

3

Fundamentação teórica

3.1.

Parâmetros físico-químicos

3.1.1.T°C

Este parâmetro é considerado de suma importância na qualidade de águas, pois reflete as variações sazonais, isto é, sua alteração pode levar ao aumento da taxa de reações químicas e biológicas, que se desenvolvem na faixa usual de T°C, funcionando, portanto, como um catalisador; diminui a solubilidade dos gases, como, por exemplo, o oxigênio dissolvido; aumenta a taxa de transferência para a coluna d'águas de gases produzidos na camada sedimentar e dissolvidos na água intersticial aos sedimentos, o que pode gerar a liberação de gases reduzidos de mau cheiro como o metano e o ácido sulfídrico (Baumgarten & Pozza, 2001; Strickland & Parsons, 1972). Este parâmetro está relacionado com a transferência de calor por radiação, condução e convecção (APHA, 1998).

3.1.2.Salinidade

A concentração de sais minerais dissolvidos na água é usualmente expressa como salinidade. Os principais íons responsáveis pela formação de sais na água do mar estão os ânions cloretos, sulfetos e bicarbonatos e os cátions de sódio, cálcio, magnésio e potássio. Os sais dissolvidos e ionizados presentes na água são transformados em eletrólitos capazes de conduzir a corrente elétrica. O teor de sais dissolvidos e a condutividade elétrica estão proporcionalmente relacionados permitindo estimar o teor de sais apenas medindo a condutividade na água. A medida é feita através de condutivímetro e a unidade de condutância adotada pelo Sistema Internacional de Unidades é Siemens (S) ou apenas é definida como uma quantidade sem unidade. Como a condutividade aumenta com a T°C, emprega-se 25°C como T°C padrão. A salinidade da água é obtida indiretamente a partir de cálculos que envolvem a condutividade e a T°C da água. Existem outros métodos para medir a salinidade,

como o salinômetro, o CTD (condutividade, temperatura e profundidade) entre outros (Grasshoff *et al.*, 2000; Baumgarten *et al.*, 2010). Na legislação ambiental a salinidade é referida para dividir os ambientes aquáticos nas classes caracterizando o tipo de água conforme a quantidade de sal mencionadas na Resolução n.º 357 (CONAMA, 2005), tais quais: águas doces como as que apresentam até 0,5 g de sais por 1000 g de solução; águas salobras com salinidade maior que 0,5; e as águas salinas como aquelas com salinidade maior ou igual a 30. Muitos procedimentos analíticos são influenciados pela salinidade bem como o comportamento de organismos aquáticos. Os procedimentos de algumas análises e o comportamento da biota são bastante influenciados pela salinidade (Cordeiro, 2006). Assim como a T°C, a salinidade é considerada uma propriedade conservativa da água, que pode ser formada na superfície como na zona de mistura (Eça, 2009).

Segundo Esteves (1998) as diferenças entre os valores de salinidade nos ambientes aquáticos continentais resulta de uma série de fatores como a diferença do intemperismo e composição das rochas e solos da bacia de drenagem; a influência e composição das águas subterrâneas; a precipitação atmosférica; a influência marinha e o balanço entre evaporação e precipitação são destacados.

3.1.3. Potencial Hidrogeniônico

O pH é um parâmetro frequentemente descrito como uma 'variável mestre' na água do mar e em outros sistemas aquáticos quando algumas características, processos e reações são pH-dependentes. O pH representa a atividade dos íons hidrônios livres na água, que resultam primeiramente da dissociação da própria molécula da água que posteriormente é ligada pelo hidrogênio proveniente de outras fontes naturais e/ou antrópicas. Exemplos como a carga de superfície do material particulado (que por sua vez afeta a adsorção de metais traço e outras espécies químicas) e as reações de complexação de muitos metais. No entanto, o pH da água do mar é normalmente considerado como parte do sistema de dióxido de carbono, que é considerado o principal tampão de pH na água do mar. Nos últimos anos tem sido uma espécie de renascimento na medição do pH da água do mar, principalmente com o objetivo de utilizar dados pH para seguir as mudanças no sistema de dióxido de carbono decorrentes de processos físico-químicos ou biológicos. O pH determina a especiação química nos corpos de água e influencia o transporte, degradação e

destino de elementos químicos e compostos diversos Grasshoff *et al.*, 1999; Baumgarten *et al.*, 2010; Cordeiro, 2006). As águas doces das classes 1, 2, 3 e 4 devem apresentar pH entre 6 a 9; águas salinas das classes 1, 2 e 3 e salobras classes 1 e 2 devem apresentar pH entre 6,5 e 8,5 e águas salobras de classe 3 e efluentes devem apresentar pH de 6 a 9 (CONAMA, 2005).

