

5. Resultados e Discussão

5.1.1. Tratamento Estatístico dos Resultados

Em uma primeira avaliação, foram utilizados indicadores de tendências gerais dos dados. A partir destes resultados, foram aplicados testes não-paramétricos (Statistica 5.0 para Windows) tais como: o teste de correlação de Spearman para avaliar a correlação estatisticamente significativa entre os índices e as razões diagnósticas calculadas neste estudo e o teste de Krukall-Wallis (ANOVA) para avaliar as diferenças estatisticamente significativas entre os testemunhos em relação aos índices e razões diagnósticas calculados. Ambos os testes foram avaliados a um nível de significância $p < 0,05$.

5.1.2. Composição Isotópica e Composição Elementar dos Perfis Sedimentares Estudados

As composições isotópica e elementar para o sedimento estudado foram obtidas no Laboratório de Estudos Paleoambientais (Dep. De Geoquímica Ambiental) da Universidade Federal Fluminense e serão utilizadas neste trabalho como dado auxiliar na interpretação dos resultados de biomarcadores.

A composição isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) da matéria orgânica nos sedimentos estudados são apresentados nos Anexos 5 e 5.1. De acordo com os resultados apresentados é possível verificar uma predominância de contribuição marinha na região estudada.

Como dito anteriormente quando os valores para a C/N apresentam variação entre 4 – 10 é um indicativo de matéria orgânica de origem algal e acima de 20 para matéria orgânica de origem terrestre (Meyers, 1994). Caso a razão C/N apresente valores entre 10 e 20 é possível inferir uma mistura de fontes (algal e terrestre) (Leng et al., 2004 *apud* Santelli et al., 2006), mas esta suposição deverá ser avaliada em conjunto com outros resultados obtidos ao longo deste estudo.

A assinatura isotópica de carbono é citada em diversos trabalhos com uma variação entre -19,0 ‰ a -25,0 ‰ para matéria orgânica de origem marinha e valores a partir de -26,0 ‰ para matéria orgânica de origem terrestre (Mahiques et al., 2004 e 2005). Estudos realizados por Matsuura & Wada (1995) reportou valores entre -20,5 ‰ a -21,10‰ para plâncton e -26,1 ‰ para folhas de árvores da costa sudeste brasileira (Ubatuba-SP). Esses resultados vêm corroborar os resultados obtidos neste trabalho e apresentados na tabela supracitada.

Os resultados obtidos para as razões isotópicas de nitrogênio também demonstram uma origem algal da matéria orgânica presente (Middelburg & Nieuwenhuize, 1998) visto que, de acordo com Foguel & Cifuentes (1993) os valores para matéria orgânica de origem terrestre deveriam estar em torno de 3 ‰.

Mas é necessário verificar que embora os valores médios estejam dentro dos limites propostos há períodos em que ocorrem variações nas composições isotópicas bem como na razão C/N dos testemunhos amostrados e há tendências evidentes no período avaliado. Observando-se as Figuras 10 e 11, onde são plotados os gráficos das composições isotópicas e razão C/N versus a idade dos testemunhos essas variações tornam-se mais proeminentes.

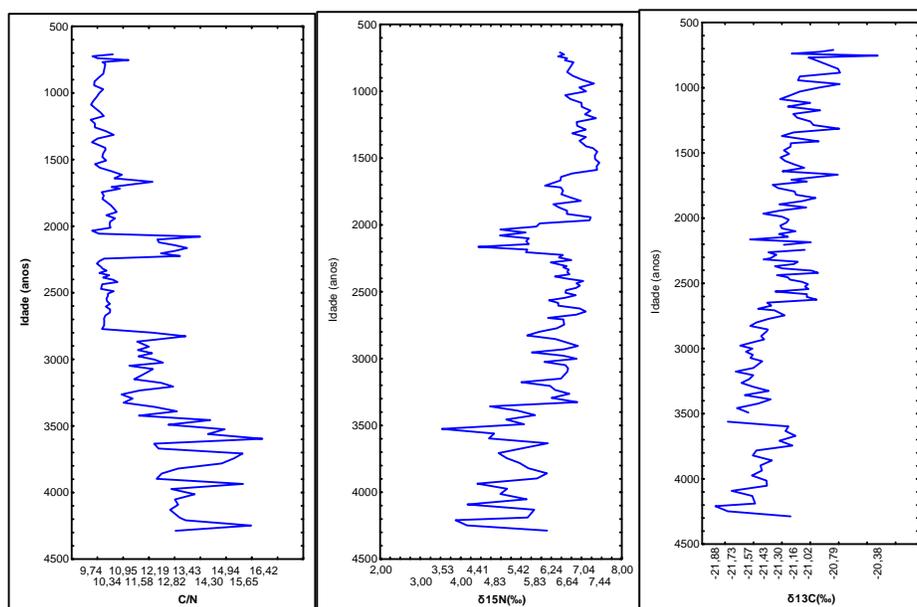


Figura 10. Variação da razão C/N, $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em relação a idade ao longo do testemunho CF02-01A.

De acordo com a Figura 10, é possível verificar um aumento na razão C/N em direção ao fundo no perfil CF02-01A, entretanto este comportamento não é seguido por um enriquecimento nos resultados de $\delta^{13}\text{C}$, por outro lado é possível verificar uma diminuição nos valores isotópicos de nitrogênio (entre 3,0 – 4,7 ‰). Essas observações foram constatadas nos períodos: 2160 anos AP., 3360 anos AP., 3600 – 3530 AP, 4090 anos AP e 4210 anos AP. Assim, esses valores podem estar associados a uma contribuição mista de fontes marinhas e terrestres ao longo da coluna sedimentar. Sendo a provável fonte terrestre proveniente ou do transporte eólico devido à ação dos ventos nordeste, do movimento das massas d'água principalmente associado aos meandros da Corrente do Brasil (Mahiques et al., 2002 e 2005). O do Rio Paraíba do Sul e a Baía de Guanabara também podem exercer certa influência sobre o aporte de material terrígeno embora de forma menos significativa.

De acordo com o estudo realizado por Behling (1997) foi verificado crescente aumento no *input* de material de origem terrestre nos últimos 5000 anos AP associado a suaves acréscimos na umidade e na temperatura neste período levando ao acréscimo de *input* terrígeno.

As mesmas avaliações foram realizadas para o perfil CF02-02A, conforme observado na Figura 11.

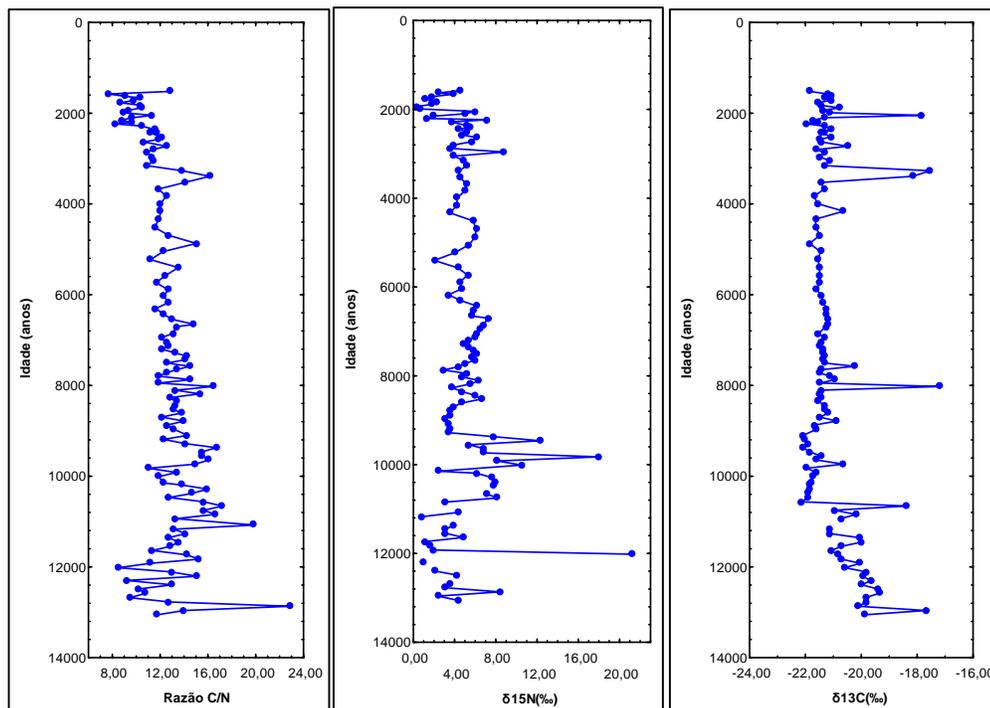


Figura 11. Variação da razão C/N, $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em relação a idade ao longo do testemunho CF02-02A.

De acordo com as observações verificadas na Figura 11 e os dados listados no Anexo 5 é possível verificar que a matéria orgânica presente no testemunho CF02-02A é de origem autóctone, entretanto há uma tendência crescente na razão C/N, e no $\delta^{15}\text{N}$ em direção ao fundo que não é acompanhada pelos resultados de $\delta^{13}\text{C}$. Estas observações demonstram uma influência terrestre e marinha sobre a matéria orgânica sedimentar e foram discutidas nos parágrafos anteriores.

5.1.3.

5.1.4.

Classes Lipídicas Totais

O método empregado permitiu quantificar e identificar 31 compostos na fração de ácidos graxos e 67 na fração neutra.

Os biomarcadores determinados também foram agrupados com relação ao comprimento de cadeia (curtos e longos), ao grau de saturação, monoinsaturados (MUFA) e poliinsaturados (PUFA), e à presença de ramificação (Ramificados). Razões diagnósticas entre compostos também foram utilizadas para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos, as quais serão discutidas ao longo deste capítulo. Todos os resultados obtidos estão listados nas tabelas apresentadas nos Anexos 6.0 a 13.4.

Realizou-se o teste de correlação de Spearman para verificar se os biomarcadores de cadeia curta e os de cadeia longa estão correlacionados, o que indica que são provenientes da mesma fonte de marinha ou terrestre. Os resultados obtidos em ambos os perfis estão listados na tabela abaixo (Tabela 14).

Tabela 14. Análise estatística realizada entre os percentuais relativos dos ácidos graxos, álcoois graxos e n-alcenos de cadeia carbônica curta e longa a fim de verificar se esses compostos são provenientes de uma mesma fonte marinha ou terrestre. Teste de Spearman com $p < 0,05$ e 95% de confiança.

Biomarcadores	CF02-01A			CF02-02A		
	N	R	p	N	R	p
SCFA & SCOH	18	-0,003	0,99	18	-0,16	0,52
LCFA & LCOH	18	-0,01	0,95	18	-0,28	0,25
LCOH & LCFA	49	0,42	0,002	28	0,12	0,53

Legenda:

SCFA – Ácidos graxos de cadeia curta ($< C_{22}$) e LCFA – Ácidos graxos de cadeia longa ($> C_{22}$)
 SCOH – Álcool graxo de cadeia curta ($< C_{22}$) e LCOH – Álcool graxo de cadeia longa ($> C_{22}$)

De acordo com os resultados apresentados é possível verificar, que no testemunho CF02-01A, apenas o LCOH apresentou correlação estatisticamente significativa. Assim, possivelmente os álcoois graxos de cadeia longa e os ácidos graxos de cadeia longa provêm da mesma fonte terrestre (input eólico).

No perfil CF02-02A não foi verificado nenhuma correlação estatisticamente significativa entre os biomarcadores de cadeia curta e os de cadeia longa.

Para que seja possível uma avaliação mais precisa dos resultados obtidos é necessário que outras informações sejam consideradas por isso, este capítulo foi subdividido de acordo com as informações geoquímicas fornecidas pelos marcadores moleculares estudados.

5.1.5.

Avaliação dos Resultados Obtidos para os n-alcenos.

No Anexo 6 estão listadas as concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ e $\mu\text{g g}^{-1}\text{COT}$ e em % para todos os n-alcenos individuais determinados neste trabalho.

De acordo com os dados apresentados nos Anexos 6.3 e 7.3 é possível verificar que os hidrocarbonetos $n\text{C}_{20}$, $n\text{C}_{29}$, $n\text{C}_{31}$ e $n\text{C}_{33}$ foram os mais abundantes no testemunho CF02-01A ($N = 49$) e no testemunho CF02-02A ($N = 28$) os mais abundantes foram o $n\text{C}_{25}$, $n\text{C}_{29}$ e $n\text{C}_{31}$.

Estudo desenvolvido por Lourenço (2003) em sedimentos superficiais de Cabo Frio apresentou predomínio de n-alcenos de cadeia ímpar sobre os n-alcenos de cadeia par, neste estudo também foi observado que os n-alcenos $n\text{C}_{27}$, $n\text{C}_{29}$ e $n\text{C}_{31}$ apresentaram as maiores concentrações percentuais e que há uma predominância desses compostos de cadeia longa em relação aos de cadeia curta. Esses resultados vêm corroborar aqueles encontrados no presente trabalho.

Houve ocorrência de MCNR muito significativa em várias amostras. Normalmente a presença de uma MCNR significativa é indicativa de resíduos de óleo intemperizado (Volkman et al., 1992), entretanto, embora a região amostrada faça parte de uma bacia petrolífera, a confirmação desta hipótese requer uma avaliação cuidadosa de marcadores moleculares, mostrada mais abaixo. A literatura científica reporta o fenômeno de infiltração natural de petróleo em algumas regiões onde há ocorrência de depósitos oleosos e este fato poderia ser condizente com os resultados obtidos neste estudo.

5.1.5.1. Origem da Presença de MCNR Significativa nos Testemunhos Amostrados

A mistura complexa não resolvida (MCNR) apresentou característica unimodal (entre n-C₁₆ a n-C₃₅) nos sedimentos mais jovens e bimodal (entre n-C₁₆ a n-C₂₂ e entre n-C₂₄ a n-C₃₅) nos sedimentos mais antigos tanto no perfil CF02-01A como no perfil CF02-02A (Figura 12). Segundo Farrington & Tripp (1977) e Boloubassi (1990) *apud* Farias (2006), quando a MCRN é unimodal e aparece nesta faixa de peso molecular, está relacionada à presença de resíduos de óleo bruto degradado por microorganismos, por outro lado uma MCRN bimodal nesta faixa de peso molecular pode ser associada à degradação microbiana da matéria orgânica (Venkatesan & Kaplan, 1982). É importante ressaltar que a MCRN no perfil CF02-02A é bem menos pronunciada que no perfil CF02-01A e que embora as concentrações médias normalizadas para COT apresentem valores próximos, (1393,15 ± 874,99 μg.g⁻¹COT e 1332,72 ± 2574,49 μg.g⁻¹COT, respectivamente) as concentrações absolutas (25152,48 ± 11748,73 ng.g⁻¹ CF02-01A e 16162 ± 33267 ng.g⁻¹ para o CF02-02A) demonstram claramente a diferença entre os dois testemunhos como pode ser observado na Figura 12.

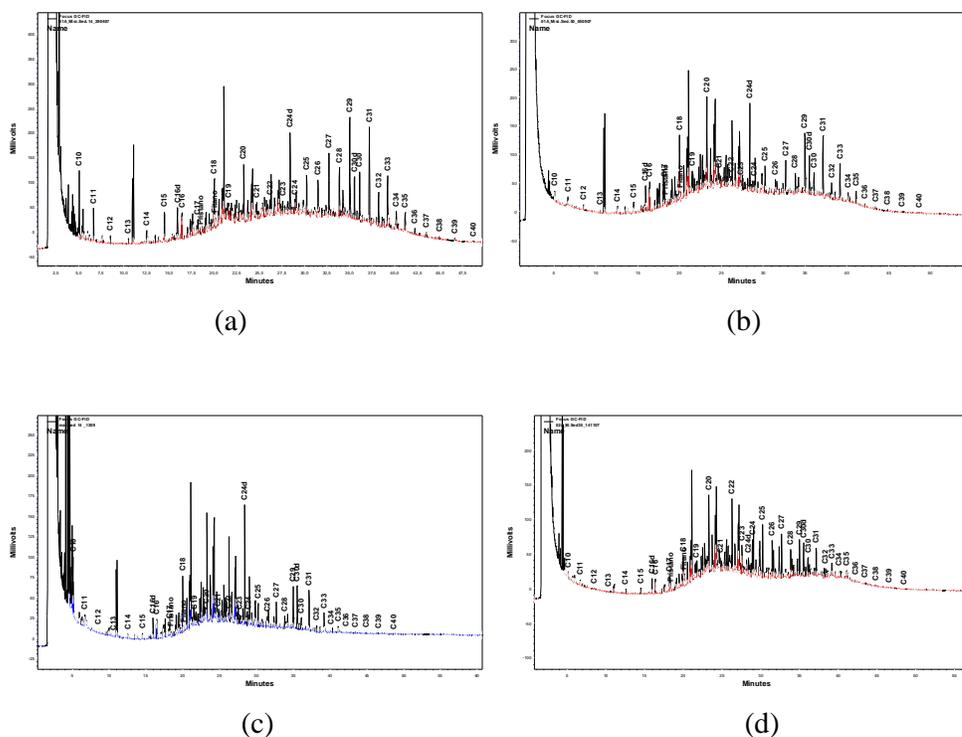


Figura 12. Perfis cromatográficos dos testemunhos sedimentares coletados em Cabo Frio. Em (a) Amostra 01A_M.sed 20 (1370 anos AP) e (b) Amostra 01A_M.sed 50 (3001 anos AP) perfil CF02-01A. Em (c) Amostra 02A_M.sed 14 (1659 anos AP) e (d) Amostra 02A_M.sed 35 (7243anos AP) perfil CF02-02A.

Comparando os resultados obtidos neste estudo com os resultados reportados por Tolosa et al. (1996) para sedimentos costeiros ($< 10000 \text{ ng.g}^{-1}$) não contaminados é possível verificar que há uma assinatura, possivelmente petrogênica, nos perfis analisados. Uma explicação para os resultados encontrados seria um provável *input* de material antigo que tenha sofrido uma extensiva alteração (Martrat et al., 2003 e Burns et al. 2002 e 2003), entretanto, como dito anteriormente, outros estudos devem ser realizados para que esta hipótese seja confirmada.

Para verificar a correlação estatística entre as idades calibradas nos testemunhos amostrados em função da MCNR, MCNR/Resolv., razão Ímpar/Par e IPC, foi realizado o teste de correlação Spearman com intervalo de confiança igual a 95 % ($p < 0,05$). Os resultados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Teste estatístico não paramétrico de correlação Spearman ($p < 0,05$) das idades calibradas em função do percentual relativo da MCNR, razão MCNR/Resolv, razão Ímpar/Par e índice IPC para os testemunhos CF02-01A (N = 49) e CF02-02A (N = 28).

Razões e Índices	CF02-01A		CF02-02A	
	R	p	R	p
MCNR/Resolv	0,20	-	0,48	0,01
Ímpar/Par	0,49	-	0,28	-
ICP	0,09	<<0,05	0,07	-

p̄ = reportados apenas os resultados $p < 0,05$.

Embora apenas a razão MCNR/Resolv. e o IPC tenham apresentado correlação estatisticamente significativa em função das idades calibradas nos sedimentos analisados, algumas variações podem ser observadas nos gráficos plotados na Figura 13 e necessitam ser pontuadas neste estudo.

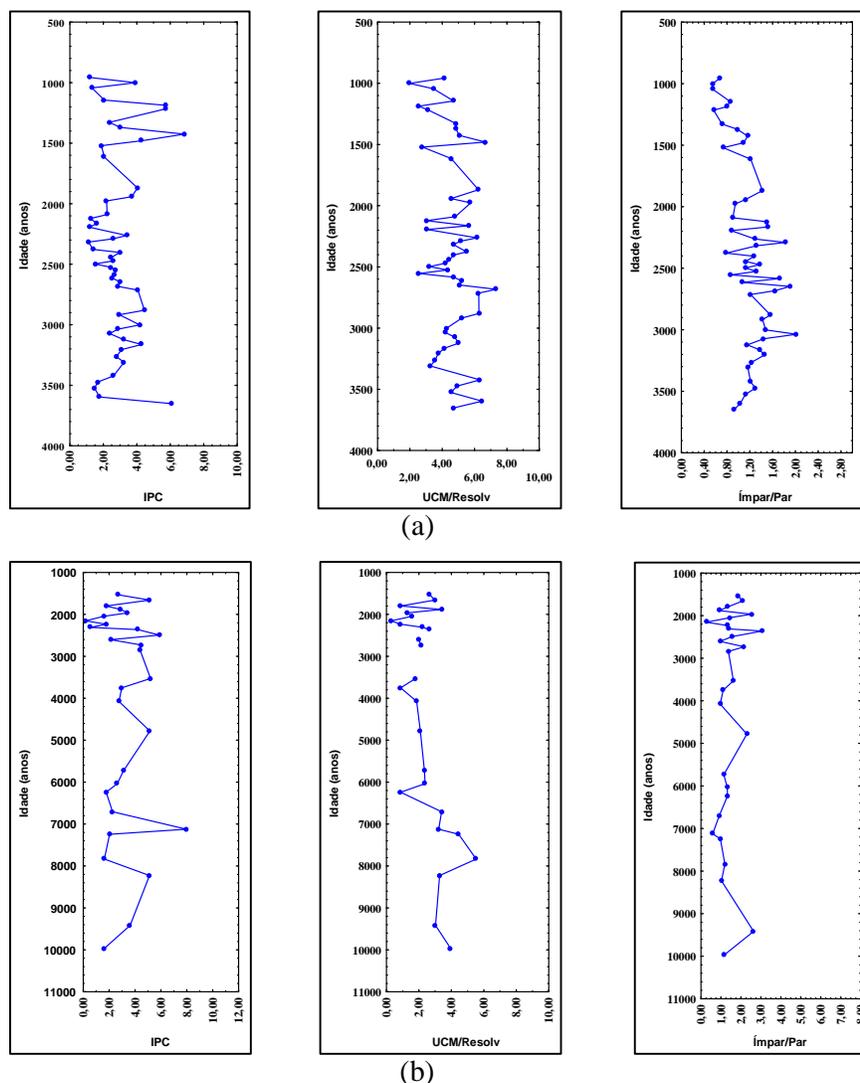


Figura 13. Representação gráfica para os índices e razões em função das idades calendário para os testemunhos analisados. (a) Testemunho CF02-01A e (b) CF02-02A.

A razão MCRN/Resolvidos é uma das ferramentas utilizada para indicar a origem dos hidrocarbonetos presentes no sedimento. Quando esta razão apresenta resultados superiores a 4,0 é possível supor que os compostos são, em sua maior parte, de origem petrogênica (Mazurek & Simoneit, 1984). Os sedimentos de Cabo Frio apresentaram os seguintes valores médios iguais a $4,63 \pm 1,19$ no testemunho CF02-01A e $2,39 \pm 1,22$ no testemunho CF02-02.

Além desta razão podem ser utilizadas as razões ímpar/par, pristano/fitano e o IPC. Razão ímpar/par e ICP iguais a 1,0, indica que os n-alcenos são de origem petrogênica, já valores menor que 1,0 para razão pristano/fitano indicam condições ambientais redutoras e maiores que 1,0 oxidantes

Sendo assim na Tabela 16 estão listados os períodos nos quais essas informações associadas apontam para uma assinatura de origem petrogênica.

Tabela 16. Tabela contendo os resultados obtidos para os índices e as razões em função das idades calibradas (testemunho CF02-01A).

