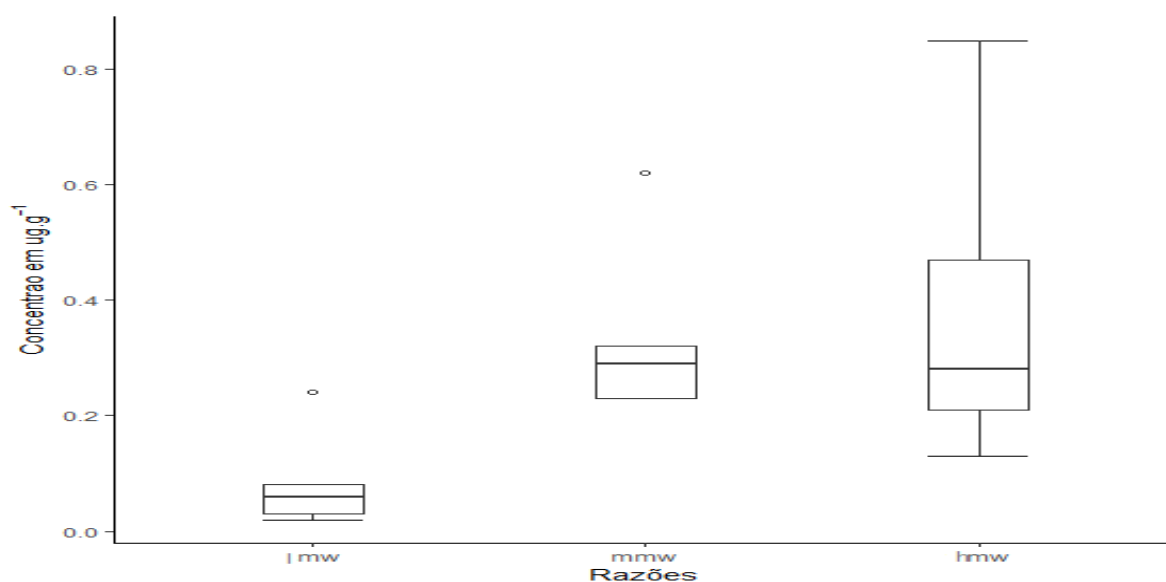
Foram obtidas baixas concentrações de *n*-alcanos para galhos, variando de 0,53 até 1,53  $\mu\text{g g}^{-1}$  (média =  $0,80 \pm 0,40$ ) (TABELA 3), sugerindo que galhos teriam baixa contribuição de *n*-alcanos para a MO sedimentar local, com resultados equivalentes aos encontrados para raízes. Em relação ao perfil de *n*-alcanos, foi observada tendência de maiores concentrações de *n*-alcanos de cadeias longas, com destaque para os *n*-alcanos entre *n*-C<sub>25</sub> e *n*-C<sub>29</sub> (FIGURAS 9 e 10). É notável que em galhos houve a ocorrência de maiores concentrações de *n*-alcanos pares, diferente do observado em raízes e folhas analisadas neste trabalho, e também ao esperado para material vegetal terrígeno.

FIGURA 9 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA ( $\mu\text{g g}^{-1}$ , BARRAS AMARELAS) DE *N*-ALCANOS ( $\text{C}_{14}$ - $\text{C}_{35}$ ) EM GALHOS DE MANGUEZAL DA BAÍA DE PARANAGUÁ. AS LINHAS PRETAS REPRESENTAM O DESVIO PADRÃO PARA AS CONCENTRAÇÕES.



FONTE: A autora (2023)

FIGURA 10 - BOX-PLOTS DAS CONCENTRAÇÕES DE *N*-ALCANOS ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), AGRUPADOS POR COMPRIMENTOS DE CADEIA CARBÔNICA (CURTA, MÉDIA E LONGA) EM GALHOS (LMW = BAIXA MASSA MOLECULAR; MMW = MÉDIO MASSA MOLECULAR; HMW = ALTA MASSA MOLECULAR)



Fonte: A autora (2023)

A concentração média das cadeias carbônicas apresentou expressiva variação em cada comprimento de cadeia. Os *n*-alcanos de cadeia longa (HMW =  $0,39 \mu\text{g g}^{-1}$ ), apresentaram concentrações semelhantes aos de cadeia média (MMW

= 0,34  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), mas ambos os grupos apresentaram concentrações superiores aos de cadeia curta (LMW = 0,09  $\mu\text{g g}^{-1}$ ).

## 6.2 RAZÕES ENTRE *N*-ALCANOS APLICADAS EM DIFERENTES MATRIZES

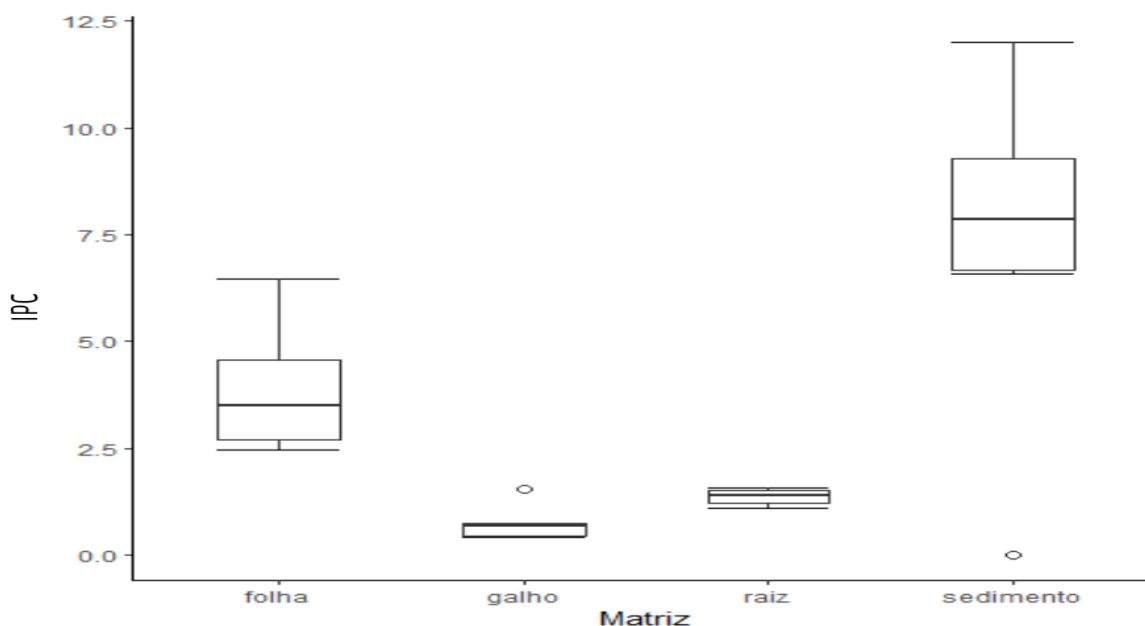
O IPC aplicado nas amostras deste estudo foi calculado a partir da faixa de tamanho molecular maior (ou seja, entre  $C_{25}$  e  $C_{35}$ ), que é associada a contribuições terrígenas. Os valores médios de IPC para as amostras de sedimento, raiz, galhos e folhas foram de  $8,75 \pm 2,18$ ,  $1,36 \pm 0,19$ ,  $0,76 \pm 0,46$ , e  $3,64 \pm 1,70$ , respectivamente (TABELA 3, FIGURA 11).

Os valores da razão IPC encontradas em sedimentos de manguezal do CEP (6,59 – 12,0), foram superiores quando comparados com estudos anteriores de sedimentos estuarinos em outras regiões como Cananéia – Iguape, SP (4,16 – 6,58, ALBERGARIA–BARBOSA et al., 2023) e Baía de Paranaguá, PR (5,46 – 6,14, WILHELM et al., 2023) indicando predominância de material terrígeno (IPC > 4).

Os valores de IPC para folhas de *R. mangle* (2,18 – 6,47, média =  $3,64 \pm 1,70$ ) foram mais baixas que o encontrado em folhas de *R. mangle* por Belligotti et al. (2007) (6,01 – 13,1, média =  $9,20 \pm 2,94$ ) no Estado do Rio de Janeiro e Ceccopieri et al. (2021) (4,40 – 14,8, média =  $7,80 \pm 2,20$ ) no nordeste e sudeste do Brasil. Os valores de IPC em folhas foram menores que os valores de IPC em sedimento, embora as folhas sejam um dos principais contribuidores de MO para o sedimento de mangue.

