

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**GEOQUÍMICA ORGÂNICA DAS TURFEIRAS DAS  
PRAIAS DE HERMENEGILDO E MARAVILHAS –  
RS – BRASIL**

**Dissertação de Mestrado**

**Vilmar Francisco Missio Júnior**

**Porto Alegre, Dezembro de 2014**

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

VILMAR FRANCISCO MISSIO JÚNIOR

**GEOQUÍMICA ORGÂNICA DAS TURFEIRAS DAS PRAIAS DE  
HERMENEGILDO E MARAVILHAS – RS – BRASIL**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química

Professora Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo Ruaro Peralba  
Orientadora

Porto Alegre, Dezembro de 2014.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2012 e dezembro de 2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Maria do Carmo Ruaro Peralba. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

Prof. Dr. Maristela Bagatin Silva

Prof. Dr. Déborah Dick

Prof. Dr. Carla Sirtori

Prof. Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo Ruaro Peralba

Vilmar Francisco Missio Júnior

## AGRADECIMENTOS

À minha Mãe e melhor amiga, Belmira, pelo apoio, inspiração, suporte, e por tudo que fez e me incentivou até aqui.

Agradeço minhas irmãs, Veridiana e Vanessa pelo apoio e incentivo desde sempre e pela amizade. Meus sobrinhos Amanda e Davi, que me trazem o sorriso e alegrias em momentos difíceis.

À professora Maria do Carmo, pela oportunidade de participar em seu grupo de pesquisa, pela orientação, por sua humanidade, compreensão e amizade em todos os momentos.

À professora Maristela, que trouxe a oportunidade de participar deste projeto, motivação e auxílio nas coletas.

Aos colegas do laboratório D-110, Janaína, Adriana, Aline, Thaísa pela ótima convivência, amizade, conversas infinitas e risadas.

À Kauana, que além de colega de laboratório, é aquela amiga que esteve em meu lado em momentos tristes, alegres e muito alegres.

Aos meus colegas de apartamento Guilherme e Vinícius, por me incentivar ao futuro, conviver comigo durante esse período (aguentar), e pela amizade.

Agradeço à Andressa e o Gui, por estarem sempre ao meu lado, desde os tempos de Santa Maria.

A todas as pessoas que de alguma forma vieram a contribuir com meu trabalho e minha formação profissional.

À UFRGS e ao PPGQ pela oportunidade de ingresso.

À CAPES pelo suporte financeiro.

## SUMÁRIO

SUMÁRIO .....	V
ÍNDICE DE FIGURAS .....	VII
ÍNDICE DE TABELAS .....	IX
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS .....	X
RESUMO .....	XII
ABSTRACT .....	XIII
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1. PLANÍCIE COSTEIRA DO RIO GRANDE DO SUL .....	3
2.2. TURFA .....	5
2.2.1. FORMAÇÃO DE TURFEIRAS .....	6
2.2.2. DIAGÊNESE (CARBONIFICAÇÃO BIOQUÍMICA) .....	7
2.2.3. TURFEIRAS DA PCRS .....	8
2.2.3.1. FORMAÇÃO PRAIA DE MARAVILHAS – RS .....	8
2.2.3.2. FORMAÇÃO PRAIA DE HERMENEGILDO – RS .....	9
2.3. GEOQUÍMICA ORGÂNICA .....	10
2.3.1. BIOMARCADORES .....	10
2.3.1.1. HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ( <i>n</i> -Alcanos) .....	11
2.3.1.2. ISOPRENÓIDES .....	12
2.3.1.3. ÁCIDOS GRAXOS .....	13
2.3.1.4. ÁLCOOIS .....	14
2.3.1.5. ESTERÓIS .....	16
2.3.2. OUTROS PARÂMETROS .....	19
2.3.2.1. RAZÕES CARBONO/NITROGÊNIO .....	19
2.3.2.2. COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA .....	20
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	21
3.1. LIMPEZA DO MATERIAL PARA A COLETA DAS AMOSTRAS .....	21
3.2. ÁREA DE ESTUDO .....	21
3.3. COLETA DAS AMOSTRAS .....	22
3.4. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	23
3.4.1. SECAGEM, MOAGEM, QUARTEAMENTO E LIOFILIZAÇÃO .....	23
3.4.2. EXTRAÇÃO .....	25
3.4.3. ISOLAMENTO DAS FRAÇÕES LIPÍDICA ÁCIDA E LIPÍDICA NEUTRA .....	25
3.4.4. REMOÇÃO DO ENXOFRE ELEMENTAR DA FRAÇÃO LIPÍDICA NEUTRA .....	26
3.4.5. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA PREPARATIVA .....	26
3.4.6. DERIVATIZAÇÃO .....	27
3.5. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DAS FRAÇÕES .....	27
3.6. ANÁLISES QUÍMICAS.....	28
3.6.1. ANÁLISE ELEMENTAR .....	28

3.6.1. ANÁLISE IMEDIATA .....	29
3.6.1.1. PORCENTAGEM DE UMIDADE HIGROSCÓPICA .....	29
3.6.1.2. PORCENTAGEM DE CINZAS .....	30
3.6.1.3. PORCENTAGEM DE MATÉRIAS VOLÁTEIS .....	30
3.6.1.4. PORCENTAGEM DE CARBONO FIXO .....	31
3.7. ANÁLISE ISOTÓPICA .....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	32
4.1. COMPOSIÇÃO ELEMENTAR .....	32
4.2. ANÁLISE IMEDIATA .....	35
4.3 ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA A GÁS COM DETECTOR DE MASSAS (GC-MS) .....	36
4.3.1. <i>n</i> - ALCANOS .....	36
4.3.2. IPC E Pr/Ph .....	38
4.3.3. ÁCIDOS GRAXOS .....	40
4.3.4. ÁLCOOIS .....	43
4.3.5. ESTERÓIS .....	47
4.3.6. CETONAS .....	49
4.4. RAZÃO C/N E COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA .....	51
5. CONCLUSÕES .....	54
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	56

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Planície Costeira do Rio Grande do Sul: Mapa geológico simplificado com os sistemas deposicionais .....	4
<b>Figura 2:</b> Planície Costeira do Rio Grande do Sul: Sistemas Laguna-Barreira .....	5
<b>Figura 3:</b> Afloramento de turfas na praia de Maravilhas, Chuí – RS .....	9
<b>Figura 4:</b> Afloramento de turfas na praia de Hermenegildo, Santa Vitória do Palmar – RS .....	10
<b>Figura 5:</b> Formação dos isoprenóides pristano e fitano, partindo da degradação do fitol .....	13
<b>Figura 6:</b> Formação do fitol a partir da reação de hidrólise da clorofila-a .....	15
<b>Figura 7:</b> Estrutura de uma molécula de esteroil .....	16
<b>Figura 8:</b> Estrutura de alguns esteróis que se destacam como biomarcadores .....	18
<b>Figura 9:</b> Diagrama ternário de esteróis e esteranos, útil para a determinação do ambiente deposicional e fontes geradores destes biomarcadores .....	19
<b>Figura 10:</b> Mapa correspondente à área de estudo (Modificado) .....	22
<b>Figura 11:</b> Fluxograma de preparação das amostras de turfa .....	24
<b>Figura 12:</b> Extrator Soxtec, utilizado na extração das frações lipídicas das amostras de turfa .....	25
<b>Figura 13:</b> Cromatógrafo à gás utilizado para análise das frações dos extratos lipídicos de turfa .....	28
<b>Figura 14: A:</b> Diagrama de Van Krevelen relacionando as razões atômicas H/C em função das razões atômicas O/C para as amostras de turfeiras estudadas. <b>B:</b> Diagrama de Van Krevelen aplicado para as amostras de turfeiras das praias de Maravilhas e de Hermenegildo.....	34
<b>Figura 15:</b> Perfil dos <i>n</i> -alcanos para as amostras de turfa da praia de Maravilhas: <b>(A)</b> PMT (Ponto Maravilhas Topo); <b>(B)</b> PMM (Pontos Maravilhas Meio); <b>(C)</b> PMB (Ponto Maravilhas Base) .....	37
<b>Figura 16:</b> Perfil dos <i>n</i> -alcanos para as amostras de turfa da praia de Hermenegildo: <b>(A)</b> PHT (Ponto Hermenegildo Topo); <b>(B)</b> PHB (Ponto Hermenegildo Base) .....	38
<b>Figura 17:</b> Perfil dos <i>n</i> -alcanos da amostra PMM, e a ausência de Fitano .....	39

<b>Figura 18:</b> Fragmentograma do íon característico (íon base $m/z$ 73) de <i>n</i> -ácidos graxos, derivatizado com grupo trimetilsilil. (A): amostra PMB (Ponto Maravilhas Base) de turfa. (B): amostra PHT (Ponto Hermenegildo Topo) de turfa .....	42
<b>Figura 19:</b> Fragmentograma do íon característico (íon base $m/z$ 103) de <i>n</i> -álcoois, derivatizado com grupo trimetilsilil, para a amostra de turfa PMB (Ponto Maravilhas Base) .....	45
<b>Figura 20:</b> Fragmentograma do íon característico (íon base $m/z$ 103) de <i>n</i> -álcoois, derivatizado com grupo trimetilsilil, para a amostra de turfa PHB (Ponto Hermenegildo Base) .....	45
<b>Figura 21:</b> Fragmentograma do íon característico (íon base $m/z$ 129) de esteróis, derivatizado com grupo trimetilsilil, para a amostra de turfa PMM (Ponto Maravilhas Meio) .....	47
<b>Figura 22:</b> Diagrama ternário de esteróis, para as amostras de turfa em estudo .....	48
<b>Figura 23:</b> Fragmentograma do íon característico (íon base $m/z$ 59) de <i>n</i> -cetonas, para a amostra de turfa PMM (Ponto Maravilhas Meio) .....	50
<b>Figura 24:</b> Cromatograma da fração de cetonas (F5), da amostra de turfa PMM (Ponto Maravilhas Meio): (A) Taraxenona; (B) $\beta$ -amirinona; (C) Lupanona; (D) 3-Friedelanona .....	50
<b>Figura 25:</b> Fragmentograma do íon característico (íon base $m/z$ 191) de Trisnor(17 $\alpha$ )hopan-21-ona, para a amostra de turfa PMM (Ponto Maravilhas Meio) .	51
<b>Figura 26:</b> Diagrama C/N x $\delta^{13}C$ , diferenciando as plantas C <sub>3</sub> e C <sub>4</sub> e algas de água doce na formação das turfeiras das praias de Maravilhas e Hermenegildo .....	52