3.1.4.Oxigênio Dissolvido

O dióxido de carbono e o oxigênio molecular encontrados na atmosfera e nas águas, geralmente na forma dissolvida são as principais fontes químicas de oxigênio. No ar ele está presente, aproximadamente, 21% v/v e na água marinha apresenta concentração média de 8 mg L⁻¹. Entre outras fontes estão os íons nitrato e sulfato presentes nos ecossistemas terrestres e aquáticos (Baumgarten *et al.*, 2010).

O oxigênio e o gás carbônico são os únicos gases que desempenham papel importante em processos biológicos, tais como fotossíntese, respiração e decomposição da MO. A principal fonte dos gases para os oceanos é a atmosfera, devido às permanentes trocas entre a camada mais superficial da água e a atmosfera de contato, onde esta troca ocorre em ambos os sentidos.

Este parâmetro é muito utilizado na verificação da qualidade da água. Segundo o CONAMA (2005) as concentrações de oxigênio para águas naturais doces e salinas devem ser de Classe 1: maior que 6 mg L⁻¹; Classe 2: maior que 5 mg L⁻¹; Classe 3: maior que 4 mg L⁻¹; e Classe 4: maior que 2 mg L⁻¹. As águas salobras de Classe 1 devem ser maior que 5 mg L⁻¹; Classe 2: maior que 4 mg L⁻¹; e Classe 3 : maior que 3 mg L⁻¹.

3.1.5.Zona Eufótica

A transparência da água pode ser considerada uma medida oposta à turbidez, no ponto de vista ótico. Isto depende de muitos fatores entre eles a qualidade das partículas em suspensão, orgânicas ou inorgânicas. Além disso, a presença de compostos químicos que atribuem cor à água pode também modificar a sua transparência (Baumgarten *et al.*, 2010).

Considerando a luminosidade, um corpo d'água pode ser dividido em dois compartimentos: zona eufótica e zona afótica (sem luz).

A zona eufótica depende da capacidade do meio em atenuar a radiação subaquática. O limite inferior da zona eufótica é geralmente assumido como sendo aquela profundidade onde a intensidade da radiação corresponde a 1% da que atinge a superfície (Pompêo, 1999).

Para estimar a ZE é necessário usar o disco de Secchi que de forma indireta estima-se o coeficiente de atenuação difusa da água para a luz não direcional, para isto basta anotar a profundidade (metros) na qual seja o limite visível do disco de Secchi, considerando este como D_s , com uma relação empírica estabelecida por Idso e Gilbert (1974) onde:

$$K' = 1,7/D_s$$

Sendo assim a ZE é calculada de forma que:

$$ZE = 4,6/K'$$

3.2.

Biogeoquímica de nutrientes Inorgânicos

A ciclagem de nutrientes pode ser dita como a circulação feita pelos elementos e compostos inorgânicos essenciais para a vida partindo do ambiente para os organismos e destes novamente para o ambiente (Odum, 1988).

Os sistemas estuarinos representam a principal fonte de nutrientes para os ecossistemas marinhos, assim como estes também fornecem material para os estuários. A partir da drenagem continental, os estuários captam, concentram e transportam materiais ricos em nutrientes para os ecossistemas costeiros interferindo nas variáveis bióticas e abióticas (Day-Jr *et al*, 1989; Tappin, 2002). Inúmeras variáveis climáticas atuam na forma das bacias hidrográficas onde se encontra uma região estuarina. Estas variações refletem nas proporções de material em suspensão, incluindo os sais nutrientes que absorvidos pela comunidade fitoplanctônica, participam na produção de compostos durante a fotossíntese (Mendes Filho, 2009).

No ambiente marinho, os principais sais nutrientes dissolvidos são os inorgânicos nitrogenados (amônio, nitrito, nitrato) além de fosfato e silicato, os quais condicionam o desenvolvimento dos organismos fitoplanctônicos. (Costa, 1991; Eschrique, 2007).

