

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RAFAEL SILVA SANTANA

GEOQUÍMICA ORGÂNICA MOLECULAR EM SEDIMENTOS MARINHOS NO
SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO FRIO - RJ

Rio de Janeiro

2025

RAFAEL SILVA SANTANA

**GEOQUÍMICA ORGÂNICA MOLECULAR EM SEDIMENTOS MARINHOS NO
SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO FRIO – RJ**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Profa. Dra. Débora de Almeida Azevedo

Rio de Janeiro

2025

CIP - Catalogação na Publicação

S232g Santana, Rafael Silva
Geoquímica orgânica molecular em sedimentos
marinhos no sistema de ressurgência de Cabo Frio -
RJ. / Rafael Silva Santana. -- Rio de Janeiro, 2025.
180 f.

Orientadora: Débora Azevedo.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós
Graduação em Química, 2025.

1. Geoquímica ambiental. 2. Ressurgência. 3.
Biomarcadores Geoquímicos. 4. Cabo Frio. I. Azevedo,
Débora, orient. II. Título.

RAFAEL SILVA SANTANA

**GEOQUÍMICA ORGÂNICA MOLECULAR EM SEDIMENTOS MARINHOS NO
SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO FRIO - RJ**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovada em: 18 de março de 2025

Profa. Dra. Débora de Almeida Azevedo (IQ-UFRJ)

Profa. Dra. Débora França de Andrade (IQ-UFRJ)

Prof. Dr. Renato da Silva Carreira (PUC-RJ)

AGRADECIMENTOS

Dois anos de dedicação, mas também de aprendizados e evolução profissional, o que torna esta trajetória extremamente proveitosa e me traz a sensação de dever cumprido. Para que esse ciclo se concretizasse, a força divina e diversas pessoas se fizeram necessárias e merecem o meu agradecimento. Portanto, agradeço:

Primeiramente a Deus, por me conceder vida, saúde e discernimento para conduzir os meus projetos de vida;

- aos meus pais, que desde os meus primeiros anos de vida se comprometeram em me mostrar a importância do senso de responsabilidade nas ações do ser humano; mas, sobretudo, por nunca medirem esforços para me oferecer uma educação de qualidade e por serem exemplos de trabalho e esforço diário;

- à minha orientadora, Profa. Dra. Débora de Almeida Azevedo, por quem o meu carinho cresceu exponencialmente no decorrer deste período, agradeço por adotar uma conduta que permitiu me guiar assertivamente no desenvolvimento desta pesquisa. Mas também a agradeço pelo comprometimento demonstrado em prol do desenvolvimento científico, pelo qual fui diretamente impactado com a suficiência de recursos para realização de todo o procedimento experimental;

- à Profa. Dra. Ana Luiza Spadano Albuquerque, da Universidade Federal Fluminense, por nos conceder as amostras, que foram cruciais para concretização deste trabalho. A agradeço também pela gentileza e facilidade no trato.

- à toda equipe do Laboratório de Geoquímica Orgânica Molecular e Ambiental, pelo convívio leve e harmonioso, bem como pelo espírito de colaboração. Particularmente, agradeço ao Vinícius Pereira, que caminhou junto comigo me passando todo o procedimento experimental e, por diversas vezes, discutindo resultados;

- à Marinha do Brasil, por me proporcionar esta oportunidade de aprofundar um pouco mais no universo das ciências exatas, particularmente da química, área do conhecimento que tanto me entusiasma;

- à minha supervisora técnica da Marinha do Brasil, Tenente Nafisa Rizzini Ansari, pela preocupação e sugestões proveitosas;

- a todos os professores e servidores técnico-administrativos do Programa de Pós-Graduação em Química da UFRJ pelo empenho em manter o nível do programa num patamar de excelência;

- à Petrobras, CAPES (código 001), CNPq e FAPERJ pelo suporte financeiro.

RESUMO

Na região de Cabo Frio verifica-se a ocorrência do fenômeno da ressurgência, caracterizado pelo afloramento de águas frias e ricas em nutrientes do fundo do oceano para a superfície, devido, entre outros fatores, pelo arraste das águas superficiais pelos ventos. Este fenômeno torna esta região um ambiente único no país e um dos poucos do mundo. O aumento de nutrientes na superfície leva a uma maior produtividade primária e, conseqüentemente, aumento da matéria orgânica neste ambiente. Este trabalho teve por objetivo a caracterização química orgânica de biomarcadores moleculares em um testemunho de 4,15 m da plataforma média na região de Cabo Frio, RJ, para uma reconstrução paleoambiental, buscando identificar as diferentes contribuições e o efeito da ressurgência. O testemunho foi seccionado a cada centímetro. Um total de 15 seções foram selecionadas, em cm: 3-4, 11-12, 17-18, 24-25, 31-32, 43-44, 54-55, 63-64, 73-74, 83-84, 92-93, 108-109, 116-117, 124-125 e 133-134. Os sedimentos das seções foram liofilizadas. A matéria orgânica foi extraída em banho de ultrassom. Os extratos foram saponificados com solução aquosa de KOH 5%. A fração neutra foi fracionada em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e compostos polares via cromatografia líquida. Os hidrocarbonetos alifáticos foram analisados por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS), enquanto a fração de hidrocarbonetos aromáticos, compostos polares e ácidos carboxílicos somente por GC-MS. A fração de ácidos carboxílicos foi previamente derivatizada. Na fração de hidrocarbonetos alifáticos os seguintes analitos foram detectados: n-alcenos na faixa de C₁₄ a C₃₅, dos quais os mais leves representam contribuição de algas e bactérias (\leq C₂₀), enquanto os de maior massa molecular ($>$ C₂₅) representam contribuição de plantas terrestres; terpanos tricíclicos nas seções mais superficiais, 3-4 a 17-18 cm; hopanoides, que representam contribuição de bactérias, foram detectados em todas as seções. Na fração de hidrocarbonetos aromáticos, diversos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) foram identificados, como fenantreno e seus derivados alquilados, fluoranteno, pireno, criseno e benzofluoranteno, com presença majoritária dos HPAs não substituídos, indicando uma contribuição pirogênica. Na fração de compostos polares, esteróis C₂₇, C₂₈ e C₃₀, que representam contribuição de material planctônico, foram detectados em maior concentração. Também foram identificados: uma série homóloga de cetonas lineares na faixa de C₁₂ a C₃₃, terpenoides polares (taraxerol, α -amirina e α -amirone), reforçando a contribuição de plantas terrestres; uma série homóloga de álcoois lineares na faixa de C₁₀ a C₂₄, com concentração maior daqueles de cadeia curta (\leq C₂₀), indicando maior contribuição de material planctônico, mas também a contribuição de plantas superiores em função da faixa C₂₀-

C₂₄; amidas lineares C₁₆, C₁₈, C_{18:1}, C₂₀, C₂₂ e C_{22:1}, sendo os analitos mais abundantes nas amostras em estudo e pouco relatadas em sedimentos marinhos, podendo ser oriundas de diversas fontes, como plantas vasculares, algas, fungos e inclusive queima de biomassa; ácidos carboxílicos foram detectados na faixa de C₈ a C₃₂, indicativo de contribuição marinha e terrestre. Todos os analitos foram detectados em maior concentração nos últimos 200 anos do período de tempo estudado. As diversas classes de biomarcadores identificadas permitem evidenciar diferentes contribuições para a matéria orgânica do ecossistema em estudo, destacando o papel das bactérias, material planctônico e plantas terrestres. A maior concentração dos biomarcadores na seção mais superficial indica um maior efeito da ressurgência e maior contribuição das fontes alóctones nos últimos anos do Holoceno, particularmente de 1000 a 1500 anos antes do presente. O perfil observado para o período 1500 a 3000 anos antes do presente indica pouca alteração dos efeitos da ressurgência e que o processo diagenético não se mostrou relevante ao longo destes anos.

Palavras-chave: Geoquímica Ambiental, ressurgência, biomarcadores geoquímicos, Cabo Frio

ABSTRACT

The ocean at the Cabo Frio region is known for the upwelling phenomena, characterized by the emergence of cold, nutrient-rich waters from the ocean bottom to the surface, due, among other events, to the drag of surface waters by winds. These characteristics make this region a unique environment in the country and one of the few in the world. The increase in nutrients on the surface leads to greater primary productivity and, consequently, an increase in organic matter in this environment. Aiming paleoenvironmental reconstruction, this work targets to characterize molecular biomarkers in a 4.15 m core from the middle platform at the Cabo Frio, RJ, identifying the different contributions and the upwelling influence. The core was sectioned every centimeter. 15 sections were selected, in cm: 3-4, 11-12, 17-18, 24-25, 31-32, 43-44, 54-55, 63-64, 73-74, 83-84, 92-93, 108-109, 116-117, 124-125 and 133-134. Sections were initially freeze-dried. The organic matter was extracted at ultrasonic bath. The extracts were saponified with 5% aqueous KOH solution. The neutral fraction was fractionated into aliphatic and aromatic hydrocarbons and polar compounds by liquid chromatography. Aliphatic hydrocarbons were analyzed via gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID) and gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS), while the aromatic hydrocarbons, polar compounds, and fatty acids fractions were analyzed via GC-MS only. The carboxylic acid fraction was previously derivatized. In the aliphatic hydrocarbon fraction, the following analytes were detected: n-alkanes in the C₁₄-C₃₅ range. The lighter ones (\leq C₂₀) represent contributions from algae and bacteria, while the heavier ones ($>$ C₂₅) represent the contribution from land plants; tricyclic terpanes were detected in the most superficial sections; hopanoids, which represent contributions from bacteria, were detected in all sections. In the aromatic hydrocarbon fraction, several polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were identified, such as phenanthrene and alkylated derivatives, fluoranthene, pyrene, chrysene, and benzofluoranthene, with higher concentration of unsubstituted PAHs, indicating a pyrogenic contribution. In the polar compound fraction, steroids C₂₇, C₂₈, and C₃₀, which represent contributions from planktonic material, were detected at higher concentrations. Other polar biomarkers were identified: a homologous series of linear ketones in the range of C₁₂-C₃₃ range, polar terpenoids (taraxerol, α - amyrin, and α -amirone), reinforcing the contribution of land plants; a homologous series of linear alcohols in the C₁₀-C₂₄ range, with a higher concentration of those with a short chain (\leq C₂₀), indicating a greater contribution from planktonic material, but also the contribution of higher plants in the C₂₀-C₂₄ range; linear amides C₁₆, C₁₈, C_{18:1}, C₂₂ and C_{22:1}, being the most abundant analytes at the samples and rarely found in marine sediments, which can come from different sources, such as vascular plants, algae, fungi and even burning

of biomass; carboxylic acids were detected in the C₈-C₃₂ range, indicative of marine and terrestrial contributions. All analytes were detected at higher concentrations during the last 200 years from the period studied. With the different biomarker classes identified, verifying different contributions to the organic matter of the ecosystem under study was possible, highlighting the role of bacteria, planktonic material, and terrestrial plants. The higher biomarker concentration in the superficial sections indicates a greater upwelling effect and greater contribution from allochthonous sources in the last years of the Holocene, particularly from 1000 to 1500 years before the present. The profile observed for the 1500-3000 years before the present indicates little change in the upwelling effect and that the diagenetic process was not intense during these years.

Keywords: Environmental geochemistry, upwelling, geochemical biomarkers, Cabo Frio

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização da área de estudo na plataforma continental de Cabo Frio.....	25
Figura 2 - Principais correntes superficiais de todos os oceanos.	26
Figura 3 - Mapa com representação esquemática do Giro Subtropical do Atlântico Sul.....	26
Figura 4 - Esquema da zona de ressurgência costeira na plataforma interna, afloramento da água central do atlântico sul na zona eufótica na plataforma média e a Corrente do Brasil e a sua frente interna na plataforma externa.....	29
Figura 5 - Estruturas químicas do hop-17(21)-eno, 17 β (H)-hop-22(29)-eno (diplopteno) e 17 β (H),21 β (H),22R-homohopano, respectivamente.	35
Figura 6 - Estrutura química geral de terpano tricíclico (PHILP, 1985); (b) Estrutura química dos terpanos tricíclicos C20 – C30.	36
Figura 7 - Estrutura química do hexaprenol e triciclohexaprenol, respectivamente.	36
Figura 8 - Estrutura química do taraxerol.	37
Figura 9 - Estrutura dos HPAs prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA. .	38
Figura 10 - Estrutura genérica dos esteróis.	39
Figura 11 - Resultados de Carbono Orgânico Total (COT), razão C/N e composição isotópica de carbono e nitrogênio para as diferentes profundidades do testemunho.	47
Figura 12 - Resultados de datação para todo o testemunho.	47
Figura 13 - Esquema do procedimento analítico.	49
Figura 14 - EIC (<i>m/z</i> 57) da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 3-4 cm e 11-12 cm.	59
Figura 15 - EIC (<i>m/z</i> 57) da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 17-18 cm e 24-25 cm.	60
Figura 16 - Perfil dos valores da Razão entre material terrígeno e aquático (TAR) e da Proporção de n-alcenos de origem aquática (P _{aq}) ao longo da profundidade, em cm, de sedimento.....	63
Figura 17 - Concentração dos n-alcenos C ₁₈ e C ₂₀ , em ng/g de sedimento, ao longo da profundidade, em cm, de sedimento.	64
Figura 18 - Concentração dos n-alcenos C ₂₃ , C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉ e C ₃₁ , em ng/g de sedimento, ao longo da profundidade, em cm, de sedimento.	65
Figura 19 - Concentração dos n-alcenos C ₁₅ e C ₁₇ , em ng/g de sedimento ao longo da profundidade, em cm, de sedimento.	66
Figura 20 - Perfil da razão pristano/fitano por profundidade	68

Figura 21 - EIC (<i>m/z</i> 191) da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 3-4 cm e 11-12 cm.	69
Figura 22 - EIC (<i>m/z</i> 191) da fração de hidrocarbonetos alifáticos para a seções 18-19 cm e 25-26 cm.	73
Figura 23 - Concentração do 17 β (H)-22,29,30 - trisnorhopano e dos homohopanos (em ng/g de sedimento) ao longo da profundidade, em cm.	75
Figura 24 - Estrutura química do diplopterol.	75
Figura 25 - Concentração dos trisnorhopenos (em ng/g de sedimento) ao longo da profundidade, em cm.	76
Figura 26 - Estrutura química do bacteriohopanotetrol.	76
Figura 27 - EIC (<i>m/z</i> 231) da fração de hidrocarbonetos aromáticos para a seções 3-4 cm e 11-12 cm.	77
Figura 28 - EIC (<i>m/z</i> 231) da fração de hidrocarbonetos aromáticos para as seções 17-18 cm e 24-25 cm.	78
Figura 29 - Concentração total de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) alquilados e não alquilados ao longo da profundidade, em cm.	82
Figura 30 - Concentração, em ng/g de sedimento, do fenantreno, pireno, benzo[b,k]fluoranteno e benzo[g,h,i]perileno, ao longo da profundidade, em cm.	83
Figura 31 - EIC (<i>m/z</i> 213), diagnóstico dos esteróis, da fração de compostos polares para as seções 3-4 cm, 11-12 cm, 17-18 cm e 24-25 cm.	85
Figura 32 - EIC (<i>m/z</i> 215), diagnóstico dos estanois, da fração de compostos polares para as seções 3-4 cm e 11-12 cm.	86
Figura 33 - EIC (<i>m/z</i> 215), diagnóstico dos estanois, da fração de compostos polares para as seções 17-18 cm e 24-25 cm.	87
Figura 34 - EIC (<i>m/z</i> 229) da fração de compostos polares para as seções 3-4 cm e 11-12 cm.	88
Figura 35 - EIC (<i>m/z</i> 229) da fração de compostos polares para as seções 17-18 cm e 24-25 cm.	89
Figura 36 - Concentração, em ng/g de sedimento, de esteróis ao longo da profundidade, em cm.	91
Figura 37 - Variação da razão estanol/estanol para os esteróis C ₂₇ , C ₂₈ e C ₂₉ com a profundidade, em cm.	93
Figura 38 - EIC (<i>m/z</i> 58), característico de metil-cetonas alquílicas, da fração de compostos polares para as seções 3-4 cm, 11-12 cm, 17-18 cm e 24-25 cm.	94

Figura 39 - Distribuição das cetonas de cadeia curta e de cadeia longa ao longo da profundidade, em cm.	96
Figura 40 - Concentração, em ng/g de sedimento, das alcanonas C ₁₇ , C ₂₃ , C ₂₅ , C ₂₇ , C ₂₉ e C ₃₁ ao longo da profundidade, em cm.	96
Figura 41 - EIC (<i>m/z</i> 218) das frações de compostos polares para as seções 3-4 cm e 11-12 cm.	98
Figura 42 - EIC (<i>m/z</i> 218) das frações de compostos polares para as seções 18-19 cm e 25-26 cm.	99
Figura 43 - Concentração dos terpenoides polares ao longo da profundidade.	100
Figura 44 - EIC (<i>m/z</i> 59) da fração de compostos polares para as seções 3-4 cm e 11-12 cm.	102
Figura 45 - EIC (<i>m/z</i> 59) da fração de compostos polares para as seções 18-19 cm e 25-26 cm.	103
Figura 46 - Concentração, em ng/g de sedimento, das amidas C ₁₆ , C _{18:1} e C ₁₈ ao longo da profundidade, em cm.	105
Figura 47 - EIC (<i>m/z</i> 55), diagnóstico de álcoois, da fração de compostos polares para as seções 3-4 cm e 11-12 cm.	107
Figura 48 - EIC (<i>m/z</i> 55) da fração de compostos polares para as seções 17-18 cm e 24-25 cm.	108
Figura 49 - Distribuição dos álcoois de cadeia curta e de cadeia longa ao longo da profundidade, em cm.	110
Figura 50 - Concentração, em ng/g de sedimento, dos álcoois lineares C ₁₂ , C ₁₄ , C ₂₀ , C ₂₂ e C ₂₄ ao longo da profundidade, em cm.	110
Figura 51 - Estruturas químicas do fitol e da fitona, respectivamente (CRANWELL, 1982; RONTANI e VOLKMAN, 2003).	111
Figura 52 - Concentração, em ng/g de sedimento, do fitol e da fitona ao longo da profundidade, em cm.	111
Figura 53 - Concentração, em ng/g de sedimento, do álcool 17(β),21(β)-bishomohopanol ao longo da profundidade, em cm.	112
Figura 54 - EIC (<i>m/z</i> 117) da fração de ácidos carboxílicos para as seções 3-4 cm e 11-12 cm.	114
Figura 55 - EIC (<i>m/z</i> 117) da fração de ácidos carboxílicos para as seções 17-18 cm e 24-25 cm.	115

Figura 56 - Concentração dos ácidos lineares C ₁₀ , C ₁₂ , C ₁₄ , C ₂₂ , C ₂₄ , C ₂₆ ao longo da profundidade.....	120
Figura 57 - Concentração total de ácidos graxos, em ng/g de sedimento, ao longo da profundidade, em cm.	122
Figura 58 - Concentração, em ng/g de sedimento, dos ácidos de cadeia curta e dos de cadeia longa ao longo da profundidade, em cm.....	122
Figura 59 - Estrutura química do ácido 17(β), 21(β)-bishomohopanoico.....	123
Figura 60 – Concentração, em ng/g de sedimento, do ácido 17(β), 21(β)-bishomohopanoico e do ácido fitânico ao longo da profundidade, em cm.....	124
Figura 61 - Estrutura química do dihidrofitol	125
Figura 62 - Cromatogramas por GC-FID da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 11-12 cm e 17-18 cm.....	143
Figura 63 - Cromatogramas por GC-FID da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 24-25 cm, 31-32 cm e 43-44 cm.....	144
Figura 64 - Cromatogramas por GC-FID da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 54-55 cm, 63-64 cm e 83-84 cm.....	145
Figura 65 - Cromatogramas por GC-FID da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 92-93 cm, 108-109 cm e 116-117 cm.....	146
Figura 66 - Cromatogramas por GC-FID da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 124-125 cm e 133-134 cm.....	147
Figura 67 - EIC (<i>m/z</i> 57) da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 31-32 cm e 43-44 cm.	148
Figura 68 - EIC (<i>m/z</i> 57) da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 54-55 cm, 63-64 cm e 83-84 cm.	149
Figura 69 - EIC (<i>m/z</i> 57) da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 91-92 cm, 108-109 cm e 116-117 cm.	150
Figura 70 - EIC (<i>m/z</i> 57) da fração de hidrocarbonetos alifáticos para a seção 124-125 cm.	151
Figura 71 - EIC (<i>m/z</i> 191), característico de terpenoides, da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 31-32 cm, 43-44 cm, 53-54 cm e 63-64 cm.,.....	152
Figura 72 - EIC (<i>m/z</i> 191) da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 83-84cm, 92-93 cm, 108-109 cm e 124-125 cm.	153
Figura 73 - EIC (<i>m/z</i> 218) da fração de compostos polares para as seções 31-32 cm, 43-44 cm e 54-55 cm.	154

Figura 74 - EIC (<i>m/z</i> 218) da fração de compostos polares para as seções 63-64 cm, 83-84 cm e 92-93 cm.	155
Figura 75 - EIC (<i>m/z</i> 218) da fração de compostos polares para as seções 108-109 cm, 17-118 cm e 124-125 cm.	156
Figura 76 - EIC (<i>m/z</i> 213) da fração de compostos polares para as seções 43-44 cm, 83-84 cm, 92-93 cm, 108-109 cm e 124-125 cm.	157
Figura 77 - EIC (<i>m/z</i> 215) da fração de compostos polares para as seções 43-44 cm, 54-55 cm e 83-84 cm.	158
Figura 78 - EIC (<i>m/z</i> 58) da fração de compostos polares para as seções 43-44 cm, 54-55 cm, 83-84 cm, 92-93 cm, 108-109 cm, 116-117 cm e 124-125 cm.	159
Figura 79 - EIC (<i>m/z</i> 59) da fração de compostos polares para as seções 31-32 cm, 43-44 cm e 54-55 cm.	160
Figura 80 - EIC (<i>m/z</i> 55) da fração de compostos polares para as seções 31-32 cm, 43-44 cm e 54-55 cm.	161
Figura 81 - EIC (<i>m/z</i> 55) da fração de compostos polares para a seção 73-74 cm.	162
Figura 82 - EIC (<i>m/z</i> 117) da fração de ácidos carboxílicos para as seções 31-32 cm, 43-44 cm e 54-55 cm.	163
Figura 83 - EIC (<i>m/z</i> 117) da fração de ácidos carboxílicos para as seções 63-64 cm, 73-74 cm e 83-84 cm.	164
Figura 84 - EIC (<i>m/z</i> 117) da fração de ácidos carboxílicos para as seções 92-93 cm, 108-109 cm e 116-117 cm.	165
Figura 85 - EIC (<i>m/z</i> 117) da fração de ácidos carboxílicos para as seções 124-125 cm e 133-134 cm.	166

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Identificação das amostras analisadas pelas faixas de profundidades, em cm.	48
Tabela 2 - Composição das misturas de padrões internos utilizados nas frações de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares.	52
Tabela 3 - Resultados obtidos para a recuperação (%), realizado uma vez cada.	55
Tabela 4 - Concentração (em ng/g de sedimento) dos n-alcenos, pristano e fitano para todas seções de profundidade, em cm.	61
Tabela 5 - Relação das substâncias terpenoides identificadas em todas as seções, com as respectivas fórmulas e massas moleculares e abreviaturas.	70
Tabela 6 – Concentração (em ng/g de sedimento) dos terpanos e terpenos em todas as seções de profundidade, em cm.	71
Tabela 7 - Concentração (em ng/g de sedimento) dos esteroides triaromáticos nas seções de profundidade, em cm.	79
Tabela 8 – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos detectados, os respectivos número de anéis, íons diagnóstico (m/z), limites de detecção e limites de quantificação, em ng/g de sedimento.	80
Tabela 9 - Concentração (em ng/g de sedimento) dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em todas as seções de profundidade, em cm.	81
Tabela 10 - Relação dos esteróis detectados, suas respectivas fórmulas e massas moleculares e íons diagnóstico.	84
Tabela 11 - Concentração (em ng/g de sedimento) dos esteróis em todas as seções de profundidade, em cm.	90
Tabela 12 - Concentração, em ng/g de sedimento, das cetonas detectadas em todas seções de profundidade, em cm.	95
Tabela 13 - Concentração (em ng/g de sedimento) dos terpenoides polares em cada seção de profundidade, em cm.	99
Tabela 14 - Relação das amidas identificadas, com suas respectivas fórmulas e massas moleculares e concentrações (em ng/g de sedimento) para todas as seções de profundidade, em cm.	104
Tabela 15 - Concentração (em ng/g de sedimento) para os álcoois lineares, fitol, fitona e álcoois hopanoides para todas as seções de profundidade, em cm.	109
Tabela 16 - Concentração (em ng/g de sedimento) dos ácidos carboxílicos para todas as seções de profundidade, em cm.	116

Tabela 17 - Somatórios ácidos de cadeia curta e de cadeia longa, ácidos saturados lineares e ramificados, MUFA e PUFA, bem como concentrações, em ng/g de sedimento, para o ácido fitânico e o ácido hopanoide para as seções de 3-4 cm a 63-64 cm. 118

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais esteróis e suas respectivas estruturas e informações geoquímicas.....	40
Quadro 2 - Relação de estudos relativos à caracterização paleoambiental da região de Cabo Frio e os proxies aplicados.	44
Quadro 3 - Classes de biomarcadores e os respectivos padrões internos utilizados para quantificação.....	53
Quadro 4 - Padrões utilizados no procedimento de recuperação.	54

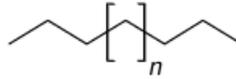
LISTA DE SIGLAS

GC-FID	Cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (do inglês “ <i>Gas Chromatography with Flame Ionisation Detector</i> ”)
GC/MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (do inglês “ <i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i> ”)
TAR	Razão entre material terrígeno e aquático (do inglês <i>Terrigenous to Aquatic Ratio</i>)
Paq	Proporção de n-alcenos de origem aquática
COT	Carbono orgânico total
C/N	Razão entre carbono e nitrogênio
ZCAS	Zona de Convergência do Atlântico Sul
CSE	Corrente Sul Equatorial
CB	Corrente do Brasil
CNB	Corrente Norte do Brasil
ACAS	Água Central do Atlântico Sul
AT	Água Tropical
AC	Água Costeira
FN	Fração neutra
Fac	Fração ácida
HC	Hidrocarbonetos
HAL	Fração de hidrocarbonetos alifáticos
ARO	Fração de hidrocarbonetos aromáticos
POL	Fração de hidrocarbonetos polares
LQ	Limite de Quantificação
LD	Limite de Detecção
MSTFA	N-trimetilsilil-N-metil trifluoroacetamida
UCM	Mistura complexa não resolvida (do inglês ‘ <i>Unresolved Complex Mixture</i> ’)

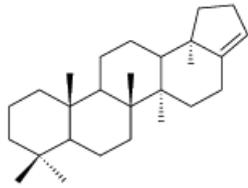
NOMES E ESTRUTURAS

HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

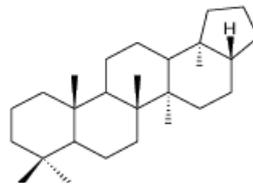
n-ALCANOS



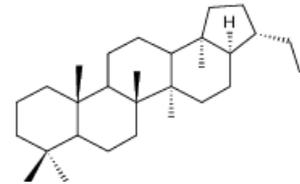
HOPANOS



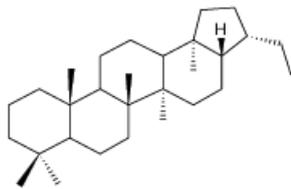
22,29,30-Trisnorhopan-17(21)-eno



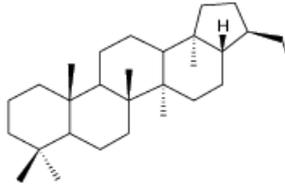
17 β (H)-22,29,30-Trisnorhopano



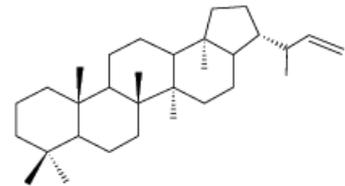
17 α (H),21 β (H)-30-norhopano



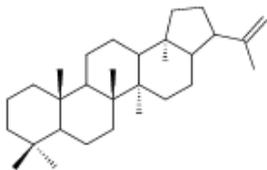
17 β (H),21 β (H)-30-norhopano



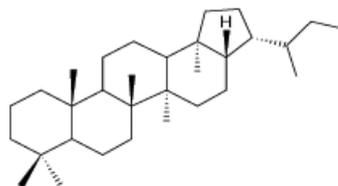
17 β (H),21 α (H)-30-norhopano



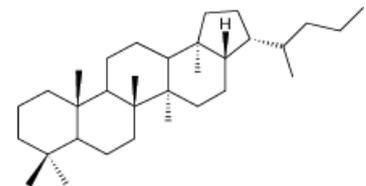
Homohop-30-eno



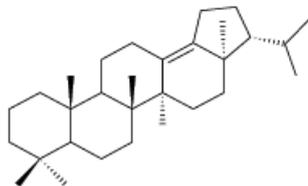
Diplopteno



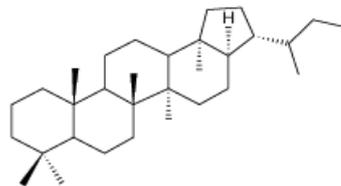
17 β (H),21 β (H)-Homohopano



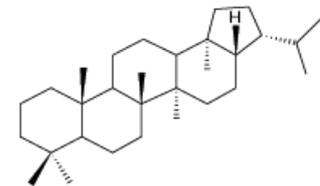
17 β (H)-21 β (H)-Bishomohopano



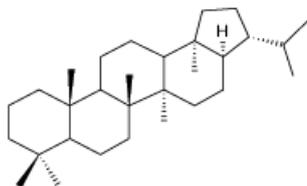
Neohop-13(18)-eno



17 α (H),21 β (H)-Homohopano

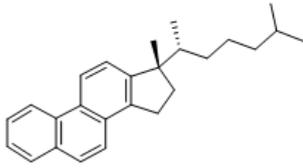


17 β (H),21 β (H)-Hopano

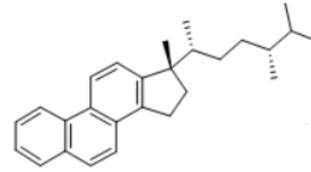


17 α (H),21 β (H)-Hopano

ESTEROIDES TRIAROMÁTICOS



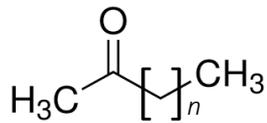
Esteroid triaromático C₂₆



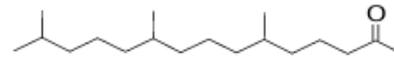
Esteroid triaromático C₂₇

COMPOSTOS POLARES

CETONAS

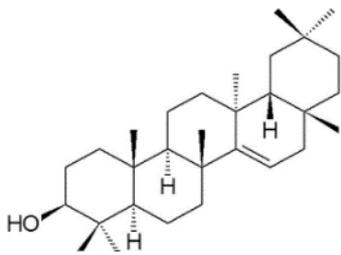


Metil-Cetonas lineares

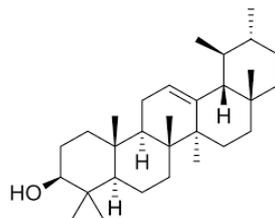


Fitona

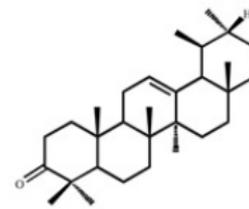
TERPENOIDES



Taraxerol

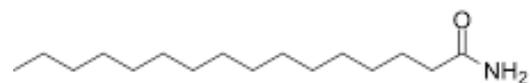
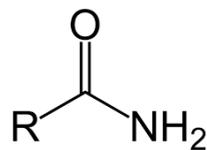


α -Amirina



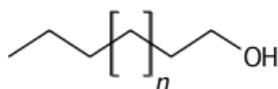
α -Amirona

AMIDAS LINEARES

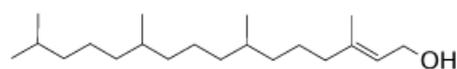


Hexadecanamida

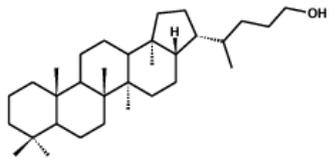
ÁLCOOIS



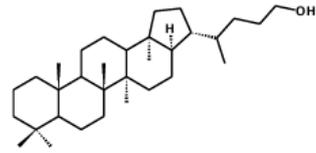
Álcoois lineares



Fitol

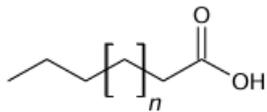


17β(H), 21β(H)-Bishomohopanol

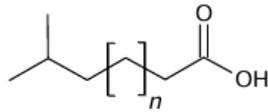


17α(H), 21β(H)-Bishomohopanol

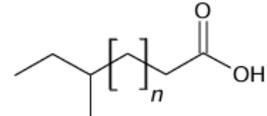
ÁCIDOS CARBOXÍLICOS



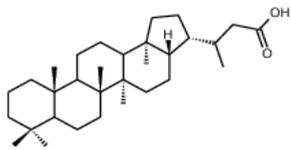
Ácidos lineares



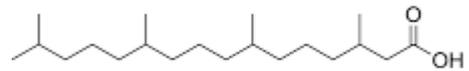
Ácidos *iso*



Ácidos *anteiso*



Ácido 17β(H), 21β(H)-Homohopanoico



Ácido fitânico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
2. REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1. ÁREA DE ESTUDO	25
2.2. CIRCULAÇÃO OCEÂNICA	25
2.3. FENÔMENO DA RESSURGÊNCIA	28
2.4. PRODUTIVIDADE PRIMÁRIA E MATÉRIA ORGÂNICA NOS OCEANOS	29
2.5. CLIMA NO SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO FRIO	32
2.6. BIOMARCADORES GEOQUÍMICOS MOLECULARES	33
2.6.1. n-Alcanos	33
2.6.2. Hopanoides	34
2.6.3. Terpanos não hopanoides	35
2.6.4. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	37
2.6.5. Esteróis	38
3. JUSTIFICATIVA	43
4. OBJETIVOS	45
4.1. OBJETIVOS GERAIS	45
4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	45
4.2.1. Liofilização	50
4.2.2. Extração da matéria orgânica	50
4.2.3. Saponificação	50
4.2.4. Cromatografia líquida à pressão atmosférica	50
4.2.5. Derivatização	51
4.2.6. Análise das frações	51
5. EXPERIMENTAL	46
5.1 AMOSTRA	46
5.2. MATERIAL E REAGENTES	48
5.3. PROCEDIMENTO ANALÍTICO	49
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
6.1 RECUPERAÇÃO	55
6.2. COT E C/N	57
6.3. n-ALCANOS	58
6.4. TERPANOS ALIFÁTICOS	69
6.5. ESTEROIDES TRIAROMÁTICOS	77

6.6. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA).....	80
6.7. ESTERÓIS	84
6.8. ALCANONAS	94
6.9. TERPENOIDES POLARES	98
6.10. AMIDAS LINEARES	102
6.11. ÁLCOOIS LINEARES, FITOL, FITONA E ÁLCOOIS HOPANOIDES	107
6.12. ÁCIDOS GRAXOS	114
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	126
8. CONCLUSÕES.....	128
REFERÊNCIAS	130
APÊNDICE I - CROMATOGRAMAS	143
APÊNDICE II – ESPECTROS DE MASSAS.....	167

1. INTRODUÇÃO

A zona costeira é uma região dinâmica onde os rios, estuários, oceano, o continente e a atmosfera interagem. A ciclagem do carbono nessa região do oceano é de extrema importância em função da complexidade das interações envolvidas, que transferem material entre esses ambientes e promovem o sequestro de parte da matéria orgânica. Esta matéria orgânica presente nos ecossistemas marinhos costeiros está sujeita à reciclagem tanto na coluna d'água quanto nos sedimentos por meio de processos físicos, químicos e biológicos. Uma pequena parcela da matéria orgânica (< 1%) escapa da reciclagem na coluna d'água, sendo soterrada e passando a integrar o registro sedimentar (Harvey, 2005). As interferências humanas em processos tais como a utilização do solo e rios e as alterações climáticas têm resultado em mudanças significativas no ciclo biogeoquímico do carbono nesses ambientes (Regnier *et al.*, 2013).

Aproximadamente 90 % da biomassa gerada na zona fótica das regiões oceânicas é decomposta antes de chegar à zona afótica. Em torno de 9 % desta biomassa atinge águas mais profundas, onde são decompostas. Somente 1 % da produção da zona fótica atinge o substrato. Apesar disto, esse processo chamado “bomba biológica”, transporta carbono e nutrientes da superfície da zona fótica dos oceanos e os concentra em águas e sedimentos profundos (Inneco, 2012).

Essa matéria orgânica que se sedimenta nos ecossistemas ao longo dos anos, mesmo com a perda na diagênese e de alguns de seus componentes mais lábeis, apresenta vários parâmetros seguros para determinação de sua origem. A origem da matéria orgânica vem sendo estudada mediante diversos biomarcadores orgânicos geoquímicos (Killops e Killops, 2005).

A origem da matéria orgânica pode ser autóctone ou alóctone. A origem autóctone diz respeito àquela que é oriunda dos remanescentes do fitoplâncton e organismos que se alimentaram direta ou indiretamente deste; enquanto a matéria orgânica alóctone é a derivada de vegetais superiores usualmente transportados pela água e pelo vento de áreas adjacentes (Inneco, 2012).

A matéria orgânica analisada pode ser obtida por meio dos testemunhos de sedimentos. Além de fornecer dados para caracterizar as propriedades físico-químicas e geológicas do sedimento, os testemunhos também são utilizados para avaliar e reconstruir a tendência histórica de poluição em ambientes aquáticos (Bigus *et al.*, 2014).

No que diz respeito à caracterização da matéria orgânica, uma abordagem operacional bastante utilizada é a determinação dos teores de carbono orgânico total (%COT), nitrogênio total (%NT) e razão COT/NT (C/N), juntamente com dados da razão de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$), como forma de inferir a origem da matéria orgânica. A

determinação desses parâmetros permite tanto a caracterização inicial da matéria orgânica bruta quanto a caracterização de eventuais alterações ambientais. Em um aprofundamento analítico são utilizadas técnicas analíticas, como a cromatografia, empregada para análise de substâncias individuais, ainda que em baixas concentrações (Bianchi e Canuel, 2011). As técnicas analíticas de cromatografia gasosa com detecção de ionização em chama (GC-FID) e acoplada a espectrometria de massas (GC/MS) são ideais para elucidação e quantificação de biomarcadores.

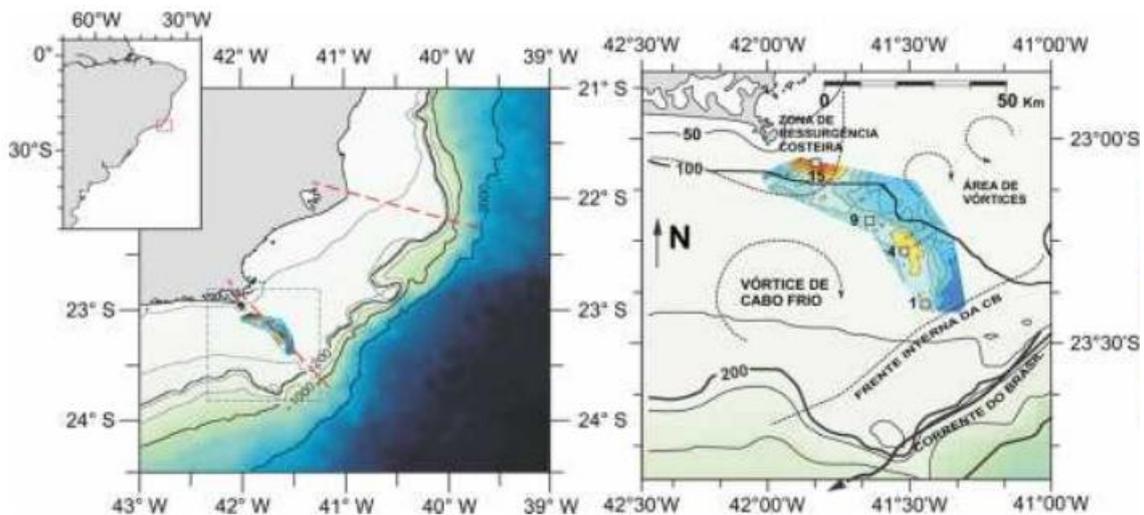
A ressurgência que ocorre em Cabo Frio, como os demais sistemas de ressurgência do mundo, é uma área caracterizada pela alta produtividade primária, que apresenta uma elevada capacidade de acúmulo e preservação de material orgânico sedimentar (Burone, 2011). A área de ressurgência em Cabo Frio apresenta teores de carbono orgânico total (COT) na faixa 0,8-2,3% (Diaz, 2012), equiparáveis a áreas que apresentam ressurgência em níveis elevados, como Omã (COT: 0,7-2,9%) (Passier, 1997); Chile (COT: 1,4-4,7%) (Böning, 2005); e Paquistão (0,9-4%) (Cowie, 2009). O aumento do acúmulo de matéria orgânica nos sedimentos interfere nos ciclos biogeoquímicos do carbono, enxofre e ferro.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo localiza-se na plataforma continental sudeste do Brasil, na direção de Cabo Frio, área litoral do Estado do Rio de Janeiro. A região de Cabo Frio compreendida pela ressurgência corresponde à parte sul da Bacia de Campos e à parte norte da Bacia de Santos (**Figura 1**).

Figura 1 - Localização da área de estudo na plataforma continental de Cabo Frio.

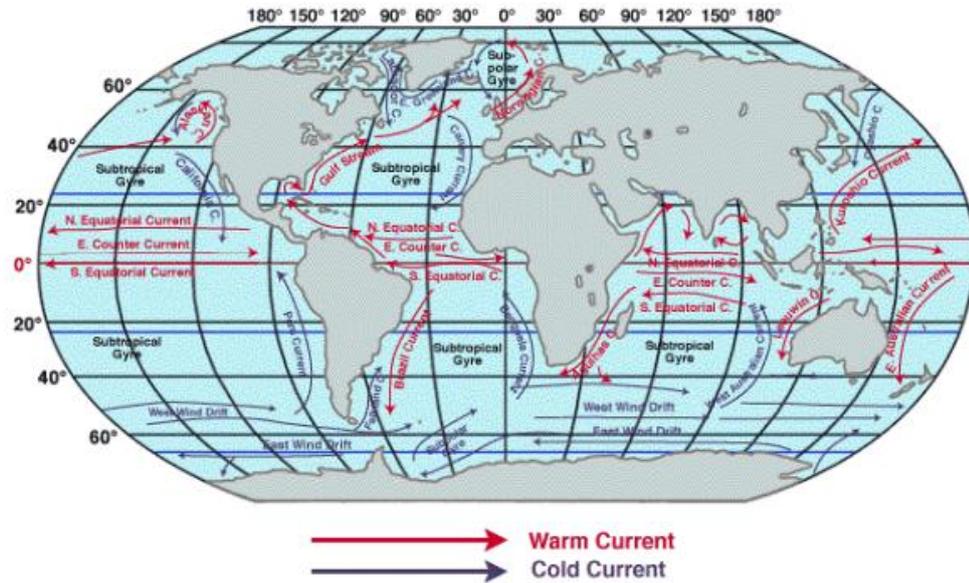


Fonte: Ramos, 2016

2.2. CIRCULAÇÃO OCEÂNICA

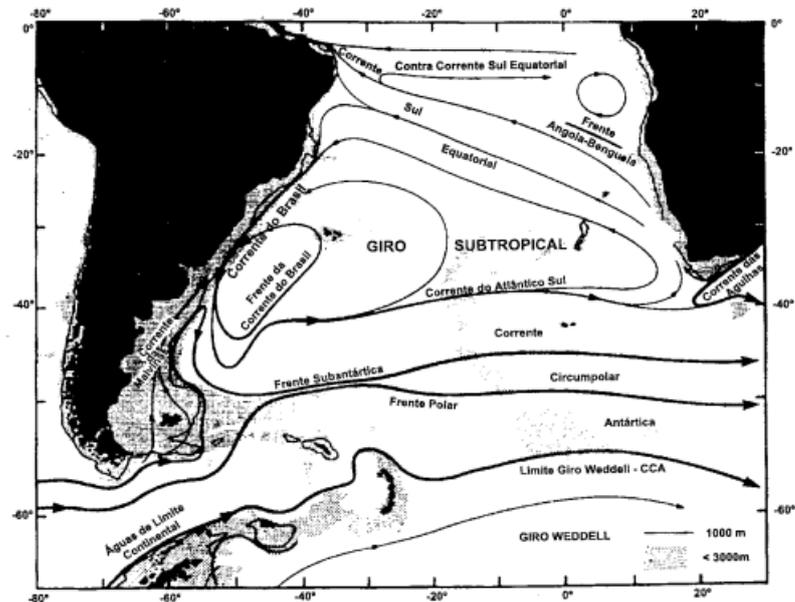
A **Figura 2** apresenta as principais correntes superficiais e suas direções. A circulação oceânica do Atlântico Sul possui dois processos mais intimamente ligados à região da costa brasileira: a bifurcação da Corrente Sul Equatorial (CSE) em Corrente Norte do Brasil (CNB) e Corrente do Brasil (CB); e a CB fluindo ao longo da costa no sentido sul. A CB compõe o contorno oeste do Giro Subtropical do Atlântico Sul até a região da convergência subtropical, onde conflui com a Corrente das Malvinas e se separa da costa (**Figura 3**) (Silveira, 2000).

Figura 2 - Principais correntes superficiais de todos os oceanos.



Fonte: Ramos, 2016

Figura 3 - Mapa com representação esquemática do Giro Subtropical do Atlântico Sul.



Fonte: Silveira, 2000

A porção oeste do oceano Atlântico Sul é altamente influenciada pelo giro subtropical, definido na margem brasileira pelas correntes de contorno oeste, ou seja: Corrente Norte do Brasil e Corrente do Brasil (CB). A CB caracteriza-se por ser uma corrente oligotrófica que flui para o sul até a confluência com a Corrente das Malvinas, onde ambas são separadas da costa e fluem para o leste formando a Água Central do Atlântico Sul (ACAS) (Ramos, 2016).

A região de Cabo Frio é caracterizada pela presença de três massas d'água:

- A Água Tropical (AT), transportada pela CB na superfície (0-200 m), é caracterizada por ser uma massa de água quente (24-28°C), pobre em nutrientes e oxigênio, e salina, devido ao balanço negativo entre a baixa precipitação e a intensa evaporação características desta região tropical. (Silveira, 2000; Gomes, 2015).

- A Água Central do Atlântico Sul (ACAS), localizada entre 200-600 m de profundidade, é uma massa de água fria com temperaturas entre 6°C e 18°C, média salinidade e altas concentrações de nitrato (4-10µM) (Carbonel, 2003). Esta massa d'água é formada no encontro entre as águas da CB e da Corrente das Malvinas na Confluência Subtropical do Atlântico Sul (Silveira, 2000; Venancio *et al.*, 2014).

- A Água Costeira (AC) é caracterizada por temperaturas quentes (em torno de 23°C) e baixa salinidade, sendo proveniente da mistura entre as massas d'água oceânicas (AT e ACAS) e fluviais. Ela flui acima dos 30 m de profundidade e está restrita à plataforma interna (Pereira, 2009; Venancio *et al.*, 2014).

Interações complexas entre as massas d'água produzem efeitos diferentes no transporte e deposição de partículas (Albuquerque *et al.*, 2014). No caso do sistema de ressurgência de Cabo Frio, as massas d'água que interagem podem ser divididas da seguinte forma:

1. Plataforma Interna (Região da Ressurgência Costeira): Compreende a zona mais costeira da plataforma, com profundidade de 0 a 50 metros. O afloramento da ACAS na superfície, principalmente na primavera e verão, é favorecido pelo deslocamento das águas superficiais (AC e AT) devido a ação dos ventos de direção nordeste. Isso caracteriza o processo típico de ressurgência costeira, que responde à sazonalidade dos ventos, produzindo padrões espacialmente e temporalmente heterogêneos de produtividade primária, responsável por controlar a deposição de matéria orgânica nos sedimentos da plataforma (Faria, 2014; Albuquerque *et al.*, 2014).

2. Plataforma média (Região do divergente dos ventos): Esta zona abrange a porção da plataforma continental entre 10 e 60 km, com profundidade de 50 a 110 metros. A região é caracterizada pela ação do divergente dos ventos, de processos físicos relacionados à frente-térmica da plataforma e de eventuais vórtices sobre a plataforma, que produzem a ascensão da ACAS até a zona eufótica, sem, no entanto, atingir a superfície (ressurgência de sub-superfície), que ocorre durante todo o ano, produzindo efeitos biogeoquímicos importantes, tais como o aumento da produção primária (Faria, 2014; Albuquerque *et al.*, 2014).

3. Plataforma externa (Região dominada pela frente interna da CB): é a zona mais externa do sistema, com profundidades entre 145 e 200 metros. A região é caracterizada pelos sinais de instabilidade da CB. A ACAS está sempre presente na camada de fundo (>100 m de

profundidade) e ocasionalmente ascende à zona eufótica impulsionada pelas instabilidades da CB (Faria, 2014).

2.3. FENÔMENO DA RESSURGÊNCIA

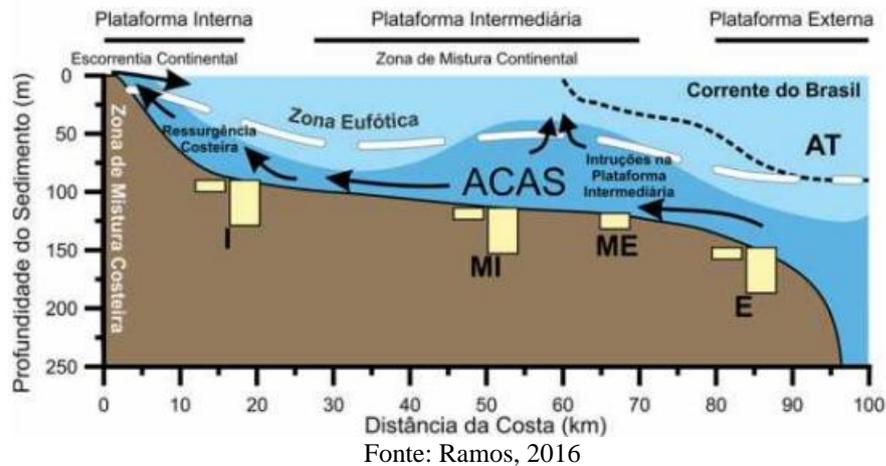
A ressurgência é um fenômeno oceanográfico caracterizado pelo afloramento de águas frias e ricas em nutrientes provenientes de grandes profundidades, aumentando a produtividade primária local (Carbonel, 2003). Quando chegam na superfície, essas águas tomam o lugar das águas superficiais, geralmente quentes, devido ao afastamento delas provocado principalmente pelo vento (Stewart, 2008). Em Cabo Frio, especificamente, os ventos do nordeste, produzidos pela presença do anticiclone marítimo tropical, geram o afastamento de águas superficiais (aproximadamente 100 m de profundidade) por meio do transporte de Ekman. Este afastamento permite a intrusão da ACAS na plataforma continental e seu posterior afloramento na superfície (Ávila, 2013).

Outros fatores também contribuem para o desenvolvimento mais intenso da ressurgência em Cabo Frio. Trata-se da configuração da costa e da plataforma continental. Nesta região ocorre uma mudança da linha da costa na direção norte-sul para leste-oeste, o que origina uma divergência entre a costa e a CB, provocando uma área de menor pressão que favorece a ascensão da ACAS. Além disto, a plataforma continental mais alargada em Cabo suaviza o perfil do talude, facilitando a intrusão da ACAS (Ávila, 2013).

Nas regiões tropicais e subtropicais, predomina a limitação de nitrogênio para a produção fitoplanctônica. Em Cabo Frio, as águas na fronteira entre a CB e a ACAS se caracterizam por apresentar poucos nutrientes, com teores de nitrato e ortofosfato iguais, respectivamente, a 4 μM e 0,4 μM . Por outro lado, as águas mais profundas da ACAS possuem maiores concentrações de nitrato e ortofosfato, atingindo valores de 18 e 1,3 μM , respectivamente. Portanto, uma alta taxa de produtividade e acúmulo de biomassa fitoplanctônica está relacionada com o aporte de nutrientes externos (aportes continentais ou da ACAS) (Valentim, 2001).

A ACAS também atinge a zona eufótica na plataforma continental média sem, contudo, atingir a superfície. Conforme já mencionado, nesta área a ressurgência da ACAS na plataforma média ocorre durante todo o ano. Este comportamento não se encaixa na definição adotada de ressurgência, entretanto, produz importantes efeitos sobre a produtividade e os processos biogeoquímicos. Este efeito pode ser observado na **Figura 4**.

Figura 4 - Esquema da zona de ressurgência costeira na plataforma interna, afloramento da água central do atlântico sul na zona eufótica na plataforma média e a Corrente do Brasil e a sua frente interna na plataforma externa.



A ressurgência pode ser caracterizada por 3 fases. Na 1ª fase ocorre a ressurgência das águas ricas em nutrientes da ACAS; na 2ª fase acontece o incremento na produção primária e decréscimo paralelo nas concentrações de nutrientes; e na 3ª fase, considerada fase de subsidência, as águas retornam a um ambiente oligotrófico devido à diminuição do fitoplâncton pelo esgotamento de nutrientes. O ciclo das 3 fases é fortemente influenciado pelos ventos locais. Em Cabo Frio, o ciclo ocorre durante o período de setembro a abril (Gonzales-Rodrigues *et al.*, 1992).

As principais ressurgências costeiras se localizam no lado leste dos oceanos. São regiões com importância econômica devido à atividade pesqueira que nelas se realiza e localizam-se principalmente na costa do Peru e da Califórnia (Oceano Pacífico); no oceano Atlântico, na costa de Marrocos-Senegal e da região do Cabo, norte e sul da África, respectivamente. A ressurgência nessas localidades ocorre em magnitude maior que em Cabo Frio. Pode-se dizer que as águas costeiras influenciadas pela ressurgência são os sistemas aquáticos mais produtivos (Carbonel, 2003; Guenther *et al.*, 2008; Ávila, 2013).

2.4. PRODUTIVIDADE PRIMÁRIA E MATÉRIA ORGÂNICA NOS OCEANOS

A produtividade primária pode ser definida como a taxa de formação de substâncias orgânicas ricas em energia a partir de material inorgânico, e pode ser classificada em produtividade primária bruta ou líquida. A quantidade total de matéria orgânica fixada por fotossíntese é denominada produção primária bruta. Parte desta produção é usada pelos vegetais para manutenção de seus próprios processos vitais. A quantidade menor que fica disponível para ser transferida ou usada por outros organismos não fotossintetizantes é denominada

produtividade primária líquida (Inneco, 2012). Além disso, a produção nova de matéria orgânica nos ecossistemas pelágicos (mar aberto) se deve à entrada de nutrientes, enquanto a produção regenerada resulta do processo de reciclagem biológica de nutrientes na zona eufótica destes ecossistemas (Gonzalez-Rodriguez *et al.*, 2017).

Os organismos fotossintetizantes e as bactérias quimiossintetizantes são os principais responsáveis pela produção primária nos oceanos, sendo a fotossíntese o principal processo responsável pela síntese autotrófica de alimento que sustenta as principais cadeias tróficas dos oceanos. No meio aquático, a produtividade primária é condicionada principalmente pela luminosidade, temperatura e disponibilidade de nutrientes (especialmente fósforo e nitrogênio), embora seja afetada também por uma série de fatores ambientais, como salinidade e pH. Quanto aos nutrientes necessários, a decomposição bacteriana atua na liberação das formas inorgânicas destes elementos essenciais, tornando-os novamente disponíveis à assimilação por organismos autotróficos (Inneco, 2012).

No que diz respeito à distribuição do plâncton nas diferentes estruturas tróficas, ela é determinada principalmente pela hidrodinâmica e características nutricionais da coluna d'água e afeta diretamente o ciclo de carbono. Em ambientes oligotróficos e estratificados, a produção primária é dominada por fitoplâncton pequeno (picoplâncton), que sobrevivem em condições com baixa concentração de nutrientes devido à elevada eficiência de absorção. Ao contrário, em ambientes eutróficos e pouco estratificados predomina a ocorrência de fitoplâncton de maior tamanho, principalmente microfitoplâncton, onde a turbulência na coluna d'água permite que haja maior quantidade de nutrientes e previne o afundamento abaixo da zona eufótica (Guenther *et al.*, 2008).

No caso de Cabo Frio, particularmente, as diferentes massas d'água e os eventos de ressurgência provocam uma variação temporal e espacial na composição e abundância do zooplâncton (Valentin, 2001). Dessa forma, na 3ª fase da ressurgência em Cabo Frio, onde as temperaturas são mais altas, predomina a presença de fitoplanctons menores e alta contribuição de bacterioplancton e microzooplancton. Na 1ª fase da ressurgência, prevalece a presença de microplâncton autotrófico (Guenther *et al.*, 2008). Além disso, existe um gradiente costa-oceano na abundância de fitoplâncton na região de Cabo Frio. As maiores concentrações de fitoplâncton se localizam na costa, próximas ao ponto da ressurgência da ACAS (Valentin, 1994). Da mesma forma, há maior abundância de biomassa de zooplâncton próximo à costa, de forma que a densidade cai pela metade na parte externa da plataforma continental (Valentin, 1984).

O ambiente aquático é constituído de três principais componentes: água, sedimentos e matéria particulado (Bigus *et al.*, 2014). A maior parte do carbono orgânico nos ambientes aquáticos ocorre sob a forma de carbono dissolvido, sendo o restante constituído de natureza particulada. O carbono orgânico dissolvido, composto principalmente por substâncias húmicas, proteínas, carboidratos e lipídios, consiste no produto da decomposição de plantas e animais e da excreção destes organismos. Já o carbono orgânico particulado compreende a matéria orgânica em suspensão, incluindo a pequena fração representada pelos organismos vivos (Inneco, 2012).

Para o sistema marinho, a produção primária das algas é a maior fonte de carbono orgânico, suplementada pelo material terrestre fornecido principalmente pelos rios. A maior parte deste material terrestre transportado por rios parece ser originado dos solos e inclui frações de plantas vasculares intensamente degradadas. O aporte atmosférico, apesar de ser uma fração quantitativamente menor na perspectiva do aporte orgânico total, tendo importância indireta em função do transporte de metais essenciais para o crescimento do fitoplâncton, podendo ainda transferir matéria orgânica terrígena por longas distâncias sobre o oceano (Harvey, 2006).

Os processos que ocorrem na interface entre a coluna d'água e o sedimento influenciam fortemente na preservação dos compostos orgânicos. A matéria orgânica está sujeita a diversos processos, como adsorção, fotólise, oxidação química e degradação microbológica. Estes processos alteram a quantidade e a composição dessa matéria orgânica antes e após a sua deposição. A adsorção aos sedimentos depende fortemente das propriedades dos compostos a serem adsorvidos (como lipofilicidade e solubilidade) e dos sedimentos (como tamanho do grão, porosidade, capacidade de adsorção e conteúdo de matéria orgânica), da concentração dos compostos orgânicos, do teor de matéria orgânica dos sedimentos, pressão e temperatura. Além da adsorção, compostos hidrofóbicos também são afetados por outros processos químicos, como vaporização, oxidação e redução; e biológicos, como a biodegradação e bioconcentração, que contribuem para as suas transformações. Além disso, os compostos orgânicos presentes nos sedimentos sofrem ainda com a ressuspensão e redeposição (Bigus *et al.*, 2014). No contexto do ciclo da matéria orgânica na coluna d'água, portanto, há necessidade de informação integrada e composição detalhada da matéria orgânica para entender os caminhos que foram traçados (Harvey, 2006).

Sob condições óxicas, as bactérias aeróbicas e organismos metazoários (eucariontes e pluricelulares) desempenham um importante papel na degradação da biomassa primária. Sob condições disóxicas/anóxicas, a alteração da matéria orgânica passa a ser realizada por bactérias anaeróbicas, que empregam nitratos e sulfatos como agentes oxidantes. Nos ambientes

aquáticos, o grau de preservação da matéria orgânica depende da concentração de oxigênio e do tempo de trânsito da biomassa ao longo da coluna d'água e de exposição na interface água/sedimento. Assim, em águas óxicas a matéria orgânica tende a ser degradada, enquanto em águas anóxicas há melhores condições de preservação (Inneco, 2012). No que diz respeito à matéria orgânica produzida na superfície do oceano, a maior parte é alterada durante a passagem na coluna d'água ou na interface com o sedimento ao invés de ser incorporada aos sedimentos (Harvey, 2006).

O soterramento do carbono orgânico é maior em colunas d'água mais rasas e em locais onde ocorre uma taxa elevada de acumulação de sedimentos. Uma maior taxa de acumulação possibilita menor tempo de contato do carbono orgânico com o oxigênio dissolvido na coluna d'água e, assim, ocorre maior preservação da matéria orgânica. Além da taxa de acumulação, o soterramento é afetado também pela hidrodinâmica na coluna d'água e a natureza das partículas. Dessa forma, a associação da matéria orgânica com minerais mais densos afeta o tempo gasto pela matéria orgânica na coluna d'água, de forma que estes minerais podem atuar como protetores aos processos de adsorção na coluna d'água, influenciando na preservação (Harvey, 2006; Smoak *et al.*, 1999).

2.5. CLIMA NO SISTEMA DE RESSURGÊNCIA DE CABO FRIO

Na costa SE do Brasil predomina o clima tropical úmido, embora Cabo Frio seja uma região que possui um clima predominantemente semi-árido quente com alto déficit de precipitação e um balanço precipitação-evaporação negativo (Ávila, 2013).

O clima de Cabo Frio depende da posição e velocidade das frentes frias. Durante a passagem das frentes frias, mais frequentemente o inverno, predominam os ventos Sudoeste e chuvas, enquanto que nos períodos entre frentes (verão) são mais habituais os ventos do Nordeste (NE), quentes e secos, e pouca precipitação (Valentin, 2001). Nos períodos de ressurgência, a ZCAS possivelmente permanece mais ao sul da região sudeste, impedindo que as frentes frias atinjam Cabo Frio, contribuindo para a ação dos ventos NE. Por outro lado, o posicionamento da ZCAS mais ao norte de Cabo Frio permite o avanço das frentes-frias, induzindo assim a inversão no padrão de ventos e desfavorecendo, portanto, a ressurgência na região (Campos *et al.*, 1999).

Outro fator que influencia este clima seco é a posição afastada das regiões montanhosas em relação à costa, o que diminui a precipitação por efeitos orográficos. A ressurgência costeira e a ocorrência frequente de ventos Nordeste quentes e secos são os principais fatores responsáveis pela baixa taxa de precipitação na região Sul - Sudeste perto de Cabo Frio. Dentre

as regiões da costa fluminense, a região de Cabo Frio apresenta as menores taxas de precipitação, atingindo um total < 1.000 mm anual (Inneco, 2012).

2.6. BIOMARCADORES GEOQUÍMICOS MOLECULARES

Estes compostos se mantêm preservados nos sedimentos por longos períodos de tempo e constituem um registro geoquímico orgânico das condições do passado na água e no sedimento (Meyers, 1997). Por isso, representam ferramenta muito importante para avaliar os processos biogeoquímicos e as condições ambientais do passado geológico do ambiente em estudo. Para esta análise, se faz necessário informações acerca da modificação microbiana dos biomarcadores, da profundidade, bem como dados estratigráficos do sedimento em estudo (Eglinton *et al.*, 1993).

Os biomarcadores podem, por exemplo, possibilitar a diferenciação entre fontes de organismos autóctones, como algas, e alóctones, como plantas vasculares, bem como fornecer informações acerca de fontes não biogênicas de matéria orgânica, como intemperismo de sedimentos antigos ou entradas provenientes de combustíveis fósseis. Por outro lado, alguns biomarcadores podem apresentar limitações, como presença em quantidades traços que não representam a matéria orgânica total e baixa estabilidade química (Bianchi e Canuel, 2011).

2.6.1. n-Alcanos

A análise de hidrocarbonetos alifáticos totais (HAT) e n-alcanos são critérios importantes de avaliação da origem da matéria orgânica assim como do grau de contaminação e de identificação de fontes poluidoras, caso exista (Jeanneau *et al.*, 2006). Os hidrocarbonetos alifáticos, de uma forma geral, apresentam menor suscetibilidade à degradação microbiana que outras classes de compostos, sendo, portanto, registros importantes da origem da matéria orgânica.

As bactérias sintetizam principalmente os n-alcanos C₁₈ e C₂₀, enquanto as algas produzem os n-alcanos C₁₅ e C₁₇. Por outro lado, macrófitas submersas e flutuantes sintetizam estes compostos na faixa entre C₂₁ e C₂₅; e vegetais superiores terrestres contêm altos teores dos n-alcanos C₂₇, C₂₉ e C₃₁ no revestimento de ceras epicuticulares, que refletem o transporte difuso da matéria orgânica terrestre para o corpo hídrico (Bourbonniere e Meyers, 1996; Meyers, 2003).

Os n-alcanos podem ser biossintetizados de duas formas: i) alongação-descarboxilação de ácidos carboxílicos de cadeia longa; ii) condensação cabeça-cabeça entre dois ácidos

carboxílicos, seguida por descarboxilação da cetona resultante e por processos de redução e desidratação (Bakar *et al.*, 2011).