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela I:</b> Denominação e localização geográfica das amostras trabalhadas .....	23
<b>Tabela II:</b> Composição dos eluentes utilizados para o fracionamento do extrato lipídico .....	27
<b>Tabela III:</b> Composição elementar, representada em teores, para as amostras de turfas das praias de Maravilhas e Hermenegildo .....	32
<b>Tabela IV:</b> Resultados referentes à análise imediata, representada em teores, para as amostras de turfas das praias de maravilhas e Hermenegildo .....	35
<b>Tabela V:</b> $n$ – Alcanos identificados no fragmentograma de massas do íon $m/z$ 57 da fração de hidrocarbonetos alifáticos (F1) de extratos das amostras analisadas, e seus correspondentes íons moleculares .....	36
<b>Tabela VI:</b> Razão Pr/Ph e IPC dos hidrocarbonetos alifáticos nas amostras em estudo .....	40
<b>Tabela VII:</b> Ácidos monocarboxílicos de cadeia linear saturada, identificados no fragmentograma de massas do íon $m/z$ 73 da fração de ácida de extratos das amostras analisadas, e seus correspondentes íons moleculares do ácido derivatizado com o grupo trimetilsilil .....	41
<b>Tabela VIII:</b> Resultados para o índice de preferência de carbono ( $IPC_{AG}$ ), e da razão terrestre/aquático ( $RTA_{AG}$ ), aplicado a ácidos graxos .....	43
<b>Tabela IX:</b> Álcoois lineares, identificados na forma derivatizada com o grupo timetilsilil nas amostras de turfa .....	44
<b>Tabela X:</b> Razão terrestre/aquático ( $RTA_{OH}$ ), da fração dos álcoois das amostras em estudo .....	46
<b>Tabela XI:</b> Esteróis, $m/z$ característicos (pico base) e correspondentes íons moleculares dos esteróis identificados como esteróis derivatizados com o grupo trimetilsilil, presentes nas amostras em estudo .....	47
<b>Tabela XII:</b> Razões entre esteróis saturados e insaturados, da fração dos esteróis das amostras em estudo .....	49
<b>Tabela XIII:</b> Resultados para as razões C/N, e análise isotópicas das amostras em estudo .....	51

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**A.P.** - antes do presente

**ASTM** - “American Society for Testing and Materials”

**BSTFA** - bis(trimetilsilil-trifluoroacetamida)

**C/N** – Razão Carbono Nitrogênio

**EMBRAPA** – Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias

**F1** – Fração de Hidrocarbonetos Alifáticos

**F2** - Fração de Hidrocarbonetos Aromáticos

**F3** – Fração de Ésteres

**F4** – Fração de Ésteres Metilados

**F5** – Fração de Cetonas

**F6** – Fração de Álcoois

**F7** – Fração de Esteróis

**GC/MS** – Cromatógrafo à gás com detector de massas

**HP5-MS** – coluna cromatográfica 5% difenil, 95% polimetiloxano

**IPC** – Índice Preferencial de Carbono

***m/z*** – Razão massa carga

**$M^+$**  - Íon Molecular

**NBR** – Norma Brasileira Regulamentadora

**NIST** – Biblioteca de espectros de massas

**°C** – graus Celsius

**P.A.** – Para Análise

**PCRS** - Planície Costeira do Rio Grande do Sul

**Ph** - Fitano

**PHB** – Ponto Hermenegildo Base

**PHT** – Ponto Hermenegildo Topo

**PMB** – Ponto Maravilhas Base

**PMM** – Ponto Maravilhas Meio

**PMT** - Ponto Maravilhas Topo

**Pr** - Pristano

**RS** – Rio Grande do Sul

**RTA** – Razão Terrestre Aquático

**SCAN** – Varredura de todos os íons

$\delta^{13}\text{C}$  – Isótopo de carbono 13

## RESUMO

As turfeiras situadas na praia das Maravilhas e na praia de Hermenegildo (Santa Vitória do Palmar/RS) foram depositadas durante o Holoceno, pertencente ao período geológico Quaternário, e fazem parte da Planície Costeira do Rio Grande do Sul (PCRS). Análises químicas (elementar e imediata), análise de geoquímica orgânica (biomarcadores de várias classes), e dos isótopos do carbono, foram realizadas nesses depósitos, visto que essas auxiliam na determinação da origem da matéria orgânica, ambiente deposicional e grau de carbonificação. Essas características nunca foram estudadas nessas regiões e contribuem para estudos paleoambientais na região sul da Planície Costeira do Rio Grande do Sul.

Os resultados das análises de geoquímica orgânica, obtidos com auxílio de técnicas cromatográficas - Cromatografia a gás com detector de massas (GC/MS), mostraram contribuição predominante de vegetais superiores terrestres na origem das turfeiras de todas as amostras, de ambas as praias, Maravilhas e Hermenegildo. Os biomarcadores *n*-alcanos mostraram contribuição predominante de vegetais superiores terrestres na origem das turfeiras da praia das Maravilhas, bem como a influência de um ambiente subaquático em sua camada superior, enquanto que para as turfeiras da praia de Hermenegildo, percebeu-se uma grande influência subaquática na formação de todas as camadas destas turfeiras. As classes dos biomarcadores álcoois, ácidos graxos, esteróis e cetonas reforçaram uma forte contribuição de vegetais superiores. Os resultados referentes à razão dos biomarcadores pristano/fitano sugeriram ambiente deposicional sub-óxido. A evolução do processo bioquímico de degradação na evolução da carbonificação destas turfeiras foi verificada com o de conversão de esteróis em estanóis. Observou-se que as amostras de turfeiras da praia das Maravilhas, apresentaram um estado mais avançado de transformação da matéria orgânica com o aumento do soterramento. Para as turfeiras da praia de Hermenegildo não foi observado esse comportamento, provavelmente devido a pequena espessura do depósito.

A análise isotópica permitiu determinar que as plantas que originaram as turfeiras possuem classificação predominantemente C3. A análise imediata mostrou alto teor de cinzas para esta matéria orgânica, enquanto que análise elementar acusou alto índice de oxigênio, o que demonstra o baixo grau de transformação da matéria orgânica.

## ABSTRACT

The peat bogs located in Maravilhas Beach and Hermenegildo Beach (Santa Vitória do Palmar – RS) were deposited during the holocene, in the quaternary geological period, and are part of the Plain Costal Area of Rio Grande do Sul (PCRS). Chemical analyses (elemental and immediate), organic geochemical analysis (biomarkers of several classes) and carbon isotope analysis were carried out in these deposits, taking into account that they help in the determination of the origin of organic matter, depositional environment and degree of carbonification. These characteristics have never been studied for these regions and contribute to paleoenvironmental studies of the south region of the Plain Costal Area of Rio Grande do Sul.

Organic geochemical analyses results, obtained by chromatographic techniques – gas chromatography with mass detector (GC/MS) – show a predominant contribution of terrestrial higher plants for the origin of peat bogs for all samples of both beaches, Maravilhas and Hermenegildo. The *n*-alkanes biomarkers showed a predominant contribution of terrestrial higher plants for the origin of peat bogs of Maravilhas Beach as well as the influence of a subaquatic environment in its upper layer while for the peat bogs of Hermenegildo Beach a great subaquatic influence was noticed in the formation of all layers. The class of biomarkers alcohols, fatty acids, sterols and ketones reinforced a strong contribution of higher plants. The biomarker ratio pristane/phytane suggested suboxide depositional environment. The evolution of the biochemical degradation process in the carbonification of these peat bogs was verified as the conversion of sterols into stanols. It was observed that the peat bog samples of Maravilhas Beach showed a more advanced stage of organic matter transformation with burying increase. For the peat bogs of Hermenegildo Beach this behavior was not observed, probably due to the small thickness of the deposit.

The isotopic analysis allowed determining that the higher plants which originated the peat bogs have, predominantly, classification C3. Immediate analysis resulted in high ash content for this organic matter while elemental analysis showed high oxygen index which indicates low transformation degree for the organic matter.

# 1. INTRODUÇÃO

O interesse no estudo de turfeiras tem crescido significativamente nos últimos anos,<sup>1,2</sup> devido às características peculiares desses depósitos. Turfeiras representam um dos mais importantes ecossistemas, que incluem biótipos específicos, com baixa diversidade e, assim, suas comunidades de plantas são sensíveis às variações ambientais.<sup>3</sup>

Turfeiras correspondem a um pedoambiente constituído por restos de vegetais mortos, que se acumulam em lugares úmidos ou encharcados, apresentando condições para inibir a atividade de microrganismos decompositores, como baixo pH, escassez de oxigênio e temperaturas amenas.<sup>4</sup>

As turfeiras situadas na Planície Costeira do Rio Grande do Sul (PCRS) foram depositadas durante o Holoceno, compreendido no período geológico Quaternário. Durante o Holoceno, a evolução da PCRS foi associada às mudanças climáticas e as oscilações do nível do mar, ocorridas a partir da última glaciação pleistocênica. Sua evolução durante o Quaternário, incluindo o Holoceno, foi discutida em vários trabalhos.<sup>5, 6, 7, 8, 9, 10</sup> Entretanto, estudos usualmente empregados na análise da matéria orgânica, sejam petrográficas e de geoquímica orgânica ainda não foram testados nessa área.