Idades Calibradas (anos AP)	ICP	Ímpar/Par	MCNR/Resolv.	Pr/Ft
Testemunho CF02-01A				
960	1,20	0,67	4,16	1,04
1140	2,06	0,85	4,71	2,28
1610	2,06	1,22	4,55	0,63
2320	1,13	1,32	4,69	-
2380	1,38	0,79	5,50	-
3420	2,61	1,21	6,33	1,25
3470	1,66	1,30	4,92	0,71
3530	1,48	1,12	4,54	0,29
3600	1,78	1,04	6,47	0,88
Testemunho CF02-02A				
1880	2,89	0,92	3,41	1,01
7240	2,04	0,97	4,45	0,22
7830	1,63	1,20	5,53	0,23
9960	1,64	1,18	3,95	0,69

É importante ressaltar que nos períodos a partir de 3470 anos AP no testemunho CF02-01 e a partir de 7240 anos AP (Tabela 16) os resultados para a razão Pr/Ft demonstram um predomínio do fitano em relação ao pristano que é uma característica de um meio redutor indicando a presença de assinatura petrogênica nos sedimentos mais antigos.

Para avaliar a provável presença de compostos de origem petrogênica nos sedimentos estudados foram avaliados os perfis cromatográficos dos hopanos nas amostras estudadas. Para tanto, as amostras foram analisadas em CG/EM e os cromatogramas de íons comparados com o obtido para um padrão de óleo. Os hopanos foram identificados através do monitoramento de íons (Figura 14).

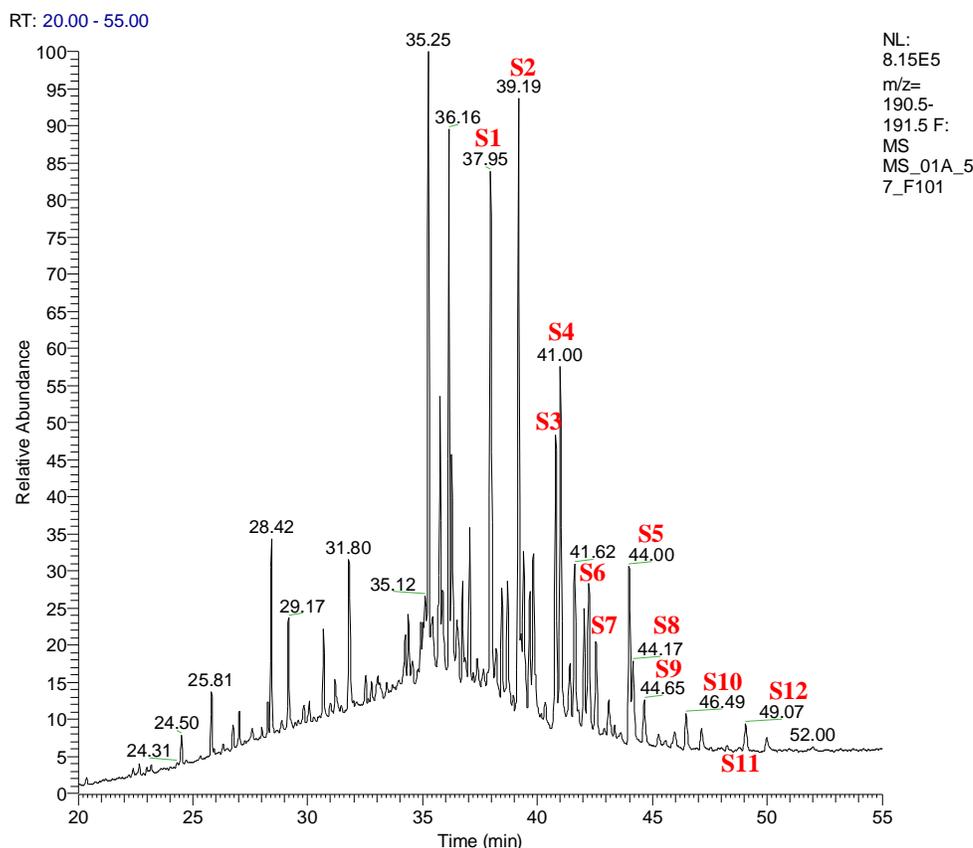


Figura 14. Perfil cromatográfico da amostra 01A_M.Sed 57 (3597 anos AP) do testemunho CF02-01A sedimentar coletado em Cabo Frio. *Legenda:* S₁ = α,β -S-C₂₉-Hop.; S₂ = C₃₀-Hop; S₃ = α,β -S-C₃₁-Hop., S₄ = α,β -R-C₃₁-Hop; S₅ = β,β -R-C₃₁-Hop; S₆ = α,β -S-C₃₂-Hop; S₇ = α,β -R-C₃₂-Hop; S₈ = α,β -S-C₃₃-Hop; S₉ = α,β -R-C₃₃-Hop; S₁₀ = α,β -S-C₃₄-Hop; S₁₁ = α,β -R-C₃₄-Hop; S₁₂ = α,β -S-C₃₅-Hop

De acordo com o cromatograma apresentado na Figura 14 (perfil CF02-01A) é possível verificar a presença da série de hopanos maturados (C₂₉, C₃₀, C₃₁, C₃₂, C₃₃, C₃₄ e C₃₅-hopanos) no perfil analisado, mas também nota-se a influência de hopano diagenético caracterizados pelo pico resolvido e relevante do β,β -R-C₃₁-hopano (em $\pm 44,0$ min.) e pela inversão nas proporções α,β -S-C₃₁-hopano (em 40,79 min.) e β,β -R-C₃₁-hopano (em 40,99 min.). No Anexo 14 é possível observar os perfis cromatográficos para algumas amostras de cada perfil.

Os hopanos maturados foram verificados ao longo de todos os perfis sedimentares, entretanto a medida que o sedimento torna-se mais antigo a influência do hopano diagenético diminui enquanto a influência do hopano, provavelmente petrogênico aumenta (Anexo 14). Outro fato interessante a ser observado é que no testemunho CF02-01A é possível identificar a série completa

dos compostos hopanóides enquanto no testemunho CF02-02A apenas os hopanos C₂₉ a C₃₂ são observados claramente, principalmente nos sedimentos mais antigos.

Além da presença de hopanos maturados, observa-se na Tabela 16 uma relativa falta de predominância entre os hidrocarbonetos ímpar/par, o ICP em algumas amostras apresenta resultados em torno de 1,0, enquanto a razão MCNR/Resolvidos mostrou resultados maiores do que 4,0. Sendo assim, é possível inferir o input de algum tipo de material antigo, que tenha sofrido um extensivo processo de alteração, e que esteja infiltrando nesta região (Martrat et al., 2003; Burns et al., 2001 e 2003).

5.1.5.2.

Avaliação dos Resultados Obtidos para os n-Alcanos ao Longo dos Testemunhos Amostrados

Os n-alcanos totais apresentaram as seguintes concentrações médias: $1752,98 \pm 1612,77 \mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco (ps) ($524,70 - 9604,87 \mu\text{g.g}^{-1}$ ps) no testemunho CF02-01A e $1602,94 \pm 2809,43 \mu\text{g.g}^{-1}$ ps ($314,53 - 12257,01 \mu\text{g.g}^{-1}$ ps) no testemunho CF02-02A. Venturini et al. (2008) verificaram concentrações entre $860 - 3994 \text{ ng.g}^{-1}$ ps na região da Baía de Todos os Santos (Brasil), já Burns et al. (2003) obtiveram resultados entre $0,8 - 950 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. na plataforma Noroeste da Austrália, onde há relatos de ressurgência de águas frias, enquanto Yunker et al. (2005) verificaram resultados em torno de $0,52 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. na plataforma da Groenlândia. Nota-se que as médias obtidas em Cabo Frio são bastante superiores a estes dados da literatura, possivelmente em função da influência da percolação de material fóssil, já que não se pode aventar a possibilidade de contaminação antrópica nos períodos de deposição dos sedimentos estudados.

O IPC (índice de preferência de carbono), e o TAR expressam a predominância de n-alcanos de cadeia carbônica ímpar, além destes índices outros também foram calculados para auxiliar na interpretação dos dados e serão discutidos no decorrer deste estudo.

Um estudo desenvolvido recentemente por Zhou et al. (2005) no sudeste da China associa à precipitação regional a distribuição do comprimento da cadeia lipídica derivada de ceras presentes em folhas de plantas superiores. De acordo com este estudo, um aumento na temperatura e na umidade local promoveria

valores de ACL mais elevados (≥ 30), pois plantas superiores originárias de climas tropicais e quentes biossintetizam compostos de cadeias longas e apresentam índices maiores que 30,5. Por outro lado, plantas superiores originárias de locais frios apresentam ACL menores que 28,3.

No presente trabalho o ACL apresentou resultados em torno de 30 para ambos os testemunhos (Tabela 17), entretanto esta região é caracterizada por um micro-clima seco, condicionado pelo regime dos ventos. Desta forma, o transporte eólico e o fluxo da Corrente do Brasil vem as possíveis vias de contribuição de plantas terrestres para a matéria orgânica presente na região estudada, mas sem descartar a possibilidade de períodos onde a precipitação regional possa ter aumentado promovendo este tipo de resposta na matéria orgânica analisada além da pequena influência do Rio Paraíba do Sul e da Baía de Guanabara.

Para avaliar se há diferenças estatisticamente significativas entre os testemunhos em relação aos seus índices e razões foi aplicado o teste estatístico Kruskal-Wallis, ao nível de significância $p < 0,05$. Foram verificadas diferenças estatisticamente significativas para os seguintes índices e razões: ACL ($H = 8,36$ e $p < 0,05$), MCNR/Resol. ($H = 28,00$ e $p < 0,05$).

Também foi avaliada a correlação entre os índices e as razões em cada testemunho analisado através do teste estatístico não-paramétrico de Spearman e os resultados obtidos estão listados na Tabela 17.

Tabela 17. Resultados da análise estatística de correlação Spearman dos n-alcenos, ao nível de significância $p < 0,05$, para avaliar se há correlação significativa entre as razões e os índices determinados nos sedimento analisados. Os valores listados são os resultados obtidos para o R e são reportados apenas aqueles com confiabilidade $> 95\%$.

Razões e Índices	Perfil CF02-01A (N = 49)									
	IPC	TAR	ACL	nC ₁₇ /Pristano	nC ₁₈ /Fitano	Pristano/ Fitano	SCHC/LCHC	nC ₃₁ /nC ₁₉	MCNR/Resolv.	Ímpar/Par
IPC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TAR	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ACL	0,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-
nC ₁₇ /Pristano	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
nC ₁₈ /Pristano	0,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pristano/ Fitano	-	-	-	-	0,77	-	-	-	-	-
SCHC/LCHC	0,56	0,89	-	0,29	0,41	-	-	-	-	-
nC ₃₁ /nC ₁₉	- 0,38	0,62	-	-	-0,48	-	- 0,66	-	-	-
MCNR/Resolvidos	-	-	0,35	-	-	-	-	-	-	-
Ímpar/Par	-	-	0,30	-	0,33	0,34	-	-	0,29	-
MCNR ($\mu\text{g.g}^{-1}\text{TOC}^{-1}$)	0,43	0,37	-	-	-	-	- 0,34	-	0,33	-
Perfil CF02-02A (N = 28)										
IPC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TAR	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ACL	0,60	0,44	-	-	-	-	-	-	-	-
nC ₁₇ /Pristano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
nC ₁₈ /Fitano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pristano/ Fitano	-	0,49	-	-	0,87	-	-	-	-	-
SCHC/LCHC	-	- 0,85	-	-	-	-	-	-	-	-
nC ₃₁ /nC ₁₉	-	0,88	-	-	-	0,47	- 0,84	-	-	-
MCNR/Resolvidos	-	-	-	0,48	-0,68	-0,73	-	-	-	0,29
Ímpar/Par	-	0,68	0,57	-	-	0,34	- 0,72	0,58	-	-
MCNR ($\mu\text{g.g}^{-1}\text{TOC}^{-1}$)	-	- 0,60	- 0,64	-	- 0,65	- 0,72	-	- 0,58	0,67	0,29

É necessário ressaltar que algumas variações interessantes foram observadas nesses índices e razões ao longo dos perfis sedimentares e precisam ser discutidas para que seja possível determinar a qualidade da matéria orgânica presente na região estudada. Sendo assim foram plotados nas Figuras 15 e 16 os gráficos das idades calibradas (anos AP) em função das razões e índices calculados para os testemunhos CF02-02A e CF02-01A, respectivamente.

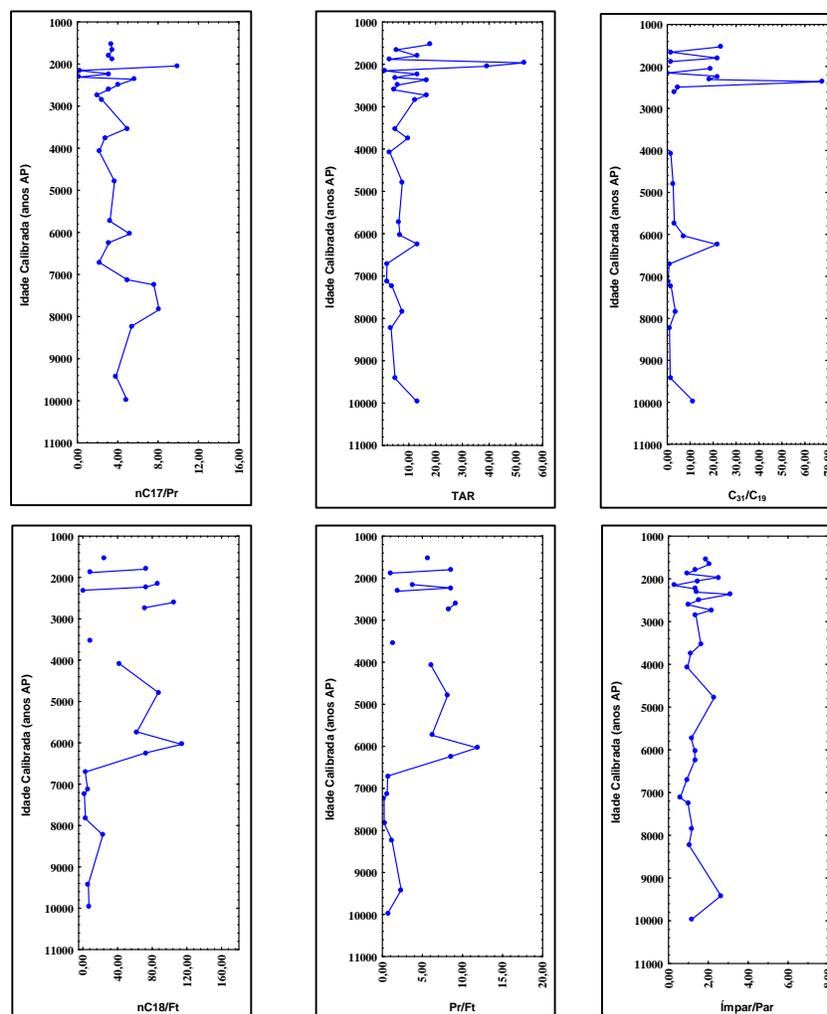


Figura 15. Gráficos obtidos para razões e índices x idades calendário do perfil CF02-02A (N =28) amostrado em Cabo Frio (n-alcenos).

Observando os gráficos plotados na Figura 16 (testemunho CF02-02A), verifica-se que o IPC apresenta um perfil bastante variável entre 0,18 (2150 anos) e 7,97 (7120 anos). O primeiro valor pode estar associado ao material de origem autóctone, e essa hipótese é suportada pelos resultados obtidos para as razões Ímpar/Par (0,27), C_{31}/C_{19} (0,12), Pr/Ft (3,83).

Zhou et al. (2005) verificaram que baixos valores de IPC estão associados a um clima quente e úmido, pois sob essas condições climáticas a degradação microbiana e a diagênese inicial são aceleradas diminuindo desta forma os valores de IPC. Embora a região estudada apresente um micro-clima seco, condicionado pelo regime de ventos é possível que ao longo do período de tempo estudado algum tipo de mudança climática tenha ocorrido propiciando os resultados supracitados.

O segundo resultado (7,97) tem uma característica significativa de origem alóctone. Entretanto, esta hipótese não é suportada pelos resultados obtidos para as razões Ímpar/Par (0,59), C_{31}/C_{19} (0,27) e ACL (27,62). E ainda, a razão Pr/Ft (0,61) menor que 1,0 reflete influência do retrabalhamento bacteriano neste período. Sendo assim, é possível inferir que neste período há influência de matéria orgânica de origem marinha e terrestre que sofreram retrabalhamento bacteriano.

Segundo o estudo desenvolvido por Soares (2006) na região de Cabo Frio, foi observada a presença de uma cadeia microbiana após a ressurgência, devido à predominância de matéria orgânica algal autóctone oriunda dos exudados algais, e esta informação vêm de encontro com as hipóteses anteriormente formuladas. E em outro estudo desenvolvido por González-vila et al. (2003) foi verificado que valores acima de 1,0 para as razões $n-C_{17}/\text{Pristano}$ e $n-C_{18}/\text{Fitano}$ seria um indicativo de atividade microbiana. Sendo assim, associando as informações reportadas na literatura científica aos resultados obtidos neste estudo é possível verificar a presença de uma comunidade microbiana ativa nos períodos pós *blooms* algais.

Ao longo de todo o perfil sedimentar (CF02-02A) verifica-se a influência de fontes terrestres sobre a matéria orgânica sedimentar (Figura 16), representada pelos os resultados verificados nos períodos 1660, 2490, 3530, 4780, 8230 anos AP. Nesses períodos foram verificados valores de IPC e TAR > 5,0, predominância de n-alcenos ímpares de cadeia longa e razão $n-C_{31}/n-C_{19}$ maiores que 1,0. Essas observações em sedimentos mais profundos está possivelmente associada a um conjunto de fatores (intensificação dos ventos nordeste associado aos meandros da Corrente do Brasil) que promoveriam o transporte de material continental para a plataforma de Cabo Frio. Esta hipótese pode ser corroborada através dos estudos desenvolvidos por Santelli et al. (2006) e Ybert et al (2003) que verificaram um aumento na umidade em direção ao presente na região de

Cabo Frio e por Mahiques et al. (2002) que associa o transporte de material de origem continental ao fluxo dominante dos meandros da Corrente do Brasil.

Estudos desenvolvidos por Lourenço (2007), ao longo do Holoceno, reportam que os valores de TAR e IPC são menores na região de Cabo Frio, quando comparados os valores obtidos ao norte da Ilha de São Sebastião, demonstrando que o input de material terrígeno nesta região não é tão proeminente quando comparado a regiões onde há influência de descargas de rios consideráveis.

Observando-se os gráficos plotados na Figura 16 é possível verificar que o perfil CF02-02A apresenta uma influência de matéria orgânica de origem autóctone na superfície do testemunho e alóctone nas camadas mais profundas, possivelmente associadas a intensificação dos ventos nordeste e ao fluxo da Corrente do Brasil e em menor escala, ao Rio Paraíba do Sul e a Baía de Guanabara como discutido anteriormente.

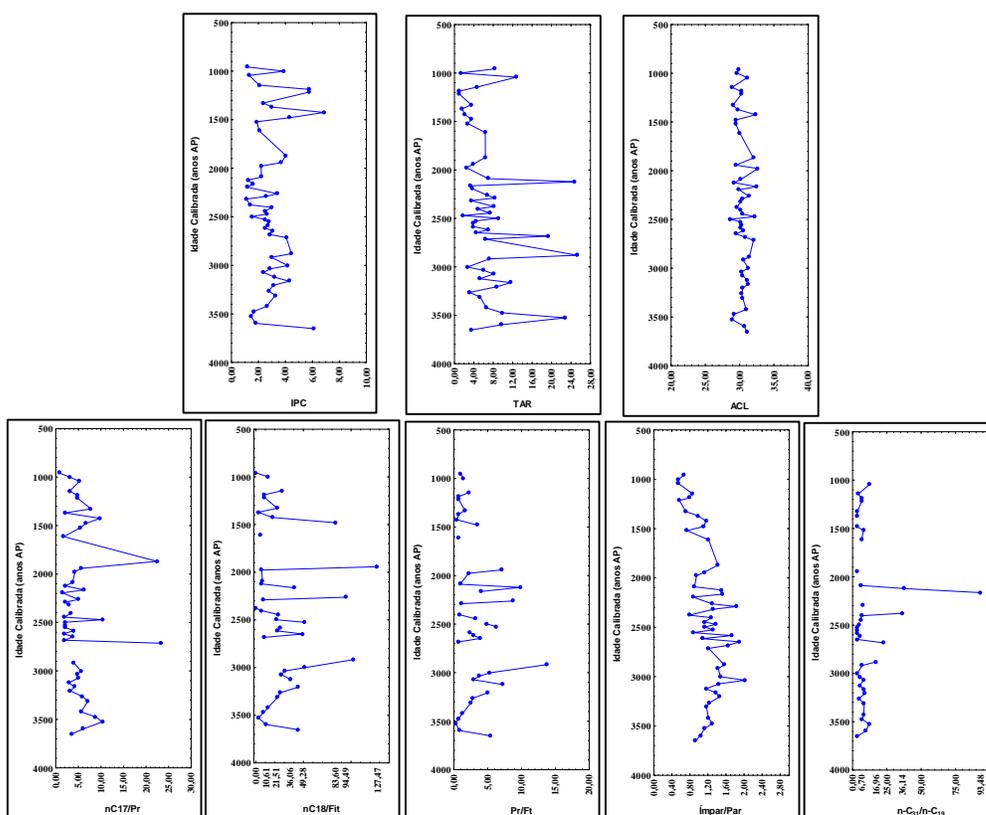


Figura 16. Gráficos obtidos para razões e índices x idades calendário do perfil CF02-01A (N = 49) amostrado em Cabo Frio (n-alcenos).

A influência de material de origem marinha sobre a matéria orgânica neste perfil foi verificada nos períodos 1000, 1140, 1330, 1940, 2470, anos AP. Na Tabela 18 estão representados os resultados para os índices e razões, em função das idades, que possivelmente confirmam esta hipótese.

Tabela 18. Tabela contendo os resultados obtidos para os índices e as razões dos n-alcenos em função das idades calibradas (testemunho CF02-01A).

Índices e Razões	1000 anos AP	1140 anos AP	1330 anos AP	1940 anos AP	2470 anos Ap
ICP	3,92	2,06	2,37	3,70	2,62
C ₁₇ /Pristano	3,15	3,09	7,81	5,69	10,37
C ₁₈ /Fitano	13,22	27,56	22,33	127,47	-
TAR	0,60	2,93	2,33	1,40	0,10
Pr/Ft	1,39	2,28	1,63	7,11	-
SCHC/LCHC	2,13	1,01	0,89	1,37	1,21

Os resultados apresentados na Tabela 18 indicam o transporte de matéria orgânica de origem marinha para o sedimento nos períodos considerados.

Os resultados obtidos para os n-alcenos de uma forma geral são corroborados pelos estudos desenvolvidos por Yoshinaga (2006), Soares (2006) e Lourenço (2007) que relatam influência autóctone sobre a matéria orgânica sedimentar da região de Cabo Frio.

Segundo a literatura científica não há registro de grandes variações de temperatura ao longo do Holoceno (p.e. Mahiques et al. 2005 e Santelli et al. 2006), entretanto foram verificadas variações significativas na umidade em direção ao presente e essas variações foram associadas a intensidade dos ventos nordeste. De acordo com esses estudos a intensificação dos ventos nordeste associados aos meandros da corrente do Brasil (intensificado pela movimentação da Água Costeira) seriam os responsáveis pelo aumento no aporte de material continental para a matéria orgânica sedimentar, entretanto o Rio Paraíba do Sul e a Baía de Guanabara também podem estar influenciando, de maneira menos significativa, o aporte terrestre nesta região.

5.1.6.