Dois parâmetros utilizados para comparar a contribuição dos ambientes terrestre e aquático para formação de n-alcenos dos sedimentos são mostrados.

- Razão entre terrígenos e aquáticos (TAR)

Bourbonniere e Meyers (1996) propuseram a Equação 1 para avaliar as possíveis alterações na contribuição de n-alcenos de origem terrestre e de origem aquática em diferentes seções de um testemunho.

$$\text{TAR} = \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{15} + C_{17} + C_{19}} \quad \text{Equação 1}$$

Dessa forma, valores superiores a 1,0 indicam predominância de organismos terrestres, enquanto valores inferiores a 1 indicam predominância aquática.

- Proporção de organismos aquáticos (Paq)

A comparação entre n-alcenos de cadeia média e de cadeia longa é utilizada para inferir a contribuição dos diferentes tipos de vegetação. A razão geoquímica utilizada para esta comparação é a Paq, representada pela Equação 2. Nesse caso, a razão $\text{Paq} < 0,1$ indica n-alcenos oriundos de plantas terrestres, $0,1 < \text{Paq} < 0,4$ indica n-alcenos oriundos de macrófitas aquáticas emergentes e $\text{Paq} > 0,4$ indica n-alcenos oriundos de macrófitas submersas/flutuantes (Poynter e Eglinton, 1990; Ficken *et al.*, 2000).

$$\text{Paq} = \frac{C_{23} + C_{25}}{C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31}} \quad \text{Equação 2}$$

2.6.2. Hopanoides

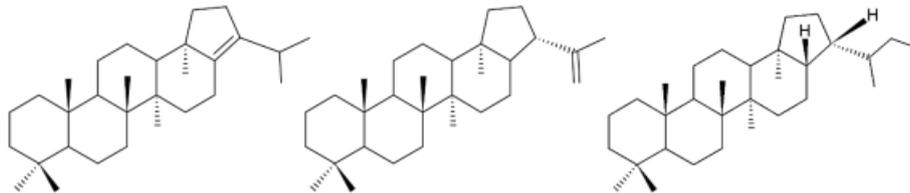
Toda amostra de petróleo e sedimento marinho, independentemente da idade e origem, apresenta uma grande quantidade de hopanos e, tendo em vista que possuem uma estrutura hidrocarbônica resistente à degradação, são extensivamente utilizados como biomarcadores na análise de sedimentos e petróleos. Dessa forma, a abundância relativa de diferentes isômeros de hopanos pode fornecer informações acerca das condições ambientais durante a deposição, bem como da maturidade do sedimento (Ourisson *et al.*, 1982; Innes *et al.*, 1997; Sessions *et al.*, 2013).

Os hopanos são pentacíclicos, possuem normalmente até 36 (podem chegar a 45) carbonos em sua estrutura e são largamente encontrados em bactérias, cianobactérias e organismos procariontes, sendo as bactérias a principal fonte de hopanos em sedimentos (Peters *et al.*, 2005; Ourisson *et al.*, 1982; Innes *et al.*, 1997). Geralmente, os hopanos presentes em

sedimentos imaturos são enriquecidos no isômero de configuração $17\beta(H),21\beta(H)$ com configuração R no C_{22} . Enquanto em sedimentos em processo de diagênese os hopanos apresentam majoritariamente a configuração $17\alpha(H), 21\beta(H)$, mais estável termodinamicamente, associada às configurações R e S no C_{22} (Peters e Moldowan, 1993; Philp, 1985).

O $17\beta(H),21\beta(H),22R$ -homohopano e os hopenos como os $17\beta(H)$ -hop-22(29)-eno (diplopteno) e hop-17(21)-eno são típicos de sedimentos imaturos (Philp, 1985). As estruturas químicas moleculares destes compostos estão apresentadas na **Figura 5**.

Figura 5 - Estruturas químicas do hop-17(21)-eno, $17\beta(H)$ -hop-22(29)-eno (diplopteno) e $17\beta(H),21\beta(H),22R$ -homohopano, respectivamente.



2.6.3. Terpanos não hopanoides

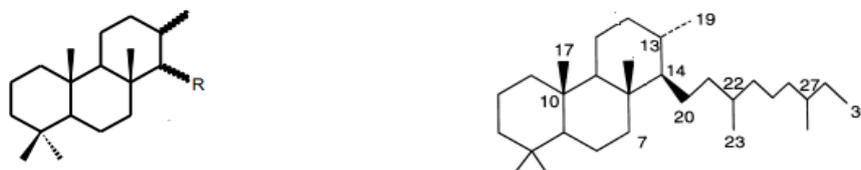
2.6.3.1. Terpanos Tricíclicos

Os terpanos tricíclicos são encontrados em uma gama extremamente ampla de sedimentos e óleos de variadas idades. Eles são possivelmente oriundos de membranas celulares de organismos procariontes e apresentam maior resistência à degradação que os hopanoides, portanto, são importantes biomarcadores e podem indicar contaminação de petróleo. Ocorrem na faixa de C_{19} a C_{54} , mas são comumente encontrados até o C_{29} . Terpanos tricíclicos com 25 ou mais átomos de carbono têm cadeias laterais contendo um centro quiral, resultando em isômeros R e S (Tao *et al.*, 2015; Farrimond *et al.*, 1999).

No que diz respeito à presença dos terpanos tricíclicos em petróleo, os terpanos tricíclicos C_{19} e C_{20} são mais abundantes em petróleo terrestre, enquanto o C_{23} é o mais abundante em petróleo marinho. A razão terpanos tricíclicos/total de hopanos, assim como a razão $\beta\alpha/(\beta\alpha + \alpha\alpha)$, é comumente utilizadas para avaliar o grau de maturidade do petróleo ou sedimento. Quanto maiores essas taxas, maior a maturidade (Tao *et al.*, 2015; Farrimond *et al.*, 1999).

Os terpanos tricíclicos possuem a estrutura química geral mostrada na **Figura 6**, onde são adicionados $-CH_2$ no radical R da figura formando os diferentes tricíclicos ($C_{20} - C_{30}$).

Figura 6 - Estrutura química geral de terpano tricíclico e estrutura química dos terpanos tricíclicos C20 – C30.

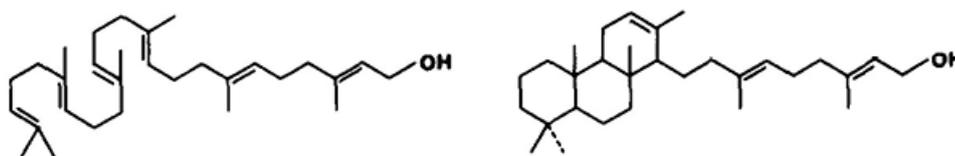


Fonte: Philp, 1985; Peters, 2000

Aquino Neto *et al.* (1982) propõem que o triciclohexaprenol (**Figura 7**), constituinte da membrana de microorganismos, seja um precursor dos tricíclicos C₁₉-C₃₀. O triciclohexaprenol é gerado a partir do hexaprenol (**Figura 7**) por uma reação de ciclização em condições anaeróbicas e, então, converte diretamente no terpano tricíclico saturado correspondente por meio de reações de hidrogenação diagenéticas (Aquino Neto *et al.*, 1982; Ourisson *et al.*, 1982; Xiao *et al.*, 2024). Por outro lado, Simoneit *et al.* (1990) caracterizaram algas *Tasmanite*, detectando terpanos tricíclicos na faixa de C₁₉ a C₂₆, indicando que algas também são consideradas fontes prováveis de terpanos tricíclicos.

Dutta *et al.* (2006) analisaram algas *Tasmanite* de duas regiões diferentes, verificando a ausência de terpanos tricíclicos em uma delas. Dessa forma, pontuam que as características de salinidade podem ser um fator para diferentes composições de terpanos tricíclicos.

Figura 7 - Estrutura química do hexaprenol e triciclohexaprenol, respectivamente.



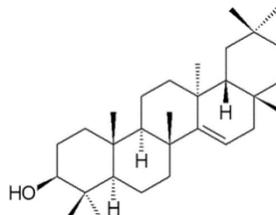
Fonte: Aquino Neto *et al.*, 1982

2.6.3.2. Terpanos pentacíclicos

Os triterpenoides pentacíclicos não hopanoides são tipicamente encontrados em plantas superiores terrestres, especialmente nas folhas. Devido à sua estabilidade durante processos de sedimentação e diagênese, são frequentemente utilizados para indicar a contribuição de matéria orgânica terrestre em sedimentos. Alguns dos mais utilizados como biomarcadores são oleanano, ursano e lupano. O taraxerol, cuja estrutura está mostrada na **Figura 8**, é um terpeno pentacíclico de grande interesse da geoquímica, bastante encontrado em sedimentos marinhos,

originado possivelmente de mangues, e conhecido por ser um precursor de outros compostos em sedimentos marinhos (Koch *et al.*, 2005; He *et al.*, 2018).

Figura 8 - Estrutura química do taraxerol.



Fonte: Berté *et al.*, 2018

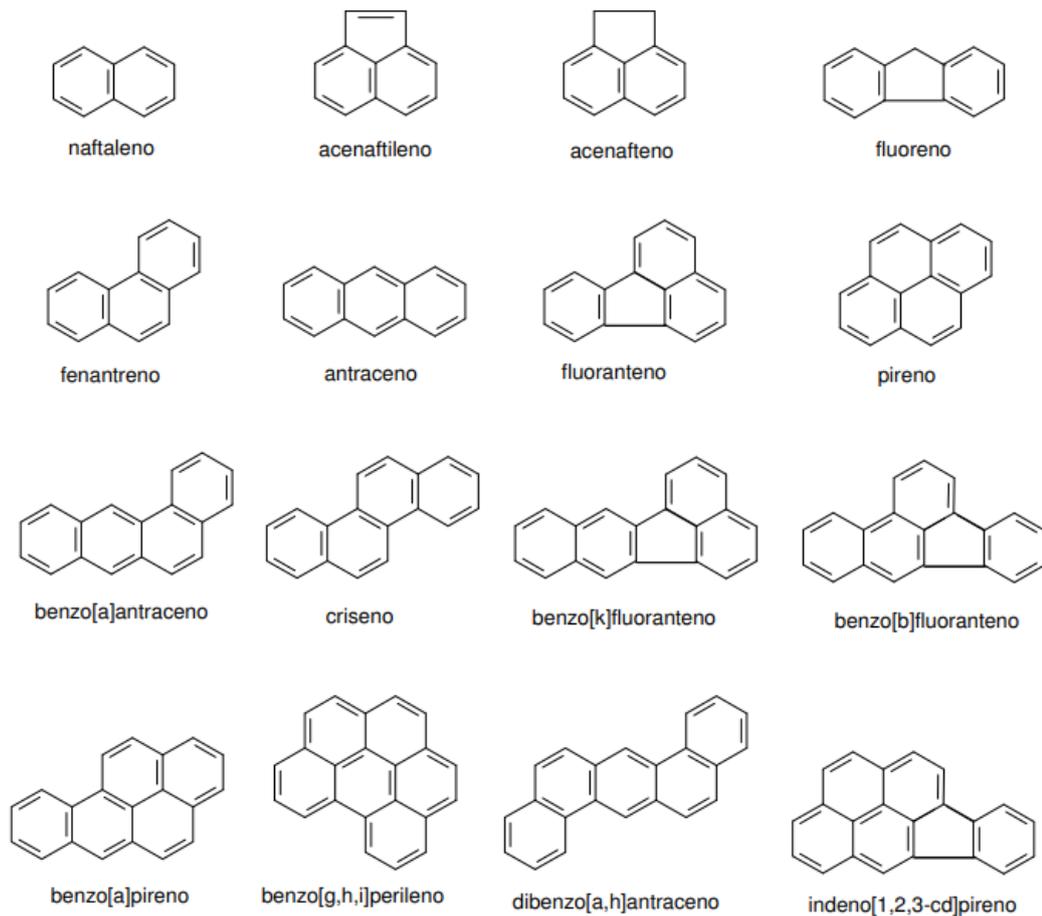
O início do processo de transformação desta classe na diagênese inicial se dá possivelmente por degradação fotoquímica e/ou microbiana. A primeira etapa da degradação é a perda da função oxigenada na posição C-3. Depois, os caminhos tomados podem levar a: i) perda de um anel e posterior redução, ii) aromatização completa do composto ou iii) perda de um anel, seguida pela aromatização progressiva (Jacob *et al.*, 2007).

2.6.4. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Os HPAs podem ser originados de fontes pirogênicas, incluindo a combustão natural e antropogênica de matéria orgânica (incêndios florestais, carvão doméstico ou combustão de madeira e escapamentos de automóveis) e de fontes petrogênicas (petróleo e derivados). Devido à baixa solubilidade em água, são comumente associados com materiais particulados ao entrar no ambiente aquático e, então, são depositados nos sedimentos, de forma que são fortemente adsorvidos aos particulados se tornando indisponíveis à degradação microbiana e na coluna d'água. Por serem carcinogênicos, mutagênicos e tóxicos, 16 HPAs foram incluídos na lista de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos (Law e Biscaya, 1994; Baumard *et al.*, 1998; Sun *et al.*, 2009). Estes HPAs estão apresentados na **Figura 9**.

Sabe-se que, em geral, os HPAs de origem pirogênica são caracterizados pela presença majoritária dos compostos não substituídos e de alta massa molecular (4-6 anéis). Por outro lado, os HPAs de origem petrogênica são caracterizados pela maior abundância dos HPAs alquilados e daqueles com menor massa molecular (2-3 anéis) (Wang *et al.*, 1999). O perileno pode também ser resultante da diagênese da matéria orgânica oriunda de microalgas ou pigmentos de plantas depositados em sedimentos, sob condições anóxicas, sendo encontrado em diferentes ambientes sedimentares (Wakeham, 1996; Yunker *et al.*, 2002; Mai *et al.*, 2002).

Figura 9 - Estrutura dos HPAs prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA.

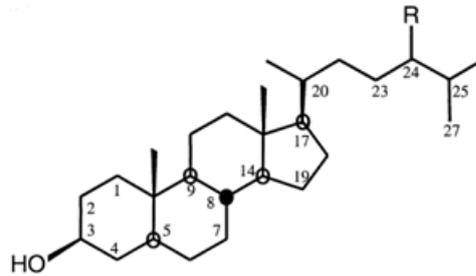


Fonte: Silva, 2012

2.6.5. Esteróis

Os esteróis são considerados estáveis, de maneira que constituem registros geológicos por longo tempo, sendo excelentes marcadores para transformações diagenéticas tanto em sedimentos recentes quanto nos maduros (Huang e Meinschein, 1976; Volkman, 1986). Os esteróis são componentes essenciais das membranas de todos os organismos eucariontes, atuando no controle da fluidez e permeabilidade. Uma estrutura genérica dos esteróis está mostrada na **Figura 10**, de maneira que grupos alquila adicionais podem ser encontrados nos carbonos C-4, C-14, C-23 e C-24, e ligações duplas podem ser encontradas nos carbonos C-5, C-7, C-8, C-22, C-24 e C-25. Por exemplo, os esteróis encontrados em microalgas apresentam ampla diversidade de estruturas, incluindo a presença ou ausência de grupo metila no carbono C-4, ligação dupla nos carbonos C-5 e C-7 e cadeia lateral nos carbonos C-22 e C-24 (Volkman, 2003).

Figura 10 - Estrutura genérica dos esteróis.



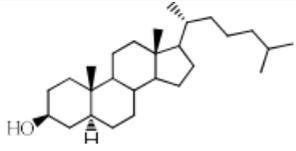
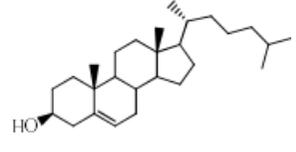
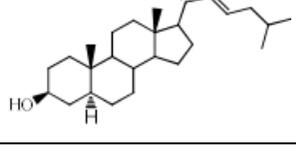
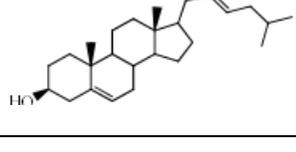
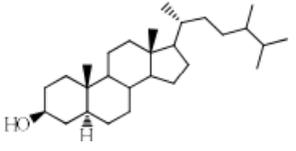
Fonte: Volkman, 2003

Alguns esteróis são amplamente distribuídos, enquanto outros são considerados marcadores de organismos específicos. Por exemplo, o colesterol é considerado um estero animal, enquanto os esteróis C_{28} são largamente encontrados em microalgas e os esteróis C_{29} são comumente associados a plantas superiores. Os esteróis C_{30} são geralmente encontrados em dinoflagelados (Volkman, 2003). Entretanto, uma variedade de fitoplankton também contém colesterol (C_{27}) e em algumas espécies ele é também majoritário, assim como também é encontrado em diatomáceas e cianobactérias, em baixas concentrações. Além disso, o colesterol pode ser produzido pela desalquilação de esteróis C_{28} e C_{29} pelo zooplankton. (Gagosian e Nigrelli, 1979; Gagosian e Heinzer, 1979; GAGOSIAN *et al.*, 1980; Volkman, 1986; Wakeham e Canuel, 1990). Diversos esteróis C_{27} , C_{28} , C_{29} e C_{30} são apresentados na **Quadro 1**, com sua respectiva informação geoquímica.

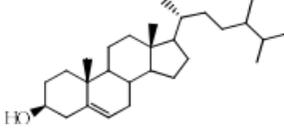
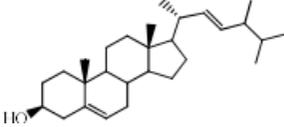
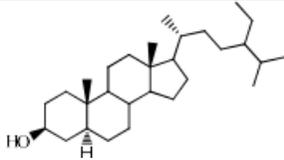
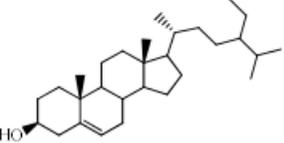
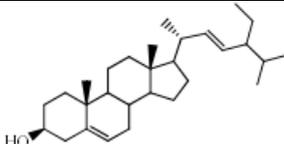
Diversos esteróis são encontrados em diatomáceas, dentre eles o brassicasterol (C_{28}), que é considerado um biomarcador de diatomáceas. (Gagosian e Nigelli, 1979; Smith *et al.*, 1982; Volkman, 1986). O metilenocolesterol também é abundante em diatomáceas e não é comum em outros grupos de fitoplankton (Huang e Meinschein, 1976; Saliot e Tusseau, 1984; Volkman, 1986).

A razão estanol/estenol, ou seja, razão entre o estero saturado e seu precursor insaturado é comumente utilizada para avaliar os processos de transformação biogênica na matéria orgânica sedimentar por meio da avaliação das transformações redox ocorridas no sedimento com a redução dos estenois a estanois, que ocorre principalmente em ambiente anóxico (Gagosian *et al.*, 1979).

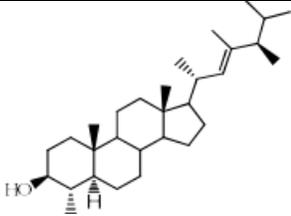
Quadro 1 - Principais esteróis e suas respectivas estruturas e informações geoquímicas.

Nome	Estrutura	Sigla	Informação geoquímica	Referência
C₂₇				
Colestanol , 5 α -colestan-3 β -ol		27 Δ^0	Dinoflagelados, diatomáceas (menor contribuição) e redução bacteriana de colesterol.	Carreira (2000), Volkman (1998)
Colesterol , Colest-5-en-3 β -ol		27 Δ^5	Zooplâncton, fauna bentônica, fitoplâncton. Também é encontrado em animais e plantas.	Volkman (1986).
Diidrocolestanol , 5 α -Colest-22-en-3 β -ol		27 Δ^{22}	Produto de degradação.	Volkman (2003).
Diidrocolesterol , Colest-5,22-dien-3 β -ol		27 $\Delta^{5,22}$	Zooplâncton, fauna bentônica, diatomáceas, algas vermelhas e dinoflagelados.	Barrett (1995), Volkman (1986).
C₂₈				
Campestanol , 24-Metil-5 α -colestan-3 β -ol		28 Δ^0	Campesterol e produto de degradação.	Barrett (1995), Volkman (1998), Volkman (1986), Volkman (1989)

Quadro 2 - Principais esteróis e suas respectivas estruturas e informações geoquímicas (Continuação).

Nome	Estrutura	Sigla	Informação geoquímica	Referência
Campesterol, 24-Metilcolest-5-en-3 β -ol		28 Δ^5	Plantas superiores, diatomáceas e algas verdes.	Jaffé (1995).
Brassicasterol, Diatomasterol, 24-Metilcolesta-5,22-dien3 β -ol		28 $\Delta^{5,22}$	Diatomáceas, dinoflagelados e microalgas (haptophytes e cryptophytes).	Nichols (1984), Schefuß (2004), Volkman (1986), Volkman (1998), Volkman (1981).
C₂₉				
Sitostanol, 24-Etil-5 α -colest-3 β -ol		29 Δ^0	Sitosterol e também produto de degradação.	Volkman (1986).
Sitosterol, 24-Etilcolest-5-en-3 β -ol		29 Δ^5	Plantas superiores e algumas classes de fitoplâncton.	Gaskell (1976), Volkman (1986)
Estigmasterol, 24-Etilcolesta-5,22(E)-dien3 β -ol		29 $\Delta^{5,22}$	Plantas superiores e fitoplâncton.	Gaskell (1976), Volkman (1986).

Quadro 3 - Principais esteróis e suas respectivas estruturas e informações geoquímicas (Continuação).

Nome	Estrutura	Sigla	Informação geoquímica	Referência
C₃₀				
<p style="text-align: center;">Dinosterol, 4α-23,24-Trimetil-5α- colest22(E)-en-3β-ol</p>		30 Δ^{22}	<p>Marcadores de fitoplâncton: dinoflagelados, algumas classes de diatomáceas (menor contribuição).</p>	Volkman (2003).

Fonte: Adaptado de Arias, 2015

3. JUSTIFICATIVA

Para compreender o sistema climático atual e fazer previsões sobre o futuro é necessário compreender os mecanismos climáticos naturais do passado. Informações climáticas do passado podem ser obtidas com boa resolução por meio de *proxies*, isto é, sondas ou ferramentas, como registros de documentos históricos, anéis de árvores, testemunhos de gelo e sedimentos marinhos (Bradley *et al.*, 2003). No que diz respeito aos sedimentos, diversas características (como tamanho de grão, mineralogia, densidade, propriedades magnéticas, restos biológicos e biomarcadores orgânicos) são utilizadas para o entendimento dos processos diagenéticos e daqueles envolvidos na acumulação da matéria orgânica, bem como na reconstrução das condições físicas, químicas e biológicas da coluna d'água no passado. Entretanto, nenhum destes *proxies* pode ser universal, de forma que alguns deles devem ser utilizados conjuntamente para a compreensão do ambiente oceânico (Hillaire-Marcel e Vernal, 2007).

O fenômeno da ressurgência é dependente da interação física entre a atmosfera e o oceano. Dessa forma, a utilização de biomarcadores moleculares em sedimentos marinhos oriundos da região compreendida pela ressurgência de Cabo Frio subsidia, juntamente com os demais *proxies*, o entendimento dos sistemas climáticos locais e regionais no passado. Conseqüentemente, permite o entendimento das mudanças climáticas ocorridas, possibilitando a compreensão do clima na atualidade e a predição de características climáticas do futuro.

Conforme apresentado na **Quadro 2**, há diversos estudos abordando diferentes *proxies* para compreensão dos sistemas climáticos na região de Cabo Frio. Entretanto, no que diz respeito particularmente aos biomarcadores moleculares dos sedimentos desta região, verifica-se a ausência de estudos mais abrangentes, envolvendo também os terpanos, os hidrocarbonetos aromáticos e uma visão mais completa da fração de compostos polares, bem como pode-se verificar a escassez de estudos com biomarcadores moleculares englobando um período temporal maior do passado, particularmente, em testemunhos maiores que 1 m.

Quadro 4 - Relação de estudos relativos à caracterização paleoambiental da região de Cabo Frio e os proxies aplicados.

(Mahiques <i>et al.</i> , 2005)	Dados sedimentológicos (tamanho do grão, teor de carbonato de cálcio), biomarcadores moleculares (alquenonas), dados geoquímicos (COT, N e S total, isótopos totais de C). Amostras: testemunhos de até 30 cm.
(Yoshinaga, 2006)	Biomarcadores lipídicos (esteróis, álcoois, ácidos graxos, alquenonas). Amostras: testemunhos de até 30 cm.
(Sella <i>et al.</i> , 2006)	Composições elementares (metais). Amostra: matéria orgânica particulada.
(Andrade, 2008)	Dados sedimentológicos (taxa de sedimentação, composições elementares (minerais e metais), geoquímicos (COT, C/N, isótopos de C e N). Amostra: testemunho de até 2,68 m.
(Baêta, 2008)	Biomarcadores moleculares: n-alcanos, esteróis e ácidos graxos. Amostras: testemunhos de até 2,74 m.
(Burone <i>et al.</i> , 2011)	Dados sedimentológicos (tamanho de grão, % de argila e areia), geoquímicos (COT, N e S total, isótopos de C e N) e de foraminíferos. Amostras: testemunhos de 10 cm.
(Oliveira <i>et al.</i> , 2013)	Biomarcadores moleculares (esteróis, álcoois e ácidos graxos), Dados geoquímicos (COT). Amostras: sedimentos superficiais.
(Cordeiro <i>et al.</i> , 2014)	Dados sedimentológicos (taxa de acumulação), Dados geoquímicos (COT), Biomarcadores moleculares (alquenonas). Amostras: testemunhos de 20 cm.
(Lourenço <i>et al.</i> , 2017)	Biomarcadores moleculares: n-alcanos e esteróis. Amostras: testemunhos de até 30 cm.
(Cordeiro <i>et al.</i> , 2018)	Biomarcadores moleculares (esteróis, álcoois e ácidos graxos), Dados geoquímicos (COT, N total, isótopos estáveis de C). Amostras: sedimentos superficiais.

4. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho visa realizar uma caracterização química molecular abrangente e multi-analitos dos componentes lipídicos presentes em testemunho longo de sedimentos da região de Cabo Frio, RJ, almejando gerar dados que auxiliem na reconstrução paleoambiental da região oceânica de Cabo Frio, RJ, buscando compreender a influência do fenômeno da ressurgência no ecossistema desta região.

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Obter os perfis cromatográficos dos componentes individuais nas frações dos extratos orgânicos dos cortes do testemunho, utilizando as seguintes ferramentas analíticas: cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (GC-FID) e acoplada a espectrometria de massas (GC/MS);
- ✓ Identificar e quantificar os biomarcadores moleculares; e
- ✓ Relacionar os dados obtidos com processos diagenéticos da matéria orgânica sedimentar.

5. EXPERIMENTAL

5.1. AMOSTRA

O presente estudo foi realizado em um testemunho de 4,15 metros de comprimento, coletado em janeiro de 2010 por pesquisadores da Universidade Federal Fluminense (UFF) na plataforma continental média de Cabo Frio, em uma profundidade de 120 m, por meio de um equipamento chamado Kulleberg. Esta operação ocorreu a bordo da embarcação *Ocean Surveyor*, da empresa C&C Technologies do Brasil (Ramos, 2016). As amostras foram fornecidas pela profa. Dra. Ana Luiza Spadano Albuquerque, da Universidade Federal Fluminense (UFF).

No Laboratório de Oceanografia Operacional e Paleoceanografia (LOOP) do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense, a água intersticial do testemunho foi retirada e este foi seccionado a cada 1,0 cm e armazenado em contêiner refrigerado a aproximadamente 4 °C (Ramos, 2016).

As análises de Carbono Orgânico Total (COT), razão Carbono/Nitrogênio e a composição isotópica de carbono e nitrogênio foram realizadas pelo Instituto de Pesquisa do Mar Báltico (Alemanha). Os resultados encontram-se na **Figura 11**. Estes dados foram fornecidos pela profa. Dra. Ana Luiza Spadano Albuquerque. A datação foi determinada pelo Laboratório Beta Analytic (EUA) (Ramos, 2016). Os resultados são apresentados na **Figura 12**.

Figura 11 - Resultados de Carbono Orgânico Total (COT), razão C/N e composição isotópica de carbono e nitrogênio para as diferentes profundidades do testemunho.

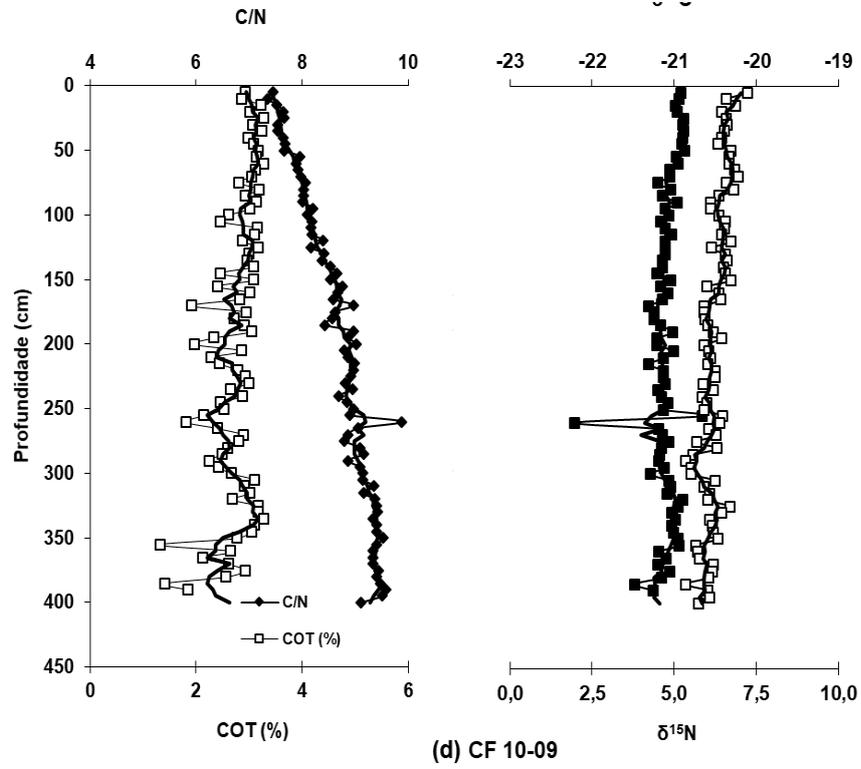
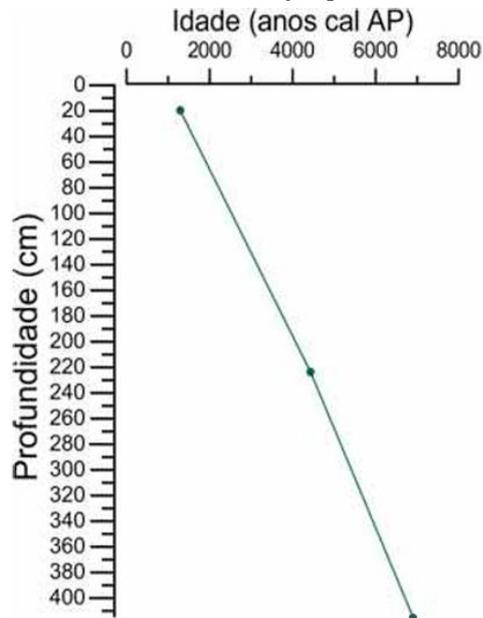


Figura 12 - Resultados de datação para todo o testemunho.



Fonte: Ramos, 2016

Para este trabalho, 15 amostras de diferentes profundidades do testemunho foram utilizadas, conforme detalhado na **Tabela 1**. Buscou-se, dessa forma, avaliar as alterações climáticas a cada faixa temporal de 142 anos aproximadamente (10 cm de testemunho), acrescidas de uma avaliação mais detalhada nos últimos anos do Holoceno, por meio das amostras superficiais de profundidades 3, 11 e 17 cm.

Devido a dificuldades analíticas no desenvolvimento do estudo, não foi possível injetar e analisar as frações dos compostos polares para as profundidades de 63 cm e de 83 a 133 cm.

Tabela 1 - Identificação das amostras analisadas pelas faixas de profundidades, em cm.

3 - 4	24 - 25	54 - 55	83 - 84	116-117
11 - 12	31 - 32	63 - 64	92 - 93	124-125
17 - 18	43 - 44	73 - 74	108-109	133-134

5.2. MATERIAL E REAGENTES

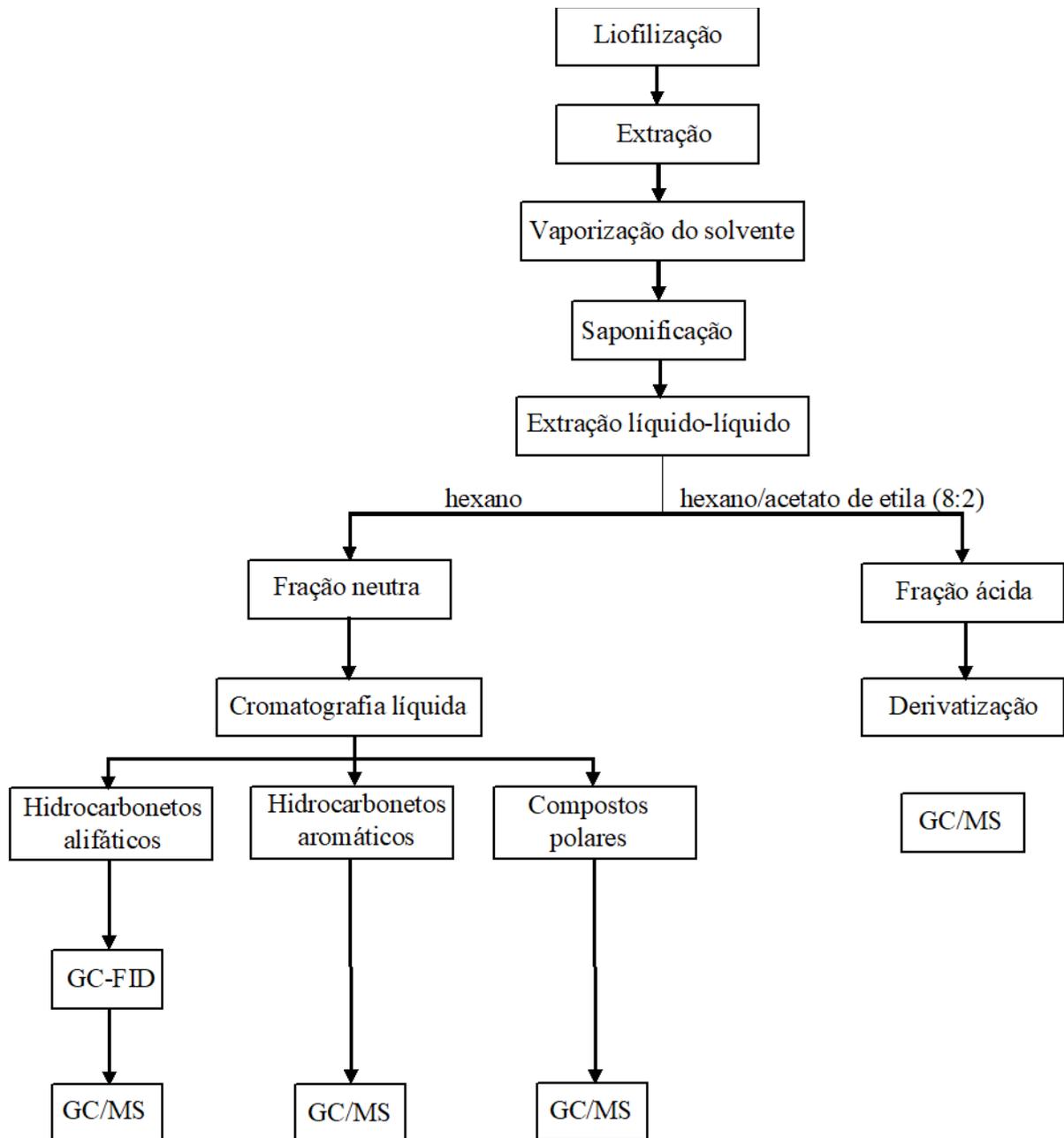
Os solventes, todos com grau de pureza cromatográfico, metanol (grau HPLC), diclorometano (grau ABSOLV), acetato de etila (grau GC-FID) foram adquiridos da Tedia (Rio de Janeiro, Brasil). O solvente n-hexano (grau HPLC) foi adquirido da Sigma-Aldrich. Sílica gel 60 (0,063 – 0,200 mm) foi obtido da Merck (Rio de Janeiro, Brasil). Algodão e sílica gel foram previamente tratados por extração em Soxhlet com diclorometano por 48 horas e mantidos em dessecador até o momento do uso.

Toda a vidraria utilizada foi limpa de acordo o seguinte procedimento: lavagem com água em abundância; lavagem com detergente comercial neutro; lavagem com água em abundância; imersão em solução de Extran alcalino 2% (Merck, Rio de Janeiro, Brasil) por, no mínimo, 24 horas; lavagem com água em abundância; rinsagem com água destilada; secagem em estufa a aproximadamente 105 °C (exceção para material volumétrico que foi seco a temperatura ambiente). Os materiais não volumétricos foram ainda muflados a 450 °C por 3 horas antes do uso.

5.3. PROCEDIMENTO ANALÍTICO

A análise do testemunho se deu conforme esquematizado na **Figura 13**. O procedimento está detalhado a seguir e foi previsto por Lopes (2021) e Pereira *et al.* (2022).

Figura 13 - Esquema do procedimento analítico.



5.3.1. Liofilização

Os cortes de testemunho foram liofilizados em um liofilizador Liobras modelo L01 por 24 h.

5.3.2. Extração da matéria orgânica

Cerca de 5 g de sedimento seco foram extraídas com 50 mL de uma mistura de diclorometano:metanol (9:1 v/v) por 30 minutos em banho de ultrassom, depois foram centrifugadas a 2000 rpm por 5 minutos. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes. O solvente utilizado para extração foi evaporado a 50 °C, utilizando um rotaevaporador. Os extratos foram, então, transferidos para tubos de ensaio e secos sob fluxo de nitrogênio.

5.3.3. Saponificação

Os extratos nos tubos de ensaio foram submetidos à saponificação com 1 mL de uma solução de KOH em metanol/água (9:1 v/v), sob aquecimento por 3 horas a 80 °C.

A fração neutra (FN) foi extraída 3 vezes com 3 mL de n-hexano (para separação dos componentes não saponificáveis) sob agitação em um vórtex por 1 minuto e centrifugação a 3000 rpm por 5 minutos. A fração em hexano foi transferida para tubo de ensaio limpo.

A fração ácida (FAc), foi recuperada adicionando 1 mL de uma solução de HCl a 1 mol/L para acidificação do meio e recuperação dos ácidos carboxílicos e, então, realização de extração por 3 vezes com 3 mL de uma mistura de hexano e acetato de etila (8:2 v/v), transferindo a fração para tubo de ensaio limpo.

As frações neutras e ácidas foram concentradas e secas sob fluxo de nitrogênio.

5.3.4. Cromatografia líquida à pressão atmosférica

A fração neutra foi fracionada por cromatografia líquida a pressão atmosférica utilizando-se sílica como fase estacionária. A sílica foi previamente ativada por 24 h a 150 °C. Pesou-se 3,0 g em um béquer de 25 mL, onde foi adicionado 10 mL de n-hexano. Com auxílio de um algodão, previamente isento de material orgânico, foi obstruída a ponta de uma coluna de vidro (10 × 0,5 cm) para evitar passagem de sílica. O conteúdo do béquer foi transferido para a coluna de vidro com auxílio de uma espátula, empacotando eficientemente a sílica gel. O n-hexano foi eluído até o menisco atingir o topo da sílica. O extrato foi, então, transferido para o topo da coluna com cerca de 300 µL de hexano.

A fração de hidrocarbonetos alifáticos (HAL) foi eluída com 15 mL de n-hexano. A fração dos hidrocarbonetos aromáticos (ARO) foi posteriormente eluída com 15 mL de n-hexano/diclorometano (8:2 v/v), enquanto a fração dos compostos orgânicos polares (POL) foi finalmente eluída com 15 mL de diclorometano/metanol (9:1 v/v). Cada fração foi recolhida em um tubo de ensaio, e o solvente foi evaporado sob fluxo de nitrogênio.

5.3.5. Derivatização

Previamente à análise por GC/MS, a fração ácida foi submetida à etapa de derivatização. Para isso, foi adicionado 500 µL de solução contendo ácido decanodioico-D4 a 50 ng/µL à fração de ácidos. Foi retirada, então, alíquota de 100 µL, transferindo-se para tubo de ensaio e levando à secura. Foi adicionado 100 µL de N-metil-N- (trimetilsilil)trifluoroacetamida (MSTFA) e foi submetido ao aquecimento a 60 °C por 30 minutos. As frações foram, então, transferidas para microfrascos de 250 µL suportados em frascos de 2 mL e analisadas por GC/MS.

5.3.6. Análise das frações por GC-FID e/ou por GC/MS

Às frações HAL, ARO e POL foi adicionado, respectivamente, 50 µL de uma mistura de padrões internos deuterados alifáticos, aromáticos e polares. Em seguida, um volume de 50 µL de diclorometano foi adicionado às frações. A fração HAL foi analisada por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (GC-FID) e por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS). As frações ARO e POL foram analisadas por GC/MS. A composição das misturas de padrões internos utilizadas está apresentada na **Tabela 2**.

5.3.6.1. Análise por GC-FID

As análises de GC-FID foram realizadas em um instrumento Agilent Technologies modelo 7890A equipado com uma coluna HP-5MS (5% fenil-95% metilsiloxano, 30 m, 0.25 mm i.d., 0.25 µm df; Agilent Technologies). A programação de temperatura do forno foi a seguinte: 60 °C seguido de aquecimento de 6 °C/min até 210 °C, seguido por aquecimento de 4 °C/min até 320 °C, e temperatura mantida por 15 minutos. A temperatura do injetor foi mantida a 290 °C com volume de injeção de 2 µL, com detector a 340 °C, utilizando vazão de hidrogênio a 40 mL/min e ar com pureza medicinal a 400 mL/min. Hidrogênio 5.0 (99,999% de pureza) foi utilizado como gás de arraste, na vazão de 2 mL/min.

Os dados obtidos por GC-FID foram analisados utilizando o *software* EZChrome Elite. A identificação dos n-alcenos foi realizada por meio do perfil cromatográfico da série homóloga, partindo da análise de padrões deuterados e sua ordem de eluição.

Tabela 2 - Composição das misturas de padrões internos utilizados nas frações de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares.

Mistura de padrões alifáticos		Mistura de padrões aromáticos		Mistura de padrões polares	
Padrão Interno	Conc. (ng/ µL)	Padrão Interno	Conc. (ng/ µL)	Padrão Interno	Conc. (ng/ µL)
Pristano D ₄₀	5,23	Fenantreno D ₁₀	2,87	Tetradecanol D ₂₉	6,1
Colestano D ₆	5,15	Pireno D ₁₀	2,95	Eicosanol D ₄₁	5,2
Hexadecano D ₃₄	5,43			Colestanol D ₅	5,5
Tetracosano D ₅₀	5,05				

5.3.6.2. Análise por GC-MS

O sistema GC/MS utilizado nesse estudo era constituído por um espectrômetro de massas Agilent Technologies 5973 acoplado a um cromatógrafo Agilent 6890N equipado com uma coluna HP-5MS (5% fenil-95% metilsiloxano, 30 m, 0.25 mm i.d., 0.25 µm df; Agilent Technologies). O gás de arraste utilizado foi Hélio 4.5 (99,995% de pureza, Air Liquide, Brasil) na vazão de 1 mL/min. O espectrômetro de massas operou com fonte iônica a 230 °C e ionização por impacto de elétrons a 70 eV.

A fração de hidrocarbonetos alifáticos foi analisada nas mesmas condições de temperatura do forno das análises por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama. A linha de transferência foi mantida a 280 °C e o espectrômetro de massas operou no modo de varredura linear de íons na faixa de 40-600 Da.

Para a fração de hidrocarbonetos aromáticos, a programação de temperatura foi: 80 °C por 2 minutos, seguido por taxa de aquecimento de 4 °C/min até 320 °C, mantidos por 10 minutos.

Para a fração de compostos polares, a programação de temperatura foi: 80 °C mantidos por 2 minutos, seguidos de taxa de aquecimento de 6 °C/min até 220 °C, seguido de aquecimento de 2 °C/min até 320 °C, com isoterma final de 5 minutos.

Para a fração de ácidos, a programação de temperatura foi: 80 °C por 2 minutos, seguido por taxa de aquecimento de 4 °C/min até 320 °C, mantidos por 10 minutos.

Os resultados das análises por GC/MS foram processados utilizando o *software* MSDChem versão E.02 e as substâncias foram identificadas com base nos espectros de massas obtidos, tempo de retenção relativos, ordem de eluição, comparação dos espectros de massas obtidos com os da biblioteca NIST e com a literatura. A quantificação se deu com base na comparação da área do pico dos analitos com a área do pico dos padrões internos e suas respectivas concentrações. Os padrões internos utilizados para cada classe de biomarcadores estão estabelecidos no **Quadro 3**.

Quadro 5 - Classes de biomarcadores e os respectivos padrões internos utilizados para quantificação.

Classes de biomarcadores	Padrão interno
n-Alcanos	Hexadecano D ₃₄ Tetracosano D ₅₀
Pristano e fitano	Pristano D ₄₀
Terpanos tricíclicos e hopanos	Colestano D ₆
HPAs	Fenantreno D ₁₀ Pireno D ₁₀
Esteróis triaromáticos	Pireno D ₁₀
Esteróis	Colestanol D ₅
Alcanonas	Tetradecanol D ₂₉ Eicosanol D ₄₁
Terpenoides polares	Colestanol D ₅
Amidas lineares	Tetradecanol D ₂₉ Eicosanol D ₄₁
Álcoois lineares	Tetradecanol D ₂₉ Eicosanol D ₄₁
Ácidos carboxílicos	Ácido decanodioico D ₄

5.4. RECUPERAÇÃO

O objetivo foi verificar a eficácia no fracionamento por meio da cromatografia líquida à pressão atmosférica, bem como a recuperação do método como um todo para cada um dos padrões utilizados.

A avaliação da cromatografia líquida à pressão atmosférica foi realizada primeiramente fracionando 300 µL de uma mistura dos padrões internos apresentados no **Quadro 3** na concentração de 100 µg/mL, utilizando 10 mL para eluição do solvente em cada uma das

frações. Posteriormente, o fracionamento foi repetido nas mesmas condições, porém utilizando 15 mL de solvente para eluição das frações. As frações foram secas sob fluxo de nitrogênio; adicionou-se 300 µL de diclorometano a cada fração e elas foram então analisadas via GC/MS. Uma mistura dos padrões foi analisada separadamente para avaliação da recuperação dos padrões no fracionamento.

Quanto à recuperação do método, foi utilizado o sedimento da seção 17-18 cm após extração. O procedimento se iniciou adicionando ao sedimento já extraído 100 µL de cada um dos padrões internos apresentados na **Quadro 4** na concentração de 100 µg/mL. O sedimento então passou por todas as etapas do procedimento experimental. A cada uma das frações obtidas na recuperação foram adicionados 100 µL de diclorometano para análise via GC/MS. 100 µL da mistura de padrões internos foi injetada separadamente.

Quadro 6 - Padrões utilizados no procedimento de recuperação.

HC alifáticos	HC aromáticos	Compostos polares
Hexadecano	Metil-naftaleno	Nonanol
Eicosano	Etil-naftaleno	Álcool crisantemílico
Tetracosano	Fenantreno	Farnesol
Octacosano		Estearato de metila
Dotriacontano		Colesterol
Hexatriacontano		Estigmasterol
		Colestanona

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. RECUPERAÇÃO

Os resultados obtidos para a recuperação são mostrados na **Tabela 3**. Observa-se um aumento considerável na recuperação utilizando 15 mL de solvente na etapa de fracionamento. Para esse caso, a recuperação variou entre 73 e 149 % para todos os padrões, com exceção dos hidrocarbonetos aromáticos metil-naftaleno e etil-naftaleno que, por serem muito leves, tendem a ser volatilizados durante as etapas do procedimento experimental. Para os n-alcenos, os valores ficaram adequados, de 75 a 105 %, para a recuperação do método.

Tabela 3 - Resultados obtidos para a recuperação (%), realizado uma vez cada.

PADRÕES	Recuperação (%) (10 mL)	Recuperação (%) (15 mL)	Recuperação do método (%)
n-ALCANOS			
Hexadecano	64	90	24
Eicosano	73	118	105
Tetracosano	75	139	100
Octacosano	75	133	75
Dotriacontano	73	135	78
Hexatriacontano	64	109	79
HC AROMÁTICOS			
Metil-naftaleno	36	1	nd
Etil-naftaleno	42	7	nd
Fenantreno	67	94	26
COMPOSTOS POLARES			
Nonanol	10	88	nd
Álcool crisantemílico	8,2	73	nd
Farnesol	32	127	86
Estearato de metila	75	112	175
Colesterol	33	136	178
Estigmasterol	32	149	152
Colestanona	50	129	nd

nd: não detectado

De acordo com Barceló *et al.* (1993), a recuperação aceita pelos métodos da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) é de 70 a 130 %. Entretanto, considerando as recuperações muito baixas para os compostos polares utilizando 10 mL de solvente, optou-se por utilizar 15 mL de cada solvente na etapa de fracionamento a fim de garantir uma recuperação maior.

No que se refere à recuperação do método, observa-se que os n-alcenos (com exceção do hexadecano) e o farnesol apresentaram recuperação dentro da faixa prevista por Barceló *et al.* (1993). O hexadecano, os hidrocarbonetos aromáticos, o nonanol e o álcool crisantemílico

apresentaram perdas significativas por serem mais voláteis. Estearato de metila, colesterol e estigmasterol apresentaram valores acima da faixa aceitável, o que pode estar associado a alguma contaminação durante o procedimento experimental.

6.2. COT E C/N

Ao avaliar a razão C/N na **Figura 11**, pode ser observado que os valores estão entre 7,0 e 9,0 para as seções avaliadas, indicando contribuição predominantemente marinha para a matéria orgânica, tendo em vista que, de acordo com Meyers (1994), taxas C/N entre 4 e 10 são características de matéria orgânica oriunda de algas, enquanto matéria orgânica proveniente de plantas terrestres vasculares apresenta tipicamente valores de C/N acima de 20. Além disso, observa-se uma tendência de aumento da razão C/N ao longo do testemunho.

Quanto à assinatura isotópica de carbono, observa-se que se apresentou entre $-20,5\text{ ‰}$ e $-21,5\text{ ‰}$, o que leva a inferir também que a matéria orgânica em estudo é de origem predominantemente marinha, tendo em vista que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para matéria orgânica de origem terrestre são iguais ou superiores a $-27,0\text{ ‰}$ (Foguel e Cifuentes, 1993). Além disso, observa-se na **Figura 11** uma tendência da assinatura isotópica de carbono de se tornar mais negativa ao longo da profundidade do testemunho dentro do período analisado, o que pode estar associado a um aumento na produtividade primária ao longo do tempo (Meyers e Arnaboldi, 2005).

No que diz respeito à assinatura isotópica de nitrogênio, verifica-se que está entre 5 ‰ e $7,5\text{ ‰}$. De acordo com Foguel e Cifuentes (1993), os valores para matéria orgânica de origem terrestre ficam geralmente entre -6 e $+18\text{ ‰}$, com valor médio em 3 ‰ ; enquanto o valor médio da matéria orgânica de origem marinha é 8 ‰ . Portanto a avaliação da $\delta^{15}\text{N}$ também indica contribuição majoritária de origem marinha. Além disso, essa faixa de assinatura isotópica de nitrogênio pode ser justificada pelo consumo dos nitratos nos processos de degradação por bactérias anaeróbicas (Ramos, 2016).

6.3. *n*-ALCANOS

Nos cromatogramas de íons extraídos m/z 57 da fração de HC alifáticos é possível observar que todas as seções apresentaram mistura complexa não-resolvida (UCM) com perfil unimodal. Esta evidência diverge daquela observada por Baêta (2008), que avaliou biomarcadores moleculares em testemunhos da região de Cabo Frio, onde observou UCM com perfil unimodal para os sedimentos mais recentes e bimodal para os sedimentos mais antigos. Caracterizada pela elevação significativa da linha de base, a UCM consiste num grupo considerável de substâncias difíceis de serem analisadas via cromatografia gasosa com uma resolução razoável (Peters e Moldowan, 1993).

O perfil cromatográfico dos *n*-alcanos para as seções 3-4 cm, 11-12 cm, 18-19 cm e 25-26 cm utilizando o íon diagnóstico m/z 57 está mostrado nas **Figuras 14 e 15**. Os cromatogramas das demais seções encontram-se no **Apêndice I**. Pode-se observar que parte das seções apresentou perfil unimodal de C_{16} - C_{20} , com máximo em C_{18} (seções 3-4 cm, 11-12 cm, 31-32 cm, 63-64 cm, 83-84 cm), indicativo de contribuição de bactérias; uma seção apresentou perfil unimodal com máximo em C_{16} (seção 54-55 cm); duas seções apresentaram perfil unimodal com máximo em C_{29} (seções 92-93 cm e 133-134 cm), indicativo de contribuição de plantas superiores; enquanto as demais seções (seções 17-18 cm, 24-25 cm, 43-44 cm, 108-109 cm, 116-117 cm, 124-125 cm) apresentaram perfil bimodal, com dois máximos, um em C_{18} e o outro em C_{29} , indicando duas fontes distintas de contribuição para a matéria orgânica, bactérias e plantas superiores. De maneira geral, os *n*-alcanos identificados estão na faixa entre n - C_{14} e n - C_{35} para as 14 primeiras seções e entre C_{14} e C_{40} para a seção 133-134 cm.

A concentração dos *n*-alcanos em cada uma das seções foi mensurada contra a concentração do hexadecano- D_{34} e Tetracosano- D_{50} . A concentração do pristano e do fitano foi mensurada contra a concentração do pristano- D_{40} . Os valores obtidos de quantificação estão na **Tabela 4**. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) utilizados foram aqueles determinados por Silva (2012) para avaliação do método utilizado.

Figura 14 - EIC (m/z 57) da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 3-4 cm e 11-12 cm.

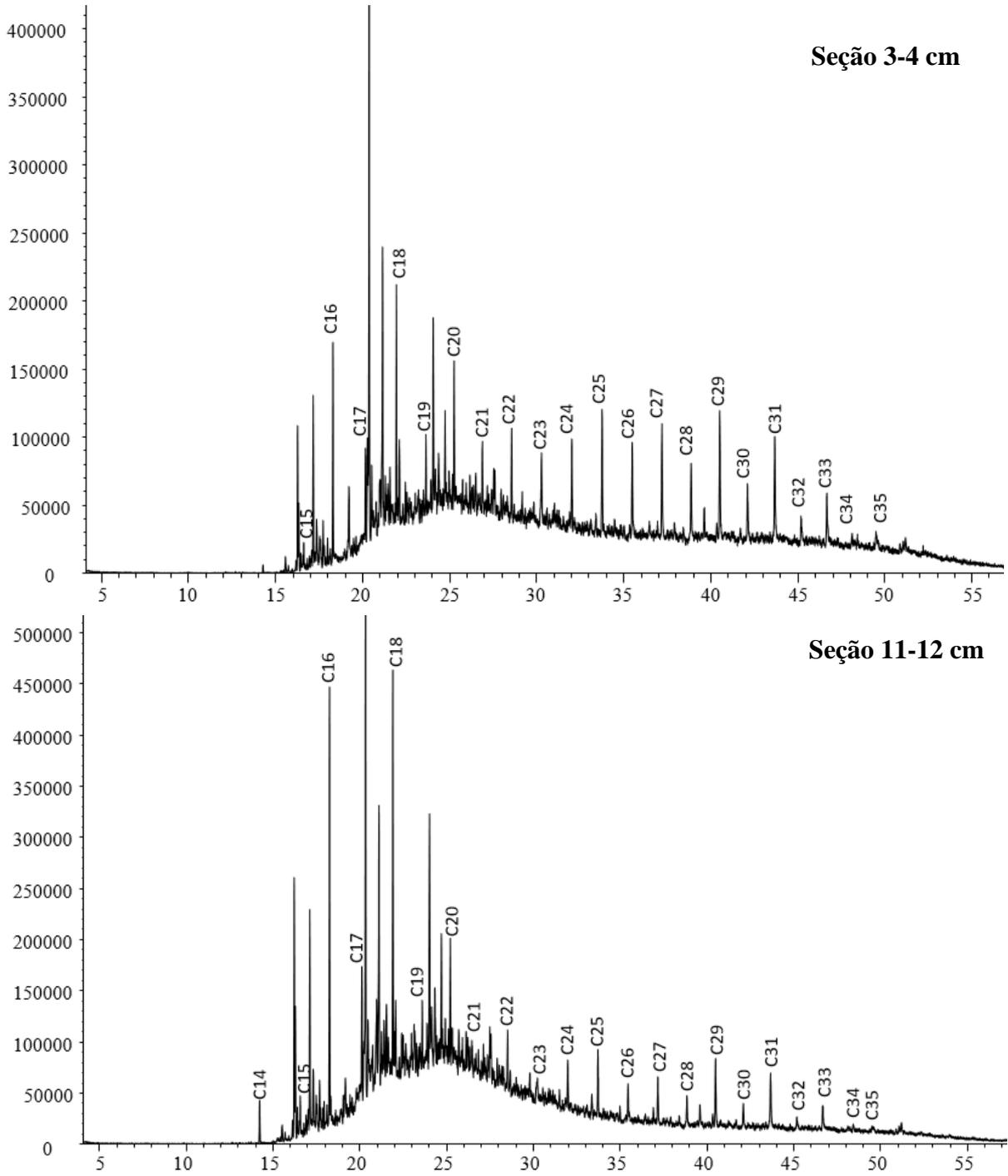


Figura 15 - EIC (m/z 57) da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 17-18 cm e 24-25 cm.

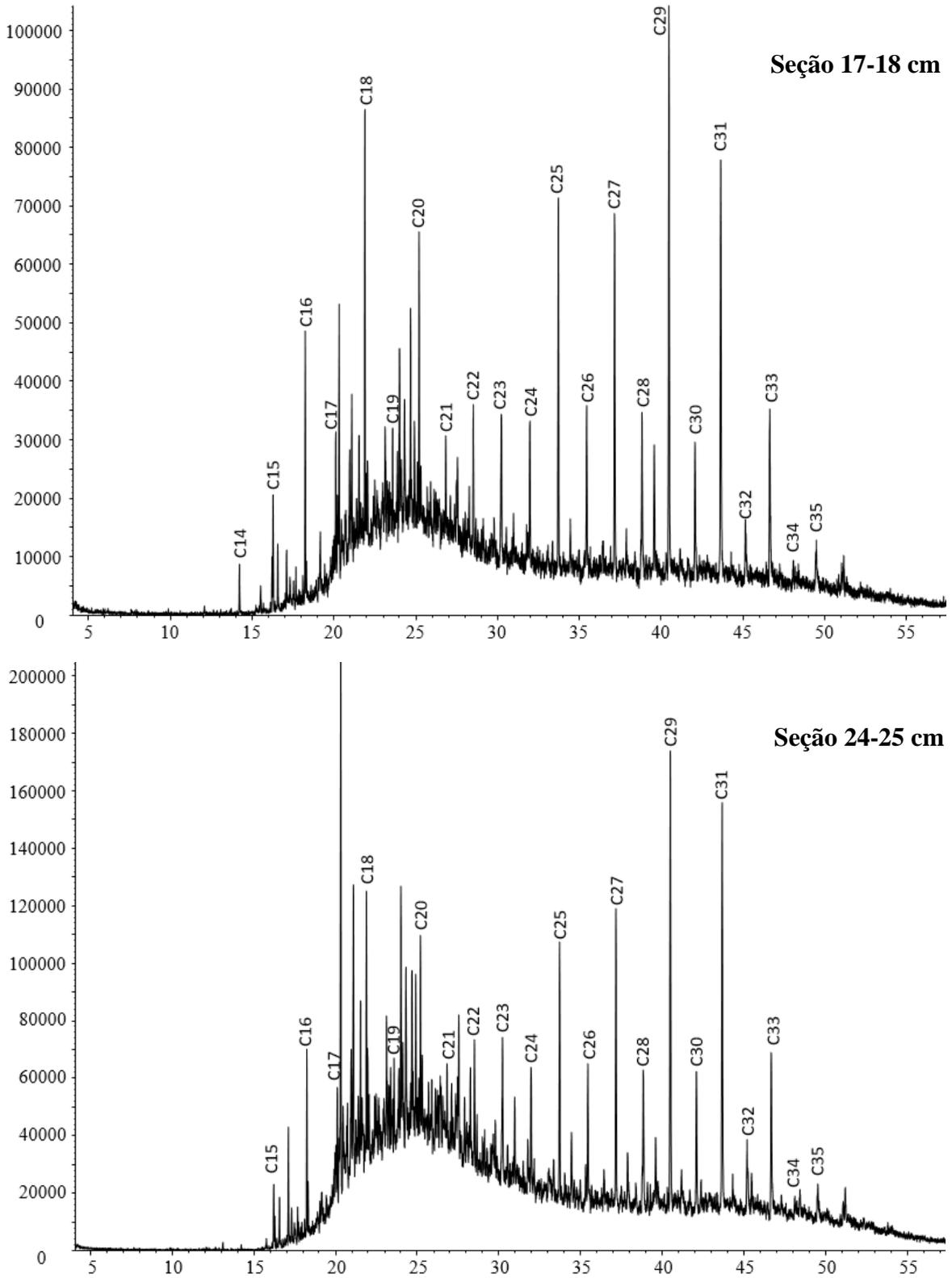


Tabela 4 - Concentração (em ng/g de sedimento) dos n-alcenos, pristano e fitano para todas seções de profundidade, em cm.

n-Alcanos	3-4	11-12	17-18	24-25	31-32	43-44	54-55	63-64	83-84	92-93	108-109	116-117	124-125	133-134
C14	< LQ	14	< LQ	7	nd	nd	16	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C15	39	86	5	13	< LQ	< LQ	35	8	4	10	nd	nd	6	5
C16	64	155	14	23	8	7	42	34	7	6	9	< LQ	11	13
C17	46	90	19	26	11	7	23	26	10	20	7	15	12	17
C18	88	183	28	46	40	16	33	82	32	16	33	14	40	71
C19	59	94	13	42	13	11	21	22	7	10	17	8	18	28
C20	84	114	24	47	25	22	29	41	16	18	21	18	39	89
C21	41	77	9	28	20	17	14	33	8	7	< LQ	7	15	48
C22	51	60	11	35	16	13	14	24	9	7	9	8	24	93
C23	48	50	11	45	12	15	12	22	15	17	16	14	22	78
C24	34	36	8	24	9	11	9	14	8	8	10	21	21	133
C25	41	39	21	39	16	20	9	17	15	25	17	20	42	168
C26	32	23	10	22	6	12	6	11	9	9	8	9	18	233
C27	41	29	22	42	14	20	10	12	15	28	15	21	41	273
C28	29	23	11	22	< LQ	15	5	11	12	11	7	26	18	304
C29	49	36	36	65	15	27	11	14	17	50	16	33	60	341
C30	24	13	9	19	< LQ	11	6	10	7	9	6	9	16	273
C31	52	26	30	58	11	25	10	12	15	43	14	30	51	268
C32	15	7	< LQ	14	< LQ	7	nd	< LQ	< LQ	6	< LQ	13	7	184

Tabela 4 - Concentração (em ng/g de sedimento) dos n-alcenos, pristano e fitano para todas seções de profundidade, em cm (continuação).

n-Alcanos	3-4	11-12	17-18	24-25	31-32	43-44	54-55	63-64	83-84	92-93	108-109	116-117	124-125	133-134
C33	24	18	11	28	< LQ	10	6	8	14	20	7	12	24	139
C34	nd	nd	< LQ	< LQ	nd	< LQ	nd	nd	< LQ	nd	nd	nd	< LQ	107
C35	nd	nd	nd	6	< LQ	< LQ	nd	nd	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	7	81
C36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	59
C37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	37
C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	28
C39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	13
C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	8
Total	863	1172	301	656	239	279	309	407	230	325	219	285	493	2945
Hidrocarbonetos isoprenoides														
Pristano	46	91	8	16	9	7	22	25	9	9	6	3	9	9,17
Fitano	58	86	13	28	20	11	20	39	22	10	11	7	18	20,79
C17/pristano	1,00	0,99	2,45	1,60	1,23	1,03	1,06	1,00	1,11	2,11	1,23	4,84	1,29	1,89
C18/fitano	1,50	2,12	2,21	1,61	1,96	1,56	1,67	2,12	1,46	1,61	2,99	1,99	2,22	3,39

nd: não detectado

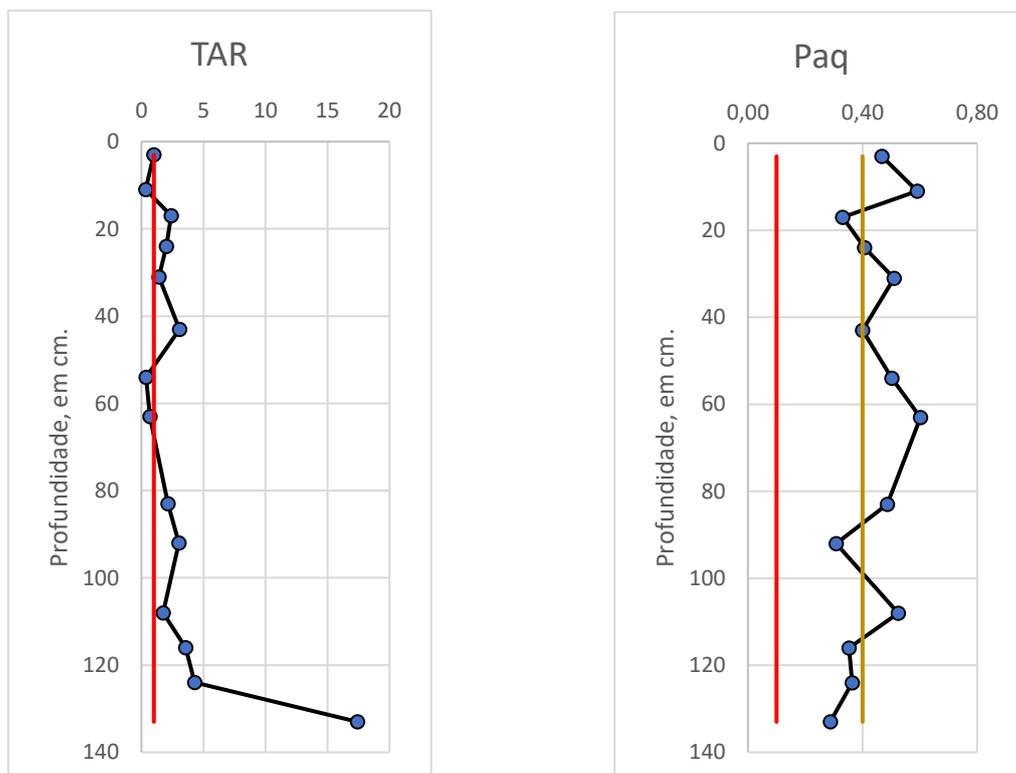
Limites de LD e LQ (SILVA, 2012) : C20 – LD = 1,9 ng/g de sedimento; LQ = 6,2 ng/g de sedimento

C24 - LD = 1,8 ng/g de sedimento; LQ = 5,8 ng/g de sedimento

C28 - LD = 1,9 ng/g de sedimento; LQ = 6,3 ng/g de sedimento

A partir das concentrações obtidas para os n-alcenos nas diferentes seções foi possível calcular o TAR (Equação 1, página 29), buscando a avaliação da contribuição de fontes marinhas e de fontes terrestres; e o Paq (Equação 2, página 29), a fim de comparar a contribuição de macrófitas aquáticas e plantas terrestres. Pode ser observado na **Figura 16** uma variação do TAR para as diferentes seções, de maneira que para os cortes 3-4, 11-12, 54-55 e 63-64 cm observa-se predominância de contribuição marinha (TAR<1). Com exceção da seção 108-109 cm, da profundidade 54 cm até 133 cm há um aumento da contribuição terrestre sobre a aquática. Particularmente na seção 133-134 cm observa-se que houve uma contribuição terrestre significativamente maior que nas outras seções. Para todas as outras seções, há predominância de contribuição terrestre (TAR>1). Essa variação de valores encontrados para o TAR ao longo do testemunho converge com os resultados encontrados por Baeta (2008), em que o TAR variou de valores próximos a 0 a 60 ao longo dos testemunhos analisados. Por outro lado, Lourenço (2017), que também analisou biomarcadores moleculares em testemunhos da região de Cabo Frio, observou predominância de contribuição terrestre em todos os testemunhos analisados, com TAR variando de 2 a 29.

