

2 . Fundamentos Teóricos

2.1. A Importância da Matéria Orgânica

A matéria orgânica abrange uma mistura de compostos constituintes dos tecidos e detritos de organismos. O carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre são os componentes essenciais da composição desses organismos e na utilização em suas atividades energéticas. As transformações e transferências de suas formas orgânicas e inorgânicas através de reações químicas ou biológicas caracterizam os ciclos biogeoquímicos os quais estão interconectados à biota, ao meio (água-material particulado ou sedimento) e aos processos físico-químicos (sorção, floculação, foto-oxidação, etc.) envolvidos (Stumm & Morgan, 1981).

No ambiente marinho, aproximadamente 95% da matéria orgânica detrítica é reciclada pelos organismos pelágicos. A pequena parte que chega ao sedimento é reciclada por organismos bentônicos detritívoros (Killops & Killops, 1993).

O carbono orgânico acumulado nos sedimentos é controlado pela produtividade nas águas superficiais em grande parte do Oceano Atlântico Sul (Mollenhauer et al., 2004). E dependendo da profundidade da coluna d'água as partículas estarão mais expostas à degradação, ou seja, quanto maior profundidade da coluna d'água maior a exposição (Killops & Killopos, 1983).

Segundo Mahiques et al. (2004), a sedimentação da matéria orgânica na região de Cabo Frio é dominada pela dinâmica das massas d'água e pela circulação na plataforma continental. Esses processos hidrodinâmicos controlam a produtividade primária e a redistribuição sedimentar na área. Fazendo com que, a sedimentação da matéria orgânica esteja fortemente correlacionada tanto com a produtividade primária bem como com o fluxo da Corrente do Brasil (CB).

A influência das massas d'água no processo de deposição sedimentar pode ser demonstrada no estudo realizado por Silva (2004), que verificou a presença de foraminíferos, característicos de águas frias e ricas em nutrientes (*Globigerina*

bulloides), oriundos das Correntes das Malvinas e foraminíferos característicos de águas quentes e oligotróficas da Corrente do Brasil.

Os sedimentos na margem brasileira são caracterizados pela presença de quartzo, areia e lama. Ao sul da Ilha de São Sebastião é possível verificar um aumento gradual de conteúdos lamacentos em direção ao setor mais profundo da plataforma. O norte da baía é caracterizado pela heterogeneidade granulométrica, com uma deposição significativa de lama no interior da plataforma (Mahiques et al., 2004).

Estudos sobre a sedimentação organo-mineral no sedimento de Cabo Frio mostraram a presença de dois tipos de matéria orgânica: difusa (MOD) - a fração mais clara, amarelada e dispersa, e a aglomerada (MOA) – com coloração mais escura, tendendo ao marrom e de aspecto aglomerado (Andrade, 2004). Neste mesmo estudo também foram observados elementos ligno-celulósicos (flora continental), carvões e clasto (remanescente de fito e zooplâncton).

Dentre os minerais presentes na matriz sedimentar do testemunho utilizado neste estudo, foi verificado a presença de aragonita, calcita, ilita, caulinita, quartzo e sílica amorfa (Andrade, 2004).

A mineralogia da argila demonstra uma predominância da montmorilonita no setor sul da plataforma e uma mistura de kaolinita-ilita-montmorilonita no setor norte (Rocha et al., 1975). Foi verificado ainda, na região de quebra da plataforma cascalhos carbonatados (Rocha et al., 1975).

As áreas costeiras são os maiores reservatórios sedimentares de matéria orgânica, por ser o local onde há maior deposição e preservação da mesma (Gogou & Stephanou, 2004; Mollenhauer et al., 2004). Isto pode ser explicado pelo fato dessas regiões apresentarem alta produtividade causada pelo aporte de nutrientes vindo do continente e baixa profundidade, que faz com que a turbulência da água promova a remobilização dos nutrientes dissolvidos para a zona fótica (Meyers, 1997).

O estudo da matéria orgânica pode ser feito com o uso de diversas ferramentas e em diferentes níveis de investigação. O carbono orgânico total; composições elementares, isotópicas e moleculares da matéria orgânica; e a combinação de todos estes parâmetros, são capazes de fornecer uma avaliação da origem, transformação e destino final da matéria orgânica (Saliot et al., 1991).

As razões C/N, o $\delta^{13}\text{C}$ e o $\delta^{15}\text{N}$ têm sido amplamente utilizados para distinguir a matéria orgânica proveniente de fontes marinhas, da matéria orgânica proveniente de fontes terrestres (Prahl et al., 1988; Meyers, 1997). Segundo estudos realizados por Meyers (1994), as razões C/N tipicamente encontradas para algas estão entre 4 – 10, enquanto que para plantas vasculares esse valor pode ser maior que 20. Essa diferença está no fato de que algas marinhas possuem uma concentração de celulose menor que as plantas vascularizadas, enquanto seu conteúdo protéico é maior (Meyers, 1997).