Avaliação dos Resultados Obtidos para os Esteróis Quantificados

Neste estudo foram identificados e quantificados 19 esteróis nos testemunhos CF02-01A (N = 56) e CF02-02A (N = 26). Os esteróis apresentaram

concentrações totais entre 745,01 – 4256,59 ng.g⁻¹ para o testemunho CF02-01A e 502,89 – 1146,82 ng.g⁻¹ para o testemunho CF02-02A. Os resultados (ng.g⁻¹, µg.g⁻¹.COT e %) para todos os esteróis quantificados neste estudo encontram-se no Anexo 8.0 – 9.3.

Os resultados para os esteróis totais obtidos neste estudo estão dentro da faixa obtida por Lourenço (2003), que verificou uma variação entre 603 – 3152 ng.g⁻¹ peso seco em sedimentos superficiais de Cabo Frio.

Méjanelle & Laureillard (2008) avaliaram biomarcadores lipídicos em sedimentos superficiais de três sistemas com diferentes patamares de produtividade primária, observando as seguintes concentrações de esteróis totais:

- ✚ Região Eutrófica (Oeste de Cabo Branco) – Concentração de esteróis totais: 9000 ng.g⁻¹ p.s.
- ✚ Região Mesotrófica (Cabo Verde) – Concentração de esteróis totais: 4000 ng.g⁻¹ p.s.
- ✚ Região Oligotrófica (Cabo Verde – Planície Abissal) – Concentração de esteróis totais: 1000 ng.g⁻¹ p.s.

A região eutrófica é influenciada por um sistema de ressurgência permanente, enquanto a região mesotrófica apresenta ressurgência sazonal e na região oligotrófica não há influência da ressurgência na produtividade primária local. É possível verificar que Cabo Frio pode ser considerado um sistema de ressurgência mesotrófico, segundo os resultados obtidos nos testemunhos estudados.

Comparando os resultados de esteróis totais obtidos neste estudo com os resultados obtidos em regiões que apresentam produtividades primárias contrastantes tais como, a Bacia do Canadá - Planície de Chuchi (170 ng.g⁻¹ p.s) (Yunker et al., 2005) e a Baía de Guanabara (40706 ng.g⁻¹ p.s) (Cordeiro, 2005). É possível verificar que os esteróis totais quantificados neste trabalho apresentaram resultados 25 vezes maiores que os valores obtidos na Bacia do Canadá e 10 vezes menores que os valores obtidos na Baía de Guanabara, demonstrando ser uma região de produtividade primária intermediária entre as duas regiões citadas.

Os esteróis possuem entre 27 e 30 átomos de carbono (C₂₇ a C₃₀) divididos entre compostos saturados e insaturados. Nos anexos 8 – 8.3 são apresentados os

resultados em ng.g^{-1} , $\mu\text{g.g}^{-1}$.COT e percentual relativo para cada esteróis quantificado ao longo dos perfis CF02-01A e CF02-02A.

Observando-se os resultados apresentados nos Anexos 8.3 e 9.3 é possível verificar que os esteróis que apresentaram os maiores percentuais relativos foram: β -sitosterol, dinosterol, estigmasterol, diatomsterol e o colesterol e os menores foram: o coprostanol e o epicoprostanol para o perfil CF02-01A. No perfil CF02-02A os esteróis com os maiores percentuais relativos foram: estigmasterol, 24-metil-5 α -colest-5-en-3 β -ol, colesterol e diatomsterol e os esteróis com os menores percentuais relativos foram: o epicoprostanol (não detectado) e o coprostanol. No trabalho de Méjanelle & Laureillard (2008) o β -sitosterol foi o esterol predominante (~30% em relação ao total) nos sedimentos coletados nas três zonas tróficas já mencionadas acima. A predominância deste esterol não era esperada em um sistema de ressurgência, por isso outras informações devem ser avaliadas. O colesterol, diidrocolesterol, diatomsterol, metilenocolesterol, 24-nor-colesta-5,22-dien-3 β -ol, 24-nor-5 α -colest-22-en3 β -ol, 27-nor-24-metilcolest-5,22-dien-3 β -ol e dinosterol são esteróis abundantes no plâncton (fito e zooplâncton) e, em conjunto podem ser chamados de esteróis autóctones (Volkman et al., 1998, Saliot, et al., 2002; Volkman, 2006; Countway et al., 2007). Já o campesterol, β -sitosterol e o estigmasterol são esteróis associados ao aporte de matéria orgânica alóctone, por serem importantes constituintes das plantas vasculares (Volkman, 1986; Yunker et al., 1995), embora possam ser encontrados no plâncton marinho (Volkman, et al., 1998).

No presente estudo, ao comparar o percentual relativo dos esteróis de origem autóctone com os esteróis de origem alóctone nos perfis estudados foi verificado que os esteróis de origem autóctone representam uma fração superior ($54,69 \pm 3,10$ % para o perfil CF02-01A e $43,32 \pm 2,89$ % para o perfil CF02-02A) aos esteróis de origem alóctone ($24,19 \pm 2,65$ % para o perfil CF02-01A e $28,16 \pm 2,17$ % para o perfil CF02-02A). Estes resultados estão em concordância com aqueles obtidos por Yoshinaga (2006) que verificou maiores percentuais relativos para esteróis de origem marinha em sedimentos superficiais coletados na região de Cabo Frio. Em outro estudo realizado por Shefuß et al. (2004) também foi verificado o predomínio de esteróis de origem autóctone na costa de Angola e em Cabo Frio.

No perfil CF02-01A, dentre os esteróis de origem marinha, o dinosterol foi o que apresentou a maior concentração média percentual relativa (15,41 %) em comparação ao 27-nor-24-metilcolestano-5,22-dien-3 β -ol (1,68 %). E entre os esteróis de origem terrestre o β -sitosterol foi o que apresentou a maior concentração percentual (17,10%) em comparação com o campesterol (0,71 %).

No perfil CF02-02A o esterol marinho que apresentou a maior concentração média percentual relativa foi o colesterol (8,04 %) e o 27-nor-24-metilcolestano-5,22-dien-3 β -ol foi o que apresentou a menor (3,64%). Para os esteróis de origem terrestre a maior concentração média percentual foi obtida para o estigmasterol (19,9 %), por outro lado o campesterol foi o esterol com a menor (2,8 %).

Como dito anteriormente, o uso de esteróis como ferramenta em paleoestudos requer certo cuidado, uma vez que um dado esterol pode provir de mais de uma fonte. Para diminuir as incertezas, utilizam-se algumas razões entre concentrações de compostos da classe para auxiliar na interpretação adequada a respeito das fontes dos esteróis na matéria orgânica sedimentar. Para minimizar o efeito da diagênese foram selecionados compostos com reatividades similares, baseados em estudos realizados por Zimmerman & Canuel (2002).

Para avaliar se os testemunhos estudados apresentam diferenças estatisticamente significativa ($p < 0,05$) foi aplicado o teste estatístico de Kruskal-Wallis (ANOVA), sendo verificadas diferenças estatisticamente significativa entre algumas das razões diagnósticas dos testemunhos CF02-01A e CF02-02A. Os resultados para o teste são reportados no Anexo 8.4.

É importante ressaltar que para o cálculo da razão colesterol/Fitosterol foram considerados os seguintes fitoesteróis: Deidrocolesterol, Diatomsterol, Metilenocholesterol, Campesterol, Estigmasterol, β -sitosterol, Dinosterol e 27-nor-24-metilcolestano-5,22-dien-3 β -ol.

Zimmerman & Canuel (2001) propõem que a constatação de correlação significativa entre a concentração percentual relativa de biomarcadores provenientes de fontes similares confirma a origem comum dos compostos envolvidos. Assim, biomarcadores de fontes terrestres devem estar significativamente correlacionados entre si, mas não devem apresentar correlação com os biomarcadores de fontes marinhas. Levando em consideração este fato, foi realizado o teste estatístico de correlação de Spearman entre as razões dos esteróis quantificados neste trabalho. Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas 19 (perfil CF02-01A) e 20 (perfil CF02-02A).

Tabela 19. Correlação estatística de Spearman, com probabilidade de erro < 5% ($p < 0,05$), entre as razões de esteróis nos sedimentos estudados da região de Cabo Frio. Perfil CF02-01A (N = 56). São reportados os valores de R apenas para $p < 0,05$.

	Razão C/N	Σ Fito	Colesterol /Fitoesteróis	Campestanol /Campesterol	β -sitostanol / β -sitosterol	Colestanol /Colesterol	Dinosterol /Metilenoolest.	Colesterol /Metilenoolest.	Estigmasterol /Campesterol	β -sitosterol /Campesterol	Esteróis autóctonos	Esteróis alóctonos
Razão C/N	-	-	-	-	-	0,31	-	-	0,57	-	-0,29	-
Σ Fito	-	-	-0,61	-0,69	-0,74	0,71	0,27	-	-	0,52	-	0,76
Colesterol/ Fitoesteróis	-	-	-	-	-	-0,65	-0,30	0,34	-	-0,48	0,26	-0,45
Campestanol/ Campesterol	-	-	-	-	0,86	0,61	-0,26	-	-	-	-0,62	-0,48
β -sitostanol/ β -sitosterol	-	-	-	-	-	0,47	-0,32	-	0,80	-0,49	-0,60	-0,55
Colestanol/ Colesterol	-	-	-	-	-	-	-	-0,34	-	-	-0,67	-
Dinosterol/ Metilenoolest.	-	-	-	-	-	-	-	0,66	-0,59	0,57	-	-
Colesterol/ Metilenoolest.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Estigmasterol/ Campesterol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
β -sitosterol/ Campesterol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,47
Esteróis autóctonos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 20. Correlação estatística de Spearman entre as razões de esteróis nos sedimentos estudados da região de Cabo Frio. Perfil CF02-02A (N = 26). São reportados os valores de R apenas para $p < 0,05$

	Razão C/N	Σ Fito	Colesterol /Fitoesteróis	Campestanol /Campesterol	β -sitostanol / β -sitosterol	Colestanol /Colesterol	Dinosterol /Metilenocolest.	Colesterol /Metilenocolest.	Estigmasterol /Campesterol	β -sitosterol /Campesterol	Esteróis autóctonos	Esteróis alóctonos
Razão C/N	-	-	-	-	-	-0,49	-	0,41	-	-	-	-
Σ Fito	-	-	-0,57	-	-	0,58	-	-0,60	-	-	-	0,48
Colesterol/ Fitoesteróis	-	-	-	-	-	-0,80	-0,57	0,96	-0,68	0,72	0,76	-0,83
Campestanol/ Campesterol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,55	-	-0,46
β -sitostanol/ β -sitosterol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Colestanol/ Colesterol	-	-	-	-	-	-	-	-0,79	-	-	-	0,51
Dinosterol/ Metilenocolest.	-	-	-	-	-	-	-	0,44	-0,63	0,66	0,57	-0,42
Colesterol/ Metilenocolest.	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,70	0,64	0,57	-0,76
Estigmasterol/ Campesterol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,66	-0,77	0,78
β -sitosterol/ Campesterol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,76	-0,77
Esteróis autóctonos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,66

*Resultados em destaque $p < 0,05$

A razão C/N nos testemunhos estudados apresentou média de $11,35 \pm 1,55$ para o testemunho CF02-01A. Esses resultados sugerem um predomínio de fontes marinhas para os sedimentos estudados. Entretanto, observando-se as correlações estabelecidas entre a razão C/N e as razões dos esteróis no testemunho CF02-01A, foram verificadas informações muito interessantes: há uma correlação significativa e positiva entre a razão C/N e as razões colestanoI/colesterol e estigmasterol/campesterol, e a razão C/N também estão correlacionadas significativamente com os esteróis de origem alóctone. Esse conjunto de resultados aponta para uma provável mistura de componentes de origem marinha e terrestre na matéria orgânica sedimentar do testemunho analisado. Note-se que o estigmasterol também pode ter uma origem algal (Gagosian et al., 1983; Volkman et al., 1998).

A razão estigmasterol/campesterol não apresentou correlação com os esteróis autóctenos e alóctonos, o que pode resultar do baixo número de amostras nas quais se detectou o estigmasterol. Isto pode ter influência sobre os resultados estatísticos, visto que de um total de 56 amostras apenas 12 apresentaram concentrações quantificáveis.

Na Figura 17 estão plotados os gráficos da variação percentual dos esteróis de origem terrestre em função das idades calibradas ao longo do perfil CF02-01A.

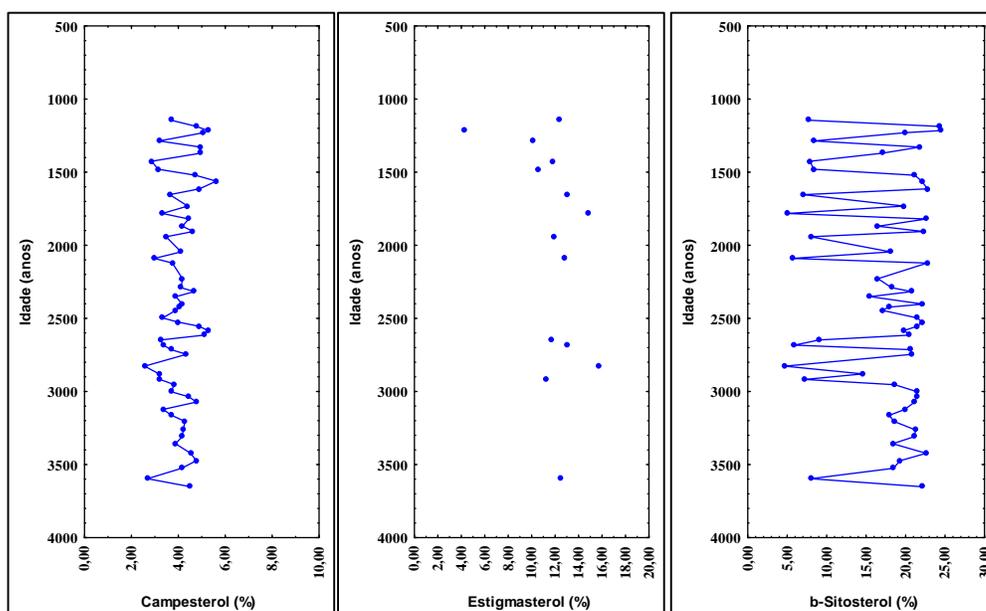


Figura 17. Gráficos contendo a concentração em percentual relativo do campesterol, estigmasterol e β -sitosterol em função das idades calibradas no testemunho CF02-01A (N = 56) coletado na região de Cabo Frio.

Observando-se os gráficos na Figura 17 e os resultados apresentados na Tabela 20 é possível verificar que entre os esteróis de origem terrestre o β -sitosterol foi o que apresentou as maiores contribuições percentuais relativas para a matéria orgânica sedimentar no testemunho CF02-01A. Entretanto é necessário ressaltar que este esterol também é encontrado em algumas espécies de fitoplâncton.

Nos períodos entre 1230 - 1190, 2620 – 2550 e 3530 – 3210 anos AP foi verificado um acréscimo nas concentrações percentuais de β -sitosterol que coincidiu, em certos períodos, com um pequeno acréscimo nas concentrações percentuais do campesterol. Esses resultados podem estar associados a uma relativa influência de fontes terrestres sobre a matéria orgânica sedimentar no perfil CF02-01A. Embora os resultados obtidos para a razão C/N, nos períodos citados, não demonstrem valores acima de 20 (característico de *input* terrestre) apresentam valores que sugerem uma mistura de fontes terrestres e marinhas (C/N variou entre 10 -13), provavelmente devido à presença desta assinatura terrestre no sedimento analisado. Associando essas informações, é possível inferir que há uma influência autóctone e alóctone sobre a matéria orgânica sedimentar nos períodos supracitados.

Os resultados para a razão campesterol:estigmasterol: β -sitosterol no testemunho CF02-01A estão listados na Tabela 21. Razão entre esteróis de origem terrestre é utilizada para uma melhor caracterização da matéria orgânica, pois permite distinguir os esteróis originários de plantas terrestres daqueles originários de fitoplânctons e segundo Grimalt & Albaiges (1990) variam entre 1:1,4:4,0 e 1:1,6:6,6 em sedimentos marinhos.

Um outro estudo realizado por Volkman et al. (1987) na região de ressurgência do Peru reportam para essa razão resultado igual a: 1,0:1,8:3,5, enquanto Shanchun et al. (1994) encontraram nos sedimentos de Okinawa razão igual a 1:2,9:3,1.

Devido ao fato do estigmasterol ter sido detectado em apenas doze das cinquenta e seis amostras quantificadas, apenas os períodos em que este foi quantificado possuem resultados para a razão entre os esteróis de origem terrestre (Tabela 21). De acordo com o resultado obtido é possível verificar, como dito anteriormente, que o β -sitosterol foi o esterol de origem terrestre predominante.

Esses resultados estão de acordo com estudos anteriores, reportados nos parágrafos acima, que corroboram a predominância do β -sitosterol.

Tabela 21. Razões e concentrações percentuais relativas obtidas entre os esteróis de origem terrestre (Campesterol/Estigmasterol/ β sitosterol) em função das idades calibradas no testemunho CF02-01A (N = 56) coletado em Cabo Frio.

Idade (anos)	Campesterol (%)	Estigmasterol (%)	β -sitosterol (%)	Razão Terrestre
1140	3,69	12,37	7,66	1:3,4:2,1
1210	5,27	4,23	24,47	1:0,8:4,6
1290	3,19	10,10	8,42	1:3,2:2,6
1430	2,86	11,77	7,93	1:4,1:2,8
1650	3,63	13,06	7,10	1:3,6:2,0
1780	3,32	14,83	5,04	1:4,5:1,5
1940	3,48	11,90	7,99	1:3,4:2,3
2090	2,98	12,78	5,70	1:4,3:1,9
2650	3,24	11,69	9,05	1:3,6:2,8
2830	2,57	15,79	4,68	1:6,2:1,8
2920	3,22	11,29	7,23	1:3,5:2,3
3600	2,69	12,53	7,99	1:4,7:3,0

A presença de esteróis de origem alóctone na matéria orgânica sedimentar provavelmente está relacionada ao *input* eólico e a influência dos meandros da Corrente do Brasil também é preciso considerar a influência do rio Paraíba do Sul, que desemboca na costa norte do estado do Rio de Janeiro e da baía de Guanabara que são os escoadouros continentais de porte mais próximos mas, em função da distância e da circulação costeira podem ter pouca influência sobre a região. (Gagosian et al., 1987; Mahiques et al., 2005).

Entretanto, de uma forma geral, a matéria orgânica sedimentar presente na região de Cabo Frio é fortemente influenciada por fontes autóctones. Essa observação é corroborada em inúmeros estudos realizados em zonas de ressurgência, tais como: Méjanelle & Laureillard (2008), Yoshinaga (2006), Schefuß et al., 2004 e Volkman et al., 1983.

Nos gráficos plotados na Figura 18 estão demonstradas as razões entre os esteróis de origem marinha em função das idades calibradas ao longo da coluna sedimentar amostrada.

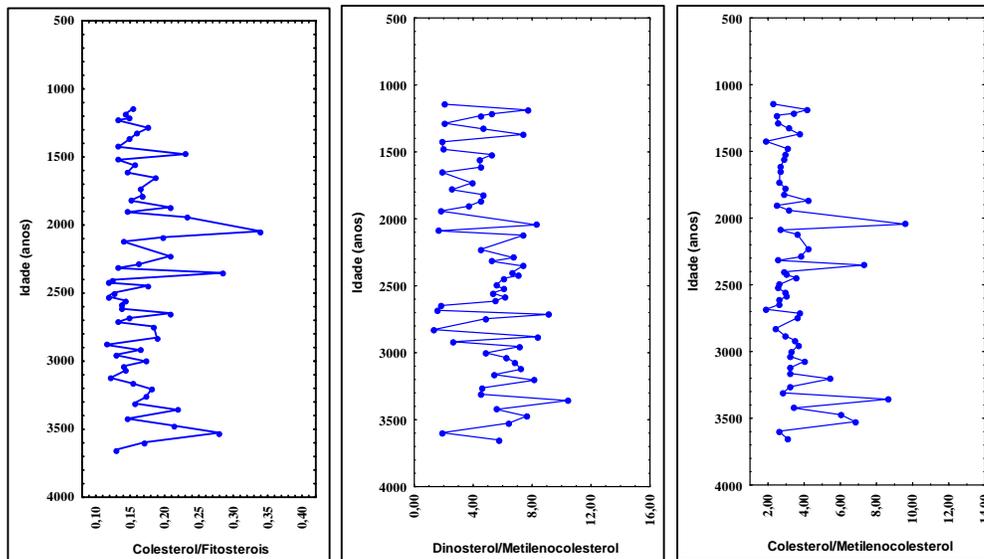


Figura 18. Gráficos demonstrando a variação das razões Colesterol/Fitosterol, Dinosterol/Metilenocolesterol e Colesterol/Metilenocolesterol em função das idades calendário para o testemunho CF02-01A (N = 56).

Observando-se os gráficos plotados na Figura 18 verifica-se que a razão colesterol/Fitosterol varia em torno de 0,17 ao longo de todo o perfil (CF02-01A) sedimentar, entretanto nos períodos 2050, 3470 e 3530 anos AP ocorreu um pequeno aumento na razão colesterol/fitosterol, nestes períodos é possível verificar um suave acréscimo nas concentrações percentuais de colesterol (Anexo 8.3), na razão colesterol/metilenocolesterol e no fluxo de carbono orgânico (Figura 33). Sendo assim, associando essas informações e tendo em vista que essas razões são estatisticamente correlacionadas (Tabela 21) é possível inferir que estas pequenas alterações estariam associadas a um aumento da contribuição zooplânctônica através de um aumento no transporte de pelotas fecais para o sedimento (Welschmeyer & Lorenzen, 1985; Soares, 2006).

Segundo Volkman et al. (1986), o colesterol é o principal esterol em amostras marinhas e geralmente provem de restos de zooplâncton, pelotas fecais e de outros animais marinhos (Wakeham & Bier, 1991), embora possa ser encontrado em algumas espécies de diatomáceas (Volkman, 1986).

Sendo assim, o aumento do transporte de pelotas fecais para o sedimento poderia estar ligado a um aumento da herbivoria pelo zooplâncton devido ao aumento da produtividade primária na região. Essa associação de fatores influenciaria o transporte através da coluna de água e o posterior acúmulo na

coluna sedimentar, e foi observado por Soares (2006) principalmente nos períodos de ressurgência na região de Cabo Frio.

As razões dinosterol/metilenocolesterol e colesterol/metilenocolesterol indicam as contribuições relativas dos dinoflagelados e do zooplâncton em relação às diatomáceas para a matéria orgânica sedimentar (Zimmerman & Canuel, 2002). Os resultados encontrados para essas razões ao longo do perfil sedimentar apresentaram valores acima de 1,0, demonstrando uma contribuição significativa de dinoflagelados e zooplâncton para a matéria orgânica presente no testemunho estudado. É preciso ressaltar que a presença do 27-nor-24-metilcolestano-5,22-dien-3 β -ol, mesmo em baixas concentrações, também assinala a contribuição do dinosterol para a matéria orgânica sedimentar (Marchand et al., 2004).

O predomínio de colesterol em relação ao metilenocolesterol no presente trabalho encontra paralelos na literatura científica (p.e. Volkman, 1986). Já o predomínio do dinosterol em relação ao metilenocolesterol, possivelmente, caracteriza abundância de dinoflagelados na região de Cabo Frio, o que é corroborado pelo trabalho desenvolvido por Méjanelle & Laureillard (2008), no qual registra o predomínio de dinoflagelados em regiões enriquecidas em nutrientes.

