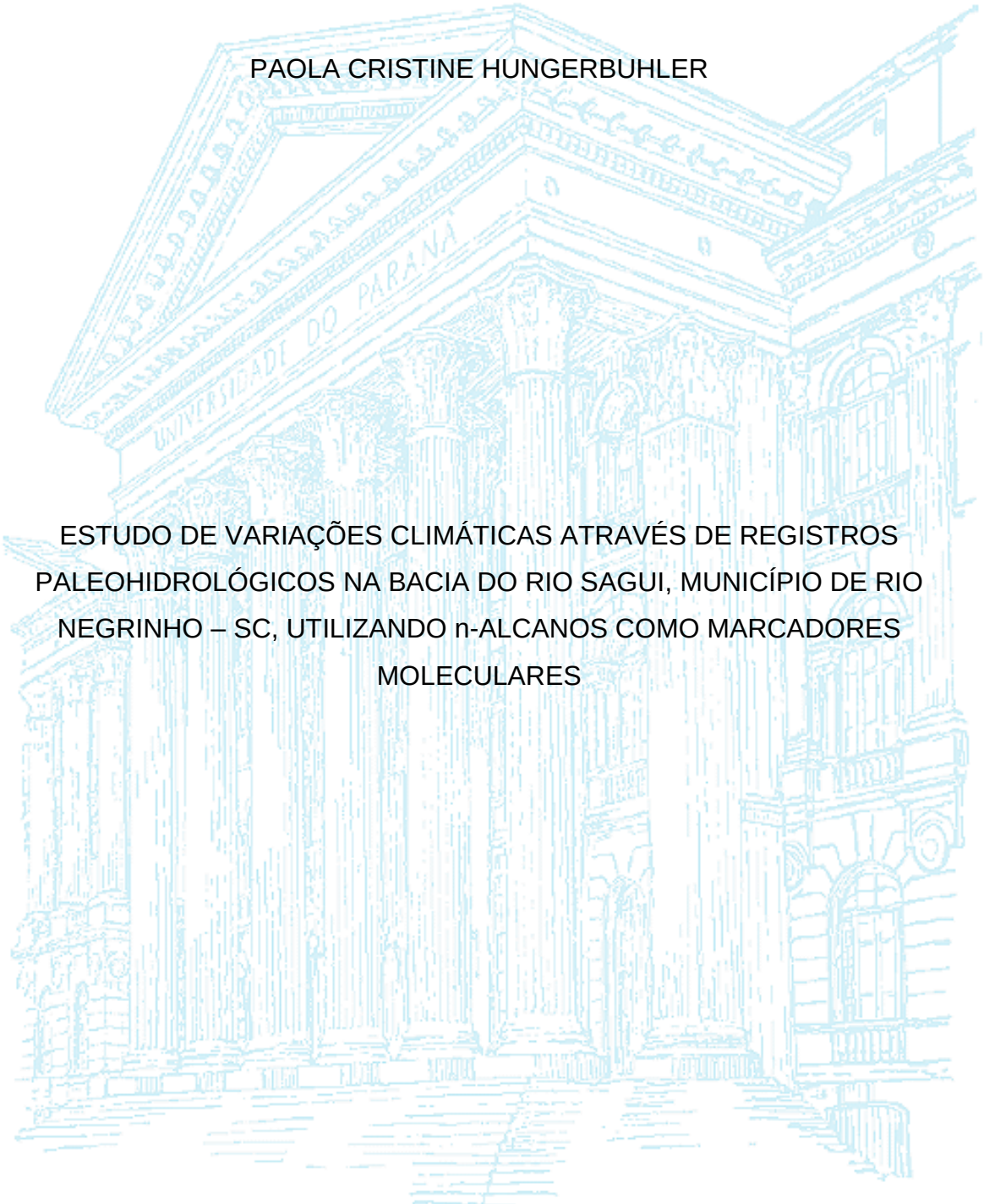
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PAOLA CRISTINE HUNGERBUHLER



ESTUDO DE VARIAÇÕES CLIMÁTICAS ATRAVÉS DE REGISTROS PALEOHIDROLÓGICOS NA BACIA DO RIO SAGUI, MUNICÍPIO DE RIO NEGRINHO – SC, UTILIZANDO n-ALCANOS COMO MARCADORES MOLECULARES

CURITIBA

2015

PAOLA CRISTINE HUNGERBUHLER

ESTUDO DE VARIAÇÕES CLIMÁTICAS ATRAVÉS DE REGISTROS PALEOHIDROLÓGICOS NA BACIA DO RIO SAGUI, MUNICÍPIO DE RIO NEGRINHO – SC, UTILIZANDO n-ALCANOS COMO MARCADORES MOLECULARES

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Paraná, apresentado como requisito parcial para a obtenção de Bacharel em Engenharia Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Sandro Froehner

CURITIBA

2015

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço à Deus pela força e capacidade para chegar até onde cheguei. O sonho de me tornar engenheira ambiental partiu primeiro de Ti.

À minha família, pelo apoio desde o início do curso de graduação. Agradeço especialmente ao meu noivo Diego, que suportou todos os meus ataques de nervosismo, me oferecendo colo, carinho e palavras de incentivo.

Aos meus amigos, pois o que seria de mim sem os consolos e distrações por eles oferecidos. Geovana, Anna, Mayara, Carla e Raissa, vocês não poderiam ter sido mais importantes do que foram. Obrigada por tudo!

Ao meu orientador, Professor Sandro Froehner pela paciência, acompanhamento, orientação e compreensão nos momentos de dificuldade. Obrigada pelo crédito dado a mim e pela confiança na execução dos trabalhos.

Aos membros da Banca, Prof. Dr. Marcelo Errera e Juliane Rizzi, por aceitarem gentilmente avaliar e contribuir com este trabalho tão importante para minha vida acadêmica.

Ao grupo de pesquisa, Juan Sanez, Guilherme Tabor, Fernando Bortolozo e Luciane Vieira que também tiveram parte neste trabalho através de ensinamentos, dicas, sugestões e cursos que contribuíram muito para o conhecimento que adquiri.

RESUMO

As mudanças climáticas têm provocado variações no regime hidrológico do Planeta. A paleoclimatologia tem o intuito de estudar estas variações climáticas ao longo da história, sendo considerada de extrema importância para a modelagem climática atual, pois fornece registro de mudanças climáticas do passado sem a intervenção humana. As regiões de turfeiras são consideradas ambientes ideais para avaliar os registros de variações hidrológicas, pois sua formação está associada à topografia e ao regime hídrico local. A presença de determinados tipos de plantas nestas regiões resulta na deposição de compostos *n*-alcanos de comprimentos de cadeia diferentes. Ambientes úmidos com plantas terrestres tendem a apresentar a predominância do n-alcano C_{29} e, em alguns casos, musgos do gênero *Sphagnum* caracterizados por C_{23}, C_{25} e C_{31}. Ambientes sobre influência de secas apresentam comprimento de cadeias maiores, tendo o máximo de concentração no n-alcano C_{31}. Neste trabalho foram analisadas as modificações nas concentrações de n-alcanos presentes em um testemunho de turfa coletada na região de Rio Negrinho-SC. As análises mostraram variações nos n-alcanos predominantes e, consequentemente, mudanças na vegetação, identificando também períodos com a presença de *Sphagnum*. As razões aplicadas apresentaram padrões semelhantes, com predominância do n-alcano C_{29} e redução dos valores das razões para os mesmos períodos onde C_{29} era mais abundante. A predominância de C_{31} foi observada não apenas relacionada a climas mais secos mais também com a presença de musgos *Sphagnum*, caracterizando tanto climas úmidos, coo secos. Por meio destes padrões foi possível concluir a predominância de clima úmido na região e de curtos períodos secos - inclusive o período mais recente de deposição de compostos.

Palavras-Chave: Variações Climáticas. Biomarcadores. n-Alcanos. Turfeiras do Sul do Brasil.

ABSTRACT

Climate change has caused variations in the hydrological cycle of the planet. The paleoclimatology aims to study these climatic variations throughout history, and is considered extremely important for the current climate modeling because it provides record of past climate changes without human intervention. The peat bogs are considered ideal environments for evaluating the records of hydrological variations because their formation is associated with the topography and the local hydrologic regime. The presence of specific types of plants in these regions results in the deposition of n-alkanes compounds of different chain lengths. Humid environments with terrestrial plants tend to have a predominance of C_{29} n-alkane and, in some cases, Sphagnum mosses genre characterized by C_{23}, C_{25} and C_{31}. Dry locations have n-alkanes with a length of chains, with full concentration in n-alkane C_{31}. This study analyzed the changes in n-alkanes concentrations present in a peat sample collected in Rio Negrinho-SC region. The analysis showed changes in the predominant n-alkane and consequently, changes in vegetation, also identifying periods in the presence of Sphagnum. The proxies that have been applied showed similar patterns, especially the n-alkane C29 and reducing the values of the reasons for the same periods in which C29 was more abundant. The predominance of C31 was observed not only related to drier climates more also in the presence of sphagnum moss, featuring both humid climates, as dry. By these standards it concluded the prevalence of wet weather in the region and short dry periods - including the most recent period of deposition of compounds.

Keywords: Climate Variations. Biomarkers. n-Alkanes. Peatlands in Southern Brazil.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 — ESQUEMA GRÁFICO DO CICLO HIDROLÓGICO. FONTE: CHOW (1988).. 14
FIGURA 2 — MAPA DE LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO RIO SAGUI E PONTOS DE CONTROLE EXPLORADOS PELO LABORATÓRIO DE HIDROGEOMORFOLOGIA DA UFPR. FONTE: IRANI DOS SANTOS — LGH/UFPR. 21
FIGURA 3 — PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO: A) ADIÇÃO DE SOLUÇÃO SOLVENTE; B) HOMOGENEIZAÇÃO DO EXTRATO; C) ULTRASSOM; D) ROTAEVAPORADOR; E) RETIRADA DE ENXOFRE ATRAVÉS DE COBRE ATIVADO. FONTE: DO AUTOR. 23
FIGURA 4 — PROCEDIMENTO DE PURIFICAÇÃO (*CLEAN UP*). FONTE: DO AUTOR. .. 24
FIGURA 5 — CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS NA ANÁLISE DE N-ALCANOS 26
FIGURA 6 — RAMPA DE AQUECIMENTO DO CROMATÓGRAFO GASOSO PARA ANÁLISE DOS n-ALCANOS 28
FIGURA 7 — CROMATOGRAMA OBTIDO NA ANÁLISE DE CROMATOGRAFIA GASOSA UTILIZANDO GC – FID PARA QUANTIFICAÇÃO DOS BIOMARCADORES N-ALCANOS 30
FIGURA 8 — ABUNDANCIA RELATIVA DE COMPOSTOS n-ALCANOS EM AMOSTRAS COM E SEM A PRESENÇA DE *SPAGNUM*. FONTE: NICHOLS, 2010..... 31
FIGURA 9 — DISTRIBUIÇÃO DE n-ALCANOS C_{29} E C_{31} AO LONGO DO PERFIL DE TURFA COLETADO 32
FIGURA 10 — ÍNDICE ALCANO E RAZÕES DE n-ALCANOS EM RELAÇÃO À PROFUNDIDADE DO TESTEMUNHO DE TURFA 34