3.2.1.Espécies nitrogenadas

3.2.1.1.Nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato

O nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) nos rios e estuários é representado por três espécies principais: amônio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-), sendo que o nitrato é a forma mais estável e mais abundante. O nitrogênio orgânico dissolvido é predominante em rios tropicais e subárticos. A procedência dessas formas inorgânicas e orgânicas vem do fluxo terrestre, de aportes antropogênicos e da produção biológica no sistema aquático (Melo, 1998).

O nitrogênio amoniacal está presente sob duas formas dissolvidas na água: a amônia (NH_3) e o íon amônio (NH_4^+) cujas proporções são dependentes da $T^\circ\text{C}$, salinidade, pH ou da composição iônica do ambiente. Na água do mar há predominância do íon amônio, principalmente, quando o pH é menor que 8,5, já a amônia prevalece em pH maior que 10, sendo esta forma a mais tóxica, pode ser um problema em águas com pH elevado quando estas recebem grande aporte de nitrogênio amoniacal (Carmouze, 1994; Baumgarten *et al.*, 2010).

O íon amônio (NH_4^+) é a espécie preferencialmente utilizada para a síntese proteica na assimilação ou consumo pelo fitoplâncton. Os compostos de nitrogênio orgânico na forma particulada e dissolvida, resultantes da morte de organismos são rapidamente decompostos em nitrogênio amoniacal por muitas espécies de bactérias proteolíticas, decompositoras de MO (Aminot *et al.*, 1983).

No ciclo do nitrogênio, o nitrito é a espécie intermediária entre o amônio e o nitrato no processo de oxidação, é um elemento instável pode ser oxidado a nitrato ou reduzido a amônio, dependendo das condições de oxidação-redução do ambiente.

O nitrato é a forma oxidada mais estável do nitrogênio na água. Este é regenerado por bactérias a partir do nitrogênio orgânico na amonificação. A produção de nitrato faz parte do processo de nitrificação sendo a oxidação enzimática do amônio, intermediada pelo nitrito.

Segundo o CONAMA (2005) o limite máximo em águas salinas e salobras para o amônio e nitrato é de $28,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N para Classe 1 e de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N para classes 2 e 3; para o nitrito é de $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N para classe 1 e de $14,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N para classes 2 e 3.

3.2.1.2.Fósforo inorgânico

O processo de decomposição através da erosão gradativa de rochas fosfáticas sedimentares, as quais são os maiores reservatórios de fósforo libera fosfatos, os quais entram nos ecossistemas e são ciclados. A maior parte desse fósforo mineral é eliminada por dissolução até os oceanos e uma pequena parte é aproveitada por seres marinhos.

O aporte de fósforo inorgânico em ambientes aquáticos está na forma de fertilizantes, detergentes, anticorrosivos, efluentes domésticos, aditivos, etc. A ciclagem do fosfato ocorre através de cadeias alimentares. O fósforo inorgânico tem função relevante na produtividade aquática e na qualidade de águas interiores. As altas concentrações indicam fontes antropogênicas e desencadeiam processo de eutrofização e até mesmo florações indesejáveis quando há alta disponibilidade de nutrientes nitrogenados (Rocha *et al.*, 2004).

Na legislação do CONAMA (2005) apenas referencia o fósforo total que representa o conjunto das formas fosfáticas dissolvidas e particuladas.

3.3. Pigmentos fotossintetizantes

A clorofila é o principal pigmento fotossintetizante do reino Plantae tanto no ambiente marinho como terrestre (Jeffrey & Mantoura, 1997).

A determinação de pigmentos é usada como uma avaliação da biomassa fitoplancônica, podendo ser empregada na determinação de índices de assimilação de nutrientes juntamente com medidas de produtividade primária. A correlação entre concentração de clorofila e disponibilidade de nutrientes é, geralmente, direta. Quando uma região apresenta altas concentrações de ambos, pode ser considerada eutrofizada ou em processo de eutrofização (Mayr *et al.*, 1989).