As análises de geoquímica orgânica podem auxiliar na identificação da matéria fonte e na avaliação dos processos físicos, biológicos e físico-químicos, que controlaram a produção, dispersão, deposição e diagênese da matéria orgânica nos ambientes deposicionais. Além disso, eventos de ampla escala, que delimitam ambientes marinhos e não marinhos, podem ser marcados pela identificação de biomarcadores de origem continental e marinha.<sup>11</sup>

Os dados de geoquímica orgânica são ainda usados para a determinação do grau de evolução térmica atingido pela matéria orgânica durante o processo de maturação (carbonificação). Sob este aspecto também não há nenhum estudo geoquímico orgânico sobre turfeiras de zonas costeiras brasileiras e, particularmente, nos depósitos de turfeiras da Planície Costeira do Rio Grande do Sul localizadas nas praias das Maravilhas e Hermenegildo, ambas no município de Santa Vitória do Palmar – RS.

Desta forma, pretende-se preencher essas lacunas de conhecimento e contribuir para o melhor entendimento da evolução da Planície Costeira do sul do país. Pretende-se ainda mostrar a importância da aplicação da geoquímica orgânica nas reconstruções paleoambientais, as quais até o momento não foram testadas em depósitos de zonas costeiras do país.

O objetivo geral do presente trabalho é determinar indicadores geoquímicos orgânicos de afloramentos de turfeiras depositadas nas praias do Hermenegildo e Maravilhas, para monitorar as variações laterais, e avaliar as fácies dos parâmetros orgânicos ocorridas no Holoceno, da Planície Costeira Sul do Rio Grande do Sul, as quais nunca foram estudadas.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. PLANÍCIE COSTEIRA DO RIO GRANDE DO SUL (PCRS)**

A PCRS é uma área de terras baixas que cobre cerca de 33.000 km<sup>2</sup> e constitui a mais ampla planície litorânea no Brasil, com cerca de 100 km de largura.<sup>12</sup> Formou-se entre o final do Pleistoceno e Holoceno graças ao desenvolvimento de um amplo sistema de leques aluviais, e pelo acréscimo lateral de quatro sistemas deposicionais denominadas do tipo “laguna-barreira”, resultantes da variação glacio-eustática do nível do mar durante os últimos 420 mil anos.<sup>13</sup>

O Quaternário se constitui o período mais recente, a última grande divisão na escala do tempo geológico. Dividido entre as Épocas Pleistoceno e Holoceno, o Quaternário teve início aproximadamente há 2 milhões de anos A.P.(antes do presente), figurando-se o sistema mais recente da Era Cenozóica.<sup>14</sup>

Esse Período, que engloba o Pleistoceno (1,6 milhões de anos A.P.) e o Holoceno (10.000 anos A.P.), se caracteriza como um período de grandes pulsações climáticas, com longos intervalos de tempo de temperaturas muito baixas (as glaciações) intercalados com tempos mais quentes, como o atual.<sup>14</sup>

Uma série de fenômenos de magnitude planetária exerce influência sobre a morfologia das regiões costeiras. Os mais importantes são a tectônica de placas, o clima, em associação com eventos de subida e descida do nível do mar, que são denominados como eventos transgressivo-regressivo, geradoras dos depósitos sedimentares da PCRS.<sup>15</sup>

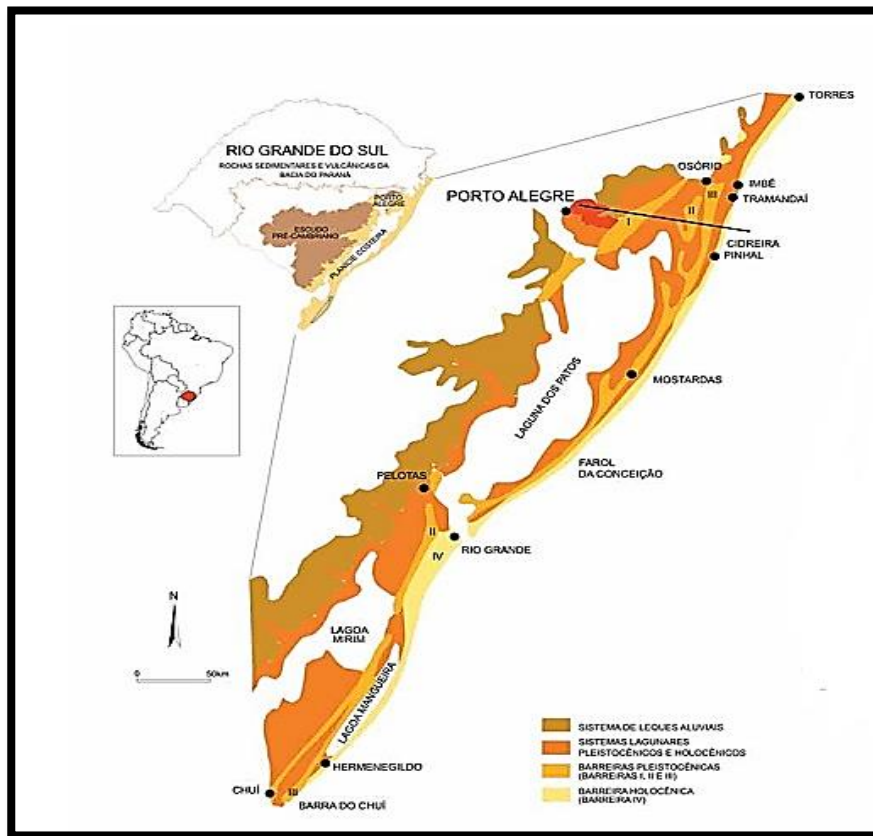
Os depósitos formados receberam a denominação de Sistema Laguna-Barreira I, II, III, IV (Figuras 1 e 2).<sup>12</sup> O sistema mais antigo (Sistema Laguna-Barreira I) é o mais interiorizado e a idade decresce no sentido do sistema mais externo (Sistema Laguna-Barreira IV).<sup>15</sup> O mais antigo sistema deposicional do tipo “laguna-barreira” da Província Costeira do Rio Grande do Sul se desenvolveu como resultado de um primeiro evento transgressivo-regressivo pleistocênico.

O sistema Laguna-Barreira II, é resultado do segundo evento transgressivo-regressivo pleistocênico, cujo pico transgressivo sitiou-se aproximadamente há 325 mil anos. É responsável pelo início do isolamento do gigantesco corpo lagunar representado hoje pela Lagoa dos Patos e Lagoa Mirim.<sup>15</sup>

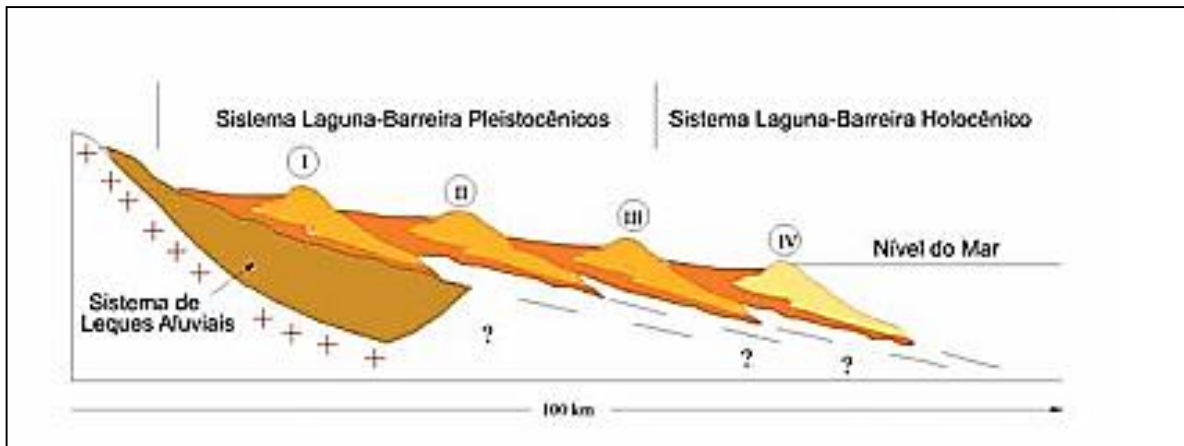


O Sistema Laguna-Barreira III, responsável pelo isolamento definitivo do Sistema lagunar Patos-Mirim, está associado ao terceiro evento transgressivo-regressivo pleistocênico, com o último pico interglacial pleistocênico em torno de 120 mil anos.<sup>15</sup>

O Sistema Laguna-Barreira IV, desenvolveu-se no Holoceno, como consequência da última grande transgressão pós-glacial. Corresponde ao sistema deposicional mais recente na Planície Costeira do Rio Grande do Sul, cujo máximo transgressivo foi atingido há cerca de 5 mil anos. Este sistema é constituído por um conjunto complexo de ambientes e subambientes deposicionais que incluem: corpos aquosos costeiros (lagos e lagunas), sistemas aluviais (rios meandранtes e canais inter-lagunares), sistemas deltaicos (deltas flúvio-lagunares e deltas de “maré lagunar”) e sistemas paludiais (pântanos, alagadiços e turfeiras).<sup>15</sup>



**Figura 1:** Planície Costeira do Rio Grande do Sul: Mapa geológico simplificado com os sistemas deposicionais.<sup>15</sup>



**Figura 2:** Planície Costeira do Rio Grande do Sul: Sistemas Laguna-Barreira. <sup>15</sup>

## 2.2. TURFA

A turfa é um sedimento orgânico recente. É uma mistura heterogênea de plantas semidecompostas acumuladas em um ambiente saturado de água, e na ausência de oxigênio. <sup>16</sup>

Qualitativamente, a turfa pouco decomposta se assemelha à matéria vegetal, enquanto a turfa fortemente decomposta se assemelha ao carvão jovem, o linhito. <sup>17</sup> Geologicamente, as turfeiras são consideradas como precursores de depósitos de carvão.