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 — CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS N-ALCANOS 25
TABELA 2 — RAMPA DE AQUECIMENTO DO GC-FID PARA ANÁLISE DOS N-ALCANOS 27
TABELA 3 — CONFIGURAÇÃO DO CG-FID PARA ANÁLISE DOS n-ALCANOS 27
TABELA 4 — CONCENTRAÇÃO N- ALCANOS C_{23}, C_{25}, C_{29} E C_{31} AO LONGO DO TESTEMUNHO ANALISADO 29

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

GC – Cromatógrafo Gasoso

GEE – Gases do Efeito Estufa

IA – Índice Alcano

IPCC – Painel Intergovenamental de Mudanças Climáticas

LAGEP – Laboratório de Geoquímica e de Petróleo

LHG – Laboratório de Hidrogeomorfologia

OMM – Organização Meteorológica Mundial

ONG – Organização Não Governamental

PIG – Pequena Idade do Gelo

PMQ – Período Medieval Quente

PNUMA – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

SC – Santa Catarina

SCC – Sistemas de Classificação Climáticas

UFPR – Universidade Federal do Paraná

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 9
2 OBJETIVOS 11
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 12
3.1 CLIMA 12
3.2 CICLO HIDROLÓGICO 13
3.3 VARIAÇÕES CLIMÁTICAS 15
3.4 PALEOCLIMATOLOGIA 16
3.5 TURFA COMO REGISTRO DE VARIAÇÕES PALEOCLIMÁTICAS 17
3.6 MARCADORES MOLECULARES 18
3.6.1 n-Alcanos 18
3.6.2 n-Alcanos como indicadores de variação hidrológica 19
4 MATERIAIS E MÉTODOS 21
4.1 ÁREA DE ESTUDO 21
4.2 COLETA E PREPARAÇÃO DA AMOSTRA 22
4.3 ANÁLISE DE n-ALCANOS 22
4.3.1 Extração 22
4.3.2 *Clean up* 24
4.3.3 Padrões n-alcanos, *surrogate* e curvas de ajuste 25
4.3.4 Cromatografia gasosa (GC-FID) 27
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 29
6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS 37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 38
APÊNDICES 42

1 INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas observadas ao longo das últimas décadas são percebidas principalmente através das variações hidrológicas, capazes de provocar secas onde havia abundância de recursos hídricos e enchentes em locais de rara ocorrência de chuvas intensas. Dados do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) mostram que a variação no clima observada nos últimos 50 anos, advém das atividades humanas (MARENGO, 2008).

A paleoclimatologia, estudo destas variações climáticas ao longo da história, é considerada de extrema importância para a modelagem climática atual, pois fornece registro de mudanças climáticas no passado sem a intervenção humana e ajuda à compreensão do presente (SCHILMAN, 2001).

As regiões de turfeiras, solos com alta concentração de matéria orgânica, são consideradas ideais para avaliar registros de variações hidrológicas, devido a sua formação em ambiente de clima quente estar associada à topografia e ao regime hídrico local (NICHOLS *et al*., 2006). Estas características preservam o material orgânico e tornam possível avaliar mudanças paleovegetais associadas a diferentes distribuições de compostos do tipo n-alcanos, na qual a presença de determinados tipos de plantas resulta na deposição de compostos *n*-alcanos de comprimentos de cadeia diferentes.

Os n-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos de cadeia linear, denominados alcanos normais, ou *n*-alcanos (KILLOPS e KILLOPS, 2005). Os compostos podem ser apelidados de forma simplificada apenas pelo número de carbonos na cadeia. O n-alcano Decano, por exemplo, que possui cadeia linear com 10 átomos de carbono pode ser simplesmente chamado de C_{10} ou n- C_{10}.

A abundância de plantas típicas de ambientes úmidos é caracterizada por *n*-alcanos de comprimento de cadeia médios, principalmente *n*-C_{23}, *n*-C_{25} e *n*-C_{29}. Ambientes sobre influência de secas apresentam comprimento de cadeias maiores, tendo o máximo de concentração no alcano *n*-C_{31} (HORIKAWA *et al.* 2010).

Sabe-se que também é possível verificar a predominância de climas úmidos a partir da presença de musgos do gênero *Sphagnum*, que possuem predominância dos n-alcanos C_{23} e em raras situações C_{31} (NICHOLS, 2010).

Em resumo, é possível verificar variações no ciclo hidrológico de uma determinada região a partir da identificação dos n-alcanos presentes em um testemunho de turfa, cuja abundância de determinados compostos estará associada ao clima predominante na época de deposição dos mesmos. De modo geral, climas úmidos apresentarão maior concentração de n-alcanos C_{29} ou C_{23}, dependendo do tipo de planta presente no ambiente. Climas mais secos, por sua vez, apresentarão predominância do n-alcano C_{31}. Este estudo tem como objetivo identificar as variações no ciclo hidrológico de Rio Negrinho, em Santa Catarina, a partir desta modificação na distribuição dos n-alcanos presentes no testemunho de turfa avaliado.

Em primeiro momento, serão apresentados os objetivos deste trabalho, seguidos dos conhecimentos básicos necessários para sua realização. Posteriormente, será apresentada a revisão bibliográfica realizada para o embasamento teórico da pesquisa, seguido das metodologias a serem utilizadas para a obtenção dos dados. Finalmente, serão apresentados os principais resultados obtidos e sua interpretação paleohidrológica, seguidos das conclusões e considerações finais sobre o estudo realizado neste trabalho. Informações como Cronograma utilizado e demais dados serão apresentados em anexo.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo avaliar a distribuição de *n*-alcanos em um testemunho de turfeira localizada no município de Rio Negrinho – SC, região sul-brasileira, através de índices representativos dos registros paleovegetais presentes no testemunho coletado, permitindo avaliar inferências associadas às variações hidrológicas e mudanças paleoclimáticas locais.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Fundamentar interpretações paleohidrológicas, feitas a partir da determinação da distribuição dos *n*-alcanos, estes quantificados través de procedimento de análise cromatográfica;
- Aplicação do Índice Alcano, razões de n-alcanos e verificação da predominância dos n-alcanos C_{29} e C_{31}, cujos valores são capazes de permitir interpretações sobre os registros climáticos da região de Santa Catarina, associando também a presença de plantas do gênero *Sphagnum*.
- Relacionar resultados obtidos com n-alcanos a outros tipos de registros, de modo a contribuir com o conhecimento a respeito de mudanças paleoclimáticas no Brasil.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para a realização deste trabalho foram necessários conhecimentos básicos sobre geoprocessamento, como manipulação de mapas, imagens de satélite e camada de dados em software de geoprocessamento. Ademais, informações a cerca de mudanças climáticas e climatologia em geral também foram úteis para compreensão dos resultados e comparações com estudo já realizados.

A geoquímica é uma ciência que envolve o estudo da composição química da Terra e os processos químicos que envolvem a composição dos solos, rochas e corpos d'água. Assim, conhecimentos básicos acerca de geoquímica são de extrema importância para o desenvolvimento deste trabalho, principalmente relacionados aos compostos sintetizados por plantas e sua transformação quando estes se tornam parte da composição do solo.

Neste capítulo de revisão será apresentada uma síntese mais aprofundada dos conteúdos que envolvem os estudos de variação climática através da paleohidrologia, apresentando informações conceituais sobre a área de estudo envolvida, bem como da geoquímica na qual este estudo é embasado: o registro de n-alcanos originados de plantas cuja composição armazena informações sobre o clima da época em que foi sintetizada.

3.1 CLIMA

São muitas as definições utilizadas para o clima, cuja finalidade e propósito de cada autor está diretamente envolvido com tal definição. Contudo, algumas são citadas com mais frequência nos trabalhos científicos, entre elas temos a definição de Varejão e Silva (2006), que dita o clima como um conjunto de fenômenos meteorológicos como chuva, temperatura, pressão atmosférica, umidade do ar e os ventos que caracterizam uma região. Rolim *et al*. (2007), por sua vez, diz que o clima pode ser entendido como as condições atmosféricas médias em uma certa região, encontradas a partir de observações contínuas durante um período de tempo. Independente da definição é fato que o clima abrange informações das

condições do tempo em uma determinada localidade, obtidas através de elementos como temperatura atmosférica, chuvas e umidade, cujas características dependem de fatores como o relevo, vegetação, latitude, altitude entre outros.

Dentre os Sistemas de Classificação Climáticas (SCC) mais utilizados tem-se a Classificação Climática de Köppen-Geiger, mais conhecida como Classificação Climática de Köppen. Proposta em 1901 pelo climatologista russo Wladimir Köppen e aperfeiçoada com a colaboração de Rudolf Geiger, é baseada no pressuposto de que a vegetação natural de uma determinada região é a expressão do clima prevalescente nela (ROLIM *et al*., 2007).

Variações no clima de uma determinada região podem ser observadas através de mudanças na temperatura média de uma localidade, como também modificações no ciclo hidrológico. Além de provocar a indução da adaptação das plantas a um novo tipo de clima, tais variações podem ocasionar enchentes e secas em locais não preparados para tais situações, prejudicando não apenas a fauna e a flora, mas também a vida e o cotidiano do ser humano.

3.2 CICLO HIDROLÓGICO

Toda a água existente no planeta está inserida na chamada Hidrosfera, que se estende a aproximadamente 15 km dentro na Atmosfera e 1 km na Litosfera, a crosta da Terra (CHOW, 1988). Segundo Carvalho e Silva (2006) o ciclo hidrológico é definido como o fenômeno global de circulação fechada da água entre a superfície terrestre e a atmosfera, impulsionado fundamentalmente pela energia solar associada à gravidade e à rotação terrestre, tendo seu conceito ligado ao movimento e à troca de água nos seus diferentes estados físicos, que ocorre na Hidrosfera.

Basicamente, o ciclo hidrológico envolve a evaporação da água dos oceanos e da superfície terrestre devido à ação do Sol, que passa a incorporar a atmosfera. Este vapor de água é transportado ao longo da atmosfera e então se condensa e precipita sobre a terra. Estando na superfície terrestre novamente, a água se torna parte dos escoamentos superficiais, os conhecidos rios, atingindo o oceano, ou então se infiltra nos solos através dos poros, formando os escoamentos

subterrâneos. Esta porção de água esta sujeita a evaporação e a absorção por plantas, voltando a atmosfera através da evapotranspiração (CHOW, 1988). A água que continua a infiltrar no solo atinge zonas saturadas, contribuindo para o armazenamento de água subterrânea e consequentemente a recarga de aquíferos (CARVALHO e SILVA, 2006).

Modificações no equilíbrio entre as etapas do ciclo hidrológico podem ser provocadas por varias razões, onde a mais preocupante é o aquecimento global. As atividades antrópicas sobre o meio ambiente têm causado um desequilíbrio atmosférico capaz de alterar o ciclo hidrológico, resultando em alterações climáticas prejudiciais ao meio ambiente e ao vida dos seres humanos.