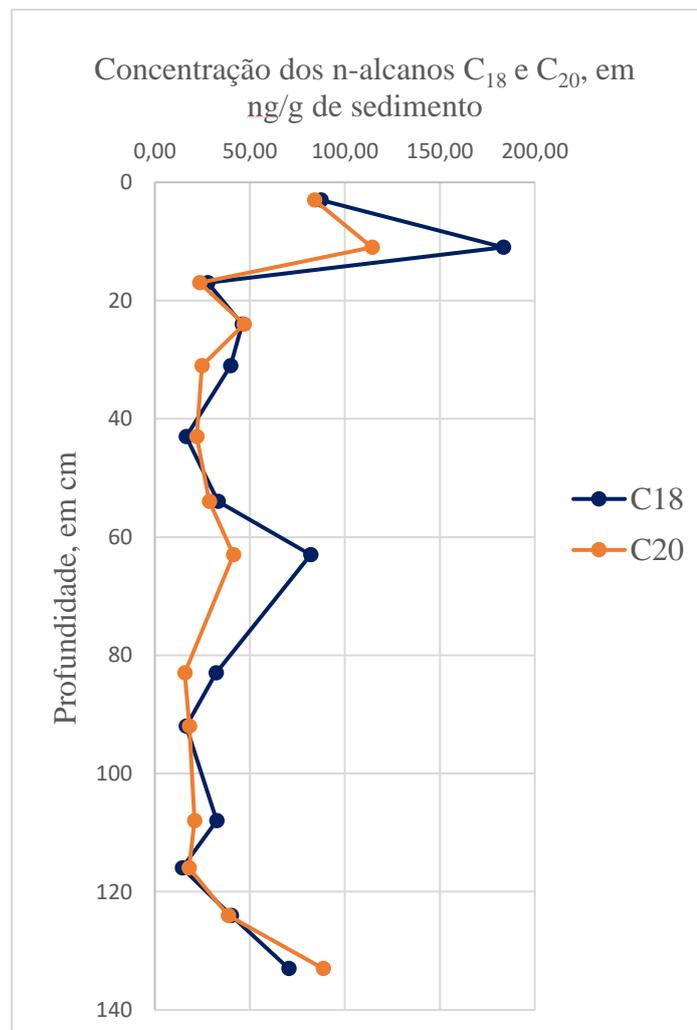
Figura 16 - Perfil dos valores da Razão entre material terrígeno e aquático (TAR) e da Proporção de n-alcenos de origem aquática (Paq) ao longo da profundidade, em cm, de sedimento.



Ao avaliar a Proporção de n-Alcanos Aquáticos (P_{aq}) (**Figura 16**), pode ser evidenciado que em todas as seções há indicativo de predominância da contribuição de macrófitas aquáticas (P_{aq}>0,1).

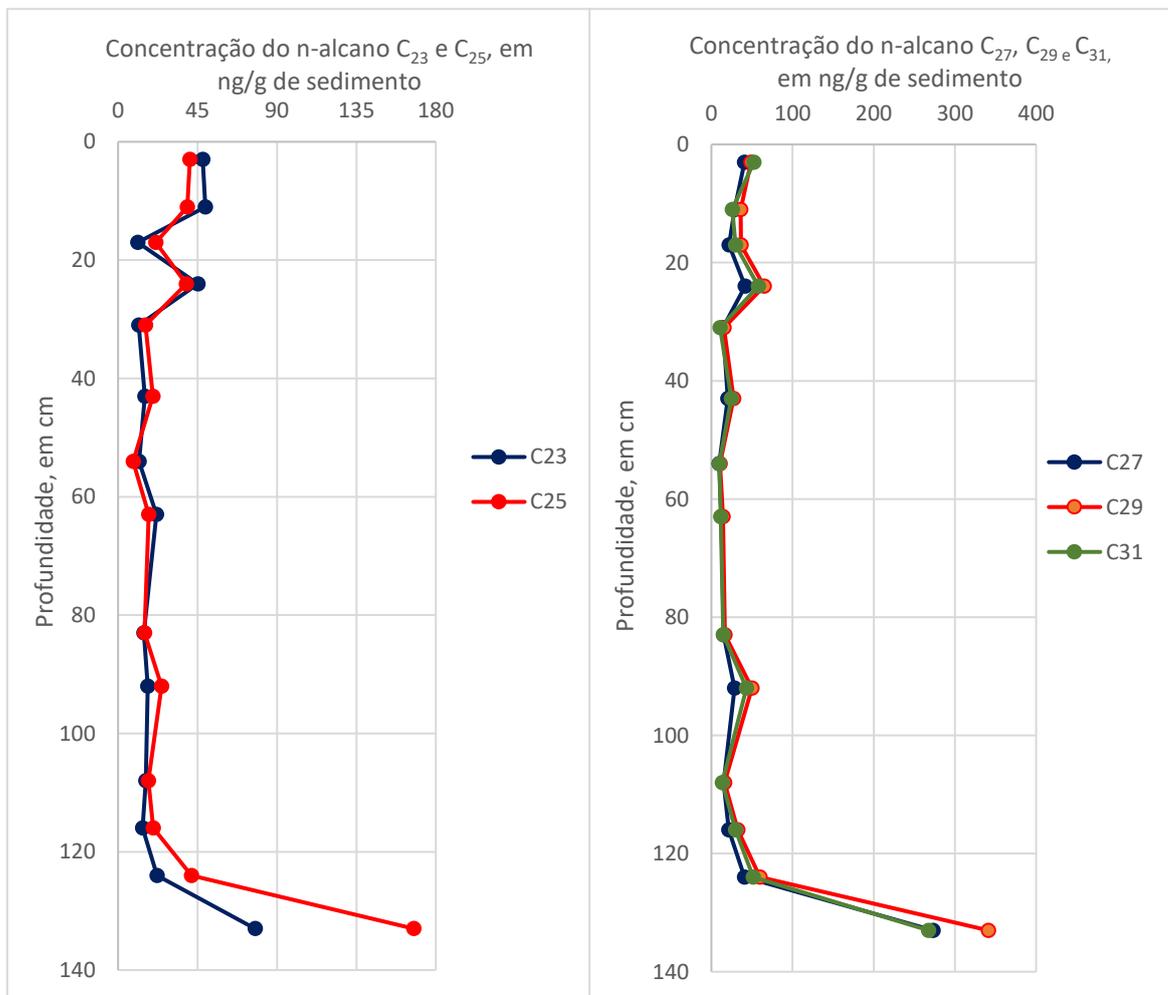
A partir da **Figura 17** é possível inferir que houve uma maior contribuição de bactérias nas seções mais superficiais 3-4 cm e 11-12 cm, ou seja, nos últimos anos dentro da faixa temporal de 2000 anos compreendidos pelo testemunho. Para as seções 3-4 cm, 11-12 cm 31-32 cm, 63-64 cm, 83-84 cm e 108-109 cm, o n-C₁₈ é o alcano majoritário (**Tabela 4**), indicando uma contribuição pronunciada de bactérias não fotossintéticas nestas seções. Fato semelhante foi observado na seção 133-134 cm. Com exceção da seção 63-64 cm, houve pouca tendência à variação dos n-alcanos C₁₈ e C₂₀ entre as profundidades de 31 cm e 124 cm.

Figura 17 - Concentração dos n-alcanos C₁₈ e C₂₀, em ng/g de sedimento, ao longo da profundidade, em cm.



Na **Figura 18** é apresentada a distribuição de concentração dos n-alcenos C_{23} , C_{25} , C_{27} , C_{29} e C_{31} ao longo da profundidade. Observa-se um perfil muito semelhante para o C_{23} e o C_{25} , bem como para o C_{27} , C_{29} e C_{31} . Observa-se que estes n-alcenos apresentaram concentração maior na seção mais profunda 133-134 cm. Por outro lado, nos cortes 3-4, 11-12 e 24-25 cm, é possível verificar concentração elevada dos n-alcenos C_{23} e C_{25} , indicando contribuição de macrófitas aquáticas; e dos n-alcenos C_{27} e C_{29} , indicando contribuição de plantas terrestres. Comportamento semelhante é observado para a seção 124-125 cm. Os resultados indicam, portanto, que essas contribuições foram mais representativas no início e nos últimos anos do período em análise.

Figura 18 - Concentração dos n-alcenos C_{23} , C_{25} , C_{27} , C_{29} e C_{31} , em ng/g de sedimento, ao longo da profundidade, em cm.

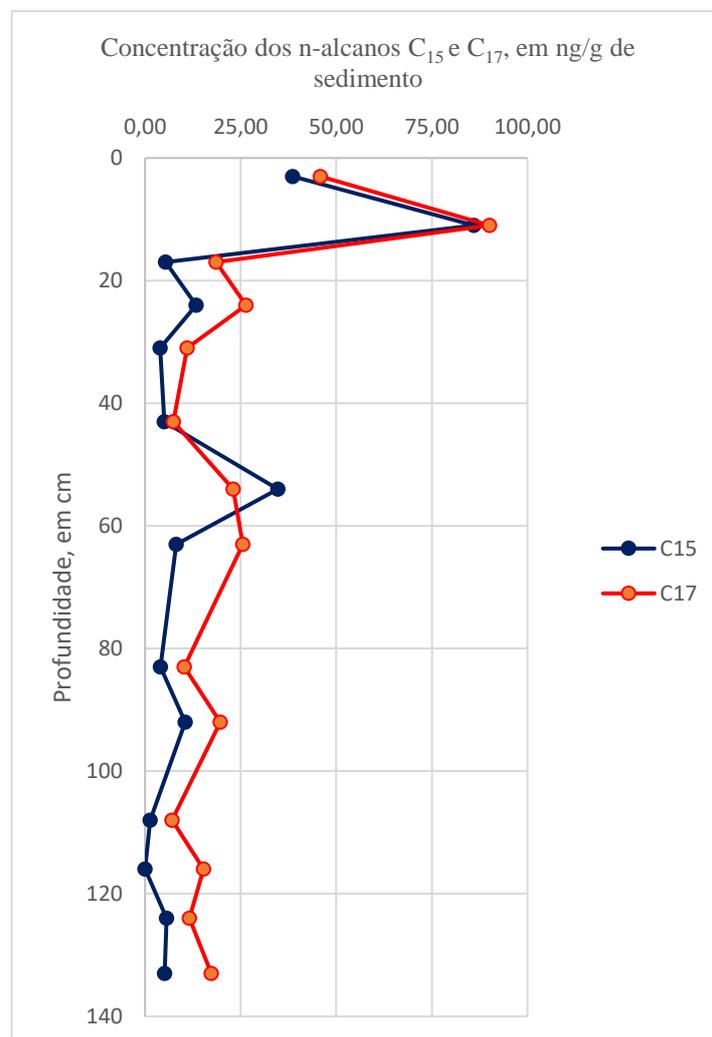


Verifica-se na **Figura 69** que a seção 92-93 cm apresentou um perfil de n-alcenos consideravelmente divergente. O n- C_{18} , assim como os demais n-alcenos leves, apresentou uma concentração razoavelmente inferior aos n-alcenos C_{25} , C_{27} , C_{29} e C_{31} , configurando neste caso

uma contribuição majoritária de macrófitas aquáticas (C_{25}) e plantas terrestres (C_{27} , C_{29} e C_{31}). Entretanto, verifica-se que, apesar dessas diferentes contribuições relativas de cada fonte para formação da matéria orgânica em cada seção, a partir da análise dos n-alcenos é possível evidenciar contribuição de bactérias em todas as seções.

Ao avaliar a **Figura 19**, observa-se que para as seções 3-4 cm e 11-12 cm a concentração dos n-alcenos n- C_{15} e n- C_{17} foi consideravelmente maior que nas outras seções, indicando uma contribuição maior de algas nestas seções.

Figura 19 - Concentração dos n-alcenos C_{15} e C_{17} , em ng/g de sedimento, ao longo da profundidade, em cm, de sedimento.



Ao analisar os cromatogramas de íons extraídos razão m/z 57 para a fração de HC alifáticos (**Apêndice I**), observa-se que as seções 116-117 cm e 133-134 cm apresentaram um perfil diferenciado no que diz respeito aos alcanos na faixa C_{25} - C_{33} , de maneira que não há predominância dos ímpares em relação aos pares. Além disso, com relação aos n-alcenos pares na faixa entre n- C_{24} e n- C_{34} , observa-se uma concentração maior que 100 ng/g de sedimento

nas seções 3-4 cm, 11-12 cm e 24-25 cm. Grimalt e Albaiges (1987) propuseram que os n-alcenos pares na faixa entre n-C₂₄ e n-C₃₄ são encontrados em ambientes sedimentares evaporativos e carbonáticos e sua origem está relacionada a processos de redução pós-deposicionais de ácidos graxos.

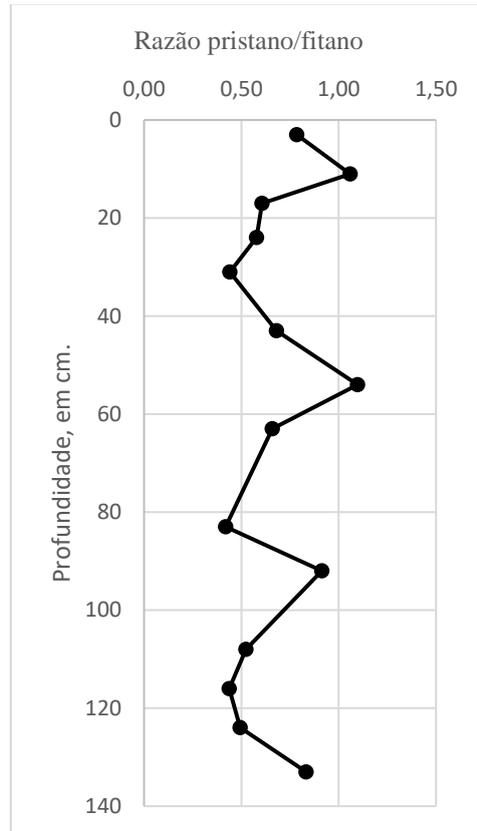
Mahiques *et al.* (2004, 2005) estabelecem que o transporte da matéria orgânica terrestre para esta região se dá principalmente devido à atuação dos ventos de nordeste e ao afastamento das águas costeiras durante os períodos de ressurgência, levando consigo a matéria orgânica terrígena depositada próxima à costa. Além disso, os períodos de ressurgência são as estações mais chuvosas, aumentando o fluxo de matéria orgânica para o oceano durante a ressurgência. Lourenço *et al.* (2017) estabelecem que o rio Paraíba do Sul e a Baía da Guanabara também são potenciais vias de transporte da matéria orgânica oriunda de fontes terrestres para o oceano na região em estudo.

O pristano e o fitano foram detectados em todas as seções. De acordo com Peters e Moldowan (1993), o pristano e o fitano são oriundos principalmente da clorofila em organismos fototróficos, em que o fitol é um produto intermediário da reação. Entretanto, há estudos indicando que o pristano pode ser oriundo diretamente do zooplâncton, enquanto o fitano é encontrado em bactérias (Volkman, 1992; Volkman, 2006).

A razão Pristano/Fitano é frequentemente usada para avaliar o estado redox de ambientes deposicionais em sedimentos. A interpretação convencional é que a razão entre a concentração de pristano e fitano menor que 1 (um) indica condições anóxicas, enquanto se for maior que 3 (três) indica condições óxicas (Peters e Moldowan, 1993; Resmi *et al.*, 2016). Observa-se razão pristano/fitano inferior a 1 para 12 seções e próxima a 1 para duas seções (**Figura 20**). Estes resultados, portanto, indicam um ambiente deposicional anóxico. De acordo com Peters e Moldowan (1993), entretanto, a razão Pristano/Fitano é um parâmetro pouco rigoroso para avaliar sozinho as condições redox do ambiente, tendo em vista que eles podem ser oriundos de outras fontes além da clorofila. Além disso, a maturidade do sedimento também pode afetar a taxa.

As razões n-C₁₇/pristano e n-C₁₈/fitano são utilizadas para avaliar a contaminação por petróleo no sedimento. Quando as razões n-C₁₇/pristano e nC₁₈/fitano são inferiores a 1 indica contaminação por petróleo (Resmi *et al.*, 2016). Em todas as seções estas razões apresentaram resultados acima de 1 (**Tabela 4**), indicando a ausência de contaminação.

Figura 20 - Perfil da razão pristano/fitano por profundidade, em cm.



6.4. TERPANOS ALIFÁTICOS

Pelos cromatogramas de íons extraídos m/z 191, terpanos tricíclicos e pentacíclicos (hopanoides) foram identificados nas frações de hidrocarbonetos alifáticos. As substâncias detectadas estão resumidas na **Tabela 5**. Os cromatogramas para as seções 3-4 cm, 11-12 cm, 17-18 cm e 24-25 cm estão apresentados nas **Figuras 21 e 22**. Os cromatogramas das demais seções estão apresentados no **Apêndice I**. Os espectros de massas dos hopanoides foram comparados com os da literatura (Philp, 1985) e são apresentados no **Apêndice II**. Os terpanos foram quantificados comparativamente com a concentração do colestano- D_6 e os resultados de concentração obtidos estão apresentados na **Tabela 6**.

Figura 21 - EIC (m/z 191) da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 3-4 cm e 11-12 cm.

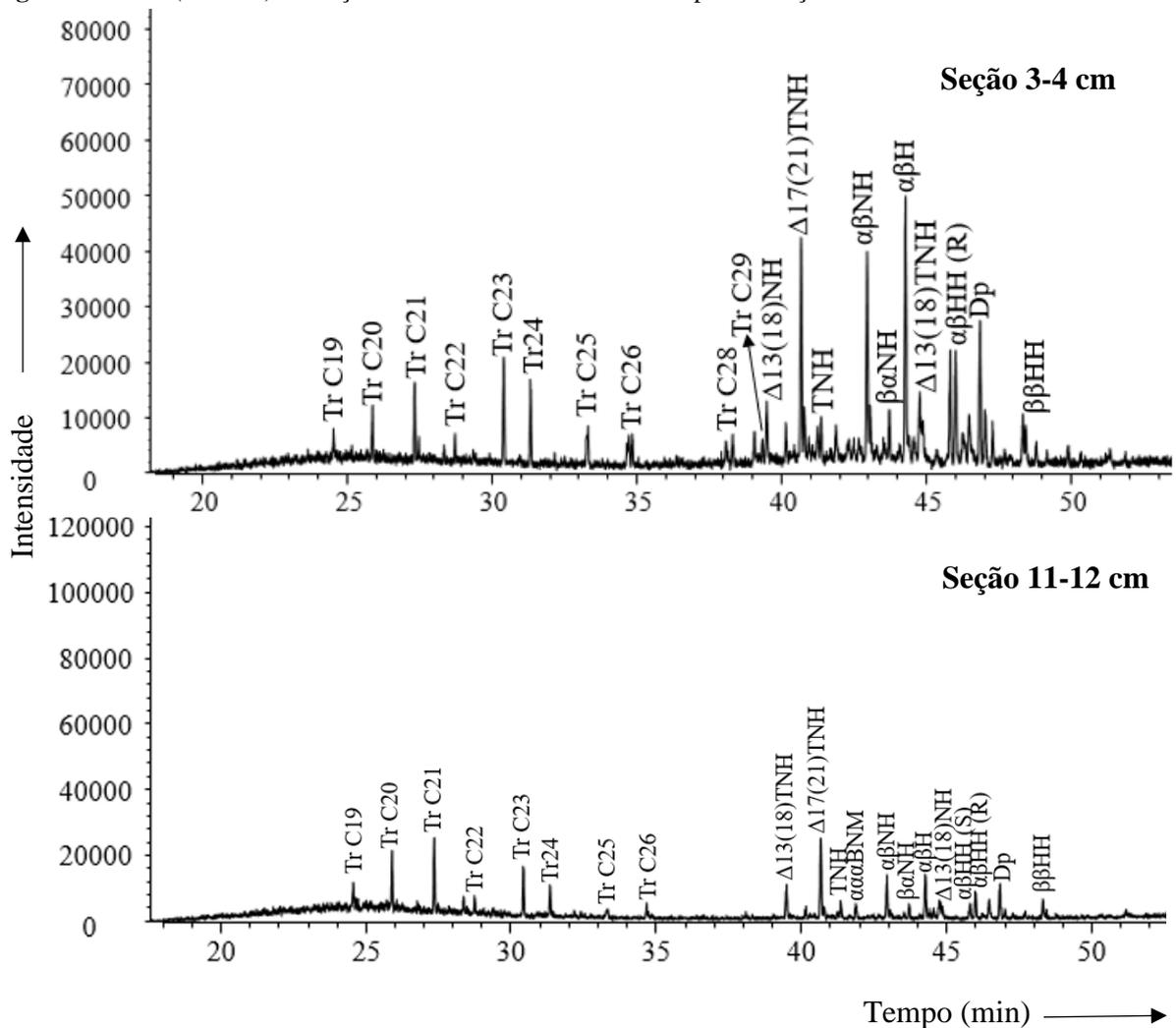


Tabela 5 - Relação das substâncias terpenoides identificadas em todas as seções, com as respectivas fórmulas e massas moleculares e abreviaturas.

Substâncias	Fórmula molecular	Massa molecular (u)	Abreviatura
Terpanos tricíclicos			
Terpano tricíclico C19	C ₁₉ H ₃₄	262	Tr19
Terpano tricíclico C20	C ₂₀ H ₃₆	276	Tr20
Terpano tricíclico C21	C ₂₁ H ₃₈	290	Tr21
Terpano tricíclico C22	C ₂₂ H ₄₀	304	Tr22
Terpano tricíclico C23	C ₂₃ H ₄₂	318	Tr23
Terpano tricíclico C24	C ₂₄ H ₄₄	332	Tr24
Terpano tricíclico C25	C ₂₅ H ₄₆	346	Tr25
Terpano tricíclico C26	C ₂₆ H ₄₈	360	Tr26
Terpano tricíclico C28	C ₂₈ H ₅₂	388	Tr28
Terpano tricíclico C29	C ₂₉ H ₅₄	402	Tr29
Pentacíclicos saturados			
17β(H)-22,29,30-Trisnorhopano	C ₂₇ H ₄₆	370	TNH
17α(H), 21β(H)-30-Norhopano	C ₂₉ H ₅₀	398	αβNH
17β(H), 21α(H)-30-Norhopano	C ₂₉ H ₅₀	398	βαNH
17α(H), 21β(H)-Hopano	C ₃₀ H ₅₂	412	αβH
17 β (H), 21β(H)-Hopano	C ₃₀ H ₅₂	412	ββH
17α(H), 21β(H)-Homohopano (S)	C ₃₁ H ₅₄	426	αβHH (S)
17α(H), 21β(H)-Homohopano (R)	C ₃₁ H ₅₄	426	αβHH (R)
17β(H), 21β(H)-Homohopano	C ₃₁ H ₅₄	426	ββHH
Pentacíclicos insaturados			
22, 29, 30-Trisnorhop-13(18)-eno	C ₂₇ H ₄₄	368	Δ ¹³⁽¹⁸⁾ TNH
22,29,30-Trisnorhop-17(21)-eno	C ₂₇ H ₄₄	368	Δ ¹⁷⁽²¹⁾ TNH
Hop-17(21)-eno	C ₃₀ H ₅₀	410	Δ ¹⁷⁽²¹⁾ H
Neohop-13(18)-eno	C ₃₀ H ₅₀	410	Δ ¹³⁽¹⁸⁾ NH
Diplopteno	C ₃₀ H ₅₀	410	Dp

Tabela 6 – Concentração (em ng/g de sedimento) dos terpanos e terpenos em todas as seções de profundidade, em cm.

Abreviatura das substâncias	3-4	11-12	17-18	24-25	31-32	43-44	54-55	63-64	83-84	92-93	108-109	116-117	124-125	133-134
Terpanos tricíclicos														
Tr19	2,5	5,2	nd	nd	nd	nd								
Tr20	6,3	10,7	1,8	3,1	2,3	nd	nd	1,9	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Tr21	8,9	13,2	1,2	2,8	2,8	nd	nd	1,9	nd	nd	nd	nd	nd	3,0
Tr22	3,7	3,7	1,0	nd	nd	nd	nd							
Tr23	13,8	10,4	1,9	2,9	2,8	nd	nd	1,2	nd	nd	nd	nd	nd	3,7
Tr24	10,3	5,3	2,5	2,5	nd	nd	nd	3,1						
Tr25	7,2	4,0	1,6	nd	nd	nd	nd							
Tr26	3,7	3,0	6,4	nd	nd	nd	nd							
Tr28	4,0	nd	nd	nd	nd									
Tr29	3,1	nd	nd	nd	nd									
Terpanos Pentacíclicos														
TNH	5,4	3,5	3,7	4,2	4,0	2,9	1,8	3,4	3,2	3,7	3,2	3,2	5,0	3,9
$\alpha\beta$ NH	30,9	8,0	6,6	5,1	2,0	2,3	1,5	2,6	2,1	2,2	1,6	1,3	2,2	5,1
$\beta\alpha$ NH	nd	3,2	3,8	3,4	3,6	2,5	1,5	2,8	3,3	3,1	3,1	1,7	3,7	4,5
$\alpha\beta$ H	42,0	9,7	7,3	6,2	2,9	4,0	2,2	3,7	3,4	2,9	2,8	1,7	4,1	7,7
$\alpha\beta$ HH (S)	18,2	3,5	3,4	3,6	2,6	2,2	1,2	2,1	1,8	2,6	1,7	0,8	2,6	4,2
$\alpha\beta$ HH (R)	18,4	6,1	7,0	7,2	6,3	6,4	3,2	6,0	7,3	6,5	4,0	4,9	8,5	8,4

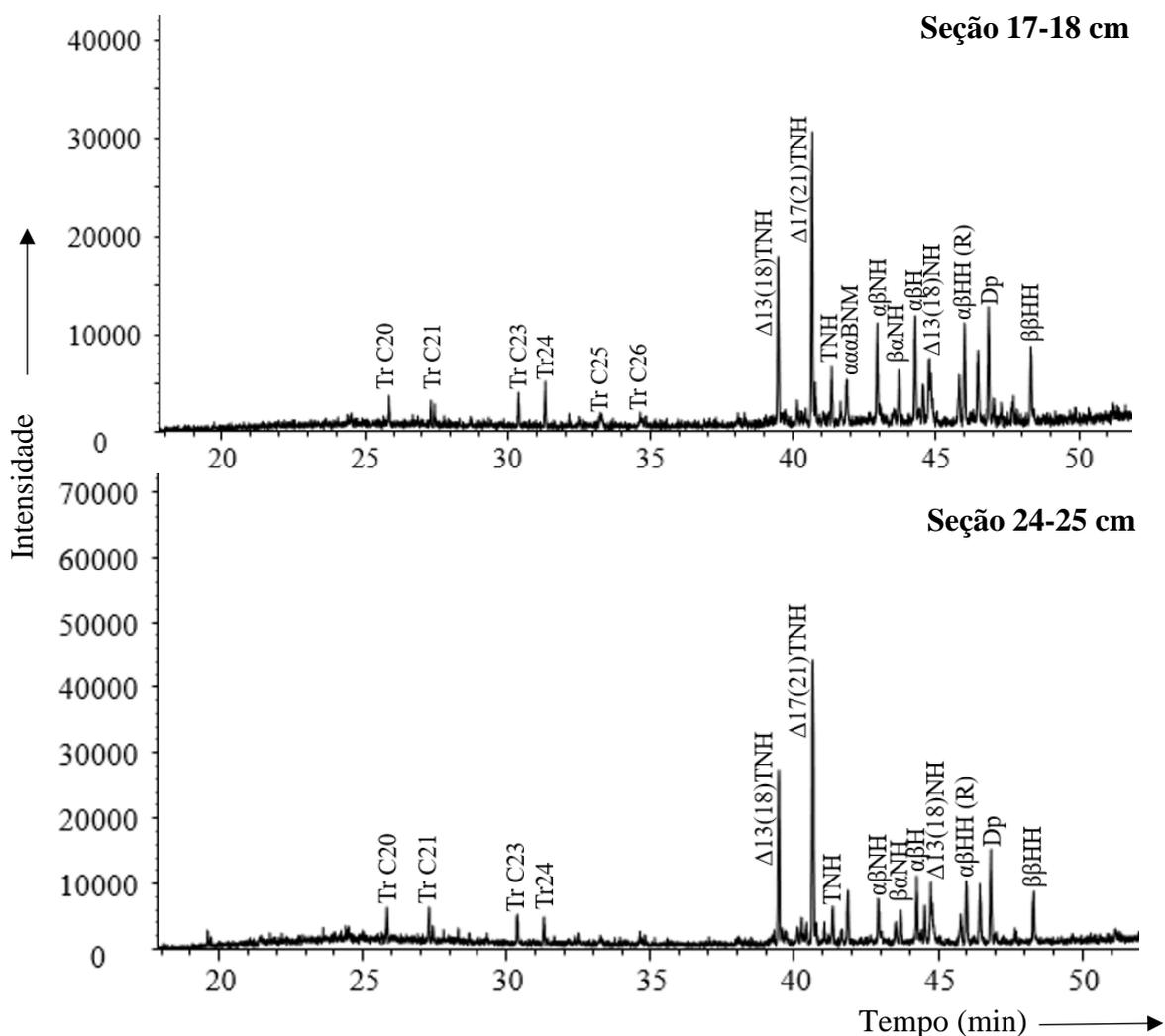
Tabela 6 – Concentração (em ng/g de sedimento) dos terpanos e terpenos em todas as seções de profundidade, em cm (Continuação).

Abreviatura das substâncias	3-4	11-12	17-18	24-25	31-32	43-44	54-55	63-64	83-84	92-93	108-109	116-117	124-125	133-134
Terpenos Pentacíclicos														
$\Delta^{13(18)}$ TNH	9,1	7,4	9,9	17,6	22,8	15,2	8,0	18,8	20,3	17,7	15,0	17,5	20,4	17,2
$\Delta^{17(21)}$ TNH	31,1	17,3	17,7	29,3	25,4	23,1	13,8	26,5	29,1	25,8	18,0	13,2	19,4	27,0
$\Delta^{17(21)}$ H	6,6	nd	1,6	2,1	3,2	1,5	1,1	2,3	1,6	nd	1,3	0,6	0,6	1,1
$\Delta^{13(18)}$ NH	18,1	3,5	4,3	5,4	7,7	6,1	2,6	8,1	6,3	5,6	4,1	5,3	8,0	10,3
Dp	22,9	8,0	7,8	9,5	6,6	7,9	2,9	6,2	7,3	6,4	5,3	3,6	9,1	6,5

nd: não detectado

Os terpanos tricíclicos foram identificados na faixa entre C₁₉ e C₂₉ na seção 3-4 cm, o que pode indicar uma contribuição de algas e bactérias para a matéria orgânica. Dentre os terpanos tricíclicos, verificou-se que o C₂₃ foi majoritário, seguido pelo C₂₁, o que pode indicar uma maior contribuição marinha para os terpanos tricíclicos. Entretanto, observa-se uma redução significativa na concentração destes terpanos tricíclicos nas profundidades maiores que 17 cm (**Tabela 6**), de maneira que foram detectados somente nas quatro seções superficiais do testemunho, de C₂₀ a C₂₆.

Figura 22 - EIC (m/z 191) da fração de hidrocarbonetos alifáticos para a seções 18-19 cm e 25-26 cm.



De acordo com Aquino Neto *et al.* (1982), terpanos tricíclicos aparentemente são formados em um estágio mais tardio do processo de diagênese. Entretanto, observa-se na **Tabela 6** uma concentração notadamente maior do terpano tricíclico C₂₃ em relação aos demais terpanos tricíclicos nas seções mais superficiais 3-4 cm e 11-12 cm, de maneira que essa diferença de concentração é irrelevante nas seções abaixo. De acordo com Farrimond *et al.* (1999), o número de carbonos é utilizado para avaliar o grau de maturidade, de maneira que o

terpano tricíclico C_{23} é geralmente o de maior concentração nos sedimentos mais recentes e passa a diminuir com o aumento da maturidade de uma rocha.

Os hopanoides foram identificados juntamente com os terpanos tricíclicos por meio da razão m/z 191. A conformação $\beta\beta$ dos hopanoides é termicamente instável quando comparada aos outros epímeros ($\beta\alpha$ e $\alpha\beta$). Considera-se que os isômeros $\alpha\beta$ são produtos diagenéticos dos compostos com isomeria $\beta\beta$, que são oriundos de bacteriohopanopolióis encontrados em bactérias presentes no corpo hídrico e sedimento. Pode ser observada a presença majoritária de compostos com conformação $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$, o que é característico de sedimentos em processo de diagênese.

Na **Figura 23** observa-se o perfil de concentração do 17 β (H)-22,29,30-trisnorhopano e dos homohopanos ao longo da profundidade. Em ambos os casos se observa uma concentração maior na superfície e pouca variação no restante do testemunho. Particularmente no caso do 17 β (H)-22,29,30-Trisnorhopano, observa-se um pico de mínimo na profundidade 54 cm e um pico de máximo na profundidade 124 cm. O 17 α (H),21 β (H)-homohopano, assim como os demais hopanos maiores que C_{30} de configuração $\alpha\beta$, são considerados produtos sedimentares, uma vez que não há registros de serem encontrados em organismos (Quirk *et al.*, 1984). Da mesma forma, os trisnorhopanoides, como o 17 β (H)-22,29,30-Trisnorhopano, também não possuem uma fonte biológica, sendo proposto que a geração deles ocorra a partir da clivagem diagenética da ligação entre os carbonos C-21 e C-22 em hopanoides com uma cadeia lateral funcionalizada (McCaffrey, 1990). O 17 β (H)-22,29,30-Trisnorhopano foi detectado em baixas concentrações em todas as seções (< 10 ng/g de sedimento). De acordo com Peters e Moldowan (1993), o 17 β (H)-22,29,30-trisnorhopano é instável, sendo pouco encontrado em sedimentos com processo de diagênese em vigor, apesar de ser mais estável que os hopanos de configuração $\beta\beta$.

O diplopteno (hop-(22)(29)-eno) é um hopanoide derivado de uma variedade de fontes bacterianas (Volkman *et al.*, 1992; Peters e Moldowan, 1993; Davies *et al.*, 2016), mas que também pode ser gerado a partir da diagênese do diplopterol (Cranwell *et al.*, 1987). O diplopteno foi detectado em todas as seções analisadas e o diplopterol, cuja estrutura está mostrada na **Figura 24**, não foi detectado, indicando ocorrência de processo diagenético. O diplopteno é isômero e precursor do hop-17(21)-eno e do neohop-13(18)-eno, que também foram detectados. O neohop-13(18)-eno pode ser produto da alteração diagenética do diplopteno, mas também está relacionado a contribuição de plantas pteridófitas arborescentes (samambaias) e de bactérias anaeróbicas fotossintéticas (McCaffrey, 1990; Jacob *et al.*, 2007), o

que pode justificar a sua maior concentração em relação ao hop-17(21)-eno em todas as seções (**Tabela 6**).

Figura 23 - Concentração do 17 β (H)-22,29,30 - trisnorhopano e dos homohopanos (em ng/g de sedimento) ao longo da profundidade, em cm.

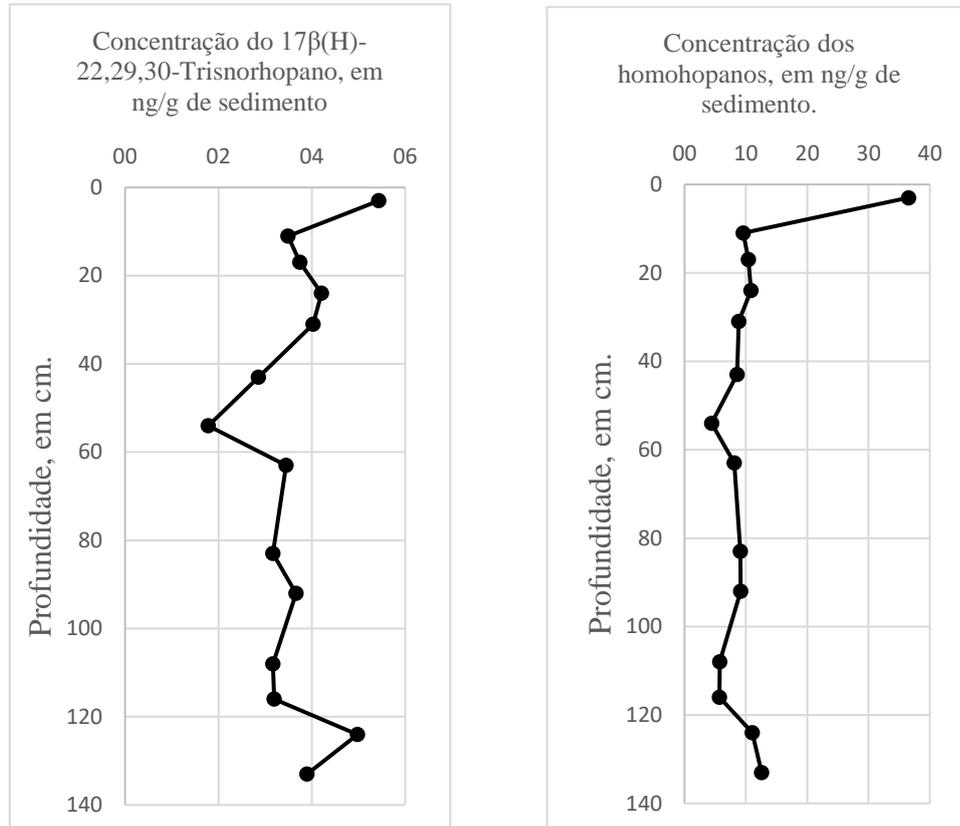
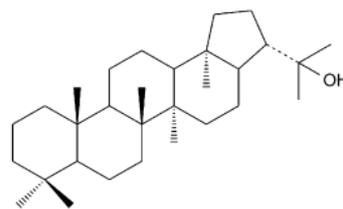


Figura 24 - Estrutura química do diplopterol.



Fonte: Haven *et al.*, 1989

O 22,29,30-Trisnorhop-17(21)-eno e o 22,29,30-Trisnorhop-17(18)-eno foram detectados em concentração elevada em relação aos demais hopanos (**Tabela 6**). O perfil de concentração dos trisnorhopenos em relação a profundidade está apresentado na **Figura 25**, onde se observa picos máximos de concentrações nas profundidades 31 cm e 82 cm e pico mínimo na profundidade 54 cm. Os trisnorhopenos C₂₇ podem ser produtos diagenéticos do bacteriohopanotetrol (**Figura 26**) e sua ocorrência é favorecida em ambientes anóxicos e

influenciados por eventos da ressurgência (Brault e Simoneit, 1987; Srain *et al.*, 2015). Segundo Mccafrey (1990) e Volkman *et al.* (1991) o 22,29,30-Trisnorhop-17(21)-eno pode ser oriundo diretamente de bactérias e cianobactérias que são abundantes em ambientes de recife de corais, bem como pode ser gerado a partir da perda da cadeia lateral de hopanoides C₃₀ durante a degradação no sedimento.

Figura 25 - Concentração dos trisnorhopenos (em ng/g de sedimento) ao longo da profundidade, em cm.

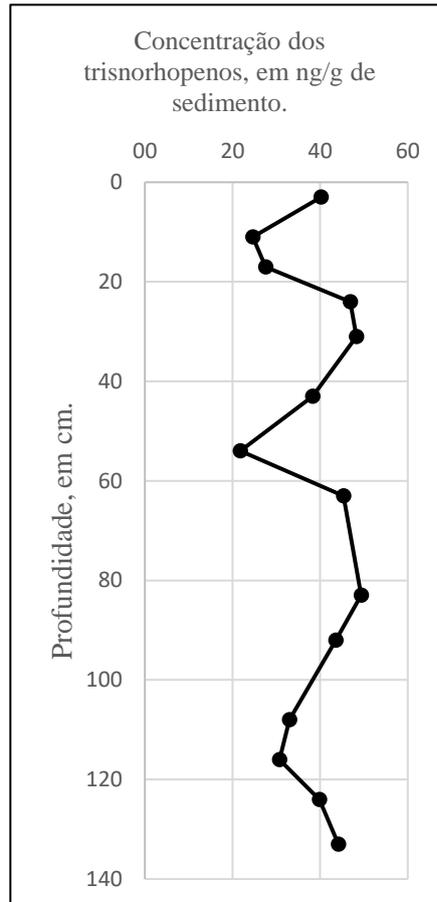
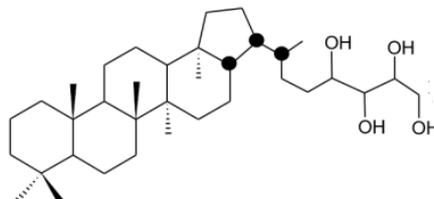


Figura 26 - Estrutura química do bacteriohopanotetrol.



Fonte: Peters e Moldowan, 1993

6.5. ESTEROIDES TRIAROMÁTICOS

Os esteroides triaromáticos C₂₆ (C₂₆H₃₂, MM = 344) C₂₇ (C₂₇H₃₄, MM = 358) nas configurações R e S foram identificados e quantificados em nível traços por meio do íon diagnóstico *m/z* 231 nas seções superficiais de sedimento (até 73 cm de profundidade), não sendo detectados nas seções mais profundas. Os cromatogramas das seções 3-4 cm, 11-12 cm, 17-18 cm e 24-25 cm encontram-se nas **Figuras 27 e 28**. Os cromatogramas das demais seções estão no **Apêndice I**. A identificação se deu conforme os tempos de retenção e os espectros de massas apresentados em Wang *et al.* (1964) e Philp (1985). Os resultados de quantificação são apresentados na **Tabela 7**.

Figura 27 - EIC (*m/z* 231) da fração de hidrocarbonetos aromáticos para a seções 3-4 cm e 11-12 cm.

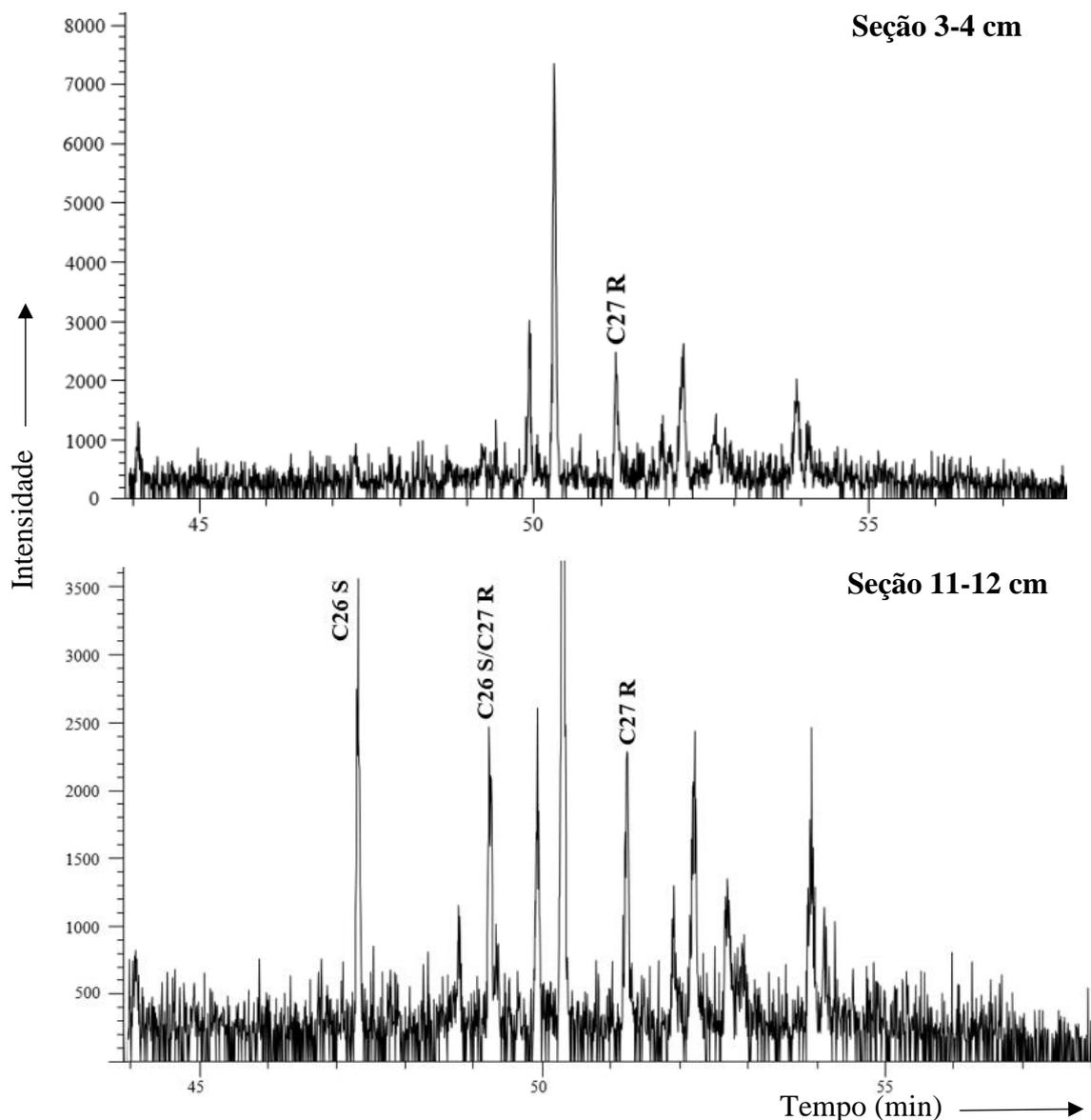


Figura 28 - EIC (m/z 231) da fração de hidrocarbonetos aromáticos para as seções 17-18 cm e 24-25 cm.

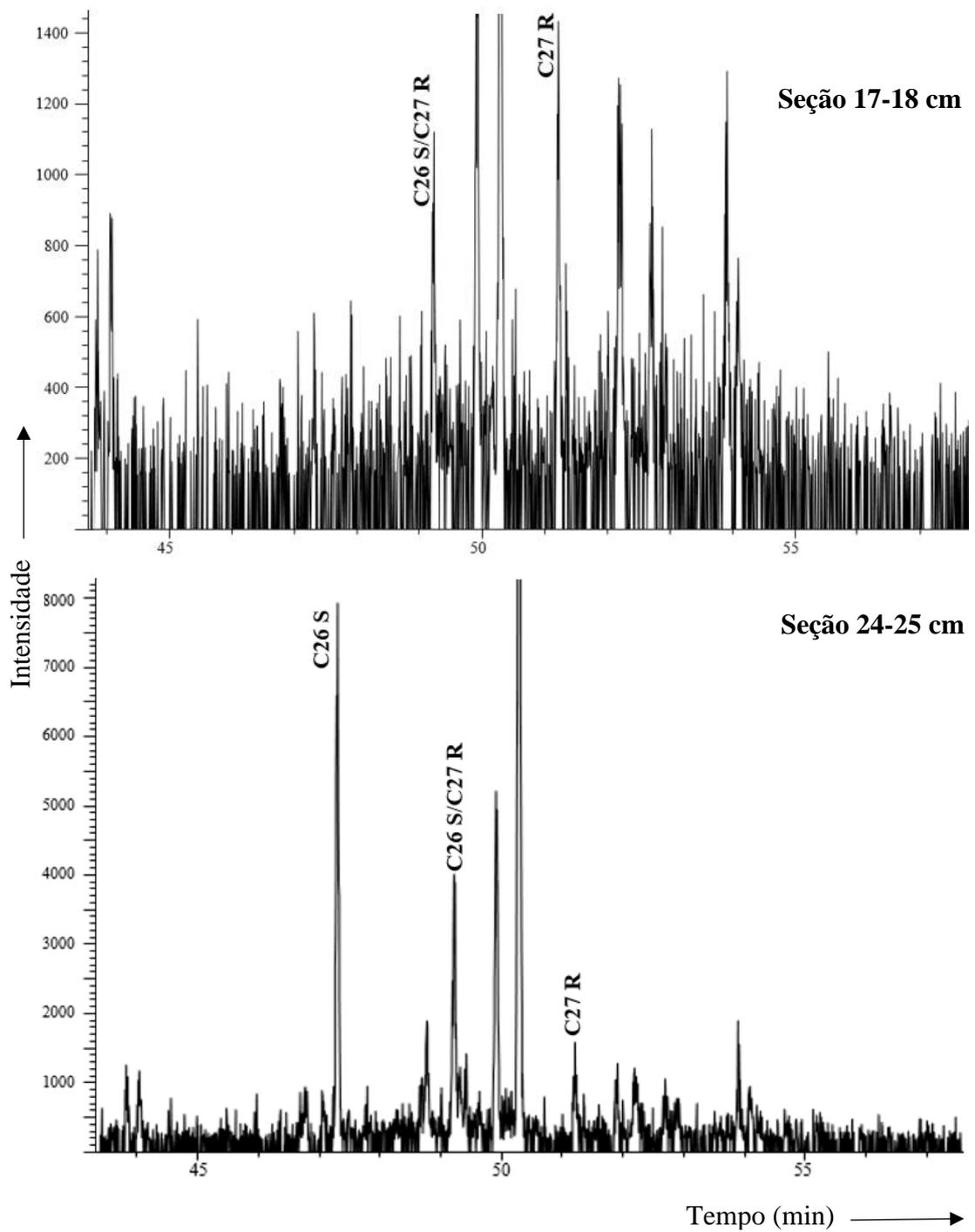


Tabela 7 - Concentração (em ng/g de sedimento) dos esteroides triaromáticos nas seções de profundidade, em cm.

Esteroides triaromáticos	3-4	11-12	17-18	24-25	31-32	43-44	54-55	63-64	73-74
C26 S	nd	0,50	nd	1,15	0,31	0,11	nd	0,58	0,21
C26 R/C27 S	nd	0,45	0,11	0,56	0,55	0,13	nd	0,72	0,23
C27 R	0,60	0,46	0,18	0,21	nd	nd	nd	nd	nd

nd: não detectado

Observa-se a partir da **Tabela 7** que os esteroides triaromáticos foram detectados em concentrações muito baixas (somatório de concentração variando entre 0 e 1,92 ng/g de sedimento). A presença dos esteroides triaromáticos remete ao processo diagenético de aromatização dos esteroides mono e diaromáticos. Estes, por sua vez, são oriundos dos esteróis com insaturação na cadeia lateral que apresentam um carbono a mais. Sob essa ótica, seria razoável uma tendência de aumento da concentração dos esteroides triaromáticos ao longo do testemunho, o que não foi observado. Entretanto, o fato de serem detectados em concentrações traços, dispensa maiores discussões acerca dos esteroides triaromáticos, em função de erros randômicos e aleatórios sem segurança analítica para interpretações geoquímicas.

6.6. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)

Os HPAs detectados e os respectivos íons diagnóstico são apresentados na **Tabela 8**, foram detectados HPAs de 3-6 anéis, com presença majoritária dos HPAs maiores (4-6 anéis) nas seções 3-4 cm, 73-74 cm e 108-109 cm, enquanto nas demais seções há maior concentração dos HPAs com 3 anéis. Os HPAs foram identificados por meio da comparação dos espectros de massas com a biblioteca NIST e ordem de eluição apresentada por Law e Biscaya (1994) e Yang *et al.* (2014). Os resultados das concentrações estão apresentados na **Tabela 9**. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) utilizados foram os determinados por Silva (2012) para avaliação do método utilizado.

Tabela 8 – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos detectados, os respectivos número de anéis, íon diagnóstico (m/z), limites de detecção e limites de quantificação, em ng/g de sedimento.

HPA	Número de anéis	Íon diagnóstico (m/z)	LD (ng/g de sedimento)	LQ (ng/g de sedimento)
Fenantreno/Antraceno	3	178	0,02	0,07
Metil Fenantreno	3	192	-	-
Dimetil Fenantreno	3	206	-	-
Trimetil Fenantreno	3	220	-	-
Fluoranteno	4	202	0,01	0,03
Pireno	4	202	0,01	0,03
Benzo antraceno	4	228	0,01	0,04
Criseno	4	228	0,06	0,2
Benzo(b,k)fluoranteno	5	252	0,07	0,22
Benzo(e)pireno	5	252	-	-
Benzo(a)pireno	5	252	0,12	0,4
Perileno	5	252	0,07	0,23
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	276	0,13	0,44
Benzo[g,h,i]perileno	6	276	0,02	0,07

Tabela 9 - Concentração (em ng/g de sedimento) dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em todas as seções de profundidade, em cm.

HPA	3-4	11-12	17-18	24-25	31-32	43-44	54-55	63-64	73-74	83-84	92-93	108-109	116-117	124-125	133-134
Fenantreno/Antraceno (3)	4,3	6,5	1,3	2,3	1,0	1,0	2,7	2,4	nd	1,7	0,7	0,9	0,7	1,5	3,2
Metil-Fenantreno (3)	2,6	5,8	0,8	1,5	0,9	1,6	1,8	1,8	0,1	2,6	0,8	1,5	0,9	1,9	4,8
Dimetil-Fenantreno (3)	5,7	12,2	1,7	2,8	1,8	1,9	2,1	3,8	0,1	7,5	1,2	3,4	1,5	4,2	8,6
Trimetil-Fenantreno (3)	4,4	8,2	0,8	1,4	1,1	0,7	0,9	2,1	0,1	4,1	0,0	1,7	0,9	2,7	3,5
Fluoranteno (4)	6,2	3,4	1,2	1,6	1,1	0,9	1,4	1,8	1,3	1,3	0,6	1,4	0,7	1,3	1,9
Pireno (4)	7,2	5,7	1,4	2,0	1,7	1,5	1,6	2,1	1,3	1,4	0,8	1,4	1,1	1,5	2,7
Benzo-antraceno (4)	2,7	nd	nd	nd	nd										
Criseno (4)	4,1	0,6	0,3	0,4	nd	0,3	0,2	nd	nd	0,3	nd	0,5	0,3	0,4	nd
Benzo(b,k)fluoranteno (5)	6,9	0,6	0,6	0,5	nd	0,2	0,3	nd	nd	nd	nd	0,4	0,3	0,4	nd
Benzo(e)pireno (5)	3,1	< LQ	< LQ	< LQ	nd	nd	nd	nd							
Benzo(a)pireno (5)	2,7	< LQ	< LQ	nd	nd	nd	nd								
Perileno (5)	1,4	0,4	0,5	0,4	nd	nd	0,4	nd	nd	< LQ	0,3	0,9	0,5	0,6	nd
Indeno[1,2,3-cd]pireno (6)	1,4	< LQ	< LQ	< LQ	nd	nd	nd	nd							
Benzo[g,h,i]perileno (6)	1,9	0,2	0,1	0,1	nd	nd	nd	nd							
Total HPAs	55,3	44,9	10,0	14,1	8,3	9,1	12,2	14,8	3,8	19,8	5,2	13,1	7,5	15,3	24,7
TOTAL HPAs 3 anéis	16,9	32,7	4,6	8,0	4,8	5,2	7,5	10,1	0,3	15,8	2,7	7,5	4,0	10,2	20,0
TOTAL HPAs 4-6 anéis	38,4	12,2	5,4	6,1	3,5	3,9	4,6	4,7	3,5	4,0	2,5	5,6	3,5	5,1	4,7

nd: não detectado

Os HPAs são contaminantes presentes no ambiente e geralmente são originados de fontes petrogênicas, pirogênicas e/ou biogênicas (Yang, 2014). De acordo com Wang (1999), no caso da origem ser biogênica, há uma grande concentração do perileno, que é produzido no início da diagênese. No caso em análise, entretanto, a concentração do perileno variou entre 0,3 e 1,4 ng/g de sedimento, de maneira que a origem biogênica não é a fonte dos HPAs. Por outro lado, foram detectados homólogos alquilados apenas do fenantreno (**Tabela 9**). No caso de origem petrogênica, os HPAs apresentam altas concentrações dos homólogos alquilados de naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno, fluoreno e criseno (Wang, 1999; Yang, 2014). Portanto, apesar dos HPAs com 3 anéis serem encontrados em maior concentração na maioria das seções, conforme mostrado na **Tabela 9**, essas observações levam a inferir que os HPAs detectados têm origem pirogênica.

A partir da **Figura 29** pode-se observar que os HPAs apresentaram concentrações mais elevadas nas seções mais superficiais 3-4 cm e 11-12 cm, o que também pode ser observado no perfil de concentração ao longo da profundidade para HPAs individuais (**Figura 30**). Isso leva a inferir que a queima de biomassa foi acentuada ao longo dos 2000 anos cobertos pelo testemunho analisado, tendo em vista que a idade abrangida pelo testemunho variou entre 1000 e 3000 anos atrás (**Figura 11**). A partir da **Figura 30** observa-se também que houve pouca tendência à variação da concentração dos HPAs ao longo dos 1800 anos desde o início do período analisado. Os valores quantitativos, todavia, ainda indica ambiente pristino, com somatório de HPAs menores que 50 ng g⁻¹ de sedimento. Entretanto, estes resultados estão consistentes com aqueles encontrados por Appolinario *et al.* (2020), que analisou HPAs em sedimentos oriundos da Bacia de Campos, região adjacente ao ambiente em estudo.

Figura 29 - Concentração total de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) alquilados e não alquilados ao longo da profundidade, em cm.

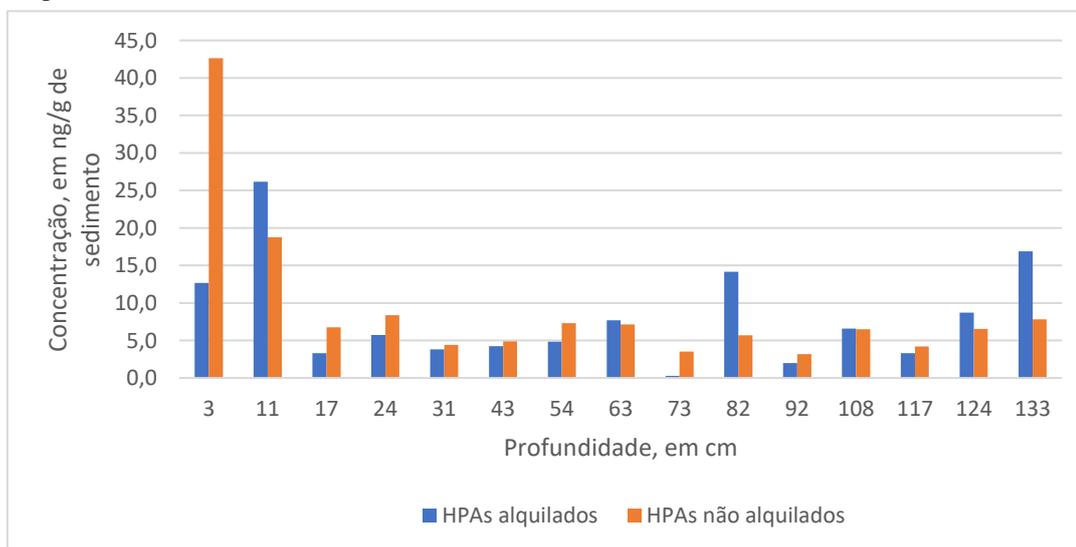
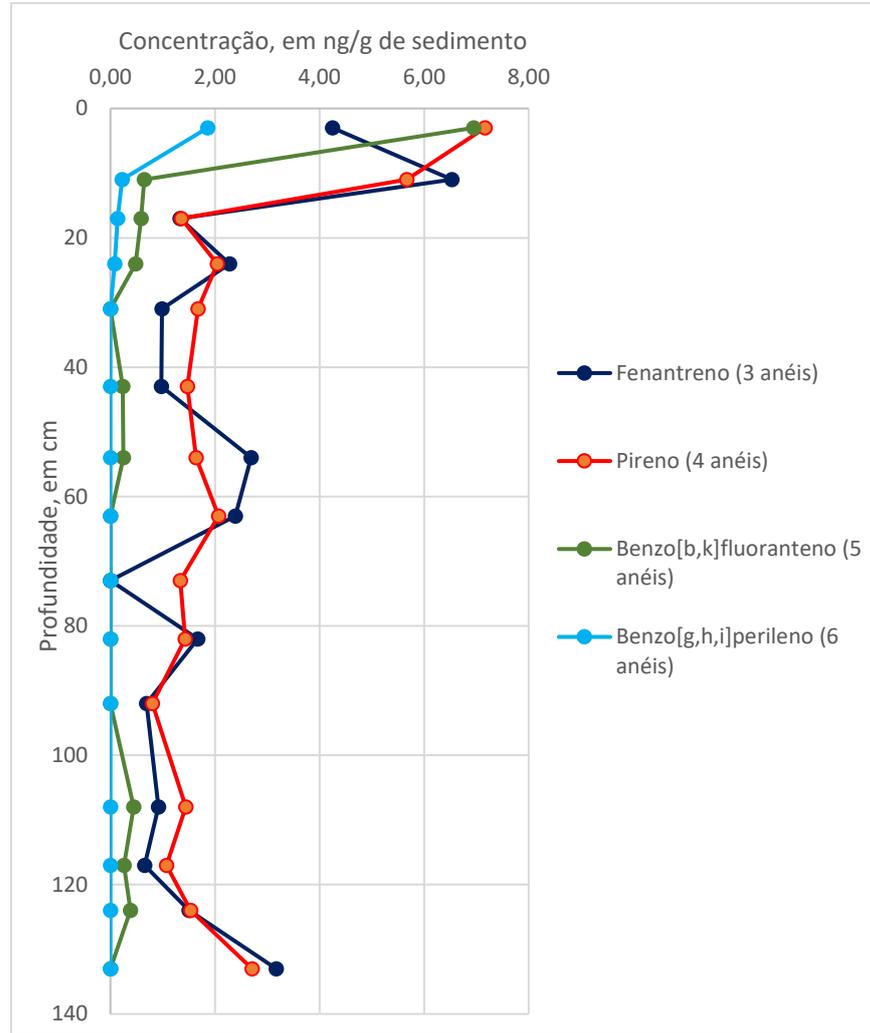


Figura 30 - Concentração, em ng/g de sedimento, do fenantreno, pireno, benzo[b,k]fluoranteno e benzo[g,h,i]perileno, ao longo da profundidade, em cm.



6.7. ESTERÓIS

Os esteróis foram identificados utilizando os cromatogramas de íons extraídos m/z 213, 215 e 229 e estão apresentados na **Tabela 10**. Os cromatogramas das seções 3-4 cm, 11-12 cm, 17-18 cm e 24-25 cm estão apresentados nas **Figuras 31 a 35**. Os cromatogramas das demais seções são apresentados no **Apêndice I**. A identificação se deu com base nos tempos de retenção e nos espectros de massas apresentados por He *et al.* (2018), Pereira (2021) e Biblioteca NIST. Os resultados de quantificação são apresentados na **Tabela 11**.