A clorofila tem a função de converter a energia luminosa em energia química através do processo de fotossíntese, dado que toda a produção orgânica de um ecossistema aquático depende dos organismos fotossintetizantes, é fundamental que se considere a medida desta produção como o ponto de partida inicial para uma avaliação sobre o potencial sustentável do mesmo (Tundisi & Tundisi, 1976; Jeffrey & Mantoura, 1996).

A produtividade primária de um ambiente depende da sua capacidade de proporcionar alimento para os organismos, isto é, a sua riqueza em nutrientes que possibilitem a vida e a reprodução de organismos aquáticos. A produção

primária refere-se à fixação de carbono inorgânico produzindo MO a partir da fotossíntese (Esteves, 1988).

O conhecimento sobre a distribuição do fitoplâncton em termos da concentração de clorofila *a* (Chl-*a*) em águas oceânicas é importante para os estudos de produção primária (Lunghrust & Harrison, 1989), para a determinação do papel dos oceanos nos ciclos biogeoquímicos (ciclo do carbono e outros) (Holligan *et al.*, 1989; Deuser *et al.*, 1990), poluição (Hardim Jr., 1979), para os estudos de dinâmica dos oceanos e correntes costeiras (Tayler & Stumpf, 1989), entre outros.

Devido a função fotossintetizante da Chl-*a* faz com que esta seja um indicador exclusivo da biomassa planctônica e da produtividade, é talvez o parâmetro bioquímico mais medido na oceanografia.

Com a análise de diferentes tipos de pigmentos, como é o caso das clorofilas *a*, *b* e *c* (Chl-*a*, Chl-*b* e Chl-*c*) aliado à determinação de outros pigmentos, é possível estimar as famílias de microalgas que prevalecem em uma região e, assim, utilizá-las como organismos bioindicadores da qualidade do ambiente, de acordo com as características e propriedade taxinômicas (Jeffrey & Mantoura, 1997).

3.4.

Abundância bacteriana

As bactérias têm a função de decomposição e mineralização não só da MO formada pela produção primária autóctone, mas também da MO oriunda da bacia de drenagem, permitindo que os nutrientes inorgânicos sejam reaproveitados pelos produtores primários. Este processo é bem definido já que as bactérias heterotróficas desempenham um papel importante na estrutura e dinâmica das cadeias alimentares e dos ciclos biogeoquímicos (Esteves, 1998; Souza *et al.*, 2009; Andrade *et al.*, 2003). Estes organismos são responsáveis pelas transformações entre o carbono orgânico dissolvido (COD) e o carbono orgânico particulado (COP) para o carbono orgânico e o balanço entre a produção primária e respiração (Azam *et al.* 1983).

No caso do ambiente marinho, o termo microorganismo tem uma abrangência taxonômica mais ampla que o usual e inclui desde vírus até micrometazoários, passando pelas bactérias heterotróficas, cianobactérias, protistas, microalgas e fungos (Stanier *et al.*, 1971). A visão tradicional sobre a importância das bactérias nos ecossistemas marinhos enfatiza a decomposição

da MO e a remineralização dos nutrientes nos processos biogeoquímicos. As bactérias utilizam cerca da metade da MO produzida pelo fitoplâncton (Bidle & Azam, 1999) e estudos recentes mostram que as bactérias podem acelerar dramaticamente a dissolução das carapaças de sílica das diatomáceas, tendo assim papel crucial no controle da produtividade do fitoplâncton e da reciclagem e utilização de sílica e carbono nos oceanos (Bidle & Azam, 1999). Além da fundamental importância nos ciclos biogeoquímicos, as bactérias podem ter também participação expressiva na assimilação de MO dissolvida e na transferência de carbono orgânico particulado para os níveis tróficos superiores, através da alça microbiana (Pomeroy, 1974; Azam *et al.*, 1983; Sherr & Sherr, 2002).

3.5.

Carbono orgânico dissolvido

O processo de decomposição da MO, além de liberar nutrientes para o ambiente, também produz CO_2 e CH_4 , gases que promovem o Efeito Estufa bem como carbono orgânico dissolvido (COD), que é fonte de energia para a cadeia trófica decompositora (Begon *et al.* 2006) e até mesmo para níveis mais elevados da teia trófica (Pace & Cole, 2002). O COD pode ser derivado de fonte autóctone ou alóctone. O COD é um dos mais dinâmicos reservatórios de carbono da biosfera, tendo grande influência sobre o ciclo global do carbono. Além de ser consumido pelas bactérias aquáticas, o COD também é degradado pela luz solar (Suhett *et al.*, 2006).