A razão IPC para raiz e galho apresentaram valores baixos (1,11 – 1,57 e 0,41 – 1,55, respectivamente). Esses valores baixos de IPC, bastante distintos do encontrado em sedimento, reforça que galhos e raízes não devem contribuir de forma significativa para a MO de sedimento de manguezal, por apresentarem uma assinatura de *n*-alcanos diferente, confirmada pelo IPC.

FIGURA 11 – BOX-PLOTS DA RAZÃO IPC EM CADA MATRIZ ANALISADA NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.



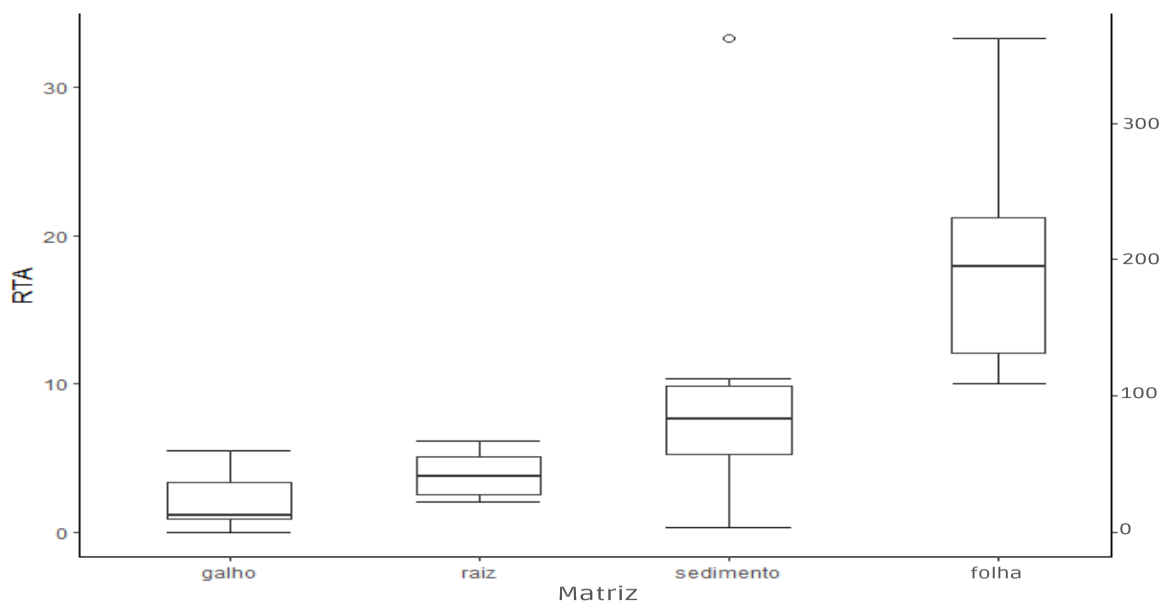
FONTE: A autora (2023)

Os valores médios de RTA para sedimento, raízes, galhos e folhas foram 10,68 ( $\pm$  11,61), 3,92 ( $\pm$  1,70), 2,74 ( $\pm$  2,16); e 202,35 ( $\pm$  93,45), respectivamente (TABELA 3, FIGURA 12).

Os valores da razão RTA encontradas em sedimentos do CEP (0,33 – 33,3; média = 10,7  $\pm$  11,6) foram baixas quando comparadas a trabalhos anteriores sobre sedimentos no CEP: 4,45 – 54,7 (GARCIA, 2019) e 5,22 – 214,4 com média = 38,1  $\pm$  61,9 (WILHELM et al., 2023). Ainda assim, os valores obtidos indicam maior influência de fontes terrígenas (RTA > 3) na MO sedimentar.

Embora RTA seja aplicado especificamente para identificar o predomínio de MO de origem continental sobre MO autóctone em sedimentos, os valores encontrados em folhas concordam com os valores obtidos em sedimentos, refletindo a mesma assinatura de *n*-alcanos presente nos sedimentos e reforçando a hipótese de que a MO sedimentar é formada majoritariamente pela contribuição das folhas.

FIGURA 12 – BOX-PLOTS DA DISTRIBUIÇÃO DA RAZÃO RTA EM CADA MATRIZ ANALISADA NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.



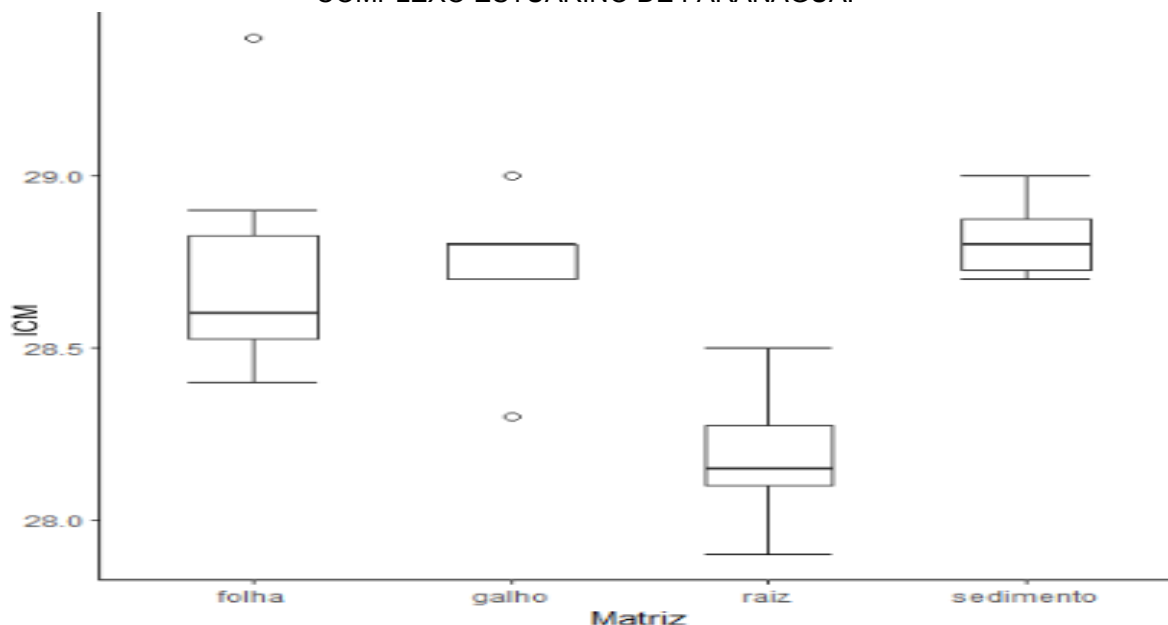
FONTE: A autora (2023)

Os valores médios de ICM para sedimento, raízes, galhos e folhas foram 28,82 ( $\pm 0,12$ ), 28,18 ( $\pm 0,20$ ), 28,72 ( $\pm 0,26$ ) e 28,73 ( $\pm 0,37$ ), respectivamente (TABELA 3, FIGURA 13). O que pode ser decorrente da degradação dos compostos mais leves em sedimentos, e preservação das cadeias longas nos tecidos vegetais como forma de proteção a perda de água.

Os valores de ICM encontrados neste estudo (28,7 – 29,0, média = 28,8  $\pm$  0,1), mostram valores semelhantes ou inferiores quando comparados estudos anteriores sobre sedimento estuarino (29,6 – 30,5  $\mu\text{g g}^{-1}$ , CECCOPIERI et al., 2021; 29,0 – 30,4, ALBERGARIA-BARBOSA et al., 2023).

Já os valores de ICM encontrados nas folhas das *R. mangle* neste estudo (28,4 – 29,4, média = 28,7  $\pm$  0,4) também tiveram valores semelhantes ou inferiores quando comparadas a estudos anteriores sobre as folhas de *R. mangle* (29,2 – 29,6  $\mu\text{g g}^{-1}$ , BELLIGOTTI et al., 2007; 28,4 – 30,9, CECCOPIERI et al., 2021; 28,1 – 30,3, ALBERGARIA-BARBOSA et al., 2023;). Os valores para ICM das raízes e galhos não apresentaram grandes variações dos resultados para folhas (média = 28,2  $\pm$  0,2 e 28,7  $\pm$  0,3, respectivamente).

FIGURA 13 – BOX-PLOTS DA DISTRIBUIÇÃO DA RAZÃO ICM EM CADA MATRIZ ANALISADA NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.