De acordo com a EMBRAPA, turfeiras são classificadas como Organossolos. <sup>18</sup> Na geologia, áreas sedimentares com depósitos de materiais orgânicos são chamadas de turfeiras, e são intimamente relacionadas aos materiais de origem dos Organossolos. <sup>18</sup>

Turfeiras são ambientes dinâmicos, de origem predominantemente vegetal, criado pelo crescimento contínuo da vegetação que coloniza a área, sendo os seus restos acumulados em forma de turfa. O material possui, geralmente, cor variando de marrom a preto e, em estado natural, é composta por 90% de água e 10% de material sólido formado por fibras vegetais, musgos, raízes, flores, pólen, entre outros. <sup>4</sup>

A composição elementar das turfás, assim como suas propriedades dependem de vários fatores, como a natureza da vegetação, o clima da região, a acidez da água e seu grau de decomposição. <sup>19</sup>

A turfa é conhecida mundialmente como um bem mineral energético devido seu elevado teor de matéria orgânica, e atua também como um condicionador de solos, como um armazenador de nutrientes e na recuperação de áreas degradadas. <sup>20</sup>

Recentemente, a turfa tem sido muito estudada como um material alternativo para a remoção de impurezas de diferentes efluentes.<sup>21</sup>

Nos últimos 20 anos, no Brasil, diferentes metodologias para reconstrução paleoambiental da formação de turfa foram feitas, incluindo sedimentologia estratigráfica, petrografia utilizando composição maceral, palinologia, paleobotânica e geoquímica orgânica, incluindo biomarcadores e estratigrafia de sequências.<sup>22</sup>

### **2.2.1. FORMAÇÃO DE TURFEIRAS**

A formação de turfeiras abrange mudanças químicas e microbianas, e tem sido chamada de carbonificação bioquímica (item 2.2.2), em contraste do termo carbonificação geoquímica. Sua formação ocorre com o passar de milhares de anos, com o progressivo soterramento da matéria orgânica, e o decréscimo da ação microbiana.<sup>23</sup>

Formação de turfa pode ser considerado um processo ineficiente, pois menos de 10% de produção de plantas em um ambiente típico de formação de turfa acumula como turfa, sendo o restante reciclado pela comunidade microbiana associada ou perdido do sistema (por mineralização e lixiviação).<sup>24</sup>

Condições oxidantes geralmente prevalecem na superfície de turfeiras, mas condições redutoras desenvolvem-se com o aumento da compactação e da profundidade, e são favorecidas por águas superficiais. Na superfície, as condições são geralmente neutras ou levemente ácidas, mas com aumento da profundidade de soterramento a acidez aumenta, e comunidades bacterianas mudam e suas atividades diminuem, eventualmente cessando. Deste modo, as condições favoráveis para a preservação em larga escala pode se desenvolver logo abaixo da superfície do sedimento.<sup>23, 24</sup>

A formação de turfás em áreas costeiras é dada pela acumulação sedimentar, de origem fluvial e marinha.<sup>20</sup> Este acúmulo é o resultado dos movimentos transgressivo-regressivo do mar, gerando a deposição de folhelhos marinhos e de grandes quantidades de nutrientes orgânicos, aumentando a produtividade primária e gerando grandes quantidades de detritos orgânicos.<sup>24</sup>

Áreas da plataforma costeira tem uma associação íntima com terras de deltas dos grandes rios. A formação de turfás e de linhito é, frequentemente, uma característica da planície do delta, com a presença de fitoplâncton de água doce e bactérias auxiliando na

formação. Condições salobras também podem ocorrer, favorecendo as bactérias que trabalham com restos orgânicos (principalmente a partir de plantas superiores) e dão origem a sedimentos ricos em matéria orgânica com alto teor de cera.<sup>24</sup>

### **2.2.2. DIAGÊNESE (CARBONIFICAÇÃO BIOQUÍMICA).**

Em geoquímica orgânica o termo diagênese, ou carbonificação bioquímica, é aplicado aos processos que afetam os produtos da produção primária durante os primeiros estágios de deposição em condições de baixa temperatura e pressão.<sup>23</sup> Os agentes biológicos são os principais responsáveis pelas transformações diagenéticas.<sup>24</sup>

A degradação da matéria orgânica começa na coluna d'água e continua após sedimentação. Diferentes classes de compostos são degradadas e somente alguns compostos são preservados. Proteínas e compostos que contêm nitrogênio degradam-se mais rapidamente que outras classes de compostos presentes em sedimentos. Carboidratos mostram-se menos degradáveis do que as proteínas, e traços destes são encontrados em sedimentos em idade pré-cambriana. Os lipídios também podem ser degradados, mas alguns podem ser mais resistentes do que os carboidratos e proteínas.<sup>24</sup>

A diagênese em sedimentos pode ser medida comparando-se as taxas de degradação de várias classes de lipídios ou pelo uso de razões entre biomarcadores<sup>25</sup>

Diferentes classes de compostos são degradadas em diferentes taxas. A ordem para a resistência à degradação de grupos lipídicos em sedimentos anóxicos é representada pela sequência: alcanos > alcanona-2 > esteróis > ácidos carboxílicos > álcoois > ácidos carboxílicos monoinsaturados.<sup>26</sup>

O processo de diagênese pode ser entendido então como uma combinação dos processos biológicos, químicos e físicos (pressão e temperatura) capazes de modificarem a quantidade e a composição da matéria orgânica nos primeiros centímetros da coluna sedimentar.<sup>27</sup>

### **2.2.3. TURFEIRAS DA PCRS**

As turfeiras da Planície Costeira do Rio Grande do Sul, em sua maioria, foram originadas a partir do desenvolvimento massivo de macrófitas lignificadas na depressão de lagos rasos ou vales, durante o período do Holoceno, nos últimos cinco mil anos.<sup>28</sup>

O afloramento das turfeiras da costa do RS se dá ao desenvolvimento de barreiras holocênicas transgressivas.<sup>7</sup>

A incidência da camada de turfa encontra-se situada de 0,80 a 1,20 metros a partir do topo, sendo caracterizada pela presença de lama carbonosa assentando sobre uma camada lamo-arenosa. É formada por grãos de quartzo (areia fina a média), com características semelhantes às areias encontradas nas praias oceânicas da Barreira IV.<sup>29</sup>

#### **2.2.3.1. FORMAÇÃO PRAIA DE MARAVILHAS – RS**

Os depósitos de turfa, aflorados na Praia de Maravilha, na Planície Costeira do RS, possuem idade estimada de 2,5 mil anos.<sup>30</sup> Estudos sugerem que sua formação é lacustre, visto que há 4,3 mil anos, a barreira holocênica estava fragmentada, sem conexão com o oceano (Figura 3).<sup>30</sup>



**Figura 3:** Afloramento de turfas na praia de Maravilhas, Chuí – RS.

#### **2.2.3.2. FORMAÇÃO PRAIA DE HERMENEGILDO – RS**

Na região do balneário do Hermenegildo, na Planície Costeira do RS, turfa e lama afloram na face praial, indicando um caráter transgressivo da linha de costa (Figura 4).<sup>31</sup> O progressivo recobrimento destes ambientes, nos últimos 5 mil anos, resultou no desenvolvimento de uma sucessão vegetal característica, cujo registro se apresenta hoje na forma de depósitos de turfa.<sup>10</sup>

Estudos a partir da análise de palinomorfos (pólenes e esporos de plantas terrestres e aquáticas e algas clorofilas) e de diatomáceas foram realizados para análise de desenvolvimento ambiental destas turfeiras.<sup>32</sup>

A formação dos depósitos de turfa é sugerida a partir do desaparecimento de elementos marinhos em uma bacia rasa, com posterior estabelecimento e expansão de uma densa cobertura vegetal de banhados de água doce. A redução das condições de umidade proporcionou um aumento da diversidade vegetal, especialmente das espécies características de dunas e campos.<sup>32</sup>



**Figura 4:** Afloramento de turfas na praia de Hermenegildo, Santa Vitória do Palmar – RS.

### **2.3. GEOQUÍMICA ORGÂNICA**

A geoquímica orgânica foi desenvolvida em meados dos anos 70, sendo uma ferramenta de estudos de fósseis moleculares, também denominados de biomarcadores, que estão presentes em sedimentos orgânicos.<sup>24, 33</sup>

#### **2.3.1. BIOMARCADORES**

Os biomarcadores, ou fósseis geoquímicos, são moléculas orgânicas sintetizadas por precursores biológicos (plantas, animais, microrganismos), e incorporadas aos sedimentos.<sup>24</sup> Estas moléculas possuem estabilidade química suficiente e uma complexidade estrutural para persistir por longos períodos de tempo, sugerindo poucas alterações de seu “esqueleto básico”, preservando sua estrutura original.<sup>33</sup>

O estudo de biomarcadores, associado a técnicas analíticas, permite conhecer a origem biológica dos compostos orgânicos moleculares, determinar o ambiente deposicional, bem como determinar a evolução térmica de sedimentos geológicos.<sup>33</sup>

A extração lipídica de sedimentos é um processo muito importante para avaliar a presença de biomarcadores indicando sua origem quanto aos processos biogeoquímicos envolvidos.<sup>34</sup> Fornece uma série de compostos orgânicos, como hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas, aldeídos e compostos correlatados, sendo que muitos destes compostos são marcadores geoquímicos.<sup>34</sup> A seguir são apresentados alguns exemplos de biomarcadores comumente estudados.