O fato das razões dinosterol/metilenocolesterol e colesterol/metilenocolesterol terem apresentados resultados acima de 1,0, pode estar ligado a possíveis *blooms* fitoplanctônicos que são responsáveis pelo desenvolvimento de uma comunidade zooplanctônica muito peculiar, caracterizada por alta biomassa e baixa diversidade de espécies (p.e. Copepoda). Esse zooplâncton é oportunista e está associado à intrusão da ACAS na plataforma interna de Cabo Frio, seu hábito alimentar é constituído principalmente de diatomáceas (Lopes et al., 1999). Sendo assim, a eficiência de tomada de alimento pelo zooplâncton pode ser a principal causa da diminuição de biomassa fitoplanctônica nos períodos pós-ressurgência na região de Cabo Frio (Gonzalez-Rodrigues et al., 1992). Por isso podem ter contribuído para o menor aporte de diatomáceas nos períodos supracitados fazendo com que as razões dinosterol/metilenocolesterol e colesterol/metilenocolesterol apresentassem resultados acima de 1,0.

Nos períodos 1140, 1430, 1290, 2680, 2830 e 3600 anos AP foi verificado que os valores obtidos para a razão dinosterol/metilenocolesterol (1,3 – 2,0) e colesterol/metilenocolesterol (1,9 – 2,6) apresentaram sensíveis decréscimos em

relação à média (Figura 18). Este fato está possivelmente associado a um aumento no aporte de diatomáceas no período de afloramento da ACAS, como foram verificados em estudos anteriores realizados por Purcell, 2005 *apud* Soares, 2006.

Um estudo recente realizado por Yunker et al. (2005) relata a instabilidade dos esteróis de origem autóctone em ambiente marinho através da avaliação de seu caráter lábil. Ainda neste estudo é sugerida a utilização da correlação entre diatomsterol e metilenocolesterol como traçadora do componente de diatomáceas para a matéria orgânica. Assim, foi realizado neste estudo o teste estatístico de correlação Spearman no nível de significância $p < 0,05$, que mostrou haver correlação estatisticamente significativa entre esses dois marcadores ($p = 0,03$ e $r = 0,29$). Esses resultados associados ao fato de que nos períodos supracitados as concentrações percentuais relativas do diatomsterol aumentam em relação à média, vêm confirmar o maior aporte de diatomáceas para os sedimentos do testemunho CF02-01A.

Transformações ocorridas na estrutura dos esteróis em sistemas aquáticos têm sido utilizadas para avaliar o efeito da diagenese sobre esteróis autóctonos e alóctonos. Razões entre produtos e precursores (estanol/esterol) têm sido determinadas para este fim (Sicre et al., 1993). Neste estudo foram utilizadas as razões β -sitostanol/ β -sitosterol, Colestanol/Colesterol e Campestanol/Campesterol para avaliar o grau de alteração da matéria orgânica através de reação de redução mediada por bactéria (Lajart et al., 1990).

Observando a Figura 19 é possível verificar que as razões apresentaram valores menores do que 1,0 estando na faixa daquelas observadas por Santos et al. (2000) em sedimentos coletados em uma região onde há incidência de *blooms* fitoplânctônicos sazonais. Neste mesmo estudo os autores associam os valores da razão a uma baixa conversão de estenol a estanol, devido às condições óxicas do sedimento. Esta hipótese poderia ser aplicada no presente trabalho, considerando que a região estudada é muito produtiva e que apresenta *blooms* algais pós ressurgência, segundo estudos realizados por Soares (2006). Entretanto, há períodos nos quais essas razões apresentaram variações e atingiram valores acima de 1,0.

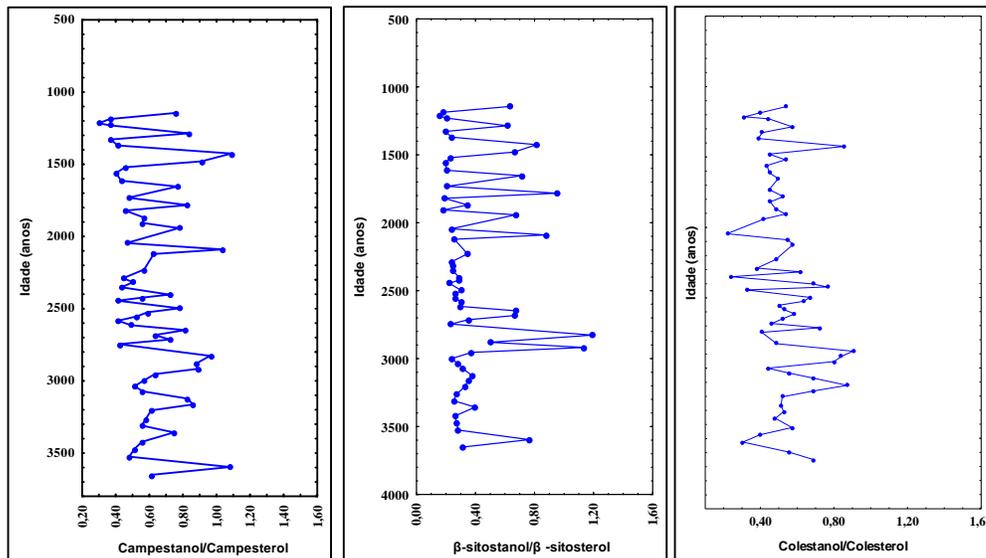


Figura 19. Gráficos demonstrando a variação das razões Campestanol/Campesterol, β -sitostanol/ β -sitosterol e Colestanol/Colesterol em relação às idades calendário para o testemunho CF02-01A (N = 56).

É bem documentado que bactérias são capazes de converter estenóis em estanóis sob condições de anoxia, mas também foi observado que sob condições óxicas outros processos de degradação podem predominar sobre a hidrogenação (Eyssen et al., 1973 e Sicre et al., 1993).

Esses resultados podem ser característicos de mudança na distribuição de fitoplâncton marinho, que resultaria em uma variabilidade nas razões sedimentares estanol/estenol (Robinson et al., 1984 e MacCaffrey et al., 1990). Ou ainda, podem realmente sugerir pequenas alterações nas condições óxicas no sedimento estudado. Para avaliar melhor esta questão será necessária a comparação desses resultados com os resultados obtidos para os biomarcadores de fontes bacterianas além da avaliação dos resultados obtidos pela análise fatorial (AF), essa discussão será realizada posteriormente.

Segundo o estudo realizado por Yoshinaga (2006) nos sedimentos superficiais de Cabo Frio, o aumento na razão estanol/estenol, no inverno, poderia estar relacionado a um consumo de material remanescente (menor qualidade) proveniente da alta produtividade biológica nos períodos da primavera e verão, demonstrando um acoplamento entre a comunidade fitoplanctônica, e bacteriana nos períodos de subsidência (Carvalho, 2000 e Soares, 2006). Esta seria uma hipótese para justificar os valores acima de 1,0 obtidos para a razão.

As avaliações apresentadas para o perfil sedimentar CF02-01A também foram realizadas para o perfil CF02-02A e serão discutidas a partir deste parágrafo. Os testes de correlação estatística Spearman ($p < 0,05$) entre as razões dos esteróis quantificados e as idades calibradas no sedimento amostrado estão listados na Tabela 20.

É importante ressaltar que a razão C/N apresentou média de $10,91 \pm 1,94$, e que o $\delta^{13}\text{C}$ variou entre $-20,98 \pm 1,10$ no perfil CF02-02A, sugerindo um aporte predominantemente marinho ($> 70\%$) para a matéria orgânica sedimentar estudada, embora não tenha sido observada correlação entre a razão C/N e os esteróis de origem autóctone. No entanto, foi verificada uma correlação estatisticamente significativa entre a razão C/N e as razões colestanol/colesterol ($R = -0,50$; $p < 0,05$), e colesterol/metilenocolesterol ($R = 0,41$; $p < 0,05$). Esse conjunto de resultados corrobora o predomínio das fontes marinhas, como é verificado em outros trabalhos realizados na mesma região (Yoshinaga, 2006, Soares, 2006, Mahiques et al., 2004).

Na análise de Spearman foi verificada uma correlação estatisticamente significativa entre as razões dinosterol/metilenocolesterol e colesterol/metilenocolesterol e as razões estigmasterol/campesterol, β -sitosterol/campesterol, esteróis autóctonos e esteróis alóctonos (Tabela 20). Embora, estigmasterol e β -sitosterol sejam normalmente associados a plantas vasculares superiores de origem terrestre, é bem documentado que esses esteróis também podem ser encontrados em algumas espécies de algas (Gagosian et al., 1983 e Volkman et al., 1998) e talvez por este motivo, tenham apresentado correlações significativas quando comparados às razões entre os esteróis encontrados em diatomáceas.

Nos períodos 2050, 3390 – 3270 e em 8030 anos AP verificou-se que a razão C/N variou entre 11,0 e 16; o $\delta^{13}\text{C}$ -18% a -17% e o $\delta^{15}\text{N}$ 5,0-6,0 (Figura 11). Esses resultados não determinam claramente a possível fonte para a matéria orgânica sedimentar, entretanto, algumas considerações podem ser avaliadas a esse respeito. Como visto anteriormente, há relatos na literatura científica que plantas de origem terrestre com mecanismo do tipo C_4 e CAM podem apresentar deslocamento isotópico entre -8% - $+14\%$ para $\delta^{13}\text{C}$ (Meyers, 1994), e que em reações mais complexas o deslocamento isotópico para o nitrogênio varia de -6% a $+18\%$ (Fogel & Cifuentes, 1993). A razão C/N para as plantas terrestres deveria ser maior que 20 (Meyers, 1997). Esse conjunto de fatores pode ser um

indicativo de mistura de fontes marinhas e terrestres com uma característica peculiar de plantas terrestres com mecanismo C_4 e/ou CAM para o perfil CF02-02A.

Há alguns outros períodos onde seria possível inferir uma mistura de fontes marinhas e terrestres tais como em: 2050, 3360 – 3270 e 9470 – 8888 anos AP (Figura 20). Nesses períodos foram verificadas certas alterações nas composições isotópicas e relativas em relação à média obtida, que possivelmente também seriam característica de mistura de fontes.

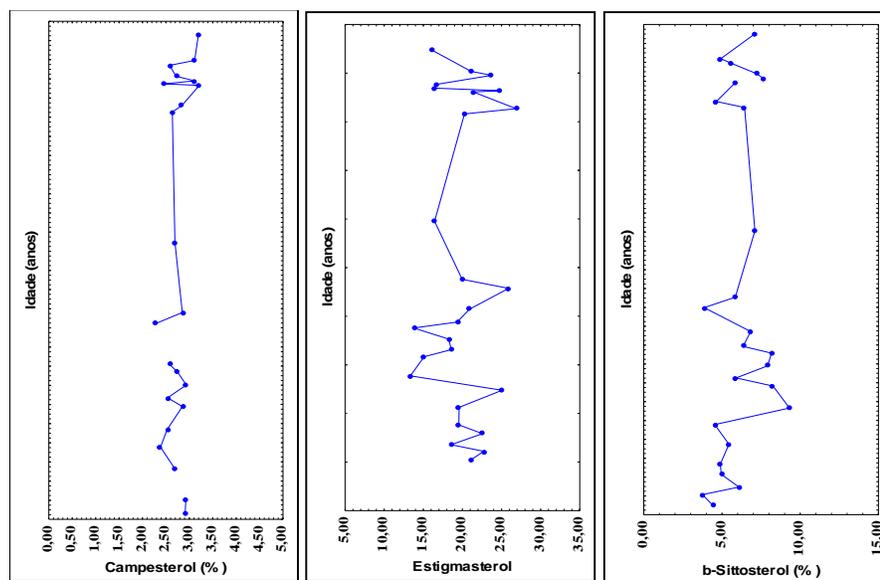


Figura 20. Gráficos contendo a concentração em percentual relativo do campesterol, estigmasterol e β -sitosterol em função das idades calibradas no testemunho CF02-02A (N = 26) coletado na região de Cabo Frio.

Observando-se os gráficos na Figura 20 é possível verificar que os esteróis de origem terrestre não apresentam variações muito significativas ao longo do testemunho amostrado, excetuando alguns períodos onde foi verificado acréscimo em suas concentrações percentuais relativas. Entretanto esses períodos não estão de acordo com os períodos onde foram observadas variações na composição isotópica e elementar no testemunho, que poderia sugerir a mistura entre fontes marinhas e terrestres para matéria orgânica no sedimento analisado. É preciso levar em consideração que tanto estigmasterol como o β -sitosterol também são encontrados em algas (baixas concentrações), (Gagosian et al., 1983 e Volkman et

al., 1998) e que o estigmasterol apresentou as maiores concentrações percentuais relativas ao longo de todo o testemunho amostrado, além do fato que de uma forma geral, a razão C/N apresentou resultados médios maiores que 10,0. Essas informações podem ser uma forte sugestão do aporte tanto marinho como terrígeno para o sedimento.

As razões entre os esteróis de origem terrestre (campesterol/estigmasterol/ β sitosterol) também foram avaliadas para que fosse possível uma melhor interpretação dos resultados obtidos. Na Tabela 22 estão listados os resultados das concentrações percentuais relativas para o campesterol, estigmasterol e β -sitosterol e suas respectivas razões em função das idades calibradas no perfil amostrado.

Tabela 22. Razões e concentrações percentuais relativas para o campesterol, estigmasterol e β -sitosterol em função das idades calibradas no perfil CF02-02A (N = 26).

Idade (anos)	Campesterol (%)	Estigmasterol (%)	β-Sitosterol (%)	Razão Terrestre
1533	3,2	16,2	7,0	1:5,0:2,2
1964	3,1	21,1	4,9	1:6,8:1,6
2046	2,6	23,7	5,6	1:9,2:2,2
2232	2,7	16,7	7,2	1:6,2:2,7
2310	3,1	16,5	7,6	1:5,3:2,4
2387	3,2	21,4	5,9	1:6,7:1,8
2731	2,8	26,9	4,6	1:9,5:1,6
2839	2,6	20,3	6,4	1:7,7:2,5
5050	2,7	16,5	7,1	1:6,1:2,6
6241	2,9	20,0	5,9	1:7,0:2,0
6428	2,3	25,9	3,9	1:11,4:1,7
7122	2,6	19,3	6,3	1:7,5:2,5
7243	2,7	13,8	8,2	1:5,0:3,0
7470	2,9	18,2	7,9	1:6,2:2,7
7687	2,5	18,6	5,9	1:7,3:2,3
7834	2,9	15,1	8,3	1:5,3:2,9
8227	2,5	13,4	9,3	1:5,3:2,9
8524	2,4	25,1	4,5	1:10,5:1,9
8876	2,7	19,6	5,4	1:7,3:2,0
9416	2,9	22,6	5,0	1:7,7:1,7
9643	2,9	18,6	6,1	1:6,4:2,0

De acordo com a Tabela 22 verifica-se uma influência das fontes terrestre sobre a matéria orgânica sedimentar. Sendo assim, com base nas informações obtidas através dos gráficos, dos resultados obtidos para as razões entre os esteróis de origem terrestre, das composições isotópicas e elementares e levando-se em consideração que ao longo do testemunho amostrado o estigmasterol apresentou as maiores concentrações percentuais médias, é possível inferir uma provável mistura entre as fontes marinhas e terrestres para matéria orgânica sedimentar.

No perfil CF02-02A os resultados gerais obtidos associados às razões isotópicas e a composição elementar demonstram um predomínio de fontes autóctones em relação às fontes alóctones na região estudada. Esses resultados estão de acordo com inúmeros estudos realizados em zonas de ressurgência, tais como: Méjanelle & Laureillard (2008), Yoshinaga (2006), Schefuß et al., 2004 e Volkman et al., 1983. E nos gráficos plotados na Figura 21 estão demonstradas as razões entre os esteróis de origem marinha em função das idades calibradas ao longo da coluna sedimentar analisada.

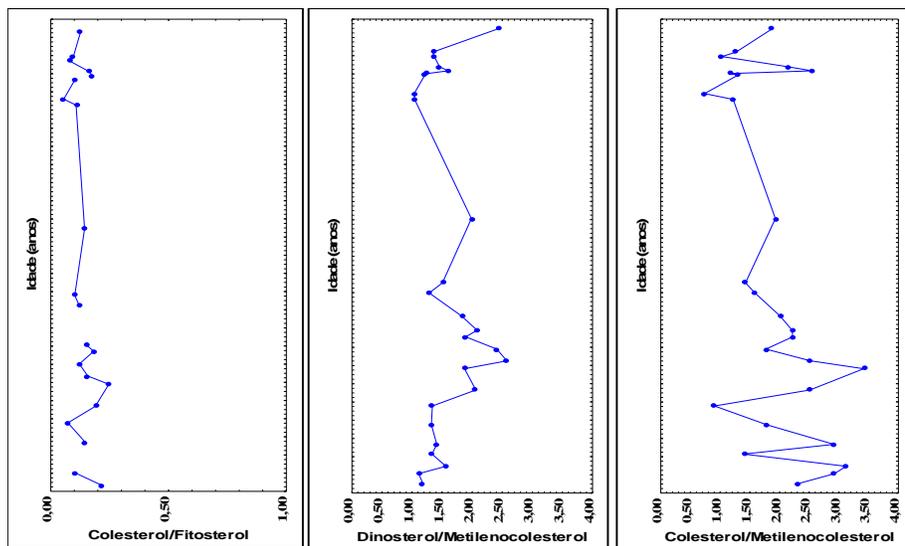


Figura 21. Gráficos demonstrando a variação das razões Colesterol/Fitosterol, Dinosterol/Metilenocolesterol e Colesterol/Metilenocolesterol em função das idades calendário para o testemunho CF02-02A (N 26).

Observando-se os gráficos plotados na Figura 21 verifica-se que a razão colesterol/Fitosterol varia em torno de 0,14 ao longo de todo o perfil sedimentar, entretanto nos períodos 2310 - 2230, 7240, 8230 - 7690 e 9640 anos AP essa razão apresentou um ligeiro aumento em relação à média. Este aumento, provavelmente estaria associado ao aumento no *input* de colesterol para a matéria

orgânica sedimentar nesses períodos por isso, para fins comparativos foi avaliada a razão colesterol/metilenocolesterol nestes períodos. Foi então observado um pequeno acréscimo na razão que coincidiu com os períodos supracitados. Assim, provavelmente estes pequenos acréscimos estariam associados a um aumento da contribuição zooplânctonica através de um aumento no transporte de pelotas fecais para o sedimento (Welschmeyer & Lorenzen, 1985; Soares, 2006).

Como discutido anteriormente para o testemunho CF02-01A, o aumento no transporte de pelotas fecais do zooplâncton estaria associado ao aumento de sua herbivoria devido à maior produtividade primária na região. Todos esses fatores influenciariam o transporte da matéria orgânica através da coluna de água e seu posterior acúmulo na coluna sedimentar principalmente nos períodos de ressurgência na região de Cabo Frio (Soares, 2006).

Os resultados encontrados para essas razões ao longo deste perfil sedimentar apresentaram valores acima de 1,0, demonstrando uma contribuição significativa de dinoflagelados e zooplânctons para a matéria orgânica presente no testemunho estudado, semelhante ao que havia sido verificado para o perfil CF02-01A.

Em ambos os perfis analisados as razões dinosterol/metilenocolesterol e colesterol/metilenocolesterol apresentaram resultados acima de 1,0, demonstrando, como discutido anteriormente, a possível herbivoria dos organismos zooplânctônicos que diminuem a contribuição das diatomáceas para o sedimento (Gonzalez-Rodrigues et al., 1992, Lopes et al., 1999, Yoshinaga, 2006).

Nos períodos 2840 – 2360 anos AP e 8520 anos AP foi verificado que os valores obtidos para a razão dinosterol/metilenocolesterol e colesterol/metilenocolesterol apresentaram valores em torno de 1,0 (Figura 21), possivelmente associado a um aumento no transporte de diatomáceas no período de afloramento da ACAS (Purcell, 2005 *apud* Soares, 2006).

Como sugerido por Yunker et al. (2005), foi avaliada a correlação entre diatomsterol e metilenocolesterol como traçadores de diatomáceas para a matéria orgânica, através do teste estatístico de correlação Spearman ao nível de significância $p < 0,05$. Entretanto, neste perfil não foi verificada uma correlação estatisticamente significativa entre esses esteróis ($p = 0,94$). A falta de correlação entre diatomsterol e metilenocolesterol demonstra que esses esteróis não pertencem à mesma fonte. Mas, é necessário levar em consideração que o diatomsterol não é um indicador exclusivo de diatomáceas, visto que também é

encontrado em dinoflagelados e outras microalgas. Essas observações estão de acordo com o estudo realizado por Kiorboe (2003), que verificou que florescimento de diatomáceas durante eventos de ressurgência costeira são acompanhados por elevadas abundâncias de dinoflagelados heterotróficos.

A razão estanol/estanol é utilizada para avaliar o grau de degradação diagenética na matéria orgânica sedimentar. No perfil CF02-02A foram determinadas as seguintes razões estanol/estanol: colestanol/colesterol, β -sitostenol/ β -sitosterol e campestanol/campesterol (Figura 22).

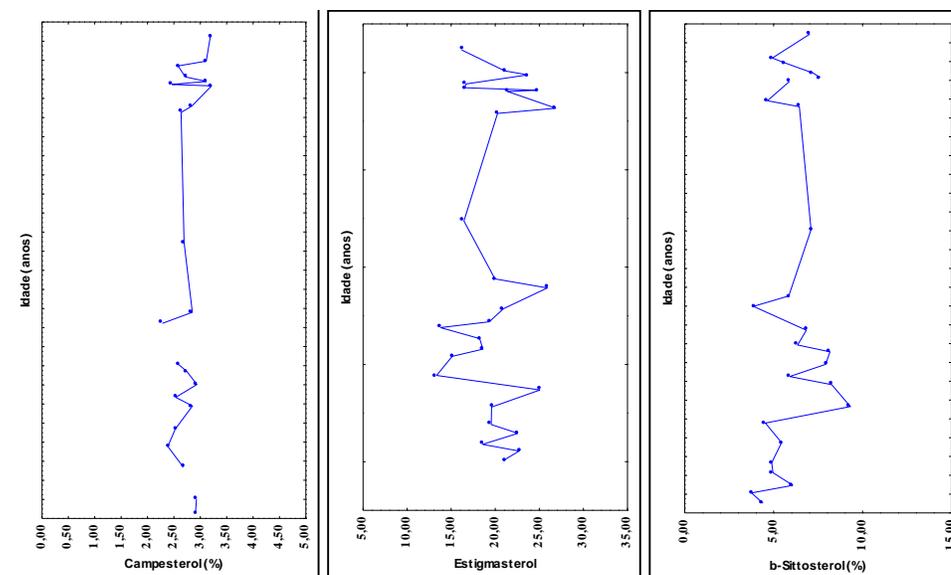


Figura 22. Gráficos demonstrando a variação das razões Campestanol/Campesterol, β -sitostenol/ β -sitosterol e Colestanol/Colesterol em relação às idades calendário para o testemunho CF02-02A (N = 26).

Como é observado na Figura 22 as razões estanol/estanol apresentaram resultados menores que 1,0 ao longo do perfil sedimentar CF02-02A. Entretanto, é possível verificar que em alguns períodos há algumas variações que necessitam serem avaliadas.