Variações nos valores de $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$ em plantas terrestres surgem das diferentes rotas de síntese nas plantas C_3 (mecanismo de Calvin) e C_4 (mecanismo Hatch-Slack) (Anderson e Arthur, 1993; Hayes, 1993).

Plantas terrestres (Gimnospermas) que utilizam o mecanismo C_3 , de fixação fotossintética, apresentam fracionamento isotópico de $\sim -20\text{‰}$ em comparação com a razão isotópica originária do CO_2 (carbono inorgânico) utilizado. Já as gramíneas que utilizam o mecanismo C_4 , apresentam deslocamento isotópico que varia entre -8‰ e -12‰ . Há ainda, as plantas que utilizam o mecanismo CAM (plantas suculentas), que mostram um desvio semelhante ao das plantas C_4 , mas podem chegar a -20‰ (PDB) (Meyers, 1994).

Como a razão isotópica do CO_2 atmosférico é aproximadamente -7‰ , a matéria orgânica produzida por vegetais terrestre tem, em média, $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$ de -27‰ para plantas do tipo C_3 e de -14‰ para as plantas do tipo C_4 e CAM (Meyers, 1994). O fitoplâncton de origem marinha, por sua vez, tem como principal fonte de carbono inorgânico o íon bicarbonato (HCO_3^-), forma predominante do carbono inorgânico no pH da água do mar. Como o bicarbonato dissolvido possui $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$ de $\sim 0\text{‰}$, a matéria orgânica produzida pela algas marinhas apresentam $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$ entre -22 e -20‰ (Meyers, 1994).

A razão isotópica do $\delta^{15}\text{N}$ pode ser utilizada para indicar a origem da matéria orgânica em lagos e áreas costeiras (Peters et al., 1978; Macko et al., 1993; Voß & Struck, 1999), mas também 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).

A química do isótopo de nitrogênio é largamente influenciada por processos biológicos, muitos dos quais são controlados por fracionamento cinético, causados

pela discriminação do isótopo mais pesados do nitrogênio nas reações enzimáticas dos organismos (Voß et al, 1997). Para as plantas terrestres as fontes de nitrogênio é o ar atmosférico que por definição apresenta valor igual a zero ($\delta^{15}\text{N} = 0 \text{ ‰}$). Mas as assinaturas isotópicas do nitrogênio (N_2 , NO_3^- e NH_4^+) para os organismos também devem ser consideradas. Portanto, o $\delta^{15}\text{N}$ da matéria orgânica terrestre possui pouca discriminação isotópica, variando, em média, em torno de + 3 ‰, embora reações complexas no solo produzam variações entre -6 ‰ a +18 ‰ (Fogel & Cifuentes, 1993).

Em um estudo realizado por Mahiques et al. (1999) na margem continental do Estado de São Paulo foram observados resultados bastante significativos sobre a dinâmica sedimentar atual com o auxílio dos isótopos de carbono e nitrogênio.

De acordo com Stein (1991) a análise isolada de um único parâmetro da matéria orgânica não é conclusiva em termos de indicação de sua origem, sendo, portanto, recomendada à análise comparativa do maior número possível de parâmetros independentes.

Compostos de origem antrópica podem depositar-se no sedimento marinho e desta forma produzir uma assinatura característica de sua contribuição para a matéria orgânica presente. Há ainda compostos produzidos exclusivamente por organismos marinhos, os quais podem ser utilizados como indicadores de fonte marinha da matéria orgânica para o sedimento. Por isso, neste estudo, além de se utilizar a composição isotópica de carbono e nitrogênio e a composição elementar de carbono e nitrogênio, serão também utilizados os biomarcadores moleculares a fim de se obter uma caracterização mais abrangente possível da matéria orgânica na região estudada.

2.2. A Importância dos Marcadores Moleculares

Foi verificado em estudos anteriores que os organismos aquáticos são capazes de produzir compostos orgânicos específicos em função do ambiente em que vivem, seja este marinho ou de água doce (Saliot, 1994). As moléculas sintetizadas por esses organismos serão influenciadas pelos fatores fisiológicos (absorção de nutrientes, crescimento e senescência) e ambientais (temperatura, competição e estresse físico) (Carreira, 2000). Devido a este fato, é possível estabelecer uma “assinatura molecular” que poderá ser associada a uma origem

específica ou a um determinado processo evolutivo (físico, químico, biológico ou da matéria orgânica). Assim, esta é a forma pela qual se conceitua um marcador molecular (Carreira, 2000).