3.6.

Composição Elementar

A principal fonte de material particulado orgânico é proveniente do fitoplâncton, além de seus detritos e de *pellets* fecais de zooplâncton. Esse material é de suma importância na cadeia trófica aquática. A análise quantitativa do material orgânico particulado traz informações sobre a produtividade da água e serve de base para estudos de fluxos de material orgânico particulado vindo do fitoplâncton e sua relação com os ecossistemas bentônicos e pelágicos (Baumgarten, 2010). Assim como conhecer a origem, os processos e características da composição geoquímica de todo o ecossistema estuarino (Cordeiro, 2006).

A razão C/N (Carbono:Nitrogênio) é determinada a partir de análise elementar e é uma ferramenta bastante utilizada para determinação da origem da MO para o meio e de seus processos diagenéticos. Plantas e organismos liberam através da degradação de seus tecidos, tanto carbono quanto nitrogênio, constituintes das estruturas de suas proteínas. A entrada de material orgânico por esgoto doméstico fornece quantidades relativamente maiores de carbono do que o aporte derivado de plantas. Assim, a razão C/N pode servir como reforço para o uso de esteróis como indicadores de poluição antrópica (Lourenço, 2003 *apud* Cordeiro, 2006).

3.7.

Composição Isotópica

As razões C/N, o $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ têm sido amplamente utilizados para distinguir a MO procedente de fontes marinhas, da MO proveniente de fontes terrestres (Meyers, 1997; Baêta, 2008).

A razão isotópica de um elemento é definida através da partição entre o isótopo mais pesado e o mais leve. Sendo definida como $R = X_P/X_L$ (onde X_P refere-se ao pesado e X_L ao leve) (Foguel & Cifuentes, 1993).

O carbono possui dois isótopos estáveis o ^{12}C e o ^{13}C , cujas abundâncias são reportadas em 98,89% e 1,11%, respectivamente. A diferença de massa entre os isótopos resulta em diferentes frequências vibracionais ou taxas de reações para as moléculas isotópicas, levando ao fracionamento natural dos isótopos (Mackenzie, 1985).

No ambiente marinho, os principais processos de fracionamento são a fotossíntese que leva ao enriquecimento do isótopo mais leve ^{12}C na MO, as reações de troca isotópica entre o gás carbônico e as espécies de carbonatos marinhos que levam ao enriquecimento do isótopo mais pesado ^{13}C . (Foguel & Cifuentes, 1993).

As plantas terrestres podem incorporar o carbono através de dois principais mecanismos: o mecanismo Calvin (C_3) que é realizado principalmente pelas Gimnospermas apresentando um fracionamento $\delta^{13}\text{C} \sim -20\text{‰}$ em comparação com a razão isotópica originária do CO_2 (carbono inorgânico) utilizado. O mecanismo de Hatch-Slack (C_4) que é realizado pelas gramíneas com fracionamento $\delta^{13}\text{C}$ entre -8‰ e -12‰ . Há ainda o mecanismo CAM de plantas suculentas cuja assinatura isotópica está na faixa de -20‰ (Meyers, 1994).

Devido a razão isotópica do CO_2 atmosférico ser de aproximadamente -7‰, a MO produzida por vegetais terrestres têm, em média, $\delta^{13}\text{C}_{\text{de}}$ -27‰ para plantas do tipo C_3 e de -14‰ para plantas do tipo C_4 e CAM (Meyers, 1994). O fitoplâncton de origem marinha, tem como principal fonte de carbono orgânico o íon bicarbonato (HCO_3^-), forma predominante no pH da água do mar. Como o bicarbonato dissolvido possui $\delta^{13}\text{C}$ e 0‰, a MO produzida pelas algas marinhas apresentam $\delta^{13}\text{C}$ entre -22 e -20‰. Em ambientes de água doce, o fitoplâncton utiliza o CO_2 dissolvido em equilíbrio com a atmosfera, produzindo uma assinatura isotópica similar às plantas presentes na bacia de drenagem local (-35 a -25‰) (Meyers, 1994). Os valores de razão isotópica de carbono encontrados em efluentes apresentam-se na faixa de -26‰ (Andrews *et al.*, 1998; Maksymowska *et al.*, 2000).