Foi observado que no perfil CF02-02A há alguns períodos nos quais as razões apresentam valores acima da média e que, da mesma forma como no perfil CF02-01A, esses resultados foram verificados em dois dos três gráficos plotados na Figura 22. Os períodos considerados foram: 2730 - 2230, 5050, 7690 - 7240, 8230 - 8520 anos AP, nesses períodos as razões variaram entre 0,6 - 1,0 e podem ser característica de condições subóxicas e/ou anóxicas na matéria orgânica

sedimentar nos períodos considerados. Para uma melhor avaliação desta informação foi realizado o teste estatístico de correlação Spearman ($p < 0,05$) entre o carbono orgânico total e as razões campestanol/campesterol, β -sitostenol/ β -sitosterol e colestanol/colesterol. Foi verificada uma correlação significativa entre o carbono orgânico total e a razão colestanol/colesterol ($R = 0,61$ e $p < 0,05$), associada a esta informação, há o fato da concentração de carbono orgânico total apresentar decréscimo nas camadas sedimentares mais profundas. Essas informações apontam para um provável retrabalhamento bacteriano da matéria orgânica presente nos períodos supracitados.

Estudos reportam que o aumento na razão estanol/estenol ($> 1,0$) na região de Cabo Frio estaria relacionado a um consumo de material remanescente (menor qualidade) proveniente da alta produtividade biológica nos períodos de ressurgência, caracterizando um acoplamento entre a comunidade fitoplanctônica e bêntica nos períodos de subsidência (Carvalho, 2000, Yoshinaga, 2006 e Soares, 2006).

Sendo assim, feitas as devidas considerações, é possível verificar que a matéria orgânica de origem alóctone presente nos testemunhos estudados está intrinsecamente relacionado ao transporte atmosférico devido a elevada circulação atmosférica regional e aos meandros da Corrente do Brasil, além do fato dos eventos de regressão e transgressão ocorridos entre 6000 e 4000 BP. Pois segundo Mahiques et al. (2004) a plataforma continental sudeste brasileira recebe influência reduzida na deposição de sedimentos continentais atualmente.

Por outro lado, a matéria orgânica sedimentar de origem autóctone possui características lábeis e é fortemente influenciada pela produtividade zôo e fitoplanctônica (dinoflagelados e diatomáceas). Uma das características mais relevantes observadas neste sistema é o acoplamento pelágico-bêntico que influencia nos processos de produção e exportação da matéria orgânica tanto nos períodos de ressurgência como nos períodos de subsidência da ACAS, sendo verificado que o mecanismo de transporte mais efetivo nos períodos de ressurgência são as pelotas fecais do zooplâncton e agregados de detritos. Nos períodos de subsidência os mecanismos de transporte de matéria orgânica são realizados por uma cadeia microbiana, onde predominam microalgas de pequeno porte autotróficas e seus consumidores diretos, além de uma contribuição significativa de bactérias.

5.1.7. Avaliação dos Resultados Obtidos para os Álcoois Graxos

Na fração de álcoois graxos foram encontrados 16 compostos saturados de cadeia linear, com número par de átomos de carbono na faixa entre C₁₄ a C₃₂. O fitol, álcool diterpenóide linear, também foi encontrado em concentrações relevantes.

A concentração de álcoois graxos totais ao longo dos perfis amostrados variaram entre $81,32 \pm 40,65 \text{ ng.g}^{-1}.\text{COT}^{-1}$ para o perfil CF02-01A e entre $119,20 \pm 96,25 \text{ ng.g}^{-1}.\text{COT}^{-1}$ para o perfil CF02-02A. Os resultados percentuais relativos médios para álcoois graxos quantificados neste estudo estão descritos na Tabela 26. E no Anexo 10.0 – 11.3 estão listados os resultados em ng.g^{-1} , $\mu\text{g.g}^{-1}.\text{COT}^{-1}$ e o percentual relativo (%) para todos os álcoois graxos quantificados.

De acordo com os resultados apresentados nos Anexos 10.3 e 11.3 é possível verificar que no testemunho CF02-01A (N = 59) os álcoois com os maiores percentuais relativos são: C_{18-OH} seguido pelo C_{16-OH} e o álcool graxo com o menor percentual relativo foi o C_{31-OH}. No testemunho CF02-02A (N = 29) o álcool com as maiores concentrações percentuais foi o C_{18-OH} seguido pelo C_{16-OH} e com a menor foi o C_{20-OH} seguido pelo C_{14-OH}.

Foi verificado em ambos os testemunhos uma predominância par/ímpar. É necessário ressaltar que as concentrações percentuais de SCOH (álcoois graxos de cadeia curta) foram maiores no testemunho CF02-01A, que no testemunho CF02-02A, possivelmente devido a um maior aporte de matéria orgânica terrestre para o perfil CF02-02A comparado ao perfil CF02-01A que apresentou um proeminente aporte marinho, entretanto outras informações devem ser avaliadas.

A concentração percentual média dos álcoois graxos de origem terrestre representou apenas 5% do total quantificado, demonstrando assim uma maior influência do aporte de origem marinha em relação à terrestre. Estes resultados são corroborados pelo reduzido aporte fluvial em toda a costa sudeste brasileira, que não apresenta nenhum estuário de grande expressão (Castro & Miranda, 1998). E segundo Yoshinaga (2006) e Soares (2006) o transporte de matéria orgânica para o sedimento na região de Cabo Frio é principalmente de origem planctônica e controlada pelo acoplamento entre processos físicos e biológicos nesta região.

Para uma avaliação mais precisa dos resultados obtidos para os álcoois graxos foram calculados índices e razões, usando os compostos determinados ao longo dos testemunhos amostrados. Nas Figuras 23 e 24 estão representados graficamente as razões e os índices em função das idades calibradas de ambos os testemunhos.

Como citado nos itens anteriores as correlações entre biomarcadores originários de uma mesma fonte podem fornecer informações importantes e conclusivas a respeito da matéria orgânica sedimentar, por isso neste estudo foi realizado o teste estatístico de correlação Spearman a um nível de significância menor que 5% ($p < 0,05$) entre as razões, índices e o fitol tanto no perfil CF02-01A como no perfil CF02-02A, e os resultados estão listados na Tabela 23.

O teste estatístico não-paramétrico de Kruskal-Wallis foi aplicado para verificar se havia diferenças significativas entre os perfis estudados em função das razões e índices calculados. Os resultados demonstraram que, excetuando o ACL, todos os outros índices e razões apresentaram diferenças estatísticas significativas entre os testemunhos CF02-01A e CF02-02A. Os resultados estão listados no Anexo 11.4.

Na Figura 23 estão representados os gráficos entre as razões e os índices calculados em função das idades calibradas para o perfil CF02-01A.

Tabela 23. Resultados obtidos para o teste estatístico não-paramétrico de correlação Spearman ($p < 0,05$) entre os índices e as razões de álcoois graxos calculados para os testemunhos CF02-01A (N = 59) e CF02-02A (N = 29).

Perfil CF02-01A (R)

Índices e Razões	SCOH/LCOH	$\Sigma\text{Mar}^*/\Sigma\text{Terr}$	IPC	ACL	Fitol	C_{16-OH}/C_{28-OH}
SCOH/LCOH	-	0,99	-0,27	-0,55	-	0,82
$\Sigma\text{Mar}^*/\Sigma\text{Terr}$	-	-	-0,29	-0,56	0,35	0,84
IPC	-	-	-	0,71	-0,38	-0,49
ACL	-	-	-	-	-0,30	-0,62
Fitol	-	-	-	-	-	0,40

Perfil CF02-02A (R)

SCOH/LCOH	-	0,98	0,46	-	-0,71	0,92
$\Sigma\text{Mar}^*/\Sigma\text{Terr}$	-	-	0,45	-	-0,71	0,94
IPC	-	-	-	-	-0,40	0,55
ACL	-	-	-	-	-	-
Fitol	-	-	-	-	-	-0,52

*Reportados apenas os valores de R com 95% de confiança.

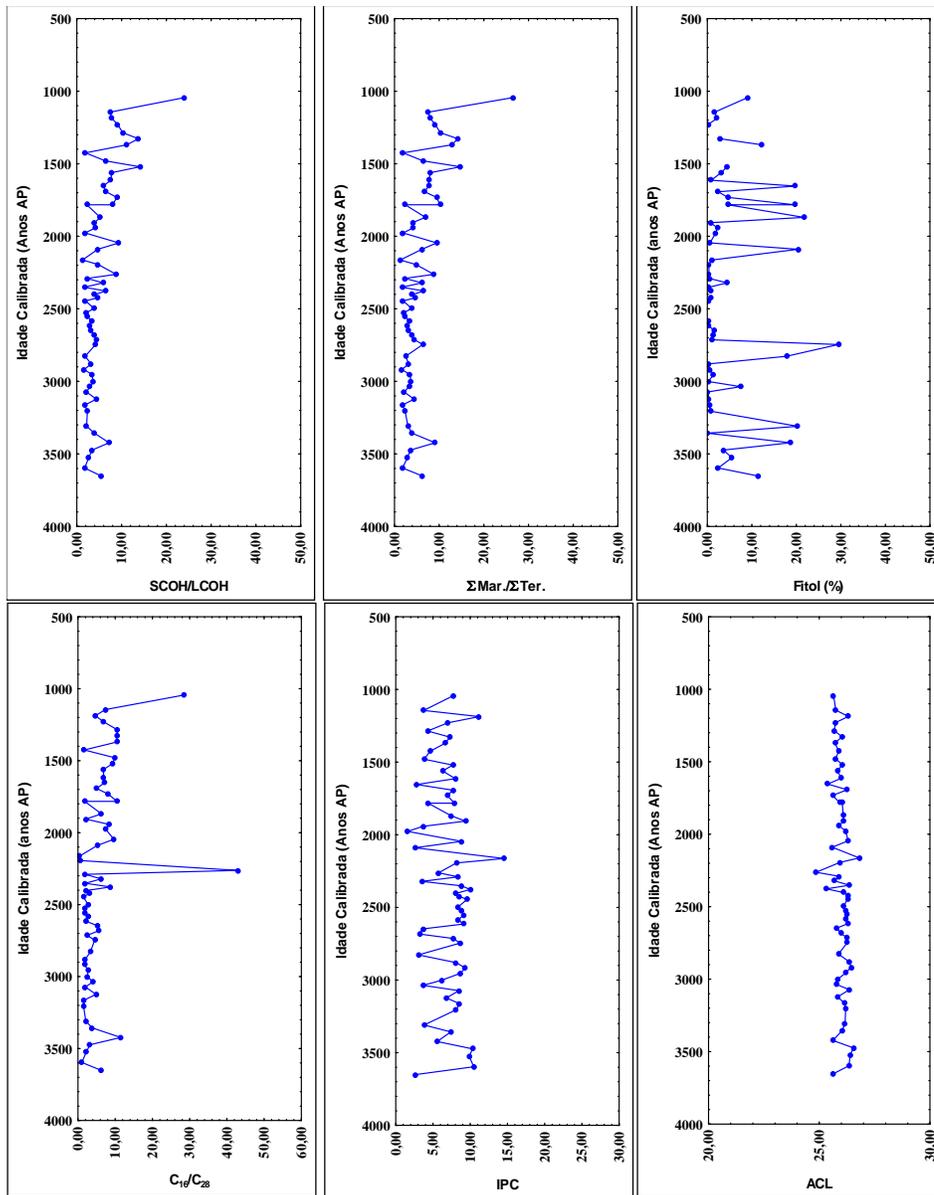


Figura 23. Gráficos demonstrando a variação das razões e índices em relação às idades calendário ao longo do testemunho CF02-01A (N = 59).

Observando-se a Figura 23 é possível verificar que há um decréscimo nas razões SCOH/LCOH e $\Sigma_{mar}/\Sigma_{Ter}$ com uma influência maior do componente marinho sobre o componente terrestre para a matéria orgânica ao longo de todo o perfil sedimentar. Provavelmente, os decréscimos nestas razões estão associados à labilidade dos álcoois de cadeia curta em relação aos de cadeia longa (Yunker et al., 2005). Se observarmos a razão C/N verificaremos valores variando entre 12 - 16 nos períodos em torno de 3600 - 3400 anos AP, este resultado pode estar

ligado a esse leve acréscimo da influência de fontes terrestres sobre a matéria orgânica.

Esse comportamento refratário dos álcoois graxos de cadeia longa, observado neste estudo, está provavelmente ligado ao fato dos álcoois de cadeia longa serem mais protegidos pelos escombros das plantas vasculares (Robinson et al., 1987 e Meyers and Ishiwatari, 1993) enquanto, álcoois de cadeia curta são degradados por organismos heterotróficos durante o transporte vertical das partículas no processo de agregação (Lee et al., 1983). Essas observações estão de acordo com estudos prévios realizados por Lourenço (2007), Yoshinaga (2006) e Yunker et al (2005).

O fitol é um álcool derivado da hidrólise da molécula de clorofila-a e é um constituinte predominante em fito e zooplâncton (Volkman, 1998 e Wakeham et al., 2002) sendo, portanto, encontrado em microalgas, musgos, plantas aquáticas e dinoflagelados. As concentrações de fitol no testemunho CF02-01A variaram entre 0,77 – 450,09 ng.g⁻¹ p.s. Esses resultados estão de acordo com os reportados por Yoshinaga (2006) para a região de Cabo Frio, que relatou encontrar valores em torno de 10,40%, (5,18 ± 8,03 % neste estudo). Entretanto, é bem menor quando comparado aos resultados obtidos na plataforma de Chukchi (5200 ng.g⁻¹ ps), região com alta produtividade primária. E maior que a concentração encontrada na Bacia do Canadá (10 ng.g⁻¹ p.s) (Yunker et al., 2005).

Foi verificado nos testes de correlação Spearman, que o fitol está estatisticamente correlacionado com as razões e os índices no testemunho CF02-01A, o mesmo não ocorreu em relação à razão SCOH/LCOH. Esses resultados demonstram uma clara influência marinha e terrestre sobre a matéria orgânica sedimentar ao longo do perfil amostrado. Entretanto, é necessário observar que a falta de correlação entre fitol e SCOH/LCOH possivelmente é devido ao fitol estar associado a fontes de origem marinha e não de origem terrestre. Outro ponto importante é o fato do fitol apresentar correlação estatisticamente significativa com a razão $\Sigma\text{Mar}/\Sigma\text{Terr}$, este fato pode estar relacionado à presença do fitol no somatório dos componentes marinhos, considerando os relativamente altos teores obtidos para este biomarcador.

Estudos reportam que qualquer fitol que permaneça nas fezes do zooplâncton pelágico ou de invertebrados bênticos, após herbivoria, será rapidamente removido no retrabalhamento do material fecal. Portanto, altas abundâncias de fitol em sedimentos são, provavelmente, resultantes da deposição

de grandes quantidades de material fitoplanctônico em condições de blooms, quando os invertebrados não são capazes de consumir todo o material produzido (*comunicação oral Dr (a) Angela Wagener*).

Os picos observados no presente estudo não estão associados à concentração de Corg, à razão C/N e aos deslocamentos isotópicos de ^{13}C e ^{15}N ou a esteróis de origem fitoplanctônica. O que pode indicar que os picos de fitol se associam a outros fatores tais como alterações ecológicas uma vez que o fitol é rapidamente removido do material, por exemplo algas ou pelotas fecais, que passa através da teia alimentar.

O fitol apresenta uma grande variabilidade ao longo do testemunho, entretanto é possível verificar que há um pequeno decréscimo em suas concentrações percentuais relativas com o aumento da profundidade (entre 3400 a 3600 anos AP). Este fato está suportado pelo estudo realizado por Yoshinaga (2006), que relatou baixas concentrações de fitol em regiões mais profundas de Cabo Frio e associou este comportamento ao fato da produção primária ser dominada por organismos de pequeno porte, que afundam lentamente na coluna de água promovendo uma resposta menor na assinatura de fitol.

Os resultados encontrados para o IPC apresentaram grande variabilidade ao longo do perfil CF02-01A (1,60 à 14,54), demonstrando que em determinados períodos a matéria orgânica sedimentar era influenciada fortemente por fontes autóctones e em outros períodos esta influência diminuiu, o que nos leva mais uma vez a hipótese de mistura de fontes marinhas e terrestres sobre a matéria orgânica no testemunho avaliado. O ACL, por outro lado, não apresentou grandes alterações ao longo do testemunho, ou seja, seus resultados mantiveram-se em torno da média ($26,01 \pm 0,24$). Este fato demonstra que provavelmente não houve grandes variações de temperatura 4000 anos AP e por isso o material de origem terrestre não sofreu alterações significativas (Ternois et al., 2001).

O gráfico apresentado para a razão $\text{C}_{16\text{-OH}}/\text{C}_{28\text{-OH}}$ indica um predomínio das fontes marinhas sobre a terrestre ao longo da coluna sedimentar, com ligeiro decréscimo desta razão em regiões mais profundas, demonstrando mais uma vez, a labilidade dos álcoois de cadeia curta em relação aos de cadeia longa.

As mesmas avaliações foram feitas para o testemunho CF02-02A. E na Figura 24 estão representados os gráficos das razões e índices em função das idades calibradas para o perfil CF02-02A.

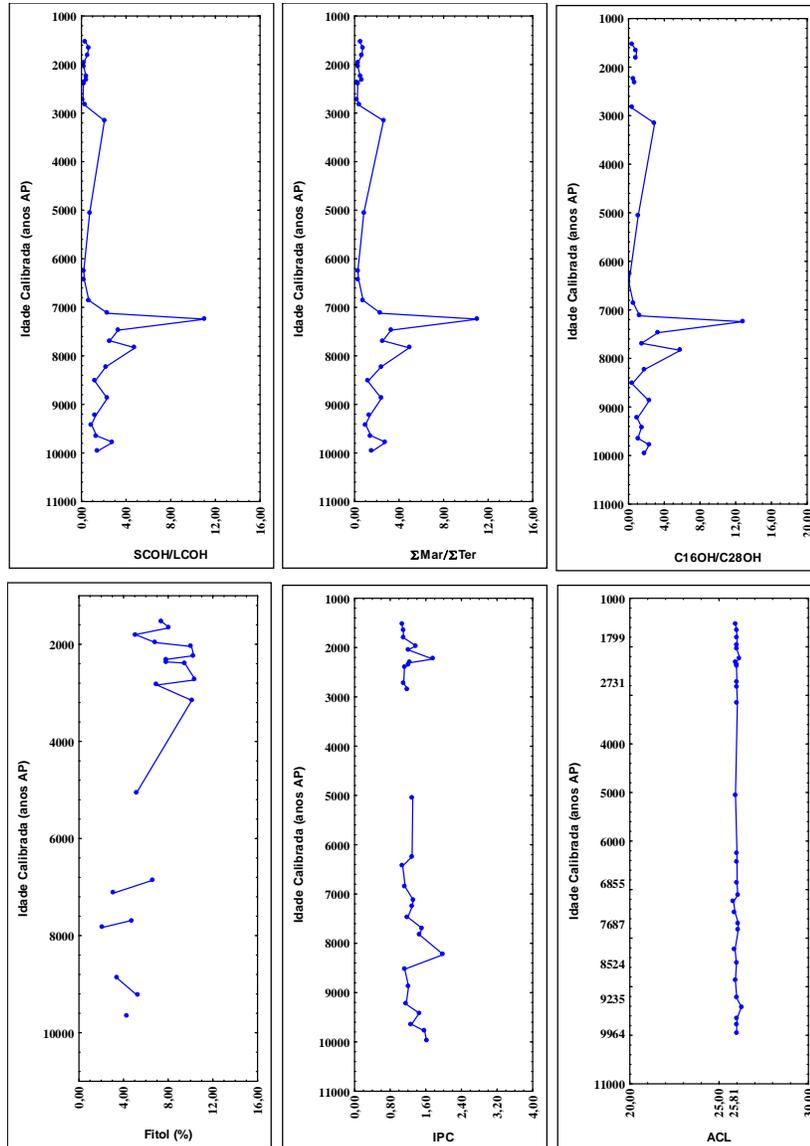


Figura 24. Gráficos demonstrando a variação das razões e índices em relação às idades calendário ao longo do testemunho CF02-02A (N = 29).

Observando-se os gráficos plotados na Figura 24, nota-se que da superfície do corte até 2839 anos AP a razão SCOH/LCOH apresentou resultados em torno de 0,33 (menor que 1,0) demonstrando uma forte influência de matéria orgânica originária de fontes terrestres. Entretanto, em 5050 – 3060 anos AP. Há um aumento no transporte da matéria orgânica de origem marinha caracterizado pelo aumento nesta razão. Os resultados decrescem mais uma vez, para ter um novo *input* de matéria orgânica de origem marinha a partir de 6860 anos AP em diante. Esse comportamento também foi verificado para as razões $\Sigma_{mar}/\Sigma_{Ter}$, e C_{16-OH}/C_{28-OH} .

Esse aumento no input de fontes marinhas para o sedimento pode estar relacionado ao aumento do aporte de diatomáceas, associado às elevadas abundâncias de dinoflagelados heterotróficos (Kiorboe, 2003). Os *blooms* de fitoplâncton são responsáveis pelo desenvolvimento da comunidade zooplancônica (Thaliacea, Clatodera e Copepoda) (Valentin & Moreira, 1978; Valentim & Monteiro-Ribas, 1993), que por sua vez estão associados à intrusão da ACAS na plataforma interna de Cabo Frio. Ou seja, os aumentos do aporte marinho nos períodos supracitados podem estar correlacionados ao fenômeno de ressurgência influenciada de forma contundente pela ACAS.

O fitol apresentou valores entre não detectado a 103,93 ng.g⁻¹ p.s. no testemunho CF02-02A. Como observado no testemunho Cf02-01A, as concentrações percentuais relativas foram maiores nas camadas superficiais e mais baixas nas camadas mais profundas. Este comportamento também foi observado por Yunker et al. (2005).

O ACL não apresenta tendências sistemáticas ao longo da coluna sedimentar, sugerindo que o aporte de material terrestre não sofre grandes alterações nos últimos 10.000 anos AP.

Como dito anteriormente e corroborado pela literatura científica, a região de Cabo Frio não tem apresentado ao longo dos anos variações significativas de temperatura, entretanto segundo Santelli et al. (2005), que verificaram oscilações nos conteúdos de ¹⁸O nos últimos 4000 anos, as transições climáticas ocorridas nesta região estão associadas aos parâmetros de controle climáticos promovidos pelos ventos nordeste. Os ventos nordeste são os responsáveis pelas condições semi-áridas da região e um dos responsáveis pela ressurgência da ACAS.

De acordo com Santelli et al (2005), as mudanças nas condições climáticas mais áridas no passado, a menos áridas no presente, estão correlacionadas ao aumento da ressurgência nos períodos mais antigos. Considerando que os períodos no qual foram reportadas essas alterações coincidem com os períodos em que foi observado aumento da produtividade primária neste estudo, a hipótese da intrusão das águas ressurgentes da ACAS como fator de aumento de produtividade refletindo na variação das concentrações dos biomarcadores é plausível.

5.1.8. Avaliação dos Resultados Obtidos para os Ácidos Graxos

Na fração ácida foram quantificados 37 ácidos graxos individuais (C_{12FA} - C_{30FA}) para o perfil CF02-01A e para o perfil CF02-02A foram quantificados 26 ácidos graxos individuais (C_{15FA} - C_{28FA}). Além de quantificar os ácidos individualmente, estes também foram agrupados entre saturados de cadeia curta (SCFA) e de cadeia longa (LCFA), monoinsaturados (MUFA), poliinsaturados (PUFA) e os ramificados iso e ante-iso (Branched). Nos Anexos 12 – 13.3 estão listados todos os resultados ($ng.g^{-1}$, $\mu g.g^{-1}COT$ e %) obtidos para os ácidos graxos neste estudo para os dois testemunhos.