Portanto, marcador molecular pode ser definido como um composto que apresenta uma estrutura, ou um nível de transformação diagenética, que poderá eventualmente ser associada a uma origem específica (Eglinton & Murphy, 1969; Philp & Oug, 1988). Embora, nem todos os compostos produzidos no ambiente aquático sejam capazes de fornecer informações precisas, pois muitos desses compostos são encontrados em mais de um organismo (Meyers, 1997; Saliot, 1994). Eles também são conhecidos por fósseis moleculares, marcadores biogeoquímicos e biomarcadores (Mackenzie et al., 1982; Killops & Killops, 1993; Saliot, 1994).

De acordo com a literatura científica, os marcadores moleculares são utilizados em estudos geoquímicos, devido sua capacidade de resistir à alteração e a destruição, em detrimento a outros constituintes, da matéria orgânica sedimentar. Tais marcadores fornecerem informações importantes, conforme sua distribuição nos sedimentos, sobre os processos biogeoquímicos no passado geológico e sobre a resposta destes processos a alterações ambientais. (Eglinton et al. 1993; Saliot, 1994; Meyers, 1997).

Os lipídeos têm sido extensivamente utilizados como marcadores moleculares na caracterização da matéria orgânica sedimentar (Saliot et al., 1991; Volkman 2006), pois representam uma ferramenta efetiva para traçar as origens da matéria orgânica, tanto devido a sua boa especificidade com relação à fonte como devido a sua maior resistência a degradação bacteriana em comparação com outros compostos.

Segundo Bodineau (1996), os lipídios podem ser divididos em dois grupos de acordo com sua polaridade: os *lipídios neutros* – representados pelos ácidos graxos, os esteróis livres, os hidrocarbonetos, as ceras (ésteres de ácidos e álcoois graxos) e os ésteres de glicerol. Esses compostos, juntamente com os carboidratos, são as principais formas de estocagem de energia química nos organismos; e os *lipídios polares*, representados pelos fosfolipídios, pigmentos e lipoproteínas, os quais são caracterizados como os principais constituintes de membranas celulares e por desempenharem funções de recepção, transmissão e modificação das propriedades tanto intra quanto extra celulares (Saliot, 1994).

Neste capítulo será avaliado se os marcadores utilizados permitem vislumbrar a variabilidade climática ao longo do Holoceno, como na Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), a qual pode ter influenciado a posição e a intensidade da ressurgência de Cabo Frio, bem como quantificar e qualificar os *inputs* continentais (eólico e/ou fluvial).

Os n-alcenos, os esteróis, os álcoois graxos e os ácidos graxos serão os marcadores moleculares utilizados para caracterizar a natureza da matéria orgânica sedimentar na região de Cabo Frio.

2.2.1. n-alcenos

Os hidrocarbonetos biogênicos são classificados como compostos orgânicos constituídos por carbono e hidrogênio, com cadeia linear e saturada chamados de n-alcenos (Morrison & Boyd, 1995; Lourenço, 2003), já os policíclicos aromáticos correspondem ao grupo de hidrocarbonetos comumente conhecidos com HPA's. Os isoprenóides são os hidrocarbonetos de cadeia ramificada com estrutura molecular comum derivada do isopreno, um alceno ramificado com cinco átomos de carbono que constitui um dos blocos de construção de cadeias carbônicas favoritas na natureza (Morrison & Boyd, 1995).

Os n-alcenos são encontrados em praticamente todos os sedimentos que contêm matéria orgânica, pois são sintetizados por todos os organismos vivos (Tissot & Welte, 1978; Killips & Killips, 1993). E é justamente devido, a sua ampla distribuição no ambiente e relativa resistência à degradação bioquímica e diagenética que esses compostos são considerados bons biomarcadores ambientais (Cranwell, 1981).

As principais fontes biológicas dos hidrocarbonetos para o meio ambiente, são: plantas terrestres, bactérias, microalgas, macroalgas e animais. E como inputs antropogênicos podem ser destacados, a combustão industrial, a exaustão de veículos e derivados de petróleo (Volkman et al., 1992).

Os n-alcenos naturais apresentam número ímpar de átomos de carbono. Assim, o fitoplâncton marinho e as algas bentônicas apresentam cadeia carbônica entre o n-C₁₅ e n-C₂₁ sendo predominante aqueles que contêm n-C₁₅ e n-C₁₇ (Blumer et al., 1971; Yongblood & Blumer, 1973).

Compostos de origem terrestres associados às ceras cuticulares das plantas superiores apresentam n-alcanos de cadeia longa que variam entre n-C₂₃ a n-C₃₃. Sendo que, de acordo com as características da vegetação local as espécies n-C₂₇, n-C₂₉ e n-C₃₁ podem ser as mais abundantes (Elington & Hamilton, 1967; Saliot, 1981; Volkman et al., 1983). A predominância de n-alcanos com cadeia carbônica contendo um número ímpar de átomos de carbono está relacionada à biossíntese desses compostos a partir dos ácidos graxos, principalmente, aqueles que apresentam número par de átomos de carbono. Esta reação ocorre através da descarboxilação enzimática produzindo assim o n-alcano (Killops & Killops, 2003).