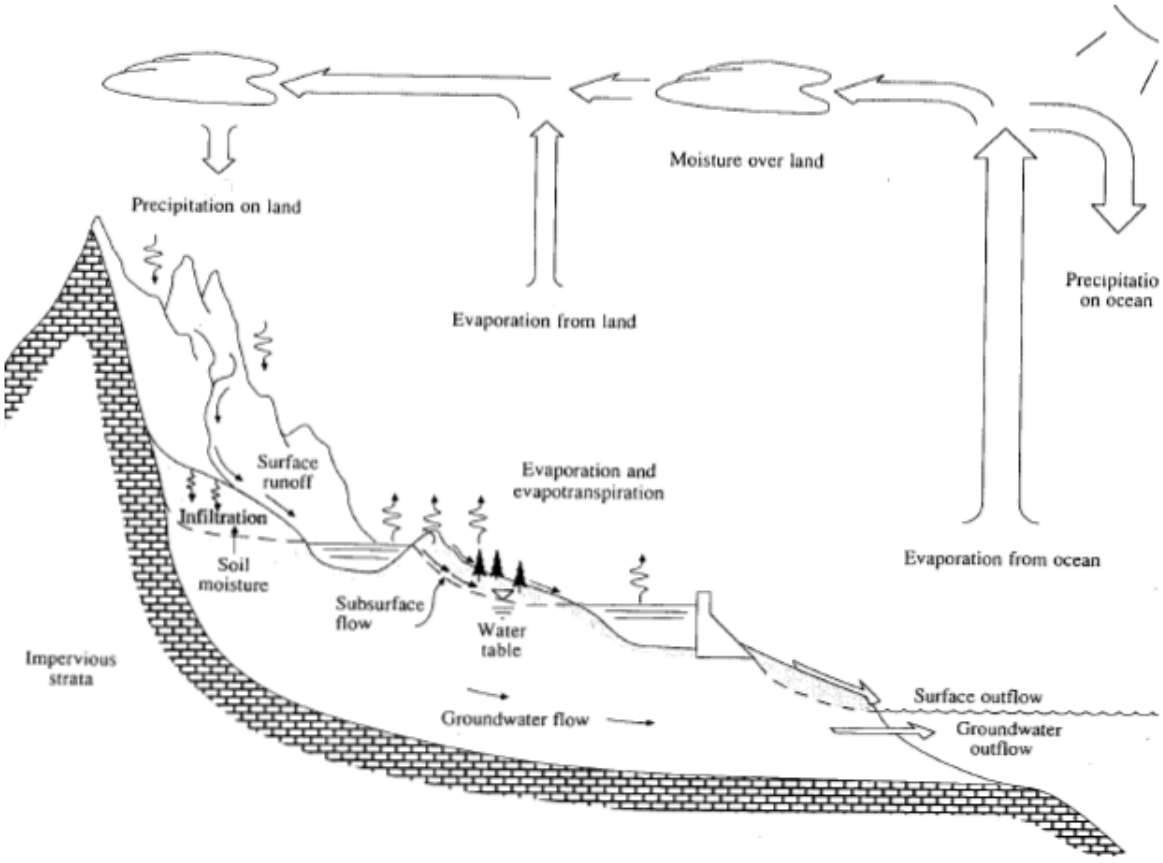


FIGURA 1 — ESQUEMA GRÁFICO DO CICLO HIDROLÓGICO. FONTE: CHOW (1988)

3.3 VARIAÇÕES CLIMÁTICAS

O Planeta Terra tem cerca de dois terços de sua superfície ocupada por água - aproximadamente 360 milhões de km² de um total de 510 milhões de km². O Brasil, por sua vez, apresenta posição privilegiada em relação à disponibilidade de recursos hídricos, correspondendo a aproximadamente 12% da disponibilidade mundial de recursos hídricos, sendo estes dependentes em grande parte do clima (MARENGO, 2008).

A partir disso, variações climáticas, sejam elas de origem natural ou influenciadas pela atividade humana tem sido tema de grande preocupação entre os cientistas e políticos (MARENGO, 2008). Segundo a Organização não governamental (ONG) WWF, variações no ciclo hidrológico e consequentemente no clima de uma região pode causar eventos climáticos extremos, como tempestades, inundações, secas, tornados, entre outros.

Em 1988, a Organização Meteorológica Mundial (OMM) e o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) estabeleceram o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC em inglês), cuja missão é avaliar a informação científica, técnica e socioeconômica relevante para entender os riscos induzidos pela mudança climática na população humana. Tais mudanças climáticas refletem significativas alterações no sistema atmosfera-oceano-continente, o que resulta em alterações na atmosfera e nos padrões de circulação oceânica, impactando o clima regional (MARENGO, 2008; SPERA, 2012).

O Quarto Relatório Científico do IPCC, afirma com 90% de segurança que o aquecimento global observado nos últimos 50 anos - intensificação do efeito estufa devido à grande emissão de gases com alto poder calorífico, chamados de Gases do Efeito Estufa (GEEs) - tem como causador as atividades humanas (MARENGO, 2008). Contudo, apesar da forte relação entre o homem e o meio ambiente, a compreensão sobre o sistema climático e suas interações ainda é parcial e limitada, uma vez que os processos atmosféricos são variáveis no tempo e no espaço, sensível e difícil compreender, devido à complexidade das interações entre o sol, a atmosfera, oceanos, gelo, vegetação e seres vivos (MACHADO, 2014).

3.4 PALEOCLIMATOLOGIA

Segundo Machado (2014) há um interesse científico significativo na melhoria do conhecimento e compreensão sobre mudanças climáticas e suas influências ambientais ao longo do tempo, tanto em termos de variação mundial como regional, bem como distinção entre alterações naturais e antropogênicas. Para uma melhor compreensão os efeitos da ação humana sobre o clima atual é importante documentar a variabilidade natural do mesmo. A paleoclimatologia é o estudo destas variações climáticas ao longo da história, e constitui uma importante contribuição para a modelagem climática atual, pois é capaz de fornecer registro de mudanças climáticas no passado sem a intervenção humana. Também revela a sensibilidade do sistema climático e a taxa na qual as alterações neste sistema podem ocorrer no futuro (SCHILMAN, 2001).

De acordo com Rohling *et al* (2002), o estudo do período Holoceno, atual fase interglacial, permite avaliar a variabilidade climática na qual as atuais condições climatológicas tem se desenvolvido. O Holoceno consiste na época mais recente do período Quaternário, o mais atual da história da Terra, que é constituído também pelo Pleistoceno. Este último compreende o período entre 2 milhões de anos e 11.500 anos antes do presente, correspondente a última fase glacial, enquanto o Holoceno vem de 11.500 anos até os dias atuais.

Existem diversas ferramentas para avaliar as mudanças climáticas do passado Como foraminíferas, fitólitos e compostos orgânicos específicos, denominados proxies ou biomarcadores moleculares. Os biomarcadores moleculares podem ser obtidos através de registros paleohidrológicos, por exemplo, utilizando testemunhos de gelo, estalagmites, de sedimento marinho, anéis de árvore ou testemunho de turfas (SPERA, 2012). Dentre os marcadores (*proxies)* disponíveis em matrizes sedimentares, como é o caso das turfas e sedimentos marinhos, por exemplo, a matéria orgânica fóssil é um dos registros mais importantes e amplo das mudanças ambientais, podendo abranger até pelo menos 3 bilhões de anos (SUMMONS, 1993).

3.5 TURFA COMO REGISTRO DE VARIAÇÕES PALEOCLIMÁTICAS

As turfas são substratos de solo que apresentam alta concentração de carbono, comumente encontrados em áreas várzeas, que dificultam a decomposição do material orgânico em função da saturação por água. A turfa é considerada como o primeiro estágio para a formação do carvão mineral. É formada pela oxidação da matéria orgânica de árvores e plantas em ambientes pantanosos, através do seu contato com a água (CLAUDINO, 2003). Solos de turfeiras são importantes arquivos das mudanças ambientais, pois são sensíveis às variações do regime hidrológico. Sua composição geoquímica reflete a formação da matéria orgânica e suas subsequentes transformações. Nas camadas superficiais, menos úmidas, as transformações seguem um regime aeróbio, enquanto nas camadas inferiores, com maior humidade seguem um regime anaeróbio. Desta forma, variações na temperatura do ar, assim como quantidade de água disponível são refletidas tanto na composição da matéria orgânica depositada, como nas transformações posteriores (MCCLYMONT, 2010). Tal característica das turfas foi evidenciada em 1981, através da análise detalhada de macrofósseis de plantas realizada por Keith Barber (LANGDON, 2012). Até então se acreditava que a formação das turfeiras ocorria de modo cíclico, sem a interferência das condições ambientais locais. Estudos desenvolvidos a partir de então têm demonstrado que a distribuição de macrofósseis em turfeiras é dependente da composição vegetal e da hidrologia daquele momento (SCHELLEKENS E BUURMAN, 2011). Segundo Amesbury e Roland (2013), as turfeiras sob condições chuvosas apresentam taxa de deposição média de 1 cm a cada 10 anos.

Tipicamente presente em regiões de turfas, as briófitas do gênero *Sphagnum* também apresentam características químicas distintas que depende das fontes de água e bioquímica que a originou (MCCLYMONT, 2010). Elas desempenham um importante papel nos ecossistemas, pois além de abrigar uma vasta comunidade biótica, elas participam do processo de formação do solo, propiciando condições para o desenvolvimento de outras plantas e servindo como reservatórios de água e nutrientes (DÍAZ *et al*., 2005). Além de sua importância ecológica, as briófitas são amplamente utilizadas pelo ser humano como indicadores

ambientais, como absorventes em derramamentos de óleo e produção de carvão ativado (CLAUDINO, 2003), também com finalidades terapêuticas (ROCHEFORT, 2000). Em relação ao uso comercial, destaca-se a utilização do gênero *Sphagnum* para a produção de energia (turfa) e no mercado de plantas (DÍAZ *et al*, 2005; ROCHEFORT, 2000).

3.6 MARCADORES MOLECULARES

Biomarcadores geoquímicos, também conhecidos como marcadores moleculares ou fósseis geoquímicos, caracterizam fontes biológicas específicas, além de possuírem alta estabilidade química e elevada capacidade de preservação (KILLOPS e KILLOPS, 2005). Estão presentes em rochas, óleos e sedimentos, e uma das principais características desses marcadores geoquímicos é que após sua biossíntese e morte dos organismos de origem, eles sobrevivem à deposição dos sedimentos em uma forma reconhecível em termos de sua estrutura original, podendo ser considerados como fósseis químicos (SPERA, 2012).

Existem diversos compostos orgânicos que já são aplicados como marcadores moleculares ambientais, como por exemplo, esterois, ácidos carboxílicos e n-alcanos (MACHADO, 2014).

3.6.1 n-Alcanos

Os alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados, que podem ser cíclicos ou acíclicos. Estes últimos apresentam cadeia linear, sendo denominados alcanos normais, ou *n*-alcanos. Os *n*-alcanos são compostos lipídicos e possuem diversas fontes, sendo as biológicas: plantas, bactérias e algas (TISSOT e WELTE, 1978; KILLOPS e KILLOPS, 2005). Por apresentarem boa estabilidade química no ambiente, e estarem entre os lipídios mais abundantes em sedimentos mais antigos, são muito utilizados como *proxies* em reconstruções paleoclimáticas (EGLINTON e EGLINTON, 2008).