Os ácidos graxos totais variaram entre 274,95 – 10805,00 $ng.g^{-1}$ p.s ao longo da coluna sedimentar do perfil CF02-01A. Para o perfil CF02-02A a variação ficou entre 51,93 – 6831,88 $ng.g^{-1}$ p.s. Esses resultados foram mais baixos quando comparados a áreas muito produtivas como por exemplo, no Golfo da Califórnia que apresentou concentrações entre 3600 – 15700 $ng.g^{-1}$ p.s. (Camacho-Ibar et al., 2003), e na ressurgência do Chile que apresentou concentrações entre 20000 – 203000 $ng.g^{-1}$ p.s. (Niggemann & Shubert, 2006).

Yoshinaga (2006) reportou concentração igual a 6922,4 $ng.g^{-1}$ em uma estação fixa em Cabo Frio durante o período de ressurgência da ACAS. Esse resultado corrobora os valores obtidos neste trabalho.

Entre os ácidos graxos individuais os que apresentaram as maiores concentrações percentuais médias relativas foram: o $C_{18:1\omega 9t}$, seguido pelo $C_{24:0}$ e $C_{16:0}$ para o testemunho CF02-01A (Anexo 12.3). No testemunho CF02-02A as maiores concentrações percentuais médias foram observadas no $C_{25:0}$, seguido pelo $C_{20:0}$ e $C_{20:2}$ (Anexo 12.3) Essas diferenças entre os perfis possivelmente estão associadas ao fato do perfil CF02-02A ser mais profundo que o perfil CF02-01A e por isso a matéria orgânica apresentaria um nível de preservação diferente entre os perfis.

Vários estudos reportam o comportamento lábil e refratário dos ácidos graxos. E esses estudos relacionam o comprimento da cadeia (longo) e a ausência de insaturação dos ácidos graxos de plantas superiores a uma maior preservação ao longo da coluna sedimentar (Zegouagh et al., 1996; Birgel et al., 2004 e Niggeman & Schubert, 2006). Essas observações estão de acordo com os resultados encontrados neste estudo. Já o predomínio do $C_{18:1\omega 9t}$ no perfil CF02-

01A sugere uma importante contribuição de microalgas para a matéria orgânica sedimentar (Zegouagh et al., 1996) e está de acordo com o local estudado como demonstrado em discussões anteriores.

Para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos e qualificar adequadamente a matéria orgânica presente no sedimento estudado associando-a as possíveis alterações climáticas ocorridas ao longo dos períodos estudados foram calculados índices e razões e os resultados estão reportados no Anexo 12.1. E posteriormente serão discutidas suas contribuições ao longo da coluna sedimentar em função das idades calibradas dos testemunhos a fim de se avaliar de forma mais abrangente a influência desses grupos para matéria orgânica da região estudada.

Além disso, foi aplicado o teste estatístico não-paramétrico de Kruskal-Wallis para avaliar se há diferenças significativas entre os perfis amostrados em função dos índices e das razões calculadas. Foram verificadas diferenças estatisticamente significativa entre os seguintes parâmetros dos perfis amostrados: IPC, MUFA, PUFA, SCFA/LCFA e ácidos graxos totais. Os resultados estatisticamente significativos estão listados no Anexo 13.4.

Para auxiliar a compreensão das discussões subseqüentes serão definidas o que representam e que informação geoquímica fornecem algumas das razões diagnósticas utilizadas neste estudo.

O n-C₁₆ e o n-C₁₈ ácidos graxos são os principais componentes da membrana celular de todos os organismos, e os compostos insaturados são normalmente mais abundantes que seus análogos saturados, entretanto os ácidos insaturados são mais susceptíveis a degradação que os saturados (Zegouagh et al., 1996; Birgel et al., 2004; Zhou et al., 2005 e Yunker et al., 2005).

Segundo o estudo realizado por Yunker (2005), no qual foi aplicada uma análise multivariada para avaliar o input de biomarcadores terrígenos e marinhos nos sedimentos do Oceano Ártico, foi verificado que os ácidos mais lábeis (em ordem crescente) são o C_{16:0}, os ácidos monoinsaturados (C_{16:1ω5}, C_{17:1ω8}, C_{18:1ω9} e C_{18:1ω7}) e os ramificados (C_{15:1i}, C_{15:1a}, C_{17:1i} e C_{17:1a}). Sendo assim, resultados abaixo de 1,0 para a razão $\Sigma C_{16:1}/C_{16:0}$ resultam da alta degradabilidade química e/ou biológica do C_{16:1ω9}. Já os resultados maiores que 1,0 são evidências de ácidos graxos derivados de diatomáceas (Birgel et al 2004).

A razão $\Sigma C_{15i}, C_{15a}/C_{15:0}$ demonstra o comportamento dos ácidos graxos iso e anteiso frente à degradação microbiana, pois segundo Matsuda & Koyama (1977)

e Yunker et al. (2005) os ácidos graxos saturados $C_{15:0}$ são mais susceptíveis a degradação *in situ* que os ácidos graxos ramificados iso e anteiso.

E a razão $\Sigma(C_{18-C22})insat/\Sigma(C_{18-C22})sat$ fornece informações sobre o estado de degradação da matéria orgânica e como o grau de estabilidade dos ácidos graxos é influenciado pelo número de ligações da cadeia carbônica (Goutx & Saliot, 1980 e Derieux et al., 1998). O resultado encontrado para esta razão pode estar relacionado: (a) a preservação dos ácidos graxos durante a diagênese inicial e/ou (b) a produção *in situ* destes compostos por organismos bênticos (Cranwell, 1984; Gong & Hollander, 1997).

O teste estatístico não paramétrico de Spearman ($p < 0,05$) foi aplicado para avaliar se há correlação entre as razões diagnósticas e os índices calculados nos testemunhos amostrados. Os resultados obtidos estão listados nas Tabelas 24 e 25.

Tabela 24. Resultados obtidos para o teste estatístico de correlação Spearman ($p < 0,05$) entre os índices e as razões diagnósticas de ácidos graxos calculados para o testemunho CF02-01A (N = 35).

Razões e Índices	SCFA/LCFA	IPC	ACL	$\Sigma C_{16:1}/C_{16:0}$	$\Sigma C_{18:1}/C_{18:0}$	TAR _{FA}	$\Sigma(C_{18-C_{22}})insat./\Sigma(C_{18-C_{22}})sat.$	$\Sigma C_{15:b}C_{15:a}/C_{15:0}$	$C_{16:0}/C_{20:0}$	$\Sigma ramificado/\Sigma normal$	$\Sigma ímpar/\Sigma par$ (saturados)	20PUFA, 22PUFA	MUFA	PUFA	Ramificado
SCFA/LCFA	-	-	-	-	-0,77	-0,92	-0,60	-	0,85	0,56	-0,45	-0,60	-	0,59	0,55
IPC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,74	-	-	-	--	-0,74
ACL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\Sigma C_{16:1}/C_{16:0}$	-	-	-	-	-	-	-	-	0,47	-	-	-	-	-	-
$\Sigma C_{18:1}/C_{18:0}$	-	-	-	-	-	0,79	0,76	-	-0,78	-	-	0,52	0,58	0,51	-
TAR _{FA}	-	-	-	-	-	-	0,55	0,60	-0,91	-	-	0,63	-	0,62	-
$\Sigma(C_{18-C_{22}})insat/\Sigma(C_{18-C_{22}})sat$	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,53	-	0,35	0,72	0,56	0,71	-
$\Sigma C_{15:b}C_{15:a}/C_{15:0}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,62	-	-	-	-	-	-
$C_{16:0}/C_{20:0}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,62	-	-0,68	-0,37	-0,68	-0,61
$\Sigma ramificado/\Sigma normal$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,58	-0,60	-	-0,60	0,99
$\Sigma ímpar/\Sigma par$ (saturados)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,36	-	0,35	0,55
20PUFA, 22PUFA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,99	-0,65
MUFA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PUFA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,65

* Reportados apenas os valores de R com 95 % de confiança

Tabela 25. Resultados obtidos para o teste estatístico de correlação Spearman ($p < 0,05$) entre os índices e as razões diagnósticas de ácidos graxos calculados para o testemunho CF02-02A (N = 18).

Razões e Índices	SCFA/ LCFA	IPC	$\Sigma C_{16:1}/$ $C_{16:0}$	$\Sigma C_{18:1}/$ $C_{18:0}$	$\Sigma(C_{18-}$ $c_{22})insat/$ $\Sigma(C_{18-c_{22}})sat$	$C_{16:0}/C_{20:0}$	$\Sigma\acute{im}par/$ Σpar (saturados)	20PUFA, 22PUFA	MUFA	PUFA
SCFA/LCFA	-	-	-	-	-	-	-0,91	-	-	-
IPC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\Sigma C_{16:1}/C_{16:0}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\Sigma C_{18:1}/C_{18:0}$	-	-	-	-	-	-	0,53	-	-	-
$\Sigma(C_{18-c_{22}})insat/$ $\Sigma(C_{18-c_{22}})sat$	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,66	-
$C_{16:0}/C_{20:0}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\Sigma\acute{im}par/\Sigma par$ (saturados)	-	-	-	-	-	-	-	-0,55	-	-
20PUFA, 22PUFA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,98
MUFA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PUFA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* Reportados apenas os valores de R com 95% de confiança

Os resultados apresentados para o teste estatístico de correlação de Spearman, associados às discussões anteriores, demonstram que o sistema de ressurgência de Cabo Frio possui uma alta produtividade pelagial e rápida transferência de matéria orgânica fresca e lábil para os sedimentos fazendo com que os biomarcadores moleculares respondam de forma diferenciada nesta região.

Essa produção de matéria orgânica lábil nas águas superficiais da plataforma interna é fortemente influenciada pela ACAS e por eventos transientes de injeção de nutrientes via perturbações físicas. É importante ressaltar que a composição das comunidades fito e zooplanctônicas e os mecanismos de transporte da matéria orgânica para os sedimentos coletados na região de Cabo Frio, são bastante diferenciados quando comparados a regiões altamente produtivas, como por exemplo, a ressurgência do Chile.

Para uma avaliação mais abrangente a respeito dos mecanismos que influenciam o acúmulo de matéria orgânica ao longo do perfil sedimentar, algumas considerações a respeito das variações nas concentrações desses biomarcadores ao longo de cada um dos testemunhos amostrados serão discutidas subsequentemente. E na Figura 25 estão representados os gráficos relacionando os índices e as razões em função das idades calibradas nos ao longo do perfil sedimentar do testemunho CF02-01A.

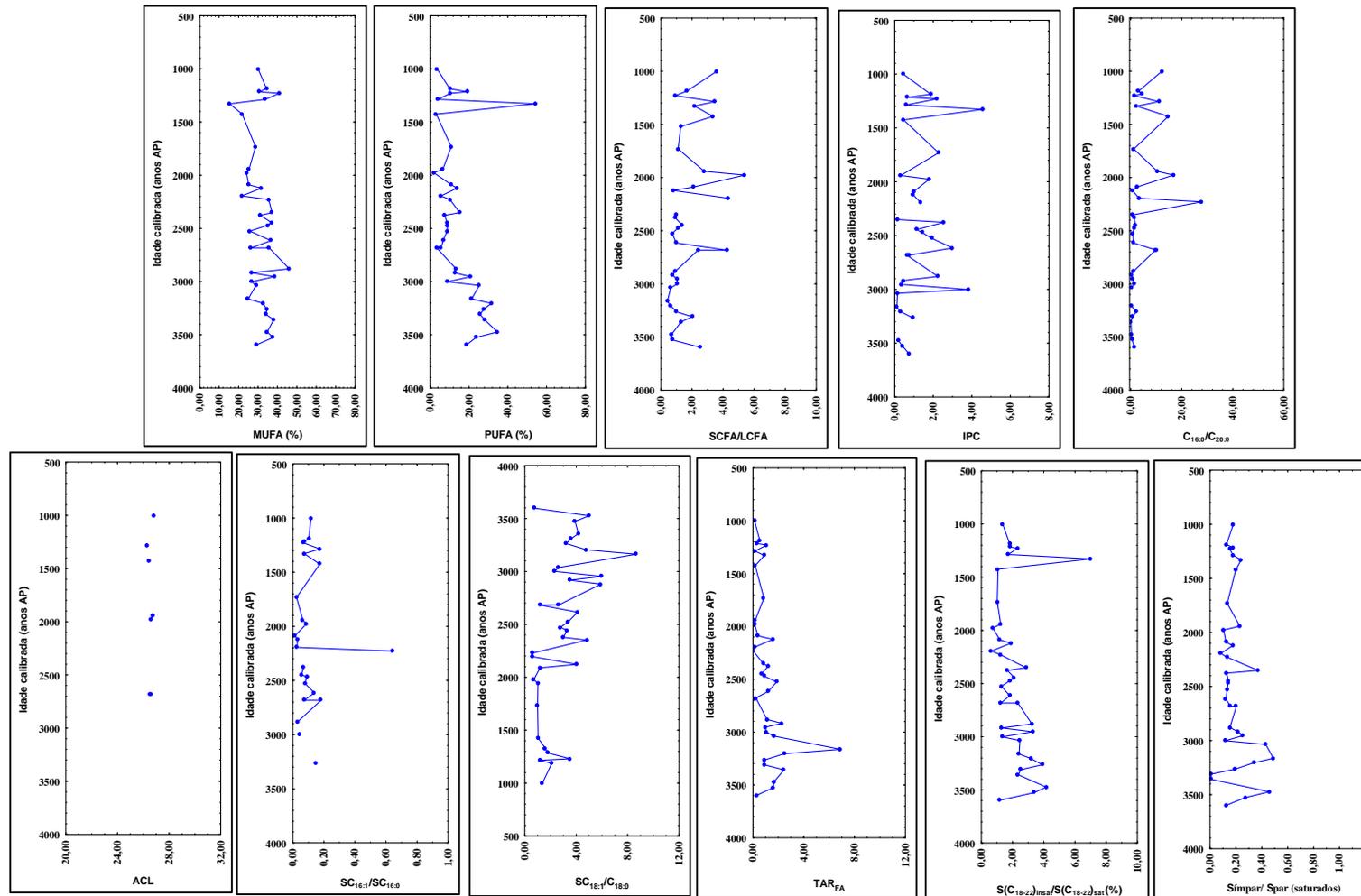


Figura 25. Gráficos demonstrando a variação das razões e índices de ácidos graxos em relação às idades calendário ao longo do testemunho CF02-01A (N = 56).

De acordo com os dados listados na Tabela apresentada no Anexo 12 é possível verificar que nos períodos entre 1977 – 1001 anos AP do testemunho CF02-01A os ácidos graxos totais variaram entre 10805,00 – 5074,98 ng.g⁻¹ p.s. Em períodos subsequentes ocorreram pequenas variações na concentração e a partir de 3600 - 2920 anos AP as concentrações diminuíram consideravelmente apresentando-se entre 1055,27 – 570,41 ng.g⁻¹. Esses resultados demonstram um decréscimo das concentrações de ácidos graxos nos sedimentos mais antigos. Este tipo de comportamento foi relatado em estudos anteriores por Haddad et al. (1992), Canuel & Martens (1996) e Niggeman & Schubert, 2006.

Comparando os resultados obtidos para os ácidos graxos totais neste estudo com regiões altamente produtivas, é possível verificar que os sedimentos coletados em Cabo Frio apresentaram concentrações até 10 vezes menores que na ressurgência do Chile (20000 – 203000 ng.g⁻¹ p.s) (Niggeman & Schubert, 2006) e 15 vezes menores que no Golfo da Califórnia (36000 – 169000 ng.g⁻¹ p.s) (Camacho-Ibar et al., 2003). Entretanto, são maiores que as observadas na Bacia de Makarov (1600 ng.g⁻¹ p.s.) (Yunker et al., 2005).

É bem conhecido que as concentrações de ácidos graxos totais em sedimentos superficiais refletem mudanças sazonais no *input* desses ácidos para a matéria orgânica sedimentar, ou seja, altas concentrações coincidem com eventos de *blooms* algais em águas superficiais (Zimmerman & Canuel, 2001 e Gogou & Stephanou, 2004). Baseada nesta informação Niggeman & Schubert (2006) associaram a alta produtividade nas águas costeiras do Chile a ressurgência de massas de água ricas em nutrientes, que promoveriam alterações sazonais nas concentrações dos ácidos graxos totais.

Sendo assim, as oscilações observadas no presente estudos podem estar correlacionadas a mudanças nos parâmetros de controle climáticos (ventos nordeste, meandros da Corrente do Brasil) que promoveriam a intrusão das ACAS, rica em nutrientes, e propiciaria a formação de *blooms* algais. Esses blooms algais seriam registrados na coluna sedimentar através de alterações nas concentrações dos biomarcadores quantificados.

A contribuição de MUFA variou entre 25,01 – 37,67 % no testemunho CF02-01A, não sendo observadas diferenças significativas entre os sedimentos mais rasos e os sedimentos mais profundos. Entretanto, é necessário ressaltar que nos períodos 1521, 1425 e 2194 anos AP os MUFA's apresentaram valores abaixo do mínimo supracitado (15 e 22 % respectivamente). Os maiores percentuais

relativos foram verificados no $C_{18:1\omega 9t}$ (2,41 – 30,01 %) e no $C_{18:1\omega 9c}$ (2,18 – 10,35 %) e os menores foram verificados no $C_{14:1}$ (0,17 – 0,29 %). Comparativamente, nos sedimentos do Chile o MUFA predominante foi o $C_{16:1\omega 7}$ (40-54 %), seguido pelos ácidos $C_{18:1\omega 7}$ (33 – 36 %) e $C_{18:1\omega 9}$ (10 – 23 %) e o que apresentou as menores concentrações percentuais foi o $C_{24:1}$ (0 – 2%) (Niggeman & Schubert, 2006).

Um estudo realizado em sedimentos de coletados na região de Cabo Frio em diferentes estações do ano também reportou os ácidos $C_{16:1\omega 7}$ (7,1 %), $C_{18:1\omega 7}$ (6,7 %) e $C_{18:1\omega 9}$ (4,2 %) como os maiores contribuintes para a matéria orgânica presente (Yoshinaga, 2006). A presença de C_{18} nos sedimentos analisados está associada a uma origem autóctone (algas, bactérias, zooplânctos e fauna benthica) (Lee et al., 1971, Farrington et al., 1973 e Volkman, 1980).

O decréscimo na concentração percentual relativa de MUFA verificado em 1328 anos AP (Figura 25) é acompanhado por um aumento na concentração de PUFA (54 %) e na razão $\Sigma(C_{18}-C_{22})insat/\Sigma(C_{18}-C_{22})sat$ (7,02), o que possivelmente está correlacionado com um aumento na contribuição de PUFA e de ácidos graxos insaturados associados a um aumento no transporte de matéria orgânica fresca e não trabalhada por bactérias para o sedimento neste período (Derieux et al., 1998).

Por outro lado, no período 1425 anos AP o decréscimo na concentração percentual de MUFA ocorreu acompanhado de decréscimo na concentração percentual de PUFA (~3%), no índice IPC (~0,5) e na razão $\Sigma(C_{18}-C_{22})insat/\Sigma(C_{18}-C_{22})sat$ (1,07). Já a contribuição de ramificados aumentou (~9%), assim como na razão $\Sigma ramificados/\Sigma normal$ (0,13) e a concentração percentual de $C_{18:1\omega 9c}$. Esses fatos possivelmente estão associados ao aumento no retrabalhamento bacteriano no sedimento devido à ocorrência de alterações ambientais no período avaliado (1430 anos AP).

As alterações observadas no período supracitado estão, provavelmente, correlacionadas a uma mudança de um ambiente mesotrófico para um ambiente oligotrófico e /ou estratificado onde o transporte de matéria orgânica para os sedimentos é realizado pelas bactérias bentônicas, visto que, devido ao seu tamanho reduzido, esta espécie apresenta melhor eficiência de assimilação em ambientes sob essas condições, lhes conferindo certas vantagens sobre as espécies maiores. Segundo Platt et al. (1983) o bacterioplâncton é responsável por cerca de 60 % da produção primária nos Oceanos sob essas condições. E por isso, o

bacterioplâncton é responsável pela assinatura de bactéria encontrada nos sedimentos analisados.

Os PUFA's apresentam concentrações percentuais médias variando entre 1,99 – 54,27 %. Os PUFA's que apresentaram as maiores contribuições percentuais foram: C_{22:2} (0,12 – 32,87 %), C_{20:2} (0,26 – 14,68 %) e o C_{22:6ω3} (0,28 – 6,02 %) e a menor contribuição foi dada por C_{18:3ω3&ω6} (0,15 – 3,54 %).

Camacho-Ibar et al. (2003) reportam concentrações de PUFA variando entre 1730 – 6820 ng.g⁻¹ nos sedimentos do Golfo da Califórnia. Esses resultados são maiores que os encontrados neste estudo (58,86 – 2019,22 ng.g⁻¹). Entretanto, o Golfo da Califórnia é uma região altamente produtiva comparada à região de Cabo Frio e por este motivo é esperada que suas concentrações sejam maiores. Mas os resultados deste trabalho estão bem correlacionados com os resultados obtidos por Yoshinaga (2006) em sedimentos coletados em isóbata de 100 m na região de Cabo Frio que apresentaram concentrações normalizadas entre 32,4 – 134,0 ng.g⁻¹COT. As concentrações normalizadas para carbono orgânico total estão listadas no Anexo 6.

O resultado da concentração percentual de PUFA em relação ao total no período de 1330 anos AP foi devidamente analisado anteriormente e por isso será desconsiderado nas discussões subseqüentes.

De acordo com o gráfico apresentado na Figura 26 é possível verificar que o PUFA apresentou valores percentuais mais baixos nos sedimentos mais rasos e certo enriquecimento nos sedimentos mais profundos. Dividindo transversalmente este gráfico é possível verificar dois grupos de resultados diferenciados. Um grupo corresponde ao período entre 1000 – 3000 anos AP e 3600 anos AP que contribuem com cerca de 10 % de PUFA para a concentração total de ácidos graxos, e um outro grupo, entre 3040 – 3530 anos AP, que contribui com 27 % de PUFA para o total de ácidos graxos. Este comportamento de enriquecimento dos PUFA's nas camadas mais profundas não é condizente com o estudo realizado por Niggeman & Schubert (2006) na zona de ressurgência do Chile.

Essas concentrações percentuais elevadas possivelmente estão relacionadas a uma mistura de fontes fito e zooplancônicas e podem ser uma forte sugestão de aumento da produtividade primária na região originada de *blooms* fitoplancônicos nos períodos avaliados. De acordo com Saliot et al. (2002) o próprio aumento nas concentrações de PUFA pode estimular o desenvolvimento de organismos marinhos devido ao alto valor energético associado a esses compostos.

A razão entre os ácidos graxos de cadeia curta e os de cadeia longa apresentaram resultados entre 0,41 – 5,39. Sendo que o resultado encontrado no período 2230 anos AP (45,10 %) foi desconsiderado, pois apenas o C_{25:0} foi detectado entre os ácidos graxos de cadeia longa.

Os resultados são bastante variáveis, no entanto, é possível verificar que nos sedimentos mais rasos os SCFA foram predominantes em relação aos LCFA, e que nos sedimentos mais profundos este comportamento se inverteu. Esses resultados são acompanhados pelos resultados de TAR, que apresentaram um ligeiro aumento nos períodos mais antigos. Outra razão que demonstra o predomínio de fontes alóctones nos sedimentos mais profundos é a razão C_{16:0}/C_{20:0}, cujos resultados decrescem nos sedimentos mais profundos da coluna sedimentar. Esses resultados estão de acordo com estudos anteriores que relacionam o predomínio dos LCFA em sedimentos mais profundos com o caráter refratário observado nesses ácidos (Camacho-Ibar et al., 2003; Yunker et al., 2005 e outras citadas anteriormente). Esse comportamento refratário se deve ao fato dos LCFA estarem estruturalmente protegidos no interior dos escombros das plantas vasculares (Robinson et al., 1987; Meyers and Ishiwatari, 1993 e Yunker et al., 2005).