Por outro lado, os n-alcanos de origem fóssil apresentam composição variada de acordo com sua fonte específica (petróleo bruto, produtos derivados de petróleo). Mas, dependendo da composição do petróleo este pode apresentar uma variação no número de carbonos em torno de 1 a 40, embora não demonstre dominância de compostos de cadeias moleculares com número par ou ímpar de carbono (Volkman et al., 1992; Simoneit, 1993).

As fontes petrogênicas bem como a contribuição de plantas terrestres em ambientes variados podem ser caracterizadas pelos n-alcanos através do Índice de Preferência de Carbono (IPC) (equação 1), que é calculado de acordo com as concentrações equivalentes entre os compostos de cadeia carbônica par e ímpar conforme a expressão descrita a seguir (Bray & Evans, 1961; Clark & Blumer, 1967, Ternois et al., 2001):

$$IPC = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right] \quad (1)$$

A partir da equação descrita acima é possível avaliar a origem da maior parte do n-alcanos presentes em amostra ambiental. Levando-se em conta os seguintes limites:

- ✚ IPC entre 4 e 7 – predomínio de fontes biogênicas (Clark & Blumer, 1967)
- ✚ IPC igual a 1 – predomínio de fontes petrogênica (Clark & Blumer, 1967; Simoneit, 1984);
- ✚ IPC maior que 5 – predomínio de matéria orgânica originária de plantas terrestres (Elington and Hamilton, 1963; Mazurek and Simoneit, 1984).

Outro índice que pode fornecer informações sobre a origem desses compostos no meio ambiente (algas ou plantas superiores) é a razão entre material aquático e terrígeno, o TAR, calculado de acordo com a equação (2) abaixo:

$$\text{TAR} = \left(\frac{n\text{C}_{27} + n\text{C}_{29} + n\text{C}_{31}}{n\text{C}_{15} + n\text{C}_{17} + n\text{C}_{19}} \right) \quad (2)$$

Valores elevados de TAR indicam uma predominância das fontes terrígenas em relação às aquáticas (Bourbonniere & Meyers, 1996). Contudo, é necessária certa cautela ao se utilizar este parâmetro investigativo, pois os n-alcenos de baixo peso molecular são mais facilmente degradados que os de alto peso molecular podendo assim, ocasionar uma interpretação equivocada (Cranwell, 1976; Kawamura et al, 1987). E por esta razão são utilizados outros índices e razões em adição para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos.

Mudanças na distribuição do comprimento da cadeia de n-alcenos de ceras de plantas em amostras de sedimento vêm sendo relacionadas com o aumento sazonal das temperaturas (Poynter et al., 1989). Foi verificado que ceras de plantas de regiões quentes (tropicais) biossintetizam compostos de cadeias longas enquanto, em regiões mais frias prevalecem os compostos de cadeias curtas (Gagosian et al., 1986). Assim, para avaliar a predominância de um composto sobre o outro foi estabelecido o índice ACL (Comprimento Médio de Cadeias de n-alcenos) representado na equação:

$$\text{ACL} = \Sigma(\text{C}_i \times [\text{C}_i]) / \Sigma[\text{C}_i] \quad (3)$$

Onde:

C_i = n° de carbonos (variando de C_{27} - C_{33})

$[\text{C}_i]$ = Concentração de n-alcenos com número de carbono C_i

Assim, valores de ACL mais elevados representam uma maior contribuição de plantas de locais quentes. Entretanto, interpretações mais recentes a respeito da função biológica para esses hidrocarbonetos derivados de ceras cuticulares, relatam a influência da regulação da evapotranspiração na diferenciação desses

compostos (Schefuß et al., 2003), fazendo com que os valores de ACL tenham uma maior importância como “proxies” paleoclimáticos.

Os compostos isoprenóides pristano (1,6,10,14-tetrametil-pentadecano) e fitano (2,6,10,14-tetrametil-hexadecano) são comumente utilizados em estudos sobre hidrocarbonetos em meio ambiente aquático (Cripps, 1989 e 1992; Green et al., 1992; Bicego et al., 1996). Esses compostos são produzidos a partir da degradação do fitol ($C_{20}H_{40}O$), constituinte da clorofila-a, sendo que a formação de um ou outro está associada as condições oxidantes e redutoras desses compostos. Pristano é normalmente encontrado em concentrações mais elevadas no meio ambiente aquático do que o fitano (Cripps, 1989), e não é constituinte primário da maioria da biota terrestre (Rowland, 1990; Peters and Moldowan, 1993). A relação entre pristano/fitano é utilizada para determinar a origem dos hidrocarbonetos marinhos. Quando essa relação apresenta resultados acima de 1 refletem as condições óxicas do ambiente, por outro lado valores menores que 1 demonstram condições anóxicas (Dick et al., 1978; Powell, 1988).