FONTE: A autora (2023)

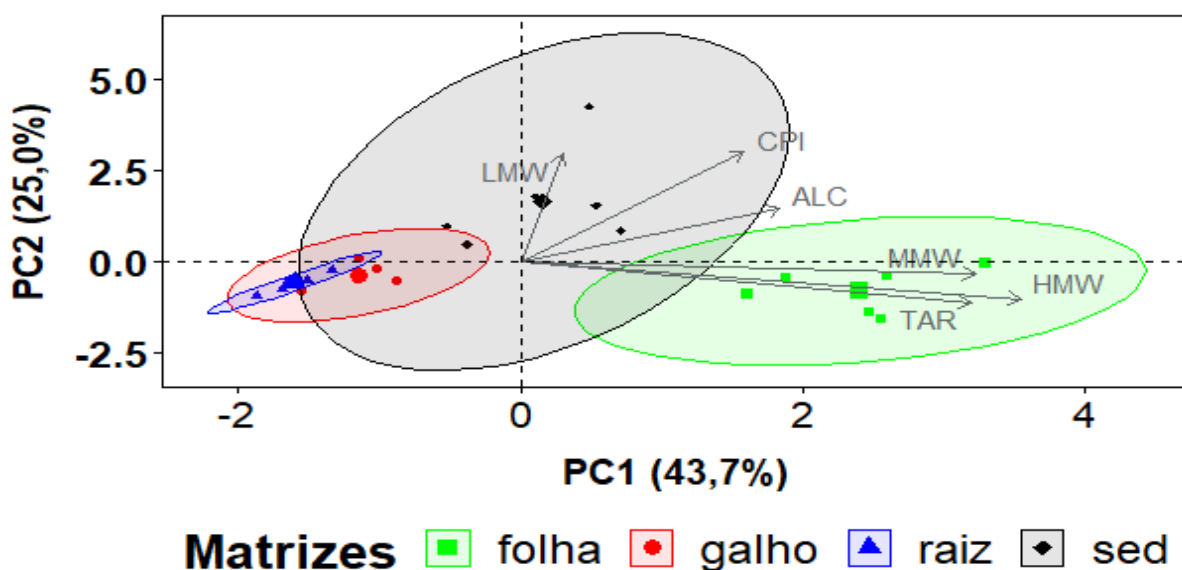
Através das razões IPC e ICM em folhas, pode-se observar a predominância de *n*-alcanos de cadeias longas e ímpares, como *n*-C<sub>27</sub>, *n*-C<sub>29</sub>, refletindo em valores altos destes índices. Esses valores de ICM são esperados em ceras foliares de árvores de mangue pois estão relacionados a maior contribuição de *n*-alcanos de cadeias longas que interferem e atuam nos diferentes mecanismos de preservação de água, principalmente na manutenção de um revestimento de maior proteção sob estresse hídrico (SCHREIBER et al., 2001; CALVO et al., 2004; SHEPHERD E GRIFFITHS, 2006; BUSCHHAUS E JETTER, 2012).

Estudos sobre a respostas dos valores de ICM nas plantas diante das mudanças nas condições ambientais, sugerem que as plantas aumentem o comprimento de cadeia *n*-alcanos para manter a dureza da superfície foliar (ROMMERSKIRCHEN et al., 2006; VOGTS et al., 2009). No entanto, a temperatura média anual do CEP (21,5 °C; VANHONI E MENDONÇA, 2008) pode não representar uma temperatura relevante para estimular maior síntese de *n*-alcanos de cadeia longa na cera foliar (BADEWIEN et al., 2015). Além disso, Badewien (2015) também observaram que alterações na síntese de diferentes tamanhos de cadeias de *n*-alcanos podem não depender somente do fator temperatura, mas de interações de mais de um fator climático, como temperatura e pluviosidade. Portanto, investigações mais aprofundadas relacionando a temperatura ambiental e variação de *n*-alcanos em folhas devem ser realizadas.

### 6.3 RELAÇÃO GERAL DOS *N*-ALCANOS NO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ

A análise de componentes principais (ACP) foi realizada incluindo as razões dos *n*-alcanos individuais (IPC, RTA, ICM) e as concentrações de *n*-alcanos individuais agrupados em cadeias curtas, médias e longas (LMW, MMW e HMW) para as quatro matrizes (sedimento, raiz, galho e folha). A partir da PCA, foi possível observar que a primeira componente (PC1) explicou 43,7% da variabilidade das amostras e que 25,0% correspondem à explicação da segunda componente (PC2), totalizando 68,7% (FIGURA 14).

FIGURA 14 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS ENVOLVENDO RAZÃO DE *N*-ALCANOS E CONCENTRAÇÕES PARA AS AMOSTRAS DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.



FONTE: A autora (2023).

Através da ACP foi possível observar uma separação das matrizes em três grupos principais: (i) sedimento; (ii) folhas, e; (iii) galhos e raízes. Os somatórios de concentração MMW e HMW e a razão RTA são correlacionadas positivamente entre si e se direcionam para o grupo das amostras de folhas, o que significa que altos valores da razão RTA e das cadeias médias e longas de *n*-alcanos contribuíram para a formação deste grupo, ou seja, caracterizam este grupo. De forma contrária, as amostras de galho e raiz localizam-se no extremo oposto da componente principal 1

(PC1), indicando que este grupo é caracterizado por valores baixos de *n*-alcanos de cadeias médias e longas e das razões RTA, ICM e IPC.

As amostras de sedimentos estão mais dispersas no gráfico, influenciadas por valores positivos no PC2. Essa dispersão pode ser relacionada ao fato de que a MO sedimentar é formada por *n*-alcanos proveniente de uma variedade de fontes, incluindo antrópicas, embora tecidos vegetais de *R. mangle* respondam por uma parcela significativa da MO sedimentar. Além disso, a intensidade de cada fonte que compõe a MO sedimentar deve variar nos diferentes locais de coleta, e influenciar na assinatura geral dos *n*-alcanos nesta matriz.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados apresentados e discutidos ao longo deste trabalho, foi possível caracterizar a distribuição de *n*-alcanos em sedimentos e tecidos vegetais de *Rhizophora mangle* em manguezais presentes no CEP. Isso porque os resultados permitiram identificar as cadeias de *n*-alcanos mais abundantes na vegetação apresentada, onde os *n*-alcanos mais abundantes em sedimentos e folhas foram os de cadeia longas e ímpares (*n*-C<sub>27</sub>, *n*-C<sub>29</sub> e *n*-C<sub>31</sub>), e as concentrações de *n*-alcanos para raízes e galhos tiveram cadeias pares e ímpares, com baixo massa molecular.

Os resultados para sedimentos mostraram que os *n*-alcanos são uma boa forma de auxiliar na interpretação das fontes de MO para um sistema como o Complexo Estuarino de Paranaguá. As razões IPC e RTA indicaram maiores valores para sedimentos, onde o IPC e RTA apresentaram altos valores indicando assim uma maior influência de fontes terrígenas de MO em suas amostras. Apesar dos resultados de RTA serem somente para amostras de sedimentos, foram encontrados altos valores em folhas, valores estes compatíveis com vegetações estabelecidas em regiões de clima úmido e relativamente quente.

Da mesma forma, os valores IPC e ICM em folhas de *R. mangle* apresentaram resultados esperados, com os valores de ICM em folhas similares aos resultados das de outras matrizes: sedimento, raiz e galho. A diferença ocorreu no valor de IPC que foi inferior ao do sedimento e em estudos anteriores em folhas de *R. mangle*.