As razões C_{16:1}/C_{16:0} e C_{18:1}/C_{18:0} também apresentam um enriquecimento nas camadas mais rasas em relação às camadas mais profundas na coluna sedimentar analisada. Como dito anteriormente, os ácidos graxos insaturados são mais lábeis que os saturados sendo, portanto, menos abundantes nos sedimentos mais antigos. Essas observações associadas ao decréscimo observado nos valores de IPC nos sedimentos mais profundos podem estar associadas à presença de uma comunidade bacteriana capaz de promover a degradação desses compostos nos sedimentos mais profundos. Esses resultados estão de acordo com estudos anteriores que demonstraram a influência da comunidade de bacterioplâncton nesta região (Soares, 2006 e Yoshinaga, 2006).

Os ácidos graxos ramificados iso e anteiso (ramificados) apresentaram os menores percentuais ao longo da coluna sedimentar variando entre 0,02 – 9,16 % em relação ao total. Seus resultados não demonstram nenhuma relação com a variação da idade calibrada nos sedimentos amostrados, possivelmente devido ao fato de não ter sido possível detectá-los em um número mais significativo de amostras. Entretanto, segundo Zegouagh et al. (1996) e Lü & Zhai (2006) a

presença desse composto, mesmo que em baixas concentrações, já é forte indício de retrabalhamento bacteriano na matéria orgânica dos sedimentos analisados.

Os resultados de ACL não apresentaram variações significativas (26,29 – 26,85) ao longo do testemunho amostrado sugerindo que a fonte de material terrestre não mudou drasticamente ao longo dos períodos amostrados. Essa observação está de acordo com o estudo realizado por Ternois et al. (2001) no qual foi verificado que os resultados obtidos para o ACL (ácidos graxos) variaram entre 26,9 – 27,2 em sedimentos coletados nos últimos 27000 anos AP no Oceano Okhotsk.

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para o perfil CF02-02A. Este testemunho é mais profundo que o testemunho CF02-01A, sendo assim foram consideradas as idades calibradas entre 10600 – 1500 anos AP. Na Figura 26 estão plotados os gráficos demonstrando a variação das razões em relação as idades calibradas nos perfil estudado.

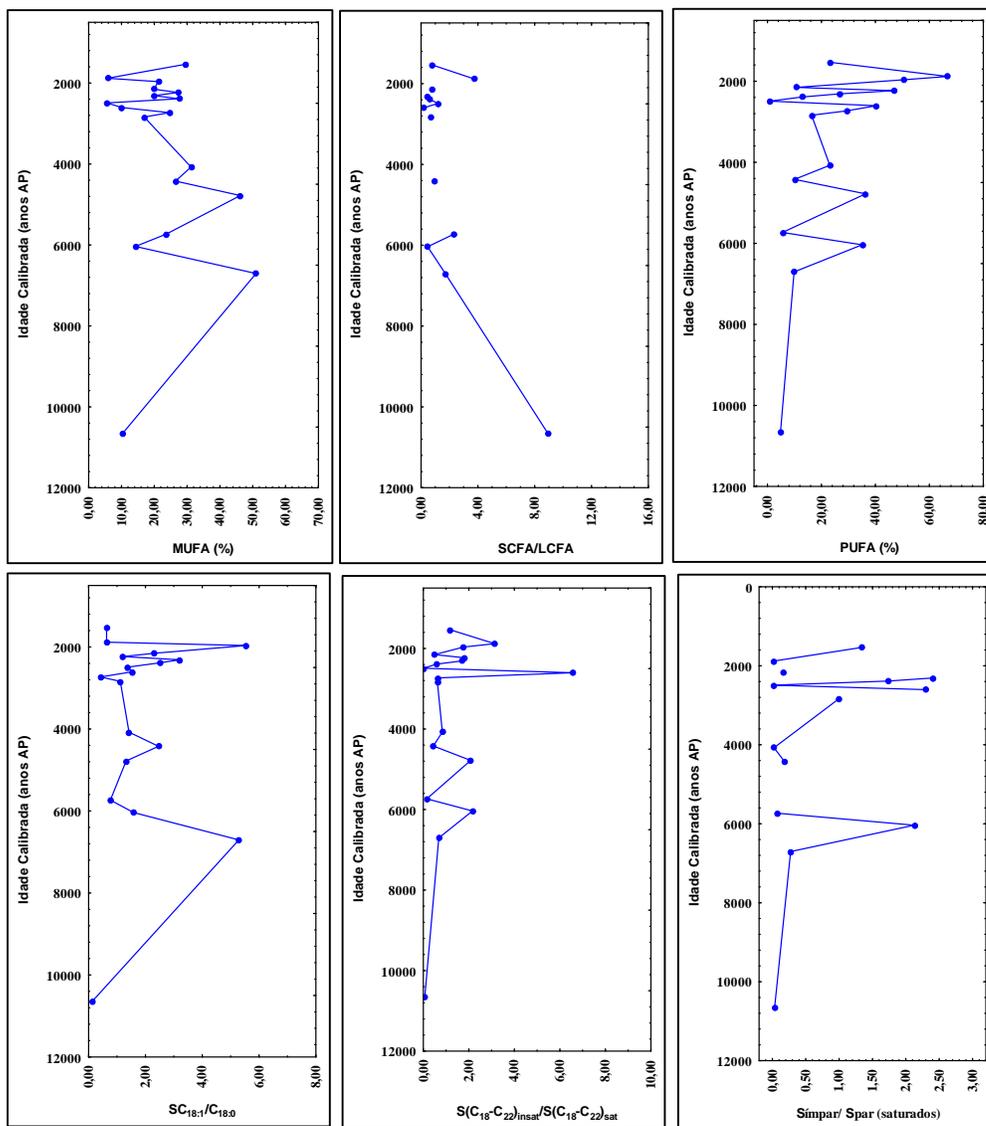


Figura 26. Gráficos demonstrando a variação das razões e índices de ácidos graxos em relação às idades calendário ao longo do testemunho CF02-02A (N = 12).

De acordo com os dados listados na Tabela apresentada no Anexo 13 é possível verificar que ácidos graxos totais variaram entre 51,93 – 6831,88 ng.g⁻¹ p.s. ao longo do testemunho CF02-02A (N = 12). Como dito anteriormente, esses resultados são comparáveis aos do trabalho recentemente desenvolvido por Yoshinaga (2006), entretanto esses valores são menores que os observados em regiões altamente produtivas (Camcho-Ibar et al., 2003 e Niggeman & Shubert, 2006).

Ao longo do perfil sedimentar é possível verificar um pequeno decréscimo nas concentrações de ácidos graxos totais à medida que a profundidade aumenta. Esta tendência é semelhante àquela reportada para outros sítios por Haddad et al.

(1992), Canuel & Martens (1996) e Niggeman & Schubert (2006). Entretanto, é possível verificar que nos períodos 5730 anos AP, 6710 anos AP e 10660 anos AP as concentrações apresentaram um aumento significativo. Este aumento nas concentrações dos ácidos graxos totais está possivelmente correlacionado ao aumento no *input* de ácidos graxos de origem marinha revelado pelo acréscimo na razão SCFA/LCFA (2,27, 1,71 e 8,93 respectivamente) e o decréscimo na razão $\Sigma(C_{18}-C_{22})insat/\Sigma(C_{18}-C_{22})sat$. Essas informações assinalam que ocorreu um retrabalhamento bacteriano nos sedimentos atualmente mais profundos, visto que há trabalhos que demonstram a forte influência da comunidade bacterioplancônica na região estudada, como discutido anteriormente para o perfil CF02-01A.

MUFA e PUFA apresentaram concentrações percentuais relativas que variaram entre 5,57 – 51,00 % e 0,69 – 66,77 %, respectivamente. Observando-se o gráfico apresentado na Figura 28, é possível verificar que em sedimentos mais profundos a contribuição de ambos diminui. Birgel et al. (2004) reportou contribuições entre 29 – 59 % para o MUFA e acima de 22 % para o PUFA em sedimentos superficiais coletados no Estreito de Fram, área com alta produtividade primária sazonal.

É documentado na literatura científica, que os ácidos graxos são especialmente susceptíveis à degradação diagenética e que esta degradação é controlada por dois fatores principais: (1) sua estrutura química, pois a presença de insaturação favorece a degradação; (2) a natureza orgânica da matriz na qual estão ligados, pois ácidos graxos de cadeia longa são protegidos pelos escombros das plantas vasculares (Prahl, 1985; Volkman et al., 1987 e Zegouagh et al., 1996). Sendo assim, MUFA e PUFA apresentam menores contribuições em sedimentos profundos devido à degradação diagenética ocorrida ao longo da coluna sedimentar, associado a seu caráter lábil e sua alta razão de remoção (Yunker et al., 2005).

A razão $C_{18:1}/C_{18:0}$ apresentou resultados entre 0,11 – 5,54 com um ligeiro decréscimo ao longo da coluna sedimentar, se for desconsiderado o resultado obtido no período 6710 anos AP. Esta observação está estreitamente correlacionada com a discussão apresentada no parágrafo acima, ou seja os ácidos monoinsaturados são mais lábeis que os saturados e por isso mais susceptíveis à degradação diagenética. Esta observação é corroborada quando verificamos a razão $\Sigma(C_{18}-C_{22})insat/\Sigma(C_{18}-C_{22})sat$ que apresenta enriquecimento nas camadas

rasas da coluna sedimentar e decréscimo nas camadas profundas. Segundo Tenzer et al. (1999) valores baixos para esta razão estão associados ao retrabalhamento microbiano da matéria orgânica ao longo do perfil sedimentar.

Outro dado significativo que pode ser utilizado para validar a hipótese apresentada é a razão entre Σ ímpar/ Σ par dos ácidos graxos saturados, que também demonstra um decréscimo nos sedimentos mais profundos e pode estar correlacionado a uma degradação preferencial dos ácidos graxos com número ímpares de carbono em relação aos ácidos graxos com número par de carbonos (Zegouagh et al.1996).

De uma forma geral todos os resultados discutidos acima mostram que no passado ocorreu uma forte influência do bacterioplâncton no retrabalhamento da matéria orgânica lábil e de baixa qualidade nutricional, em determinados períodos, a qual ficou registrada ao longo da coluna sedimentar através das variações apresentadas pelos biomarcadores quantificados, suas razões diagnósticas e seus índices.

Nas camadas superiores do sedimento é possível verificar um enriquecimento dos ácidos graxos totais bem como de seus grupos (p.e. MUFA, PUFA) e, em certos períodos (2310 – 2390 anos AP, 2600 anos AP, 2840 anos AP e 6040 anos AP), nota-se aumento na contribuição de material de origem terrestre demonstrado pelas razões SCFA/LCFA e C/N (~10 – 12). Esses resultados sugerem, portanto uma mistura de fontes marinhas e terrestres com uma assinatura terrestre mais proeminente do que nas demais amostras. Essa assinatura terrestre possivelmente está correlacionada ao transporte eólico, aos meandros da Corrente do Brasil e/ou o caráter refratário dos compostos de cadeia longa que por este motivo são mais bem preservados na matéria orgânica sedimentar. As duas hipóteses são bem discutidas na literatura científica e já foram abordadas ao longo deste trabalho. Também é necessário considerar a influência do rio Paraíba do Sul e da baía de Guanabara que são os escoadouros continentais de porte mais próximos embora exerçam pouca influência sobre a região.

Sendo assim, de forma geral a matéria orgânica presente na região de Cabo Frio é fortemente influenciada por fontes autóctones, mas também apresenta registro de fontes alóctones. O transporte de material fito e zooplanctônico aos sedimentos estão correlacionados a um aumento na produtividade primária fortemente influenciada por perturbações físicas, associadas à ressurgência da ACAS, e pelo acoplamento da comunidade biológica pelagial, fazendo com que

Cabo Frio apresente um comportamento diferenciado, se comparado a outras regiões onde eventos de ressurgência são incomuns (Barber & Smith, 1981).

Para caracterizar de forma mais precisa a área estudada será realizada a seguir uma avaliação de todos os bioindicadores quantificados, separados conforme a informação geoquímica que fornecem. Esta avaliação será realizada através dos testes estatísticos de análise de agrupamento e de análise fatorial (AF).

No próximo tópico serão discutidos o fluxo dos bioindicadores identificados neste estudo. Para calcular o fluxo dos bioindicadores foram utilizados os dados de taxa de sedimentação e de densidade obtidos por Andrade (2008).

5.1.9. Análise Fatorial (AF)

Foram aplicados dois testes estatísticos, a análise de agrupamento e a análise fatorial (AF). Frente à multiplicidade de fatores envolvidos, a análise multivariada fatorial (AF) é uma abordagem viável para se modelar a distribuição de fontes terrestres e marinhas de matéria orgânica para a região estudada (p.e. Canuel, 2001; Yunker et al., 2005 e Countway et al., 2007). Para que o gráfico de AF não ficasse sobrecarregado de informações e desta forma a interpretação fosse prejudicada, foram utilizados apenas os biomarcadores individuais que apresentaram os resultados quantitativos mais relevantes no escopo total dos biomarcadores avaliados. Em todas as avaliações utilizou-se a normalização dos dados: primeiro cada variável de cada amostra foi dividida pela soma de todas as variáveis da amostra e em seguida a nova variável foi normalizada usando-se o z-score.

A avaliação estatística foi aplicada apenas ao perfil CF02-01A, pois se encontrava mais completo em relação ao número e periodicidade das amostras. A Figura 27 demonstra o dendrograma, obtido pelo método de Ward, onde está ressaltado o agrupamento das variáveis. Percebe-se na figura abaixo dois grandes agrupamentos, um formado por material de origem marinha e poucos esteróis terrestres e o segundo, à direita, formado principalmente por marcadores terrestres e de degradação microbiana redutora. Sob estes grandes agrupamentos reconhece-se três grupos distintos, mas ainda ligados por similaridades:

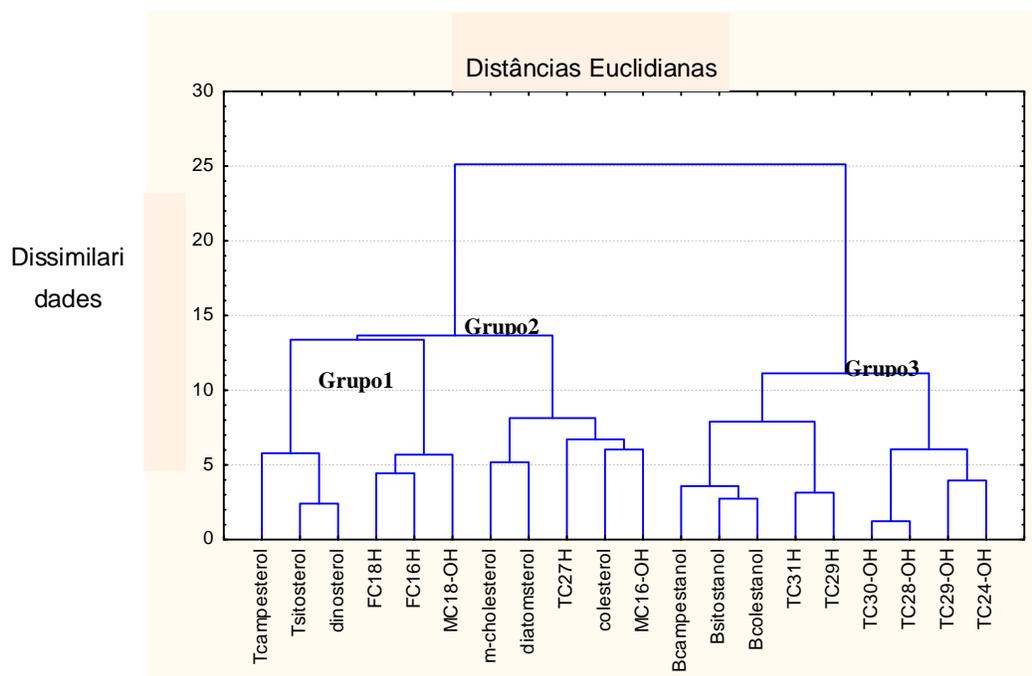


Figura 27. Dendrograma dos biomarcadores individuais em função de suas informações geoquímicas no perfil CF02-01A.

Grupo 1 – Refere-se aos biomarcadores de fontes marinhas representados pelos álcoois graxos de cadeia curta, dinosterol, e de fontes terrestres β -sitosterol e campesterol. A presença de biomarcadores originários de fontes terrestres neste grupo pode estar associada ao regime de circulação atmosférica e a influência da Corrente do Brasil responsáveis pela frequência e intensidade da ressurgência e, ao mesmo tempo, a força dirigente para aporte de material terrestre na região. Entretanto, é preciso considerar a influência do rio Paraíba do Sul, que desemboca na costa norte do estado do Rio de Janeiro e da baía de Guanabara que são os escoadouros continentais de porte mais próximos mas, em função da distância e da circulação costeira podem ter pouca influência sobre a região.

Grupo 2 – Aqui também se agrupa biomarcadores de origem marinha representados pelos álcoois graxos $C_{18}OH$ e $C_{16}OH$, metilenocolesterol, diatomsterol e o $n-C_{27}$ (origem terrestre). É importante verificar que neste grupo há dois subgrupos, e que o n -alcano está separado. A presença de n -alcano, isolado, neste subgrupo, pode ser um indicativo de uma pequena influência

terrestre. Ou seja, há indicativo de mistura de fontes marinhas e terrestres neste grupo, fato que foi verificado no decorrer deste estudo.

Grupo 3 – E por fim, neste grupo verificam-se três subgrupos distintos. Em um subgrupo estão os esteróis derivados de atividade microbiana, em um segundo subgrupo os n-alcenos de origem terrestre e em um terceiro subgrupo os álcoois graxos também de origem terrestre. A similaridade entre estes subgrupos evidencia a importância do retrabalhamento bacteriano sobre a matéria orgânica mais refratária, e a presença de material de origem fóssil, demonstrada pela separação do n-alcenos em um outro subgrupo.

A partir desta primeira avaliação foi realizada a análise fatorial (AF) utilizando os mesmos dados supracitado. Esses resultados estão representados graficamente nas Figuras 28 - 32.

A análise dos resultados revelou que as variáveis se espalham por seis fatores, mas que dois fatores apresentaram as maiores contribuições (35,01 % e 16,70 %). Na tabela abaixo aparecem a correlação das variáveis nos seis fatores.

Tabela 26. Correlação obtida entre as variáveis agrupadas em seis fatores na análise fatorial entre os biomarcadores mais significativos no testemunho CF02-01A.

Análise Fatorial – Varimax rotacionado						
	Factor - 1	Factor - 2	Factor - 3	Factor - 4	Factor - 5	Factor - 6
TC24-OH				0.780		
TC28-OH				0.900		
TC29-OH				0.670		
TC30-OH				0.844		
MC16-OH					0.943	
MC18-OH				-0.707		
FC16H		-0.811				
FC18H		-0.838				
TC27H			-0.873			
TC29H		0.792				
TC31H		0.754				
diatomsterol						0.766
m-cholesterol						0.892
colesterol			-0.601			
dinosterol	-0.848					
Tcampesterol	-0.619					
Tsitosterol	-0.776					
Bcolestanol	0.916					
Bsitostanol	0.796					
Bcampestanol	0.856					

Considerando-se as informações geoquímicas dos biomarcadores individuais é possível afirmar que o fator 1 separa os aportes de, dinoflagelados dos aportes de bactérias (Tabela 26). Sendo assim, é possível verificar uma separação entre predomínio de dinoflagelados, cujo marcador é o dinosterol, maior influência da ação de bacterianas redutoras na degradação da matéria orgânica lábil e refratária no sedimento. O fator 2 mostra a separação entre biomarcadores de fontes marinhas (álcoois) e de fontes terrestres (n-alcanos de cadeia longa). A projeção dos escores da AF no plano dimensional dos fatores 1 e 2 permite identificar as variações na composição da matéria espacialmente na região estudada. Para melhor visualizar os resultados da AF as amostras referentes às idades calibradas foram identificadas por números que variam entre 1 (superfície) a 28 (fundo). As idades calendário destas amostras são: 1140, 1190, 1290, 1330, 1430, 1520, 1610, 2290, 2320, 2350, 2400, 2420, 2500, 2530, 2580, 2920, 3000, 3040, 3070, 3120, 3160, 3210, 3310, 3420, 3470, 3530, 3600, 3650 anos AP.

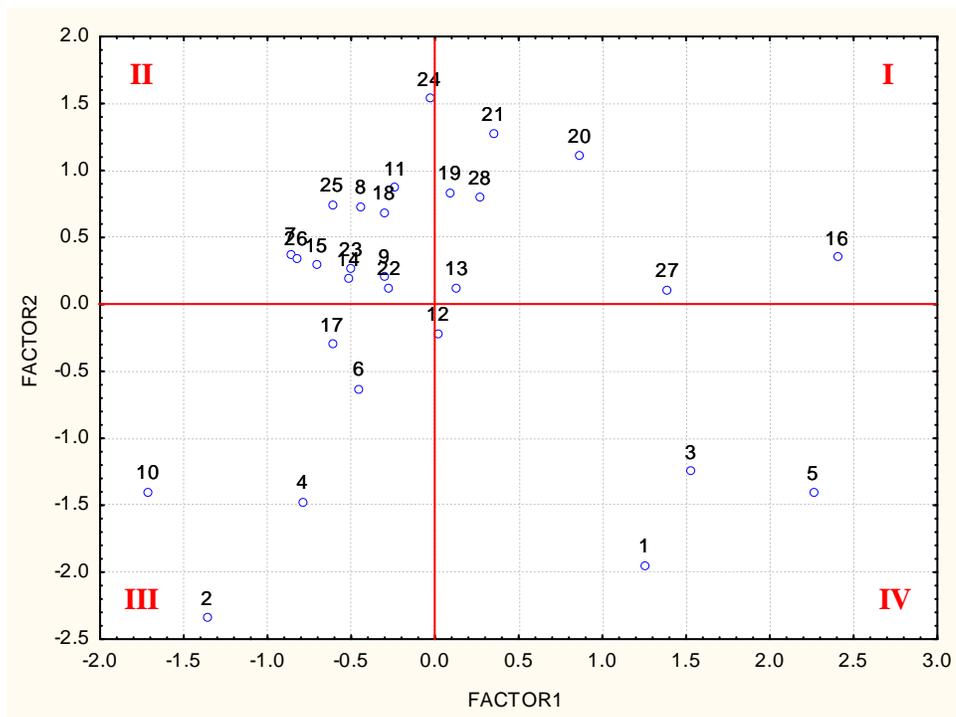


Figura 28. Representação das estações (idade calibrada do testemunho CF02-01A) nos planos fatoriais 1 e 2 da análise fatorial.

De acordo com a Figura 28 as amostras 1, 3 e 5 (quadrante IV), que representam 1140, 1290 e 1430 anos AP, respectivamente, estão correlacionadas

positivamente no fator 1 e negativamente no fator 2 e desta forma devem conter uma contribuição residual menor de material de origem marinho que sofreu ação mais intensa de bactérias em ambiente redutor. Esta observação está de acordo com os dados apresentados na Tabela 26, onde é possível verificar que o dinosterol e os esteróis de origem terrestres estão negativamente correlacionados com os estanois demonstrando desta forma uma pronunciada atividade bacteriana.

No outro extremo as amostras 2, 4, 6, 10 e 17 (1190, 1330, 1520, 2350 e 3000 anos AP) estão correlacionadas negativamente nos fatores 1 e 2 (quadrante III), este fato pode estar associado à resíduos derivados de *blooms* de dinoflagelados.