Além das razões e índices supracitados, tem sido descrito outras razões com o intuito de fornecer informações mais precisas sobre as fontes desses bioindicadores para as amostras ambientais. Desta forma, foi sugerido em estudos realizados por Moldowan et al. (1985) e González et al. (2003) a utilização das razões: (a) $\Sigma C_{15-20} / \Sigma C_{21-35}$ e/ou (b) C_{31} / C_{19} . Essas razões são utilizadas para avaliar as proporções relativas da matéria orgânica alóctone e autóctone. Portanto, resultados contrários em uma mesma amostra, ou seja, valores acima de 1 para a razão (a) e inferiores a 1 para a razão (b), indicam maior input terrestre (influência autóctone). E resultados inferiores a 1 para a razão (a) e superiores a 1 para a razão (b) indicam maior input marinho (influência autóctone).

Outro importante aspecto nas informações fornecidas pelos hidrocarbonetos alifáticos é a presença de uma Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR). Esta mistura representa inúmeros compostos que não foram resolvidos pelas colunas capilares, e é composta por isômeros homólogos de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos (Bouloubassi & Saliot, 1993).

Esta mistura pode ser classificada como unimodal ou bimodal, de acordo com sua posição no cromatograma analítico. A primeira está localizada normalmente entre os isômeros nC_{18} e o nC_{35} e pode ser correlacionada a presença de resíduo de óleo bruto degradado por microorganismos (Farrington & Tripp,

1977 *apud* Farias, 2006; Bouloubassi, 1990). A MCNR bimodal, é representada por uma segunda ondulação verificada entre n-C₁₆ e o n-C₂₂ que pode estar relacionada à degradação bacteriana da matéria orgânica (Venkatesan & Kaplan, 1982).

2.2.2. Esteróis

Os esteróis apresentam distribuição diferenciada entre os organismos marinhos e terrestres, sendo naturalmente sintetizados por diversos organismos eucariontes incluindo o fitoplâncton, o zooplâncton e as plantas vasculares. Esteróis com 27 (C₂₇) e 28 (C₂₈) átomos de carbonos, são abundantes no fitoplâncton e nos invertebrados marinhos. Os esteróis com 29 átomos de carbonos (C₂₉) são dominantes em plantas superiores, embora também possam ser produzidos por alguns organismos planctônicos (Volkman, 1986; Saliot *et al.*, 1991). Por isso, os esteróis podem ser utilizados na distinção da origem da matéria orgânica em ambientes aquáticos traçando aportes biogênicos (oriundos de plantas e animais marinhos e terrestres) e antropogênicos (Dachs *et al.*, 1999), embora seja possível verificar a presença do mesmo esteroide em fontes diferentes. Na Figura 3 está representada a estrutura básica de um esteroide.

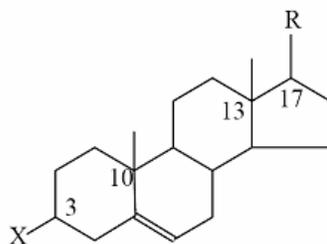


Figura 1. Estrutura básica de esteroide (Steraloids, 2006)

Esses compostos apresentam estruturalmente uma função álcool na posição 3 (C₃) e uma cadeia lateral com 7 a 10 átomos de carbono na posição 17 (C₁₇) (Saliot, 1994). Os esteróis insaturados, com dupla ligação em C₅ (Δ₅) ou C₇ (Δ₇) são chamados estenóis (ex. colesterol). Já os esteróis saturados são chamados estanóis e são produtos da redução de estenóis, principalmente em C₅. A

substituição pode ser na posição α , formando o 5 α -colestano-3 β -ol (colestanol) ou na posição β , formando o 5 β -colestano-3 β -ol (coprostanol) (Carreira, 2000).

Embora, existam esteróis específicos para determinadas espécies de organismos, a maioria é biossintetizada por mais de uma espécie (Tabela 1). Por isso, afirmações quanto à origem autóctone e alóctone da matéria orgânica, baseadas somente no estudo dos esteróis individuais, devem ser feitas com cuidado (Volkman *et al.*, 1998). Por isso, neste estudo, serão analisadas algumas razões propostas na literatura entre os esteróis a fim de se obter uma melhor caracterização da matéria orgânica no sedimento analisado.