### **2.3.1.1. Hidrocarbonetos Alifáticos (*n*-alcanos)**

A distribuição de *n*-alcanos, da série homóloga  $C_nH_{2n+2}$ , é utilizada para obter informações sobre a contribuição do tipo da matéria orgânica deposicional.<sup>35</sup>

As fontes de origem biológicas na síntese dos *n*-alcanos provêm de organismos terrestres, como vegetais superiores ou por organismos aquáticos, como bactérias, fitoplâncton e zooplâncton.<sup>36</sup>

Ambientes lacustres e marinhos tendem a ter um perfil de distribuição com abundância de *n*-alcanos na faixa de *n*- $C_{15}$  a *n*- $C_{19}$ .<sup>37</sup> Cadeias curtas de *n*-alcanos, na faixa de  $C_{15} - C_{21}$  são predominantes em organismos aquáticos. O fitoplâncton pode ser caracterizado pela presença de *n*-alcanos de cadeia  $C_{17}$ , assim como as cianobactérias.<sup>37</sup>

Organismos terrestres contribuem com *n*-alcanos de cadeia longa, na faixa de  $C_{23} - C_{33}$ . Vegetais superiores são caracterizados pela predominância de *n*-alcanos com distribuição  $C_{25}$ ,  $C_{27}$ ,  $C_{29}$ ,  $C_{31}$  e  $C_{33}$ . Esta distribuição é derivada de ceras presentes em folhas de alguns vegetais superiores.<sup>37</sup>

O predomínio de *n*-alcanos de número ímpar de carbonos indica matéria orgânica de origem continental, sintetizada por organismos terrestres.<sup>38</sup> Organismos aquáticos sintetizam *n*-alcanos sem preferência par ou ímpar de número de carbono na cadeia.<sup>36</sup>

A distribuição dos hidrocarbonetos lineares também permite inferir o grau de transformação da matéria orgânica pelo índice preferencial de carbono (IPC), cujo cálculo é dado pela Equação 1, onde cada termo C corresponde a concentração do *n*-alcano indicado.<sup>24</sup>



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

(Equação 1)

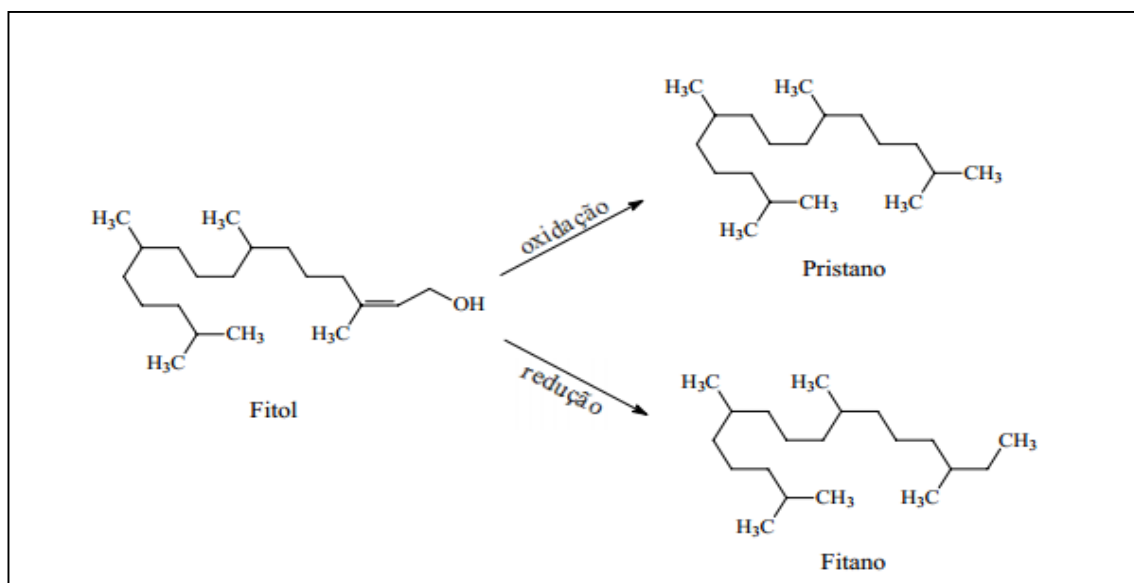
Os valores de IPC tendem para um valor de 1 com o aumento da maturidade. Valores maiores que 1 representa matéria orgânica imatura enquanto valores próximos a 1 representa matéria orgânica matura.<sup>24</sup> Quanto maior o valor do IPC, menor o grau de transformação da matéria, pois o predomínio dos hidrocarbonetos ímpares deve-se à biossíntese de ácidos graxos em plantas e animais, que, com a diagênese, ocorrem as desfuncionalizações da cadeia de ácidos graxos, provocando a perda de um carbono por molécula.<sup>39</sup>

### 2.3.1.2. Isoprenóides

Os isoprenóides compreendem os alcanos de cadeia ramificada com estrutura derivada do isopreno. Os mais estudados são o pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano) e o fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano). São, geralmente, derivados do fitol (3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecenol-1), que faz parte da cadeia lateral da clorofila-a. A formação do pristano é associada a condições oxidantes do ambiente, enquanto que a do fitano é associada a condições redutoras.<sup>40</sup>

A formação do pristano é favorecida em sedimentos recentes. A transformação do fitol em fitano é muito lenta, e isto sugere que sua ocorrência ocorre, normalmente, apenas em sedimentos antigos.<sup>40</sup> A figura 5 mostra a reação de origem destes isoprenóides. Também tem sido relatada a ocorrência de pristano associada ao zooplâncton e fitano à archaeobactérias.<sup>41</sup>

A razão pristano/fitano é indicador do paleoambiente deposicional.<sup>42</sup> Quando esta relação for maior que 1, é um indicativo de ambiente deposicional sub-óxido, e quando for menor que um, redutor.<sup>33</sup>



**Figura 5:** Formação dos isoprenóides pristano e fitano, partindo da degradação do fitol.

### 2.3.1.3. Ácidos Graxos

Ácidos graxos são constituintes comuns e essenciais dos organismos vivos. São encontrados em óleos, gorduras e ceras da flora e fauna de ambientes marinhos e terrestres.<sup>43</sup> Resistem à temperatura ambiente por bilhões de anos, sendo úteis como biomarcadores geoquímicos.<sup>43</sup>

Os ácidos graxos apresentam predominância de número par de átomos de carbono em sua cadeia. O comprimento da cadeia de ácidos graxos encontrados na matéria orgânica é amplamente utilizado como indicador de fonte de origem.<sup>24</sup> São compostos abundantes na maioria dos organismos, sendo os tipos de lipídios mais encontrados em sedimentos recentes.<sup>24</sup>

Várias são as fontes possíveis de ácidos graxos. Bactérias, algas e plantas superiores são algumas das fontes destes compostos,<sup>41</sup> apresentando um perfil distinto de ácido graxo para cada.

Ácidos graxos monoinsaturados, como o C<sub>16:1</sub>, C<sub>18:1</sub> e C<sub>20:1</sub> são indicadores da diagênese recente e geralmente são encontradas em sedimentos recentes. A distribuição de ácidos graxos C<sub>14:0</sub>, C<sub>16:0</sub>, C<sub>16:1</sub> são característicos de origem a partir de fitoplâncton, enquanto as distribuições C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub>, C<sub>18:1</sub> de zooplâncton.<sup>36</sup> Ácidos graxos ramificados são originários de bactérias.<sup>43</sup>

A proporção de biomarcadores de espécie ácido *n*-alcanóico são indicadores de fonte de origem da matéria orgânica. Ácidos graxos saturados e lineares de cadeia longa, como C<sub>24</sub>, C<sub>26</sub> e C<sub>28</sub>, são importantes componentes dos revestimentos, a cera, nas folhas de plantas da terra, flores, e pólen.<sup>44</sup> Ácidos graxos saturados e lineares de cadeia mais curta como C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, e C<sub>16</sub> são produzidos por todas as plantas, mas são os componentes lipídicos dominantes produzidos por algas.<sup>45</sup> Usam-se esses marcadores de origem para calcular razões de ácidos *n*-alcanóico terrestres e aquáticos. A razão terrestre/aquático (RTA<sub>AG</sub>), dada pela **Equação 2**, fornece dados a respeito da origem da matéria orgânica,<sup>46</sup> visto que, valores maiores que 1 são indícios de uma maior contribuição de ácidos graxos de origem terrestre.<sup>46</sup>

Assim como os alcanos, o perfil dos ácidos carboxílicos auxilia na interpretação dos dados através do Índice de Preferencial de Carbono para ácidos graxos (IPC<sub>AG</sub>), determinado segundo a **Equação 3**.<sup>47</sup>

$$RTA_{AG} = \frac{C_{24} + C_{26} + C_{28}}{C_{12} + C_{14} + C_{16}}$$

(Equação 2)

$$IPC_{AG} = \frac{1}{2} \left\{ \left[ \frac{\sum_{i=16}^{30} C_i (\text{pares})}{\sum_{j=15}^{29} C_j (\text{ímpares})} \right] + \left[ \frac{\sum_{i=16}^{30} C_i (\text{pares})}{\sum_{j=17}^{31} C_j (\text{ímpares})} \right] \right\}$$

(Equação 3)