Devido à escassez de dados pretéritos, os resultados obtidos para os *n*-alcanos das raízes e galhos de mangue são inéditos, exigindo um maior esforço amostral para melhor entender o papel destes tecidos na distribuição de *n*-alcanos encontrados nos sedimentos.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUL-KASSIM, T. A., & SIMONEIT, B. R. (1996). **Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons—characterization and sources.** *Marine Chemistry*, 54(1-2), 135-158.
- ABREU-MOTA, M. A., DE MOURA BARBOZA, C. A., BÍCEGO, M. C., & MARTINS, C. C. (2014). **Sedimentary biomarkers along a contamination gradient in a human-impacted sub-estuary in Southern Brazil: a multi-parameter approach based on spatial and seasonal variability.** *Chemosphere*, 103, 156-163.
- ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R., SCHEFUSS, E., TANIGUCHI, S., SANTOS, P. S., CUNHA-LIGNON, M., TASSONI-FILHO, M., & BÍCEGO, M. C. (2023). **Characterization of the organic matter produced by Atlantic Rainforest plants and its influence in the surface sediments deposited in a protected subtropical Estuarine–Lagoon system.** *Regional Studies in Marine Science*, 57, 102728.
- ALONGI, D. M. (2002). **Present state and future of the world's mangrove forests.** *Environmental Conservation*, 29(3), 331-349.
- ALONGI, D. M. (2008). **Mangrove forests: resilience, protection from tsunamis, and responses to global climate change.** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76(1), 1-13.
- ALONGI, D. M. (2009). **The energetics of mangrove forests.** Springer Science & Business Media.
- ANGST, G., JOHN, S., MUELLER, C. W., KÖGEL-KNABNER, I., & RETHEMEYER, J. (2016). **Tracing the sources and spatial distribution of organic carbon in subsoils using a multi-biomarker approach.** *Scientific Reports*, 6(1), 1-12.
- ASSUNÇÃO, M. A., FRENA, M., SANTOS, A. P. S., & DOS SANTOS MADUREIRA, L. A. (2017). **Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments collected from mangroves with different levels of urbanization in southern Brazil.** *Marine Pollution Bulletin*, 119(1), 439-445.
- BADEWIEN, T., VOGTS, A., & RULLKOTTER, J. (2015). **n-Alkane distribution and carbon stable isotope composition in leaf waxes of C3 and C4 plants from Angola.** *Organic Geochemistry*, 89, 71-79.
- BELLIGOTTI, F. M., CARREIRA, R. S., & SOARES, M. L. G. (2007). **Contribuição ao estudo do aporte de matéria orgânica em sistemas costeiros: hidrocarbonetos biogênicos em folhas de mangue.** *Geochimica Brasiliensis*, 21(1).
- BET, R., BÍCEGO, M. C., & MARTINS, C. C. (2015). **Sedimentary hydrocarbons and sterols in a South Atlantic estuarine/shallow continental shelf transitional environment under oil terminal and grain port influences.** *Marine Pollution Bulletin*, 95(1), 183-194.

- BIRGEL, D., STEIN, R., & HEFTER, J. (2004). **Aliphatic lipids in recent sediments of the Fram Strait/Yermak Plateau (Arctic Ocean): composition, sources and transport processes.** *Marine Chemistry*, 88(3-4), 127-160.
- BOUILLON, S., CONNOLLY, R. M., & LEE, S. Y. (2008). **Organic matter exchange and cycling in mangrove ecosystems: recent insights from stable isotope studies.** *Journal of Sea Research*, 59(1-2), 44-58.
- BOURBONNIERE, R. A., & MEYERS, P. A. (1996). **Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie.** *Limnology and Oceanography*, 41(2), 352-359.
- BRANCO, J. C. (2008). **Ecosistemas de Planície de Maré e Alterações Morfológicas na Foz do Rio Cachoeira, Paraná.** *Publicatio UEPG: Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias*, 14(01).
- BRAY, E. E., & EVANS, E. D. (1961). **Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22(1), 2-15.
- BUSCHHAUS, C., & JETTER, R. (2012). **Composition and physiological function of the wax layers coating Arabidopsis leaves:  $\beta$ -amyrin negatively affects the intracuticular water barrier.** *Plant Physiology*, 160(2), 1120-1129.
- CABRAL, A. C., & MARTINS, C. C. (2018). **Insights about sources, distribution, and degradation of sewage and biogenic molecular markers in surficial sediments and suspended particulate matter from a human-impacted subtropical estuary.** *Environmental Pollution*, 241, 1071-1081.
- CALVO, E., PELEJERO, C., LOGAN, G. A., & DE DECKKER, P. (2004). **Dust-induced changes in phytoplankton composition in the Tasman Sea during the last four glacial cycles.** *Paleoceanography*, 19(2).
- CANUEL, E. A. (2001). **Relations between river flow, primary production and fatty acid composition of particulate organic matter in San Francisco and Chesapeake Bays: a multivariate approach.** *Organic Geochemistry*, 32(4), 563-583.
- CARREIRA, R. S., RIBEIRO, P. V. SILVA, C. E., & FARIAS, C. O. (2009). **Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro.** *Química Nova*, 32, 1805-1811.
- CASSIANO, N. M. BARREIRO, J. C. MARTINS, L. R. R., OLIVEIRA, R. V., & CASS, Q. B. (2009). **Validação em métodos cromatográficos para análises de pequenas moléculas em matrizes biológicas.** *Química Nova*, 32, 1021-1030.
- CASTAÑEDA, I. S., WERNE, J. P., JOHNSON, T. C., & POWERS, L. A. (2011). **Organic geochemical records from Lake Malawi (East Africa) of the last 700 years, part II: Biomarker evidence for recent changes in primary productivity.** *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 303(1-4), 140-154.
- CECCOPIERI, M., SCOFIELD, A. L., ALMEIDA, L., ARAÚJO, M. P., HAMACHER, C., FARIAS, C. O., ... & WAGNER, A. L. (2021). **Carbon isotopic composition of**

**leaf wax n-alkanes in mangrove plants along a latitudinal gradient in Brazil.** *Organic Geochemistry*, 161, 104299.

CLARK, JR, R. C., & BLUMER, M. (1967). **Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment.** *Limnology and Oceanography*, 12(1), 79-87.

COLLISTER, J. W., RIELEY, G., STERN, B., EGLINTON, G., & FRY, B. (1994). **Compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$  analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms.** *Organic Geochemistry*, 21(6-7), 619-627.

COLOMBO, J. C., PELLETIER, E., BROCHU, C., KHALIL, M., & CATOGGIO, J. A. (1989). **Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina.** *Environmental Science & Technology*, 23(7), 888-894.

COLOMBO, J. C., SILVERBERG, N., & GEARING, J. N. (1997). **Lipid biogeochemistry in the Laurentian trough—II. Changes in composition of fatty acids, sterols and aliphatic hydrocarbons during early diagenesis.** *Organic Geochemistry*, 26(3-4), 257-274.

CRANWELL, P. A. (1981). **Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment.** *Organic Geochemistry*, 3(3), 79-89.

DE ALMEIDA, M., DO NASCIMENTO, D. V., DE OLIVEIRA MAFALDA JR, P., PATIRE, V. F., & DE ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R. (2018). **Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a Tropical Bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil).** *Marine Pollution Bulletin*, 137, 399-407.

DIEFENDORF, A. F., & FREIMUTH, E. J. (2017). **Extracting the most from terrestrial plant-derived n-alkyl lipids and their carbon isotopes from the sedimentary record: A review.** *Organic Geochemistry*, 103, 1-21.

DIEGUES, A. C. S. A. (1995). **Ecologia humana e planejamento em áreas costeiras.**

DODD, R. S., RAFII, Z. A., FROMARD, F., & BLASCO, F. (1998). **Evolutionary diversity among Atlantic coast mangroves.** *Acta Oecologica*, 19(3), 323-330.

DONATO, D. C., KAUFFMAN, J. B., MURDIYARSO, D., KURNIANTO, S., STIDHAM, M., & KANNINEN, M. (2011). **Mangroves among the most carbon-rich forests in the tropics.** *Nature Geoscience*, 4(5), 293-297.

DO BRASIL, A. D. M., & DO SUL, P. H. (2018). **Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade.** Brasília: Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade.

DOS SANTOS, N. M., & LANA, P. (2017). **Present and past uses of mangrove wood in the subtropical Bay of Paranaguá (Paraná, Brazil).** *Ocean & Coastal Management*, 148, 97-103.

DUAN, Y. (2000). **Organic geochemistry of recent marine sediments from the Nansha Sea, China.** *Organic Geochemistry*, 31(2-3), 159-167.