Tabela 1. Esteróis quantificados neste capítulo e suas respectivas fontes no ambiente marinho

Esteróis	Informações geoquímicas	Referências
Diatomsterol (24-metilcolest-5,22-dien-3 β -ol)	Diatomáceas, Dinoflagelados e em microalgas (haptofíceas e criptofíceas)	Volkman <i>et al.</i> , 1998; Nichols <i>et al.</i> , 1984; Schefuß <i>et al.</i> , 2004 Volkman <i>et al.</i> , 1986 e 1998.
Metilenocolesterol (24-metilcolest-5,24(28)-dien- 3 β -ol)	Diatomáceas	Sicre <i>et al.</i> , 1993; Volkman <i>et al.</i> , 1989
Colestanol (5 α -colestano-3 β -ol)	Dinoflagelados, Diatomáceas (em menores proporções) e redução bacteriana do colesterol	Volkman <i>et al.</i> , 1998; Volkman <i>et al.</i> , 1998 e Carreira, 2000.
Colesterol (Colest-5-en-3 β -ol)	Fito e zooplânctons	Volkman, 1986
Coprostanol (5 β -colestano-3 β -ol)	Contaminação fecal (por esgotos)	McCalley <i>et al.</i> 1981; Takada & Eganhouse, 1998
Epicoprostanol (5 β -colestano-3 α -ol)	Esgoto tratado	Saliot, 1994
22-Diidrocolestol (colest 5,22- dien-3 β -ol)	Diatomáceas penadas, algas vermelhas e dinoflagelados	Volkamn, 1986
Campesterol (24-metilcolest-5-en-3 β -ol)	Plantas superiores, diatomáceas e clorofíceas	Matsumoto & Kanda, 1985
Campestanol (24-metil-5 α -colestano-3 β -ol)	Idem campesterol e também produto de degradação	Volkman, 1986; Volkman <i>et al.</i> , 1989; Barret <i>et al.</i> , 1995 (<i>apud</i> Volkman <i>et al.</i> , 1998)
Estigmasterol (24-etilcolest-5,22(E)-dien-3 β - ol)	Plantas superiores	Gaskell & Eglington, 1976; Volkman, 1986;
β -Sitosterol (24-etilcolest-5-en-3 β -ol)	Plantas superiores e algumas classes de fitoplâncton	Gaskell & Eglington, 1976; Volkman, 1986;

β -Sitostanol (24-etil-5 α -colestan-3 β -ol)	Idem ao β -sitosterol e também produto de degradação	Volkman, 1986
Esteróis	Informações geoquímicas	Referências
Dinosterol (4 α ,23,24-trimetil-5 α -colest-22(E)-en-3 β -ol)	Dinoflagelados, principalmente, e em algumas classes de diatomáceas	Volkman et al., 1993
24-nor-colesta-5,22-dien-3 β -ol e 24-nor-5 α -colest-22-en-3 β -ol	Eponjas e minhocas marinhas	Mudge et al., 1999
27-nor-24-metilcolestan-5,22-dien-3 β -ol	Diatomáceas, dinoflagelados e haptófitáceas	Volkman, 1986; Bayona et al., 1989

As razões entre os esteróis são utilizadas para auxiliar na avaliação de *inputs* terrestre e marinho, além de fornecerem informações a respeito das contribuições do fito e do zooplâncton para a matéria orgânica sedimentar.

Para evitar que o efeito exercido pela diagênese interfira na interpretação dos resultados obtidos, é necessário que sejam selecionados compostos com reatividades similares. Por isso, Zimmermaan & Canuel (2002) propuseram em seu estudo, a utilização de uma razão que possibilite a correlação entre o metilenocolesterol, o dinosterol e o colesterol.

As razões dinosterol/metilenocolesterol e colesterol/metilenocolesterol indicam as contribuições relativas dos dinoflagelados e dos zooplânctons para a matéria orgânica sedimentar em relação à contribuição das diatomáceas (Zimmerman & Canuel, 2002). Deste modo, razão maior que 1,0 seria um indicativo da predominância de um grupo de organismos em detrimento ao outro.

Além da razão supracitada, também serão discutidas neste estudo outras razões tais como: aquela entre o colesterol e os fitoesteróis e a razão entre os esteróis de origem terrestres (campesterol/estigmasterol/ β -sitosterol), ambas propostas por Tolosa et al. (2003). Através da razão entre colesterol/fitosterol é possível comparar a contribuição de detritos de animais e pelotas fecais em relação à contribuição dos esteróis algais e de origem terrestre. Já pela razão entre o campesterol/estigmasterol/ β -sitosterol é possível distinguir os esteróis derivados dos fitoplânctons daqueles derivados de plantas terrestres.

Para avaliar os processos de transformação biogênica na matéria orgânica sedimentar foi proposta por alguns autores a utilização da razão estanol/estenol. Esta razão possibilita a avaliação das transformações redox ocorridas no

sedimento, através da redução dos esteróis a estanóis (Nishimura & Koyama, 1977; Gagosian et al., 1979; de Leeuw & Baas, 1986; McCaffrey et al., 1990).