#### 2.3.1.4. Álcoois

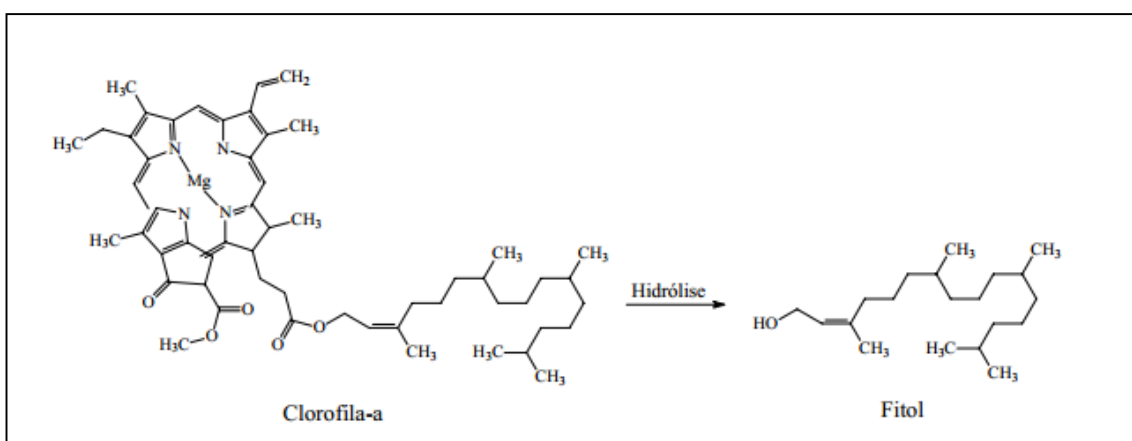
A distribuição dos *n*-álcoois geralmente é caracterizada pelo forte predomínio de números pares de átomos de carbono sobre os ímpares, normalmente variando de 16 até 34 átomos de carbono.<sup>48</sup> Este fato deve-se à biossíntese de álcoois a partir dos ácidos graxos, através da reação de redução enzimática.<sup>34</sup>

Os álcoois são frequentemente utilizados como biomarcadores, para avaliar a contribuição aquática e terrestre de sedimentos, que pode ser calculada a partir da razão entre *n* – álcoois saturados, descrita na Equação 4.<sup>49</sup>

Álcoois lineares de cadeia curta, não são biomarcadores precisos da matéria orgânica, devido a sua não especificidade da fonte.<sup>50</sup> Quando encontrados na faixa de 16 a 18 átomos de carbono normalmente são atribuídos à produção *in situ* do zooplâncton aquático.<sup>39</sup> A origem bacteriana ou de algas também pode ser indicada pela presença de álcoois de cadeia *n*-C<sub>16</sub> em sedimentos.<sup>39</sup>

Álcoois lineares de cadeia longa, contendo na faixa de 22 a 30 átomos de carbono, geralmente são encontrados em sedimentos recentes, e são indicativos de formação a partir de vegetais superiores,<sup>24</sup> sendo derivados de folhas cuticulares de vegetais terrestres.<sup>51</sup>

Um álcool importante é o Fitol (3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecenol-1), que é formado pela clivagem do éster que compõe a cadeia lateral da clorofila-a (Figura 6). É utilizado como biomarcador de fitoplâncton, e encontrado em abundância em sedimentos recentes.<sup>52</sup>



**Figura 6:** Formação do fitol a partir da reação de hidrólise da clorofila-a

Assim como a Equação 4 é utilizada como parâmetro de contribuição aquática e terrestre de sedimentos, esta pode ser útil na determinação de origem alóctone (providos de outras áreas e ecossistemas) e autóctone (constituído por matérias que foram desagregadas no próprio local) da matéria orgânica.<sup>53</sup>

Compostos provenientes das membranas celulares do fitoplâncton e zooplâncton constituem a matéria orgânica de origem autóctone.<sup>33</sup> Os lipídios de origem alóctone são provenientes de plantas superiores.<sup>51</sup>

Geralmente álcoois de origem alóctone têm predominância da cadeia alifática com mais de 22 átomos de carbono, enquanto que para derivados de origem autóctone geralmente apresentam menos que 20 átomos de carbono.<sup>48</sup>

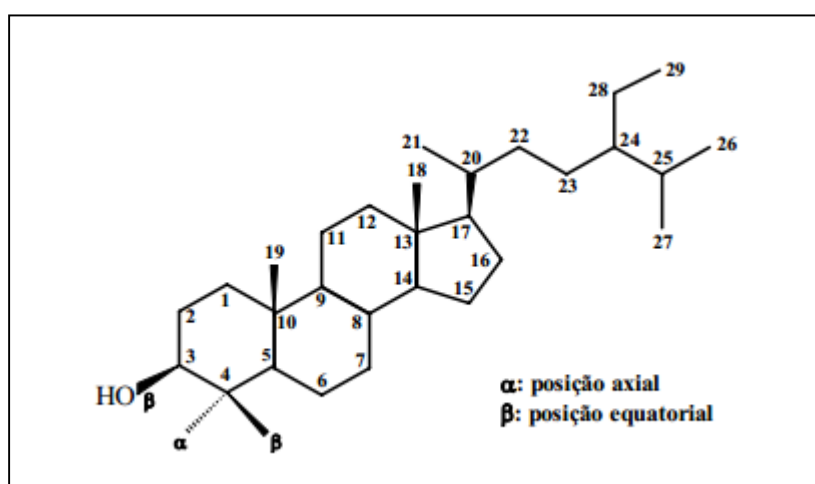
Valores para Razão terrestre/aquático para álcoois ( $RTA_{OH}$ ) maiores que a unidade demarca a predominância de aporte de álcoois de origem alóctone, enquanto que o aporte preferencialmente autóctone é evidenciado por valores de  $RTA_{OH}$  menores que a unidade.<sup>53</sup>

$$RTA_{OH} = \frac{C_{24} + C_{26} + C_{28}}{C_{12} + C_{14} + C_{16}}$$

(Equação 4)

### 2.3.1.5. Esteróis

Os esteróis estão entre os mais específicos de todos os biomarcadores. São de grande significância na geoquímica, principalmente os que possuem cadeia carbônica constituídas de 27 a 30 átomos de carbono. Estes compostos possuem um grupo hidroxila na posição 3, uma ligação dupla, com o sistema de anéis carbônicos, e uma cadeia lateral na posição 17 (Figura 7).



**Figura 7:** Estrutura de uma molécula de esterol.

Os esteróis são compostos biomarcadores que pertencem à classe dos triterpanos tetracíclicos sendo muito utilizado como indicadores da matéria orgânica recente.<sup>41</sup>

A formação de esteróis é resultante da oxidação enzimática do esqualeno, seguido por ciclização. Isto produz qualquer cicloartenol, o precursor da maioria dos esteróis derivados de plantas, ou de lanosterol, o precursor de esteróis de origem a partir de animais e fungos, e também alguns esteróis de plantas.<sup>24</sup>

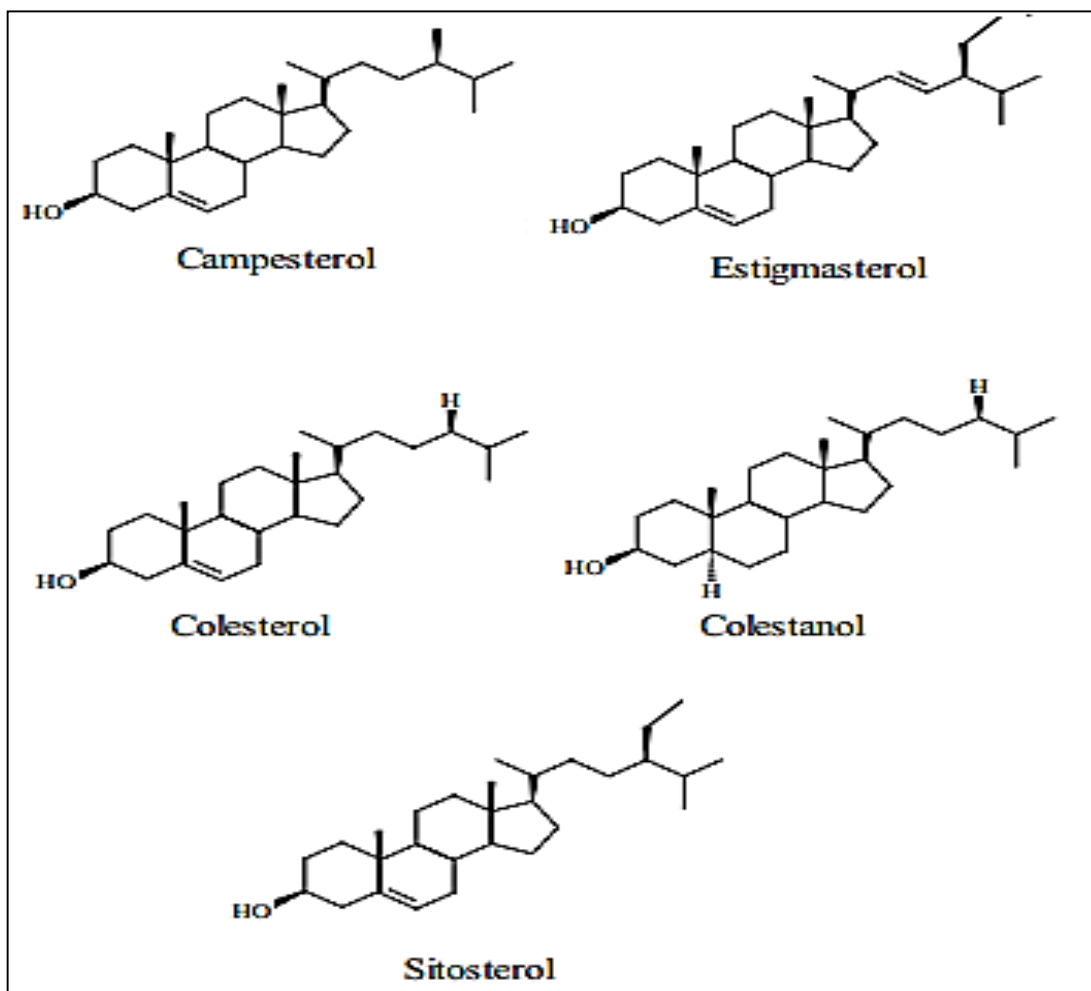
A diversidade estrutural dos esteróis e seus derivados fornecem informações importantes para identificar as fontes e alterações diagenéticas destes compostos na matéria orgânica.<sup>54</sup> A sua composição pode ser utilizada para distinguir contribuições aquáticas e terrestres em sedimentos.<sup>55</sup>