- DUKE, N. C. (2016). **Oil spill impacts on mangroves: recommendations for operational planning and action based on a global review.** *Marine Pollution Bulletin*, 109(2), 700-715.
- EGLINTON, T. I., & EGLINTON, G. (2008). **Molecular proxies for paleoclimatology.** *Earth and Planetary Science Letters*, 275(1-2), 1-16.
- EGLINTON, G., & HAMILTON, R. J. (1967). **Leaf Epicuticular Waxes: The waxy outer surfaces of most plants display a wide diversity of fine structure and chemical constituents.** *Science*, 156(3780), 1322-1335.
- FICKEN, K. J., LI, B., SWAIN, D. L., & EGLINTON, G. (2000). **An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes.** *Organic Geochemistry*, 31(7-8), 745-749.
- FREEMAN, K. H., & PANCOST, R. D. (2014). **Biomarkers for terrestrial plants and climate.** In: *Organic Geochemistry* (pp. 395-416). Elsevier Inc.
- FRIESS, D. A., ROGERS, K., LOVELOCK, C. E., KRAUSS, K. W., HAMILTON, S. E., LEE, S. Y., ... E SHI, S. (2019). **The state of the world's mangrove forests: past, present, and future.** *Annual Review of Environment and Resources*, 44, 89-115.
- GAGOSIAN, R. B., & PELTZER, E. T. (1986). **The importance of atmospheric input of terrestrial organic material to deep sea sediments.** *Organic Geochemistry*, 10(4-6), 661-669.
- GAGOSIAN, R. B., PELTZER, E. T., & MERRILL, J. T. (1987). **Long-range transport of terrestrially derived lipids in aerosols from the South Pacific.** *Nature*, 325(6107), 800-803.
- GAMARRA, B., & KAHMEN, A. (2015). **Concentrations and  $\delta^2\text{H}$  values of cuticular n-alkanes vary significantly among plant organs, species and habitats in grasses from an alpine and a temperate European grassland.** *Oecologia*, 178, 981-998.
- GARCIA, MARINA REBACK. **Hidrocarbonetos nos Manguezais do Complexo Estuarino de Paranaguá.** 2019. Tese (Doutorado) - Sistemas Costeiros e Oceânicos, Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 2019.
- GARCIA, M. R., & MARTINS, C. C. (2021). **A systematic evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons in South Atlantic subtropical mangrove wetlands under a coastal zone development scenario.** *Journal of Environmental Management*, 277, 111421.
- GIRI, C., OCHIENG, E., TIESZEN, L. L., ZHU, Z., SINGH, A., LOVELAND, T., ... & DUKE, N. (2011). **Status and distribution of mangrove forests of the world using earth observation satellite data.** *Global Ecology and Biogeography*, 20(1), 154-159.
- GOÑI, M. A., TEIXEIRA, M. J., & PERKEY, D. W. (2003). **Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA).** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57(5-6), 1023-1048.

- GUO, W., HE, M., YANG, Z., LIN, C., QUAN, X., & WANG, H. (2007). **Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China.** *Chemosphere*, 68(1), 93-104.
- HEDGES, J. I. (1992). **Global biogeochemical cycles: progress and problems.** *Marine Chemistry*, 39(1-3), 67-93.
- HUANG, Y., DUPONT, L., SARNTHEIN, M., HAYES, J. M., & EGLINTON, G. (2000). **Mapping of C4 plant input from north West Africa into north East Atlantic sediments.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(20), 3505-3513.
- JAFFÉ, R., MEAD, R., HERNANDEZ, M. E., PERALBA, M. C., & DIGUIDA, O. A. (2001). **Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study.** *Organic Geochemistry*, 32(4), 507-526.
- KENNICUTT, M. C., SWEET, S. T., FRASER, W. R., STOCKTON, W. L., & CULVER, M. (1991). **Grounding of the Bahia Paraiso at Arthur Harbor, Antarctica. 1. Distribution and fate of oil spill related hydrocarbons.** *Environmental Science & Technology*, 25(3), 509-518.
- KOLATTUKUDY, P. E. (1976). **Chemistry and biochemistry of natural waxes.** Elsevier Scientific Pub. Co.
- LANA, P. C. (1986). **Macrofauna benthica de fundos sublitorais não consolidados da Baía de Paranaguá (Paraná).** *Nerítica*, 1(3), 79-89.
- LANA, P. C., MARONE, E., LOPES, R. M., & MACHADO, E. C. (2001). **The subtropical estuarine complex of Paranaguá Bay, Brazil.** *Coastal Marine Ecosystems of Latin America*, 131-145.
- LANA, P. C., CHRISTOFOLETTI, R., GUSMÃO JR, J. B., BARROS, T. L., SPIER, D., COSTA, T. M., ... & DOS SANTOS, C. S. G. (2018). **Benthic estuarine assemblages of the southeastern Brazil marine ecoregion (SBME).** *Brazilian Estuaries: a benthic perspective*, 117-175.
- LIN, P., & WANG, W. Q. (2001). **Changes in the leaf composition, leaf mass and leaf area during leaf senescence in three species of mangroves.** *Ecological Engineering*, 16(3), 415-424.
- LOGAN, G. A., SMILEY, C. J., & EGLINTON, G. (1995). **Preservation of fossil leaf waxes in association with their source tissues, Clarkia, northern Idaho, USA.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(4), 751-763.
- MARONE, E., & DE CAMARGO, R. (2022). **Marés meteorológicas no litoral do Estado do Paraná: o evento de 18 de agosto de 1993.** *Revista Nerítica*, 8(1-2), 73-85.
- MARONE, E., MACHADO, E. C., LOPES, R. M., & SILVA, E. T. (2000). **Paranaguá Bay estuarine complex, Paraná State.** *LOICZ Report and Studies*, 15, 26-32.
- MARTINELLI, L. A., JOLY, C. A., NOBRE, C. A., & SPAROVEK, G. (2010). **A falsa dicotomia entre a preservação da vegetação natural e a produção agropecuária.** *Biota Neotropica*, 10, 323-330.

MARTINS, C. C., TANIGUCHI, S., MONTONE, R. C., & BÍCEGO, M. C. (2001). **Hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos superficiais da Baía do almirantado, Ilha Rei George, Península Antártica.**

MARTINS, C. C. (2005). **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** (Doctoral Dissertation, Universidade de São Paulo).

MARTINS, C. C., BRAUN, J. A., SEYFFERT, B. H., MACHADO, E. C., & FILLMANN, G. (2010). **Anthropogenic organic matter inputs indicated by sedimentary fecal steroids in a large South American tropical estuary (Paranaguá estuarine system, Brazil).** *Marine Pollution Bulletin*, 60(11), 2137-2143.

MARTINS, C. C., DOUMER, M. E., GALLICE, W. C., DAUNER, A. L. L., CABRAL, A. C., CARDOSO, F. D., & MANGRICH, A. S. (2015). **Coupling spectroscopic and chromatographic techniques for evaluation of the depositional history of hydrocarbons in a subtropical estuary.** *Environmental Pollution*, 205, 403-414.

MILES, J. A. (1989). **Illustrated glossary of petroleum geochemistry.**

MILLE, G., ASIA, L., GUILIANO, M., MALLERET, L., & DOUMENQ, P. (2007). **Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean Sea (Gulf of Fos area, France).** *Marine Pollution Bulletin*, 54(5), 566-575.

NOERNBERG, M. A., LAUTERT, L. F. C., ARAÚJO, A. D., MARONE, E., ANGELOTTI, R., NETTO JR, J. P. B., & KRUG, L. A. (2006). **Remote sensing and GIS integration for modelling the Paranaguá estuarine complex-Brazil.** *Journal of Coastal Research*, 1627-1631.

OLIVEIRA, C. R., & DOS SANTOS MADUREIRA, L. A. (2011). **Assessment and sources of nonaromatic hydrocarbons in surface sediments of three harbors in Santa Catarina State, Brazil.** *Environmental Monitoring and Assessment*, 173, 91-105.

OTTONI, F. P., HUGHES, R. M., KATZ, A. M., RANGEL-PEREIRA, F. D. S., BRAGANÇA, P. H. N. D., FERNANDES, R., ... & RODRIGUES-FILHO, J. L. (2021). **Brazilian mangroves at risk.** *Biota Neotropica*, 21.

PEARSON, A., & EGLINTON, T. I. (2000). **The origin of n-alkanes in Santa Monica Basin surface sediment: a model based on compound-specific  $\Delta^{14}\text{C}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  data.** *Organic Geochemistry*, 31(11), 1103-1116.

PEDENTCHOUK, N., SUMNER, W., TIPPLE, B., & PAGANI, M. (2008).  **$\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta\text{D}$  compositions of n-alkanes from modern angiosperms and conifers: an experimental set up in central Washington State, USA.** *Organic Geochemistry*, 39(8), 1066-1071.

PETERS, E. C., GASSMAN, N. J., FIRMAN, J. C., RICHMOND, R. H., & POWER, E. A. (1997). **Ecotoxicology of tropical marine ecosystems.** *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 16(1), 12-40.

PETERS, K. E., PETERS, K. E., WALTERS, C. C., & MOLDOWAN, J. M. (2005). **The biomarker guide (Vol. 1).** Cambridge University Press.

PRAHL, F. G., ERTEL, J. R., GOÑI, M. A., SPARROW, M. A., & EVERSMEYER, B. (1994). **Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(14), 3035-3048.