A razão isotópica do $\delta^{15}\text{N}$ pode ser utilizada para indicar a origem da MO em lagos e áreas costeiras (Macko *et al.*, 1993), e ainda pode ser utilizada em estudos sobre a assimilação de nitrogênio, no estudo da dinâmica alimentar na cadeia trófica e na avaliação da disponibilidade de nutrientes em escala geológica (Drufel & Williams, 1992; Pedersen & Calvert, 1995; Velinsky & Fogel, 1999).

As variações isotópicas do nitrogênio no sistema marinho podem ser explicadas a partir da dinâmica dos compostos inorgânicos de nitrogênio – fixação ($\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ de 0 a 3‰), nitrificação ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$ de ~35‰). E denitrificação ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$ de ~20‰) em águas superficiais e em menor extensão, pela estrutura trófica do ecossistema (Kerhervé *et al.*, 2001).

O principal mecanismo de incorporação do nitrogênio no mar ocorre pelo processo de nitrato redução feito pelo fitoplâncton, sendo a assinatura isotópica relatada entre -2 a +4‰ (Summons, 1993). Quando há baixa oxigenação das águas a utilização da ferramenta de razão isotópica de nitrogênio pode ser dificultada pela denitrificação na identificação das fontes de MO, isto devido a liberação seletiva de $^{14}\text{N}_2$ e o nitrato remanescente torna-se enriquecido em ^{15}N (Meyers, 1997).

A $\delta^{15}\text{N}$ encontrada no material particulado apresenta valores entre -3 a +18‰. As composições mais negativas podem resultar da fixação microbiana do nitrogênio ou da inclusão de tecidos terrestre no material particulado. Valores mais positivos são obtidos abaixo da zona eufótica ou ao longo do gradiente de salinidade em estuários. Em ambientes terrestres o nitrogênio é normalmente assimilado através do mecanismo de fixação e a assinatura isotópica obtida pelas plantas fixadoras varia entre -6 a +6‰ (Macko *et al.*, 1993).

A $\delta^{15}\text{N}$ observada em efluentes apresenta-se geralmente enriquecida em ^{15}N , com valores variando-se de -1 a +11‰ (Owens, 1987).

3.8. Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos constituem uma das principais classes dos compostos orgânicos e são também componentes abundantes da MO nas zonas costeiras, estão presentes na composição da MO de origem vegetal e animal e na composição do petróleo (UNEP, 1992). Estas substâncias têm sido utilizadas como indicadores de eventos de processos naturais e antrópicos no ambiente. Devido à estabilidade química a processos de degradação, à presença de uma estrutura molecular estável e por estarem associados à introdução de petróleo e seus derivados e à combustão destes produtos, estes marcadores têm sido amplamente estudados nas mais diversas regiões do planeta (Volkman *et al*, 1992).

Os referidos compostos podem ser produzidos tanto por processos naturais quanto antropogênicos. Aos naturais estão associadas às fontes biogênicas (síntese por organismos vegetais e animais) e pirogênicas (queima de biomassa) (Commendatore & Esteves, 2004; Gao & Chen, 2008).

Os hidrocarbonetos de origem antrópica dividem-se em petrogênica (introdução direta de petróleo) ou pirogênica (combustão incompleta de combustível fóssil) que chegam ao ambiente marinho através da deposição atmosférica do material particulado. Antes de serem depositados nos sedimentos, onde podem ser preservados por longos períodos, estes compostos estão sujeitos a vários processos presentes na coluna d'água (Martins, 2005).

Processos como vazamentos de óleo, submarinos ou costeiros, erosão do solo e sedimentos antigos seguidos dos transportes aéreos ou fluviais, incêndios florestais e, em menor extensão, diagênese prévia da MO no ambiente marinho, contribuem com hidrocarbonetos para o mar (NRC, 1985). Muitos hidrocarbonetos alifáticos e HPAs têm origens nas bactérias ou nas plantas superiores terrestres. Esses organismos biossintetizam hidrocarbonetos durante o metabolismo ou após a sua morte e decomposição. Estes compostos também são formados pela combustão do carvão, petróleo e madeira (Grimmer *et al*, 1983). Os constituintes do petróleo são moléculas hidrofóbicas, apresentando baixa solubilidade em água, o que contribui para sua persistência no meio ambiente. Os hidrocarbonetos sofrem uma adsorção nas partículas do material

em suspensão, o que provoca forte tendência a acumularem-se nos sedimentos (Ehrligh *et al.*, 1982; Bicego, 1988; Kennish, 1996; Taguinushi, 2001).