2.2.3. Álcoois Graxos

Os álcoois graxos possuem praticamente as mesmas funções dos ácidos graxos nos organismos, embora sejam encontrados em baixas concentrações. São caracterizados por estruturas saturadas e mono-insaturadas com cadeia carbônica variando entre C₁₄ – C₃₂. Álcoois graxos de cadeia curta, com predomínio do n-C₁₆, n-C₂₀ e n-C₂₂, são característicos de fitoplâncton e zooplâncton (Ogura et al., 1990; Volkman, 2005). Já os álcoois graxos de cadeia longa entre C₂₂ – C₃₂ são característicos de ceras de plantas superiores (Volkman, 2005), sendo que os compostos de cadeia carbônica ímpar (C₂₇, C₂₉ e C₃₁) são os predominantes (Tulloch, 1976; Xu & Zhai, 2007).

O fitol (3,7,11,15-tetrametil-hexadec-2E-enol) é um isoprenóide acíclico formado pela condensação de 2-metilbutil. É o isoprenóide mais abundante em ambiente marinho, pois é parte integrante da clorofila-a, além de ser encontrado em menores concentrações na clorofila-b, clorofila-d e bacterioclorofila (Flesch & Rhomer, 1998; Sun et al., 1998; Rontani & Volkman, 2003).

Os álcoois graxos livres são encontrados no ambiente em quantidades traço, o que sugere que esses compostos estão ligados a estruturas lipídicas polares resistentes a hidrólise alcalina (Volkman, 2005).

Para avaliação dos resultados obtidos através deste biomarcador são estabelecidas razões e índices que serão descritas ao longo deste capítulo.

A razão (L/H) entre álcoois graxos de cadeia curta e os de cadeia longa pode indicar as fontes dessas espécies (marinha ou de água doce). O cálculo de L/H está representado a seguir (equação 4):

$$L/H = \Sigma(C_9 - C_{22}) / (\Sigma C_{23} - C_{34}) \quad (6)$$

Se a razão L/H for maior que 1, há uma predominância de álcoois graxos de cadeia longa representando uma fonte potencialmente marinha. Valores menores que 1 predomínio de álcoois graxos de cadeia curta indicando que a fonte é de água doce (Fukushima and Ishiwatari, 1984).

Para avaliar a influencia de matéria orgânica terrestre em sedimentos marinhos foi proposto um índice denominado Índice de Fonte Alcoólica (ASI). Este é calculado da seguinte maneira (equação 5):

$$\text{ASI} = (\text{Concentração de FOH terrestre})/(\text{Concentração de FOH marinho}) \quad (7)$$

Onde:

FOH = álcool graxo

Se ASI for maior que 1 há predominância no “*input*” de fontes terrestre, e se ASI menor que 1 prevalece a fonte marinha de matéria orgânica no sedimento. E desta forma poderia se assumir a hipótese que a razão seria maior quanto maior a proximidade da costa (Mudge, et al., 1997).

Segundo Ternois et al. (2001) é possível aplicar os índices IPC e ACL para avaliação dos álcoois graxos de acordo com as equações apresentadas abaixo:

$$\text{IPC} = \Sigma (\text{Pares}(C_{24}-C_{28})/\Sigma (\text{ímpar}(C_{23}-C_{27})) \quad (8)$$

$$\text{ACL} = (24(C_{24})+26(C_{26})+28(C_{28}))/((C_{24}+C_{26}+C_{28})) \quad (9)$$

A interpretação desses índices foi apresentada anteriormente no capítulo 4.3.1 e será utilizada da mesma forma para a avaliação dos resultados obtidos para álcoois graxos.

2.2.4. Ácidos Graxos

São ácidos monocarboxilícos de cadeia normal que apresentam um grupo carboxílico ligado a uma longa cadeia alquílica saturada ou insaturada. A estrutura dessas moléculas apresenta comumente números pares de átomos de carbono. Apresentam 12 a 36 átomos de carbono, sendo saturados nos animais, insaturados ou poli-insaturados nas plantas (Killops & Killops, 1993).

As plantas superiores apresentam ácidos graxos com mais de 20 átomos de carbono, enquanto fito e zooplanctons apresentam ácidos graxos com menos de 20 átomos de carbono. Assim nota-se que o comprimento de cadeia é amplamente

utilizado como indicador do tipo de fonte, entretanto, informações mais específicas podem ser obtidos de ácidos graxos insaturados, ramificados e hidroxi-ácidos (Killops & Killops, 1993).

Um meio de verificar a contribuição desses componentes é a comparação de sua distribuição com os n-alcanos de cadeia longa (Duursma and Dawson, 1981; Killops & Killops, 1993; Suzuki et al., 2005), pois foi observado que há uma correlação entre os ácidos graxos de cadeia longa e os n-alcanos também de cadeia longa, em cortes de sedimento, indicando *input* de fontes terrestres (ceras epicuticulares de plantas superiores) (Simoneit, 1978; Kollattukudy, 1980). Na Tabela 2 estão representadas, resumidamente, as informações geradas pela determinação de ácidos graxos.