QIU, Y. W., QIU, H. L., LI, J., & ZHANG, G. (2018). **Bioaccumulation and cycling of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in typical mangrove wetlands of Hainan Island, South China**. *Archives Of Environmental Contamination and Toxicology*, 75, 464-475.

REDDY, C. M., EGLINTON, T. I., PALIĆ, R., BENITEZ-NELSON, B. C., STOJANOVIĆ, G., PALIĆ, I., & EGLINTON, G. (2000). **Even carbon number predominance of plant wax n-alkanes: a correction**. *Organic Geochemistry*, 31(4), 331-336.

RIBEIRO, C. G., STEFFENS, M. B. R., ETTO, R. M., GALVÃO, C. W., MARTINS, C. D. C., PEDROSA, F. D. O., & KOLM, H. E. (2013). **Ardr profiles of bacteria and archaea in mangrove sediments with different levels of contamination in the estuarine complex of Paranaguá, Brazil**. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 56, 275-281.

RIVERA-MONROY, V.H., LEE, S.Y., KRISTENSEN, E., TWILLEY, R.R. (2017). **Mangrove Ecosystems: A Global Biogeographic Perspective**. Springer.

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

ROSA, R. S., & SASSI, R. (2002). **Estudo da biodiversidade da Área de Proteção Ambiental Barra do rio Mamanguape**. Relatório Técnico Final. IBAMA, CNPq. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

RUTYNA, B. B., SOARES, C. R., WROBLEWSKI, C. A., & DE PAULA, E. V. (2021). **Assoreamento nas baías de Antonina e de Paranaguá-PR: análise integrada das áreas fontes de sedimentação e obras de dragagem**. *Revista Brasileira de Geografia Física*, 14(2), 676-693.

SACHSE, D., RADKE, J., & GLEIXNER, G. (2006).  **$\delta\text{D}$  values of individual n-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient—Implications for the sedimentary biomarker record**. *Organic Geochemistry*, 37(4), 469-483.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y., ROVAI, A. S., COELHO-JR, C., MENGHINI, R. P., & ALMEIDA, R. (2012). **Alguns impactos do PL 30/2011 sobre os Manguezais brasileiros**. *Código Florestal e a Ciência: O que nossos legisladores ainda precisam saber.*, 18.

SCHEFUß, E., SCHOUTEN, S., JANSEN, J. F., & SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. (2003). **African vegetation controlled by tropical sea surface temperatures in the mid-Pleistocene period**. *Nature*, 422(6930), 418-421.

SCHREIBER, L., SKRABS, M., HARTMANN, K., DIAMANTOPOULOS, P., SIMANOVA, E., & SANTRUCEK, J. (2001). **Effect of humidity on cuticular water**

**permeability of isolated cuticular membranes and leaf disks.** *Planta*, 214, 274-282.

SESSIONS, A. L., JAHNKE, L. L., SCHIMMELMANN, A., & HAYES, J. M. (2002). **Hydrogen isotope fractionation in lipids of the methane-oxidizing bacterium *Methylococcus capsulatus*.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(22), 3955-3969.

SHEPHERD, T., & WYNNE GRIFFITHS, D. (2006). **The effects of stress on plant cuticular waxes.** *New Phytologist*, 171(3), 469-499.

SIKES, E. L., UHLE, M. E., NODDER, S. D., & HOWARD, M. E. (2009). **Sources of organic matter in a coastal marine environment: evidence from n-alkanes and their  $\delta^{13}\text{C}$  distributions in the Hauraki Gulf, New Zealand.** *Marine Chemistry*, 113(3-4), 149-163.

SILLIMAN, J. E., MEYERS, P. A., & BOURBONNIERE, R. A. (1996). **Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario.** *Organic Geochemistry*, 24(4), 463-472.

SILLIMAN, J. E., & SCHELSKE, C. L. (2003). **Saturated hydrocarbons in the sediments of Lake Apopka, Florida.** *Organic Geochemistry*, 34(2), 253-260.

SIMONEIT, B. R., CHESTER, R., & EGLINTON, G. (1977). **Biogenic lipids in particulates from the lower atmosphere over the eastern Atlantic.** *Nature*, 267(5613), 682-685.

SPALDING, M. (2010). **World atlas of mangroves.** Routledge.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. (1991). **Determination of petroleum hydrocarbons in sediments.** United Nations Environment Programme.

VANHONI, F., & MENDONÇA, F. (2008). **O clima do litoral do estado do Paraná.** *Revista Brasileira de Climatologia*, 3.

VANNUCCI, M. (2003). **Os manguezais e nós: uma síntese de percepções.** Edusp.

VOGEL, A. I. (2002). **Análise Química Quantitativa, Ed.** Rio de Janeiro: Editora LTC.

VOLKMAN, J. K., HOLDSWORTH, D. G., NEILL, G. P., & BAVOR JR, H. J. (1992). **Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments.** *Science of the Total Environment*, 112(2-3), 203-219.

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

WAFAR, S., UNTAWALE, A. G., & WAFAR, M. (1997). **Litter fall and energy flux in a mangrove ecosystem.** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 44(1), 111-124.

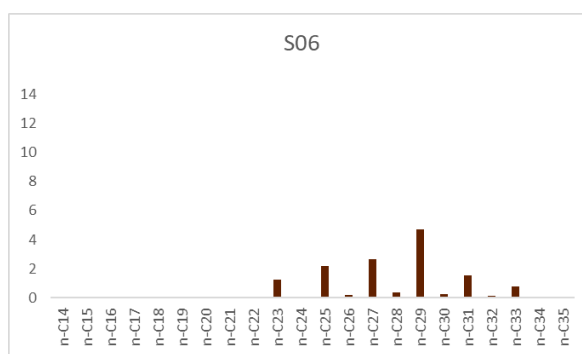
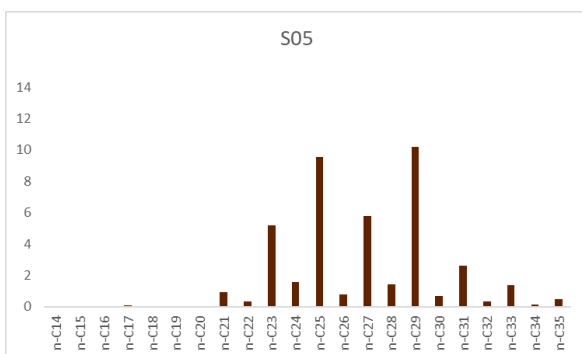
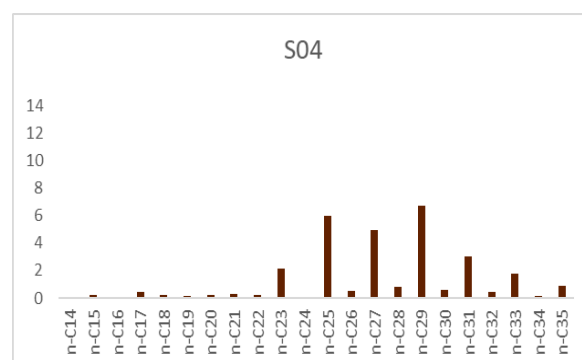
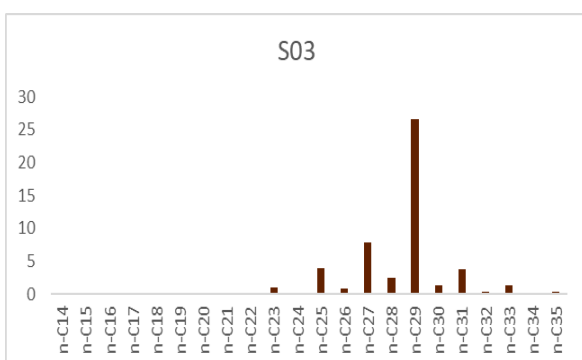
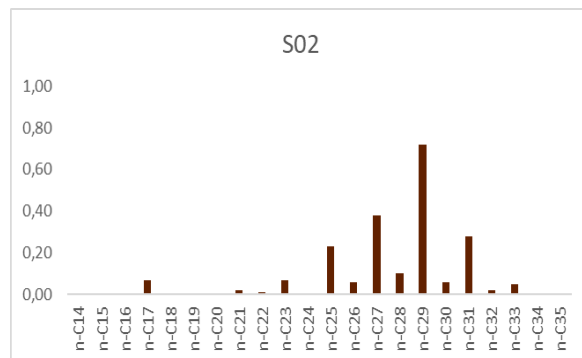
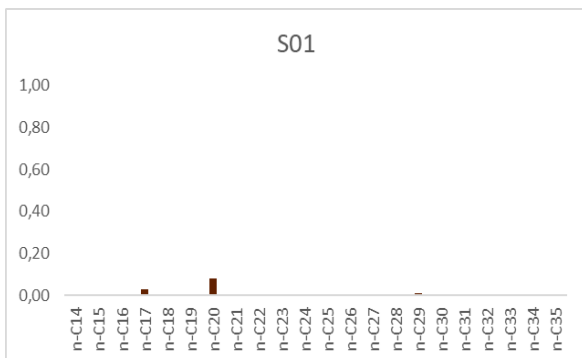
- WALTERS, B. B., RÖNNBÄCK, P., KOVACS, J. M., CRONA, B., HUSSAIN, S. A., BADOLA, R., ... & DAHDOUH-GUEBAS, F. (2008). **Ethnobiology, socio-economics and management of mangrove forests: A review.** *Aquatic Botany*, 89(2), 220-236.
- WANG, Z., FINGAS, M., & PAGE, D. S. (1999). **Oil spill identification.** *Journal of Chromatography A*, 843(1-2), 369-411.
- WANG, X. C., CHEN, R. F., & BERRY, A. (2003). **Sources and preservation of organic matter in Plum Island salt marsh sediments (MA, USA): long-chain n-alkanes and stable carbon isotope compositions.** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 58(4), 917-928.
- WILHELM, M. M., CABRAL, A. C., DAUNER, A. L. L., GARCIA, M. R., FIGUEIRA, R. C., & MARTINS, C. C. (2023). **Variability of sedimentary organic matter in subtropical estuarine systems due to anthropogenic and climatic events.** *Environmental Earth Sciences*, 82(1), 22.
- WISNIESKI, E., BÍCEGO, M. C., MONTONE, R. C., FIGUEIRA, R. C., CESCHIM, L. M., MAHIQUES, M. M., & MARTINS, C. C. (2014). **Characterization of sources and temporal variation in the organic matter input indicated by n-alkanols and sterols in sediment cores from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica.** *Polar Biology*, 37, 483-496.
- WISNIESKI, E., CESCHIM, L. M., & MARTINS, C. C. (2016). **Validação de um método analítico para determinação de marcadores orgânicos geoquímicos em amostras de sedimentos marinhos.** *Química Nova*, 39, 1007-1014.
- ZECH, M., BUGGLE, B., LEIBER, K., MARKOVIĆ, S., GLASER, B., HAMBACH, U., ... & ZÖLLER, L. (2010). **Reconstructing Quaternary vegetation history in the Carpathian Basin, SE-Europe, using n-alkane biomarkers as molecular fossils: problems and possible solutions, potential and limitations.** *E&G Quaternary Science Journal*, 58(2), 148-155.
- ZHOU, W., XIE, S., MEYERS, P. A., & ZHENG, Y. (2005). **Reconstruction of late glacial and Holocene climate evolution in southern China from geolipids and pollen in the Dingnan peat sequence.** *Organic Geochemistry*, 36(9), 1272-1284.