Tabela 10 - Relação dos esteróis detectados, suas respectivas fórmulas e massas moleculares e íons diagnóstico.

Esterol	Fórmula molecular	Massa molecular (u)	Íon diagnóstico (m/z)
Diidrocolesterol	$C_{27}H_{44}O$	384	213
Colesterol	$C_{27}H_{46}O$	386	213
Diidrocolestanol	$C_{27}H_{46}O$	386	215
Colestanol	$C_{27}H_{48}O$	388	215
24-Metilenocolesterol	$C_{28}H_{46}O$	398	213
Brasicasterol	$C_{28}H_{46}O$	398	213
Campesterol	$C_{28}H_{48}O$	400	213
Campestanol	$C_{28}H_{50}O$	402	215
4-Metil-colesterol	$C_{28}H_{50}O$	402	229
Estigmasterol	$C_{29}H_{48}O$	412	213
Sitosterol	$C_{29}H_{50}O$	414	213
Sitostanol	$C_{29}H_{52}O$	416	215
4,24-Dimetil-colestanol	$C_{29}H_{52}O$	416	229
Dinostanol	$C_{30}H_{54}O$	430	229

Figura 31 - EIC (m/z 213), diagnóstico dos esteróis, da fração de compostos polares para as seções 3-4 cm, 11-12 cm, 17-18 cm e 24-25 cm.

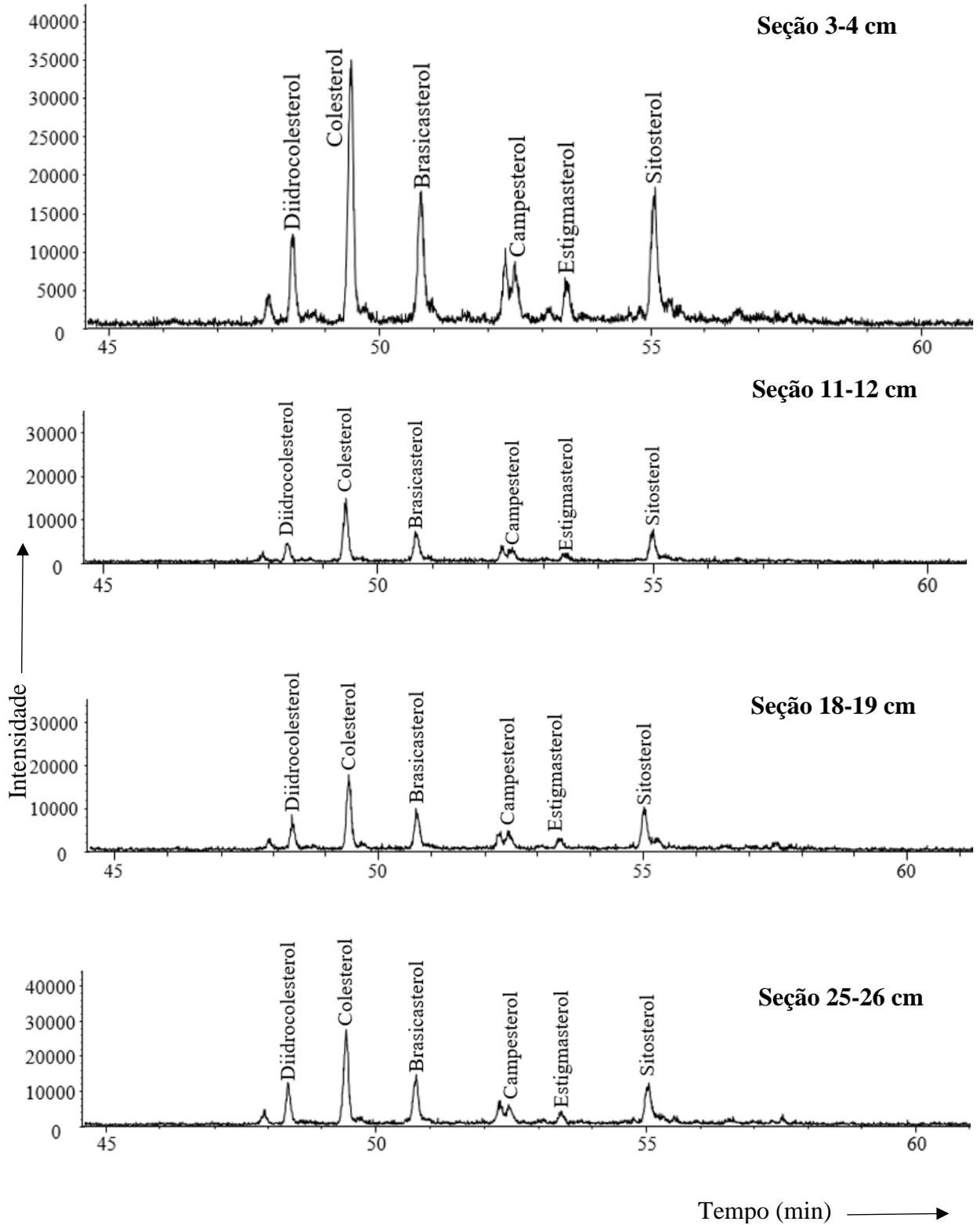


Figura 32 - EIC (m/z 215), diagnóstico dos estanois, da fração de compostos polares para as seções 3-4 cm e 11-12 cm.

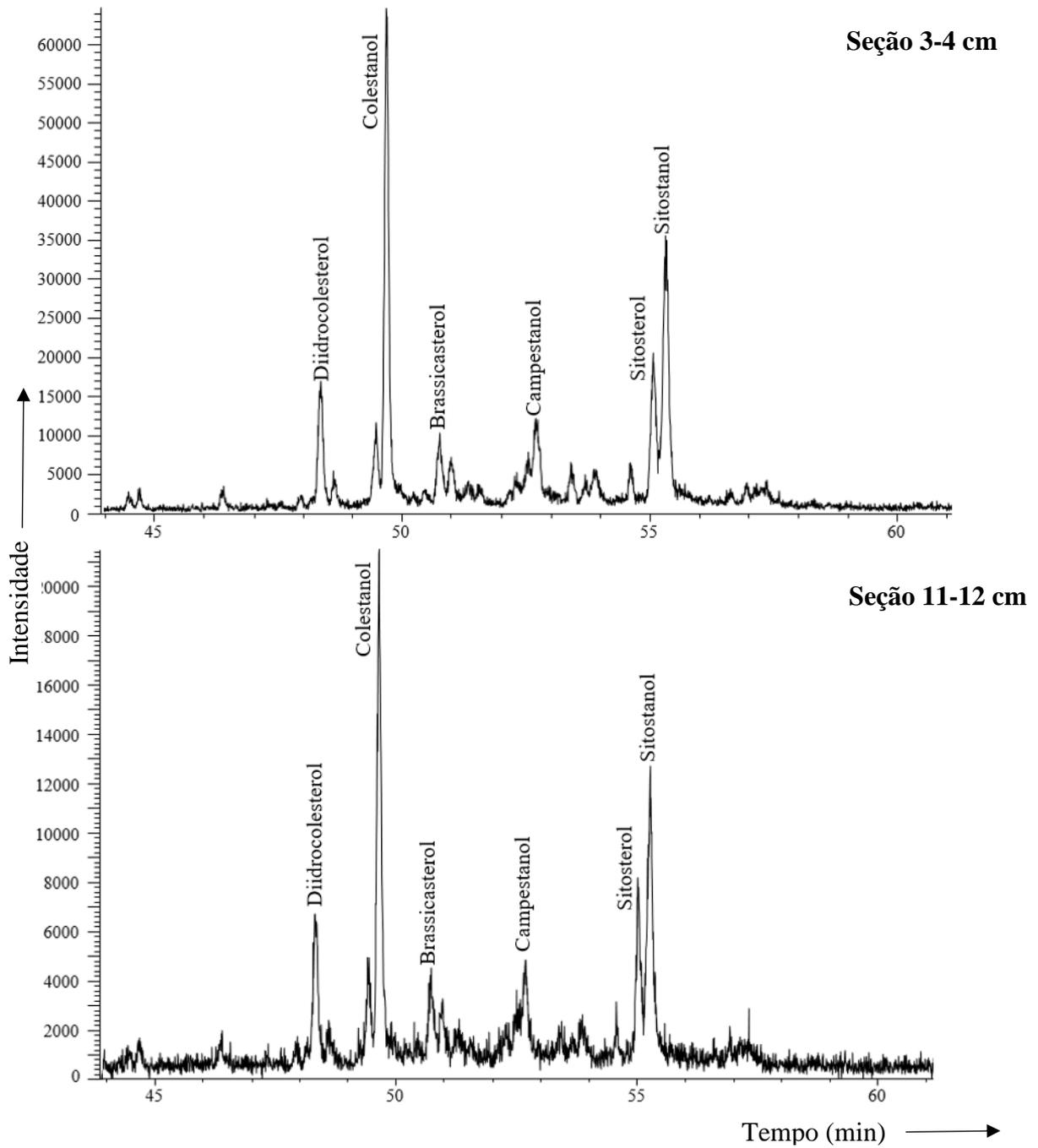


Figura 33 - EIC (m/z 215), diagnóstico dos estanois, da fração de compostos polares para as seções 17-18 cm e 24-25 cm.

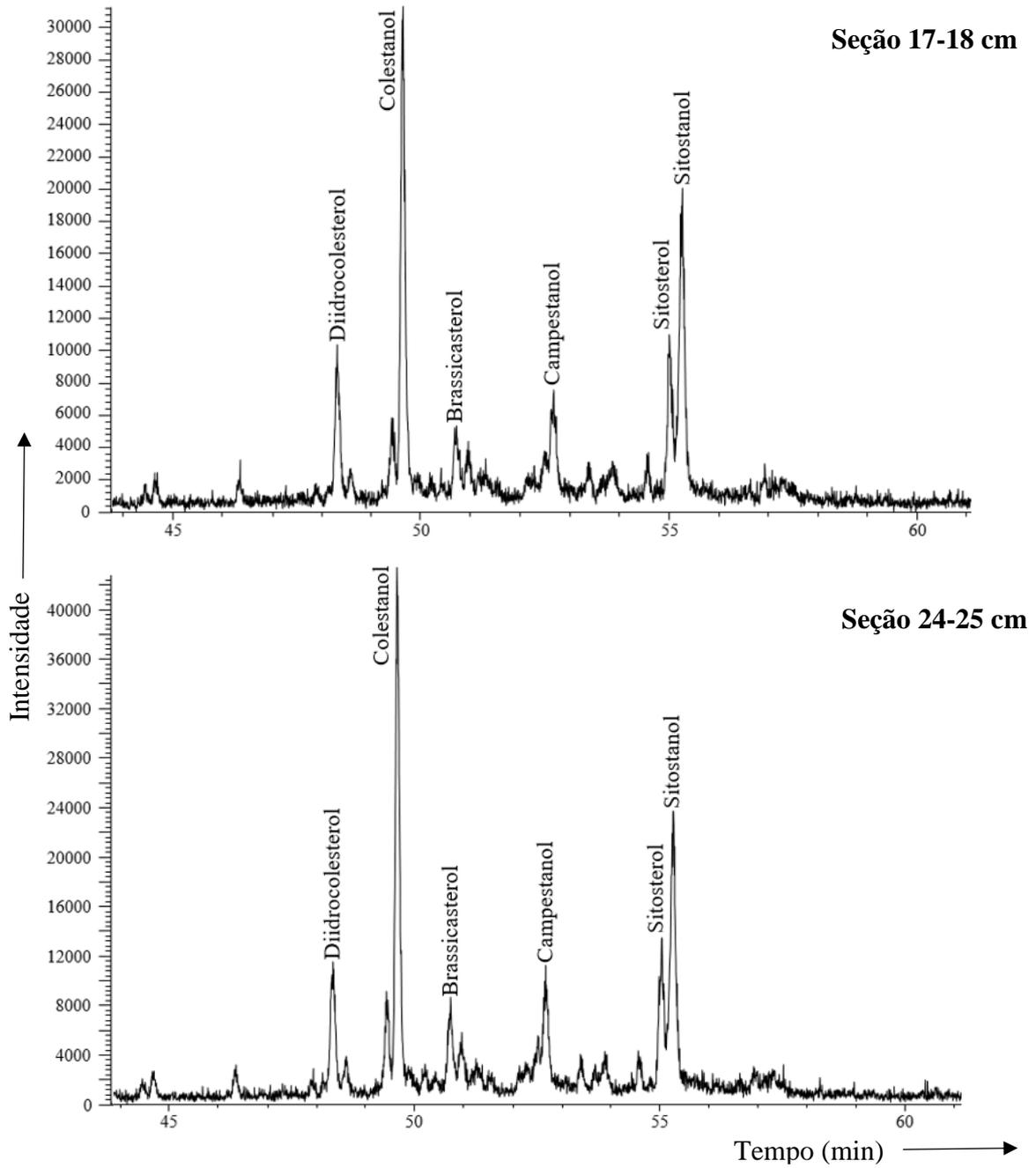


Figura 34 - EIC (m/z 229) da fração de compostos polares para as seções 3-4 cm e 11-12 cm.

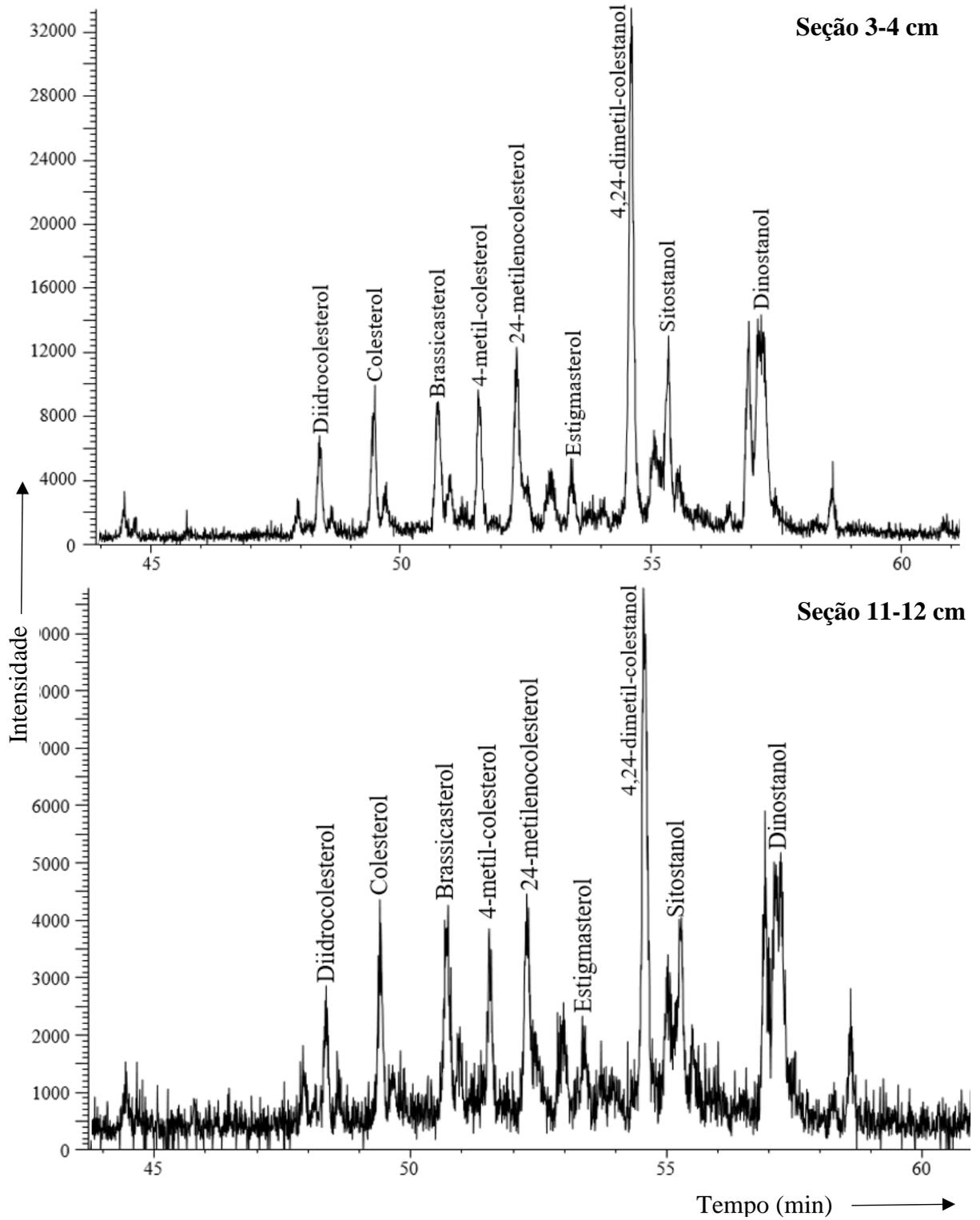


Figura 35 - EIC (m/z 229) da fração de compostos polares para as seções 17-18 cm e 24-25 cm.

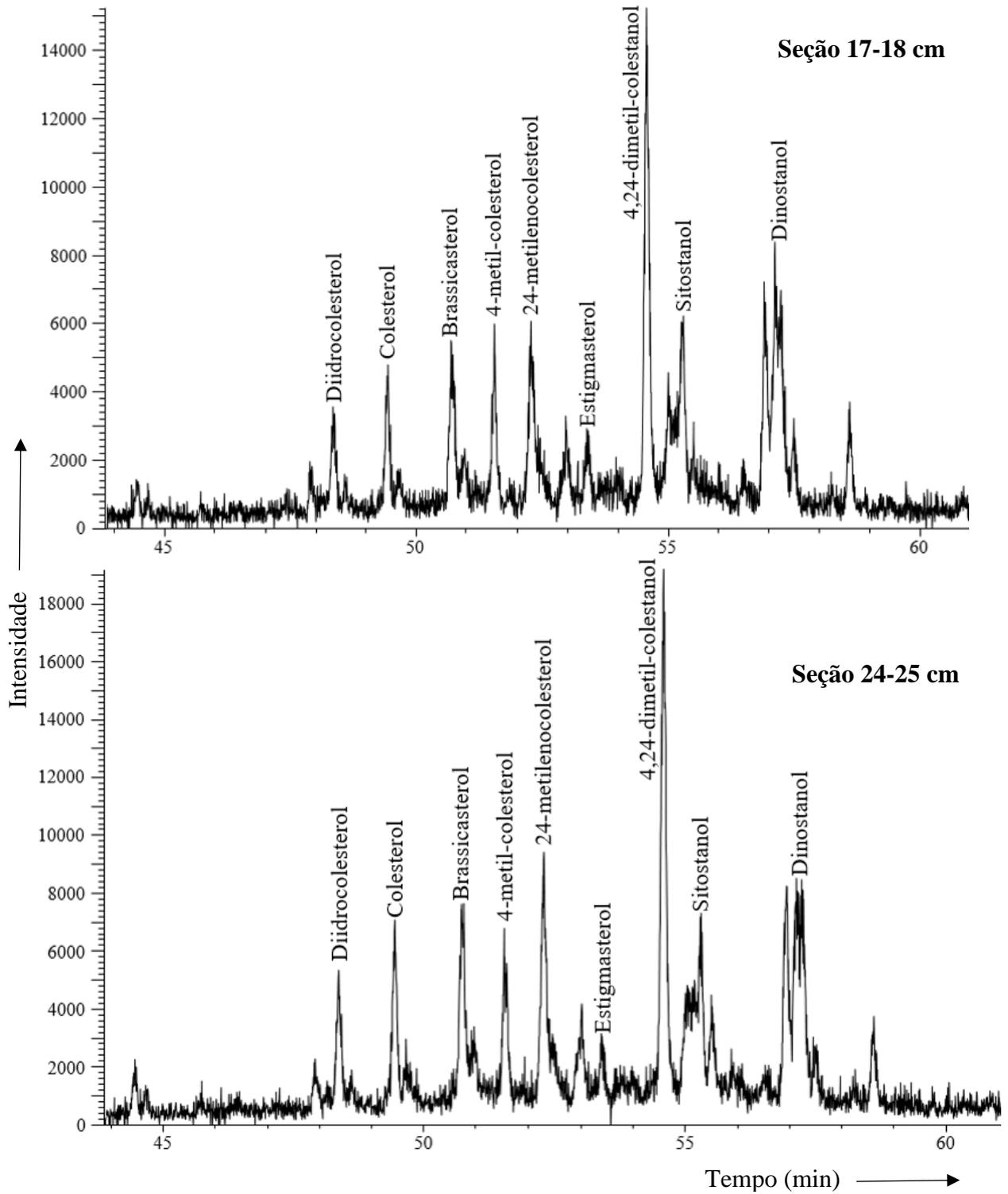
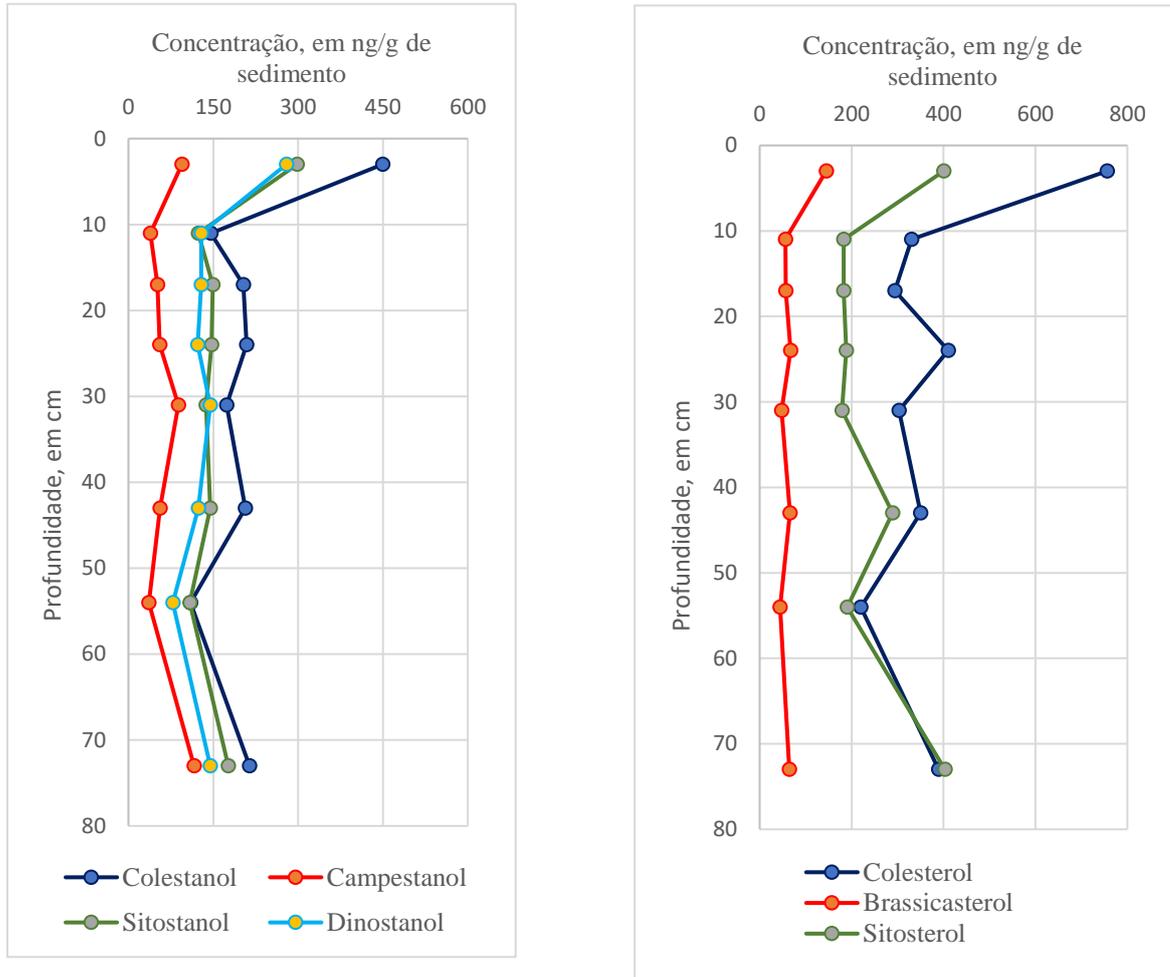


Tabela 11 - Concentração (em ng/g de sedimento) dos esteróis em todas as seções de profundidade, em cm.

Esteróis	3-4	11-12	17-18	24-25	31-32	43-44	54-55	73-74
Diidrocolesterol	258	103	113	154	155	179	111	147
Colesterol	756	331	294	410	303	350	220	389
Diidrocolestanol	151	54	57	76	63	67	46	80
Colestanol	449	146	203	209	173	207	110	214
Brassicasterol	349	158	158	173	165	195	119	205
Campesterol	128	65	74	80	79	110	70	127
Campestanol	95	39	52	55	88	56	36	116
4-Metil- colesterol	62	28	47	38	35	49	18	34
Estigmasterol	145	56	57	67	48	66	44	64
Sitosterol	400	183	183	189	179	289	190	403
Sitostanol	298	124	149	147	137	144	108	176
4,24-Dimetil- colestanol	255	86	88	96	98	99	48	98
Dinostanol	279	129	129	122	145	124	78	144
Total	3347	1372	1475	1695	1524	1810	1120	2055

Os esteróis C₂₇ e C₂₈ foram detectados em concentrações cujos somatórios variaram entre 487 a 1615 ng/g de sedimento e 243 a 634 ng/g de sedimento, respectivamente (**Tabela 11**). Dentre eles, o colesterol, colestanol e brassicasterol, largamente encontrados em zooplâncton e fitoplâncton, apresentaram concentrações mais elevadas, caracterizando um ambiente marcado pela alta produtividade primária (Nishimura e Koyama. 1977, Volkman 1986, Wakeham e Canuel 1990). Observa-se também uma maior concentração destes esteróis na seção mais superficial 3-4 cm, o que pode indicar um maior efeito da ressurgência sobre a matéria orgânica local nos últimos anos do período analisado. De fato, de acordo com Souto *et al.* (2011), houve um maior efeito da ressurgência na região de Cabo Frio nos últimos 150 anos do período de tempo analisado (seção 3-4 cm), caracterizado pela redução na temperatura das águas. Por outro lado, observa-se que os esteróis apresentaram pouca tendência à variação da concentração nas seções mais profundas que 3 cm (**Figura 36**).

Figura 36 - Concentração, em ng/g de sedimento, de esteróis ao longo da profundidade, em cm.



A **Figura 36** apresenta o perfil de concentração ao longo da profundidade para esteróis saturados e insaturados, onde é possível observar que os precursores insaturados apresentaram maior concentração que os produtos saturados em todas as seções. De acordo com os dados apresentados na **Tabela 11** os esteróis insaturados representam 51 – 60 % do total de esteróis. Dentre os esteróis saturados, o colestanol foi o que apresentou maior concentração em todos os cortes (146 - 449 ng/g de sedimento – **Tabela 11**). Dentre os insaturados, os mais abundantes foram diidrocolesterol, colesterol, brassicasterol e sitosterol, sendo o colesterol o que apresentou maior concentração em todas as seções (220 – 756 ng/g de sedimento), indicativo de contribuição de zooplâncton. Resultados semelhantes foram obtidos por Yoshinaga (2006), que analisou a matéria orgânica de sedimentos superficiais em outros pontos da região afetada pela ressurgência em Cabo Frio, também identificando elevada concentração de colesterol, brassicasterol, diidrocolesterol e sitosterol.

O sitosterol foi detectado em concentrações variando entre 179 e 400 ng/g de sedimento. Apesar da presença dos esteróis C₂₉, de uma forma geral, ser comumente associada aos vegetais superiores, o sitosterol tem sido detectado em elevada concentração em sedimentos marinhos de áreas remotas de fontes terrestres, sendo associado à contribuição planctônica, como ocorreu na região do Peru compreendida pelo fenômeno da ressurgência, sendo atribuído à produtividade primária. Além do sitosterol, o estigmasterol também costuma ser atribuído à fonte alóctone (Huang e Meinschein, 1976; Volkman *et al.*, 1981; Saliot e Tusseau, 1984; Volkman, 1986; Wakeham, 1987; Volkman, 2006). Particularmente neste caso, o estigmasterol também foi detectado em todas as seções, ainda que em baixas concentrações (44 – 145 ng/g de sedimento) em relação aos demais esteróis, indicando contribuição de vegetais superiores. O estigmasterol, apesar de ser largamente detectado em sedimentos marinhos, costuma representar uma pequena parcela dentre os esteróis sem o grupo metila no carbono C-4 (Smith *et al.*, 1982; Volkman, 1986).

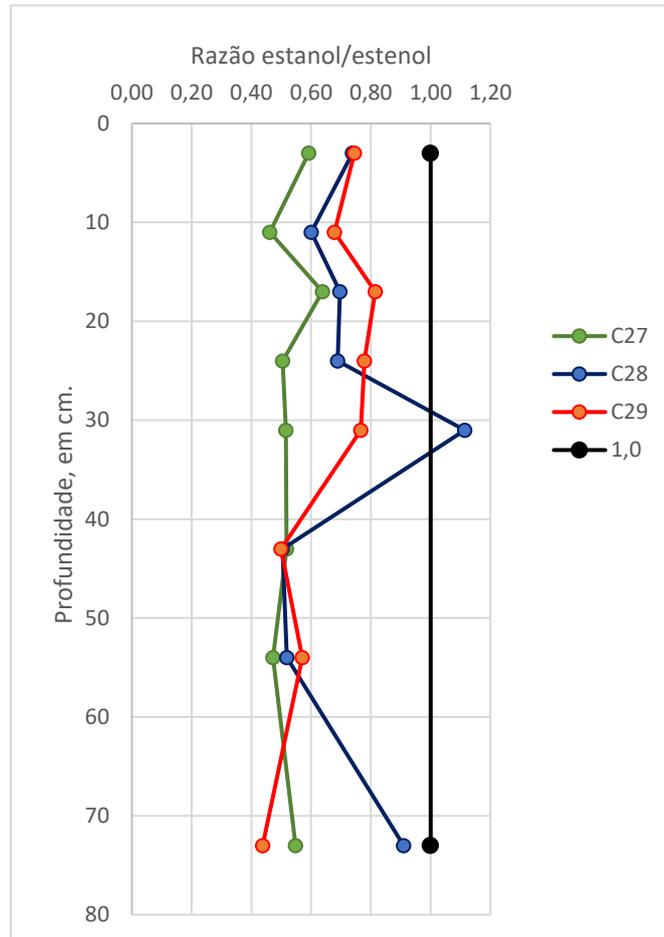
O brassicasterol foi identificado em todas as profundidades, com concentração variando entre 119 e 349 ng/g de sedimento (**Tabela 11**), assim como o metilenocolesterol, indicando uma contribuição de diatomáceas.

Os estanóis podem ser originados diretamente de organismos ou a partir da redução microbiana dos esteróis insaturados (estenóis) na interface água-sedimento. Os organismos planctônicos, principal fonte de esteróis na área em estudo, contêm preponderantemente esteróis insaturados (90%). Conforme já mencionado, bactérias geralmente não sintetizam esteróis, mas bactérias anaeróbicas costumam transformar estenóis em estanóis por meio da hidrogenação, de forma que os produtos intermediários dessa reação formam partículas grandes e afundam na coluna d'água. (Gagosian *et al.*, 1980; Nishimura *et al.*, 1982; Saliot e Tusseau, 1984; Wakeham, 1987; Wakeham e Canuel, 1990). No processo de hidrogenação, as cetonas esteroideais (estenona e estanona) atuam como intermediárias da etapa mais lenta do mecanismo da reação (Smith *et al.*, 1982; Volkman, 1987). Nesse caso, o caminho diagenético é possivelmente estenol → estenona → estanona → estanol (Smith *et al.*, 1982). Estenonas e estanonas não foram detectadas neste trabalho, sugerindo que a segunda etapa da reação, de transformação da cetona em estanóis, é rápida.

A variação das razões colestanol/colesterol (C₂₇), campestanol/campesterol (C₂₈) e sitostanol/sitosterol (C₂₉) ao longo da profundidade está mostrada na **Figura 37** e foi utilizada para avaliar o caráter redox do ambiente em estudo. Observa-se que os esteróis C₂₇ apresentaram menor transformação dos estenóis em estanóis e que todas as razões avaliadas

estiveram abaixo de 1,0 em todas as profundidades, caracterizando um ambiente tipicamente óxico, o que converge com os resultados obtidos por Baêta (2008).

Figura 37 – Variação da razão estanol/estenol para os esteróis C₂₇, C₂₈ e C₂₉ com a profundidade, em cm.

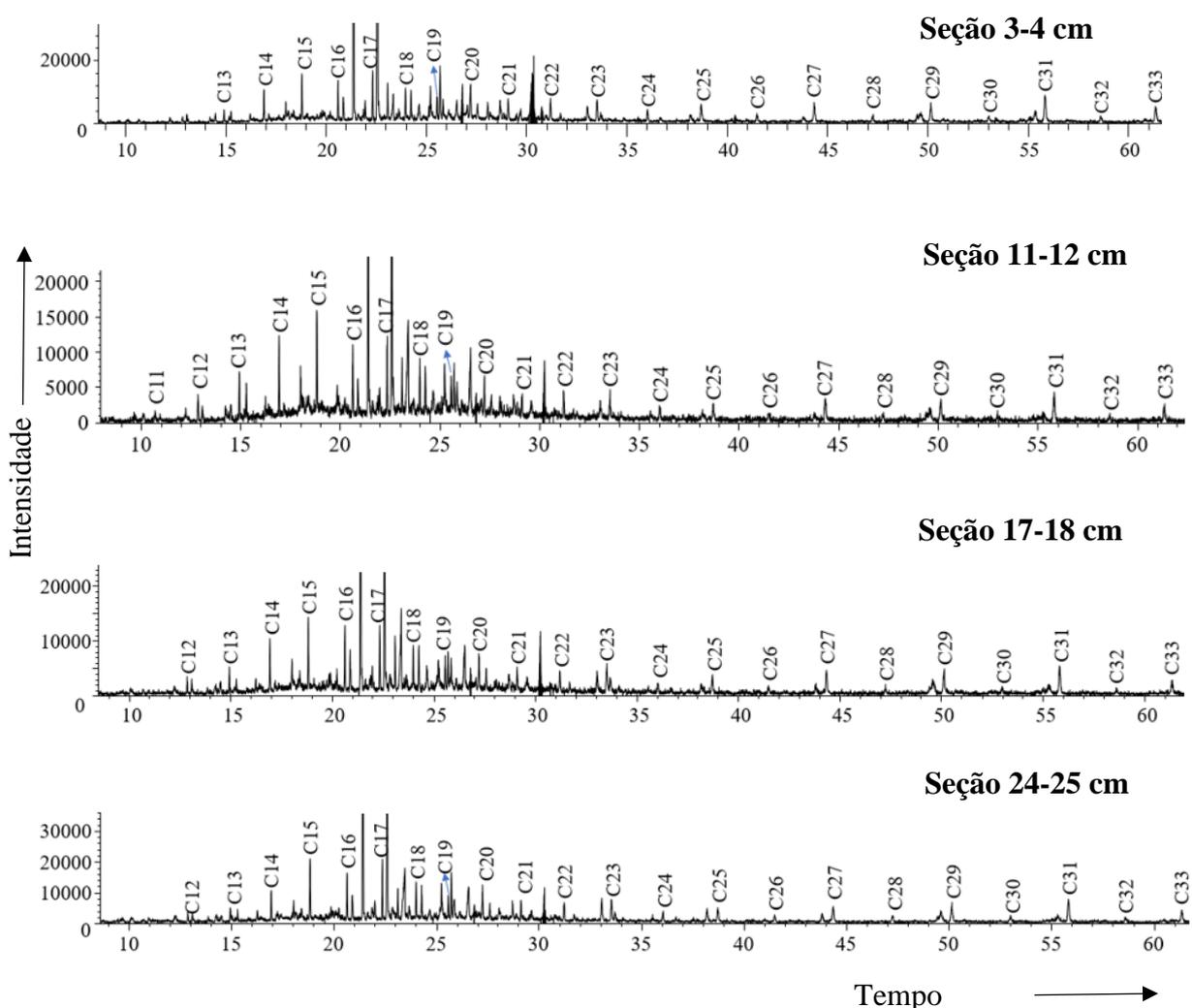


O 4-metil-colesterol foi o esterol detectado em concentrações menores, variando de 18 a 62 ng/g de sedimento (**Tabela 11**). Os esteróis com grupo metila ligado ao carbono C-4 são oriundos principalmente de dinoflagelados, que são microalgas fitoplanctônicas, apesar de que nem todos os dinoflagelados apresentam grandes concentrações desse grupo de esteróis (Volkman, 2006). Algumas espécies sintetizam o 4,24-dimetil-colestanol, que também foi detectado, porém em concentrações maiores que o 4-metil-colesterol (88 – 255 ng/g de sedimento). Além disso, o dinosterol, que é considerado um biomarcador de dinoflagelados (Smith *et al.*, 1982; Wakeham, 1990), não foi detectado, apesar do dinostanol, seu sucessor saturado, ser detectado. Isso sugere que há uma grande suscetibilidade de conversão do dinosterol em dinostanol no ambiente em estudo.

6.8. ALCANONAS

As alcanonas de C₁₂ a C₃₃ foram identificadas utilizando cromatogramas de íons extraídos m/z 58 na fração de compostos polares para as seções, conforme apresentado na **Figura 38** para as seções 3-4 cm, 11-12 cm, 17-18 cm e 24-25 cm. Para as demais seções, os cromatogramas são apresentados no **Apêndice I**. A identificação se baseou nos espectros de massas, pela presença do íon característico m/z 58, oriundo do Rearranjo de McLafferty, e pela comparação dos espectros de massas obtidos com os da biblioteca NIST. Os valores de quantificação são apresentados na **Tabela 12**.

Figura 38 - EIC (m/z 58), característico de metil-cetonas alquílicas, da fração de compostos polares para as seções 3-4 cm, 11-12 cm, 17-18 cm e 24-25 cm.



Na **Tabela 12**, observa-se como máximo as alcanonas C₁₅ e C₁₇, mas também as C₂₇, C₂₉, C₃₁ e C₃₃, portanto, uma predominância daquelas com quantidade ímpar de carbono - perfil comparável ao dos n-alcanos. Exceção ocorreu para a alcanona C₂₀ na sessão 3-4 cm.

Tabela 12 - Concentração, em ng/g de sedimento, das cetonas detectadas em todas seções de profundidade, em cm.

Cetonas	3-4	11-12	17-18	24-25	31-32	43-44	54-55	73-74
C12	3	5	2	4	7	4	3	4
C13	5	7	5	4	8	5	6	8
C14	12	10	7	9	12	9	8	11
C15	17	15	11	17	16	10	13	15
C16	16	10	10	1	14	10	10	13
C17	28	17	17	22	20	12	16	19
C18	16	12	16	17	14	8	9	14
C19	19	6	15	10	11	6	8	9
C20	30	11	12	23	14	9	8	15
C21	17	6	7	9	9	5	8	10
C22	19	9	9	11	11	5	6	10
C23	19	7	14	6	10	7	9	9
C24	12	6	7	6	8	4	4	8
C25	20	7	14	11	12	10	9	11
C26	11	7	5	5	5	3	3	4
C27	25	14	13	15	14	12	16	15
C28	6	4	6	6	nd	2	4	nd
C29	22	10	16	18	15	10	10	16
C30	9	5	6	10	6	3	nd	nd
C31	42	16	22	21	16	12	9	13
C32	7	4	5	6	5	nd	nd	3
C33	21	6	9	12	7	5	6	9

nd: não detectado

Conforme pode ser observado na **Figura 39**, há maior concentração de alcanonas de cadeia curta e de cadeia longa (> C₂₀) no sedimento mais superficial de profundidade 3 cm. Contudo, na **Figura 40**, que apresenta o perfil de concentração das alcanonas C₁₇, C₂₃, C₂₅, C₂₇, C₂₉ e C₃₁ ao longo da profundidade, verifica-se um outro pico de máximo das alcanonas C₂₇, C₂₉ e C₃₁ na profundidade de 24 cm. Na **Figura 40** é possível observar também que houve pouca variação na concentração de alcanonas ao longo dos anos a partir da profundidade 11 cm. Além disso, observa-se um perfil semelhante entre as alcanonas C₂₃ e C₂₅ e entre as alcanonas C₂₇, C₂₉ e C₃₁.

Figura 39 - Distribuição das cetonas de cadeia curta e de cadeia longa ao longo da profundidade, em cm.

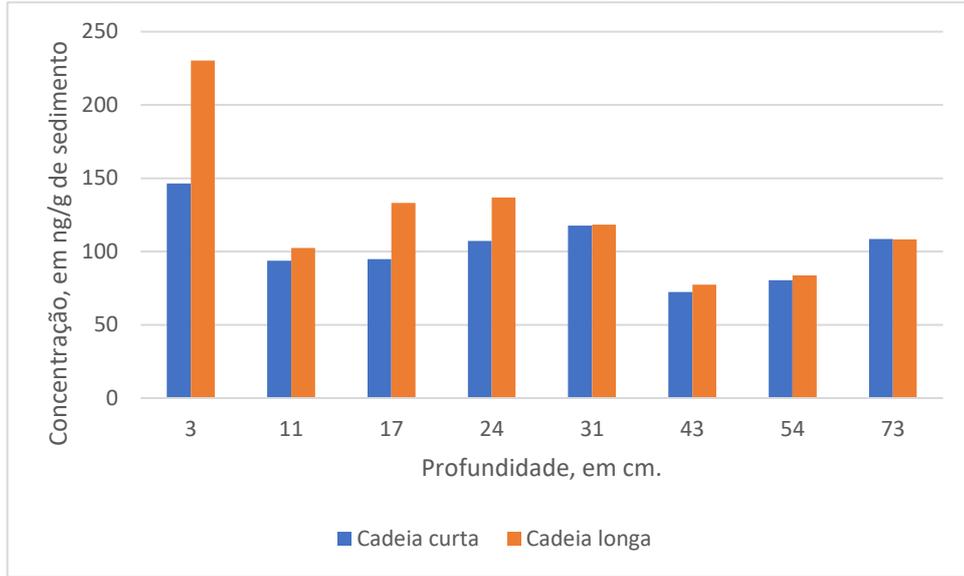
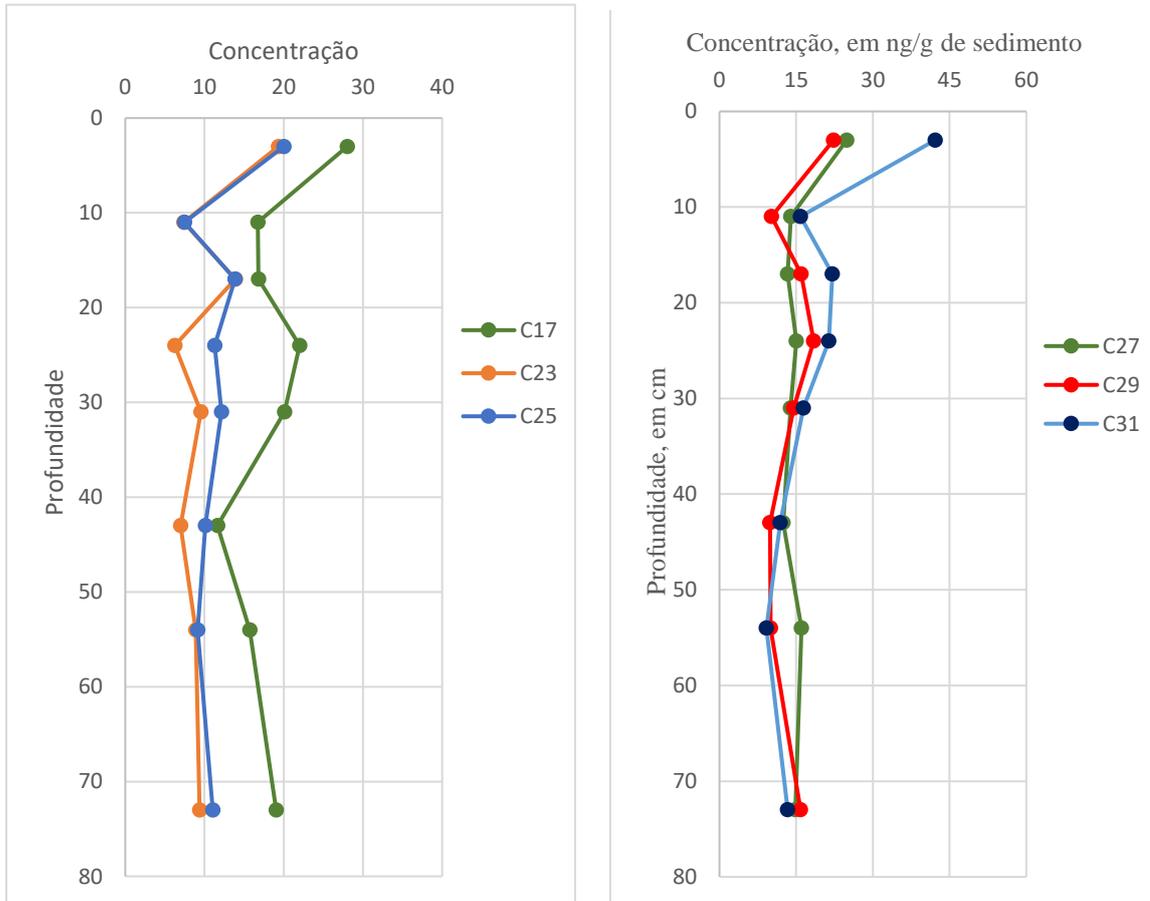


Figura 40 - Concentração, em ng/g de sedimento, das alcanonas C₁₇, C₂₃, C₂₅, C₂₇, C₂₉ e C₃₁ ao longo da profundidade, em cm.



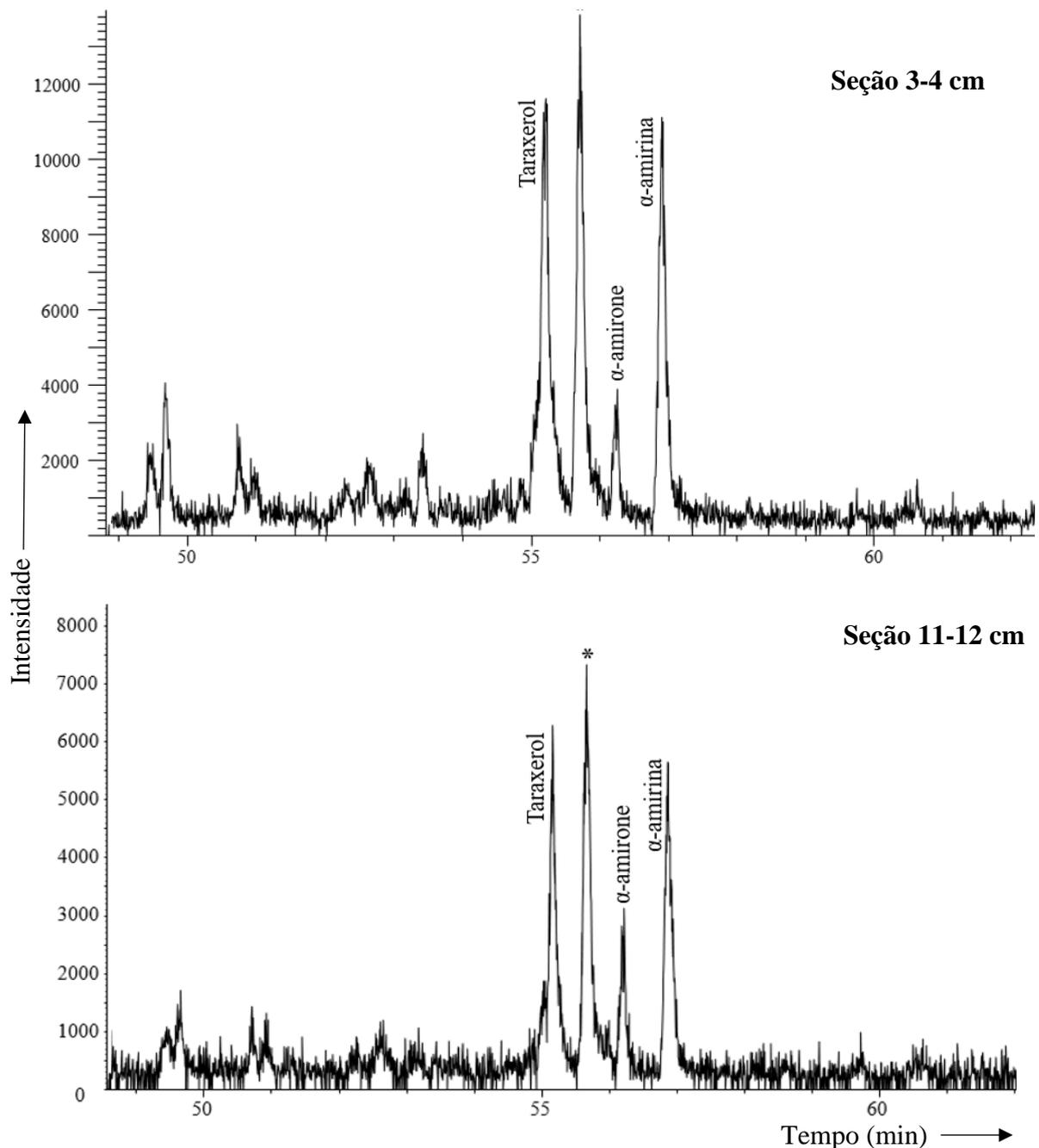
As alcanonas em sedimentos costumam ser atribuídas à oxidação microbológica de n-alcanos ou pela oxidação, e posterior descarboxilação, de ácidos graxos. No caso de oxidação dos ácidos, a alcanona resultante tem um carbono a menos que o ácido precursor. (Volkman *et al.*, 1983; Haven *et al.*, 1989; Ninnes *et al.*, 2017), e pode ser um indicativo de atividade bacteriana, que provavelmente acontece na interface água-sedimento (Brassell *et al.*, 1980). Neste caso, especificamente, observa-se um perfil de alcanonas completamente distinto daquele dos alcanos e dos respectivos ácidos (com 1 carbono a mais). Portanto, não é possível inferir quanto a origem das alcanonas de cadeia curta.

Por outro lado, Volkman *et al.* (1983) estabeleceram que alcanonas podem indicar contribuição de matéria orgânica de solo terrestre transportado e depositado nos sedimentos marinhos. Kunst e Samuels (2003) pontuam que as alcanonas na faixa C₂₁-C₃₅ são encontradas em ceras epicuticulares de plantas. Aquelas entre C₂₃ e C₂₅ são mais específicas de certas espécies de musgos, de forma que a C₂₃ é a mais abundante neste caso. Já as alcanonas entre C₂₇ e C₃₃ podem ser oriundas de plantas vasculares (Nichols e Huang, 2007; Ortiz *et al.*, 2011; Ninnes *et al.*, 2017). Dessa forma, as alcanonas de cadeia longa (C₂₁-C₃₃) indicam contribuição terrestre. O perfil de alcanonas observado na **Figura 40** corrobora com a hipótese de que as alcanonas C₂₃ e C₂₅ são oriundas de espécies de plantas diferentes das alcanonas C₂₇, C₂₉ e C₃₁.

6.9. TERPENOIDES POLARES

Os terpenoides taraxerol, ($C_{30}H_{50}O$, MM = 426 u), α -amirona ($C_{30}H_{48}O$, MM = 424 u) e α -amirina ($C_{30}H_{50}O$, MM = 426 u) foram detectados na fração de compostos polares de todas as seções. A identificação se deu pelos cromatogramas de íons extraídos m/z 218, utilizando os tempos de retenção, espectros de massas e íons diagnósticos apresentados em He *et al.* (2018), Cruz-Cañizares *et al.* (2005) e Pereira (2021). Os cromatogramas para as seções 3-4 cm, 11-12 cm, 17-18 cm e 24-25 cm estão apresentados nas **Figuras 41 e 42**. Os cromatogramas das demais seções são apresentados no **Apêndice I**. Os espectros de massas são apresentados no

Figura 41 - EIC (m/z 218) das frações de compostos polares para as seções 3-4 cm e 11-12 cm.



Apêndice II. A **Tabela 13** apresenta os valores de quantificação. O pico marcado com asterisco não foi identificado.

Figura 42 - EIC (m/z 218) das frações de compostos polares para as seções 18-19 cm e 25-26 cm.

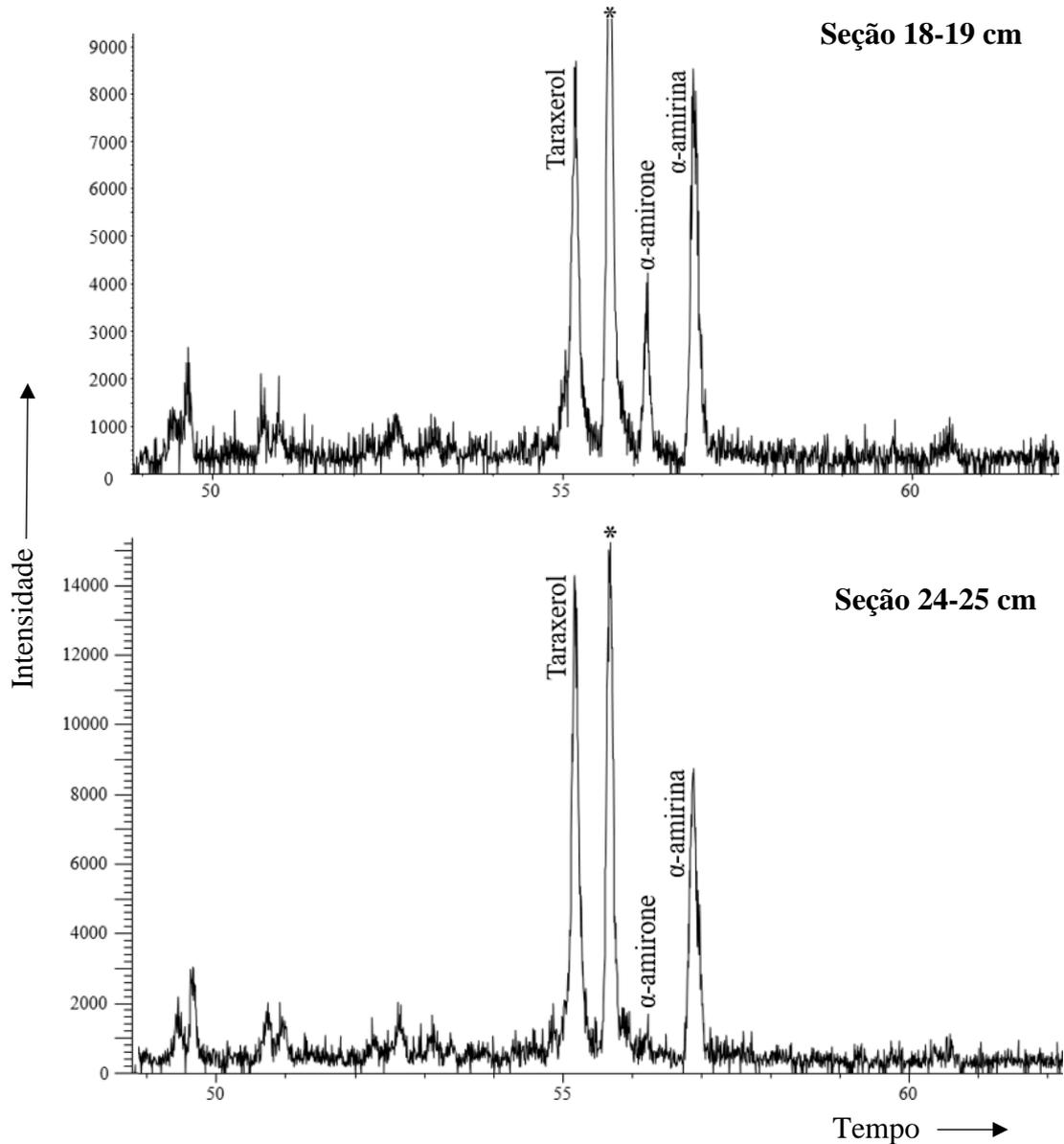
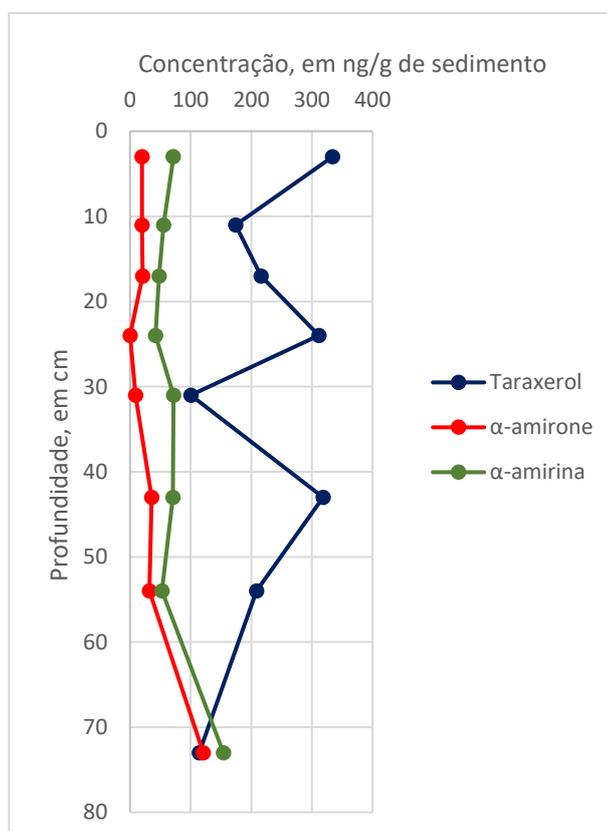


Tabela 13 - Concentração (em ng/g de sedimento) dos terpenoides polares em cada seção de profundidade, em cm.

Terpenoides polares	3-4	11-12	17-18	24-25	31-32	43-44	54-55	73-74
Taraxerol	334	174	216	312	85	319	209	92
α -amirona	20	20	21	nd	9	36	32	121
α -amirina	72	55	48	42	72	70	52	154
Total	406	229	264	354	166	425	293	367

Pode-se observar na **Tabela 13** e na **Figura 43** que, com exceção das seções 31-32 e 73-74 cm, o taraxerol se apresentou em concentração expressivamente maior que a α -amirina em todas as outras seções. Ambos tem sido relatados como produtos naturais constituintes de vegetais superiores, especificamente das ceras cuticulares das folhas, indicando uma contribuição terrestre para a matéria orgânica. O taraxerol é considerado um biomarcador de mangues, de maneira que é utilizado para avaliar o transporte e destino da matéria orgânica oriunda de mangues. (Volkman *et al.*, 1987; Killips e Frewin, 1994; Versteegh *et al.*, 2004; Koch *et al.*, 2005; Volkman, 2006; Volkman *et al.*, 2007; He *et al.*, 2018)

Figura 43 - Concentração dos terpenoides polares ao longo da profundidade.



Conforme conclusões prévias, os sedimentos analisados apresentam indicativos de processo de diagênese em vigor. Desta maneira, seria razoável que produtos resultantes da oxidação do taraxerol fossem detectados. Entretanto, seus produtos diagenéticos não foram detectados em nenhuma das seções analisadas, o que leva a concluir que o processo diagenético do taraxerol não ocorreu neste caso. De acordo com Killips e Frewin (1994), o taraxerol se mantém protegido em sedimentos por meio das membranas cuticulares das plantas, resistindo à transformação diagenética. Isso também pode explicar a concentração elevada do taraxerol.

Além disso, o grupo metila no carbono C-13 pode atuar impedindo o processo de degradação enzimático por bactérias (Volkman *et al.*, 1987; Koch *et al.*, 2005).

De acordo com Simoneit *et al.* (1994) e Paul *et al.* (2015), a α -amirona é oriunda da oxidação da α -amirina. Entretanto, Simoneit *et al.* (2003) propõem que a α -amirona é um produto natural oriundo de ceras de angiospermas. A α -amirona foi detectada em concentrações maiores nas seções mais superficiais e, principalmente, na seção 73-74 cm. Ela não foi detectada na seção 24-25 cm e foi detectada em concentrações menores nas seções 31-32 cm e 73-74 cm (**Tabela 13**). O fato de apresentar concentrações maiores nas seções superficiais que em seções mais profundas indica que a diagênese não é o único meio de produção da α -amirona. Portanto, as ceras de plantas mostram-se como possíveis fontes da α -amirona.

6.10. AMIDAS LINEARES

As amidas lineares foram detectadas na fração de compostos polares de todas as seções analisadas e foram identificadas utilizando cromatograma de íons extraídos m/z 59, conforme apresentado nas **Figuras 44 e 45** para as seções 3-4 cm, 11-12 cm, 17-18 cm e 24-25 cm. Os cromatogramas das demais seções são apresentados no **Apêndice I**. A identificação se baseou na presença do pico base m/z 59, característico de amidas alquílicas lineares, via rearranjo de McLafferty, e comparação dos espectros de massas obtidos com os da biblioteca NIST. A quantificação se deu com base no pico-base das amidas m/z 59 e os resultados são apresentados na **Tabela 14**.

Figura 44 - EIC (m/z 59) da fração de compostos polares para as seções 3-4 cm e 11-12 cm.

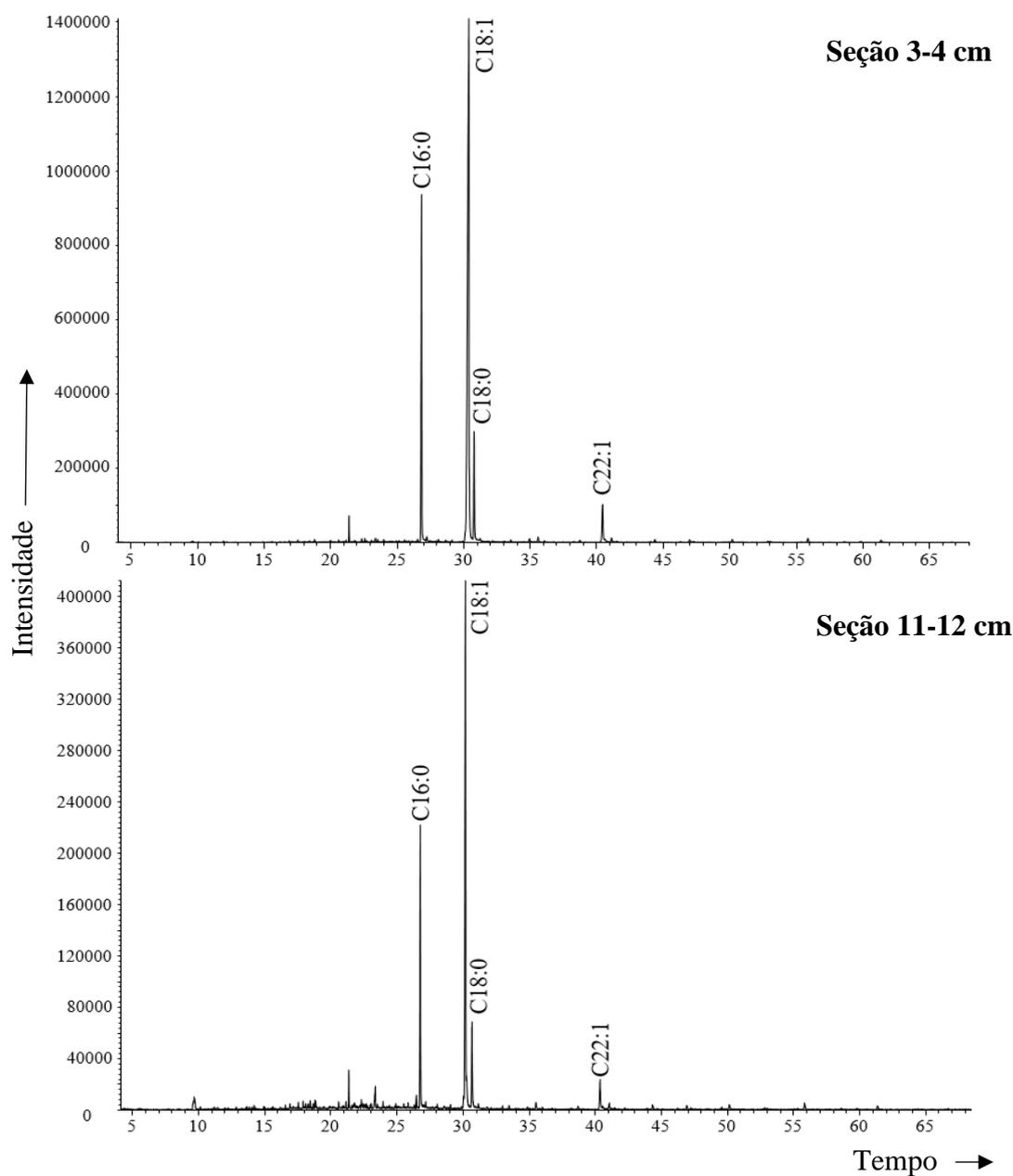


Figura 45 - EIC (m/z 59) da fração de compostos polares para as seções 18-19 cm e 25-26 cm.