3.8.1. Hidrocarbonetos Alifáticos

Os hidrocarbonetos alifáticos correspondem a uma vasta classe de compostos orgânicos na qual uma das características é a baixa polaridade destas moléculas. Pertencem à esta classe, os alcanos e ciclo-alcanos (cadeia normal e ramificada), alcenos e ciclo-alcenos (cadeia normal e ramificada), alcinos, terpanos, hopanos e esteranos, entre muitos outros compostos.

Os n-alcanos são de cadeia aberta não-ramificada, que podem ser sintetizados por organismos terrestres, como plantas superiores e bactérias, ou por seres marinhos fitoplâncton e zooplâncton, predominando a síntese de cadeias carbônicas ímpares. No fito e zooplâncton marinhos e algas bentônicas, há abundância de cadeias ímpares entre n-C₁₅ e n-C₂₁, predominando a n-C₁₇, algumas espécies de zooplâncton e de bactérias podem produzir n-alcanos de cadeia longa, sem predomínio de cadeias pares ou ímpares (Volkman *et al.*, 1980; Blumer *et al.*, 1971; Carro *et al.*, 2006).

Os aportes naturais de origem continental são constituídos, na maioria, por n-alcanos derivados de ceras cuticulares de plantas vasculares, por exemplo, o mangue. Estes compostos possuem cadeias moleculares longas e com número ímpar de carbonos n-C₂₃ a n-C₃₅, predominando n-C₂₇, n-C₂₉ e n-C₃₁ dependendo da vegetação do ambiente (Eglinton & Hamilton, 1967). Já os n-alcanos de fontes petrogênicas apresentam as mais variadas distribuições, dependendo das fontes específicas, sejam de petróleo bruto ou de seus derivados (combustíveis, óleos lubrificantes, parafinas, etc.) O tipo de petróleo gerado depende de uma série de fatores, tais como: local de origem (continental ou marinho); variações nas condições físico-químicas durante a petrogênese e dos organismos responsáveis pela contribuição orgânica, podendo então, existir n-alcanos na faixa de 1 a 40 átomos de carbono sem predomínio de cadeias ímpares ou pares, ou ainda a ausência total destes compostos. No meio marinho, o óleo bruto sofre intemperismo natural resultando no desaparecimento primeiramente dos n-alcanos de cadeia curta e menor peso molecular (UNEP, 1992; Simoneit, 1993).

Por possuírem específicas fontes nas quais os n-alcanos estão associados, estes constituem uma importante classe de marcadores

geoquímicos, capazes de fornecer informações significantes sobre o aporte biogênico (continental ou marinho) e antrópico (Simoneit, 1993; Martins, 2005).

Há possibilidade de calcular o predomínio das cadeias carbônicas ímpares em relação às pares através do Índice de Preferência de Carbono (IPC- Clark e Blumer, 1967 *apud* Farias, 2006).

$$IPC = 0,5 \times \left(\frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_a^{b-2} \text{pares}} + \frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_{a+2}^{b-1} \text{pares}} \right) \quad (1)$$

Onde: a e b são compostos de cadeia carbônica par.

Com esta fórmula pode-se avaliar a origem da maioria dos n-alcanos presentes em uma amostra ambiental sendo:

Se $IPC = 4$ a 7 : há predomínio de n-alcanos de origem biogênica;

Se $IPC = 1$: há predomínio de n-alcanos de origem petrogênica;

Os alcanos isoprenóides são uma classe de hidrocarbonetos alifáticos de cadeia ramificada com estrutura molecular comum derivada do isopreno. Dentre os mais estudados quanto a origem de hidrocarbonetos no meio marinho estão o Pristano (2,6,10,14-tetrametil-pentadecano) e o Fitano (2,6,10,14-tetrametil-hexadecano) os quais são produzidos a partir da degradação do fitol ($C_{20}H_{40}O$), um álcool constituinte da clorofila-a (Blumer & Sass, 1972)