3.6.2 n-Alcanos como indicadores de variação hidrológica

Os registros de n-alcanos em turfeiras são muito comuns, devido a sua baixa suscetibilidade a degradação microbiana em relação a outros tipos de compostos lipídicos. Além da sua produção preferencial nas folhas das plantas, sua deposição é capaz de promover bons registros paleovegetais, principalmente em regiões de turfa onde macrofósseis vegetais são por vezes preservados devido ao ambiente anóxido (YAMAMOTO *et al*, 2010).

O tipo de molécula sintetizada pelas plantas terrestres pode ser dependente de fatores ambientais relacionados ao clima como temperatura e umidade (EGLINTON e EGLINTON, 2008). Assim, o tipo e a abundância de plantas de regiões pantanosas, que contribuem para a formação da turfa podem ser significativamente influenciados por mudanças climáticas regionais (YAMAMOTO *et al*, 2010). Em resposta ao estresse hídrico, as plantas terrestres tendem a produzir *n*-alcanos com cadeias carbônicas maiores (C_{27}, C_{29} e C_{31}), de modo a promover uma cobertura de cera mais eficiente, evitando a perda de água (RULLKÖTTER, 2006). Plantas aquáticas flutuantes, por sua vez apresentam maior proporção de n-alcanos de cadeia média (C_{23} e C_{25}) (YAMAMOTO *et al*, 2010).

Segundo Horikawa *et al.* (2010), essa adaptação fisiológica das plantas também faz com que haja diferença entre a distribuição dos n-alcanos C_{31} e C_{29}. É sabido que ambientes úmidos com predominância de plantas típicas tendem a apresentar abundância do n-alcano C_{29}, enquanto ambientes secos tem maior predominância de plantas vasculares, portanto mostram maior concentração de C_{31}. O Indice Alcano, IA, (EQUAÇÃO 1) é estimado através dessa variação entre n-C_{31} e n- C_{29}, de modo que plantas de clima mais seco apresentam IA> 0,5 enquanto aquelas características de ambientes úmidos apresentam IA <0,5 (ZHANG *et al.,* 2006).

$$IA = \frac{C_{31}}{C_{31}+C_{29}} \qquad \text{(EQUAÇÃO 1)}$$

Ortiz *et al.* (2010) em seus estudos de reconstrução paleohidrológica no norte da Espanha também trabalhou a possibilidade de identificar climas mais

úmidos a partir da predominância de musgos do gênero *Sphagnum* sobre as demais plantas, pois a predominância de *Sphagnum* indica um período mais úmido, e assim, momentos em que a ocorrência de chuva foi maior.

O n-alcano predominante em *Sphagnum* é o C_{23}, podendo, em algumas espécies, a predominância ocorrer no C_{31}. A razão C_{23}/C_{31} mostrou boas correlações com a variação da vegetação em turfas da Ucrânia ao longo do tempo. Contudo, esta razão também pode representar modificações na abundância relativa da *Sphagnum* e/ou variações nas espécies de *Sphagnum*. (ORTIZ *et al.*, 2010). A partir disso, Nichols *et.al* (2006) utiliza a razão C_{23}/C_{29} para identificar a predominância relativa ou não das espécies de *Sphagnum*, pois a presença de C_{29} nestas plantas é rara.

Ficken *et al.* (2010) também propôs a partir de seus estudos a razão Paq, para discriminar a contribuição relativa de vegetação terrestre e macrófitas emergentes e não emergentes, utilizando a EQUAÇÃO 2.

$$P_{aq} = \frac{C_{23}+C_{25}}{C_{23}+C_{25}+C_{29}+C_{31}} \qquad \text{(EQUAÇÃO 2)}$$

Segundo Ficken, quando Paq < 0,1 corresponde a plantas terrestres, 0,1 – 0,4 macrófitas emergentes e 0,4 – 1 madrófitas submergentes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende uma das bacias experimentais do Laboratório de Hidrogeomorfologia da Universidade Federal do Paraná (LHG – UFPR), no interior do município de Rio Negrinho – SC, mais especificamente a bacia hidrográfica do Rio Sagui, apresentada na FIGURA 2. Na região predomina o clima do tipo Cfb da classificação de Köppen, com temperaturas médias anuais entre 15,5ºC e 17,0ºC. A precipitação pluviométrica total que pode variar de 1.360 a 1.670 mm, com uma media de 138 a 164 dias de chuvas por ano. A umidade média relativa do ar, por sua vez, varia de 80 a 86%. Os solos predominantes na região de estudo são os Cambissolos, com baixa fertilidade e elevados teores de matéria orgânica (SANTOS *et al*., 2008).

A Região de Rio Negrinho foi escolhida como área de estudo por possuir solos característicos de turfas, foco deste estudo, além da facilidade de coleta, pois a área já é utilizada para pesquisas do Laboratório de Hidrogeomorfologia da UFPR.

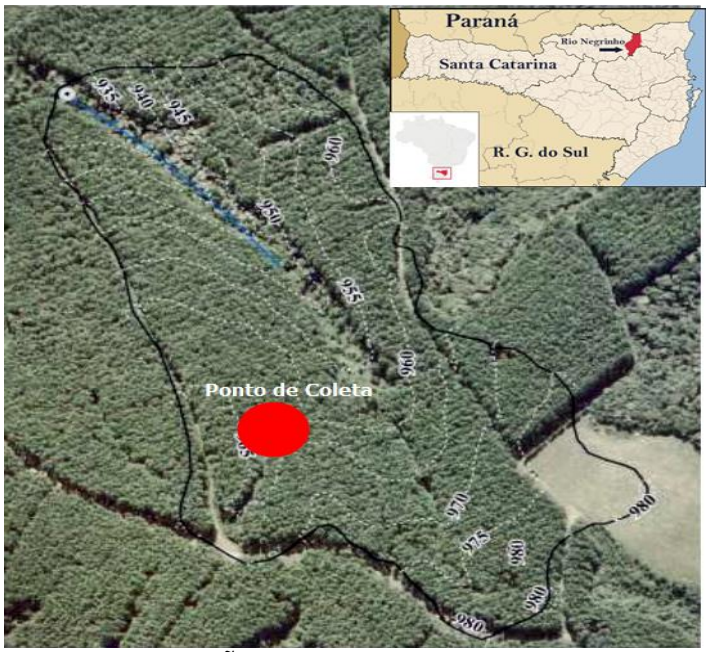


FIGURA 2 — MAPA DE LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO RIO SAGUI E PONTOS DE CONTROLE EXPLORADOS PELO LABORATÓRIO DE HIDROGEOMORFOLOGIA DA UFPR. FONTE: IRANI DOS SANTOS — LGH/UFPR.

4.2 COLETA E PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

O testemunho foi coletado com auxílio de um tubo PVC de 50 mm de diâmetro, com aproximadamente 90 cm. O tubo é inserido no solo e então retirado, com o testemunho no seu interior. Apenas 90 cm do perfil de solo foi retirado devido a condição de umidade do solo onde a pressão exercida pelo mesmo no momento de retirada do tubo com o testemunho em seu interior dificulta a coleta de perfis maiores. No laboratório de Hidrogeomorfologia, o tubo foi aberto ao meio e o testemunho foi fracionado em porções de 3 cm, que foram congeladas e liofilizadas para análises subsequentes. Inicialmente, apenas 15 amostras foram submetidas a procedimento de extração dos n-alcanos e quantificação. Devido a alta resolução das amostras, ou seja, a facilidade de se identificar variações na distribuição dos n-alcanos, não foi necessário a realização dos ensaios para todo o perfil coletado.

4.3 ANÁLISE DE n-ALCANOS

Consiste na extração dos hidrocarbonetos alcanos utilizando ultrassom e quantificação das concentrações por cromatografia gasosa utilizando cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (GC – FID). Para a retirada das impurezas e separação dos n-alcanos, antes da injeção no cromatógrafo foi realizado um processo de cromatografia por adsorção na amostra, o *clean up*.

Para a realização dos procedimentos, todas as vidrarias foram lavadas com detergente Extran, deixadas de molho em HCl 5% por aproximadamente 24 horas, enxaguadas com água deionizada e então levadas à mufla por 4 horas a temperatura de 400 °C.

4.3.1 Extração

A extração dos hidrocarbonetos foi realizada no Laboratório de Geoquímica e de Petróleo — LAGEP da Universidade Federal do Paraná de acordo com a

metodologia proposta por Froehner *et al*. (2012) para extração ultrassônica, com algumas modificações. Após pesar 1,5g de amostra, adicionou-se 500 µl de padrão *surrogate* (eicoseno 10 µg/ml). Em seguida, foi acrescentado 5 ml de uma mistura de solvente n-hexano/acetona (1:1, v/v), agitado com o auxílio de vórtex e deixado por 10 minutos em ultrassom. Após este tempo, o amostra foi centrifugada por 2 minutos a 3000 rpm e o sobrenadante foi transferido para um balão de 50 ml. Este procedimento foi repetido mais 4 vezes e o sobrenadante resultante foi reduzido a 1 ml com o uso de evaporador rotativo.

Para a retirada de enxofre da amostra foi adicionado cobre ativado, preparado da seguinte forma: o cobre foi mantido de molho em HCl 10% durante 20 minutos e então enxaguado 10 vezes com água destilada, 3 vezes com Metanol, 3 vezes com solução metanol/diclorometano (1:2, v/v) e 3 vezes com diclorometano. O armazenamento do cobre ativado foi realizado em Diclorometano. A FIGURA 3 representa de forma resumida, as etapas de extração dos n-alcanos.

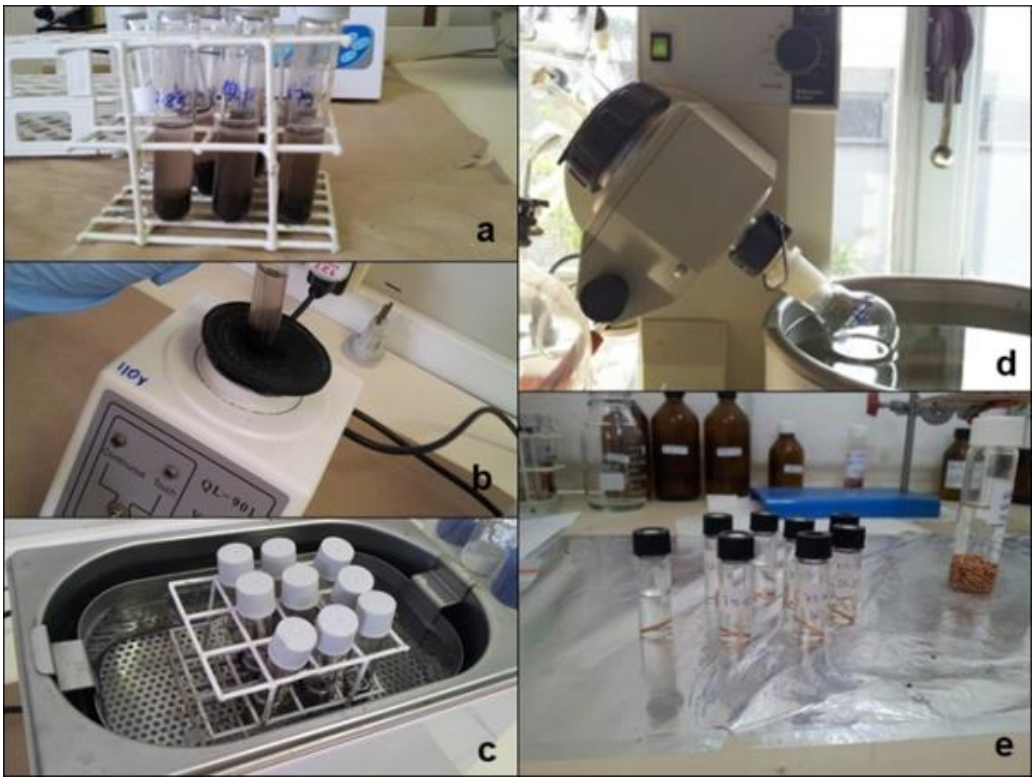


FIGURA 3 — PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO: A) ADIÇÃO DE SOLUÇÃO SOLVENTE; B) HOMOGENEIZAÇÃO DO EXTRATO; C) ULTRASSOM; D) ROTAEVAPORADOR; E) RETIRADA DE ENXOFRE ATRAVÉS DE COBRE ATIVADO. FONTE: DO AUTOR.