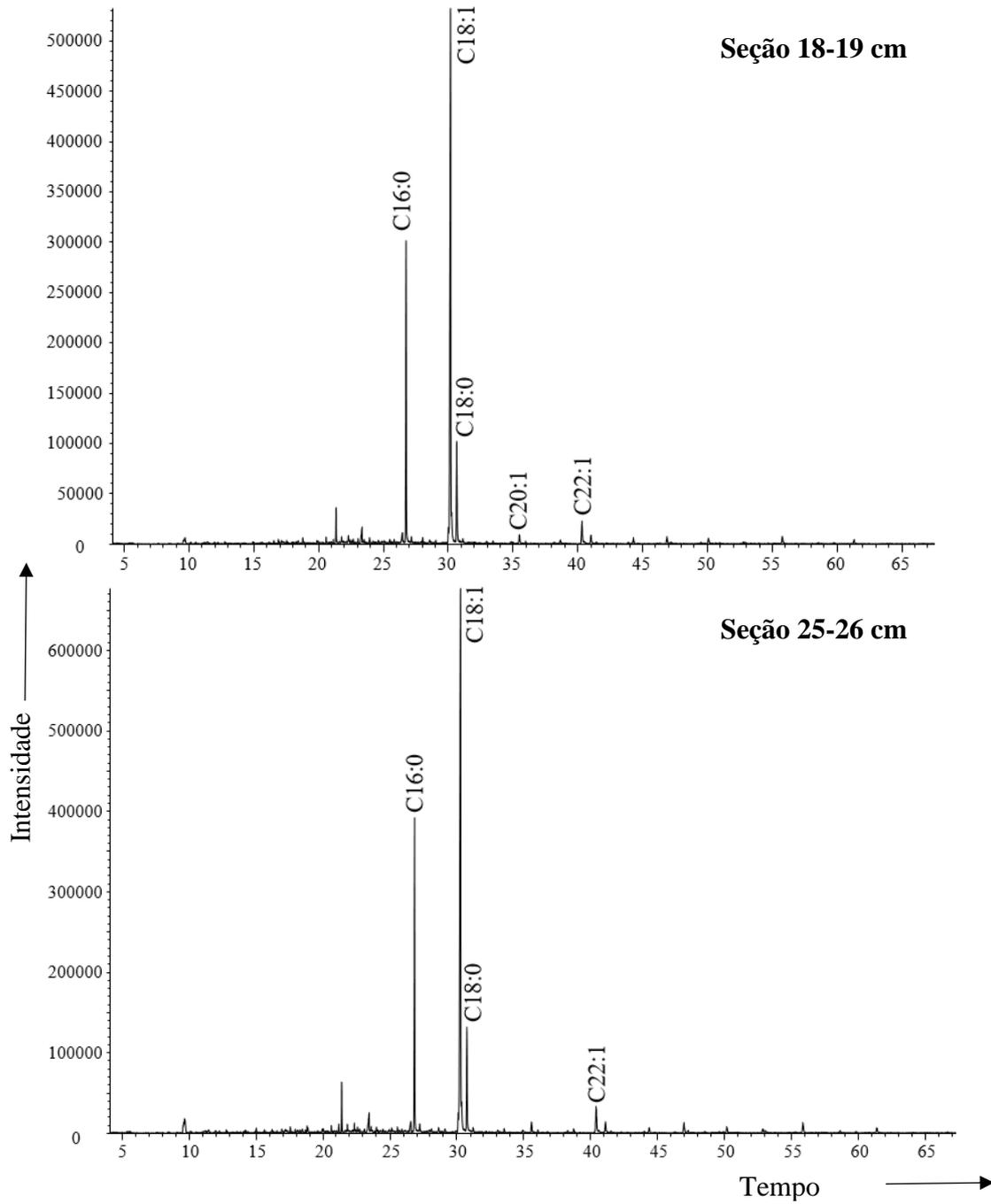


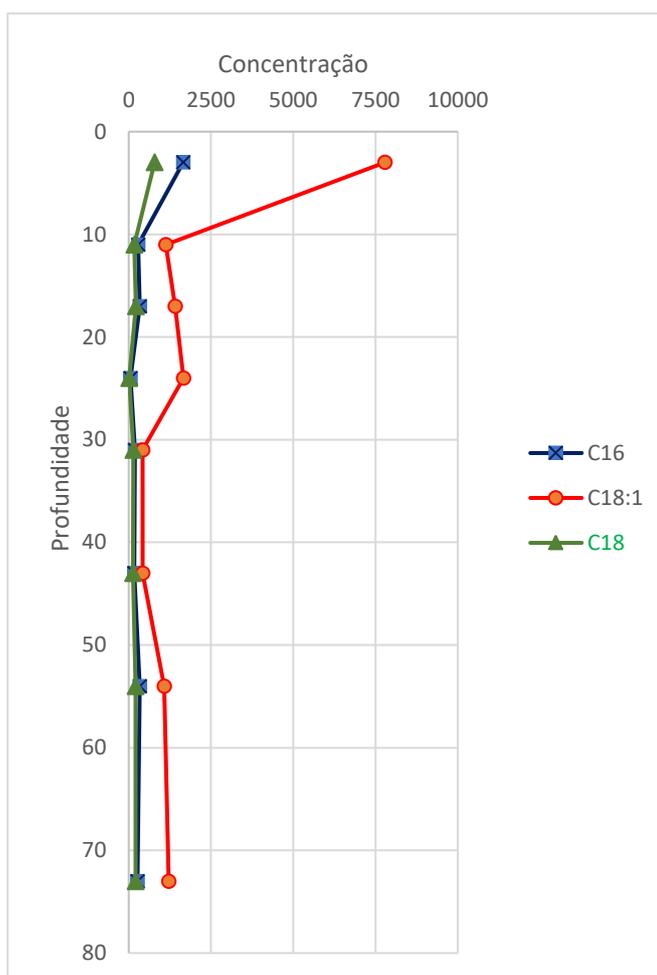
Tabela 14 - Relação das amidas identificadas, com suas respectivas fórmulas e massas moleculares e concentrações (em ng/g de sedimento) para todas as seções de profundidade, em cm.

Amidas	Fórmula molecular	Massa molecular (u)	3-4	11-12	17-18	24-25	31-32	43-44	54-55	73-74
Hexadecanamida	C ₁₆ H ₃₃ NO	255	1654	289	337	54	185	170	338	269
Octadecenamida	C ₁₈ H ₃₅ NO	281	7789	1126	1410	1663	421	425	1076	1215
Octadecanamida	C ₁₈ H ₃₇ NO	283	786	165	218	14	140	130	204	211
Docosenamida	C ₂₂ H ₄₃ NO	337	413	64	65	4	16	20	37	50
Docosanamida	C ₂₂ H ₄₅ NO	339	nd	nd	17	nd	21	19	15	14

nd: não detectado

As amidas foram detectadas em concentração elevada em todas as seções, com presença majoritária da octadecenamida, composto encontrado em maior concentração em todas as seções, seguida da hexadecanamida e da octadecanamida (**Tabela 14**). É possível observar na **Figura 46** uma concentração notadamente maior de amidas na seção mais superficial 3-4 cm e pouca tendência à variação da concentração nas demais seções. Ressalta-se que as amidas foram os únicos compostos nitrogenados identificados em todas as seções.

Figura 46 - Concentração, em ng/g de sedimento, das amidas C₁₆, C_{18:1} e C₁₈ ao longo da profundidade, em cm.



As amidas detectadas em sedimentos marinhos são geralmente atribuídas a material proteico resistente à hidrólise convencional, ou de aminoaçúcares, que são largamente encontrados em plantas, animais e na parede celular de bactérias. A maior parte do fitoplâncton é composta por aproximadamente 50% de material proteico (Mccarthy *et al.*, 1997; Benner e Kaiser, 2003; Hatcher *et al.*, 2014). No caso das amidas lineares, entretanto, Mckee e Hatcher (2010) propuseram que podem ser geradas a partir de uma transformação diagenética de ésteres

encontrados em algas com a amônia gerada nas reações de biodegradação, sob temperaturas brandas. Ainda que secundária, esta pode ser uma fonte das amidas no ecossistema em estudo.

A amidas são compostos lábeis e considerando que se apresentaram em concentrações elevadas (> 1000 ng/g de sedimento) sugere-se a ocorrência de mecanismos de preservação das amidas no ambiente em estudo. Zegouagh *et al.* (1999), Knicker (2004) e Hatcher *et al.* (2014) propuseram que frações lábeis de matéria orgânica marinha são preservadas por minerais argilosos, sobrevivendo à degradação microbiana. Nesse caso, a degradação provocada pela atividade enzimática diminui devido às interações formadas com os minerais, que são protegidas estericamente, ou devido aos poros que, por serem muito pequenos, impedem o acesso das enzimas. Isso pode explicar a notória preservação das amidas.

Uma outra forma sugerida para preservação das amidas lineares à biodegradação é a formação de micelas por diversas cadeias hidrocarbônicas de maneira a proteger e preservar a parte da função amida. Além disso, as amidas lineares também podem ser preservadas ao serem encapsuladas em biopolímeros hidrofóbicos de algas conhecidos como algaenan, que têm sido sugeridos para preservação de peptídeos. Por serem hidrofóbicos, os biopolímeros impedem o acesso de enzimas hidrofílicas (Knicker e Hatcher, 1997; Knicker e Hatcher, 2001; Knicker, 2004; Mckee e Hatcher, 2010).

Mckee e Hatcher (2010) também propõem que as amidas lineares podem ser oriundas de queima de biomassa. A queima também produz hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Neste caso, particularmente, os HPAs detectados são provavelmente oriundos de fonte pirogênica. Desta forma, depreende-se que a queima de biomassa constitui uma fonte para as amidas. Além disso, Pu *et al.* (2024) pontuam que as amidas lineares relatadas em sedimentos podem ser oriundas diretamente de fontes biológicas, como plantas vasculares, algas e fungos. Neste caso, os sistemas biológicos transformam aminas e ácidos graxos em amidas.

6.11. ÁLCOOIS LINEARES, FITOL, FITONA E ÁLCOOIS HOPANOIDES

Pela análise dos cromatogramas de íons extraídos m/z 57 álcoois lineares, fitol e fitona foram identificados nas frações de compostos polares de todas as seções. Os cromatogramas das seções 3-4 cm, 11-12 cm, 17-18 cm e 24-25 cm estão apresentados nas **Figuras 47 e 48** e na **Tabela 15**. A identificação se baseou nos íons diagnósticos, espectros de massas e comparação dos espectros de massas obtidos com os da biblioteca NIST. A quantificação se deu com base nos respectivos picos-base, m/z 55 para os álcoois, m/z 71 para o fitol e m/z 58 para a fitona. O álcool hopanoide 17(β),21(β)-bishomohopanol ($C_{32}H_{56}O$, MM = 456 u) foi identificado e quantificado utilizando cromatograma de íons extraídos m/z 191.

Figura 47 - EIC (m/z 55), diagnóstico de álcoois, da fração de compostos polares para as seções 3-4 cm e 11-12 cm.

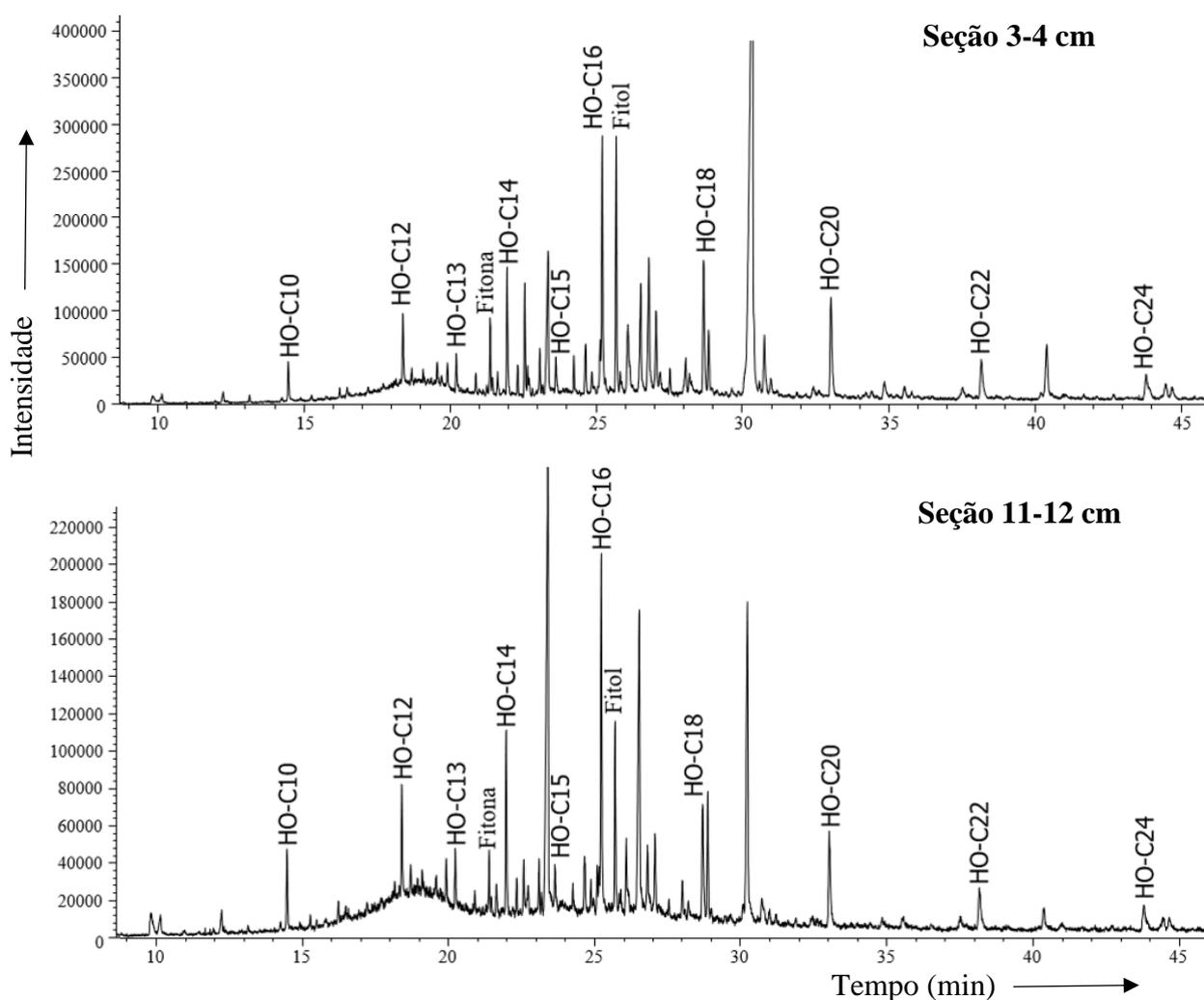


Figura 48 - EIC (m/z 55) da fração de compostos polares para as seções 17-18 cm e 24-25 cm.

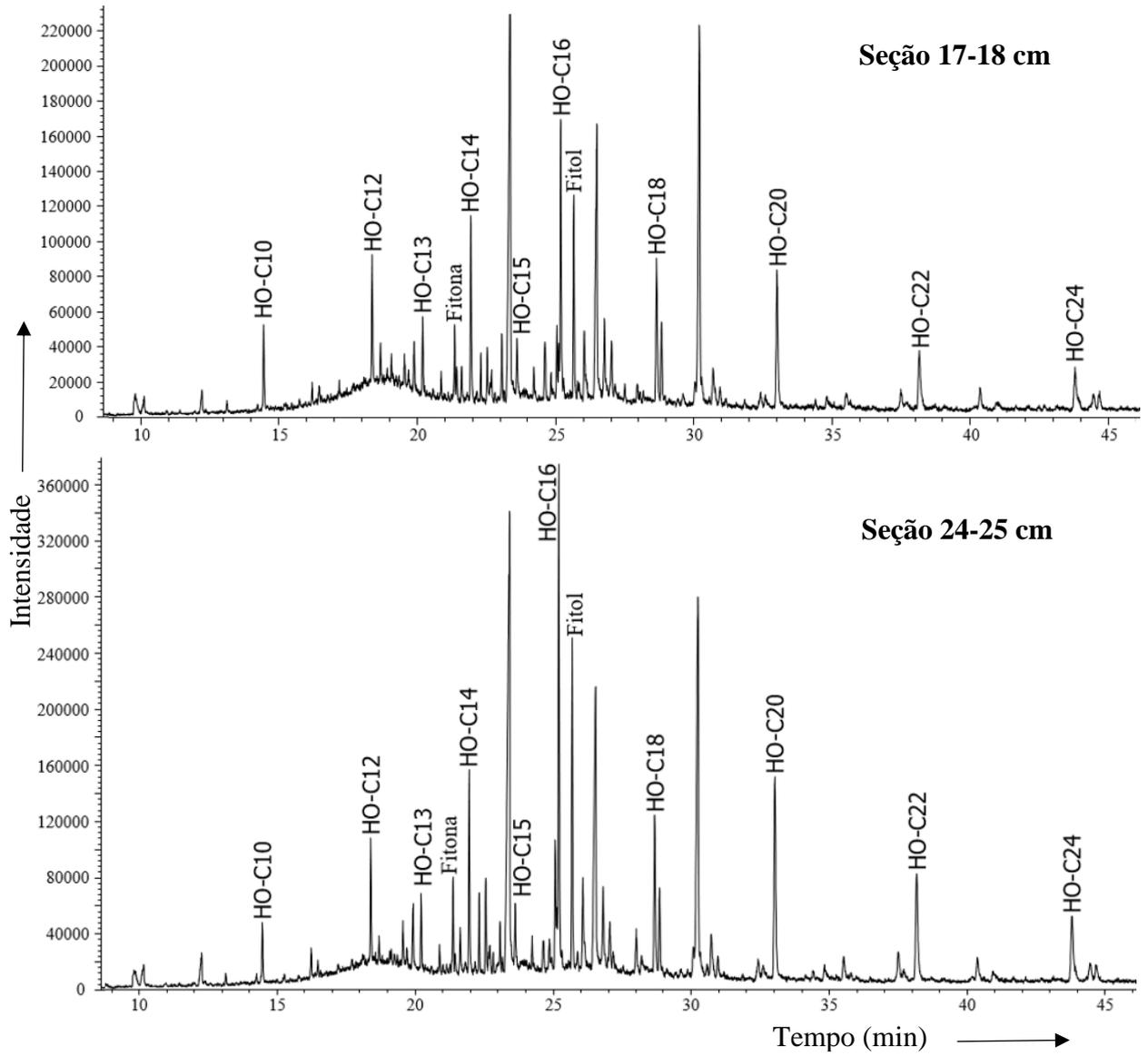


Tabela 15 - Concentração (em ng/g de sedimento) para os álcoois lineares, fitol, fitona e álcoois hopanoides para todas as seções de profundidade, em cm.

Álcoois lineares	3-4	11-12	17-18	24-25	31-32	43-44	54-55	73-74
C10	72	52	51	47	88	91	71	65
C12	208	140	88	123	146	140	118	92
C13	88	45	42	62	70	69	71	45
C14	216	127	107	146	116	152	154	119
C15	92	56	48	84	54	60	71	51
C16	406	234	173	352	217	246	235	250
C18	431	159	202	210	185	187	142	168
C20	340	150	208	347	262	217	122	203
C22	178	84	87	241	136	87	32	97
C24	96	50	84	152	89	66	33	64

Álcoois lineares entre C₁₀ e C₂₄ foram detectados, com predominância dos pares em relação aos ímpares em todas as seções e concentração mais elevada na profundidade de 3 cm para a maioria dos álcoois detectados (**Tabela 15**). Os álcoois lineares de cadeia curta ($\leq n-C_{20}$) são considerados de origem marinha, de material planctônico, bactérias ou macrófitas aquáticas. Os de cadeia longa ($> n-C_{20}$) são componentes da cera epicuticular de vegetais superiores, indicando, portanto, contribuição terrestre. Dessa forma a razão entre a concentração de álcoois lineares de cadeia curta e a concentração daqueles de cadeia longa é utilizada para avaliar a predominância de contribuição marinha ou terrestre (Volkman *et al.*, 1981; Duan, 2000; Treignier *et al.*, 2006; Gogou e Stephanou, 2004). Pode-se observar na **Figura 49** uma predominância de contribuição marinha (cadeia curta) em todas as seções.

Figura 49 - Distribuição dos álcoois de cadeia curta e de cadeia longa ao longo da profundidade, em cm.

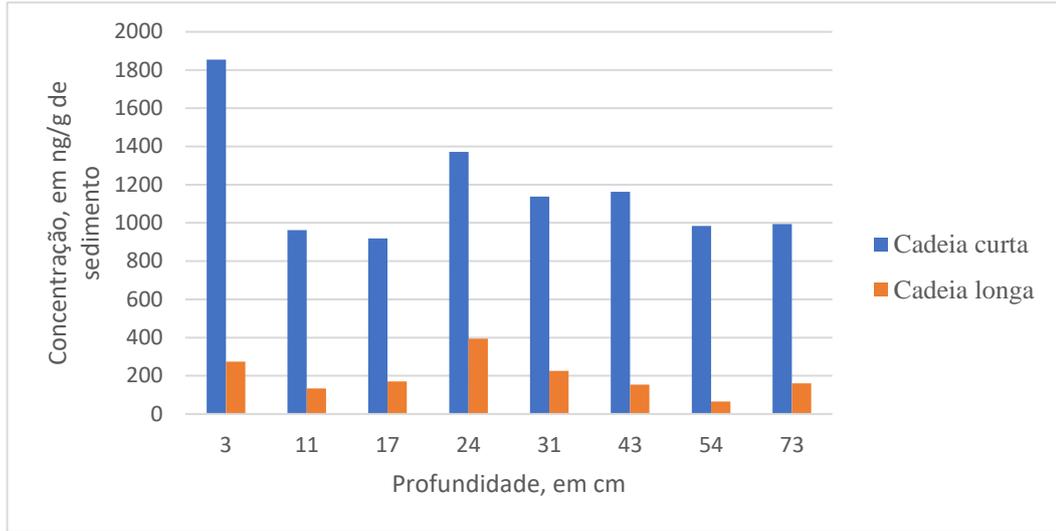
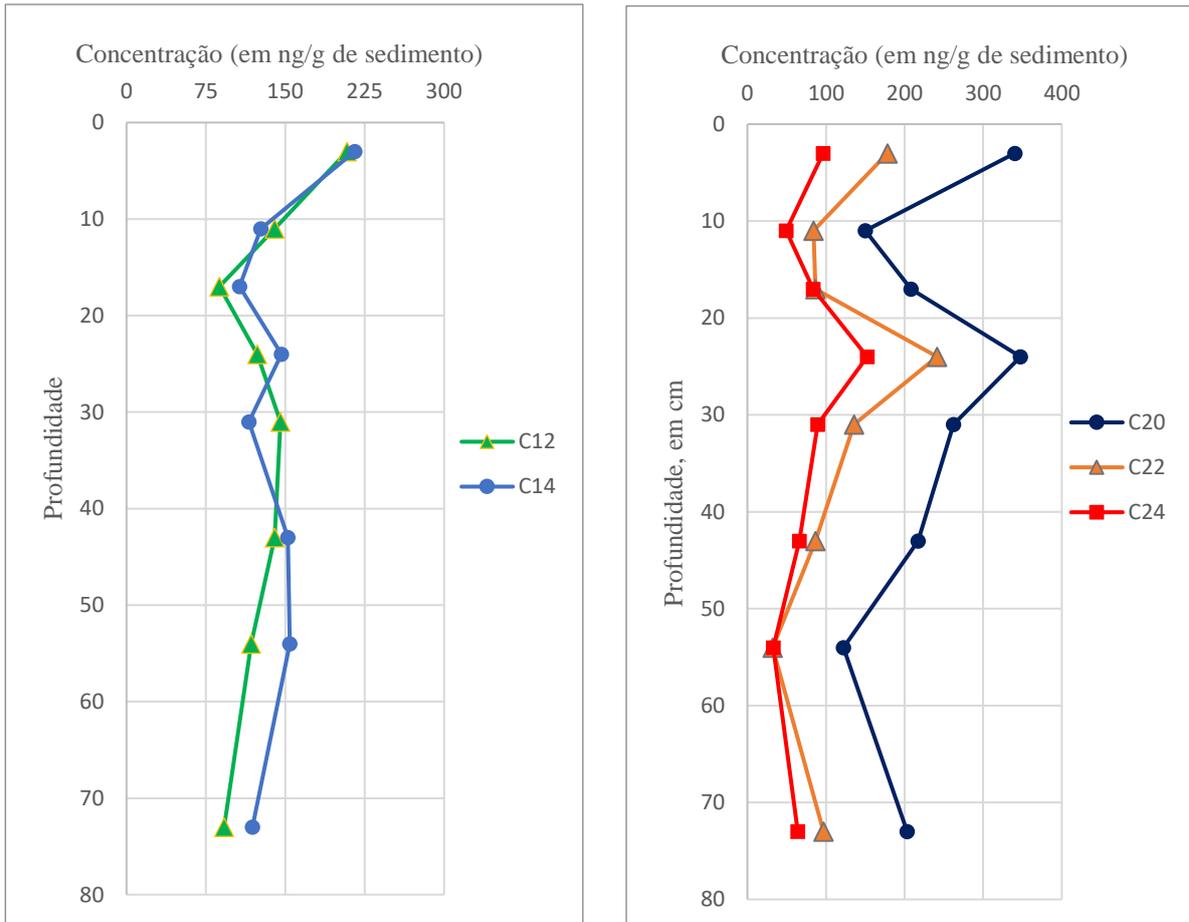


Figura 50 - Concentração, em ng/g de sedimento, dos álcoois lineares C₁₂, C₁₄, C₂₀, C₂₂ e C₂₄ ao longo da profundidade, em cm.

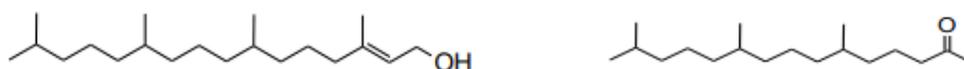


Observa-se na **Figura 50** um perfil muito semelhante entre os álcoois de cadeia longa C₂₀, C₂₂ e C₂₄, de maneira que apresentaram dois máximos de concentração, um na seção 3-4 cm e outro na seção 24-25 cm e uma tendência de redução da concentração a partir da

profundidade 24 cm. Quanto aos álcoois de cadeia curta C₁₂ e C₁₄, observa-se uma concentração mais elevada na seção 3-4 cm e pouca tendência à variação da concentração nas outras seções.

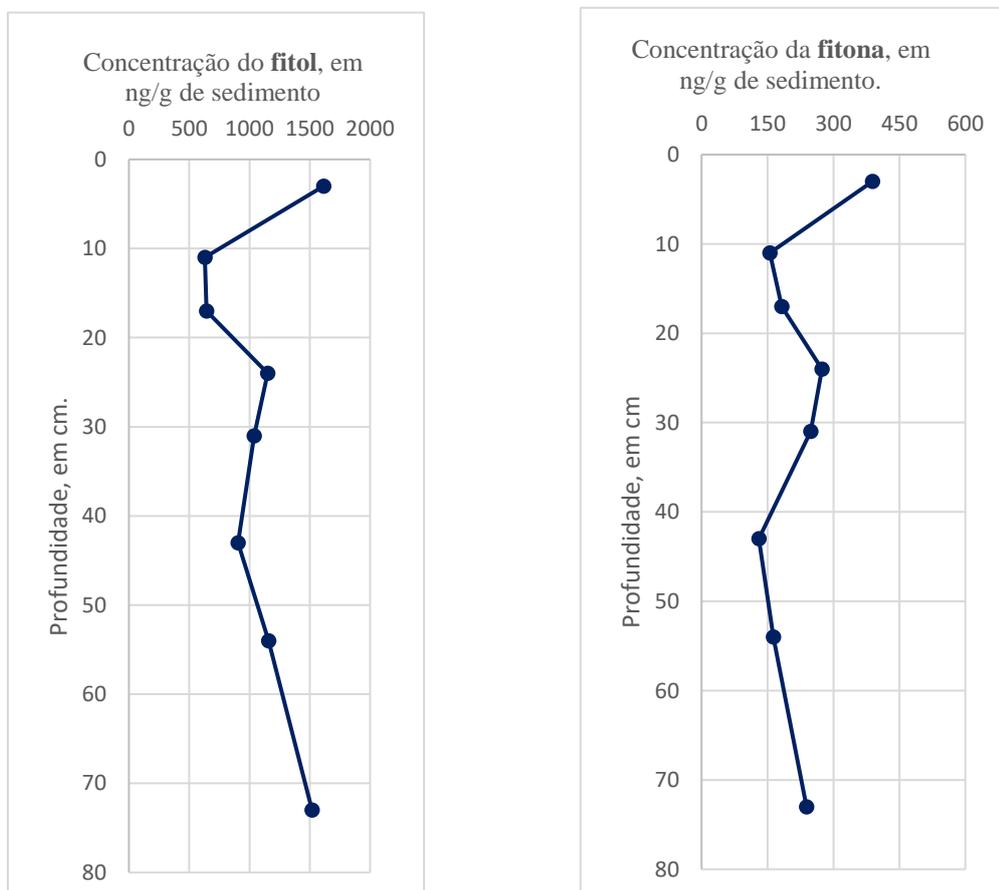
O fitol (**Figura 51**) foi detectado em concentração variando entre 630 e 1615 ng/g de sedimento. Particularmente na seção mais superficial 3-4 cm o fitol foi detectado em concentração mais elevada que nas demais seções (**Figura 52**). O fitol é produzido pelo zooplâncton a partir da hidrólise enzimática da clorofila contida no fitoplâncton digerido, sendo considerado, dessa forma, um biomarcador de biomassa de fitoplâncton (Cranwell, 1982; Wakeham *et al.*, 2002).

Figura 52 - Estruturas químicas do fitol e da fitona, respectivamente.



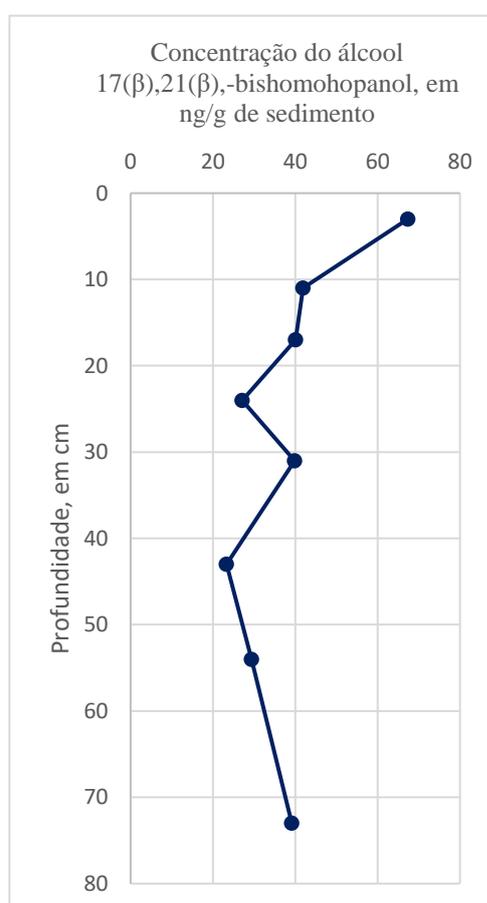
Fonte: Cranwell, 1982; Rontani e Volkman, 2003

Figura 51 - Concentração, em ng/g de sedimento, do fitol e da fitona ao longo da profundidade, em cm.



A fitona (**Figura 51**) é um dos produtos da degradação bacteriana do fitol, mas também pode ser produzida pela oxidação do pristano e fitano e pela hidrólise de fotoprodutos da clorofila (Rontani e Volkman, 2003). Ela foi detectada em todas as seções, com maior concentração na seção 3-4 cm (**Figura 52**). Na **Figura 52**, observa-se que os perfis de concentração do fitol e da fitona ao longo da profundidade são muito semelhantes, o que corrobora com a hipótese de que, neste caso, a fitona é majoritariamente oriunda da degradação do fitol.

Figura 53 - Concentração, em ng/g de sedimento, do álcool 17(β),21(β)-bishomohopanol ao longo da profundidade, em cm.



É possível observar na **Figura 53** uma concentração maior do álcool 17(β),21(β)-bishomohopanol na seção 3-4 cm e uma tendência menor à variação da concentração nas demais seções. O álcool 17(β),21(β)-bishomohopanol é oriundo da degradação de álcoois hopanoides C₃₂, C₃₃, C₃₄ e C₃₅ com 4 hidroxilas (tetrafuncionalizados) presentes em bactérias, por meio de um processo de diagênese na coluna d'água e nos sedimentos, que envolve uma etapa de clivagem por oxidação seguida por redução, e ocorre nos estágios iniciais da diagênese (Rohmer *et al.*, 1980; Innes *et al.*, 1997; Innes *et al.*, 1998; Farrimond *et al.*, 2000; Saito e Suzuki, 2007;

Pancost *et al.*, 2009). Portanto, observa-se uma maior contribuição de bactérias nos últimos anos do período de tempo analisado.

O álcool 17(β),21(β)-bishomohopanol é lábil, sendo largamente encontrado em sedimentos recentes. A configuração $\alpha\beta$ é pouco relatada em sedimentos, inclusive não foi detectada nesta análise. Relatos indicam que esta configuração é oriunda da isomerização catalisada por ácido da configuração $\beta\beta$ ou resultante de processos microbiológicos, tendo em vista que não é encontrada em organismos (Rohmer *et al.*, 1980; Innes *et al.*, 1997; Innes *et al.*, 1998; Farrimond *et al.*, 2000; Saito e Suzuki, 2007; Pancost *et al.*, 2009).

6.12. ÁCIDOS GRAXOS

Pela avaliação dos cromatogramas de íons extraídos m/z 117, os ácidos carboxílicos lineares e seus respectivos ramificados e insaturados e o ácido fitânico foram identificados. Os cromatogramas das seções 3-4 cm, 11-12 cm, 17-18 cm e 24-25 cm estão apresentados nas **Figuras 54 e 55**. Os cromatogramas das demais seções são apresentados no **Apêndice I**. A identificação se baseou no íon $[M-15]^+$, pico-base para todos os casos, e na ordem de eluição da série homóloga e dos respectivos ramificados e insaturados dos ácidos carboxílicos lineares saturados. A identificação e quantificação do ácido 17(β), 21(β)-bishomohopanoico se deu por meio do íon diagnóstico m/z 191.

Figura 54 - EIC (m/z 117) da fração de ácidos carboxílicos para as seções 3-4 cm e 11-12 cm.

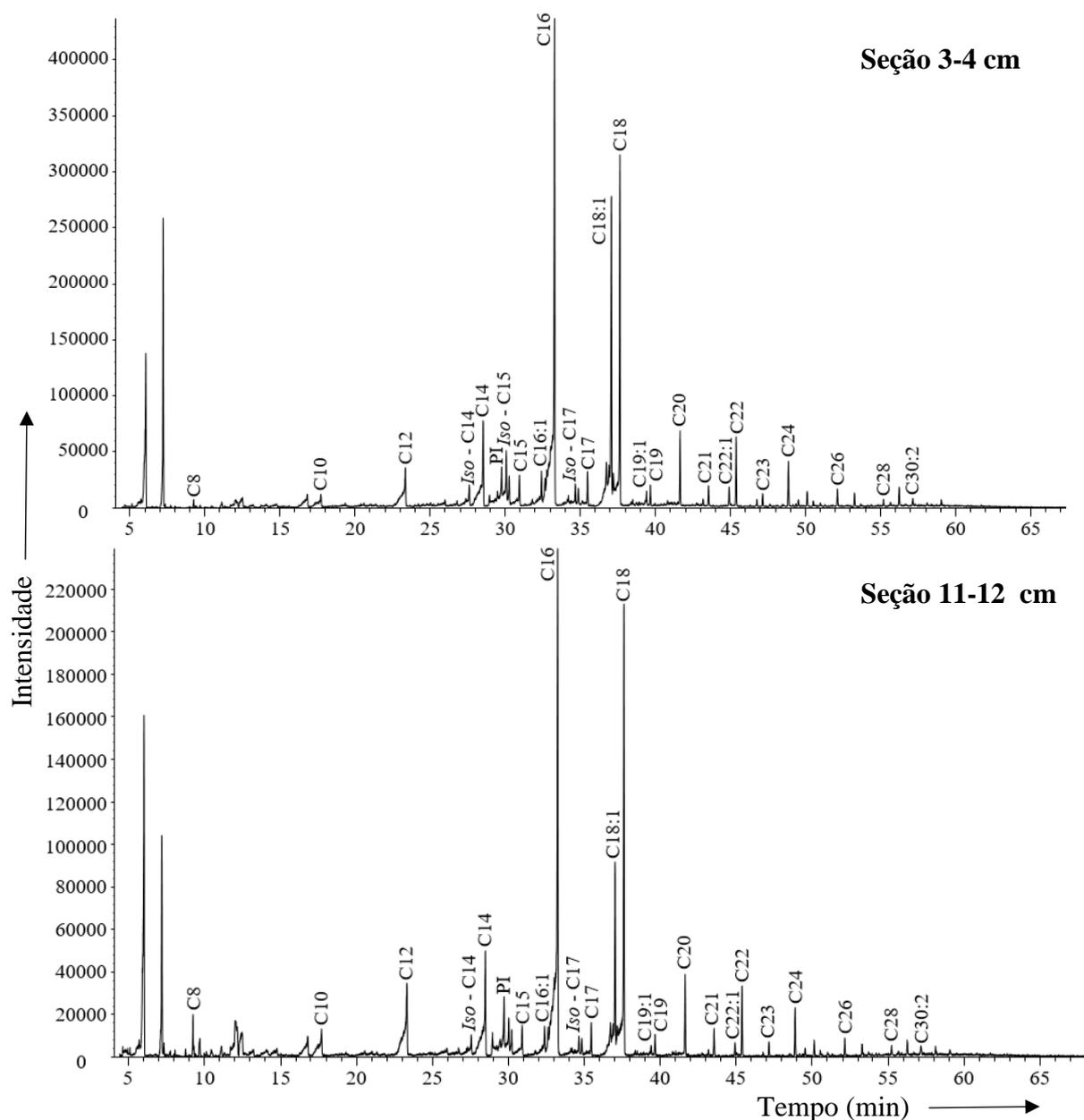
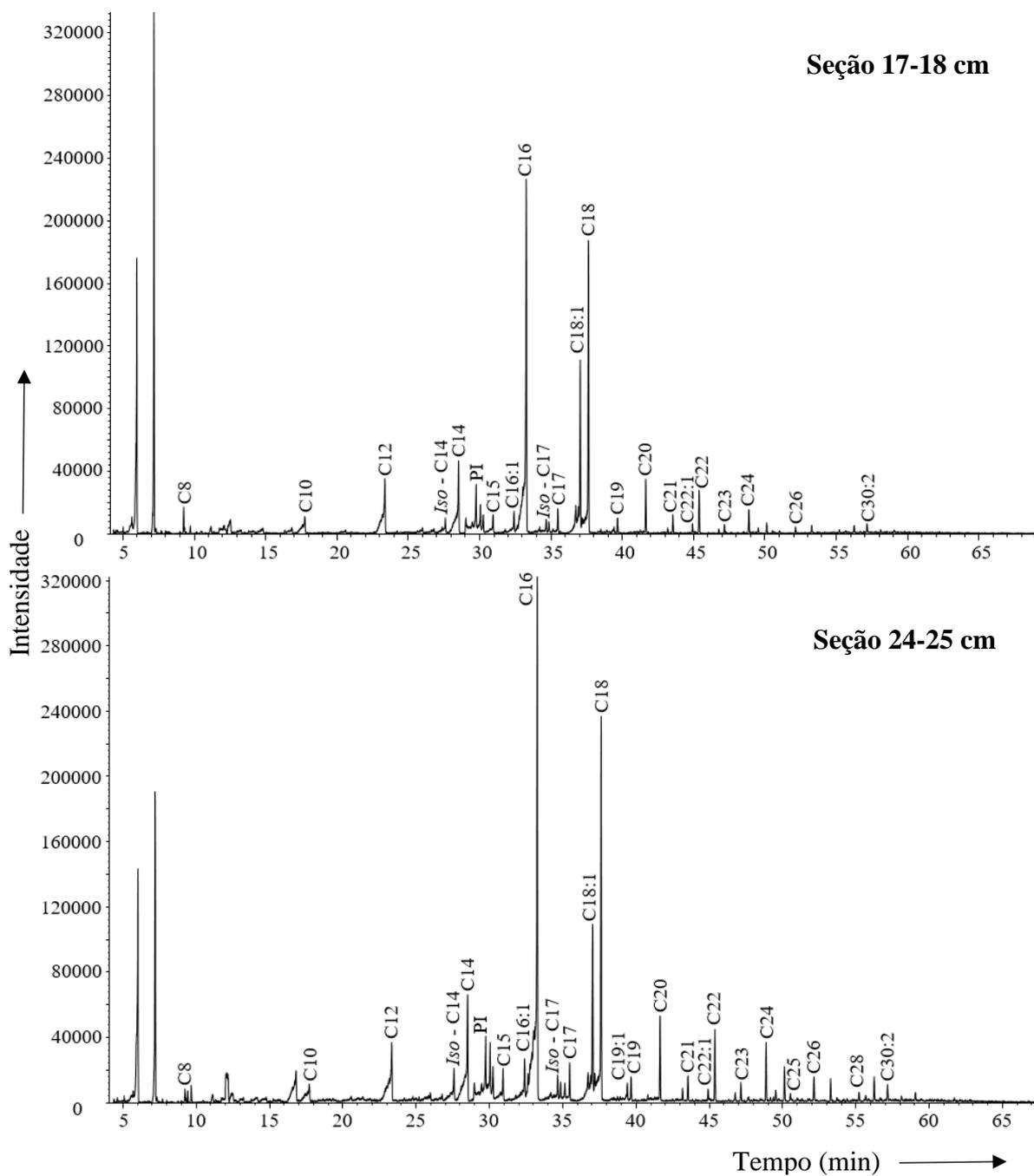


Figura 55 - EIC (m/z 117) da fração de ácidos carboxílicos para as seções 17-18 cm e 24-25 cm.



A quantificação do ácido fitânico e dos ácidos graxos lineares e seus respectivos insaturados e ramificados foi realizada utilizando o íon m/z 117. Os resultados da quantificação são apresentados nas **Tabelas 16 e 17**.

Tabela 16 - Concentração (em ng/g de sedimento) dos ácidos carboxílicos para todas as seções de profundidade, em cm.

Ácidos carboxílicos	3-4	11-12	17-18	24-25	31-32	43-44	54-55	63-64	73-74	83-84	92-93	108-109	116-117	124-125	133-134
C8	41	117	83	48	85	77	80	37	25	nd	56	24	110	40	176
C9	47	63	nd	43	99	118	77	nd	nd	nd	39	41	31	nd	nd
C10	282	314	217	271	269	319	227	70	271	0	97	nd	nd	nd	nd
C12	305	835	566	591	720	764	770	515	627	178	54	119	70	118	633
C13	54	nd	nd	nd	nd	42	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Anteiso C14	172	76	55	183	269	147	173	120	97	102	184	154	112	195	177
C14	675	631	622	874	897	905	947	728	683	320	630	689	576	655	2940
Iso C15	489	171	188	346	268	286	273	206	217	221	298	224	206	272	459
Anteiso C15	256	135	95	160	175	184	163	129	124	140	188	171	148	200	343
C15	241	146	82	97	107	134	135	164	94	136	174	116	111	147	463
Isso C16	247	130	87	226	223	162	172	163	165	140	193	173	173	184	343
C16	5299	3331	2382	3305	3333	3043	3444	2436	2668	4030	2662	5224	2826	4259	21786
Iso C17	137	70	50	129	77	84	63	53	48	50	93	60	68	69	351
Anteiso C17	116	60	41	95	69	78	62	45	52	47	70	51	53	53	400
C17:1	nd	nd	nd	113	nd	56	70	nd	60	31	nd	32	27	16	nd
C17	217	123	90	169	151	136	141	124	101	123	166	135	112	142	1145

Tabela 16 - Concentração (em ng/g de sedimento) dos ácidos carboxílicos para todas as seções de profundidade, em cm (Continuação).

Ácidos carboxílicos	3-4	11-12	17-18	24-25	31-32	43-44	54-55	63-64	73-74	83-84	92-93	108-109	116-117	124-125	133-134
C18:1	2284	751	813	672	400	323	770	413	561	1294	491	4157	122	1203	2553
C18	2806	1953	1320	1554	1977	1810	1846	1509	1168	1468	1194	1828	395	1627	36740
C19:1	84	38	0	62	55	34	65	45	40	58	51	58	29	57	nd
C19	132	82	52	90	78	63	75	56	47	64	119	87	90	98	273
C20	454	270	193	298	330	243	312	210	218	246	373	310	304	334	635
C21	139	91	62	91	88	80	88	58	65	72	125	99	116	115	108
C22:1	116	45	34	39	133	24	72	26	29	212	29	927	28	274	862
C22	405	243	152	241	293	277	301	194	204	220	306	276	282	289	315
C23	82	51	28	59	71	70	71	44	49	55	79	64	79	72	83
C24	281	162	79	195	280	347	311	186	199	221	290	204	262	241	279
C25	32	21	nd	45	47	74	67	30	31	32	45	29	39	48	59
C26	112	63	29	89	245	280	259	154	179	158	213	119	190	171	324
C27	nd	nd	nd	nd	40	24	40	29	31	33	47	20	37	31	79
C28	46	36	nd	43	146	156	163	89	121	80	123	60	102	93	265
C29	nd	nd	nd	nd	35	52	59	31	29	25	51	25	37	35	69
C30:2	55	49	34	62	65	84	113	76	69	64	110	79	73	79	72
C30	21	28	nd	nd	65	98	103	47	64	42	78	54	66	63	175
C31	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	17	nd	nd

Tabela 17 - Somatórios ácidos de cadeia curta e de cadeia longa, ácidos saturados lineares e ramificados, MUFA e PUFA, bem como concentrações, em ng/g de sedimento, para o ácido fitânico e o ácido hopanoide para as seções de 3-4 cm a 63-64 cm.

Ácidos carboxílicos	3-4	11-12	17-18	24-25	31-32	43-44	54-55	63-64
Ácidos de Cadeia curta ($\leq C_{20}$)	14338	9298	6935	9328	9580	9006	9866	7023
Ácidos de Cadeia longa ($> C_{20}$)	1289	790	418	864	1507	1599	1677	966
Ácidos Saturados lineares	11670	8562	5956	8104	9353	9144	9547	6712
Ácidos Saturados ramificados	1417	642	515	1140	1081	940	906	716
Ácidos monoinsaturados (MUFA)	2485	835	848	887	588	437	977	484
Ácidos poli-insaturados (PUFA)	55	49	34	62	65	84	113	76
Ácido fitânico	493	246	179	244	151	135	164	112
Ácido 17(β),21(β)-bishomohopanoico	5	6	9	18	24	33	52	33

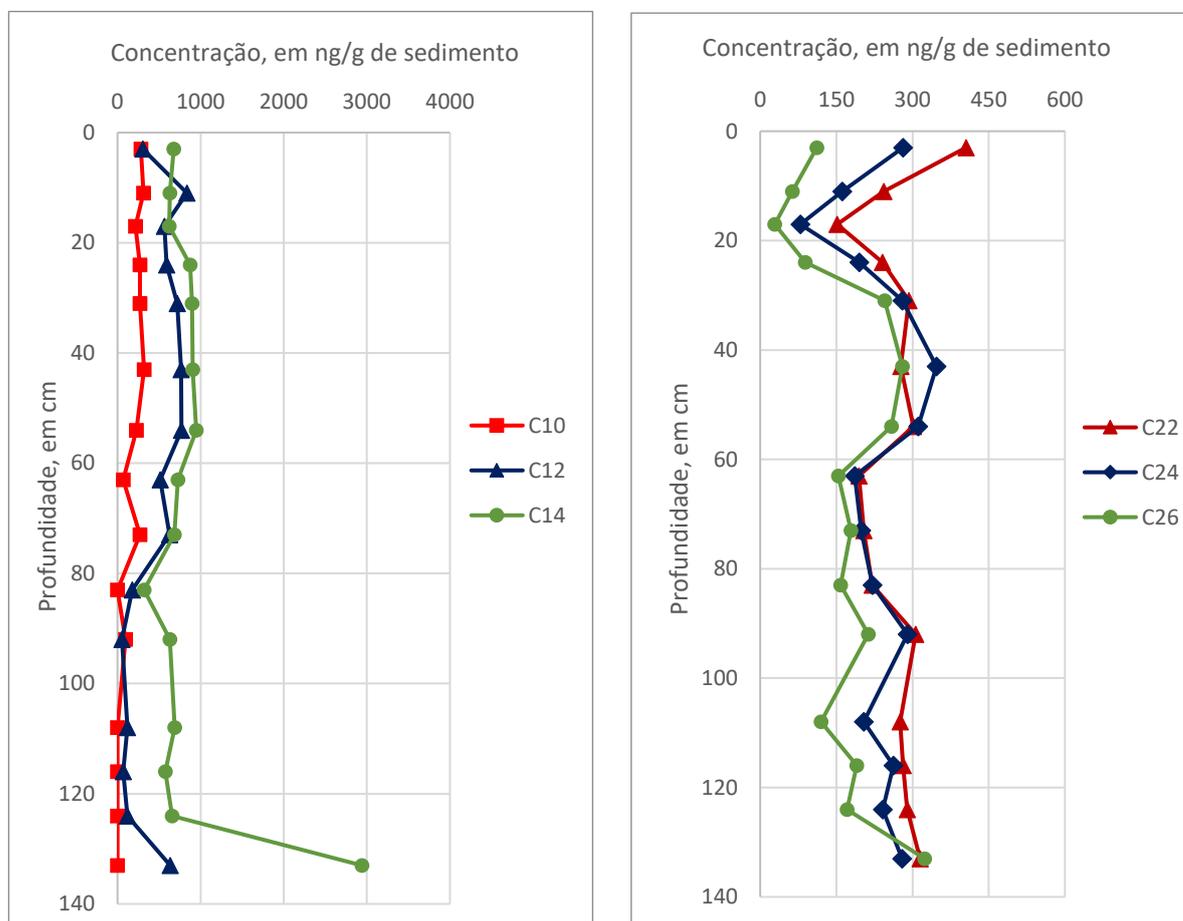
Tabela 17 - Somatórios ácidos de cadeia curta e de cadeia longa, ácidos saturados lineares e ramificados, MUFA e PUFA, bem como concentrações, em ng/g de sedimento, para o ácido fitânico e o ácido hopanoide para as seções de 73-74 cm a 133-134 cm (continuação).

Ácidos carboxílicos	73-74	83-84	92-93	108-109	116-117	124-125	133-134
Ácidos de Cadeia curta ($\leq C_{20}$)	7265	8649	7131	13653	5565	9668	69418
Ácidos de Cadeia longa ($> C_{20}$)	1068	1215	1495	1956	1349	1510	2754
Ácidos Saturados lineares	6872	7504	6921	9524	5875	8578	66612
Ácidos Saturados ramificados	702	700	1025	833	761	972	2073
Ácidos monoinsaturados (MUFA)	690	1596	571	5173	206	1549	3415
Ácidos poli-insaturados (PUFA)	69	64	110	79	73	79	72
Ácido fitânico	124	211	174	306	122	216	211
Ácido 17(β), 21(β)-bishomohopanoico	34	44	58	48	56	51	57

Uma série homóloga de ácidos carboxílicos lineares entre C₈ e C₃₂ foi detectada, com predominância dos pares em relação aos ímpares e maior concentração dos ácidos C₁₆ e C₁₈ (**Tabela 16**). Os ácidos palmítico e esteárico, C₁₆ e C₁₈, respectivamente, são muito abundantes na biota terrestre, sendo presentes em diversos organismos (Cranwel, 1982). De acordo com Volkman *et al.* (1980), o ácido C₁₆ saturado predomina tanto em sedimentos recentes quanto nos antigos.

Na **Figura 56** pode-se observar que os ácidos C₁₀, C₁₂ e C₁₄ apresentaram perfil semelhante de concentração ao longo da profundidade. Com exceção do C₁₄ na profundidade de 133 cm, que apresentou uma concentração significativamente mais elevada, observa-se que tais ácidos apresentaram pouca tendência à variação da concentração ao longo da profundidade, portanto, não houve significativa variação na contribuição marinha. Na **Figura 56** também é possível observar um perfil semelhante entre os ácidos C₂₂, C₂₄ e C₂₆, que apresentaram dois máximos de concentração, um na profundidade de 3 cm e outro na profundidade de 43 cm, caracterizando períodos de maior contribuição terrestre. Estes ácidos apresentaram pouca tendência à variação da concentração entre as profundidades de 63 e 133 cm.

Figura 56 - Concentração dos ácidos lineares C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₂₂, C₂₄, C₂₆ ao longo da profundidade.



Por meio dos cromatogramas da fração de ácidos carboxílicos de todas as seções, **Figuras 54 e 55 e Figuras 82 a 85 do Apêndice I**, é possível evidenciar a presença dos isômeros ramificados *-iso* e *-anteiso* entre C₁₄ e C₁₇. Os isômeros ramificados *iso-* e *anteiso-* entre C₉ e C₁₉ em sedimentos marinhos são provavelmente resultantes da decomposição bacteriana, indicando contribuição de bactérias (Cranwel, 1982). No que diz respeito ao *iso-* e *anteiso-* C₁₅, Volkman *et al.* (1980) detectaram também em diatomáceas específicas.

Ácidos com uma insaturação (MUFA) para o C₁₀, C₁₇, C₁₈, C₁₉ e C₂₂ foram detectados, sendo o C₁₈ insaturado de maior concentração (122-2553 ng/g de sedimento). O único ácido poliinsaturado (PUFA) detectado foi o ácido triacontadienoico. Os ácidos insaturados em sedimentos marinhos estão associados a contribuição bacteriana, entretanto, os ácidos insaturados \leq C₂₀ estão também associados a algas (Volkman, 1981; Volkman, 2006). De acordo com Perry *et al.* (1979), o ácido vacênico, 18:1 ω 7, é um constituinte abundante de bactérias, enquanto o ácido oleico, 18:1 ω 9, é encontrado em animais e vegetais superiores. O ácido insaturado 18:1 é geralmente degradado rapidamente nos sedimentos, mas, por outro lado, sabe-se que ácidos insaturados oriundos do interior das células de bactérias são mais suscetíveis à preservação que aqueles oriundos da deposição de algas mortas (Perry 1979), o que leva a inferir que o ácido insaturado 18:1, neste caso detectado em elevada concentração, provém de bactérias.

Observa-se na **Figura 57** uma concentração de ácidos graxos consideravelmente maior na seção mais superficial 3-4 cm e particularmente na seção mais profunda 133-134 cm. Em ambos os casos essa diferença se dá devido aos ácidos graxos de fonte autóctone (**Tabelas 16 e 17**). No caso da seção 3-4 cm pode estar associado a um período onde a ressurgência ocorreu de maneira mais intensa, levando a uma maior produtividade primária. No caso da seção 133-134 cm, observa-se concentrações notavelmente elevadas para aos ácidos hexadecanoico e octadecanoico, que apresentaram, respectivamente, concentração de 21.786 ng/g de sedimento e 36.740 ng/g de sedimento.

Os ácidos lineares de cadeia curta (\leq C₂₀) são atribuídos a organismos aquáticos, de maneira que diferentes classes de microalgas apresentam diferentes perfis de distribuição de ácidos graxos. Os ácidos de cadeia longa ($>$ C₂₀) são atribuídos a vegetais superiores, com predominância dos pares em relação aos ímpares (Cranwel, 1982), o que foi observado neste caso. Pode-se observar na **Figura 58** que há uma maior contribuição marinha em relação às fontes terrestres no que diz respeito aos ácidos graxos detectados, tendo em vista a maior concentração dos ácidos mais leves em todo o testemunho. Tendo em vista que os ácidos C₁₆ e

C₁₈ estão também presentes em vegetais superiores eles não foram contabilizados em nenhum dos grupos nesta comparação.

Figura 57 - Concentração total de ácidos graxos, em ng/g de sedimento, ao longo da profundidade, em cm.

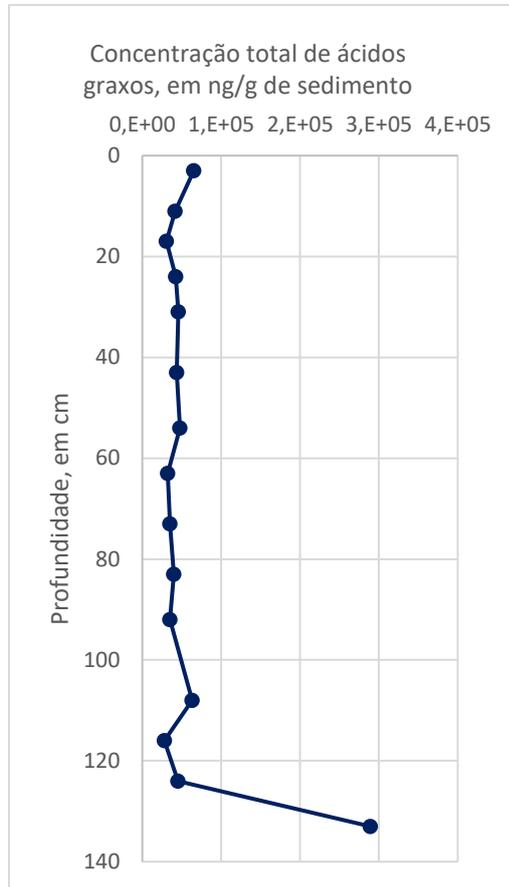
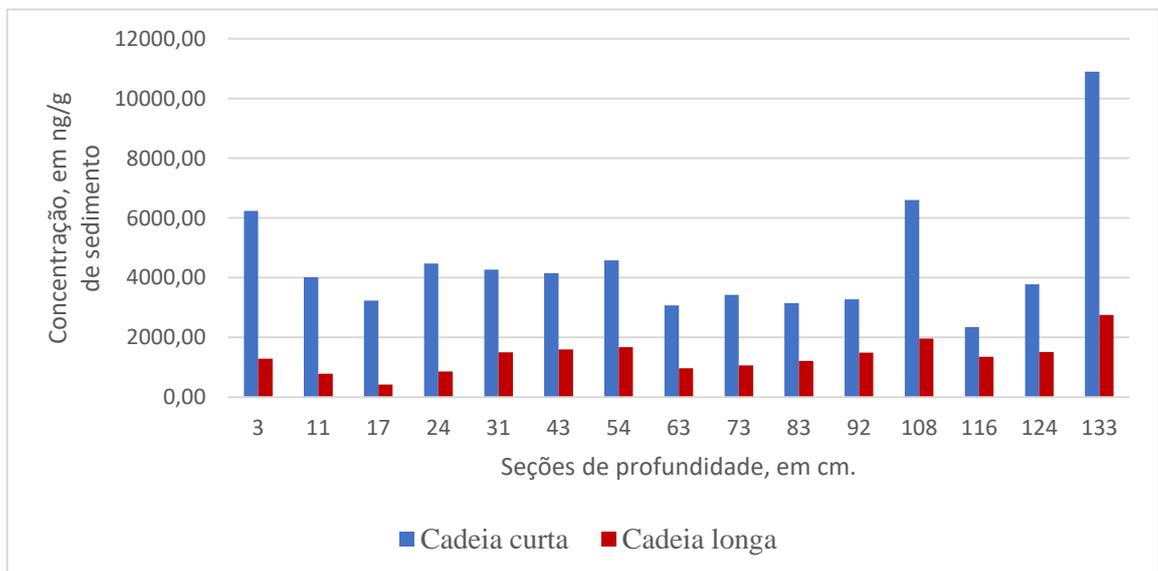


Figura 58 - Concentração, em ng/g de sedimento, dos ácidos de cadeia curta e dos de cadeia longa ao longo da profundidade, em cm.

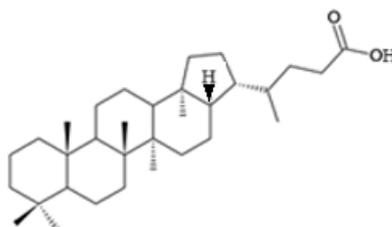


Por meio dos cromatogramas da fração de ácidos carboxílicos de todas as seções, **Figuras 55 e 56 e Figuras 83 a 86 do Apêndice I**, é possível observar que C₁₈-C₂₂ PUFA não foram detectados. De acordo com SMITH *et al.* (1983), os C₁₈-C₂₂ PUFA são extremamente lábeis, sendo, assim como os ácidos monoinsaturados, mais facilmente degradados em sedimentos que os ácidos saturados. o que caracteriza um ambiente propício aos processos de transformação dos ácidos graxos insaturados.

Os resultados encontrados para os ácidos graxos mostraram-se convergentes com aqueles apresentados por Yoshinaga (2006), que também caracterizou a matéria orgânica oriunda da região contemplada pela ressurgência em Cabo Frio, com predominância dos ácidos lineares de cadeia curta em relação aos de cadeia longa, sendo o C₁₄, C₁₆ e C₁₈ os de maior concentração dentre aqueles de cadeia curta ($\leq C_{20}$); e o C₂₄ e C₂₄ os de maior concentração dentre aqueles $\geq C_{23}$. Além disso, o C₁₈ foi o ácido monoinsaturado detectado em maior concentração.

O ácido 17(β),21(β)-bishomohopanoico, cuja estrutura química está mostrada na **Figura 59**, foi detectado em todas as seções, enquanto o ácido 17(α),21(β)-bishomohopanoico não foi detectado em nenhuma seção. Na **Figura 60** é possível observar concentrações notadamente menores nas seções mais superficiais. De acordo com Innes (1997) e Farrimond (2002) os ácidos hopanoides são derivados do bacteriohopanotetrol a partir de etapas de oxidação/redução que ocorrem na coluna d'água e nos sedimentos, sendo preservados nos sedimentos por meio de adsorção iônica com minerais argilosos.

Figura 59 - Estrutura química do ácido 17(β), 21(β)-bishomohopanoico

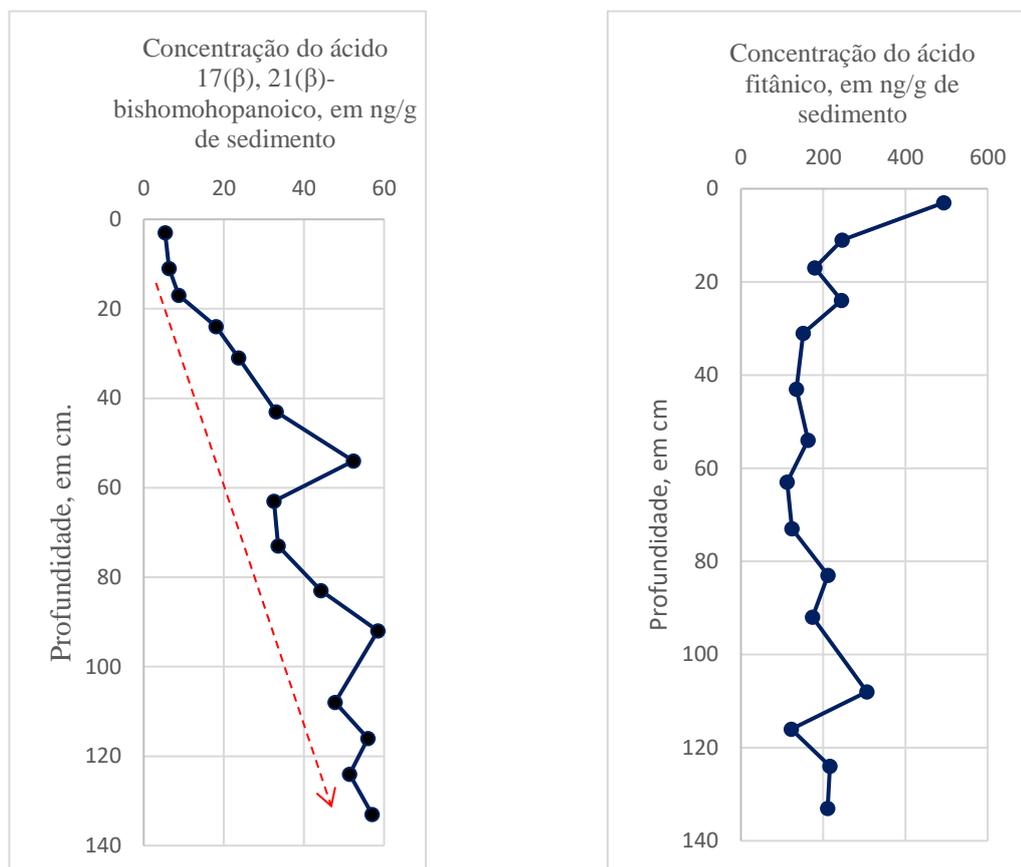


Fonte: Farrimond (2002)

Farrimond (2002) pontua que sedimentos recentes apresentam majoritariamente o ácido 17(β),21(β)-bishomohopanoico, tendo em vista que a configuração $\beta\beta$ é mais instável termodinamicamente, conforme já mencionado. Entretanto, de acordo com Pancost *et al.* (2005), o ácido 17(α),21(β)-bishomohopanoico é gerado na catagênese, justificando, portanto, não ser detectado nesta análise, cujos sedimentos estão no processo de diagênese. O fato de

ácidos hopanoicos C_{30} e C_{31} não terem sido detectados leva a inferir que não há presença elevada de bacteriohopanopoliois com 5 ou 6 hidroxilas na cadeia lateral.

Figura 60 – Concentração, em ng/g de sedimento, do ácido 17(β), 21(β)-bishomohopanoico e do ácido fitânico ao longo da profundidade, em cm.