Alguns esteróis como o colesterol, o campesterol, o sitosterol, o estigmasterol, e o colestanol (Figura 8) se destacam como biomarcadores.<sup>56</sup>

A distribuição de esteróis de cadeia C<sub>29</sub> em sedimentos lacustres tem como componentes principais o sitosterol e o estigmasterol, que são grandes constituintes de vegetais superiores.<sup>55</sup> A presença do campesterol e campestanol, também é um indicativo de contribuição de vegetais superiores na formação da matéria orgânica.<sup>49, 55</sup>

A predominância de esteróis C<sub>27</sub>, principalmente o colesterol, reflete o maior aporte de fontes planctônicas.<sup>48</sup> No entanto, a presença do colesterol indica uma contribuição não específica do ambiente aquático para a matéria orgânica, visto que este esterol é encontrado em vários organismos deste meio, como fitoplâncton, zooplâncton, dinoflagelados e macroalgas.<sup>54</sup>

A conversão de esteróis insaturados a saturados é interpretado como um processo anaeróbico mediado por bactérias na coluna d'água na interface água-sedimento. A razão entre a proporção de esterol insaturado e esterol saturado (estanol), é utilizado na interpretação da degradação diagenética da matéria orgânica.<sup>24</sup>



**Figura 8:** Estrutura de alguns esteróis que se destacam como biomarcadores.

A hidrogenação (redução) de esteróis insaturados livres com os seus homólogos saturados, denominados estanóis, ocorre em um estágio inicial de diagênese, sendo um processo mediado por microorganismos.<sup>24</sup> A proporção de estanóis aumenta durante o início da diagênese. A próxima transformação diagenética é a formação de esteranos a partir dos estanóis.<sup>24</sup>

A Figura 9 é um gráfico triangular de esteróis  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  e  $C_{29}$  que pode auxiliar na diferenciação de ambientes terrestre, marinho (oceânico e estuarino) e lacustre.<sup>24</sup>



**Figura 9:** Diagrama ternário de esteróis e esteranos, útil para a determinação do ambiente deposicional e fontes geradores destes biomarcadores<sup>24</sup>.

## 2.3.2. Outros Parâmetros

### 2.3.2.1. Razões Carbono/Nitrogênio

A origem da matéria orgânica sedimentar de origem aquática (algal) e de fontes terrestres (plantas vasculares) pode ser distinguida pela razão carbono/nitrogênio (C/N).<sup>57</sup>

Fitoplâncton têm baixa a razão C/N, geralmente entre 4 e 10, enquanto que as plantas terrestres vasculares, que são ricas em celulose e proteína, possuem razões C/N maiores que 20.<sup>57</sup> Razões de na faixa de valores entre 13 e 14 sugerem uma mistura de contribuições algais e a partir de plantas superiores terrestres, sendo esperado para sedimentos formados em lagos.<sup>57</sup>

A degradação parcial da matéria orgânica durante a diagênese pode modificar composições elementares e, portanto, as relações C/N da matéria orgânica. Razões C/N



de amostras de madeira fresca, por exemplo, são geralmente mais elevados do que os de madeira que esteja em processo de soterramento, quando inicia a diagênese.<sup>58</sup>

As relações C/N derivada de matéria orgânica algal, muitas vezes pode aumentar durante a sedimentação precoce. Essa tendência é desenvolvida em alguns lagos.<sup>59</sup> Um aumento da relação C/N durante com o aumento da profundidade da matéria orgânica sob processo de diagênese indica desnitrificação microbiana ativa.<sup>59</sup>

### 2.3.2.2. Composição Isotópica

Isótopos são espécies atômicas de um mesmo elemento químico com mesmo número de prótons, mas com massas diferentes, em razão da diferenciação do número de nêutrons.<sup>60</sup> Os isótopos estáveis são utilizados em estudos ambientais, pois a composição isotópica varia de forma previsível, conforme o elemento movimenta-se nos diversos compartimentos dos ecossistemas.<sup>61</sup>

Dessa forma, pode-se inferir sobre processos físicos, químicos e biológicos por meio do enriquecimento ou empobrecimento do isótopo leve (abundante,  $^{12}\text{C}$ ), em relação ao pesado (raro,  $^{13}\text{C}$ ), tendo como referência um padrão internacional PDB (Pee Dee Belemnite),<sup>62</sup> de acordo com a equação 5.

$$\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ amostra}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ padrão}} - 1 \right) \times 1000 \text{ (‰)}$$

**(Equação 5)**

A análise comparativa do teor de  $\delta^{13}\text{C}$  na vegetação e na matéria orgânica pode ser utilizada para identificar a origem da matéria.<sup>60</sup>

As variações de isótopos de carbono em ambientes continentais refletem primariamente na variação isotópica em plantas terrestres ao longo do tempo.<sup>63</sup> Na formação de turfas, inclui plantas  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$  que podem ser distinguidos por  $\delta^{13}\text{C}$ .<sup>64</sup> Os valores de C são distinguidos em função da via fotossintética utilizada para a fixação de  $\text{CO}_2$ .<sup>65</sup> As plantas  $\text{C}_3$ , que incluem árvores, a maioria dos arbustos e ervas, e muitas gramíneas, possuem  $\delta^{13}\text{C}$  com valores aproximados à -27 ‰, que são muito mais baixos do que os dos  $\text{CO}_2$  atmosférico (aproximadamente -7,7 ‰). As plantas do grupo  $\text{C}_4$ , que é constituído

por gramas secas de clima quente e algumas ciperáceas e ervas, tem o resultado da sua fixação de CO<sub>2</sub> mais eficiente, apresentando valores de  $\delta^{13}$  mais semelhantes às do ambiente, de aproximadamente -13 ‰.<sup>66</sup>

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

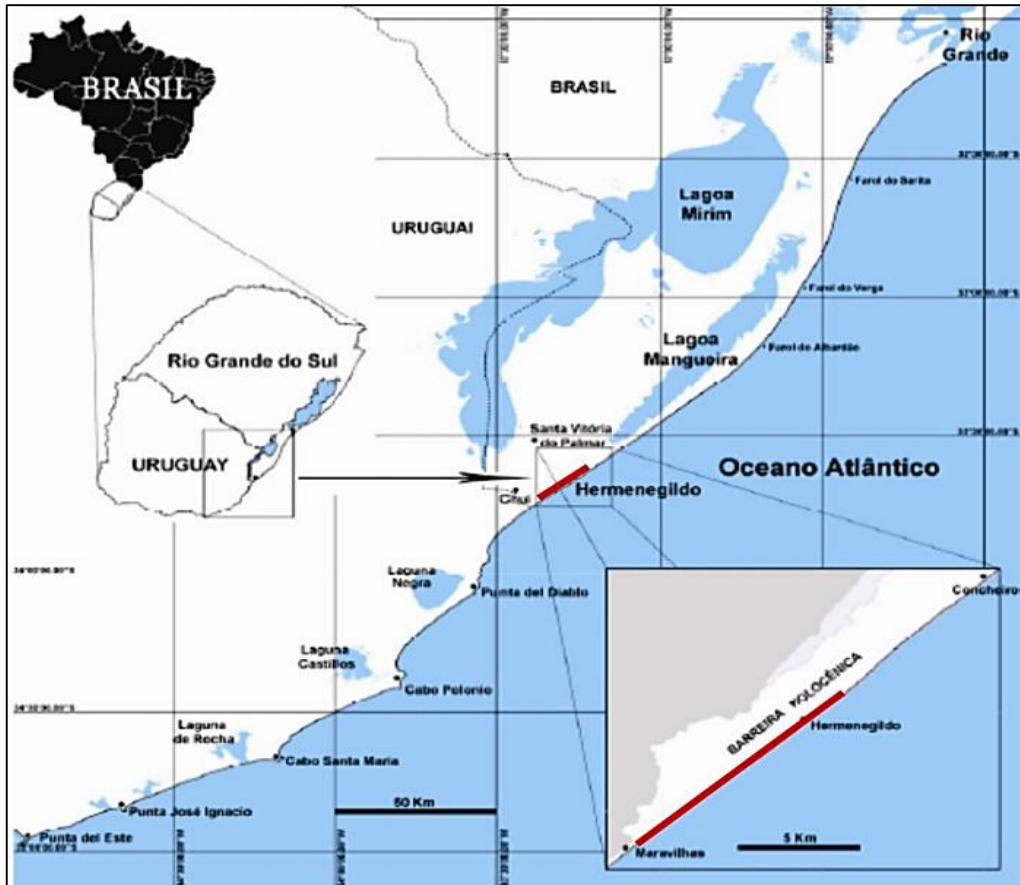
#### **3.1. LIMPEZA DO MATERIAL PARA COLETA DAS AMOSTRAS**

Todo o material para coleta das amostras, frascos de vidro, pás e papel alumínio, foram tratados de forma a impedir contaminação da amostra pelos mesmos. Para tal os frascos de vidro foram lavados com água e detergente. Após rigoroso enxague com água corrente, o material foi lavado com água deionizada e em seguida com acetona comercial, para a eliminação de indícios de água, e seco no forno à temperatura de 300 °C durante 2 horas, com exceção da vidraria volumétrica. O material volumétrico após o enxague com *n*-hexano e diclorometano, foi seco a temperatura ambiente, sendo posteriormente, tampados com papel alumínio e devidamente armazenados.