4.3.2 *Clean up*

Para o processo de purificação da amostra, foi construída uma coluna cromatográfica, em pipeta pasteur, com lã de vidro, sílica gel e sulfato de sódio, por onde a amostra foi eluída com 10 ml de n-hexano para a retirada dos n-alcanos (FIGURA 4). A amostra então foi filtrada com o auxílio de algodão e pipeta Pasteur.

A sílica gel e o sulfato de sódio utilizados no processo foram anteriormente aquecidos em mufla a 400°C por 4 horas. A sílica foi então parcialmente desativada com 5% em massa de água.

FIGURA 4 — PROCEDIMENTO DE PURIFICAÇÃO (*CLEAN UP*). FONTE: DO AUTOR.

4.3.3 Padrões n-alcanos, *surrogate* e curvas de ajuste

A quantificação dos compostos foi realizada através de uma curva de calibração, construída a partir da injeção das seguintes concentrações de um mix padrão de n-alcanos no GC-FID: 1, 5, 10, 25, 50, 100 e 150 µg/mL de padrão N-Alcanos (C_8 a C_{40}, da marca Sigma - Aldrich).

A partir da identificação dos tempos de retenção de cada biomarcador e a integração numérica do seu pico de sinal representativo, a curva analítica, também chamada de curva de ajuste ou curva de calibração, foi construída para cada composto através do software EZChrom usado para operação do cromatógrafo. Tal curva foi determinada utilizando o método dos mínimos quadrados, a partir das concentrações c pré-determinadas em µg/ml e a intensidade i do sinal (área do pico) emitido pelos compostos em tal concentração. As curvas obtidas são apresentadas na TABELA 1 e FIGURA 5. Todas as curvas apresentaram coeficiente r² maior que 0,9987. Todas as amostras analisadas tiveram seus compostos quantificados a partir destas curvas analíticas.

TABELA 1 — CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS N-ALCANOS

N-alcano	Curva de calibração	r²
C_{23}	$c = 8{,}17417e-006.i + 0{,}607240$	0,998798
C_{25}	$c = 8{,}44515e-006.i + 0{,}478344$	0,998757
C_{29}	$c = 8{,}22661e-006.i + 0{,}0240363$	0,998711
C_{31}	$c = 8{,}22661e-006.i + 0{,}0240363$	0,998711

Também foi utilizado padrão *surrogate* (eicoseno) para auxílio na quantificação dos analitos, através da análise de recuperação dos compostos após o processo de extração e quantificação no GC – FID. A inserção de uma quantia conhecida de padrão antes do processo de extração permite relacionar a

concentração quantificada após o processo com a quantidade inicial de composto. Essa relação expressa em porcentagem representa a eficiência da extração, ou recuperação, do padrão, cujo peso molecular e características de afinidade com as fases móvel e estacionária na coluna cromatográfica do GC – FID e com os eluentes utilizados na extração ultrassônica e *clean up* são semelhantes às características do composto analisado. Assim, a mesma recuperação encontrada para o padrão *surrogate* pode ser utilizada para correção das concentrações dos n-alcanos analisados e quantificados, de modo que venham a representar a concentração inicial dos compostos na amostra. Para o padrão também foi construída a curva de ajuste de concentração, onde

$$c = 1{,}33625e - 005.i + 0{,}872201,$$

com r² igual a 0,998420 .

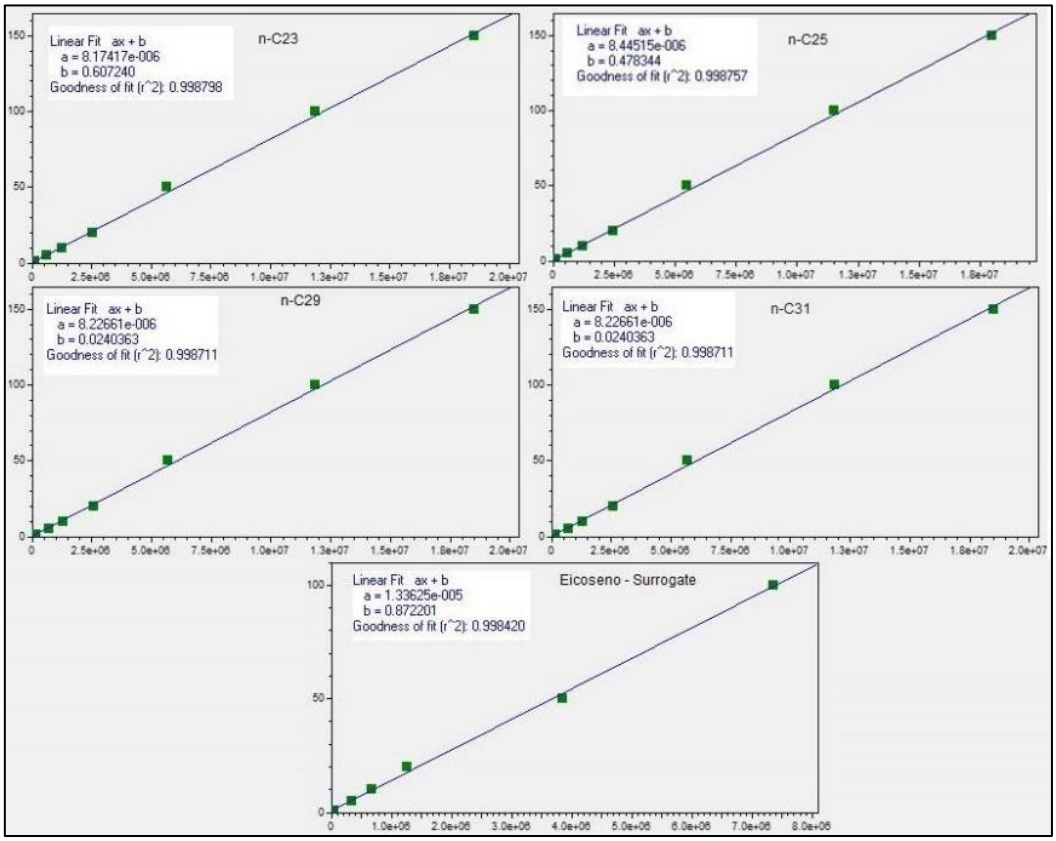


FIGURA 5 — CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS NA ANÁLISE DE N-ALCANOS

4.3.4 Cromatografia gasosa (GC-FID)

Após a etapa de purificação, com o auxílio do fluxo de nitrogênio o extrato resultante foi reduzido a 0,250 µl e armazenado em um vial de 2 ml para posteriormente ser injetado no cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (GC-FID) em uma quantia de 1µl. Foi utilizada uma coluna cromatográfica HP-5 com dimensões de 30 m x 0.53 mm, 5.00 µm de diâmetro interno e H_2 como gás de arraste. As injeções foram feitas em modo *splitless* (1 µl em injeção única) e o GC-FID foi configurado de acordo com a TABELA 2 e TABELA 3 e FIGURA 6.

TABELA 2 — RAMPA DE AQUECIMENTO DO GC-FID PARA ANÁLISE DOS N-ALCANOS

	Taxa aquecimento (°C/min)	**Temperatura Final (°C)**	**Tempo de espera (min)**
Início	-	40	0
Rampa 1	20	60	0
Rampa 2	5	250	0
Rampa 3	20	300	0
Rampa 4	6	315	30

TABELA 3 — CONFIGURAÇÃO DO CG-FID PARA ANÁLISE DOS n-ALCANOS

Temperatura Injetor (°C)	**Temperatura Detector (°C)**	**Gás de arraste**
300	315	7,24 psi – H_2

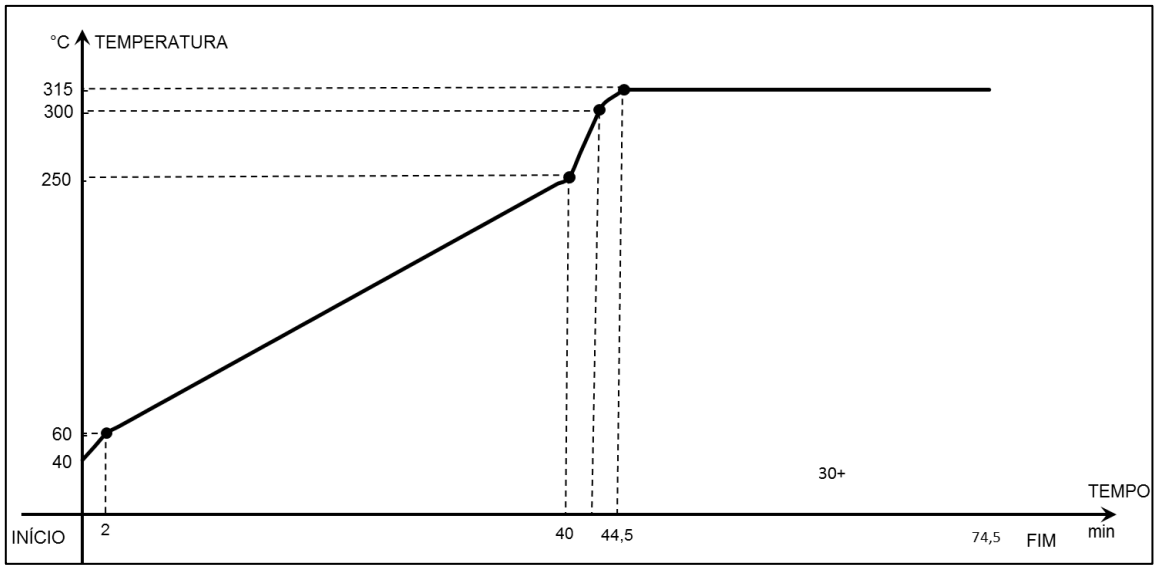


FIGURA 6 — RAMPA DE AQUECIMENTO DO CROMATÓGRAFO GASOSO PARA ANÁLISE DOS n-ALCANOS

A análise de cada amostra no GC levava em média 75 minutos acrescido de 30 minutos para aquecimento dos fornos e estabilização do equipamento. Durante o processo de análise, problemas de manutenção do equipamento tornaram o processo mais lento, pois a manutenção do mesmo impedia sua utilização. Entretanto, após a normalização as análises seguiram novamente conforme cronograma apresentado nos Apêndices.