Tabela 2: Relações entre a presença de um ácido graxo e a informação geoquímica associada.

Ácidos Graxos	Abreviação	Informação geoquímica (Referências) [#]
Σ Ácidos graxos (FA)	Σ FA*	Não específico
Σ C ₁₈ & Σ C ₁₆ Ac. graxos Mono-insaturados	18 MUFA, 16 MUFA	Algas, zooplâncton e bactéria (Lee et al., 1971; Volkman, 1986; Killops & Killops, 1993)
Σ C ₂₂ & Σ C ₂₀ Ac. graxos poli-insaturados	22PUFA, 20PUFA	Algas e zooplâncton (Cranwell, 1982; Volkman, 1986)
Σ C ₁₈ & Σ C ₁₆ Ac. graxos poli-insaturados	18PUFA, 16PUFA	Algas (Cranwell, 1982; Zimmerman & Canuel, 2001)
Σ Ac. graxos poli-insaturados	PUFA	Mat. org. lábil (Zimmerman & Canuel, 2001)
Σ Ac. graxos ramificados	BrFA	Indicador geral de bactéria (Zimmerman & Canuel, 2001)
C ₁₅ + C ₁₇ Ac. graxos branched	15,17Br	Bactéria (Parkes & Taylor, 1983; Kaneda, 1991)
i15:0, i17:0, a15:0, a17:0	i15:0, i17:0, a15:0, a17:0	Bactéria (Kaneda, 1991; Gong & Hollander, 1997; Harvey & Macko, 1997)
Σ Ac. graxos cadeias longas pares C ₂₄ -C ₃₀	LCFA	Plantas superiores (Cranwell, 1982)
16:1 ω 7	16:1 ω 7	Predominantemente diatomáceas e cianobactérias (Cranwell, 1982)
20:5 ω 3	20:5 ω 3	Principalmente diatomáceas (Volkman et al., 1989)
22:6 ω 3	22:6 ω 3	Dinoflagelados (principalmente) e algas (Nichols et al., 1984; Volkman et al., 1989)

*Os ácidos graxos são designados como A:B ω C, onde A = n° de átomos de Carbono, B n° de ligações duplas e C é a posição dessa ligação dupla na molécula a partir do carbono que contém a carboxila.

[#]Os compostos são predominantes, mas não exclusivos as fontes listadas.

Observando-se a Tabela 2 é possível verificar que os ácidos graxos são ferramentas importantes na caracterização das fontes da matéria orgânica em sedimentos marinhos, mas por outro lado sua utilidade como traçador quantitativo das diferentes fontes de matéria orgânica é dificultada devido ao fato de apresentar fontes ambíguas para um mesmo composto (Harvey & Macko, 1997; Wakeham, 1989; Camacho-Ibar et al., 2003), e porque ácidos graxos individuais apresentam diferentes suscetibilidades diagenéticas durante o seu transporte através da coluna de água (Wakeham & Canuel, 1990; Meyers & Eadie, 1993; Budge & Parrish, 1998; Camacho-Ibar et al., 2003) e após a deposição (Sun et al.,

1997; Camacho-Ibar et al., 2003). Portanto, são utilizadas razões e índices a fim de se obter uma interpretação mais confiável dos resultados obtidos.

Para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos para os ácidos graxos quantificados é possível utilizar os índices ICP e ACL, descritos anteriormente no capítulo 4.3.1, através das seguintes equações (Ternois et al., 2001):

$$IPC = 2\Sigma(\text{par}(C_{24}-C_{34}))/\Sigma(\text{ímpar}(C_{23}-C_{33}))+\Sigma(\text{ímpar}(C_{25}-C_{35})) \quad (4)$$

$$ACL = (24(C_{24})+26(C_{26})+28(C_{28}))/((C_{24})+(C_{26})+(C_{28})) \quad (5)$$

A interpretação desses índices foi apresentada anteriormente no capítulo 4.3.1 e será utilizada da mesma forma para a avaliação dos resultados obtidos para ácidos graxos.

Em um estudo realizado por Camacho-Ibar et al. (2003) a respeito da reatividade dos ácidos graxos em sedimentos do Golfo da Califórnia, foi sugerido a utilização da razão 18:1 ω 7/16:1 ω 7 e/ou 18:1 ω 7/18:1 ω 9 como uma ferramenta para avaliar o input planctônico em relação ao bacteriano no sedimento analisado. De acordo com este estudo, resultados acima de 1,0 sugerem uma produção bacteriana “in situ”. Entretanto, resultados abaixo de 1,0 demonstram a contribuição predominante de material planctônico fresco.