### ANEXO 1 - TABELA DE CONCENTRAÇÃO DE *N*-ALCANOS

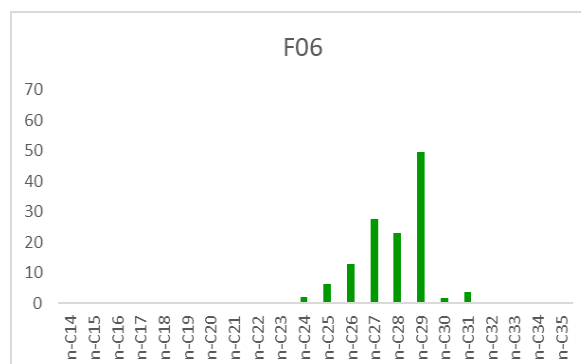
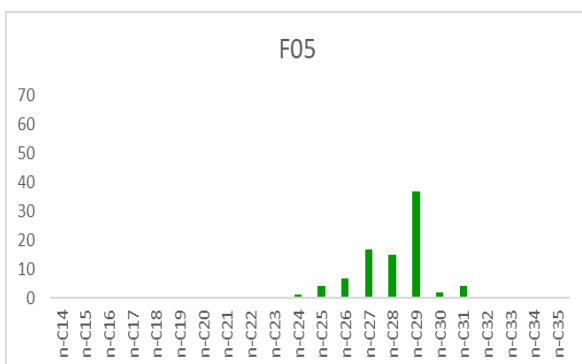
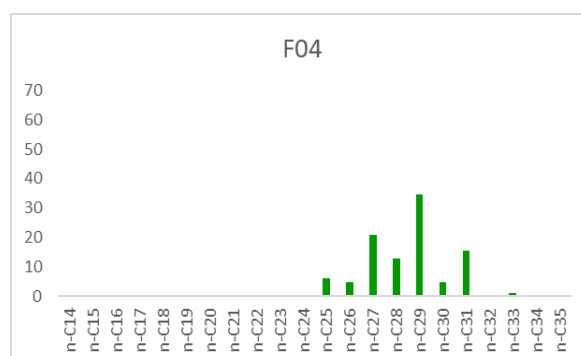
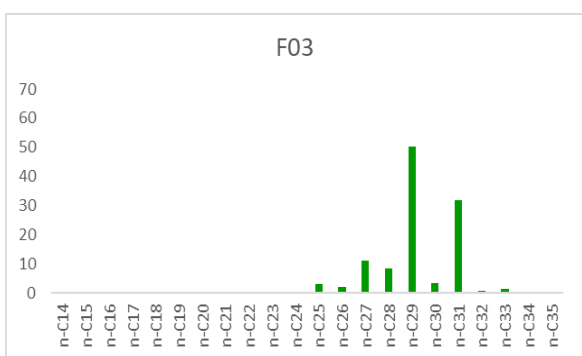
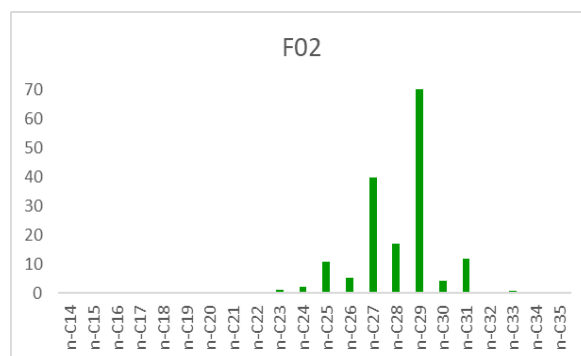
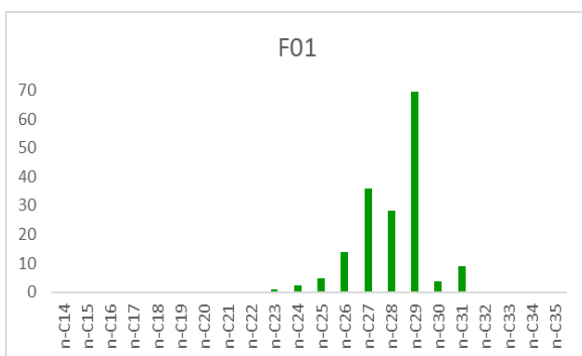
CONCENTRAÇÃO ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) DOS *N*-ALCANOS ENCONTRADOS EM SEDIMENTO (S), RAIZ (R), GALHO (G) E FOLHA (F). LD = limite de detecção; ND = não detectado.