Também foram identificados problemas no procedimento de clean up. A sílica gel utilizada para a coluna cromatográfica ultrapassou a barreira de lâ de vidro na ponta da pipeta pasteur se acumulando na amostra a ser analisada. Sua detecção no cromatógrafo dificultou a leitura de alguns cromatogramas. Para solução, as amostras contaminadas com sílica gel foram submetidas a filtração com algodão e então novamente analisadas no GC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O testemunho foi fracionado a cada três cm, no entanto somente 15 sub-amostras foram analisadas, sendo obtidos cromatogramas conforme o apresentado pela FIGURA 7. A TABELA 4 apresenta a concentração em µg por kilograma de solo dos n-alcanos C_{23}, C_{25}, C_{29} e C_{31}, relevantes neste estudo.

TABELA 4 — CONCENTRAÇÃO N- ALCANOS C_{23}, C_{25}, C_{29} E C_{31} AO LONGO DO TESTEMUNHO ANALISADO

Amostras	Profundidade média (cm)	C_{23} (µg/g solo)	C_{25} (µg/g solo)	C_{29} (µg/g solo)	C_{31} (µg/g solo)
0-3	1,5	1,213	1,503	3,392	**3,963**
6-9	7,5	1,640	2,196	**5,603**	5,171
9-12	10,5	0,688	1,182	**5,272**	4,560
15-18	16,5	0,410	1,116	**3,949**	3,383
18-21	19,5	0,507	1,245	**4,594**	3,727
24-27	25,5	0,337	0,668	**2,301**	2,127
27-30	28,5	0,302	0,442	0,945	**1,209**
30-33	31,5	0,871	0,988	1,187	**1,850**
39-42	40,5	7,725	6,093	**13,981**	9,334
70-73	71,5	7,110	5,807	**25,976**	4,133
73-76	74,5	0,648	0,556	**1,153**	1,100
76-79	77,5	0,921	0,713	0,823	**2,015**
79-82	80,5	0,837	0,687	**1,846**	1,264
82-85	83,5	0,778	0,636	**1,363**	1,352
85-88	86,5	0,488	0,800	1,619	**1,938**

Segundo Nichols (2010), cromatogramas com abundância relativa de compostos de n-alcanos com perfil semelhante ao apresentado na FIGURA 7 é característico de plantas terrestres, ou sem a presença de musgos *Sphgnum*. Se compararmos a distribuição dos compostos com as abundâncias relativas apresentadas pela FIGURA 8, que apresenta a abundância relativa de n-alcanos para amostras com e sem a presença do musgo conforme observado por Nichols, é possível observar a predominância de plantas terrestres sobre as aquáticas em todo o perfil de turfa analisado neste estudo.

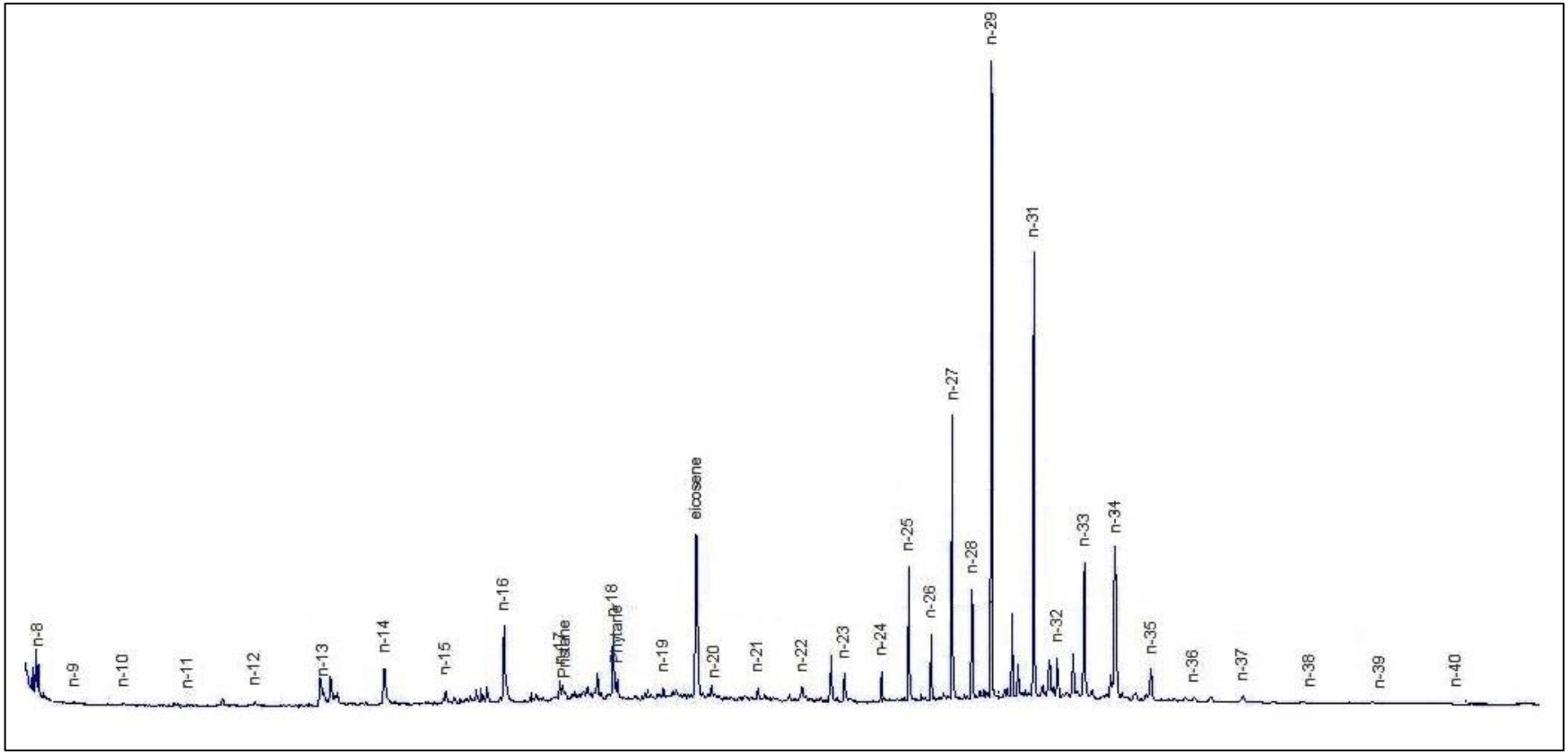


FIGURA 7 — CROMATOGRAMA OBTIDO NA ANÁLISE DE CROMATOGRAFIA GASOSA UTILIZANDO GC – FID PARA QUANTIFICAÇÃO DOS BIOMARCADORES N-ALCANOS

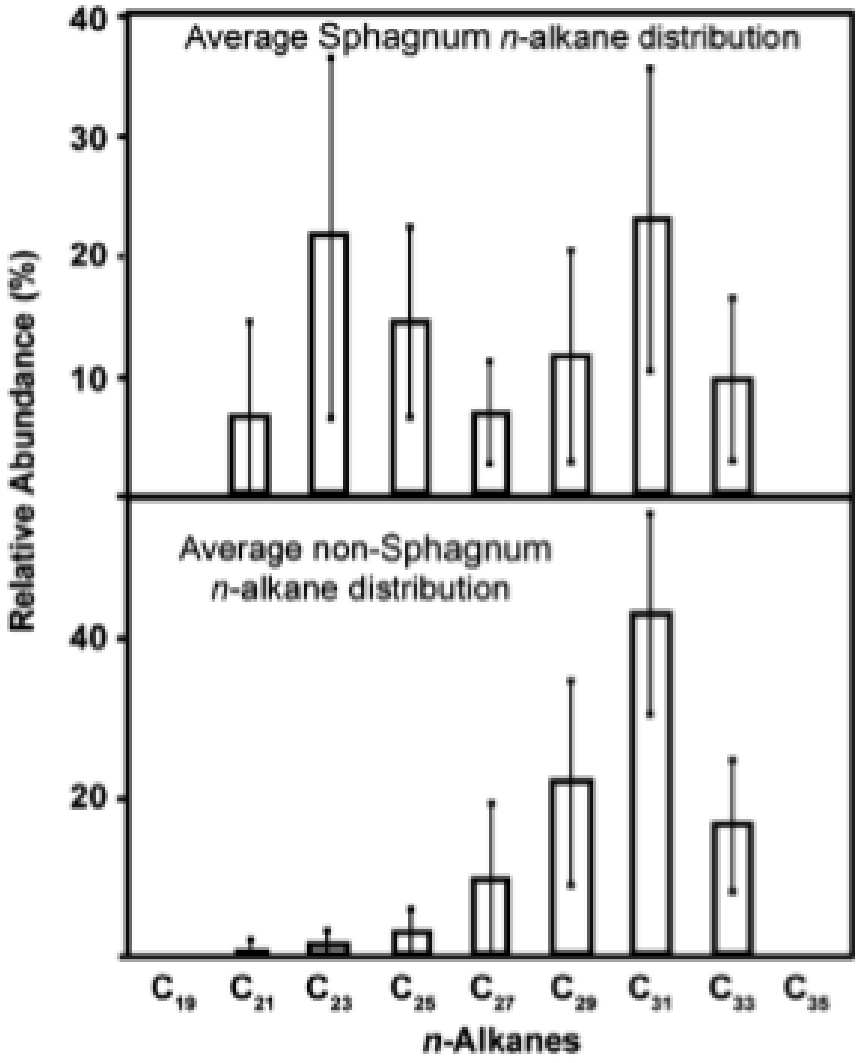


FIGURA 8 — ABUNDANCIA RELATIVA DE COMPOSTOS n-ALCANOS EM AMOSTRAS COM E SEM A PRESENÇA DE *SPAGNUM*. FONTE: NICHOLS, 2010.

Analisando as concentrações de n-alcanos C_{29} e C_{31} ao longo do testemunho de turfa é possível observar variações no n-alcano predominante (FIGURA 9). De modo geral, o período de análise correspondente ao perfil de turfa apresenta em grande parte períodos de maior umidade, devido à predominância do n-alcano C_{29}. Contudo, também é possível observar intervalos onde a presença de C_{31} foi maior, sendo possível associar a períodos de estresse hídrico.