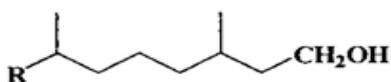
Um aumento significativo da concentração do ácido 17(β),21(β)-bishomohopanoico foi observado ao longo da profundidade do testemunho (**Figura 60**), apresentando dois pontos de máximo, nas seções 54-55 cm e 83-84 cm, indicando um período em que as características do ambiente mostraram-se mais propícias para a ocorrência dos processos envolvidos na transformação do bacteriohopanotetrol no ácido 17(β),21(β)-bishomohopanoico, caracterizando menor contribuição de bactérias para os cortes mais superficiais em relação aos mais profundos, estes apresentando maior contribuição das bactérias.

O ácido fitânico foi detectado em concentrações que variaram de 112 a 493 ng/g de sedimento, sendo a maior concentração identificada na seção 3-4 cm (**Figura 60**). Rontani e Acquaviva (1993) pontuam que o ácido fitânico é considerado um produto da degradação bacteriana do fitol em sedimentos marinhos. Observa-se um perfil de ácido fitânico muito semelhante àquele do fitol ao longo da profundidade.

Em condições aeróbicas, o processo de degradação do fitol para formação do ácido fitânico envolve primeiramente a geração do aldeído correspondente (fitenal). Em temperaturas brandas, o fitenal sofre oxidação e transforma em ácido fitênico, que sofre hidrogenação e gera ácido fitânico (Rontani, 1999). O fitenal e o ácido fitânico não foram detectados, indicando que as últimas etapas desta reação ocorrem rapidamente. O ácido fitânico pode sofrer oxidação e posterior conversão a ácido pristânico. Entretanto, o ácido pristânico não foi detectado em nenhuma das seções, indicando que a oxidação do ácido fitânico não ocorre neste caso.

Em condições anaeróbicas, o fitol é convertido em ácido fitânico de acordo o processo de degradação aeróbica, como também pode ser convertido por intermediação do dihidrofitol (**Figura 61**) (Rontani *et al.*, 1999). Rontani *et al.* (1999) analisaram a degradação microbiana do fitol em diferentes condições e observou que em condições anaeróbicas a concentração de ácido fitânico é significativamente maior.

Figura 61 - Estrutura química do dihidrofitol



Fonte: Rontani *et al.*, 1999

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diversas classes de biomarcadores foram detectadas e identificadas nos extratos dos sedimentos em estudo: séries homólogas de alcanos, álcoois, ácidos carboxílicos, cetonas, amidas, além de esteróis, hopanoides, terpenoides, terpanos tricíclicos e HPAs. Pela aplicação de método multi-analito, foi possível observar as diversas fontes que contribuem para a formação da matéria orgânica sedimentar na região de Cabo Frio, compreendida pelo fenômeno da ressurgência, que a torna um ambiente peculiar na costa brasileira. Diante disso, espera-se uma alta produtividade primária na região e, conseqüentemente, grande abundância de biomarcadores oriundos de material planctônico, ou seja, de origem autóctone, registrados nos sedimentos.

A predominância da contribuição marinha pode ser observada pela razão C/N, cujos valores são inferiores a 10. Além disso, dentre os compostos detectados, observa-se uma grande abundância daqueles oriundos de material planctônico. Dentre os esteróis detectados, há maior concentração dos esteróis C₂₇, C₂₈ e C₃₀, oriundos do zooplankton e fitoplankton. Para os terpanos tricíclicos, estes têm as algas marinhas como indicativos de origem. Mas, por outro lado, foi observada grande concentração de n-alcanos e hopanoides oriundos de bactérias e de n-alcanos e ácidos graxos oriundos de plantas terrestres, apesar do local de estudo estar localizado na plataforma continental média. Quanto ao sitosterol e estigmasterol, esteróis C₂₉, possivelmente também têm origem de fontes alóctones.

A contribuição de zooplankton e das diatomáceas para este ecossistema pode ser evidenciada por meio da alta concentração, respectivamente, do colesterol e do brassicasterol e por serem um mecanismo de transporte de matéria orgânica aos sedimentos. A concentração elevada de fitol reforça a contribuição do fitoplankton neste caso. Por outro lado, observa-se contribuição dos dinoflagelados por meio dos esteróis com grupo metila no carbono C-4 (4-metil-colestanol e 4,24- dimetil-colestanol).

Apesar da análise dos álcoois lineares indicar uma predominância de contribuição marinha para a matéria orgânica e da ressurgência apresentar um efeito significativo sobre o ecossistema local, é possível concluir que há outros sistemas relevantes envolvidos na construção dos registros sedimentares nesta região e que, portanto, têm grande importância para o ecossistema em estudo. Destaca-se, neste caso, o papel dos ventos nordeste, do rio Paraíba do Sul e da Baía da Guanabara, como potenciais responsáveis por transportar a matéria orgânica terrestre para o oceano.

Observa-se por meio de todos os biomarcadores uma maior concentração de lípidios oriundos de fonte autóctone na seção mais superficial 3-4 cm. Conforme mencionado, isso vem

a refletir um aumento da ressurgência nos últimos anos. Entretanto, outros processos, como a interação entre a hidrodinâmica e a morfologia costeira e de plataforma também atuam como controladores de biomarcadores nos sedimentos.

A preservação da matéria orgânica teve um papel crucial para os registros sedimentares nesse caso. A detecção de uma série homóloga de amidas lineares indica uma preservação grande da matéria orgânica sedimentar, na qual se destaca o papel dos biopolímeros de algas e de minerais argilosos, que permitiram isso. No que tange às condições redox do ambiente, a avaliação dos hidrocarbonetos isoprenoides pristano e fitano indica um ambiente predominantemente anóxico. Entretanto, a avaliação do grau de conversão dos estenóis em estanóis indica um ambiente óxico.

O processo diagenético nos sedimentos pode ser evidenciado nas configurações dos hopanoides detectados, nas quais verifica-se uma predominância das estereoquímicas $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$ hopanos, que são característicos de sedimentos em processo de diagênese. Os hopanos indicam contribuição de bactérias para a matéria orgânica local, evidenciada também pelos n-alcenos n-C₁₈ e n-C₂₀, do $\beta\beta$ -bishomohopanol, do ácido 17(β),21(β)-bishomohopanoico e dos terpanos tricíclicos.

A análise das razões C₁₇/pristano e C₁₈/fitano juntamente com os HPAs que foram detectados permite concluir que não houve contaminação por petróleo e derivados no período estudado, conforme já esperado considerando que a seção mais superficial corresponde a 1000 anos AP. As amidas e HPAs permitem sugerir a ocorrência de produtos da queima de biomassa no ecossistema em estudo. As concentrações maiores destes compostos nas frações mais superficiais do testemunho sugerem que a queima de biomassa foi acentuada nos últimos anos do Holoceno. Entretanto, as amidas também podem indicar contribuição da biota marinha e terrestre.

Quanto às condições redox do ambiente, a análise da razão pristano/fitano indica um ambiente predominantemente anóxico, entretanto, conforme já mencionado, esta taxa é pouca rigorosa para avaliar sozinha as condições redox do meio. Por outro lado, a razão estanol/estenol para os esteróis indica um ambiente predominantemente óxico. Diante disso, pode-se concluir que o ambiente apresenta condições majoritariamente óxicas.

8. CONCLUSÕES

A avaliação dos biomarcadores moleculares orgânicos e os perfis ao longo de 1,3 m de testemunho da região de ressurgência em Cabo Frio, RJ levaram à identificação de várias classes de biomarcadores indicativos da presença de algas, bactérias, plantas superiores, material planctônico, indicando uma contribuição mista para a matéria orgânica depositada nesta região.

Dos dados quantitativos dos biomarcadores individuais apresentados ao longo da profundidade estudada, pode-se observar uma concentração maior para todas as classes de biomarcadores (n-alcanos, terpanos, HPAs, terpenoides polares, esteróis, cetonas, amidas, álcoois e ácidos) nos últimos 200 anos dentro da faixa temporal de 2000 anos, compreendida entre 1000 a 3000 anos atrás. Pode-se concluir que houve uma maior produtividade primária nestes últimos anos, oriunda do maior efeito da ressurgência. Uma contribuição maior de vegetais superiores foi observada, indicando que houve também maior contribuição de fontes alóctones. Isso leva a inferir que houve alterações no regime de ventos nesse período, de maneira que os ventos de nordeste se tornaram mais intensos.

Para as profundidades maiores, entre 1500 e 3000 anos, observa-se uma baixa tendência à variação da concentração das diferentes classes de biomarcadores, permitindo inferir que os efeitos da ressurgência não apresentaram diferenças significativas e que não houve expressivo retrabalhamento da matéria orgânica dentro deste período. Contudo, na seção 43-44 cm, pode-se observar uma maior concentração de terpenoides polares, n-alcanos C_{27} e C_{29} e ácidos graxos de cadeia longa ($>C_{20}$) que nas seções adjacentes, indicando que neste período houve uma contribuição maior de vegetais superiores.

Destaca-se a presença das amidas lineares $C_{16:}$, C_{18} , $C_{18:1}$, C_{22} , $C_{22:1}$, analitos mais abundantes nas amostras, e que são pouco relatadas em sedimentos marinhos de uma forma geral. Conclui-se, portanto, que houve elevada contribuição das diversas fontes biogênicas associadas às amidas, como plantas vasculares, algas e fungos, bem como contribuição da queima de biomassa.

Destaca-se também a série homóloga de alcanonas de C_{12} a C_{33} , que foram detectadas num perfil atípico àqueles já relatados até então em sedimentos marinhos, de maneira que não é possível associá-las à diagênese dos n-alcanos ou dos ácidos graxos. A maior concentração de alcanonas $> C_{20}$ indica contribuição de plantas vasculares e musgos.

○ Observou-se que a profundidade de 24 cm apresentou maior concentração de n-alcanos C_{27} , C_{29} e C_{31} , alcanonas C_{23} , C_{25} , C_{29} e C_{31} , amida $C_{18:1}$, terpenoides polares e álcoois de cadeia longa ($>C_{20}$) que nas seções adjacentes, indicando maior contribuição de vegetais superiores, o

que pode indicar maior pluviosidade no período de tempo entre 1200 e 1350 anos, aumentando a quantidade de matéria orgânica terrestre carregada às águas costeiras e ao rio Paraíba do sul.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, A. L.; BELEM, A. L.; ZULUAGA, F. J. B.; CORDEIRO, L. G. M.; MENDOZA, U.; KNOPPERS, B. A.; GURGEL, M. H. C.; MEYERS, P. A.; CAPILLA, R. 2014. Particle fluxes and bulk geochemical characterization of the Cabo Frio upwelling system in southeastern Brazil: sediment trap experiments between spring 2010 and summer 2012. **Anais da Academia Brasileira de Ciências** 86, 601-619.

AL-HUNITI, M. H.; CROATT, M. P. 2019. Metal-catalyzed dehydration of primary amides to nitriles. **Asian Journal of Organic Chemistry** 8, 1791-1799.

ANDRADE, M. M. 2008. **Paleoprodutividade costeira da região de Cabo Frio, Rio de Janeiro, ao longo dos últimos 13000 anos cal AP**. Tese de Doutorado - Niterói: Universidade Federal Fluminense - Instituto de Química.

APPOLINARIO, L. R.; TSCHOEKE, D.; CALEGARIO, G.; BARBOSA, L. H.; MOREIRA, M. A.; ALBUQUERQUE, A. L. S.; THOMPSON, C. C.; THOMPSON, F. L. 2020. Oil leakage induces changes in microbiomes of deep-sea sediments of Campos Basin (Brazil). **Science of the Total Environment** 740:139556.

AQUINO NETO, F. R.; RESTLE, A.; CONNAN, J.; ALBRECHT, P.; OURISSON, G. 1982. Novel tricyclic terpanes (C₁₉, C₂₀) in sediments and petroleums. **Tetrahedron Letters** 23, 2027-2030.

AQUINO NETO, F. R.; TRENDEL, J. M.; RESTLE, A.; CONNAN, J.; ALBRECHT, P. A. 1983. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums. **Advances in Organic Geochemistry** 1981, 659-667.

ARI, J. P. R. 2015. **Matéria orgânica natural e antrópica em sedimentos na Ria de Aveiro, Portugal: caracterização com base em lipídios marcadores**. Dissertação de Mestrado – Rio de Janeiro. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – Departamento de Química.

ÁVILA, M. F. B. 2013. **Fluxo de carbono de zooplâncton e pelotas fecais coletados com armadilhas de sedimentação no sistema de ressurgência de Cabo Frio (RJ)**. Dissertação de Mestrado - Niterói: Universidade Federal Fluminense - Instituto de Química.

BAÊTA, A. P. 2008. **Caracterização da matéria orgânica sedimentar no sistema de ressurgência de Cabo Frio**. Tese de Doutorado – Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – Departamento de Química.

BAKAR, N. A.; TAY, K. S.; OMAR, N. Y.; ABAS, M. R. B.; SIMONEIT, B. R. T. 2011. The geochemistry of aliphatic and polar organic tracers in sediments from Lake Bera, Malaysia. **Applied Geochemistry** 26, 1433-1445.

BARCELÓ, D. 1993. Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water. **Journal of Chromatography** 643, 117-143.

BARRA, T. A. 2019. **Caracterização geoquímica molecular de óleos Brasileiros do pré- e pós-sal**. Dissertação de Mestrado - Rio de Janeiro. Universidade Federal do Rio de Janeiro – Instituto de Química.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MICHON, Q.; GARRIGUES, P.; BURGEOT, T.; BELLOCQ, J. 1998. Origin and bioavailability of PAHs in the mediterranean sea from mussel and sediment records. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 47, 77-90.

BENNER, R.; KAISER, K. 2003. Abundance of amino sugars and peptidoglycan in marine particulate and dissolved organic matter. **Limnology and Oceanography** 48, 118-128.

BERTÉ, T.E.; DALMAGRO, A. P.; ZIMATH, P. L.; GONÇALVES, A. E.; MEYRE-SILVA, C.; BÜRGER, C.; WEBER, C. J.; SANTOS, D. A.; CECHINEL-FILHO, V.; SOUZA, M. M. 2018. Taraxerol as a possible therapeutic agent on memory impairments and Alzheimer's disease: Effects against scopolamine and streptozotocin-induced cognitive dysfunctions. **Steroids** 132, 5-11.

BIANCHI, T. S.; CANUEL, E. A. 2011. Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems. **Princeton University Press. Oxford**, 417 p.

BIGUS, P.; TOBISZEWSKI, M.; NAMIESNIK, J. 2014. Historical records of organic pollutants in sediment cores. **Marine Pollution Bulletin** 78, 26-42.

BÖNING, P.; CUYPERS, S.; GRUNWALD, M.; SCHNETGER, B.; BRUMSACK, H. Geochemical characteristics of Chilean upwelling sediments at ~36°S. 2005. **Marine Geology** 220, 1-21.

BOST, F. D.; FRONTERA-SUAU, R.; MCDONALD, T. J.; PETERS, K. E.; MORRIS, P. J. 2001. Aerobic biodegradation of hopanes and norhopanes in Venezuelan crude oils. **Organic Geochemistry** 32, 105-114.

BOURBONNIERE, R. A., MEYERS, P. A. 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnology and Oceanography** 41, 352-359.

BRADLEY, R. S.; BRIFFA, K. R.; COLE, J.; HUGHES, M. K.; OSBORN, T. J. 2003. The climate of the last millenium. **Paleoclimate, Global Change and the Future**, 105-141.

BRASSELL, S. C.; COMET, P. A.; EGLINTON, G.; ISAACSON, P. J.; MCEVOY, J.; MAXWELL, J. R.; THOMPSON, I. D.; TIBBETS, P. J. C.; VOLKMAN, J. K. 1980. The origin and fate of lipids in the Japan Trench. **Physics and Chemistry of the Earth** 12, 375-392.

BRAULT, M.; SIMONEIT, B. R. T. 1987. Steroid and triterpenoid distributions in Bransfield Strait sediments: Hydrothermally-enhanced diagenetic transformations. **Advances in Organic Geochemistry** 1987, 697-705.

BROOKS, C. J. W.; HORNING, E. C.; YOUNG, J. S. 1968. Characterization of Sterols by Gas Chromatography-Mass Spectrometry of the Trimethylsilyl Ethers. **Lipids** 3, 391-402.

BURONE, L.; SOUSA, S. H. M.; MAHIQUES, M. M.; VALENTE, P.; CIOTTI, A.; YAMASHITA, C. 2011. Benthic foraminiferal distribution on the southeastern Brazilian shelf and upper slope. **Marine Biology** 158, 159-179.

CHENG, X.; HOU, D.; XU, C.; WANG, F. 2016. Biodegradation of tricyclic terpanes in crude oils from the Bohai Bay Basin. **Organic Geochemistry** 101, 11-21.

CORDEIRO, L. G. M. S.; BELEM, A. L.; BOULOUBASSI, I.; RANGEL, B.; SIFEDDINE, A.; CAPILLA, R.; ALBUQUERQUE, A. L. S. 2014. Reconstruction of southwestern Atlantic sea surface temperatures during the last century: Cabo Frio continental shelf (Brazil). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 415, 225-232.

CORDEIRO, L. G. M. S.; WAGENER, A. L. R.; CARREIRA, R. S. 2018. Organic matter in sediments of a tropical and upwelling influenced region of the Brazilian continental margin (Campos Basin, Rio de Janeiro). **Organic Geochemistry** 120, 86-98.

COWIE, G. L.; MOWBRAY, S.; LEWIS, M.; MATHESON, H.; MCKENZIE, R. 2009. Carbon and nitrogen elemental and stable isotopic compositions of surficial sediments from the Pakistan margin of the Arabian Sea. **Deep-Sea Research II** 56, 271-282.

CRANWELL, P. A. 1982. Lipids of aquatic sediments and sedimenting particulates. **Progress in Lipid Research** 21, 271-308.

CRUZ-CAÑIZARES, J.; DOMÉNECH-CARBÓ, M.; GIMENO-ADELANTADO, J.; MATEO-CASTRO, R.; BOSCH-REIG, F. 2005. Study of Burseraceae resins used in binding media and varnishes from artworks by gas chromatography-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography** 1093, 177-194.

DAVIES, K. L.; PANCOST, R. D.; EDWARDS, M. E., ANTHONY, K. M. W.; LANGDON, P. G.; TORRES, L. C. 2016. Diploptene $\delta^{13}\text{C}$ values from contemporary thermokarst lake sediments show complex spatial variation. **Biogeosciences** 13, 2611 - 2621.

DE GRANDE, S. M. B.; AQUINO NETO, F. R.; MELLO, M. R. 1993. Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleums. **Organic Geochemistry** 20, 1039-1047.

DIAZ, R.; MOREIRA, M.; MENDOZA, U.; MACHADO, W.; BÖTTCHER, M. E.; SANTOS, H.; BELÉM, A.; CAPILLA, R.; ESCHER, P.; ALBUQUERQUE, A. L. 2012. Early diagenesis of sulfur in a tropical upwelling system, Cabo Frio, southeastern Brazil. **Geology** 40, 879-882.

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

DUTTA, S.; GREENWOOD, P. F.; BROCKE, R.; SCHAEFER, R. G.; MANN, U. 2006. New insights into the relationship between *Tasmanites* and tricyclic terpenoids. **Organic Geochemistry** 37, 117-127.

EGLINTON, G.; PARKES, R. J.; ZHAO, M. 1993. Lipid biomarkers in biogeochemistry: Future roles?. **Marine Geology** 113, 141-145.

FARIA, G. R. 2014. **Variabilidade da água central do Atlântico Sul no último século com base em isótopos estáveis e foraminíferos bentônicos sobre a plataforma continental de**

Cabo Frio (RJ). Dissertação de Mestrado - Niterói. Universidade Federal Fluminense – Instituto de Química.

FARRIMOND, P.; BEVAN, J.; BISHOP, A. 1999. Tricyclic terpane maturity parameters: response to heating by an igneous intrusion. **Organic Geochemistry** 30, 1011-1019.

FARRIMOND, P.; HEAD, I. M.; INNES, H. E. 2000. Environmental influence on the biohopanoid composition of recent sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 64, 2985-2992.

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

FOGUEL, M. L.; CIFUENTES, L. A. 1993. Isotope fractionation during primary production. **Organic Geochemistry: Principles and Applications**, 73-98.

GAGOSIAN, R. B.; NIGRELLI, G. E. 1979. The transport and budget of sterols in the western North Atlantic Ocean. **Limnology and Oceanography** 24, 838-849.

GAGOSIAN, R.B.; HEINZER, F. 1979. Sterols and stanols in the oxic and anoxic water of the Black Sea. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 43, 471-486.

GAGOSIAN, R. B.; SMITH, S. O.; LEE, C.; FARRINGTON, J. W.; FREW, N. M. 1980. Steroid transformations in recent marine sediments. **Physics and Chemistry of the Earth** 12, 407-419.

GOGOU, A.; STEPHANOU, E. G. 2004. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 2. Polar biomarkers in Cretan Sea surficial sediments. **Marine Chemistry** 85, 1-25.

GOMES, V. P. 2015. **Reconstrução da variação do gradiente térmico na coluna d'água do sistema de Ressurgência de Cabo Frio (RJ) ao longo dos últimos 150 anos.** Dissertação de Mestrado – Niterói: Universidade Federal Fluminense - Instituto de Química.

GONZALES-RODRIGUES, E.; VALENTIN, J. L.; ANDRÉ, D. L.; JACOB, S. A. 1992. Upwelling and downwelling at Cabo Frio (Brazil): comparison of biomass and primary production responses. **Journal of Plankton Research** 14, 289-306.

GONZALEZ-RODRIGUEZ, E.; RODRIGUES, S. V.; MARINHO, M. M.; CARVALHO, W. F.; PINTO, F. N.; PARANHOS, R. 2017. Biomassa fitoplanctônica e produção primária. **Habitats** 5, 69-87.

GRIMALT, J.; ALBAIGÉS, J. 1987. Sources and occurrence of C12-C22 n-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environments. **Geochimica et Cosmochimica** 51, 1379-1384.

GROSH, A.; MISRA, S.; DUTTA, A. K.; CHOUDHURY, A. 1985. Pentacyclic triterpenoids and sterols from seven species of mangrove. **Phytochemistry** 24, 1725-1727.

GUENTHER, M.; GONZALES-RODRIGUES, E.; CARVALHO, W. F.; REZENDE, C. E.; MUGRABE, G.; VALENTIN, J. L. 2008. Plankton trophic structure and particulate organic carbon production during a coastal downwelling-upwelling cycle. **Marine Ecology Progress Series** 363, 109-119.

HAN, J.; CALVIN, M. 1969. Hydrocarbon distribution of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments. **PNAS** 64, 436-443.

HARVEY, H. R. 2005. Sources and cycling of organic matter in the marine water column. **The Handbook of Environmental Chemistry** 2, 1-25.

HATCHER, P. G.; RAVIN, A.; BEHAR, F.; BAUDIN, F. 2014. Diagenesis of organic matter in a 400 m organic rich sediment core from offshore Namibia using solid state ^{13}C NMR and FTIR. **Organic Geochemistry** 75, 8-23.

HE, D.; SIMONEIT, B. R. T.; CLOUTIER, J. B.; JAFFÉ, R. 2018. Early diagenesis of triterpenoids derived from mangroves in a subtropical estuary. **Organic Geochemistry** 125, 196-211.

HILLAIRES-MARCEL, C.; VERNAL, A. D. 2007. Proxies in Late Cenozoic Oceanography. **Developments in Marine Geology** 1, 1-15.

HUANG, W.; MEINSCHEN, W. G. 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 40, 323-330.

INNECO, B. R. 2012. **Caracterização biogeoquímica nos sedimentos da área de ressurgência de Cabo Frio, RJ, Brasil**. Dissertação de Mestrado – Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Geociências.

INNES, H. E.; BISHOP, A. N.; HEAD, I. M.; FARRIMOND, P. 1997. Preservation and diagenesis of hopanoids in Recent lacustrine sediments of Priest Pot, England. **Organic Geochemistry** 26, 565-576.

INNES, H. E.; BISHOP, A. N.; FOX, P. A.; HEAD, I. M.; FARRIMOND, P. 1998. Early diagenesis of bacteriohopanoids in recent sediments of Lake Pollen, Norway. **Organic Geochemistry** 29, 1285-1295.

JACOB, J.; DISNAR, J.; BOUSSAFIR, M.; ALBUQUERQUE, A. L. S.; SIFEDDINE, A.; TURCQ, B. 2007. Contrasted distributions of triterpene derivatives in the sediments of Lake Caçó reflect paleoenvironmental changes during the last 20,000 yrs in NE Brazil. **Organic Geochemistry** 38, 180-197.

JEANNEAU, L.; FAURE, P.; MONTARGES-PELLETIER, E.; RAMELLI, M. 2006. Impact of a highly contaminated river on a more important hydrologic system: Changes in organic markers. **Science of the Total Environment** 372, 183-192.

KILLOPS, S. D.; FREWIN, N. L. 1994. Triterpenoid diagenesis and cuticular preservation. **Organic Geochemistry** 21, 1193-1209.

KILLOPS S. D.; KILLOPS, V. J. 2005. **An Introduction to Organic Geochemistry**. Blackwell Publishing, EUA. 406 p.

- KIM, J. H.; LEE, D. H.; YOON, S. H.; JEONG, K. S.; CHOI, B.; SHIN, K. H. 2017. Contribution of petroleum-derived organic carbon to sedimentary organic carbon pool in the eastern Yellow Sea (the northwestern Pacific). **Chemosphere** 168, 1389-1399.
- KNICKER, H.; HATCHER, P. G. 1997. Survival of protein in an organic-rich sediment: possible protection by encapsulation in organic matter. **The science of nature** 84, 231-234.
- KNICKER, H.; HATCHER, P. G. 2001. Sequestration of organic nitrogen in the sapropel from Mangrove Lake, Bermuda. **Organic Geochemistry** 32, 733-744.
- KNICKER, H. 2004. Stabilization of N-compounds in soil and organic-matter-rich sediments – what is the difference?. **Marine Chemistry** 92, 167-195.
- KOCH, B. P.; HARDER, J.; LARA, R. J.; KATTNER, G. 2005. The effect of selective microbial degradation on the composition of mangrove derived pentacyclic triterpenols in surface sediments. **Organic Geochemistry** 36, 273-285.
- KUNST, L.; SAMUELS, A. L. 2003. Biosynthesis and secretion of plant cuticular wax. **Progress in Lipid Research** 42, 51-80.
- LAW, R. J.; BISCAYA, J. L. 1994. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) – Problems and Progress in Sampling, Analysis and Interpretation. **Marine Pollution Bulletin** 29, 235-241.
- LOBÃO, M. M. 2019. **Marcadores orgânicos na interface continente-oceano: história deposicional recente na plataforma continental brasileira entre 10°S e 23°S**. Tese de Doutorado – Rio Grande do Sul: Universidade Federal do Rio Grande - Departamento de Oceanografia.
- LOPES, A. A.; PEREIRA, V. B.; AMORA-NOGUEIRA, L.; MAROTTA, H.; MOREIRA, L. S.; CORDEIRO, R. C.; VANINI, G.; AZEVEDO, D. A. 2021. Hydrocarbon sedimentary organic matter composition from different water-type floodplain lakes in the Brazilian Amazon. **Organic Geochemistry** 159, 104287.
- LOURENÇO, R. A.; MARTINS, C. C.; TANIGUCHI, S.; MAHIQUES, M. M.; MONTONE, R. C.; MAGALHÃES, C. A.; BÍCEGO, M. C. 2017. Distribution and evolution of sterols and aliphatic hydrocarbons in dated marine sediment cores from the Cabo Frio upwelling region, SW Atlantic, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research** 24, 19888-19901.
- LUDWIG, B.; HUSSLER, G.; WEHRUNG, P.; ALBRECHT, P. 1981. C₂₆-C₂₉ triaromatic steroid derivatives in sediments and petroleums. **Tetrahedron Letters** 22, 3313-3316.
- MACKENZIE, A. S.; BRASSEL, S. C.; EGLINTON, G.; MAXWELL J. R. 1982. Chemical Fossils: The Geological fate of Steroids. **Science** 217, 491-504.
- MAHIQUES, M. M.; TESSLER, M. G.; CIOTTI, A. M.; SILVEIRA, I. C. A.; MELLO E SOUSA, S. H.; FIGUEIRA, R. C. L.; TASSINARI, C. C. G.; FURTADO, V. V.; PASSOS, R. F. 2004. Hydrodynamically driven patterns of recent sedimentation in the shelf and upper slope off Southeast Brazil. **Continental Shelf Research** 24, 1685-1697.

MAHIQUES, M. M.; BÍCEGO, M. C.; SILVEIRA, I. C. A.; SOUSA, S. H. M.; LOURENÇO, R. A.; FUKUMOTO, M. M. 2005. Modern sedimentation in the Cabo Frio upwelling system, Southeastern Brazilian shelf. **Anais da Academia Brasileira de Ciências** 77(3), 535-548.

MAI, B.; FU, J.; SHENG, G.; KANG, Y.; LIN, Z.; ZHANG, G.; MIN, Y.; ZENG, E. 2002. Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in reverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China. **Environmental Pollution** 117, 457-474.

MCCAFFREY, M. A. 1990. **Sedimentary lipids as indicators of depositional conditions in the coastal Peruvian upwelling regime**. Thesis document. Massachusetts Institute of Technology and Woods Hole Oceanographic Institution.

MCCARTHY, M.; PRATUM, T.; HEDGES, J.; BENNER, R. 1997. Chemical composition of dissolved organic nitrogen in the ocean. **Nature** 390, 150-154.

MCKEE, G. A.; HATCHER, P. G. 2010. Alkyl amides in two organic-rich anoxic sediments: a possible new abiotic route for N sequestration. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 74, 6436-6450.

MEYERS, P. A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology** 114, 289-302.

MEYERS, P. A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry** 27, 213-250.

MEYERS, P. A. 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. **Organic Geochemistry** 34, 261-189.

MEYERS, P. A.; ARNABOLDI, M. 2005. Trans-Mediterranean comparison of geochemical paleoproductivity proxies in a mid-Pleistocene interrupted sapropel. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 222, 313 – 328.

NICHOLS, J. E.; HUANG, Y. 2007. C₂₃-C₃₁ n-alkan-2-ones are biomarkers for the genus *Sphagnum* in freshwater peatlands. **Organic Geochemistry** 38, 1972-1976.

NINNES, S.; TOLU, J.; MEYER-JACOB, C.; MIGHALL, T. M.; BINDLER, R. 2017. Investigating molecular changes in organic matter composition in two Holocene lake-sediment records from Central Sweden using pyrolysis-GC/MS. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences** 122, 1423-1438.

NISHIMURA, M.; KOYAMA, T. 1977. The occurrence of stanols in various living organisms and the behavior of sterols in contemporary sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 41, 379-385.

NISHIMURA, M. 1982. 5 β -isomers of stanols and stanones as potential markers of sedimentary organic quality and depositional paleoenvironments. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 40, 423-432.

NIST Livro de Química na Web, SRD 69. **Base de dados mantida pela National Institute of Standards and Technology, NIST.** Disponível em: <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>. Acesso em: 14 jun. 2024.

OKABE, H.; NARAOKA, A.; ISOGAWA, T.; OISHI, S.; NAKA, H. 2019. Acceptor-controlled transfer dehydration of amides to nitriles. **Organic Letters** 21, 4767-4770.

OLIVEIRA, D. R. P.; CORDEIRO, L. G. M. S.; CARREIRA, R. S. 2013. Characterization of organic matter in cross-margin sediment transects of an upwelling region in the Campos Basin (SW Atlantic, Brazil) using lipid biomarkers. **Biogeochemistry** 112, 311-327.

ORTIZ, J. E.; DÍAZ-BAUTISTA, A.; ALDASORO, J. J.; TORRES, T.; GALLEGU, J. L. R.; MORENO, L.; ESTÉBANEZ, B. 2011. n-Alkan-2-ones in peat-forming plants from the Roñanzas ombrotrophic bog (Asturias, northern Spain). **Organic Geochemistry** 42, 586-592.

OURISSON, G.; ALBRECHT, P.; ROHMER, M. 1982. Predictive microbial biochemistry from molecular fossils to procaryotic membranes. **Trends in Biochemical Sciences** 7, 236-239.

PANG, S. Y. SURATMAN, S.; TAY, J. H.; TAHIR, N. M. 2021. Investigation of aliphatic hydrocarbons in core sediments of Brunei Bay, East Malaysia. **Marine Pollution Bulletin** 171.

PANCOST, R. D.; ZHANG, C. L.; TAVACOLI, J.; TALBOT, H. M.; FARRIMOND, P.; SCHOUTEN, S.; DAMSTÉ, J. S. S.; SASSEN, R. 2005. Lipid biomarkers preserved in hydrate-associated authigenic carbonate rocks of the Gulf of Mexico. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 227, 48-66.

PANCOST, R. D.; BOOT, C. S.; ALOISI, G.; MASLIN, M.; BICKERS, C.; ETTWEIN, V.; BALE, N.; HANDLEY, L. 2009. Organic geochemical changes in Pliocene sediments of ODP Site 1083 (Benguela Upwelling System). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 280, 119-131.

PASSIER, H. F.; LUTHER, G. W.; LANGE, G. J. 1997. Early diagenesis and sulphur speciation in sediments of the Oman Margin, northwestern Arabian Sea. **Deep-Sea Research II** 44, 1361-1380.

PAUL, S.; SHARMA, J.; SINGH, B.; SARASWATI, P. K.; DUTTA, S. 2015. Early Eocene equatorial vegetation and depositional environment: Biomarker and palynological evidences from a lignite-bearing sequence of Cambay Basin, western India. **International Journal of Coal Geology** 149, 77-92.

PEREIRA, M. D.; SCHETTINI, C. A. F.; OMACHI, C. Y. 2009. Caracterização de feições oceanográficas na plataforma de Santa Catarina através de imagens orbitais. **Revista Brasileira de Geofísica** 27, 81-93.

PEREIRA, V. B. 2021. **Biogeoquímica Molecular da Matéria Orgânica em Testemunho do Lago Jacundá, Amazônia Brasileira.** Dissertação de Mestrado - Rio de Janeiro. Universidade Federal do Rio de Janeiro – Instituto de Química.

PEREIRA, V. B.; LOPES, A. A.; DAL SASSO, M. A.; AMORA-NOGUEIRA, L.; FONSECA, T.; MAROTTA, H.; CORDEIRO, R. C.; AZEVEDO, D. A. 2022. Geochemistry of organic

matter by multi-proxy analyses and temperature sensitivity of methanogenesis in clearwater Amazonian lake sediments. **Applied Geochemistry** 146, 105467.

PERRY, G. J.; VOLKMAN, J. K.; JOHNS, R. B. 1979. Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 43, 1715-1725.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

PETERS, K. E. 2000. Petroleum tricyclic terpanes: predicted physicochemical behavior from molecular mechanics calculations. **Organic Geochemistry** 31, 497-507.

PETERS, K. W.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. 2005. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*. V.2. Cambridge University Press, Cambridge.

PHILP, R. P. 1985. Fossil fuel biomarkers – Applications and Spectra. **Methods in Geochemistry and Geophysics** 23, 1-294.

POYNTER, J.; EGLINTON, G. 1990. Molecular composition of three sediments from hole 717C: The Bengal fan. Proceedings of the Ocean Drilling Program, **Scientific results** 116, 155-161.

PU, Y.; KANG, H.; MEYERS, H. K.; ZHANG, H.; YANG, M. 2024. Assessing the potential of n-alkyl amides and n-alkyl nitriles in the arid sedimentary strata of northwestern China as environmental indicators. **Science of the Total Environment** 951.

QUIRK, M. M.; WARDROPER, A. M. K.; WHEATLEY, R. E.; MAXWELL, J. R. 1984. Extended hopanoids in peat environments. **Chemical Geology** 42, 25-43.

RAMOS, R. A. D. 2016. **Geoquímica inorgânica, orgânica e isotópica do enxofre em sedimentos holocênicos do sistema de ressurgência de Cabo Frio (RJ)**. Tese de Doutorado – Niterói. Universidade Federal Fluminense - Instituto de Química.

REGNIER, P.; FRIEDLINGSTEIN, P.; CIAIS, P.; MACKENZIE, F. T.; GRUBER, N.; JANSSEN, I. A.; LARUELLE, G. G.; LAUERWALD, R.; LUYSSAERT, S.; ANDERSSON, A. J.; ARNDT, S.; ARNOSTI, C.; BORGES, A. V.; DALE, A. W.; GALLEGOS-SALA, A.; GODDÉRIIS, Y.; GOOSSENS, N.; HARTMANN, J.; HEINZE, C.; ILYINA, T.; JOOS, F.; LAROWE, D. E.; LEIFELD, J.; MEYSMAN, F. J. R.; MUNHOVEN, G.; RAYMOND, P. A.; SPAHNI, R.; SUNTHARALINGAM, P.; THULLNER, M. 2013. Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. **Nature Geoscience** 6, 597-607.

RESMI, P.; MANJU, M. N.; GIREESHKUMAR, T. R.; KUMAR, C. S. R.; CHANDRAMOHANAKUMAR, N. 2016. Source Characterization of Sedimentary organic matter in mangrove ecosystems of northern Kerala, India: Inferences from bulk characterization and hydrocarbon biomarkers. **Regional Studies in Marine Science** 7, 43-54.

ROHMER, M.; DASTILLUNG, M.; OURISSON, G. 1980. Hopanoids from C₃₀ to C₃₅ in recent muds. **The science of nature** 67, 456-458.

RONTANI, J.; ACQUAVIVA, M. 1993. The aerobic bacterial metabolism of phytol in seawater: temperature dependence of an abiotic intermediate step and its consequences. **Chemosphere** 26, 1513-1525.

RONTANI, J.; BONIN, P. C.; VOLKMAN, J. K. 1999. Biodegradation of free phytol by bacterial communities isolated from marine sediments under aerobic and denitrifying conditions. **Applied and Environmental Microbiology** 65, 5484-5492.

RONTANI, J.; VOLKMAN, J. K. 2003. Phytol degradation products as biogeochemical tracers in aquatic environments. **Organic Geochemistry** 34, 1-35.

SAITO, H.; SUZUKI, N. 2007. Distributions and sources of hopanes, hopanoic acids and hopanols in Miocene to recent sediments from ODP Leg 190, Nankai Trough. **Organic Geochemistry** 38, 1715-1728.

SALIOT, A.; TUSSEAU, D. 1984. Sterols in interstitial waters of marine sediments. **Organic Geochemistry** 7, 53-59.

SELLA, S. M.; NEVES, A. F.; MOREIRA, J. C.; SILVA-FILHO, E. V. 2006. Biogenic vanadium in total suspended particulate matter from Cabo Frio upwelling region, Southeast, Brazil. **Atmospheric Environment** 40, 6181-6191.

SESSIONS, A. L.; ZHANG, L.; WELANDER, P.V.; DOUGHTY, D.; SUMMONS, R. E.; NEWMAN, D. K. 2013. Identification and quantification of polyfunctionalized hopanoids by high temperature gas chromatography–mass spectrometry. **Organic Geochemistry** 56, 120-130.

SILLIMAN, J. E.; MEYERS, P. A.; OSTROM, P. H.; OSTROM, N. E.; EADIE, B. J. 2000. Insights into the origin of perylene from isotopic analyses of sediments from Saanich Inlet, British Columbia. **Organic Geochemistry** 31, 1133-1142.

SILVA, T. R. 2012. **Avaliação temporal do aporte de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos em testemunhos do complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba, Alagoas**. Tese de Doutorado – Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro – Instituto de Química.

SILVA, A. A. L. 2020. **Dinâmica do aporte de hidrocarbonetos em testemunhos de ambientes lacustres da Amazônia**. Dissertação de Mestrado – Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro – Instituto de Química.

SILVEIRA, I. C. A.; SCHMIDT, A. C. K.; CAMPOS, E. J. D.; GODOI, S. S.; IKEDA, Y. 2000. A Corrente do Brasil ao Largo da Costa Leste Brasileira. **Revista Brasileira de Oceanografia** 48, 171-183.

SIMONEIT, B. R. T.; LEIF, R. N.; AQUINO NETO, F. R.; AZEVEDO, D. A.; PINTO, A. C.; ALBRECHT, P. 1990. On the presence of tricyclic terpane hydrocarbons in Permian Tasmanite Algae. **Naturwissenschaften** 77, 380-383.

SIMONEIT, B. R. T. Lipid/bitumen maturation by hydrothermal activity in sediments of Middle Valley. Proceedings of the Ocean Drilling Program, **Scientific Results** 139, 447-465.

SIMONEIT, B. R. T.; OTTO, A.; WILDE, V. 2003. Novel phenolic biomarker triterpenoids of fossil laticifers in Eocene brown coal from Geiseltal, Germany. **Organic Geochemistry** 34, 121-129.

SMITH, D. J.; EGLINTON, G.; MORRIS, R. J.; POUTANEN, E. L. 1982. Aspects of the steroid geochemistry of a recent diatomaceous sediment from the Namibian Shelf. **Oceanologica Acta** 5, 365-378.

SMITH, D. J.; EGLINTON, G.; MORRIS, R. J. 1983. The lipid chemistry of an interfacial sediment from the Peru Continental Shelf: Fatty acids, alcohols, aliphatic ketones and hydrocarbons. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 47, 2225-2232.

SMOAK, J. M.; MOORE, W. S.; THUNELL, R. C.; SHAW, T. J. 1999. Comparison of ²³⁴Th, ²²⁸Th and ²¹⁰Pb fluxes with fluxes of major sediment components in the Guaymas Basin, Gulf of California. **Marine Chemistry** 65, 177-194.

SOUTO, D. D.; LESSA, D. V. O.; ALBUQUERQUE, A. L. S.; SIFEDDINE, A.; TURCQ, B. J.; BARBOSA, C. F. 2011. Marine sediments from southeastern Brazilian continental shelf: A 1200 year record of upwelling **productivity**. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 299, 49-55.

SRAIN, B.; PANTOJA, S.; SEPÚLVEDA, J.; LANGE, C. B.; MUÑOZ, P.; SUMMONS, R. E.; MCKAY, J.; SALAMANCA, M. 2015. Interdecadal changes in intensity of the oxygen minimum zone off Concepción, Chile (~ 36°S), over the last century. **Biogeosciences** 12, 6045-6058.

STEWART, R. H. 2008. **Introduction to Physical Oceanography**. Texas A & M University. 351 p.

SUN, J.; WANG, G.; CHAI, Y.; ZHANG, G.; LI, J.; FENG, J. 2009. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan Reach of the Yellow River, Middle China. **Ecotoxicology and Environmental Safety** 72, 1614-1624.

TAO, S.; WANG, C.; DU, J.; LIU, L.; CHEN, Z. 2015. Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China. **Marine and Petroleum Geology** 67, 460-467.

ten HAVEN, H. L.; RULLKÖTTER, J.; STEIN, R. 1989. Preliminary analysis of extractable lipids in sediments from the eastern North Atlantic (Leg 108): Comparison of a coastal upwelling area (site 658) with a nonupwelling area (site 659). **Ocean Drilling Program Scientific Results** 108, 351-360.

TREIGNIER, C.; DERENNE, S.; SALIOT, A. 2006. Terrestrial and marine n-alcohol inputs and degradation process relating to a sudden turbidity current in the Zaire canyon. **Organic Geochemistry** 37, 1170-1184.

VALENTIN, J. L. 1984. Spatial structure of the zooplankton community in the Cabo Frio region (Brazil) influenced by coastal upwelling. **Hydrobiologia** 113, 183-199.

VALENTIN, J. L. 1994. A ressurgência fonte de vida dos oceanos. **Ciência Hoje** 18, 19-25.

- VALENTIN, J. L. 2001. The Cabo Frio upwelling system, Brazil. **Ecological Studies** 144, 97-105.
- VENANCIO, I. M.; BELEM, A.L.; SANTOS, T. H. R.; ZUCCHI, M. R.; AZEVEDO, A. E. G.; CAPILLA, R.; ALBUQUERQUE, A. L. S. 2014. Influence of continental shelf processes in the water mass balance and productivity from stable isotope data on the Southeastern Brazilian coast. **Journal of Marine Systems** 139, 241-247.
- VERSTEEGH, G. J. M.; SCHEFUß, E.; DUPONT, L.; MARRET, F.; DAMSTE, J. S. S.; JANSEN, J. H. F. 2004. Taraxerol and *Rhizophora* pollen as proxies for tracking past mangrove ecosystems. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 68, 411-422.
- VOLKMAN, J. K. 1977. The geochemical significance of positional isomers of unsaturated acids from an intertidal zone sediment. **Nature** 267, 693-694.
- VOLKMAN, J. K.; JOHNS, R. B.; GILLAN, F. T.; PERRY, G. J. 1980. Microbial lipids of an intertidal sediment – I. Fatty acids and hydrocarbons. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 44, 1133-1143.
- VOLKMAN, J. K.; SMITH, D. J.; EGLINTON, G. 1981. Sterol and fatty acid composition of four marine haptophycean algae. **Journal of the Marine Biological Association of the UK** 61, 509-527.
- VOLKMAN, J. K.; GILLAN, F. T.; JOHNS, R. B. 1981. Sources of neutral lipids in a temperate intertidal sediment. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 45, 1817-1828.
- VOLKMAN, J. K.; FARRINGTON, J. W.; GAGOSIAN, R. B.; WAKEHAM, S. G. 1983. Lipid composition of coastal marine sediments from the Peru upwelling region. **Advances in Organic Geochemistry** 1981, 228-240.
- VOLKMAN, J. K. 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Organic Geochemistry** 9, 83-99.
- VOLKMAN, J. K.; FARRINGTON, J. W.; GAGOSIAN, R. B. 1987. Marine and terrigenous lipids in coastal sediments from the Peru upwelling region at 15 °C: Sterols and triterpene alcohols. **Organic Geochemistry** 11, 463-477.
- VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, D. G.; NEILL, G. P.; BAVOR JR, H. J. 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Science of The Total Environment** 112, 203-219.
- VOLKMAN, J. K.; BARRETT, S. M.; BLACKBURN, S. I.; MANSOUR, M. P.; SIKES, E. L.; GELIN, F. 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. **Organic Geochemistry** 29, 1163-1179.
- VOLKMAN, J. K. 2003. Sterols in microorganisms. **Applied Microbiology and Biotechnology** 60, 495-506.
- VOLKMAN, J. K. 2006. Lipids markers for marine organic matter. **Marine organic matter: biomarkers, isotopes and DNA** 2, 27-70.

VOLKMAN, J. K.; REVILL, A. T.; BONHAM, P. I.; CLEMENTSON, L. A. 2007. Sources of organic matter in sediments from the Ord River in tropical northern Australia. **Organic Geochemistry** 38, 1039-1060.

WAKEHAM, S. G. 1987. Steroid geochemistry in the oxygen minimum zone of the eastern tropical North Pacific Ocean. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 51, 3051-3069.

WAKEHAM, S. G.; CANUEL, E. A. 1990. Fatty acids and sterols of particulate matter in a blackish and seasonally anoxic coastal salt pond. **Organic Geochemistry** 16, 703-713.

WAKEHAM, S. G. 1996. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. **Marine Chemistry** 53, 187-205.

WAKEHAM, S. G.; PETERSON, M. L.; HEDGES, J. I.; LEE, C. 2002. Lipid biomarker fluxes in the Arabian Sea, with a comparison to the equatorial Pacific Ocean. **Deep-Sea Research II** 49, 2265-2301.

WANG, Z.; FINGAS, M.; YANG, C.; CHRISTENSEN, J. H. 1964. Crude oil and refined product fingerprinting: Principles. **Environmental Forensics**, 339-407.

XIAO, H.; LI, M.; NETTERSHEIM, B. J. 2024. Short chain tricyclic terpanes as organic proxies for paleo-depositional conditions. **Chemical Geology** 652, 1-10.

YANG, C.; ZHANG, G.; WANG, Z.; YANG, Z.; HOLLEBONE, B.; LANDRIAULT, M.; SHAH, K.; BROWN, C. E. 2014. Development of a methodology for accurate quantitation of alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum and oil contaminated environmental samples. **Analytical Methods** 6, 7760-7771.

YOSHINAGA, M. Y. 2006. **Origem e composição da matéria orgânica e a dinâmica da comunidade microbiana em sedimentos superficiais de ecossistemas marinhos da costa sudeste do Brasil**. Tese de Doutorado – São Paulo: Universidade de São Paulo – Instituto Oceanográfico.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W. 2003. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. **Organic Geochemistry** 34, 1429-1454.

ZEGOUAGH, Y.; DERENNE, S.; LARGEAU, C.; BERTRAND, P.; SICRE, M.; SALIOT, A.; ROUSSEAU, B. 1999. Refractory organic matter in sediments from the northwest African upwelling system: abundance, chemical structure and origin. **Organic Geochemistry** 30, 83-99.

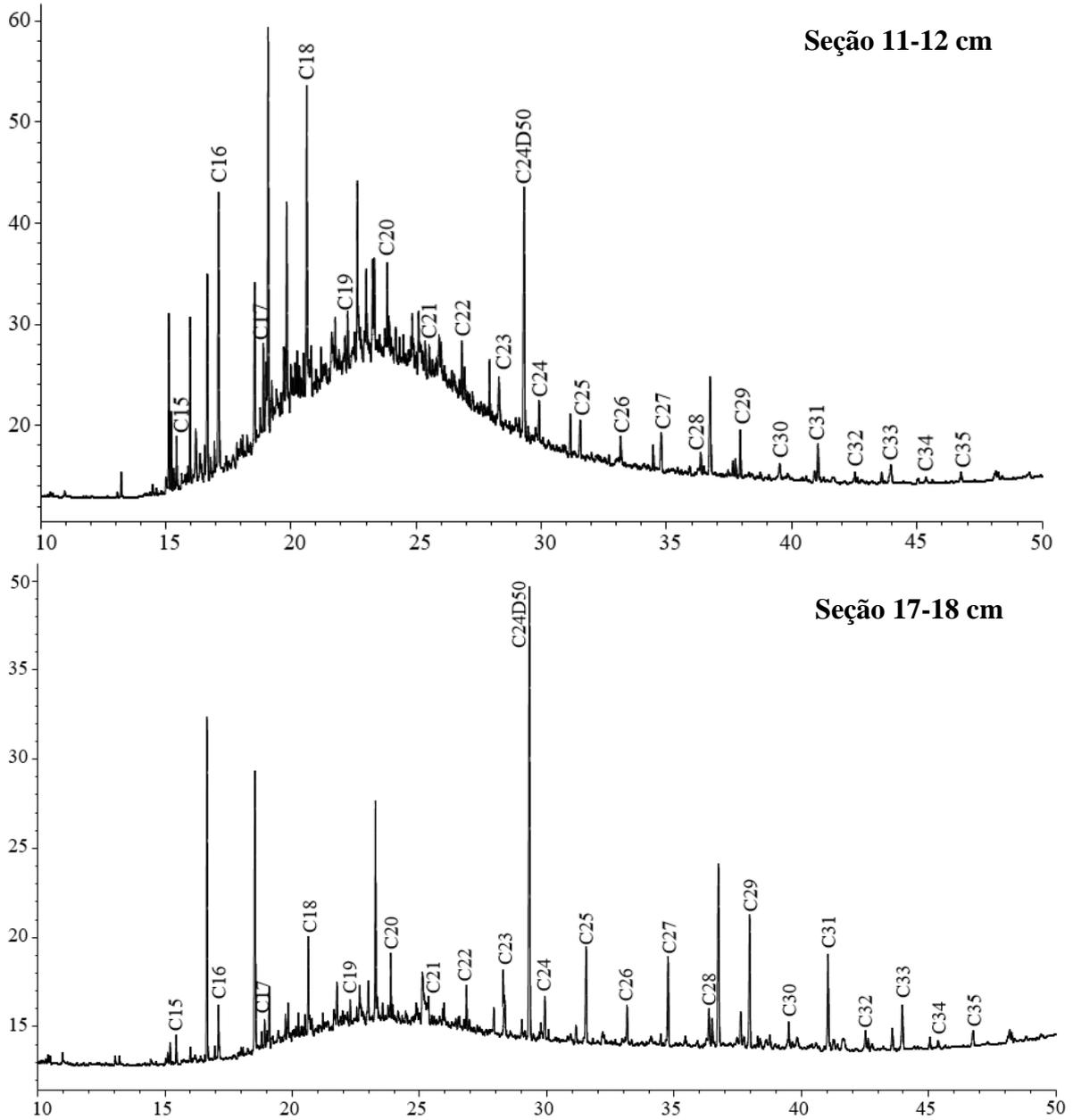
APÊNDICE I – CROMATOGRAMAS**Figura 62** - Cromatogramas por GC-FID da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 11-12 cm e 17-18 cm.

Figura 63 - Cromatogramas por GC-FID da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 24-25 cm, 31-32 cm e 43-44 cm

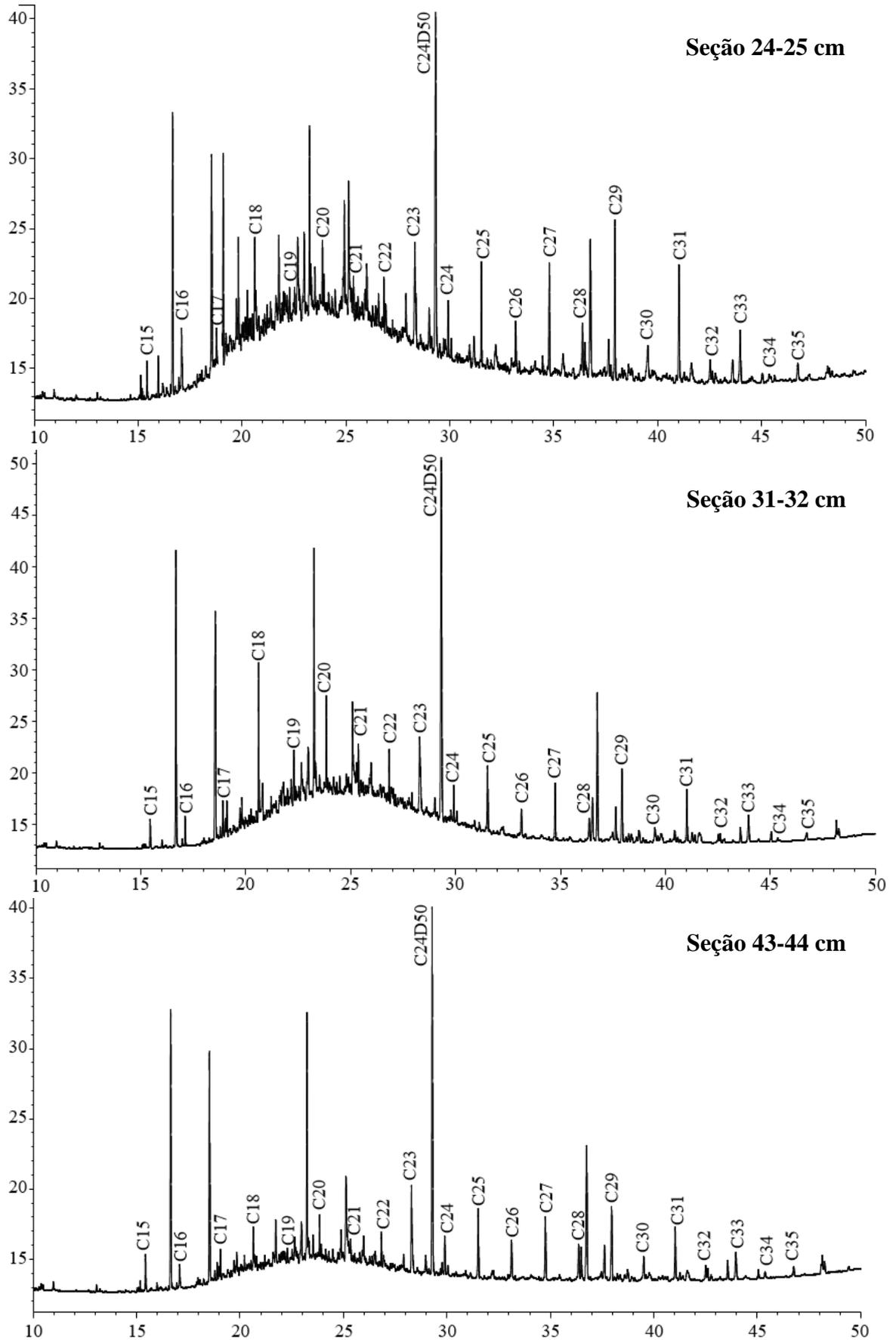


Figura 64 - Cromatogramas por GC-FID da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 54-55 cm, 63-64 cm e 83-84 cm.

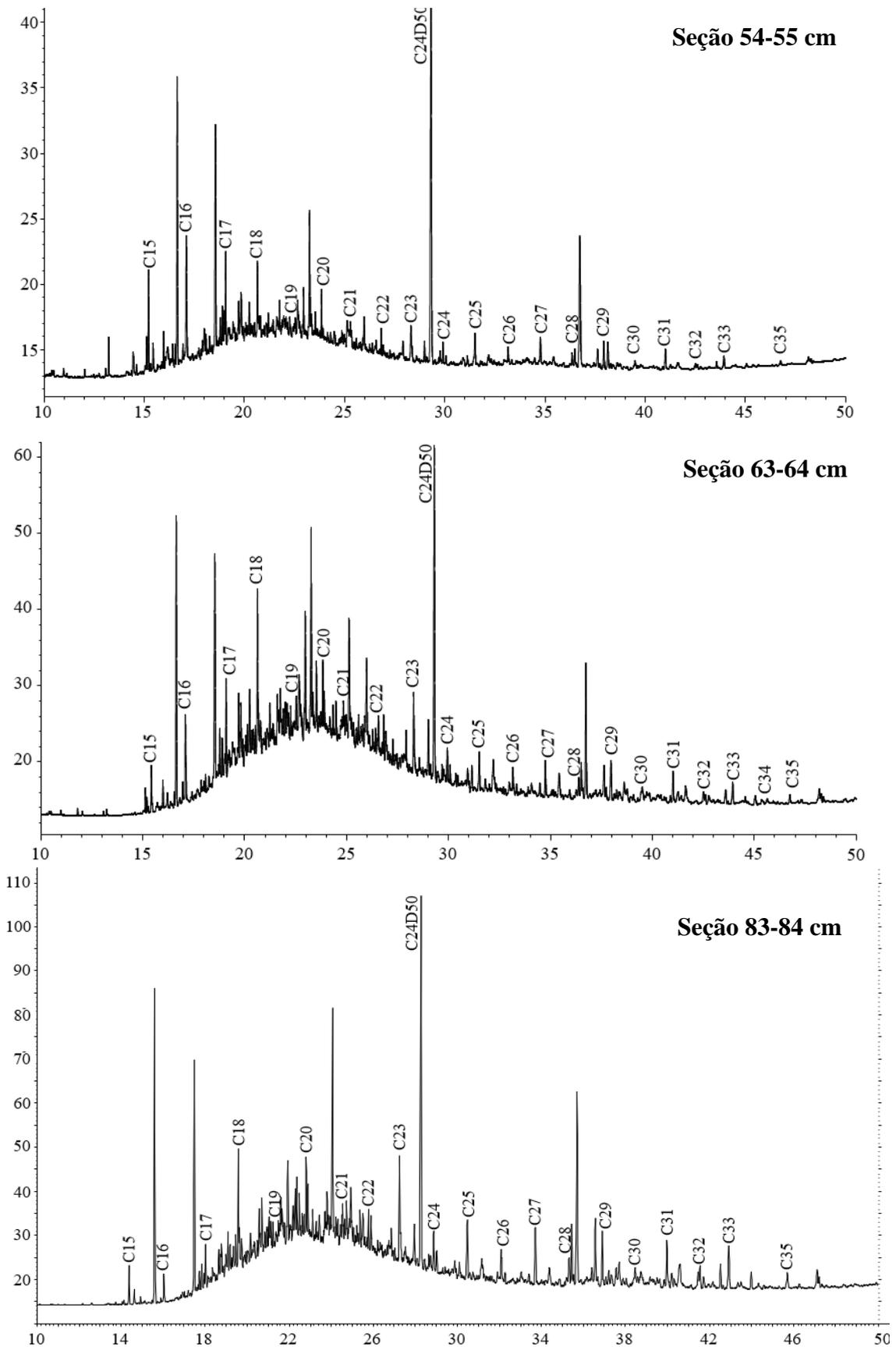


Figura 65 - Cromatogramas por GC-FID da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 92-93 cm, 108-109 cm e 116-117 cm.

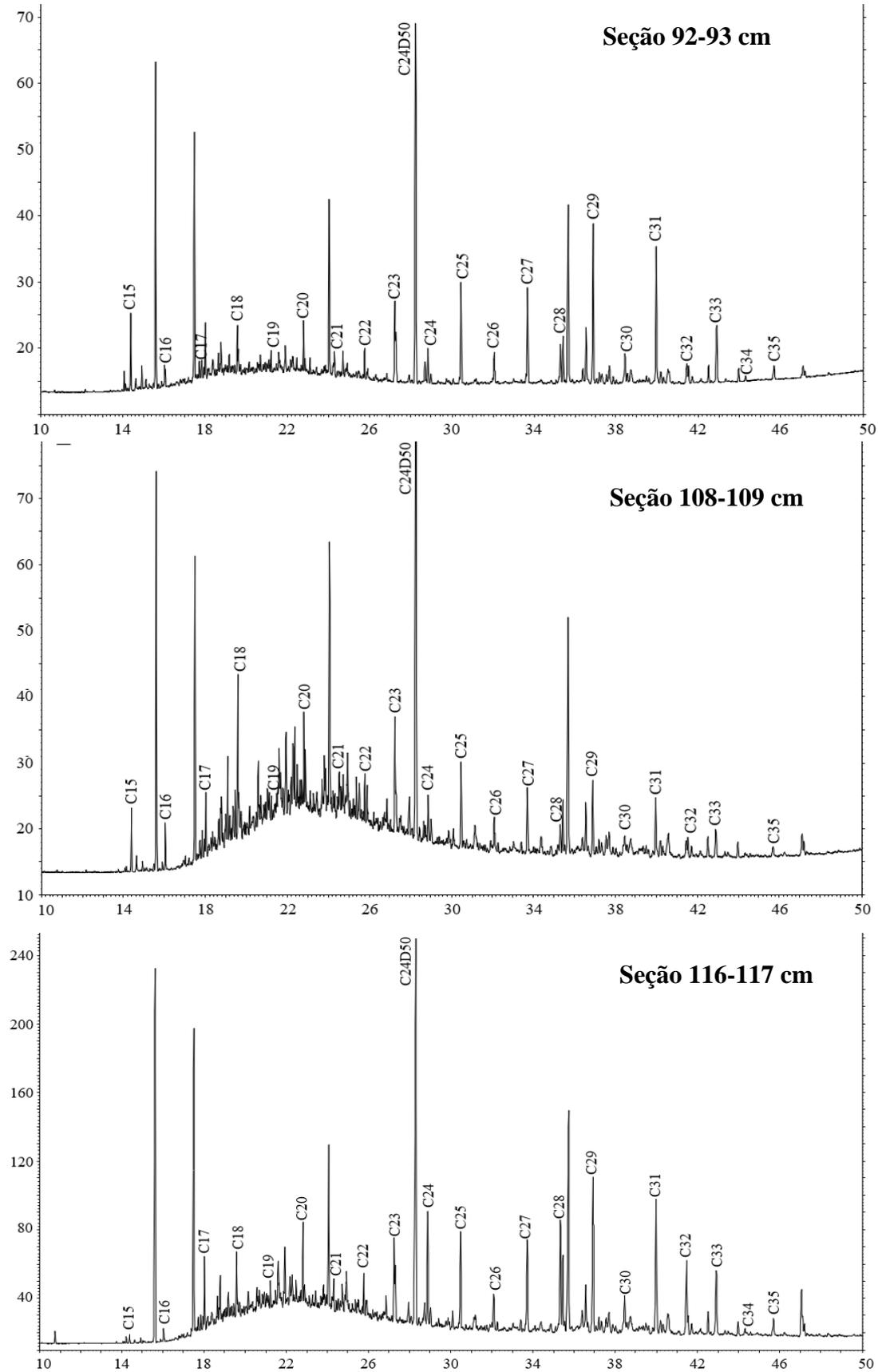


Figura 66 - Cromatogramas por GC-FID da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 124-125 cm e 133-134 cm.

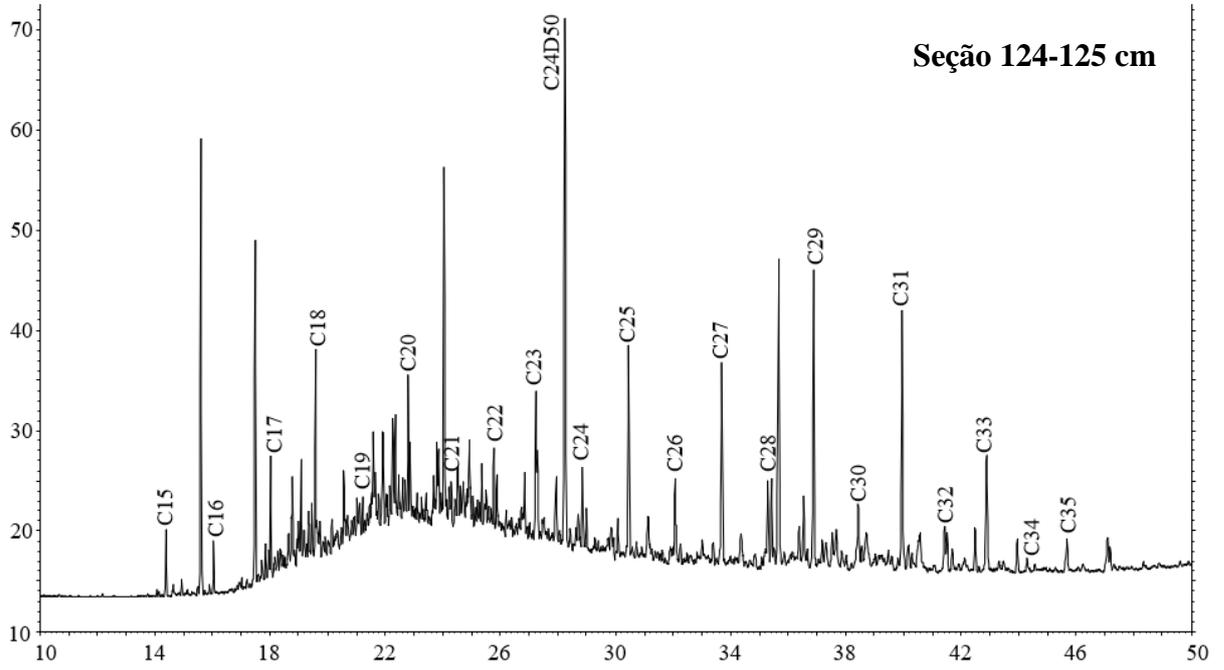


Figura 67 - EIC (m/z 57) da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 31-32 cm e 43-44 cm.