Já as amostras 13, 16, 19, 20, 21, 27 e 28, representadas respectivamente pelos períodos 2500, 2920, 3070, 3120, 3160, 3600 e 3650 anos AP estão correlacionadas positivamente tanto no fator 1 quanto no fator 2 (quadrante I), e estão caracterizadas por uma contribuição residual menor de material de origem continental que sofreu ação bacteriana. Este fato corrobora mais uma vez a importância do retrabalhamento bacteriano sobre o material refratário.

Nas amostras 8, 9, 11, 14, 15, 18, 22, 23, 25 e 26 (quadrante II) cujos os períodos são respectivamente: 2290, 2320, 2400, 2530, 2580, 3040, 3210, 3310, 3470 e 3530 anos AP, as amostras estão correlacionadas negativamente no fator 1 e positivamente no fator 2, demonstrando que nestes períodos a matéria orgânica derivou de material de origem continental com contribuição menor de dinoflagelados.

Considerando que as variáveis se espalharam em seis fatores, na Figura 29 foram plotados os fatores 1 e 4 da AF.

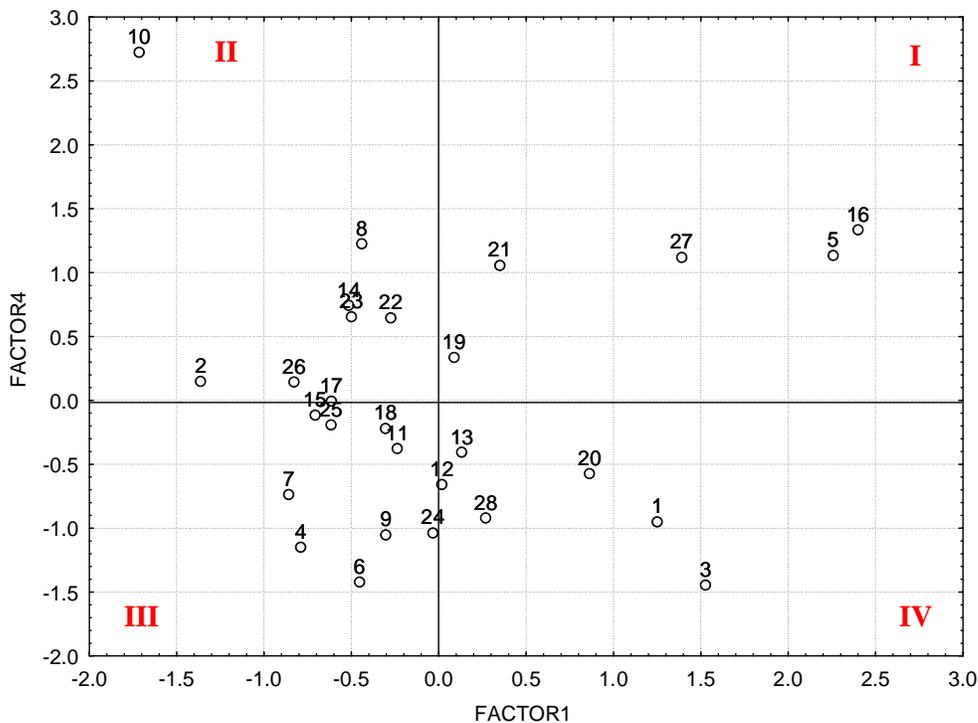


Figura 29. Representação das estações (idade calibrada do testemunho CF02-01A) nos planos fatoriais 1 e 4 da AF.

Neste gráfico (Figura 29) as amostras correlacionadas no fator 4 se distinguem pela predominância terrestre (álcoois terrestres) no quadrante superior e marinho ($n\text{-C}_{18}\text{OH}$) no quadrante inferior. E no fator 1 elas se distinguem pelo aporte de material derivado de dinoflagelado no quadrante III e da ação de bactérias no quadrante IV. Sendo assim, a matéria orgânica das amostras presentes no quadrante IV reflete uma origem marinha e lábil fortemente degradada por bactérias. Por outro lado, a matéria orgânica das amostras situadas no quadrante III é fortemente influenciada por material fitoplanctônico (dinoflagelados). Essas amostras correlacionadas negativamente no fator 1 demonstram retrabalhamento bacteriano após um evento de *bloom* de algas, caracterizando o forte acoplamento pelágico-bentico na região amostrada.

Nos quadrantes II e I a matéria orgânica de origem terrestre está negativamente correlacionada no fator 1 refletindo a influência das bactérias sobre a degradação de material refratário.

A amostra 10 que representa o período de 2352 anos AP está totalmente isolada no quadrante II, refletindo uma influencia de fontes de origem terrestre

bastante significativa para a matéria orgânica neste período. Mas outras avaliações serão discutidas no decorrer deste estudo para que seja possível explicar este comportamento.

Na Figura 30 está representado os a projeção no plano dimensional dos fatores 1 e 6.

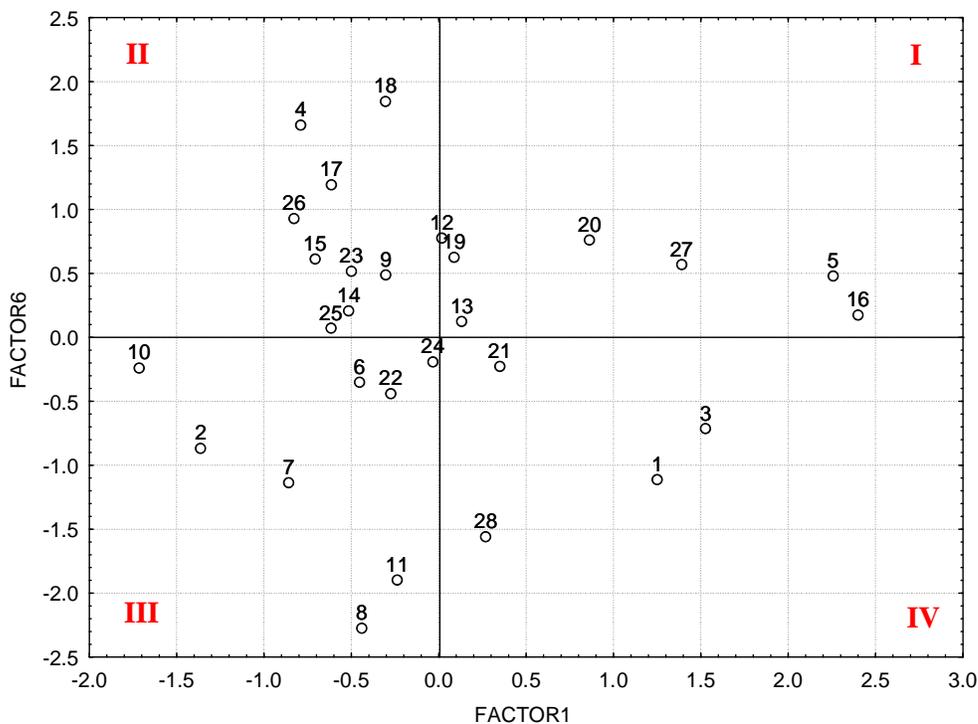


Figura 30. Representação das estações (idade calibrada do testemunho CF02-01A) nos planos fatoriais 1 e 6 da AF.

No gráfico plotado na Figura 30 nota-se que nos quadrantes superiores (I e II) as amostras apresentam predomínio de marcadores de diatomáceas, por outro lado nos quadrantes inferiores. No gráfico plotado na Figura 30 nota-se que nos quadrantes superiores (I e II) as amostras apresentam predomínio de marcadores de diatomáceas, por outro lado nos quadrantes inferiores (III e IV) as amostras demonstram fontes marinhas predominantes, mas com pouca influência de diatomáceas. Já as amostras correlacionadas no fator 1 são influenciadas por marcadores de bactérias à direita e de dinoflagelados à esquerda. Essas observações demonstram que a matéria orgânica na região de Cabo Frio é fortemente influenciada pelas diatomáceas e pelos dinoflagelados, este fato

também foi verificado nos trabalhos desenvolvidos por Yoshinaga (2006) e Soares (2006).

É interessante verificar que neste caso a amostra 10 (2352 anos AP) está um pouco menos isolada das demais e demonstra influência marinha caracterizada pela predominância de dinoflagelados. Esta dualidade apresentada nesta amostra possivelmente está relacionada com influência de fontes marinhas e terrestres neste período.

Na Figura 31 está representado a projeção no plano dimensional dos fatores 4 e 2.

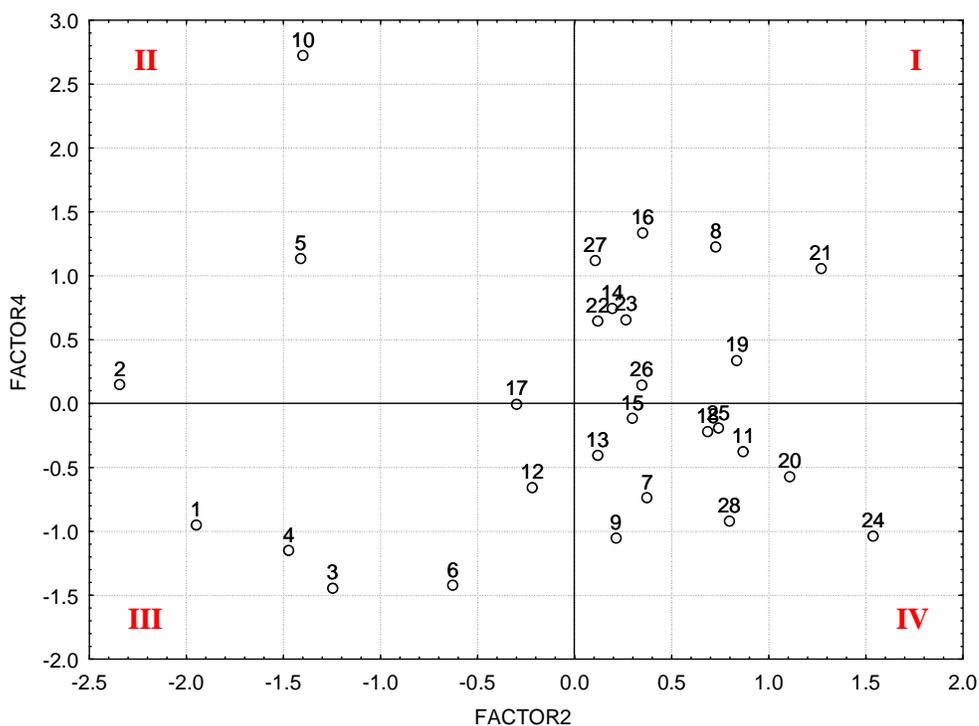


Figura 31. Representação das estações (idade calibrada do testemunho CF02-01A) nos planos fatoriais 2 e 4 da AF.

O gráfico apresentado na Figura 31 mostra os fatores 2 e 4 onde se correlacionam opostamente hidrocarbonetos de origem marinha (-) e terrestre (+) no fator 2, e os álcoois terrestres (+) e marinho (-) no fator 4. Assim no quadrante II estão as amostras que ambos os grupos de compostos (hidrocarbonetos e

álcoois) indicam conter material primordialmente de origem marinha. É importante ressaltar que esta influência ocorre nas amostras mais recentes e que esses períodos, no decorrer deste estudo, já foram associados a períodos no qual a matéria orgânica esteve predominantemente influenciada por fontes marinhas.

No quadrante I estão as amostras que possuem uma fonte primordialmente terrestre e neste caso, representam os sedimentos mais antigos. Essas observações demonstram a capacidade de preservação dos biomarcadores terrestres em relação aos marinhos nas camadas mais profundas da coluna sedimentar.

Outro dado interessante a ser observado é o fato das amostras 5, 2 e 10 estarem distribuídas no quadrante II, no qual foi verificada claramente a mistura de fontes marinhas e terrestres. A presença da amostra 10 neste quadrante vem de encontro às observações anteriores. Essas amostras também já foram associadas a aporte misto de fontes nas discussões anteriormente formuladas.

Por fim para tentar compreender de forma mais ampla entender o processo que leva a oscilação entre períodos de predominância de diatomáceas e dinoflagelados, foi realizada uma última projeção I no plano dimensional dos fatores 4 e 6 (Figura 32).

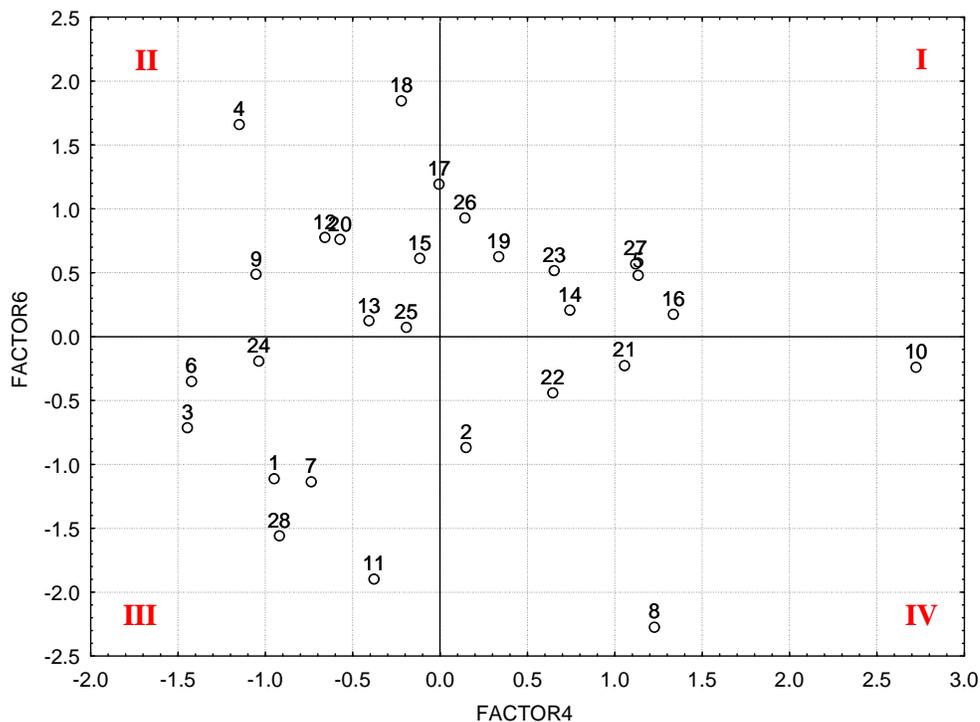


Figura 32. Representação das estações (idade calibrada do testemunho CF02-01A) nos planos fatoriais 4 e 6 da AF.

O gráfico plotado na Figura 32 apresenta no fator 4 correlacionados opostamente os álcoois marinhos e terrestres, e no fator 6 estão correlacionados o diatomsterol e metilenocolesterol em oposição as fontes de origem marinha. Sendo assim, é possível verificar que as diatomáceas são predominantes no eixo Y acima de zero.

A associação entre os biomarcadores zooplancônicos com material derivado de diatomáceas, observadas no decorrer deste estudo e confirmado pela análise fatorial, evidenciam o importante papel do zooplâncton no transporte de material de origem fitoplancônica para os sedimentos da região estudada.

Desta forma, após todas as considerações realizadas no decorrer deste estudo, verificou-se que o sistema de ressurgência de Cabo Frio, embora não apresente produtividade tão elevada como no Chile ou na África, é muito produtivo e fortemente influenciado por matéria orgânica autóctone, mas com aporte considerável de matéria orgânica alóctone.

Os processos de produção e exportação da matéria orgânica são influenciados pela intrusão da ACAS, que ao ressurgirem aumentam a produtividade primária e conseqüentemente o transporte de matéria orgânica lábil promovido pelas pelotas fecais do zooplâncton e pelos detritos de diatomáceas. Nos períodos de subsidência e/ou pré-ressurgência a matéria orgânica é transportada por microalgas de pequeno porte e as bactérias atuam sobre a matéria orgânica remanescente produzida no período de ressurgência.

Todo este ciclo de transporte e produção da matéria orgânica é influenciado pelos parâmetros de controle climático estabelecidos pelos ventos nordeste, pelos meandros da Corrente do Brasil. Os ventos nordeste e os meandros da Corrente do Brasil seriam as forçantes que promoveriam um aumento na assinatura de compostos de origem terrestre, ao mesmo tempo em que favorece o afloramento da ACAS e por isso não é verificado na coluna sedimentar períodos ora influenciados apenas por fonte marinha, ora influenciados apenas por fonte terrestre. Neste caso o que é observado são períodos nos quais ambas as fontes atuam, mas com um predomínio das fontes de origem marinha.

É necessário ressaltar que faltam neste estudo dados de paleotemperatura para que a hipótese de conexão entre as variações observadas e parâmetros climáticos seja confirmada de maneira inequívoca.

5.1.10. Análise do fluxo dos biomarcadores para os sedimentos amostrados

A partir dos resultados obtidos por Andrade (2008) para taxa de sedimentação e a densidade dos sedimentos amostrados foram calculados o fluxo de bioindicadores nos perfis estudados.

Na Figura 33 estão representados graficamente os fluxos dos biomarcadores moleculares de origem terrestre em função da idade calibrada no testemunho CF02-01A, entretanto é importante ressaltar que foram utilizados os biomarcadores mais representativos do escopo total de compostos quantificados.

Esta discussão será pautada nos resultados obtidos para o testemunho CF02-01A, pois os biomarcadores quantificados no testemunho CF02-02A apresentam um grande distanciamento entre os períodos dificultando a interpretação, entretanto os gráficos plotados entre o fluxo de biomarcadores, mais significativos, em função das idades calibradas ao longo do testemunho podem ser consultados na Figura 5 no Anexo 15.

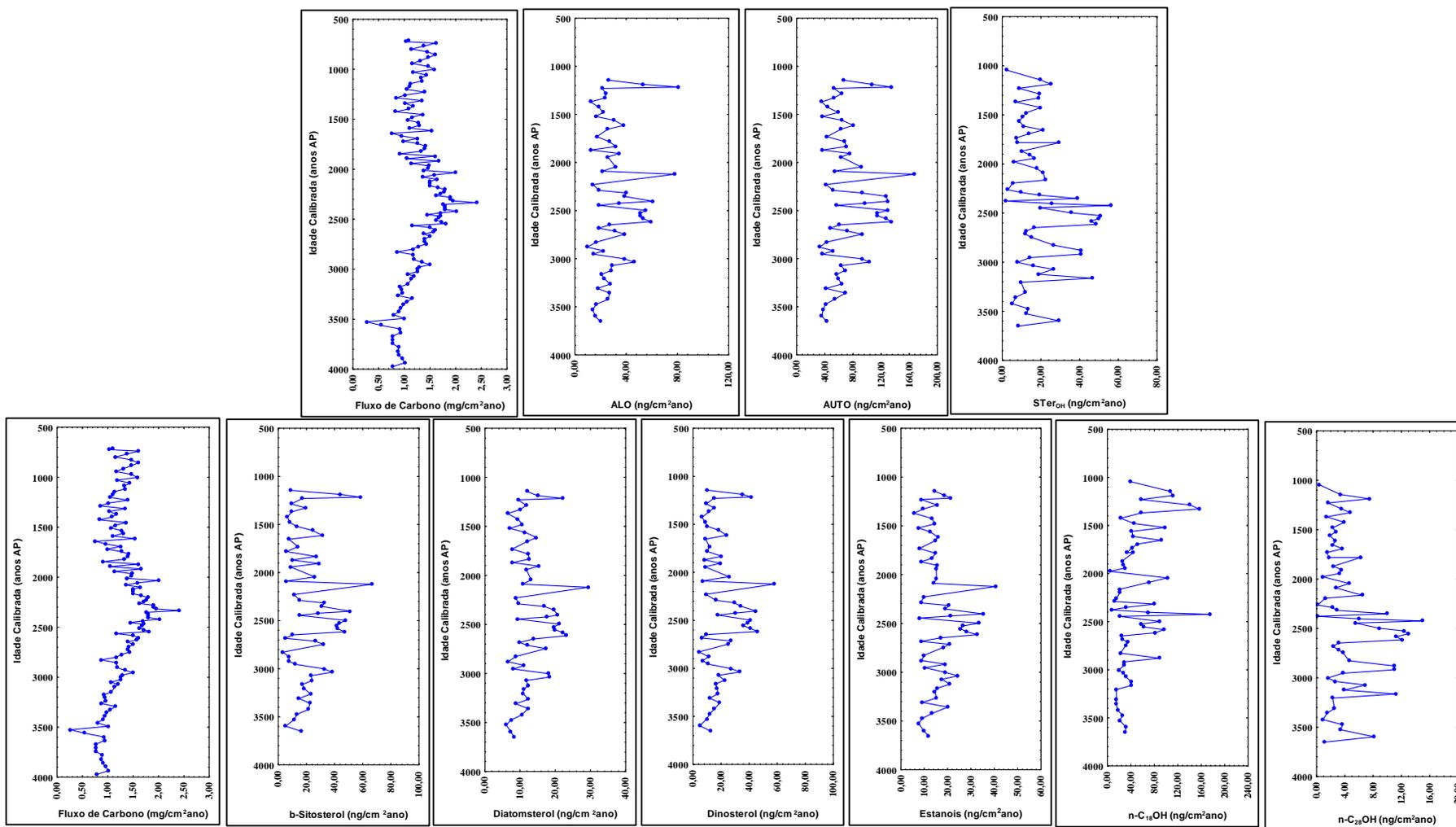


Figura 33. Gráficos demonstrando a variação no fluxo dos biomarcadores (terrestres e marinhos) e no fluxo de carbono orgânico em relação às idades calendário no testemunho CF02-01A.

Observando os gráficos na Figura 33 é possível verificar que, sobrepostas às bandas de variação, há um acréscimo no fluxo de marcadores marinhos e terrestres entre 3600 – 2100 anos AP. A partir de 2100 anos AP verifica-se um período de ausência de tendência, seguido de um novo máximo em torno de 1000 anos AP. Pode-se entender a primeira tendência como um acréscimo na produção autóctone e no transporte de material de origem terrestre ao longo da coluna sedimentar. As tendências idênticas são compreensíveis visto que a força dirigente para a produção primária autóctone e para o carreamento de material continental na região estão relacionadas aos mesmos parâmetros de controle climáticos.

Ainda de acordo com a Figura 33 verificam-se mudanças periódicas de produção que se expressam nas bandas e que se apresentam a intervalos de cerca de 300 anos. Além disso, nota-se que o fluxo de marcadores marinhos é cerca de duas vezes maior que o fluxo de biomarcadores terrestres.

Comparando o fluxo de diatomsterol com o de dinosterol verifica-se que as variações temporais são muito semelhantes nos detalhes e nas tendências, mas a intensidade é quase o dobro para o dinosterol. Ou seja, o fluxo de diatomsterol é a metade do fluxo de dinosterol. Assim, com base nestas observações é possível afirmar que houve um predomínio de dinoflagelados ao longo de todo o período estudado.

Os estanois apresentam o mesmo comportamento supracitado, ou seja, aumento no fluxo entre 3600 - 2100 anos AP o que está de acordo com discussões anteriores que relatam à importância do reatamento do bacterioplâncton na degradação de elementos lábeis e refratários da matéria orgânica de diferentes qualidades.

Sendo assim, avaliando todos os resultados obtidos no decorrer deste estudo, é possível inferir que as oscilações e tendências observadas ao longo do testemunho estão associadas às variações de curto e longo prazo ocorridas no processo da ressurgência, em função da variabilidade na circulação atmosférica regional ou semi-hemisférica.

A escassez de informações paleoclimáticas e paleoceanográficas para o a região do Atlântico associada à costa do Brasil dificulta uma interpretação baseada em causa e efeito mais exata.