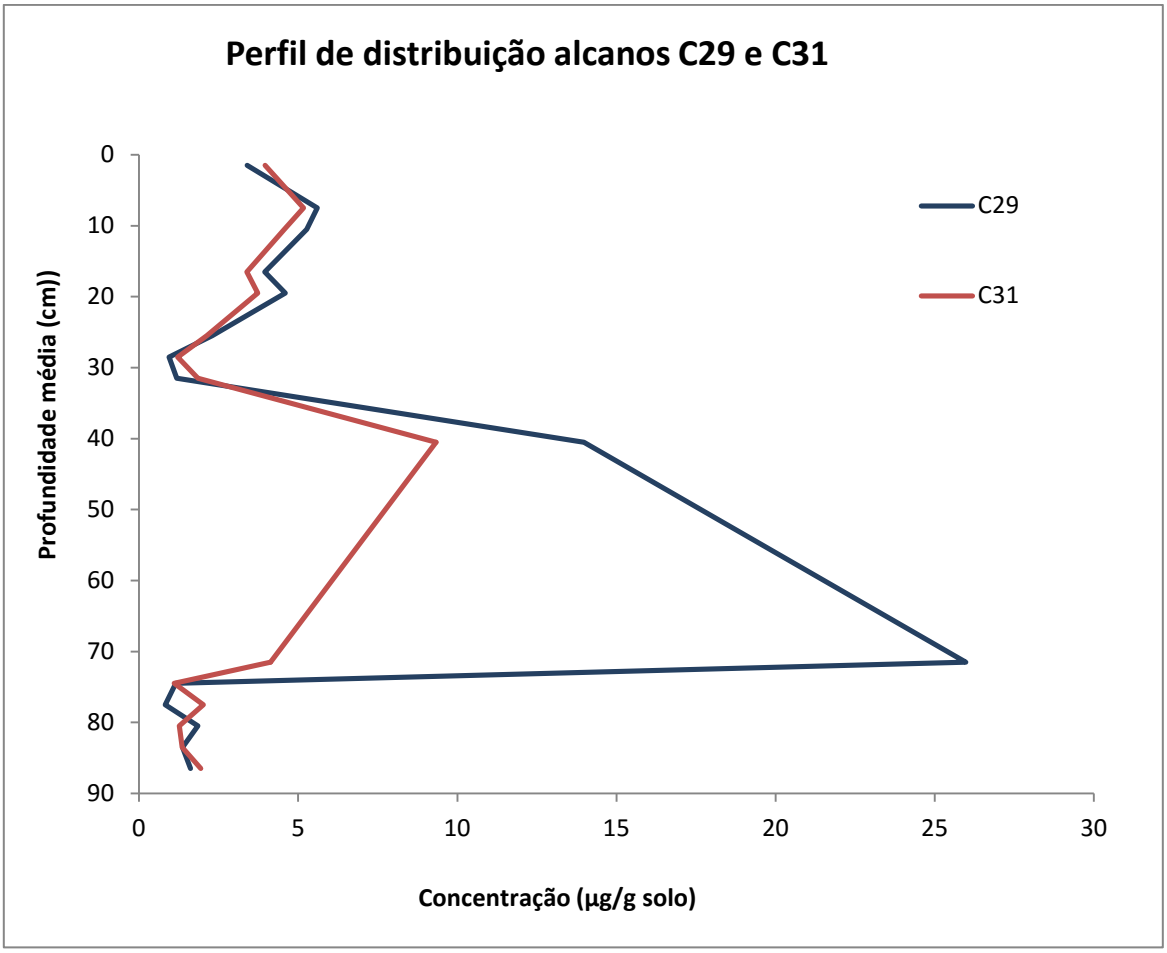


FIGURA 9 — DISTRIBUIÇÃO DE n-ALCANOS C_{29} E C_{31} AO LONGO DO PERFIL DE TURFA COLETADO

A alta concentração de todos os n-alcanos quantificados nas amostras 39-42 e 70-73, quando comparadas as concentrações obtidas nas demais amostras do testemunho, pode estar relacionada ao aumento significativo da umidade, e portanto de vegetações características do meio. O aumento de C_{23}, C_{25} e C_{31} podem estar relacionado ao aumento da presença de plantas do tipo *Sphagnum*, por exemplo, que segundo Ortiz *et al.* (2010) podem apresentar grandes concentrações de C_{23} e C_{31}, sendo C_{25} normalmente encontrado em tais vegetações. A presença significativa de C_{29}, por sua vez, está relacionada a plantas terrestres, que de acordo com Horikawa *et al.* (2010) pode refletir adaptações na camada lipídica das plantas, que devido a grande presença de umidade não necessitam de uma camada tão grossa para evitar a perda de água.

Aplicando o Índice Alcano (ZHANG *et al.,* 2006), as razões C_{23}/C_{29}, C_{23}/C_{31} descritas por Ortiz *et al.* (2010) e Nichols (2006) e a razão Paq, proposta por Ficken *et al.* (2010), também é possível fazer mais inferências quanto ao regime hidrológico e plantas predominantes na época de deposição dos compostos orgânicos da turfa (FIGURA 10). Valores abaixo de 0,5 encontrados para a maior parte das amostras do testemunho ressaltam a predominância de climas úmidos nos registros históricos. Foram identificados dois momentos onde o clima se encontrou evidentemente mais seco, além da condição atual da turfa, a amostra superior de solo, e também a inferior, correspondente ao período de deposição mais antigo estudado neste testemunho, que também apresentou evidências de alterações no regime hidrológico com tendência a clima com pouca ocorrência de chuva.

O padrão apresentado pelo IA também foi observado através das demais razões aplicadas, C_{23}/C_{29}, C_{23}/C_{31} e P_{aq}, evidenciando mudanças na vegetação local, adaptada ao clima naquele momento. Os períodos úmidos identificados pelo IA apresentaram uma redução nas demais razões avaliadas, exceto a razão C_{23}/C_{31}, que apresentou relação inversa para as amostras 39-42 e 70-73. Isso se deu pelo aumento significativo de C_{23} e também de C_{31} nestas amostras, representando uma maior predominância relativa de *Sphagnum*. Os demais períodos úmidos tiveram um aumento na presença de plantas terrestres de ambientes úmidos, com maior concentração de C_{29}, mas não dos musgos deste gênero.

Nos períodos em que os registros apontam períodos secos, portanto chuva em menor quantidade, foi observado um aumento nas razões de n-alcanos. Tal evento é justificado pela presença de plantas com camada lipídica adaptada para evitar a perda de água, conforme descrito por Horikawa *et al.* (2010), e consequente predominância dos alcanos n-C_{31}. Apesar da predominância do n-C_{31} também poder ser relacionada à presença de algumas espécies de *Sphagnum*, comum em ambientes úmidos, a concentração baixa de n-C_{23} para estas amostras descarta a possibilidade de representar o registro destas espécies.

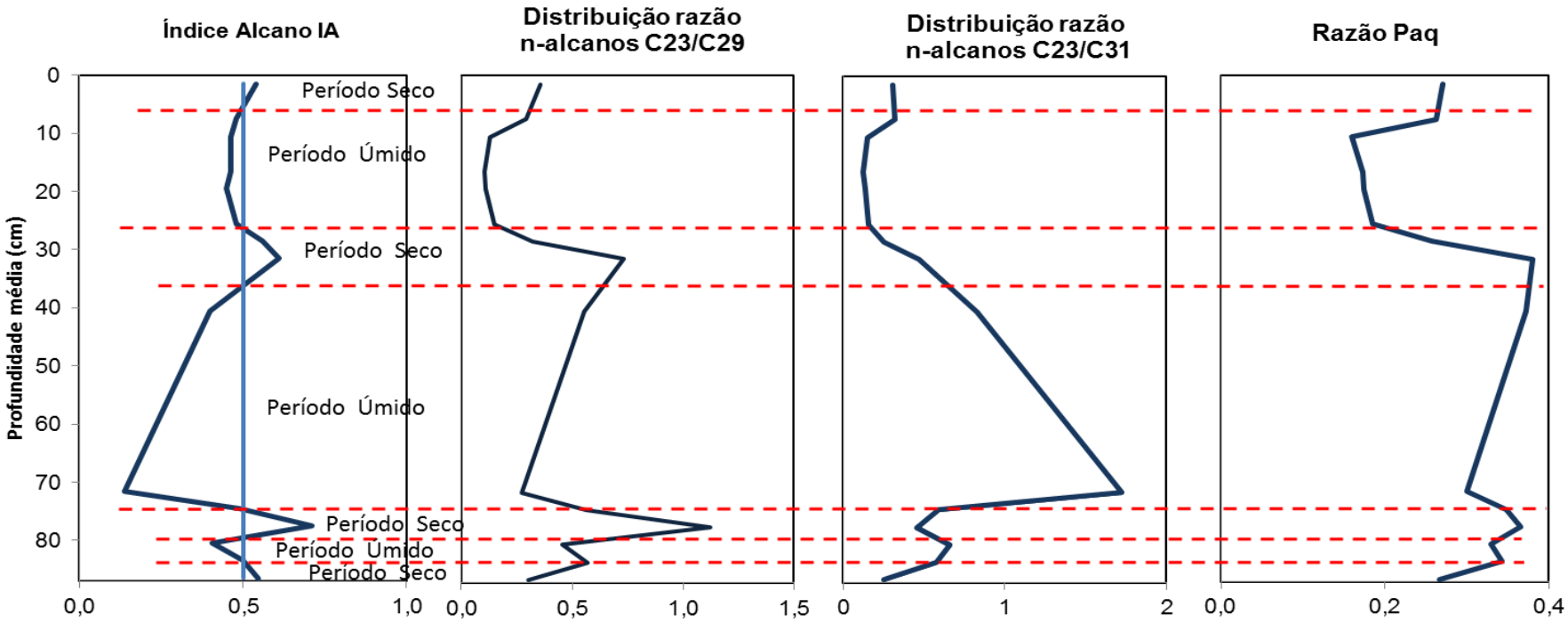


FIGURA 10 — ÍNDICE ALCANO E RAZÕES DE n-ALCANOS EM RELAÇÃO À PROFUNDIDADE DO TESTEMUNHO DE TURFA

De modo geral, observa-se que o clima da região de Rio Negrinho é predominantemente úmido dentro dos registros encontrados na turfa e, vem-se tornando mais seco, evento este que já foi detectado em situações anteriores. Apesar da predominância de climas úmidos e plantas terrestres vasculares, foram identificados eventos onde a presença de musgos do gênero *Sphagnum* também foi detectada juntamente com demais plantas.

Machado (2014) observou registros de eventos climáticos importantes do período Holoceno como a Pequena Idade do Gelo (Little Ice Age - LIA), Era Negra e Período Medieval Quente (PMQ) na região de Curitiba – PR e no sudoeste da Macedônia, através da utilização de biomarcadores, dentre eles os n-alcanos. Tal relação também poderia ser realizada para a região de Rio Negrinho a partir da datação das amostras, de modo a identificar o ano de deposição dos compostos. Assim, seria possível relacionar a presença ou não de determinadas plantas e a evidência de períodos de chuvas com os eventos importantes da época de deposição. É provável, por exemplo, que a predominância de clima úmido identificado seja correspondente ao final da LIA, época caracterizada por um clima mais quente e úmido, enquanto a tendência apresentada pela amostra correspondente a parte inferior do testemunho venha a caracterizar uma época mais seca.