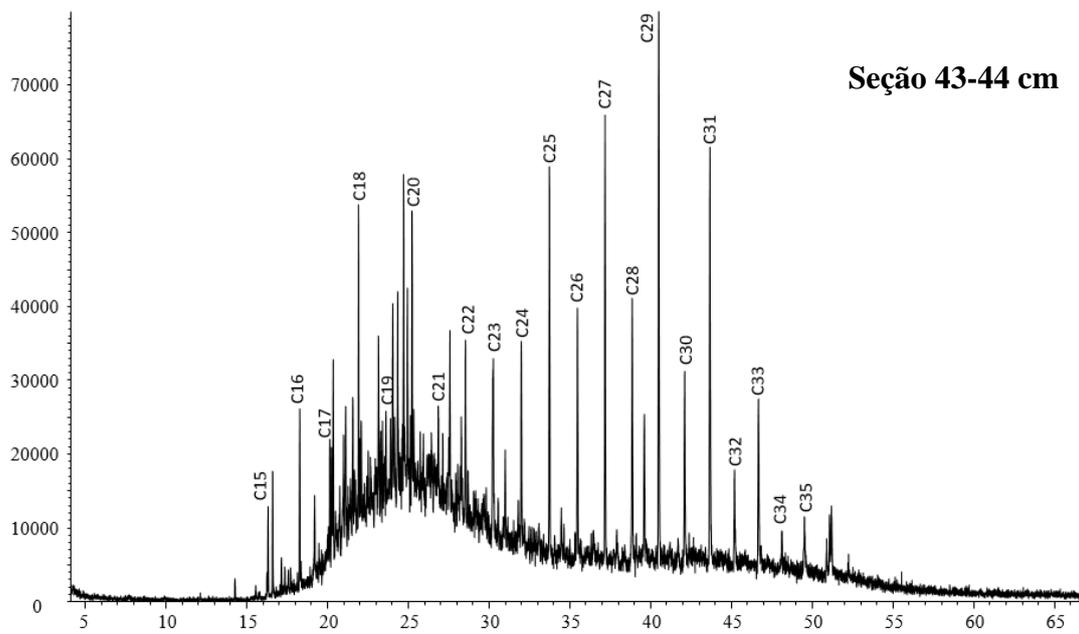
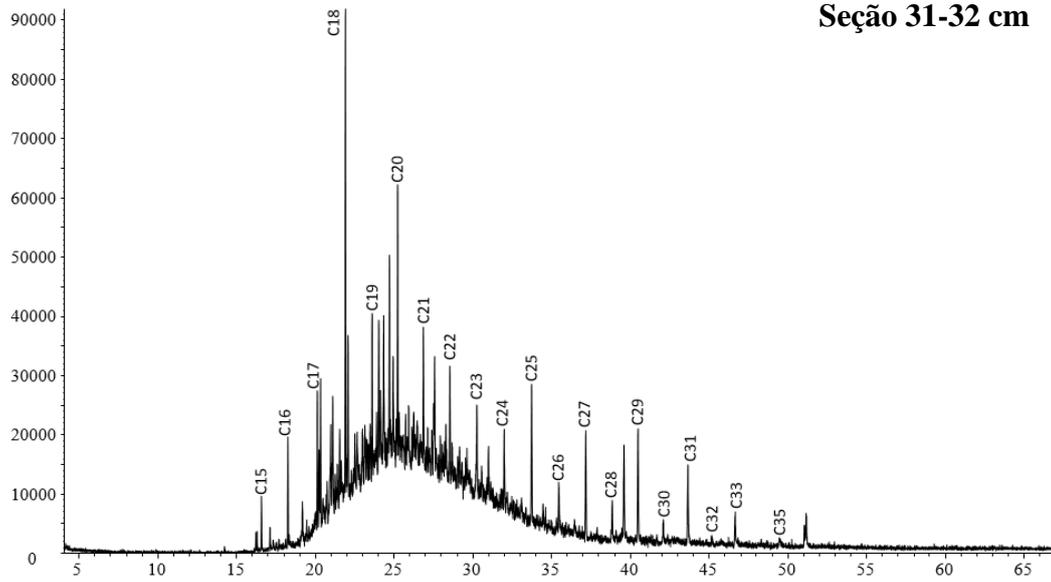


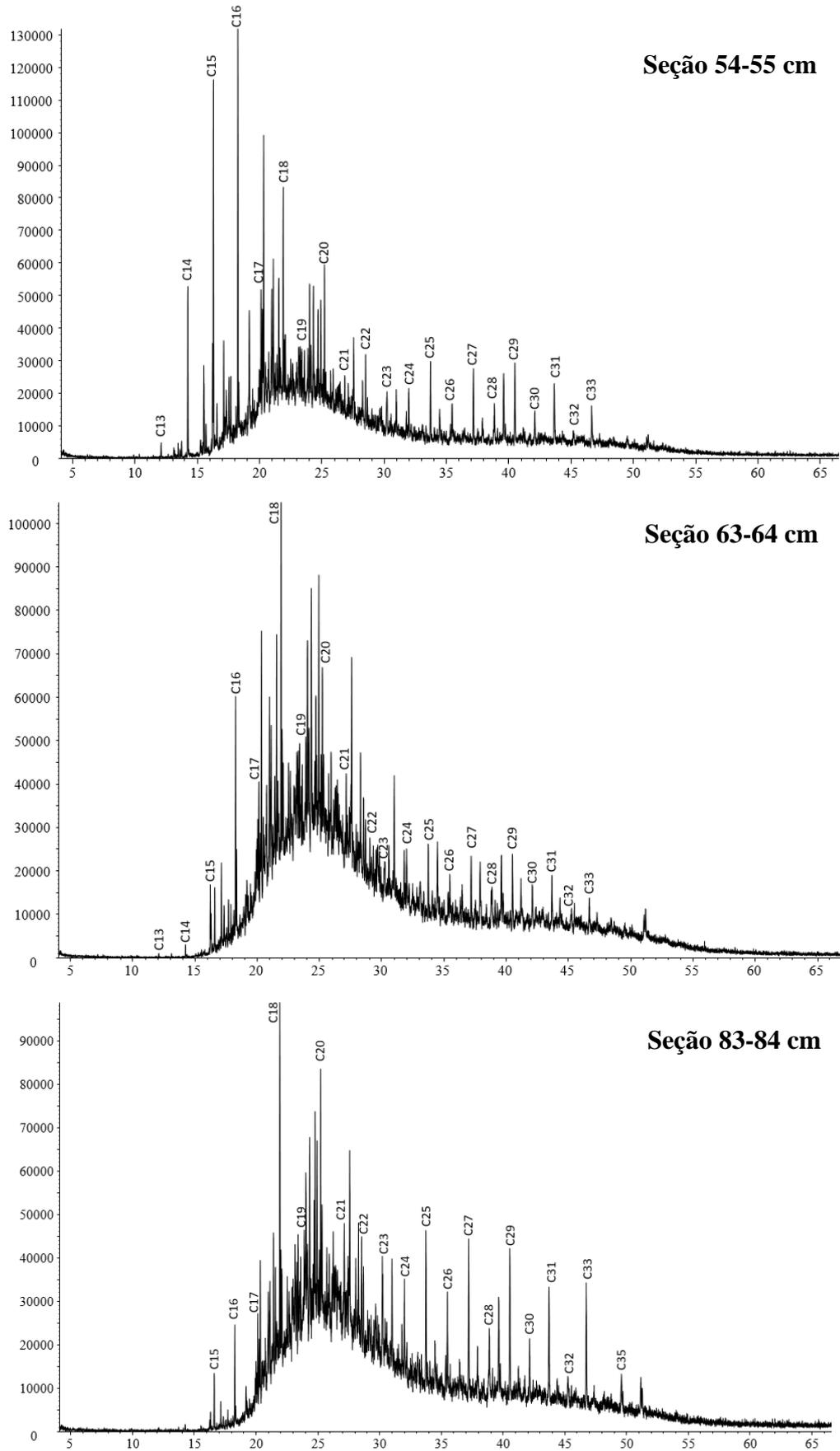
Figura 68 - EIC (m/z 57) da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 54-55 cm, 63-64 cm e 83-84 cm.

Figura 69 - EIC (m/z 57) da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 91-92 cm, 108-109 cm e 116-117 cm.

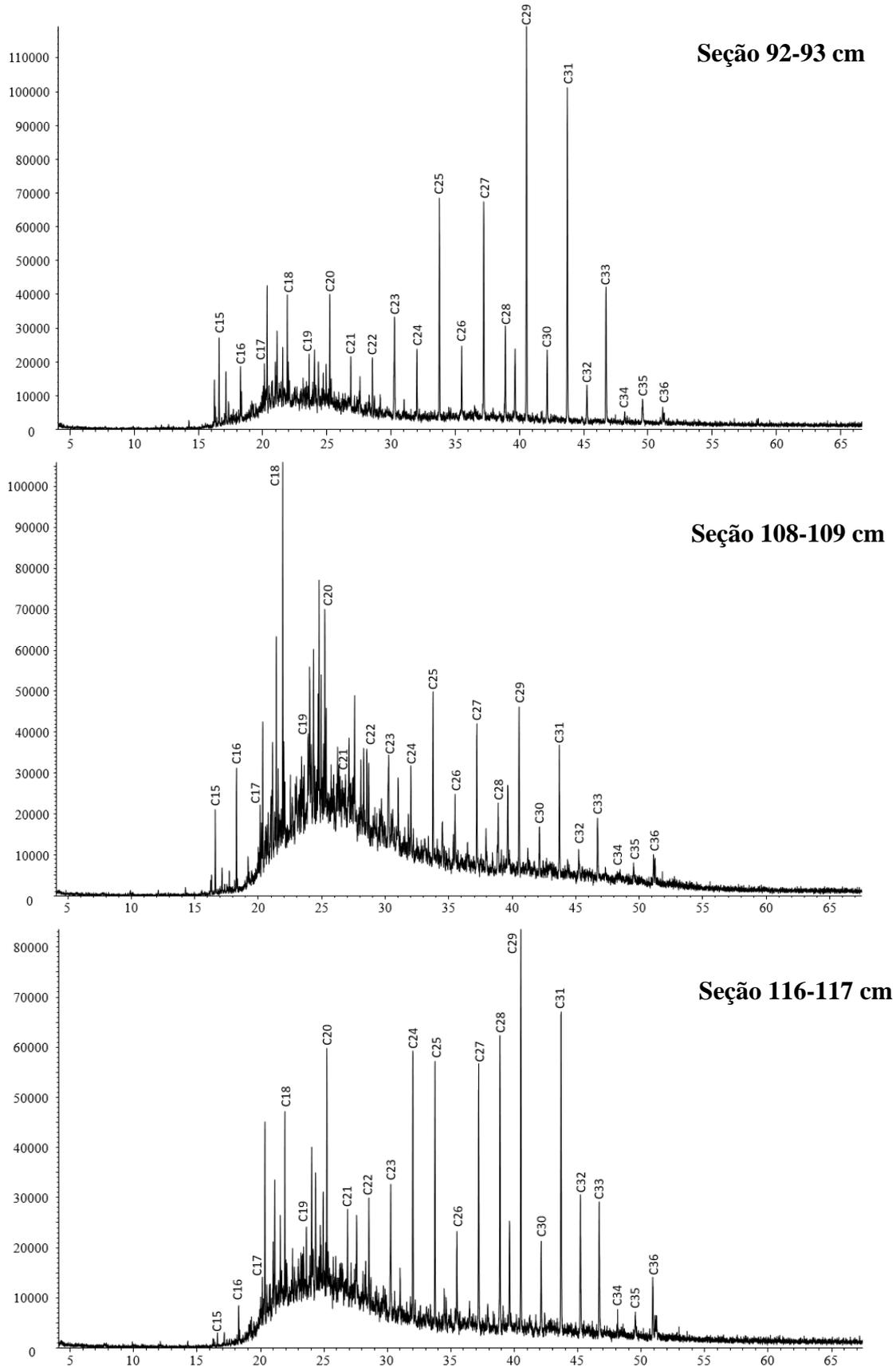


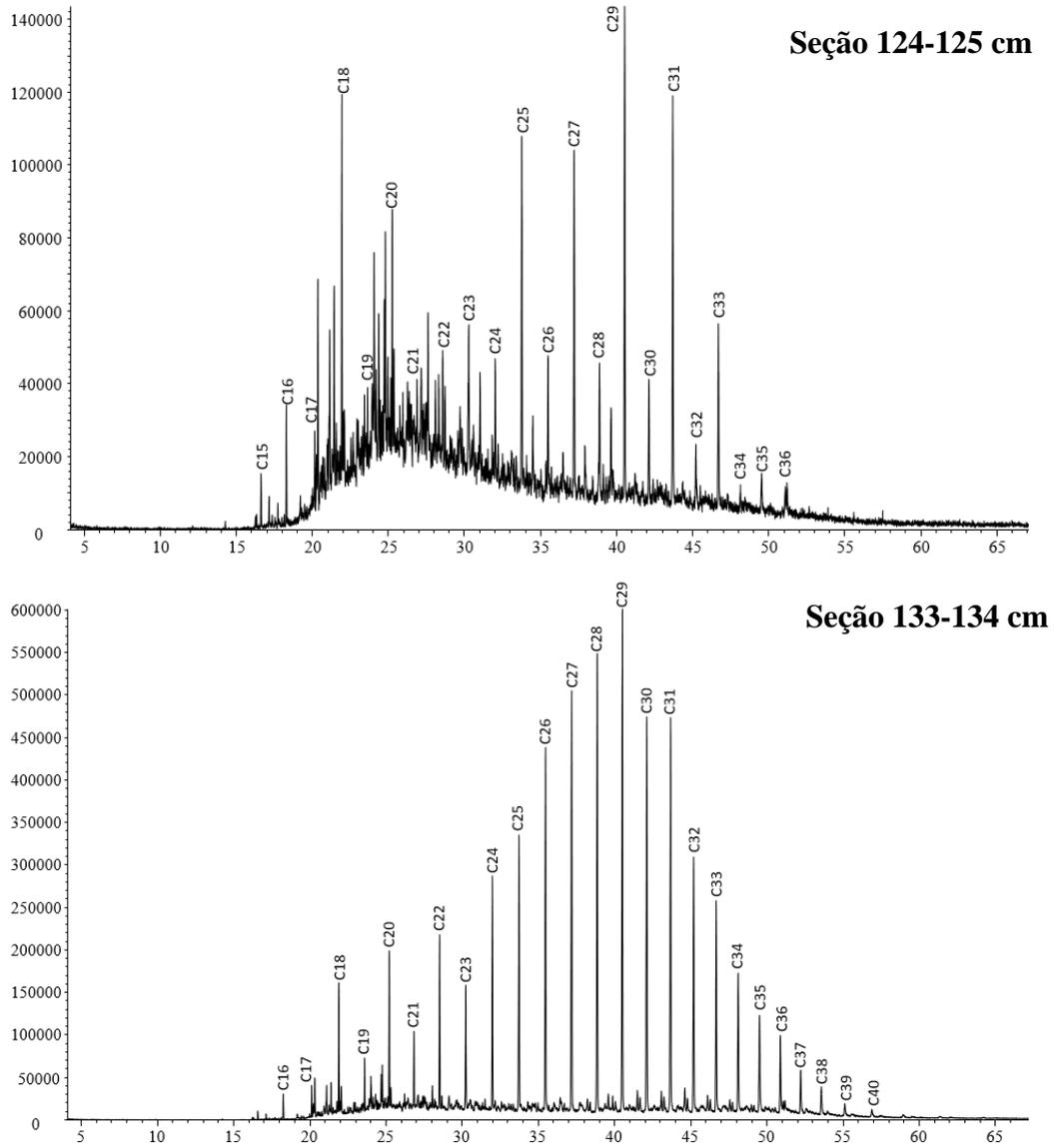
Figura 70 - EIC (m/z 57) da fração de hidrocarbonetos alifáticos para a seção 124-125 cm.

Figura 71 - EIC (m/z 191), característico de terpenoides, da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 31-32 cm, 43-44 cm, 53-54 cm e 63-64 cm.,

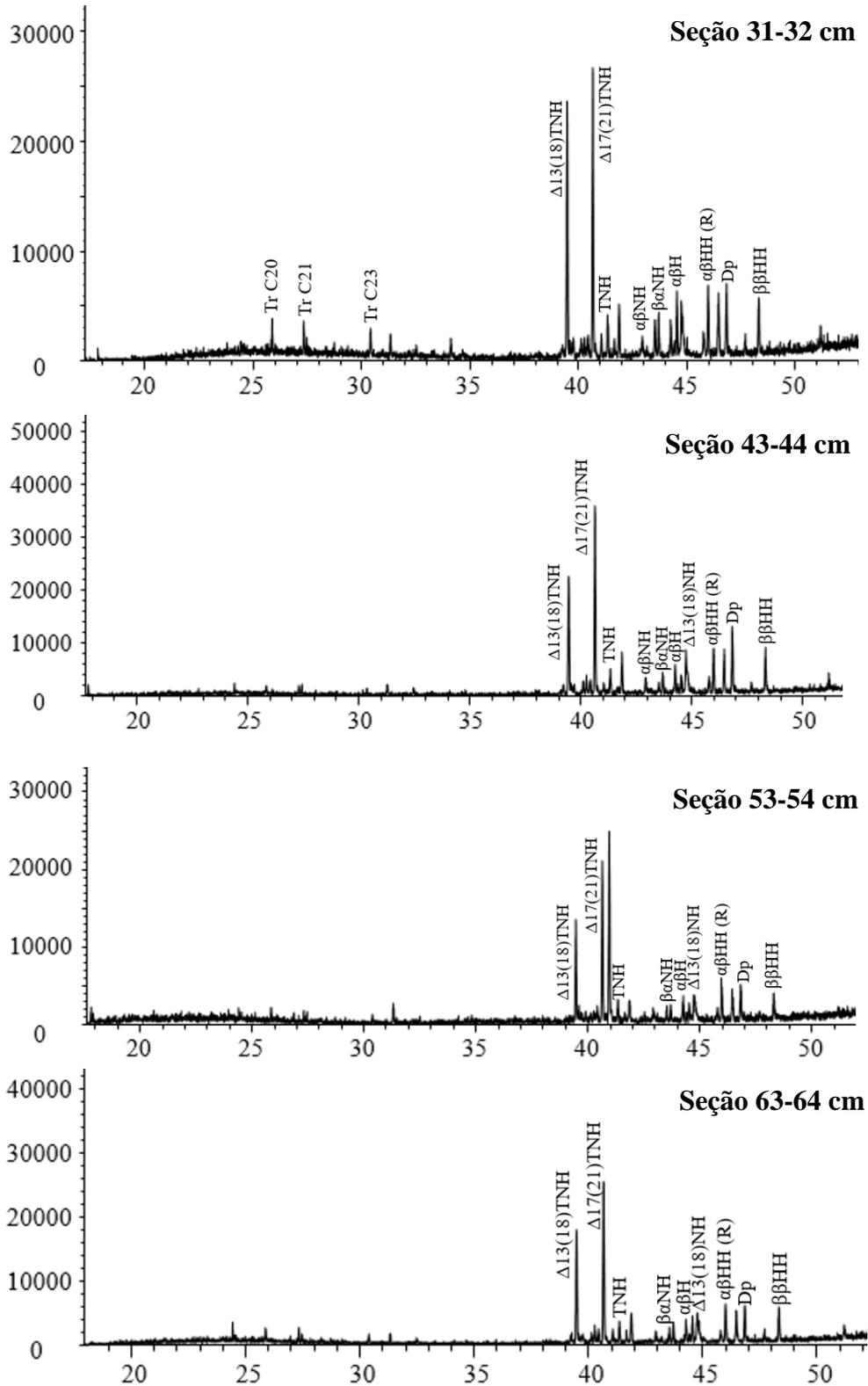


Figura 72 - EIC (m/z 191) da fração de hidrocarbonetos alifáticos para as seções 83-84cm, 92-93 cm, 108-109 cm e 124-125 cm.

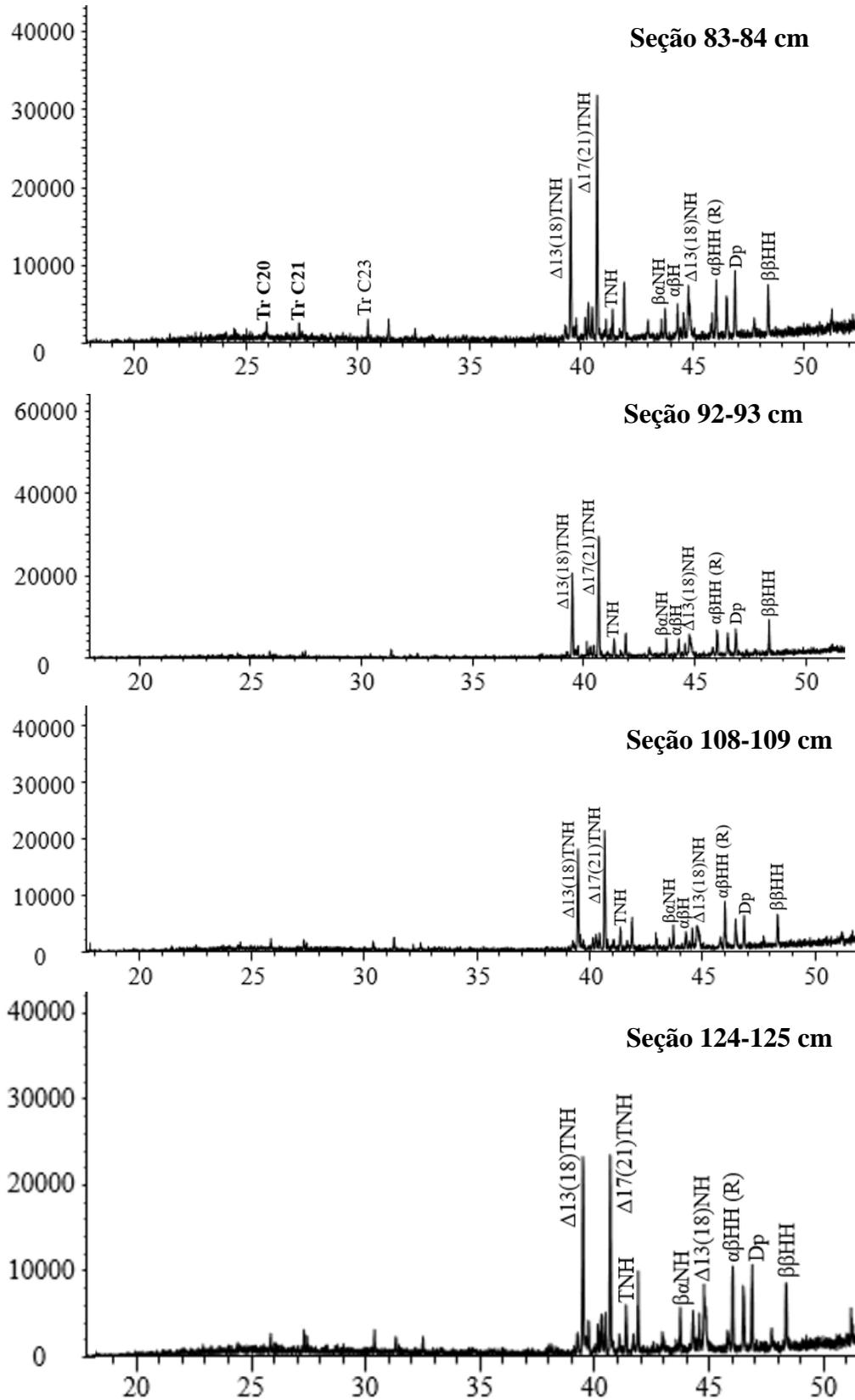


Figura 73 - EIC (m/z 218) da fração de compostos polares para as seções 31-32 cm, 43-44 cm e 54-55 cm.

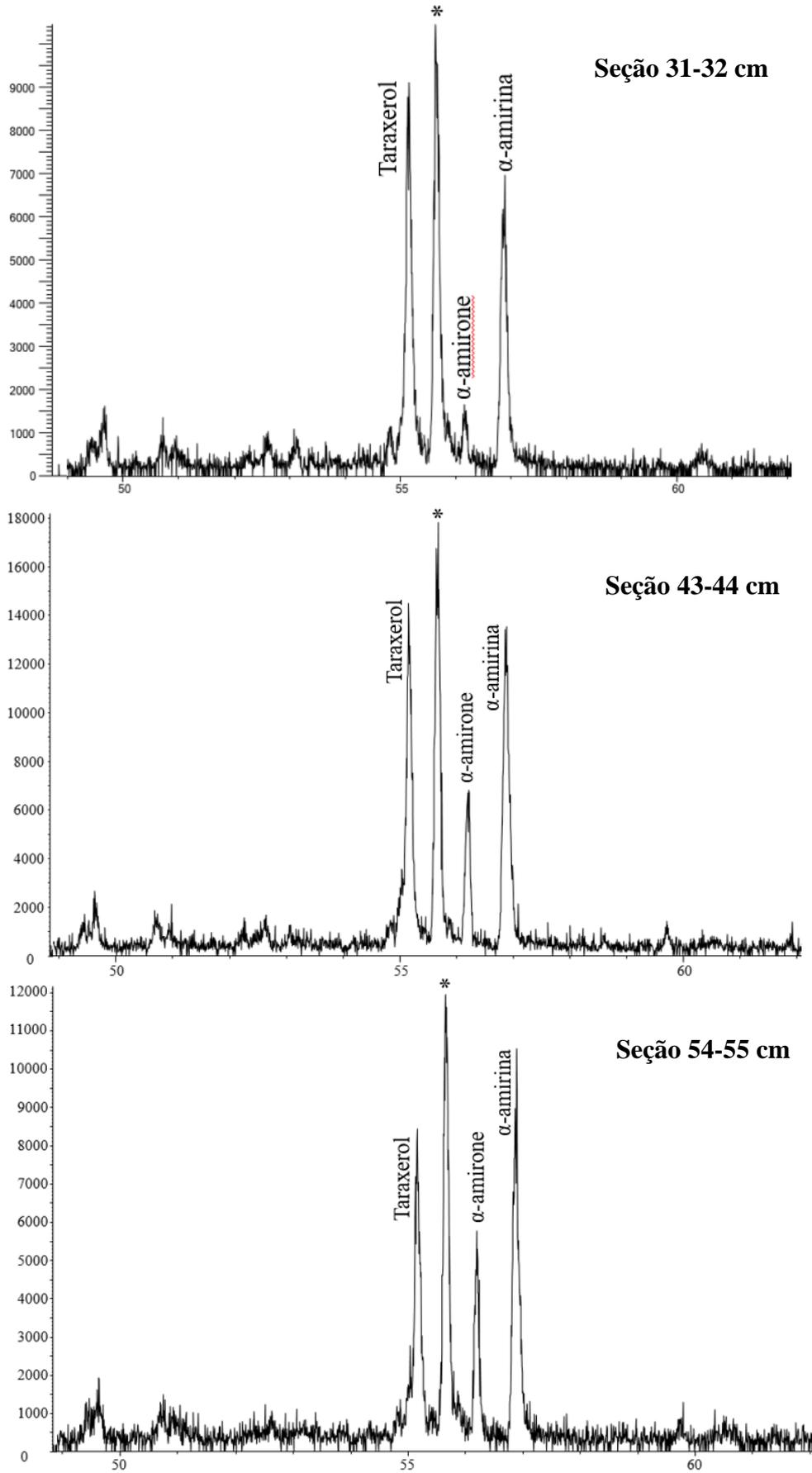


Figura 74 - EIC (m/z 218) da fração de compostos polares para as seções 63-64 cm, 83-84 cm e 92-93 cm.

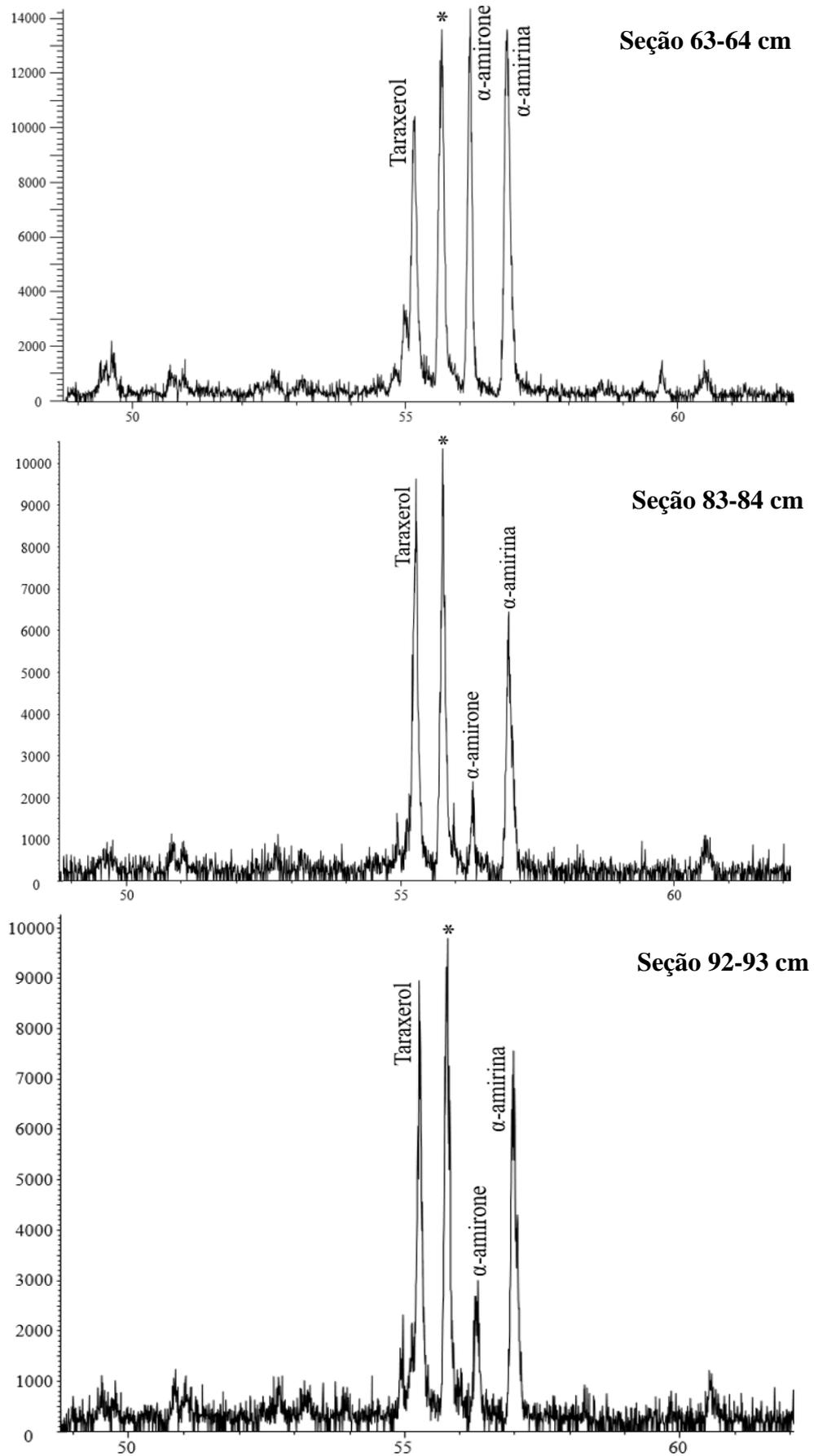


Figura 75 - EIC (m/z 218) da fração de compostos polares para as seções 108-109 cm, 17-118 cm e 124-125 cm.

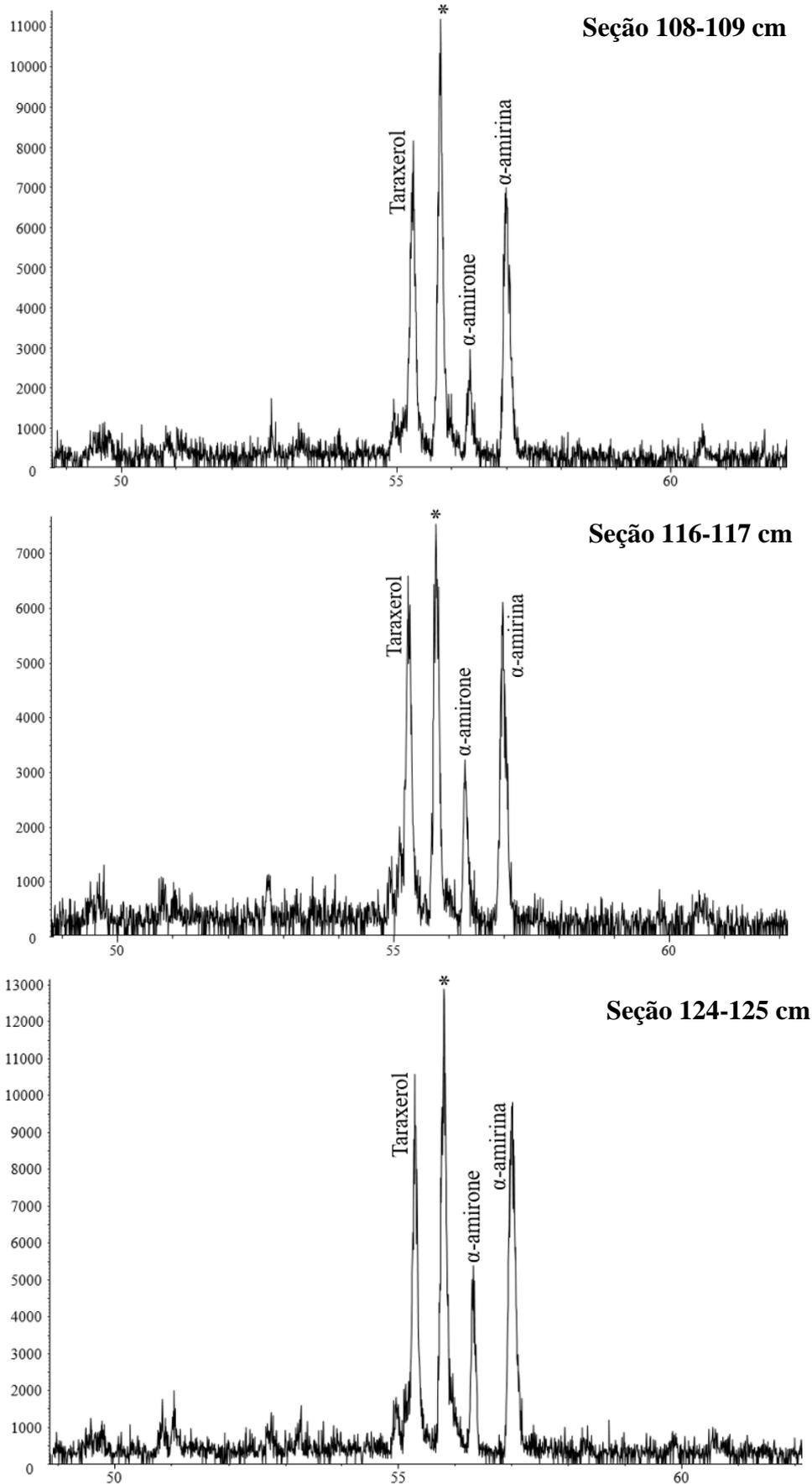


Figura 76 - EIC (m/z 213) da fração de compostos polares para as seções 43-44 cm, 83-84 cm, 92-93 cm, 108-109 cm e 124-125 cm.

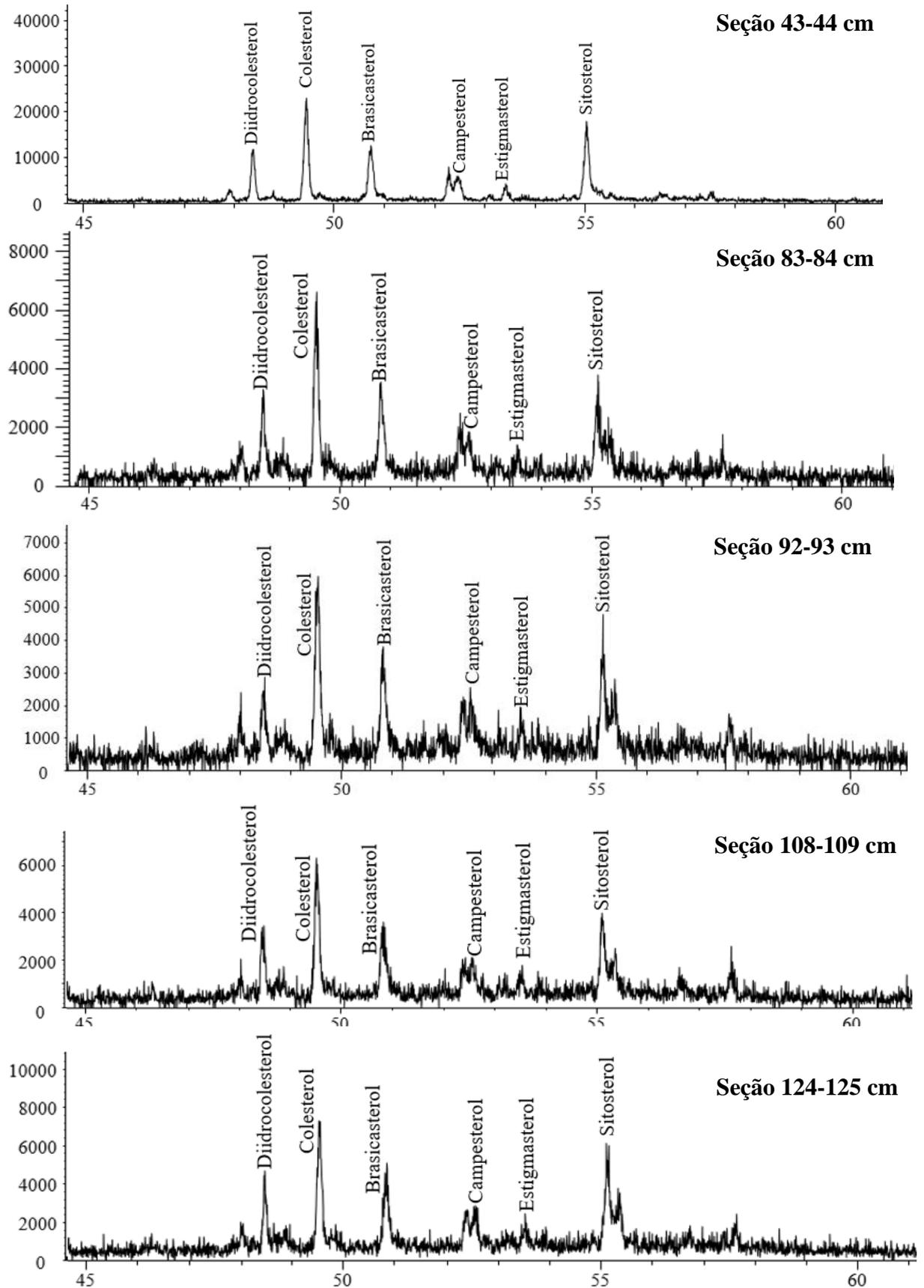


Figura 77 - EIC (m/z 215) da fração de compostos polares para as seções 43-44 cm, 54-55 cm e 83-84 cm.

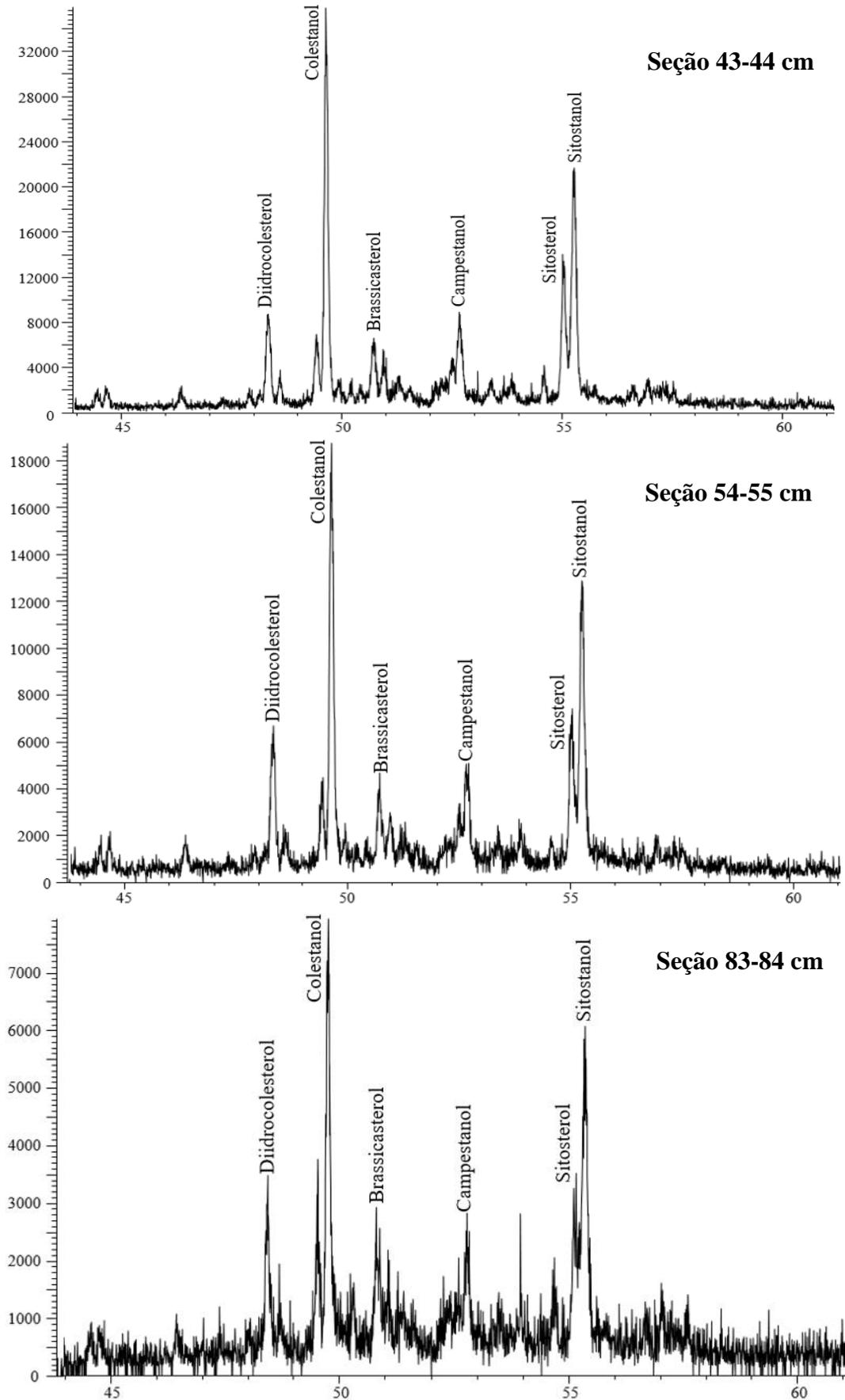


Figura 78 - EIC (m/z 58) da fração de compostos polares para as seções 43-44 cm, 54-55 cm, 83-84 cm, 92-93 cm, 108-109 cm, 116-117 cm e 124-125 cm.

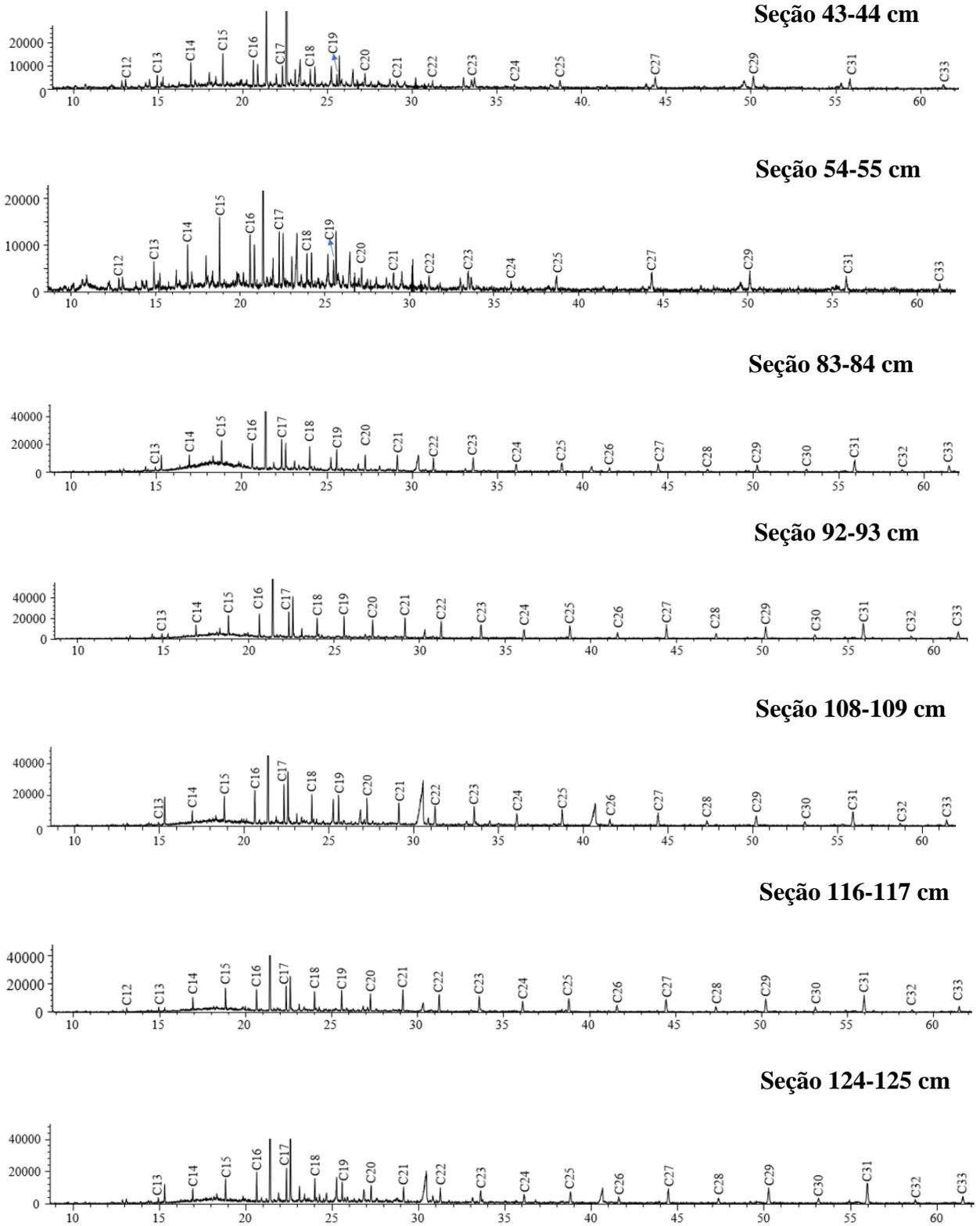


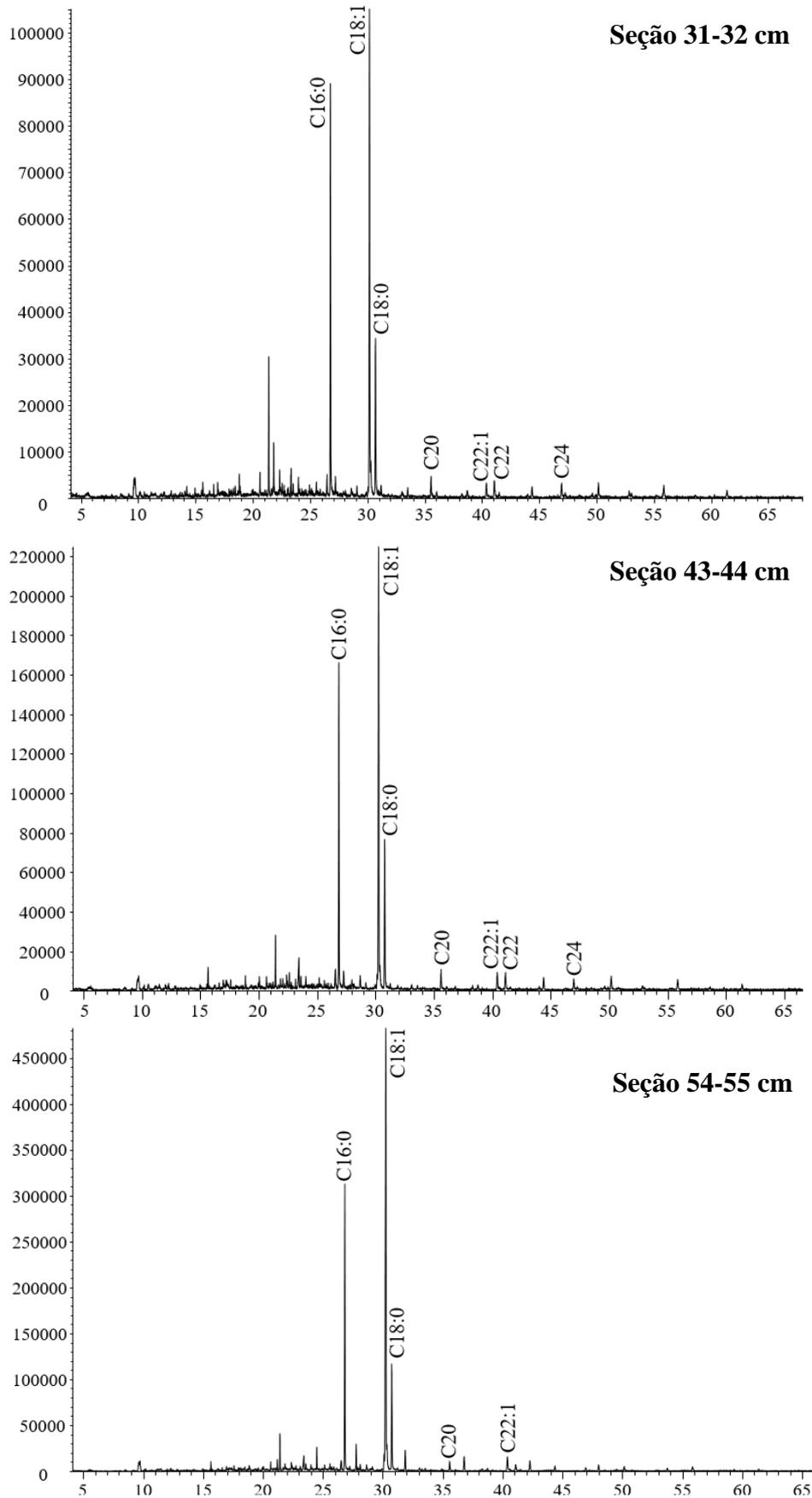
Figura 79 - EIC (m/z 59) da fração de compostos polares para as seções 31-32 cm, 43-44 cm e 54-55 cm.

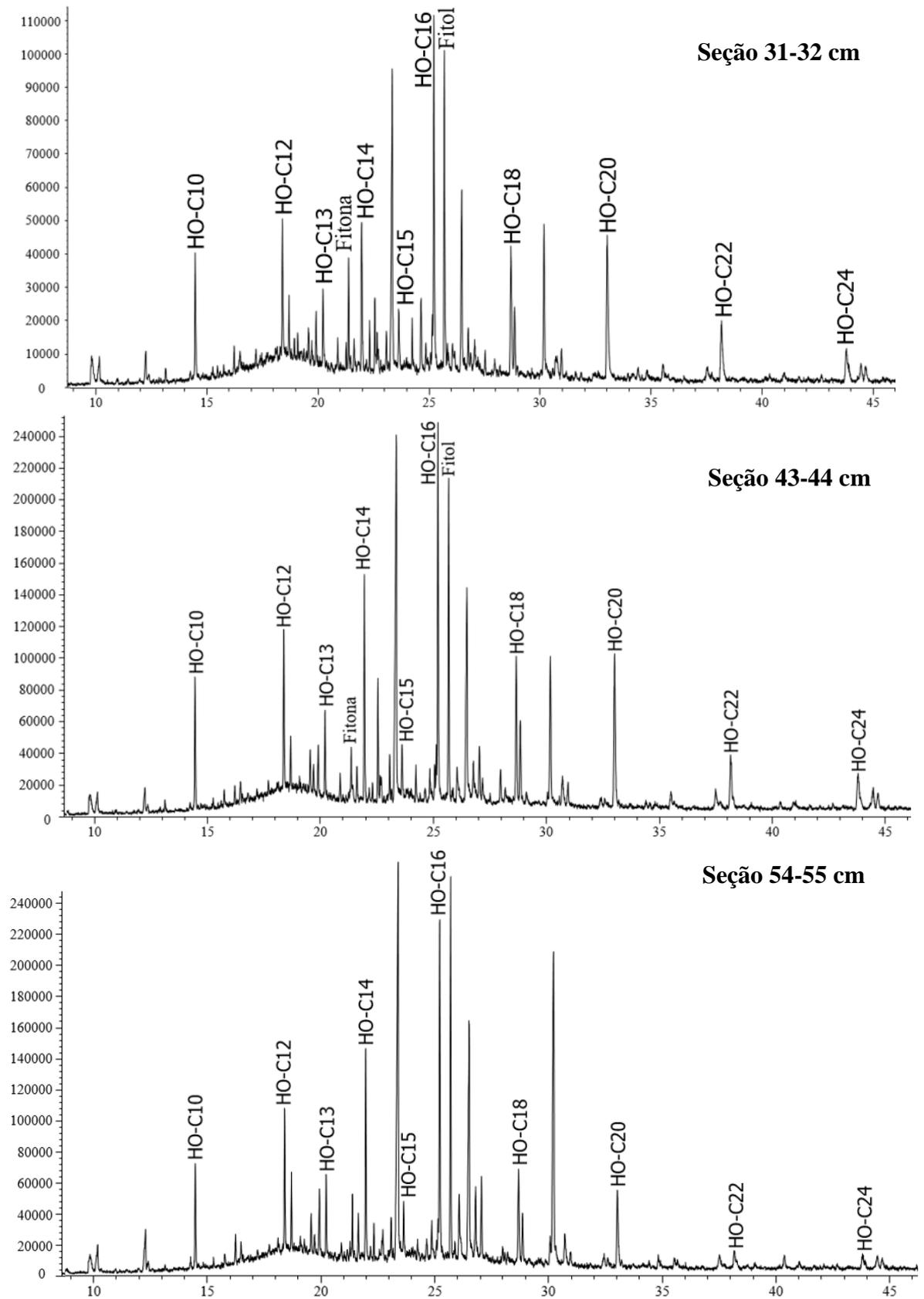
Figura 80 - EIC (m/z 55) da fração de compostos polares para as seções 31-32 cm, 43-44 cm e 54-55 cm.

Figura 81 - EIC (m/z 55) da fração de compostos polares para a seção 73-74 cm.

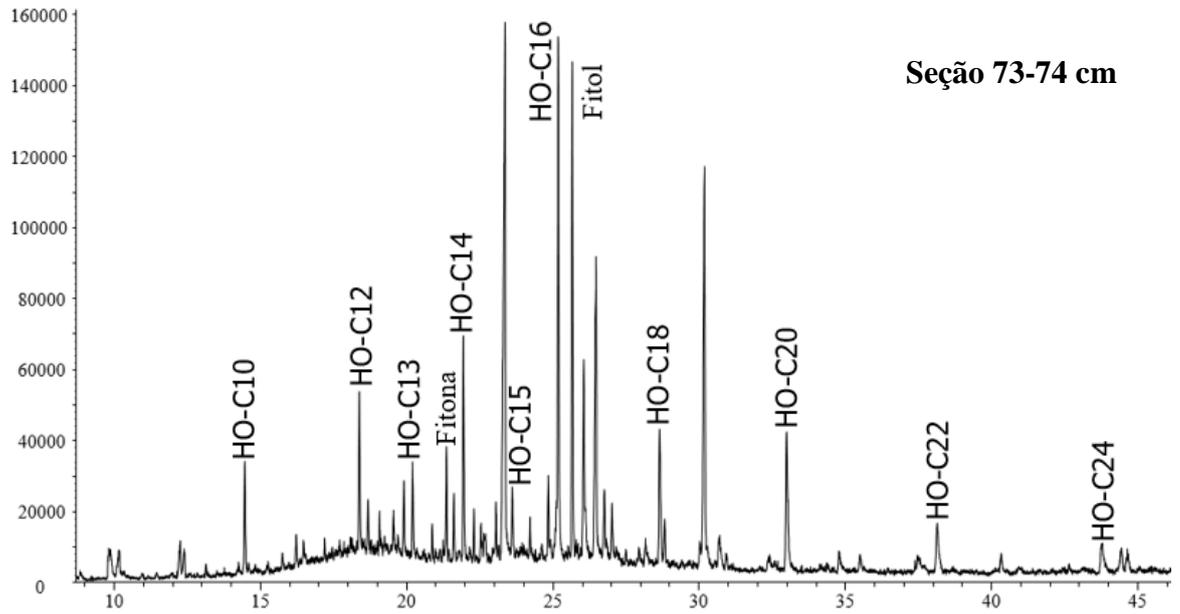


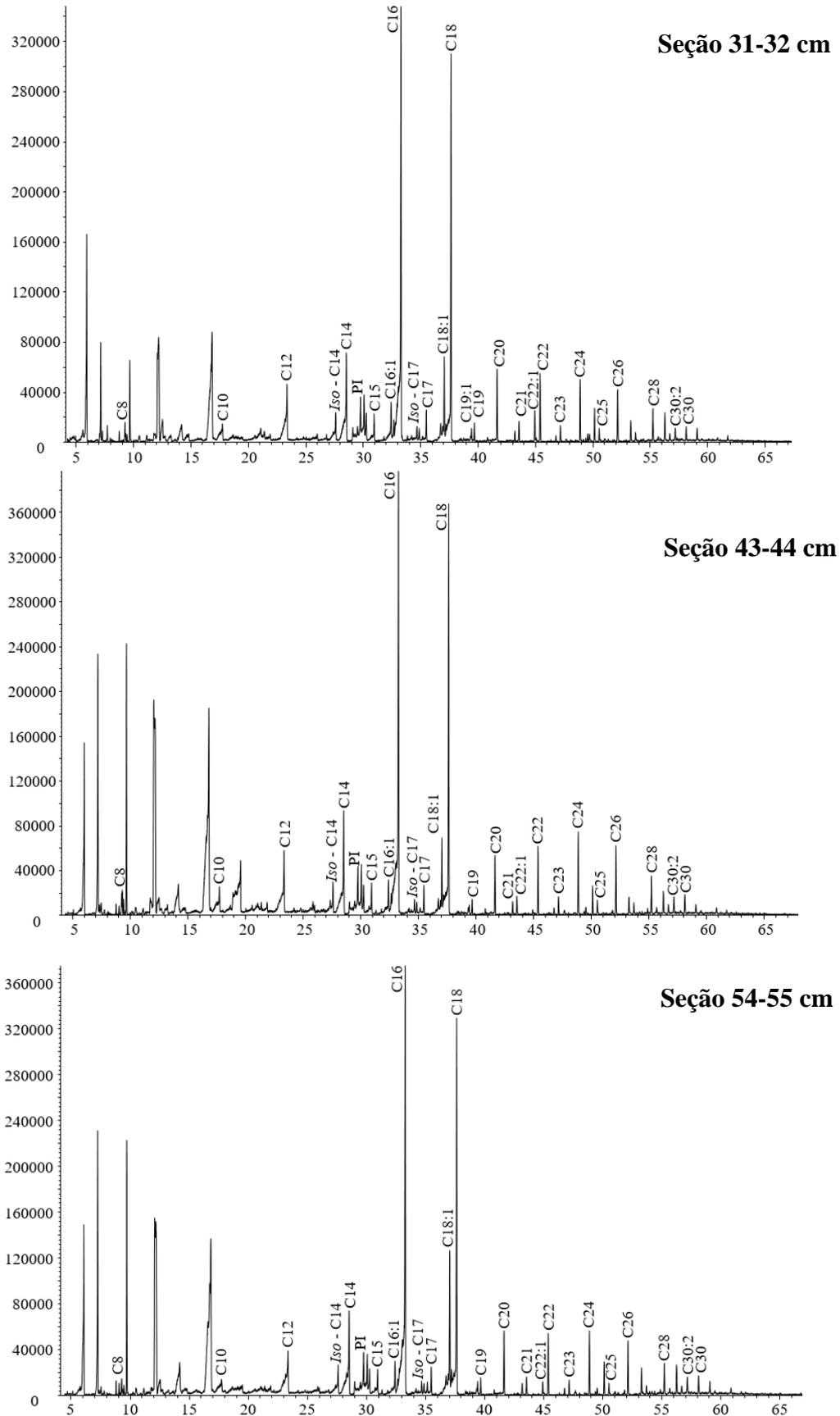
Figura 82 - EIC (m/z 117) da fração de ácidos carboxílicos para as seções 31-32 cm, 43-44 cm e 54-55 cm.

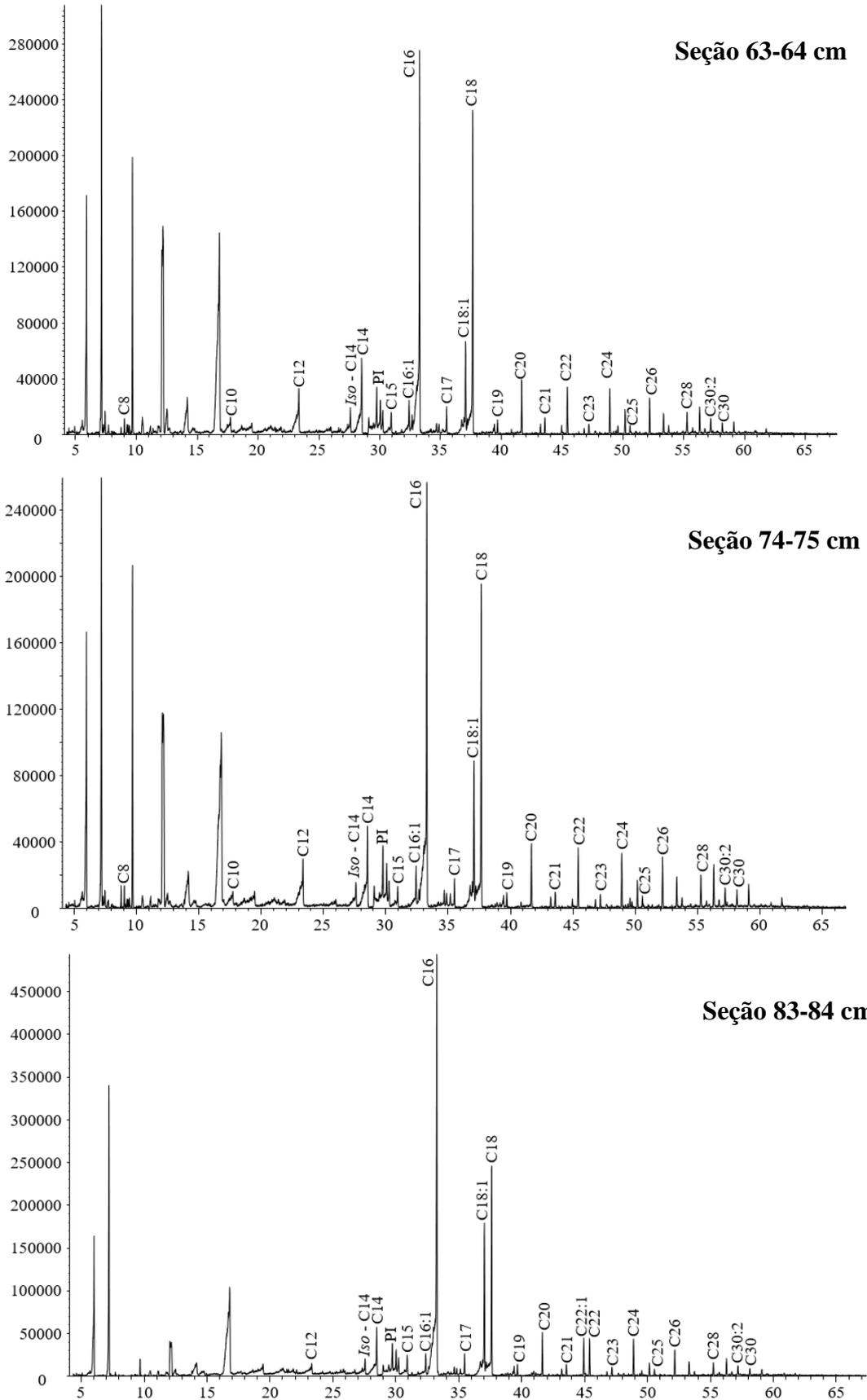
Figura 83 - EIC (m/z 117) da fração de ácidos carboxílicos para as seções 63-64 cm, 73-74 cm e 83-84 cm.