	nC <sub>14</sub>	nC <sub>15</sub>	nC <sub>16</sub>	nC <sub>17</sub>	nC <sub>18</sub>	nC <sub>19</sub>	nC <sub>20</sub>	nC <sub>21</sub>	nC <sub>22</sub>	nC <sub>23</sub>	nC <sub>24</sub>	nC <sub>25</sub>	nC <sub>26</sub>	nC <sub>27</sub>	nC <sub>28</sub>	nC <sub>29</sub>	nC <sub>30</sub>	nC <sub>31</sub>	nC <sub>32</sub>	nC <sub>33</sub>	nC <sub>34</sub>	nC <sub>35</sub>
S01	<LD	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	0,08	nd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01	<LD	<LD	nd	nd	nd	nd
S02	<LD	<LD	<LD	0,07	<LD	<LD	<LD	0,02	0,01	0,07	<LD	0,23	0,06	0,38	0,10	0,72	0,06	0,28	0,02	0,05	<LD	<LD
S03	<LD	0,04	<LD	0,09	0,03	0,05	0,09	0,16	0,12	0,96	<LD	3,90	0,76	7,85	2,51	26,51	1,37	3,73	0,31	1,36	0,07	0,27
S04	<LD	0,25	0,05	0,44	0,22	0,12	0,22	0,27	0,20	2,11	<LD	6,01	0,53	4,94	0,83	6,70	0,61	3,02	0,42	1,77	0,12	0,86
S05	<LD	0,05	<LD	0,08	0,03	0,05	<LD	0,94	0,35	5,18	1,55	9,54	0,77	5,77	1,43	10,19	0,68	2,62	0,33	1,35	0,12	0,48
S06	<LD	0,01	<LD	0,03	<LD	0,01	<LD	0,11	0,06	1,27	<LD	2,18	0,20	2,65	0,40	4,73	0,29	1,57	0,12	0,77	0,02	0,07
R01	0,08	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	0,10	0,07	0,07	0,07	0,02	0,10	0,11	0,11	0,09	0,09	0,04	0,03	<LD	nd	nd	nd
R02	0,10	<LD	<LD	<LD	0,02	0,03	0,07	0,06	0,06	0,09	0,15	0,17	0,12	0,18	0,15	0,10	0,05	0,04	0,01	<LD	<LD	nd
R03	0,08	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01	0,02	0,04	0,07	0,08	0,08	0,11	0,07	0,10	0,02	0,02	<LD	<LD	nd	nd
R04	0,10	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	0,16	0,03	0,06	0,02	0,11	0,10	0,06	0,11	0,09	0,11	0,04	0,04	0,02	<LD	<LD	nd
R05	0,08	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	0,03	0,06	0,10	0,14	0,07	0,13	0,08	0,10	0,02	0,02	<LD	<LD	nd	nd
R06	0,10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,07	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,04	0,02	0,03	<LD	<LD	nd	nd	nd	nd
G01	<LD	nd	<LD	<LD	0,06	nd	<LD	0,05	0,04	0,10	0,10	0,05	0,28	0,23	0,33	0,15	0,06	0,08	nd	nd	nd	nd
G02	<LD	nd	<LD	nd	0,03	nd	<LD	0,04	<LD	nd	0,05	0,01	0,19	0,02	0,18	0,19	0,08	nd	nd	nd	nd	nd
G03	<LD	0,03	<LD	nd	0,05	nd	<LD	0,04	0,09	0,02	0,11	<LD	0,06	nd	0,05	0,08	nd	nd	nd	nd	nd	nd
G04	<LD	0,04	0,04	0,05	0,09	0,02	<LD	<LD	0,03	0,02	0,11	0,03	0,04	0,01	0,09	0,11	nd	nd	nd	nd	nd	nd
G05	<LD	nd	0,02	nd	nd	nd	<LD	nd	nd	nd	0,02	0,03	0,18	0,04	<LD	0,24	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F01	<LD	<LD	<LD	0,02	0,02	0,02	<LD	0,06	0,16	0,93	2,42	4,72	13,94	35,86	28,21	69,31	3,76	8,97	0,26	0,41	0,04	0,11
F02	0,06	0,01	0,06	0,02	0,11	0,01	<LD	0,07	0,36	1,17	2,19	10,77	5,13	39,75	16,90	76,38	4,14	11,72	0,35	0,62	0,06	0,18
F03	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	0,05	0,03	0,02	0,22	0,32	3,13	2,06	11,16	8,43	50,25	3,50	31,80	0,71	1,46	0,02	0,06
F04	0,04	<LD	<LD	0,02	0,06	<LD	0,06	0,04	0,16	0,38	0,40	6,23	4,63	20,82	12,81	34,65	4,73	15,62	0,55	1,11	0,05	0,18
F05	<LD	<LD	<LD	0,02	0,03	0,01	0,09	0,03	0,17	0,23	1,21	4,23	6,64	16,67	14,95	36,50	1,77	3,91	0,10	0,19	0,02	0,06
F06	<LD	<LD	<LD	0,04	<LD	<LD	0,05	0,04	0,27	0,29	2,25	6,33	12,97	27,62	23,13	49,61	1,68	3,82	0,17	0,26	0,03	0,10

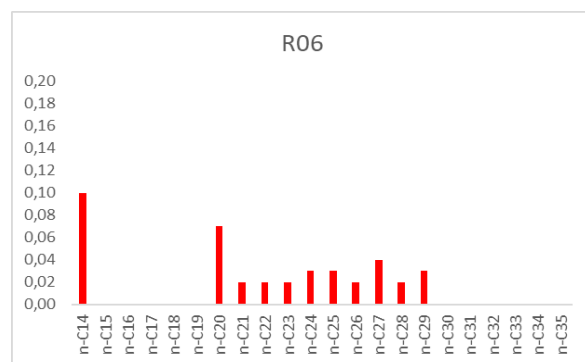
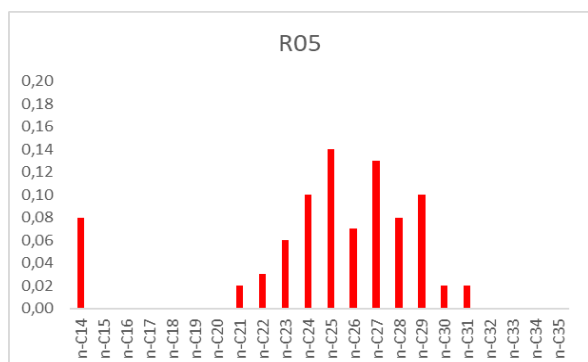
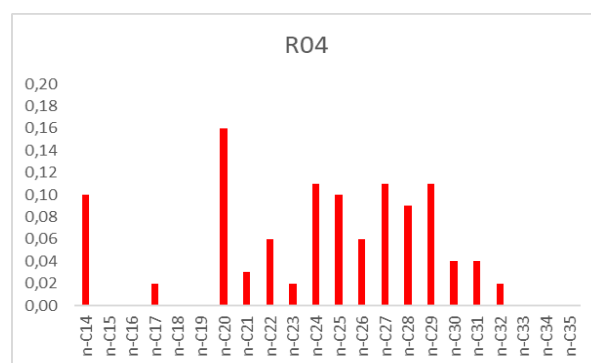
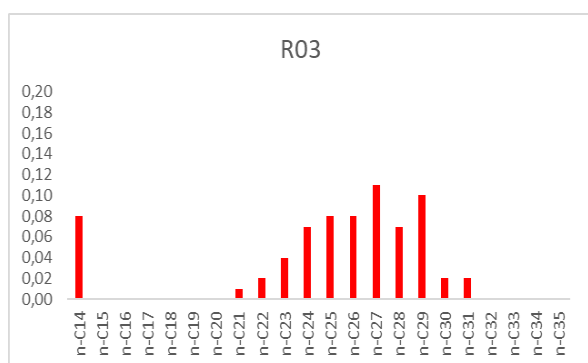
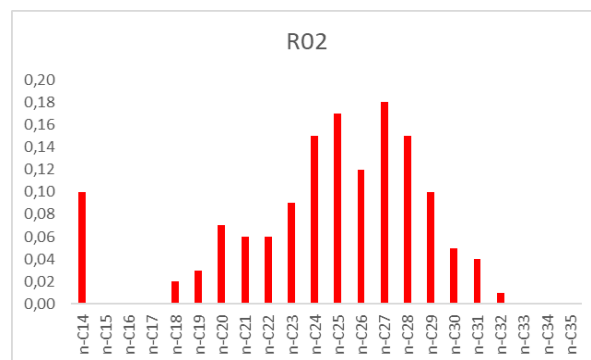
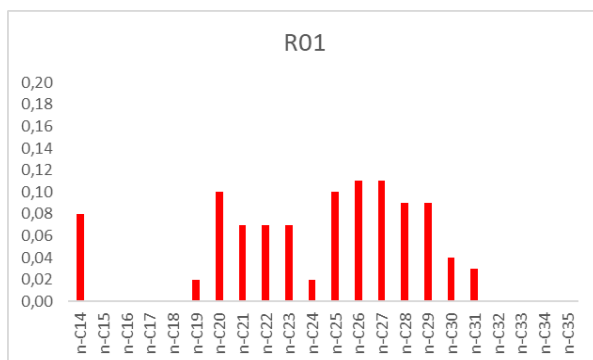
## ANEXO 2 - MATRIZ SEDIMENTO



## ANEXO 3 - MATRIZ FOLHA



## ANEXO 4 - MATRIZ RAÍZ



## ANEXO 5 - MATRIZ GALHOS