Cruz *et al.* (2013) em seus estudos paleoclimáticos utilizando registros de isótopos de oxigênio em espeleotemas de cavernas nas regiões de Botuverá (SC), Iporanga (SP) e Oeste da Amazônia, no Peru, observou que as variações nos isótopos de espeleotemas da região Oeste da Amazônia e do Sul do Brasil apresentam o mesmo padrão. O nordeste do Brasil, por sua vez, apresentou um padrão inverso com os anteriores. Dessa forma é possível inferir que alterações climáticas observadas na região sul do Brasil também são capazes de representar padrões de alteração da Amazônia. Logo, os registros encontrados em Rio Negrinho podem representar não somente variações regionais em Santa Catarina e no Sul do Brasil, mas também alterações na Amazônia, região mundialmente conhecida pela sua exuberante biodiversidade ameaçada pelas alterações climáticas antropogênicas.

Tais evidências e possíveis relações dos resultados obtidos com demais estudos realizados no Brasil sobre mudanças climáticas podem ser melhor explicadas e representadas a partir de análises adicionais que complementariam o resultado obtido a partir da distribuição de n-alcanos. Ademais, limitações que podem influenciar no resultado destes estudos, como análises sem replicata, um único testemunho de turfa e a inexistência de datação das amostras, por exemplo, também poderiam ser esclarecidas a partir de demais análises como carbono orgânico total, nitrogênio total, datação de amostras e realização das análises para outros pontos de coleta.

6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos realizados em regiões de turfa de Rio Negrinho, em Santa Catarina se mostraram atraentes para avaliar registros paleohidrológicos através da quantificação de compostos n-alcanos como marcadores. Foram evidenciadas variações na distribuição dos n-alcanos que, muito provavelmente, podem ser associados à mudanças no regime hidrológico local, onde o clima se mostrou predominantemente úmido.

Os registros mostraram a presença de plantas vasculares como principal fonte de deposição de n-alcanos, demonstrando também a presença de musgos *Sphgnum* em algumas amostras. Também foram identificados períodos de seca, inclusive o período atual, que pode representar alterações influenciadas pela ação humana.

Como trabalhos futuros, sugere-se analisar a correlação entre teores de carbono orgânico total e nitrogênio total contido nas amostras, de modo a complementar e reforçar os resultados obtidos a partir dos n-alcanos. A construção de modelos matemáticos de previsão de chuvas utilizando n-alcanos também pode ser aplicada neste estudo,

Os resultados obtidos, provavelmente, podem ser representativos de alterações climáticas na Amazônia, região mundialmente conhecida por sua biodiversidade, que vem sendo ameaçada pelas mudanças climáticas atuais, a partir da realização das análises complementares, que poderiam tornar mais representativa a relação com os demais estudos, evidenciando a importância não apenas dos estudos paleoclimáticos como também de estudos deste gênero na região sul do Brasil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMESBURRY, M.; ROLAND, T. Bogs, bugs and bryophytes: reconstructing past climate from peatlands. Climática, 2013.

CARVALHO, D. F. de.; SILVA, L. D. B. da. Hidrologia. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Agosto de 2006. Manuscrito. Disponível em: <http://www.ufrrj.br/institutos/it/deng/leonardo/downloads/APOSTILA/HIDRO-Cap2-CH.pdf> Acesso em: 21 de Junho de 2015.

CHOW, V. T. Applied Hydrology. MacGraw-Hill, 1988.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003. Tese de Mestrado.

CRUZ, F. W.; CHENG, H.; SINHA, A.; WANG, X.; EDWARDS, R. L.; HORTA, F. M.; RIBAS, C. C.; VUILLE, M.; STOTT, L. D.; AULER, A. S. Climate change patterns in Amazonia and biodiversity. Nature Communications 4, 2013.

DE SÁ JÚNIOR, A. Aplicação da Classificação de Köppen para o zoneamento climático do Estado de Minas Gerais. Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2009. Tese de Mestrado.

DÍAZ, M.F.; ZEGERS, G. & LARRAÍN, J. Antecedentes sobre la importancia de las turberas y el pompoñ en la Isla de Chiloé. Fundación Senda Darwin, CASEB, Chile, 2005.

EGLINTON, T. I.; EGLINTON, G. Molecular proxies for paleoclimatology. Earth and Planetary Science Letters, v. 275, n. ½, 2008.

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

FROEHNER, S., SOUZA, D. B., SCAPULATEMPO, C. F., MACHADO, K. S., BLENINGER, T. Distribution of n-alkanes in lacustrine sediments from subtropical lake in Brazil. Chemie der Erde – Geochemistry 71(2) 171-176, 2010.

HORIKAWA, K.; MURAYAMA, M.; MINAGAWA, M.; KATO, Y.; SAGAWA, T. Latitudinal ans downcore (0-750 ka) changes in n-alkane chain lengths in the eastern equatorial Pacific. Quaternay Research, v. 73, n. 3, 2010.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. Introduction to organic geochemistry. Massachussets: Blackwell, 2005.

LANGDON, P.; HUGHES, P.; BROWN, T.; Peat stratigraphy and climate change. Quaternay International, Guest Editorial, v. 268, 2012.

MACHADO, K.S. Mudanças Climáticas e Antropogênicas observadas por biomarcadores em estudos paleogeoquímicos. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014. Tese de Doutorado.

MARENGO, José Antônio. Água e mudanças climáticas. Estud. av., São Paulo, v. 22, n. 63, p. 83-96, 2008.

MATER, L.; ALEXANDRE, M.R.; HANSEL, F., A.;MADUREIRA,L.,A.,S., Assesment of Lipid Compounds and Phosphorus in Mangrove Sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil, J.Braz. Chem. Soc., v.15, n.5, p.725-734, 2004.

MCCLYMONT, E. L., PENDALL, E., NICHOLS, J. Stable isotopes and organic geochemistry in peat: Tools to investigate past hydrology, temperature and biogeochemistry. Pages News 18(1), 15-18, 2010.

MCKNIGHT, T. L; HESS, D. 'Physical Geography: A Landscape Appreciation'. Upper Saddle River, New Jersey, pp. 200-1, 2000.

MENDONÇA, F.; DANNI-OLIVEIRA, I. M. Climatologia: noções básicas e climas no Brasil. São Paulo: Oficina de textos, 206p, 2007.

NICHOLS, J. E.; BOOTH, R. K.; JACKSON, S. T.; PENDALL, E. G.; HUANG, Y. Paleohydrologic reconstruction based on n-alkane distributions in ombrotrophic peat. Organic Geochemistry 37 1505-1513, 2006.

ORTIZ, J.E.; GALLEGO, J. L. R.; TORRES,T.; DÍAZ, A. B.; SIERRA, C. Palaeoenvironmental reconstruction of Northern Spain during the last 8000 cal

yr BP based on the biomarker content of the Roñanzas peat bog (Asturias), Organic Geochemistry, Volume 41, Issue 5, May 2010.

ROCHEFORT, L. Sphagnum - A keystone genus in habitat restoration. The Bryologist 103:503-508, 2000.

ROHLING, E. J.; MAYEWSKI, P. M.; ABU - ZIED, R. A-Z.; CASFORD, J.; HAYES, A. H. Holocene atmosphere-ocean interactions: records from Greenland and the Aegean Sea. Climate Dynamics, v. 18, n. 7, 2002.

ROLIM, G. de S.; CAMARGO, M. B. P.; LANIA, D. G.; MORAES, J. F. L. Classificação climática de Köppen e de Thornthwaite e sua aplicabilidade na determinação de zonas agroclimáticas para o estado de São Paulo. Bragantia, Campinas, v. 66, n. 4, p. 711-720, 2007.

RULLKÖTTER, J. Organic matter: the driving force for early diageneses. In: SCHULZ, H. D.; ZABEL, M. (Ed.). Marine Geochemistry. Berlin: Springer, 2006.

SÁ JÚNIOR, A. Aplicação da Classificação de köppen para o zoneamento climático do Estado de Minas Gerais. Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2009. Tese de Mestrado.

SANTOS, I.; KOBIYAMA, M.; BRAGA, S. M.; MARANGON, F. H. S.; DELARIZZA, R. A.; LOPES, F. C. A.; SOUZA, R. M.; GRISON, F.; CHAFFE, P. L. B. Monitoramento geobiohidrológico em microbacia experimental de segunda ordem, no município de Rio Negrinho-SC, Brasil. In: VII Simpósio Nacional de Geomomorfologia e II Encontro Sul-Americano de Geomorfologia, Belo Horizonte. Dinâmica e Diversidade de Paisagens. Belo Horizonte, UFMG, p. 1-10, 2008.

SCHELLEKENS, J., BUURMAN, P. n-Alkane distributions as palaeoclimatic proxies in ombrotrophic peat: The role of decomposition and dominant vegetation. Geoderma 164, 112-121, 2011.

SCHILMAN, B.; BAR-MATTHEWS, M.; ALMOGI - LABIN, A.; LUZ, B. Global climate instability reflected bay Eastern Mediterranean marine records during the Late Holocence. Paleogeography, Palaeclimatology, palaecology, v. 176, n, 1-4, 2001.

SMART, M. M.; RADA, R. G.; DONNERMEYER, G. N. Determination of Total Nitrogen in Sedments and Plants Using Persulfate Digestion. Water research, v. 17, 1983.

SPERA, A. M. Registro de variações ambientais dos últimos 3000 anos da Região da Ria do Mamanguá, Rio de Janeiro, utilizando marcadores orgânicos moleculares. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Tese de Mestrado.

SUMMONS, R. E. Biogeocheminal cycles: a review of fundamental aspects of organic matter formation, preservation and composition. In: ENGEL, M. H.; MACKO, S. A. (Ed.). Organic Geochemistry: principles and applications. New York: Plenum, 1993.

TISSOT, A. P.; WELTE, D. H. Petroleum formation and ocurrence. Berlin: Spinger- Verlag, 1978.

TREWARTHA, G.T. An Introduction to Climate. McGraw-Hill, New York, 402p, 1954.

VAREJÃO - SILVA, M. A. Meteorologia e climatologia. Recife: INMET, 2006.

YAMAMOTO, S.; KAWAMURA, K.; SEKI, S.; MEYERS, P. A.; ZHENG, Y.; ZHOU, W. Paleoenvironmental significance of compound-specific d13C variations in n-alkanes in the Hongyuan peat sequence from southwest China over the last 13 ka. Organic Geochemistry, 41, 491-497, 2010.

ZHANG, Z.; ZHAO, M.; EGLINTON, G.; LU H.; HUANG, C. Leaf wax lipids as paleovegetational and paleoenvironmental proxies for the Chinese Loess Plateau over the last 170 kyr. Quaternary Science Reviews, 25(5-6), 575-594, 2006.

APÊNDICES

CRONOGRAMA UTILIZADO PARA REALIZAÇÃO DAS ANÁLISES

Fases	Descrição	Previsão
Etapa 1	Preparação da amostra através da liofilização do sedimento.	Fevereiro/2015
Etapa 2	Preparação dos padrões, detecção dos tempos de retenção e construção das curvas de calibração no GC-FID.	Março/2015
Etapa 3	Testes de extração.	Abril/2015
Etapa 4	Realização das análises de extração dos n-alcanos, clean up e cromatografia utilizando GC-FID.	Setembro/2015 a Outubro/2015
Etapa 4	Análise dos resultados	Novembro/2015
Etapa 5	Considerações finais	Novembro/2015