Figura 84 - EIC (m/z 117) da fração de ácidos carboxílicos para as seções 92-93 cm, 108-109 cm e 116-117 cm.

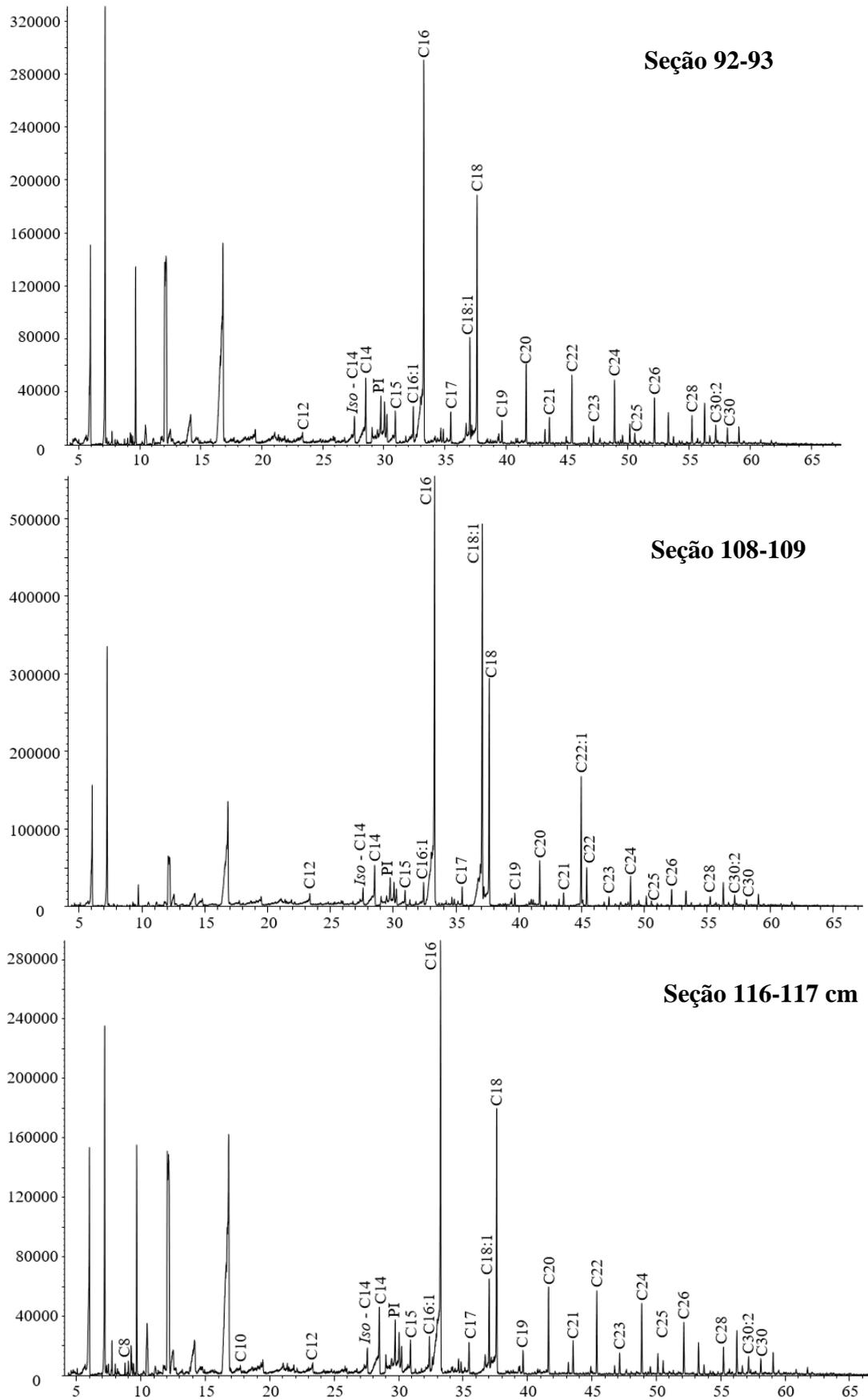
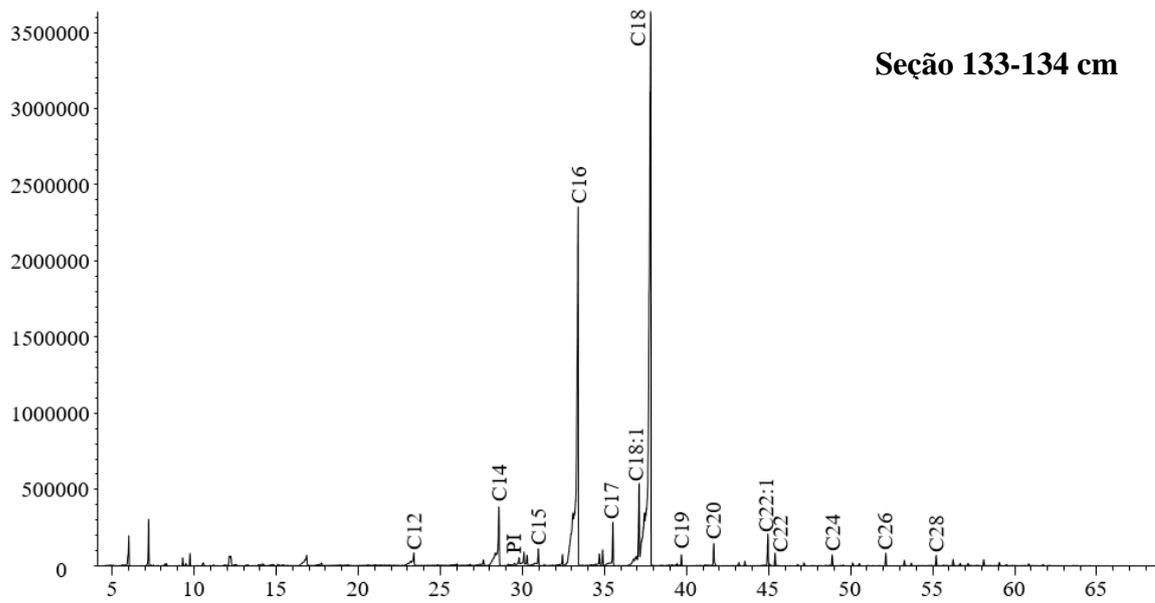
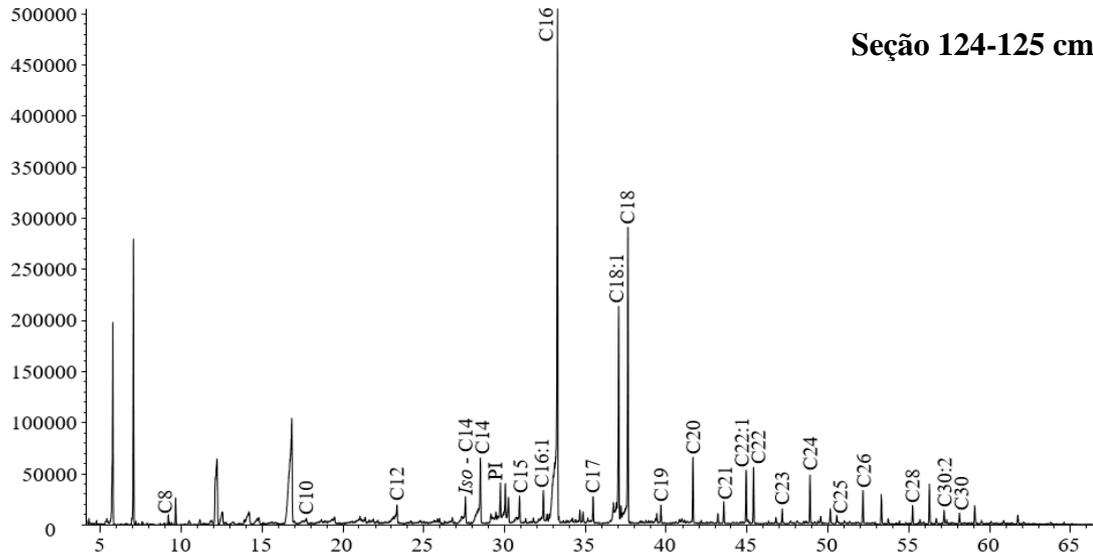
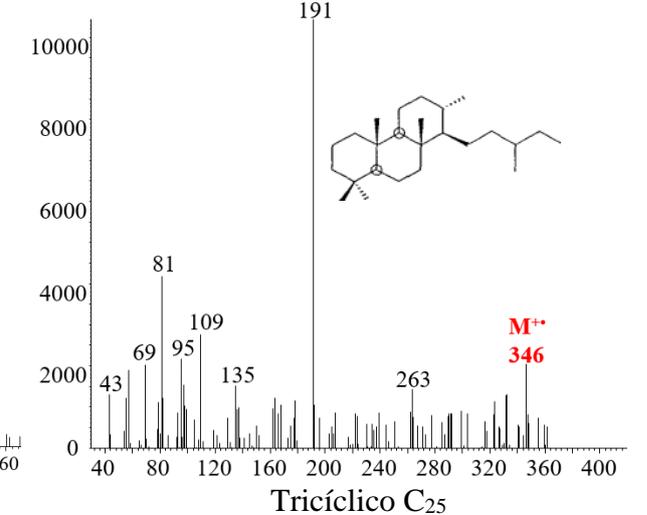
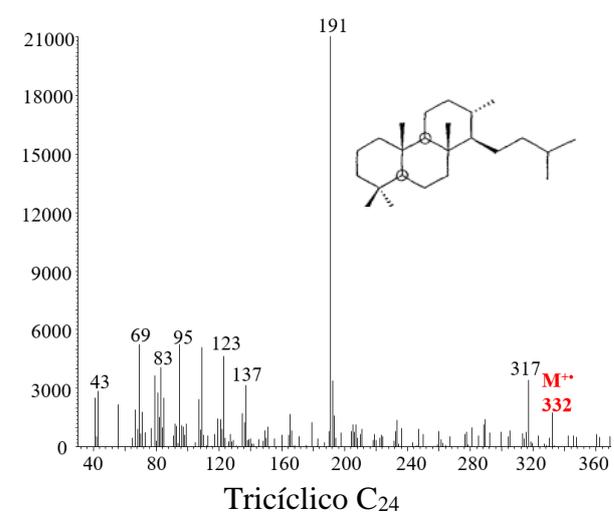
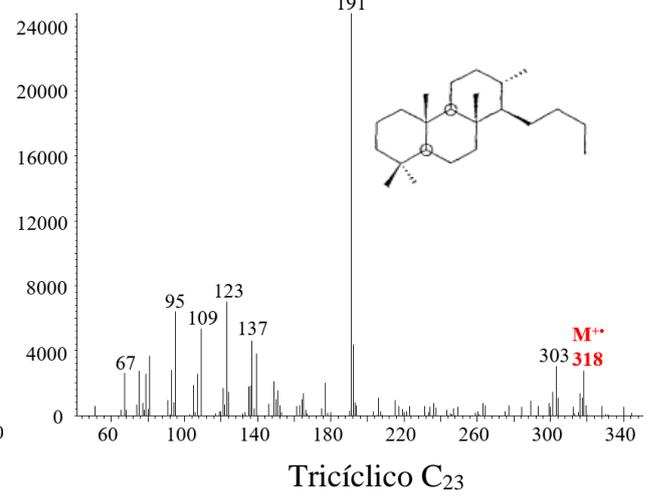
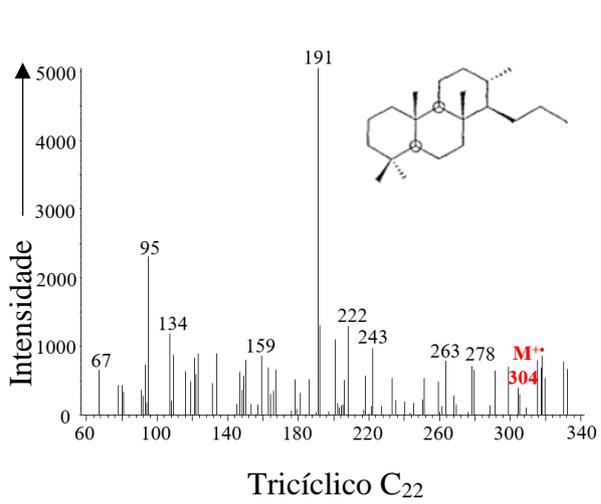
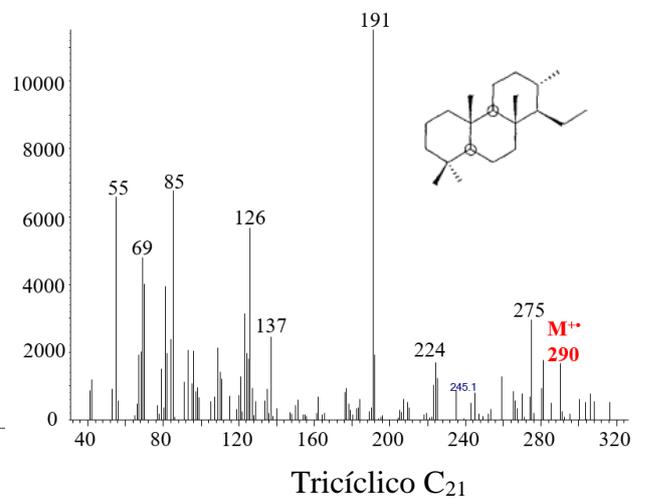
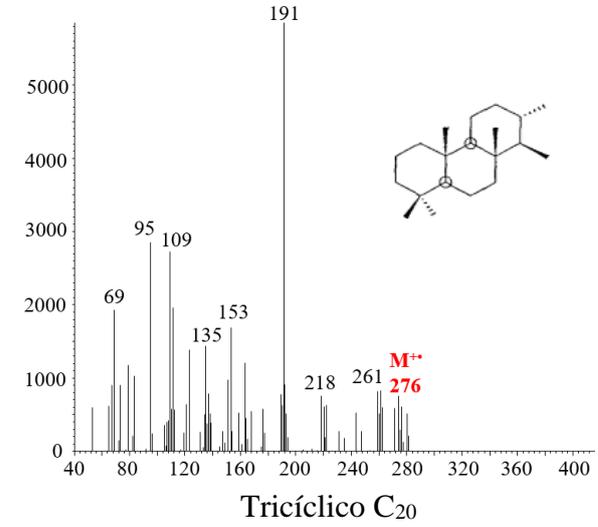
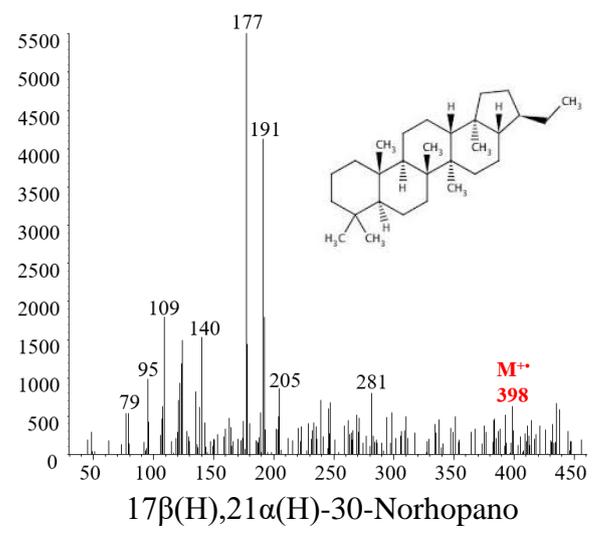
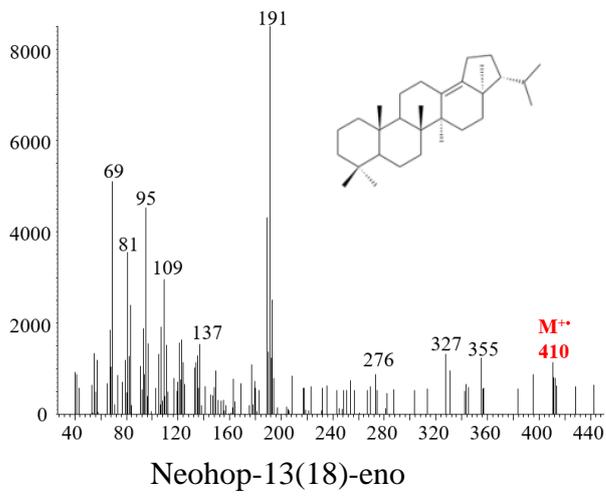
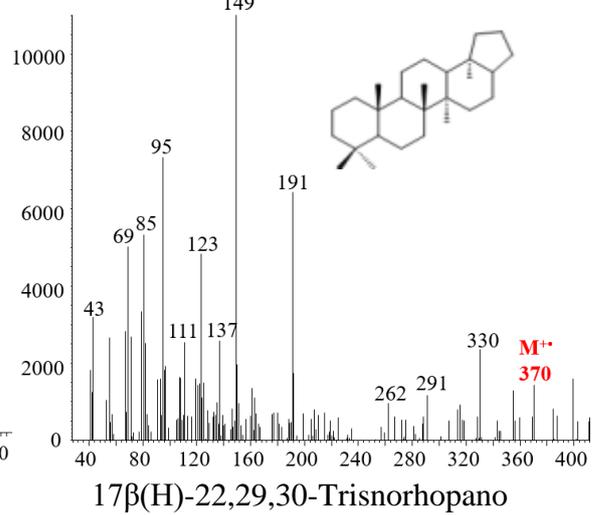
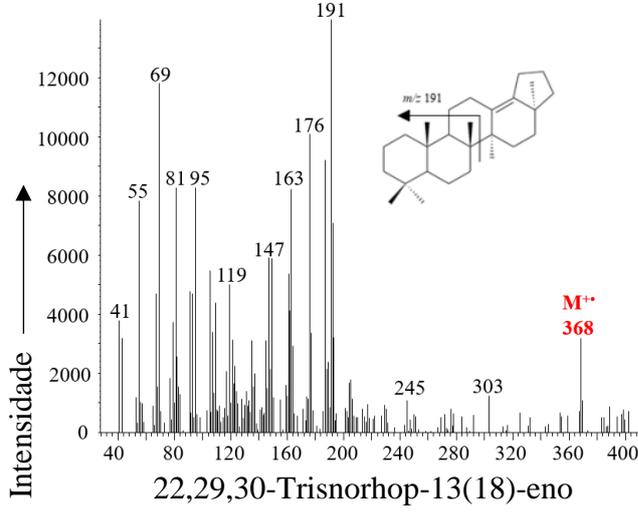
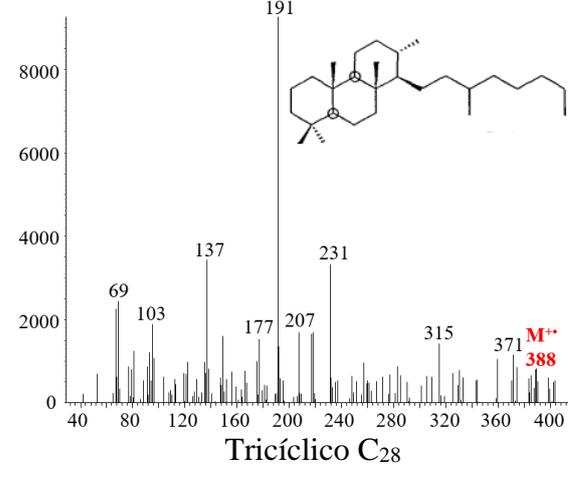
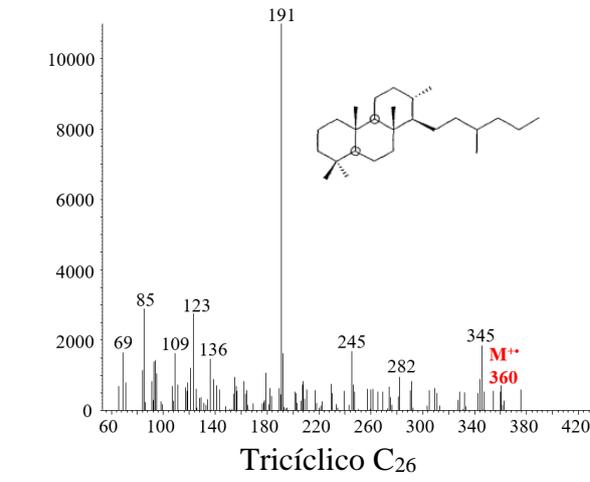


Figura 85 - EIC (m/z 117) da fração de ácidos carboxílicos para as seções 124-125 cm e 133-134 cm.

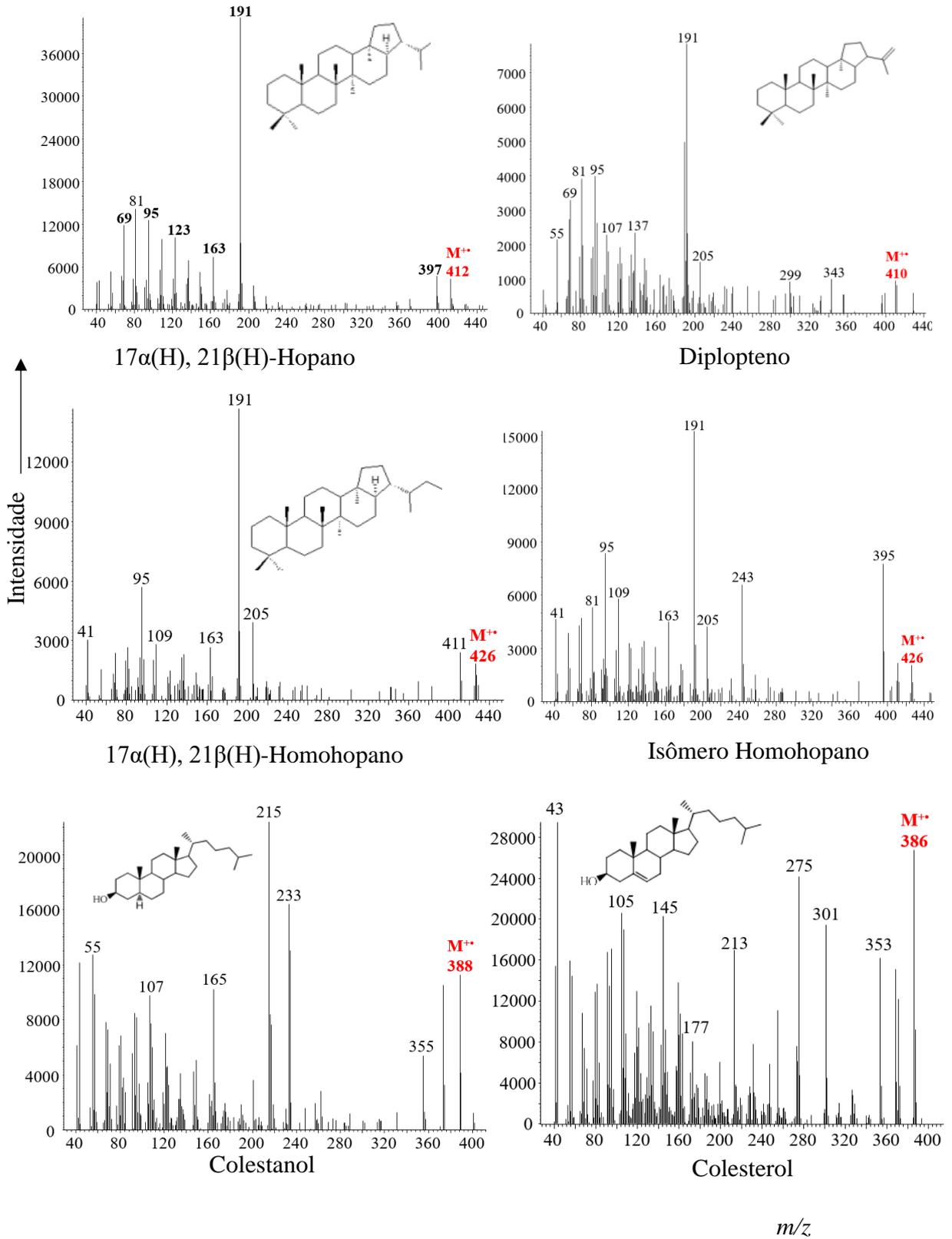
APÊNDICE II – ESPECTROS DE MASSAS

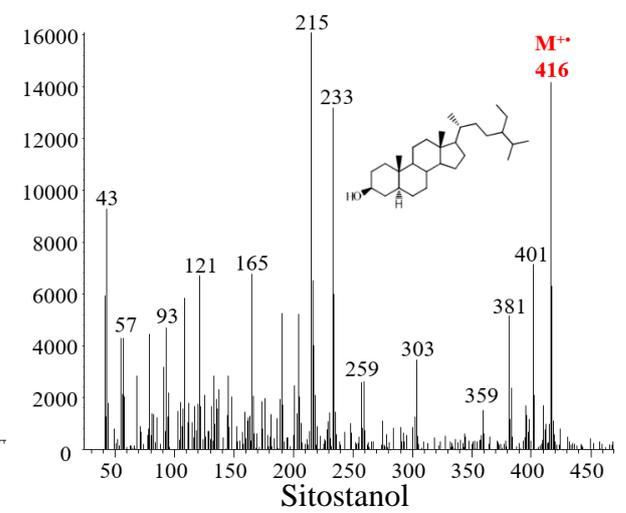
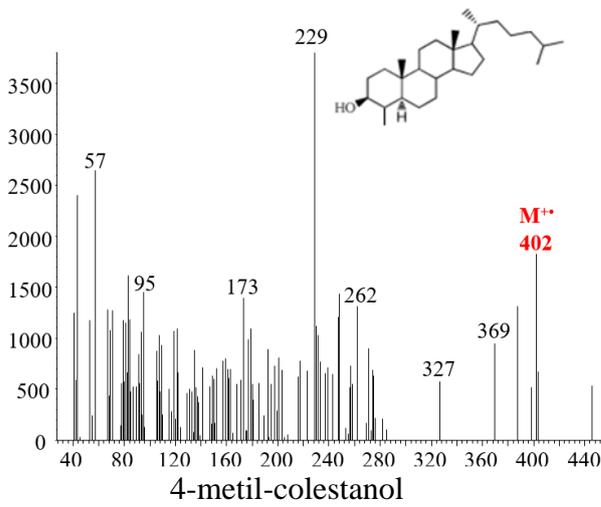
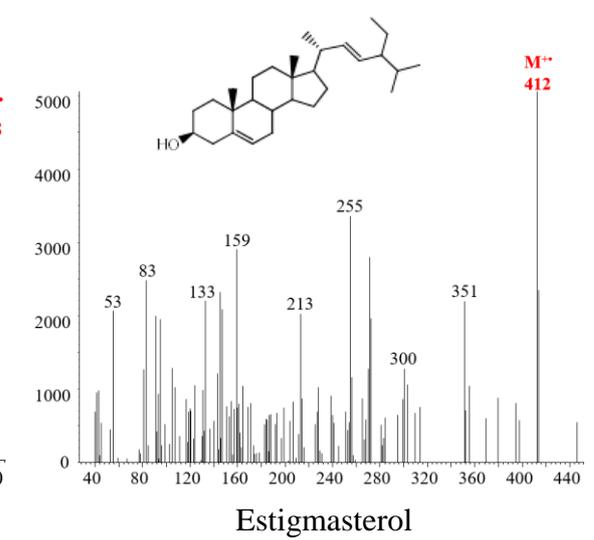
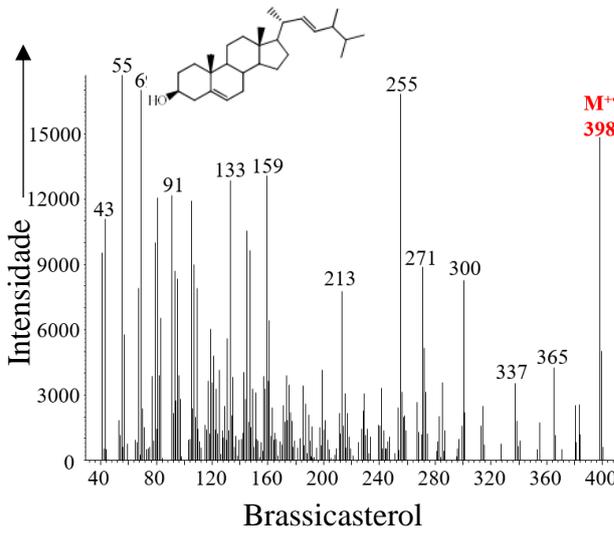
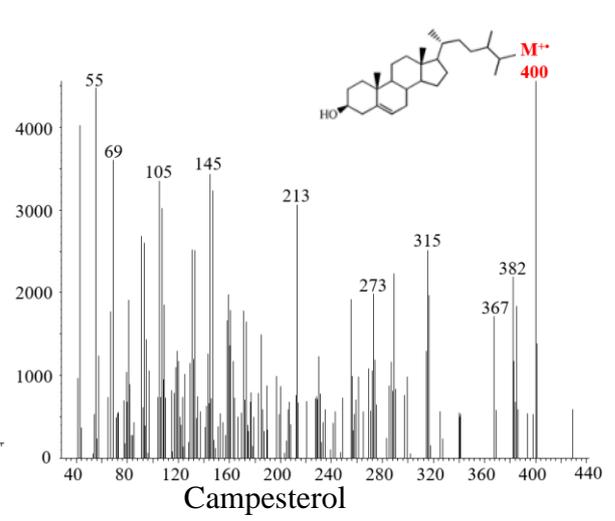
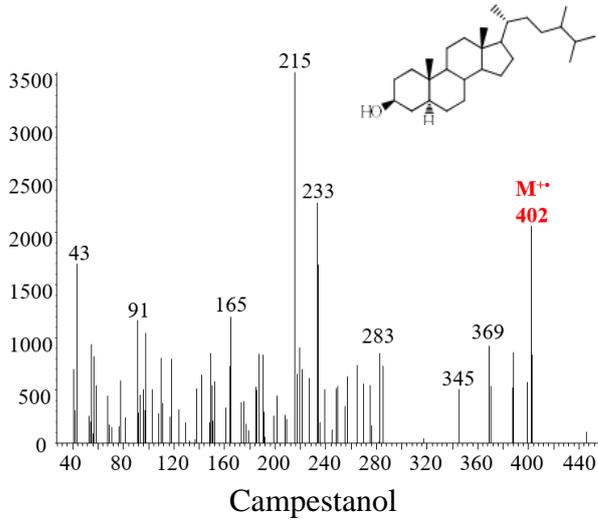


m/z →

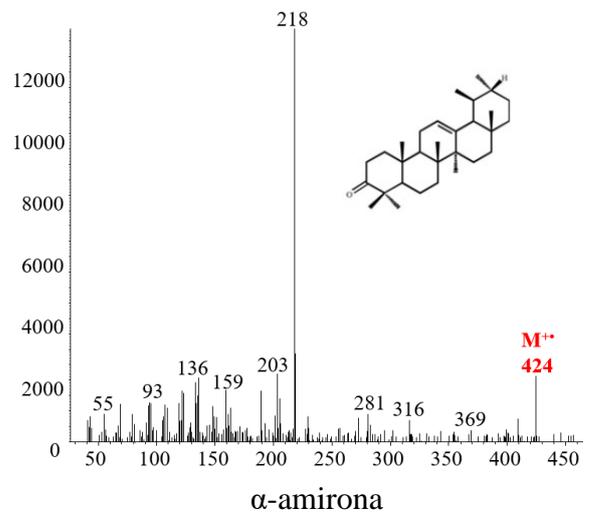
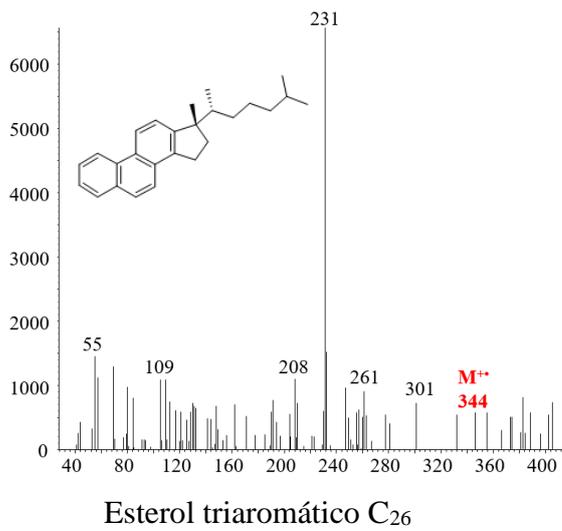
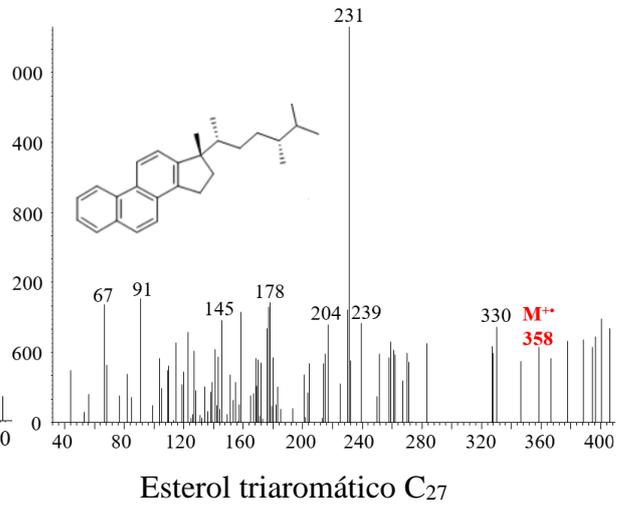
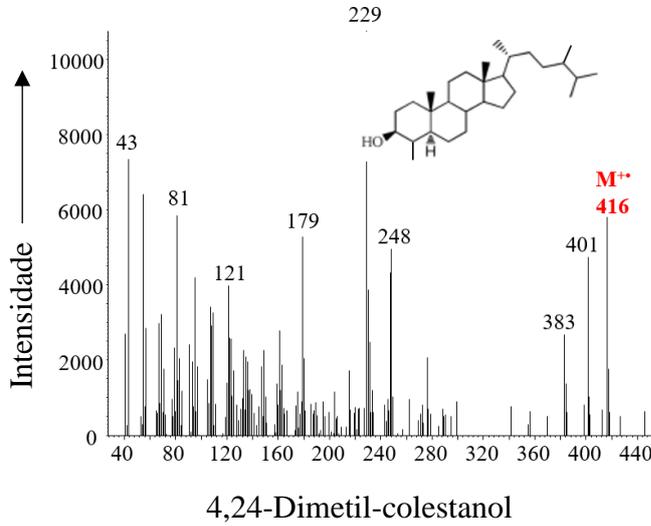
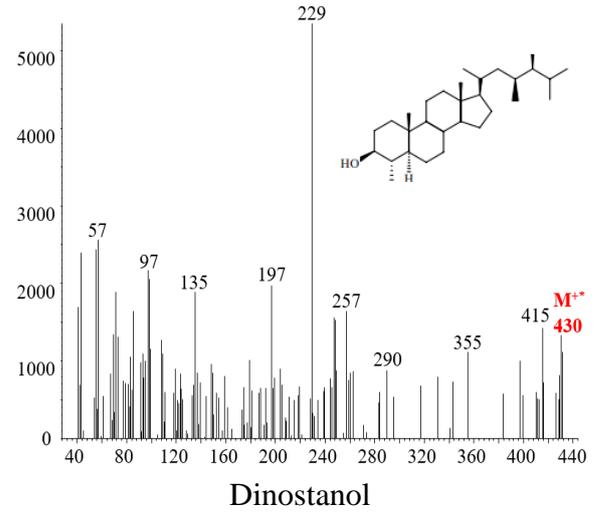
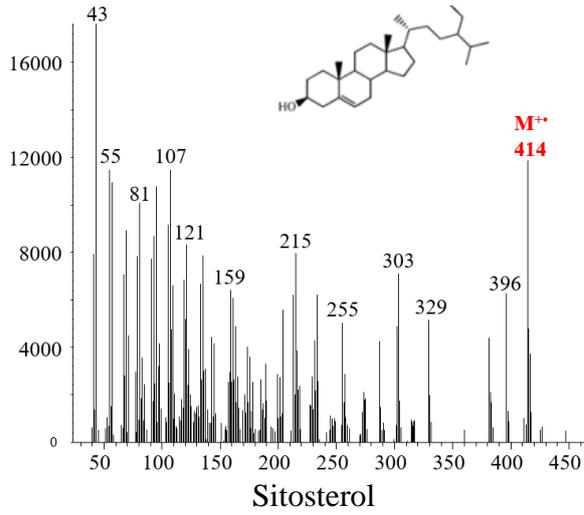


m/z →

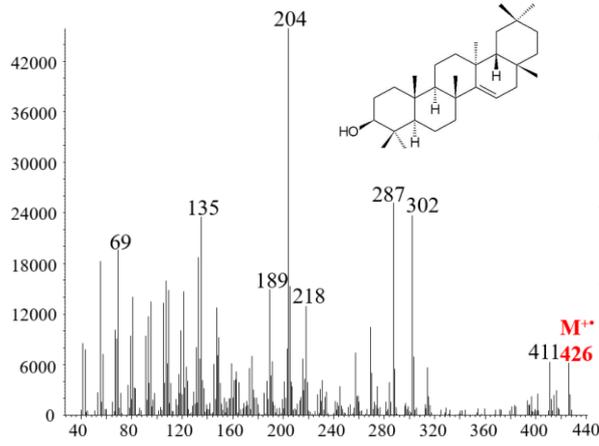




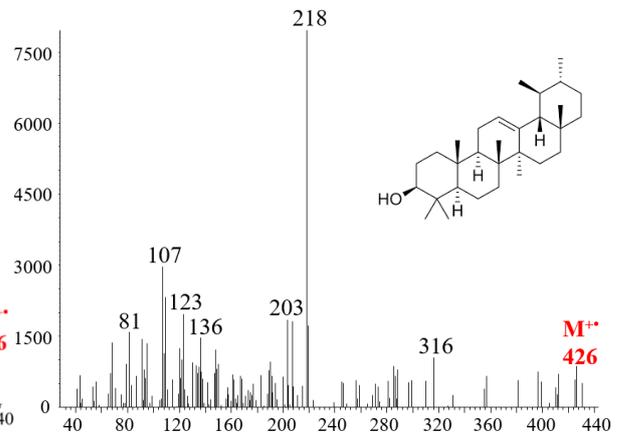
m/z →



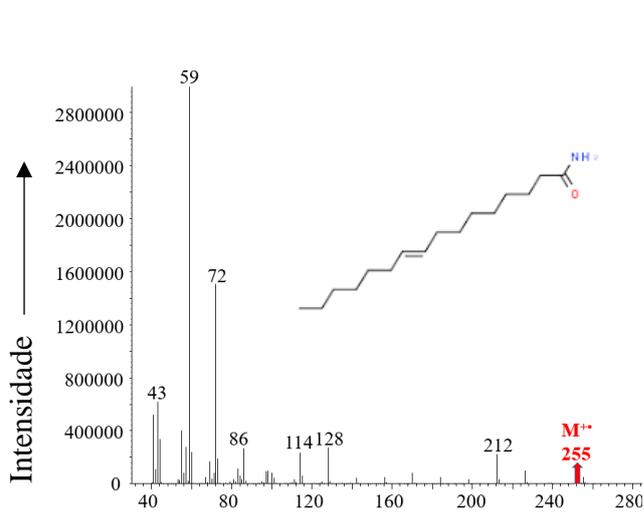
m/z



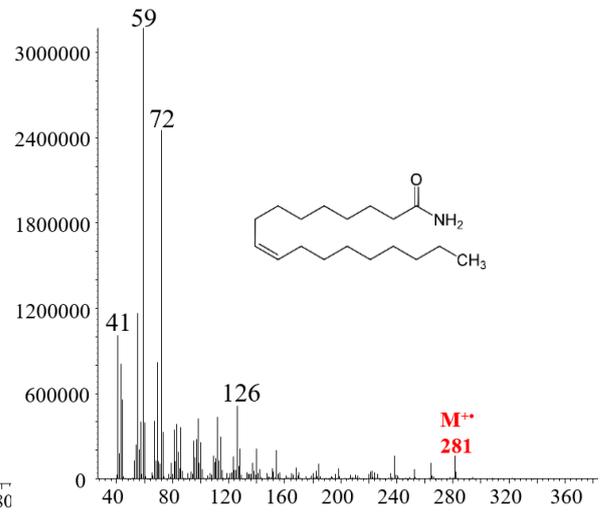
Taraxerol



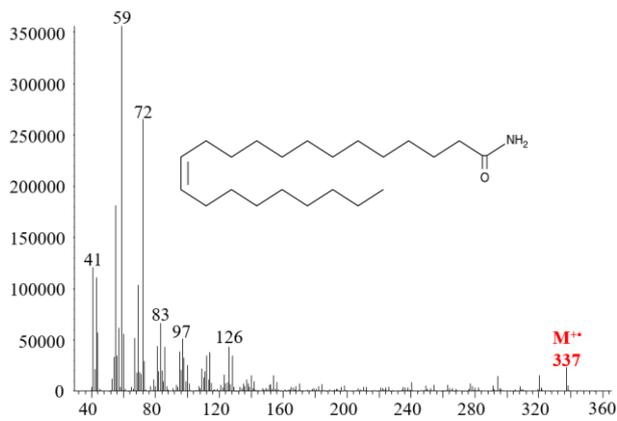
α -amirina



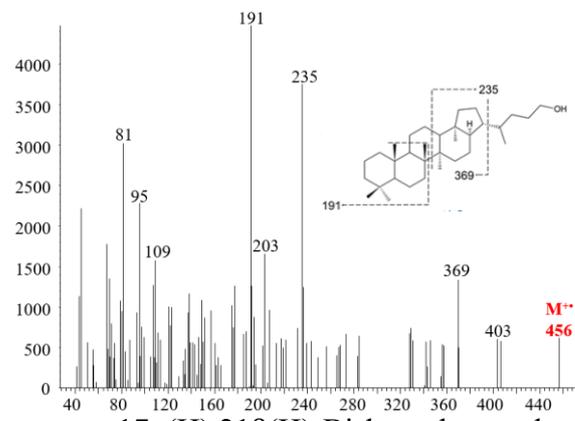
Hexadecenamida



Octadecenamida

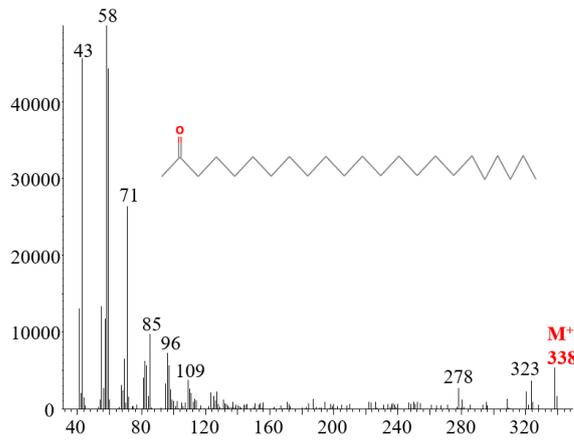


Docosenamida

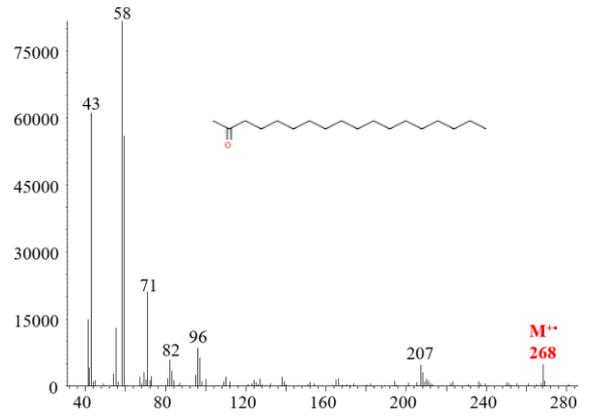


$17\alpha(H),21\beta(H)$ -Bishomohopanol

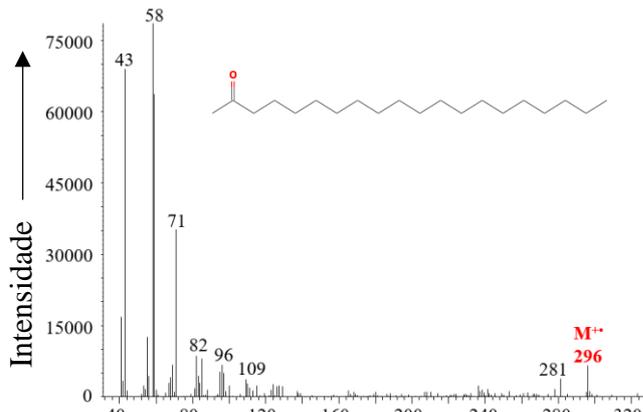
m/z \longrightarrow



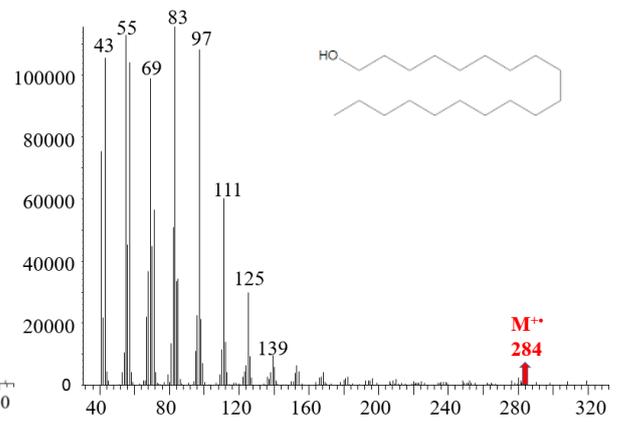
Tricosanona



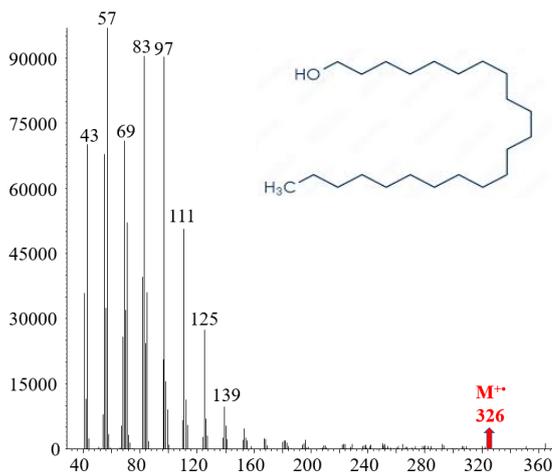
Octadecanona



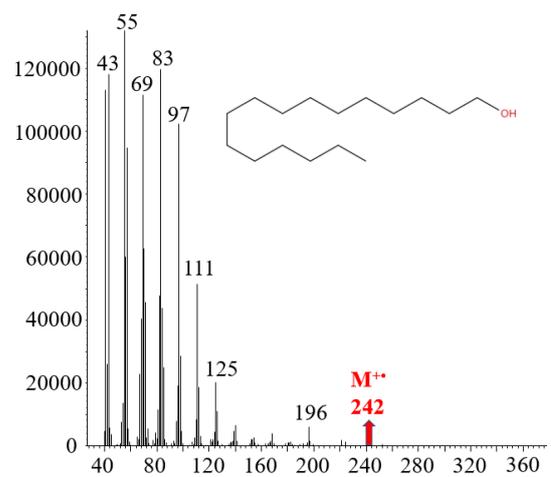
Eicosanona



Nonadecanol

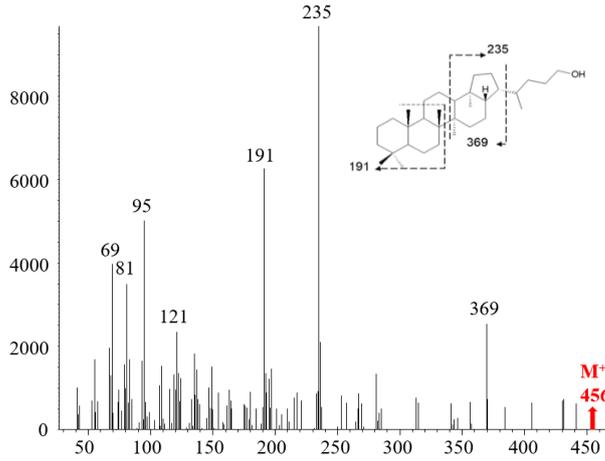


Docosanol

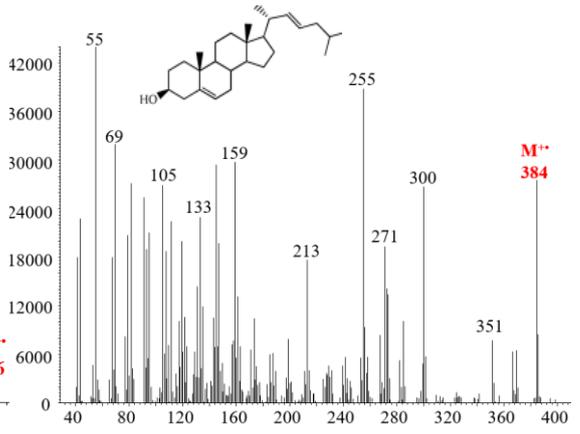


Hexadecanol

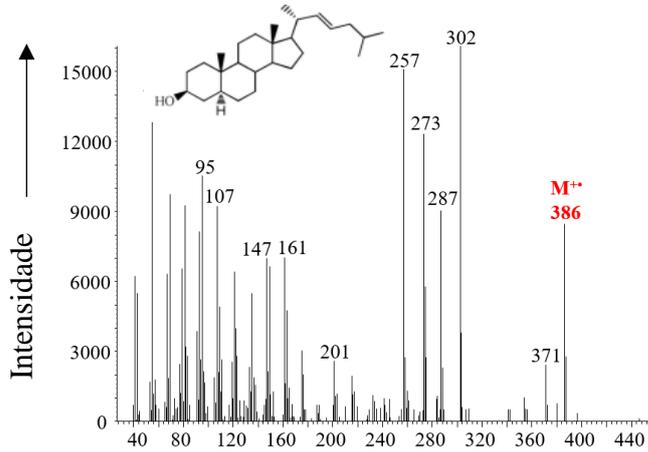
m/z →



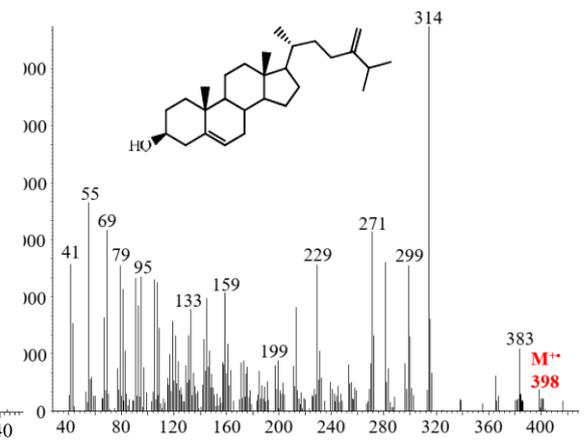
17β(H),21β(H)-Bishomohopanol



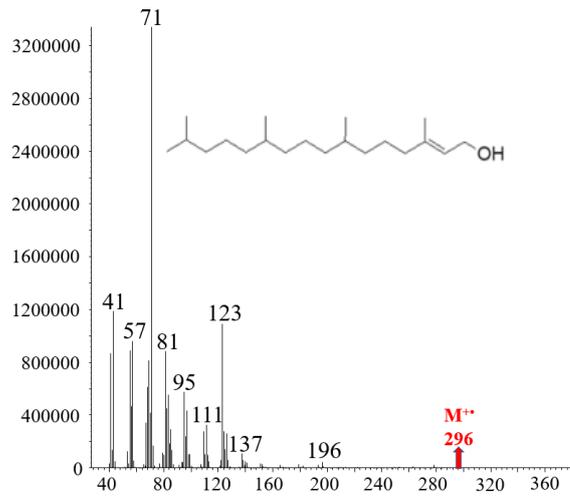
Dihidrocolesterol



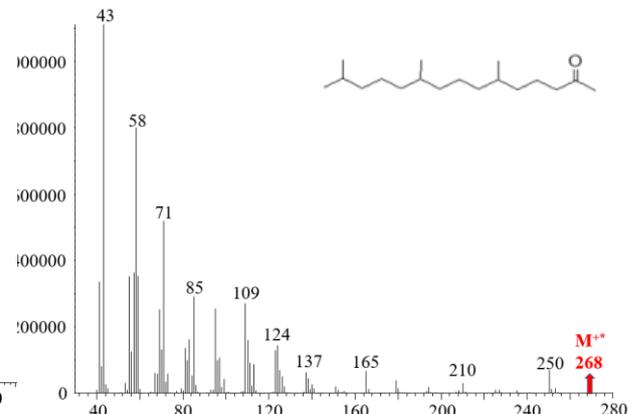
Dihidrocolestanol



24-metilenocolesterol



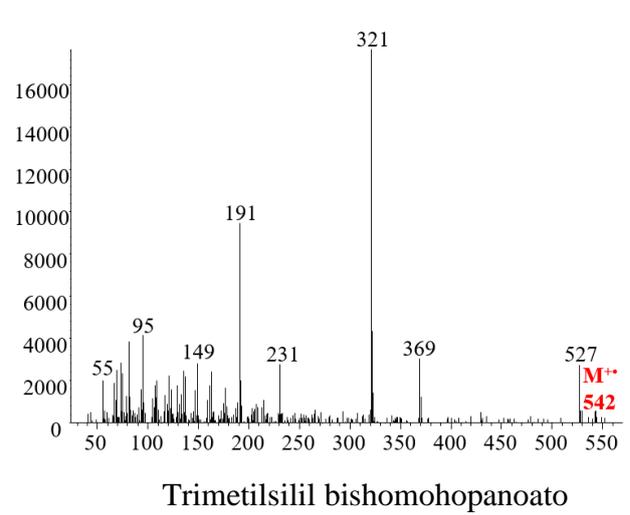
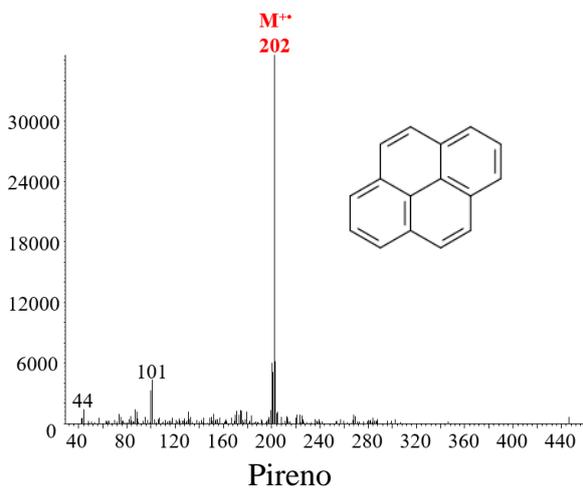
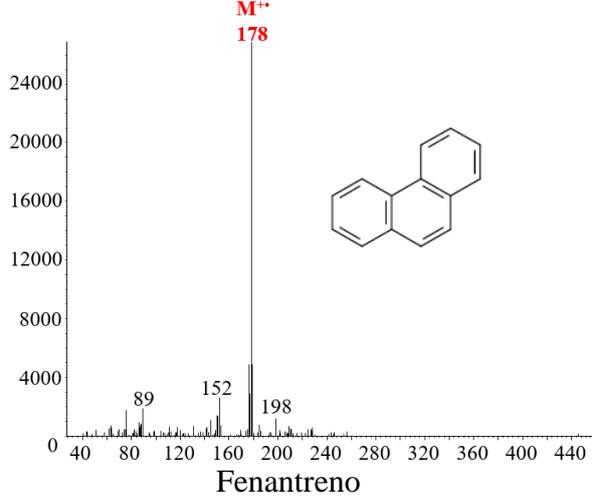
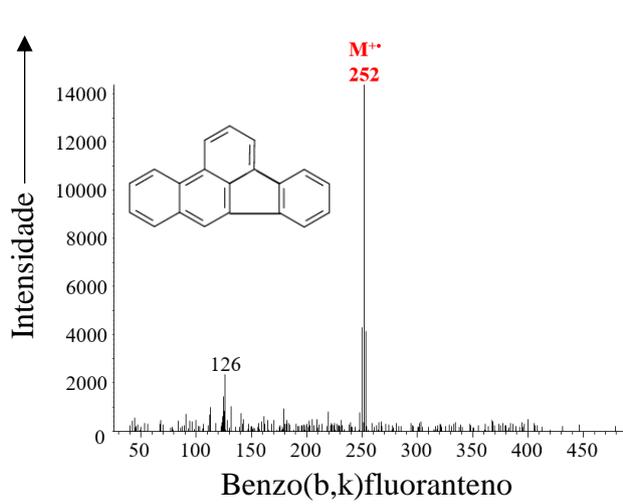
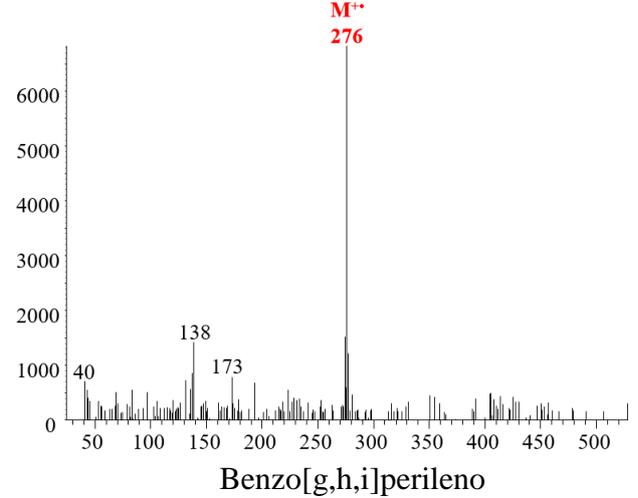
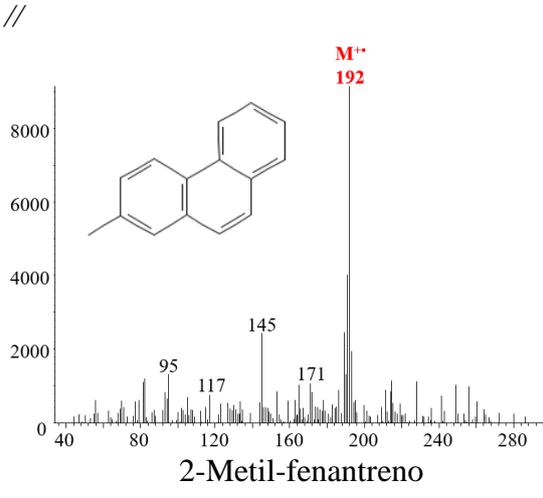
Fitol



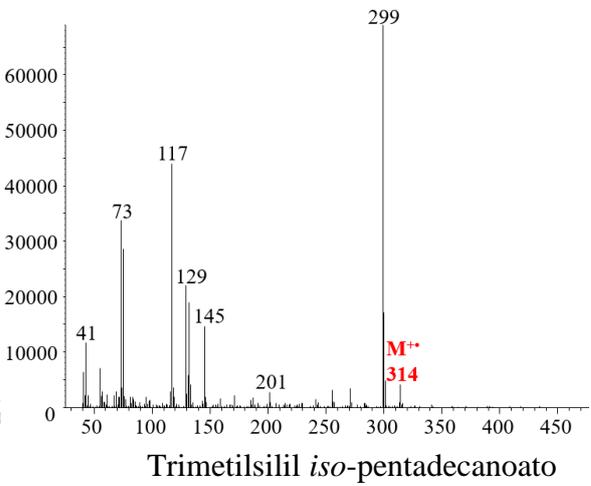
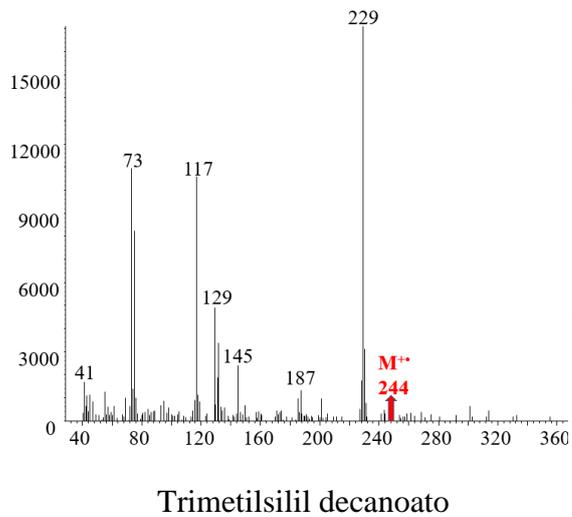
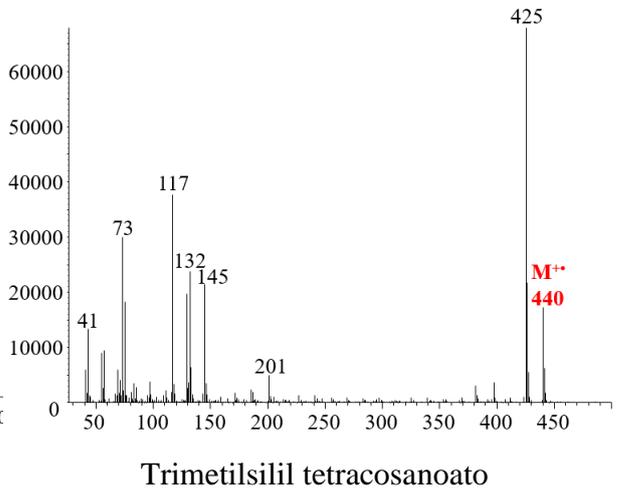
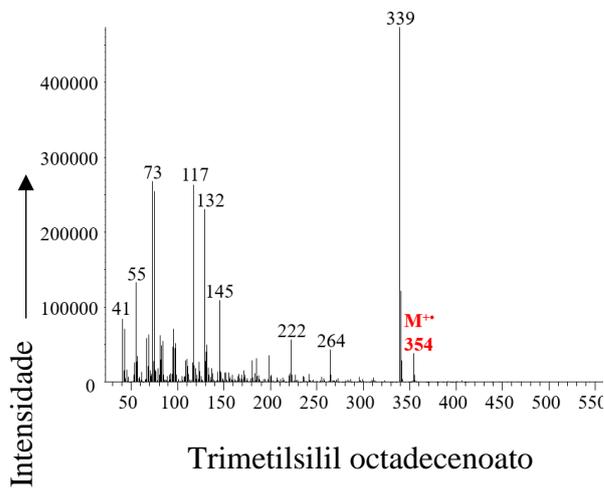
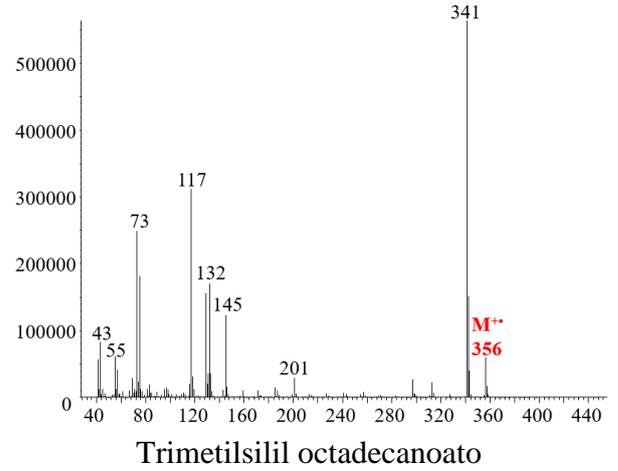
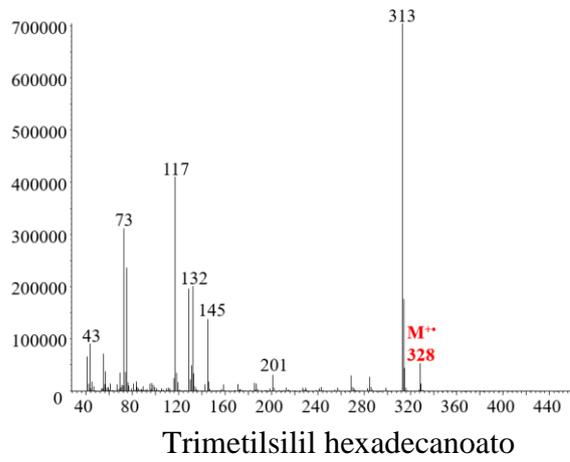
Fitona

m/z →

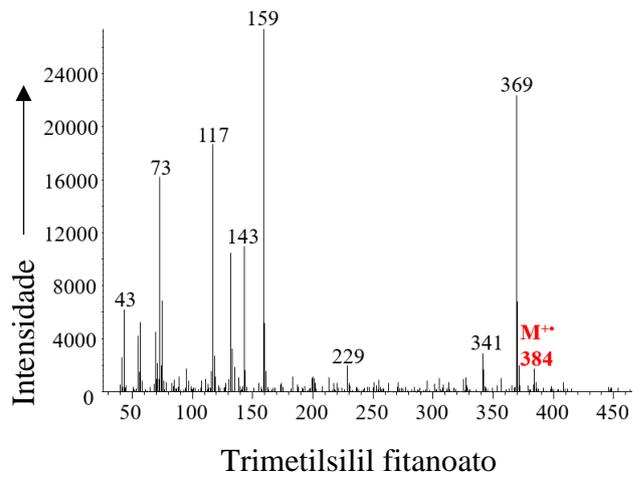
//



m/z →



m/z →



m/z →