As pás foram descontaminadas com hexano P.A. A limpeza do papel alumínio foi realizada com o auxílio de algodão molhado primeiro com diclorometano P.A., e após com hexano P.A. Após evaporação do solvente em capela o mesmo foi colocado no forno a 300 °C por 2 horas.

#### **3.2 ÁREAS DE ESTUDO**

A área de estudo compreende a área de ocorrência da barreira costeira holocênica, na região da praia do Hermenegildo, localizada no município de Santa Vitória do Palmar, extremo sul da Planície Costeira do RS, situada a 12 km ao Norte da fronteira com o Uruguai, com extensão até a praia de Maravilhas, localizada no município de Chuí, no extremo sul do RS, localizado a 1,5 Km da fronteira com o Uruguai (Figura 10).



**Figura 10:** Mapa correspondente à área de estudo (Modificado).<sup>10</sup>

Foram escolhidos dois pontos de amostragem, com distância entre eles de 10,5 km, correspondentes aos extremos da região da turfeira a ser analisada. Um ponto foi na praia de Maravilhas, e outro na praia de Hermenegildo, com coordenadas descritas na Tabela I. No ponto de coleta da praia de Maravilhas, três amostras foram coletadas ao longo do perfil, sendo uma da base da turfeira, outra do meio e uma do topo, denominadas de Ponto Maravilhas Base (PMB), Ponto Maravilhas Meio (PMM) e Ponto Maravilhas Topo (PMT). Na praia de Hermenegildo, devido a turfeira apresentar baixa altura, foi realizada coleta somente em dois pontos, na base e no topo, sendo as amostras denominadas de Ponto Hermenegildo Base (PHB) e Ponto Hermenegildo Topo (PHT).

### 3.3. COLETA DAS AMOSTRAS

Essa etapa foi realizada com o auxílio e supervisão dos professores pesquisadores Maristela Bagatin Silva (Universidade Federal de Pelotas/RS) e Ulisses Rocha de Oliveira (Universidade Federal do Rio Grande /RS).

A coleta das amostras foi realizada manualmente, com auxílio de pás (previamente descontaminadas). Entre a coleta de cada amostra, as pás foram descontaminadas com hexano grau P.A. As amostras de turfa removidas foram transferidas para frascos de vidro, fechadas com tampas forradas de papel alumínio, acondicionadas em caixa de isopor e posteriormente transferidas para o freezer, permanecendo no mesmo até o momento de análise.

**Tabela I:** Denominação e localização geográfica das amostras trabalhadas.

<b>Amostra</b>	<b>Localização</b>	<b>Coordenada</b>	<b>Profundidade da camada</b>	<b>Altura total do perfil</b>
<b>PMB</b>	Extremidade Sul - Maravilhas	S 33° 43.279' W 53° 20.479'	90 a 60 cm	
<b>PMM</b>	Extremidade Sul - Maravilhas		60 a 30 cm	90 cm
<b>PMT</b>	Extremidade Sul - Maravilhas		30 a 0 cm	
<b>PHB</b>	Extremidade Norte - Hermenegildo	S 33° 39.399' W 53° 14.795'	7,0 a 3,5 cm	7 cm
<b>PHT</b>	Extremidade Norte - Hermenegildo		3,5 a 0 cm	

PMB= Ponto Maravilhas Base; PMM= Ponto Maravilhas Meio; PMT = Ponto Maravilhas Topo; PHB= Ponto Hermenegildo Base; PHT= Ponto Hermenegildo Topo.

### **3.4. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS**

Com o objetivo de determinar o perfil dos compostos orgânicos presentes nas turfeiras das praias de Hermenegildo e Maravilhas, fez-se uso de um método sistemático de análise destes compostos, conforme a seguir descrito. A Figura 11 apresenta o fluxograma do processo de preparação das amostras de tufas.

#### **3.4.1. Secagem, moagem, quarteamento e liofilização**

As amostras de turfa após descongelamento e secas a temperatura ambiente, foram moídas com o auxílio de gral e pistilo de ágata e adicionadas em um forno à temperatura de 50 °C durante 12 horas. A turfa pulverizada e seca foi devidamente quarteada, de modo a obterem-se alíquotas de massa suficientes para cada fim de análise, tanto geoquímica quanto para as análises elementar e imediata. As alíquotas para análise geoquímica foram liofilizadas em um liofilizador da marca Terroni, por um período de 48 h para posterior extração com solvente.

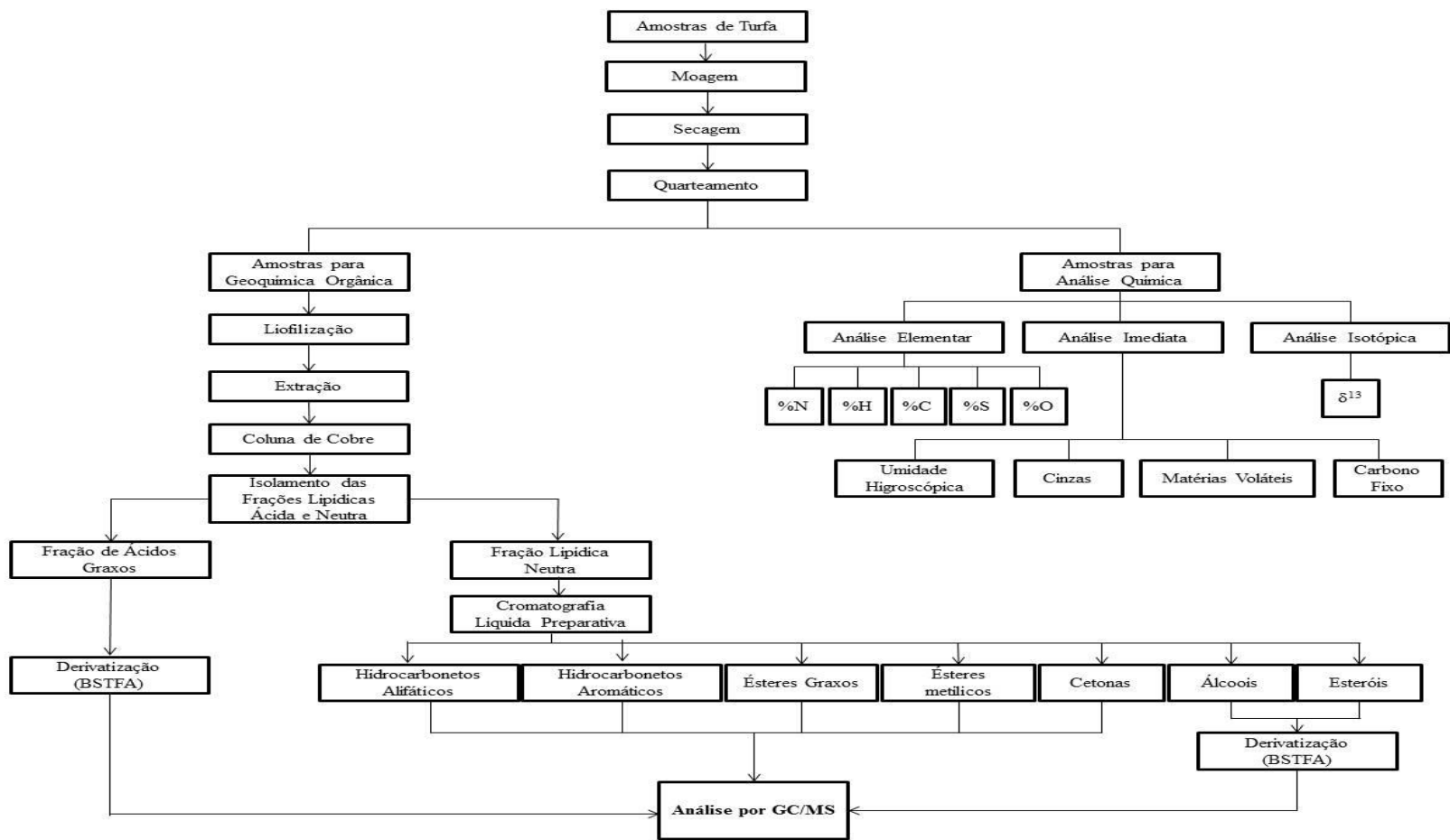


Figura 11: Fluxograma de preparação das amostras de turfa.

### 3.4.2. Extração

A extração da turfa liofilizada foi realizada em aparelho Soxtec – 2050 da empresa FOSS (Figura 12), em cartuchos e lâ de vidro previamente extraídos com diclorometano grau P. A (marca Vetec). Para tal, aproximadamente 20 gramas de turfa foram transferidas para o cartucho, recobertas com lâ de vidro e extraídas com 100 mL de mistura de 93 mL de diclorometano e 7 mL de metanol (grau pesticida da Vetec e Tedia respectivamente), por um período de 4 horas, seguido de concentração do extrato.



**Figura 12:** Extrator Soxtec, utilizado na extração das frações lipídicas das amostras de turfa.

### 3.4.3. Isolamento das frações lipídica ácida e lipídica neutra

A separação do extrato nas frações lipídicas ácida e neutra foi realizada através da reação de hidrólise alcalina, ou saponificação, com uma solução de hidróxido de potássio (KOH)  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . O extrato, redissolvido em 20 mL de diclorometano, foi adicionado em uma pera de separação, junto com 20 mL de uma solução de KOH, sendo então a mistura fortemente agitada por  $\sim 1$  min. Após decantação e separação das fases, a fase orgânica foi removida para um balão, e a fase aquosa (dentro da pera) foi então submetida a mais duas extrações com diclorometano, sendo cada fase orgânica removida e unida as anteriores.

As fases orgânicas reunidas, denominada de fração lipídica neutra, foi posteriormente seca com sulfato e sódio, filtrada e concentrada em evaporador rotatório a um volume de ~1mL. . Na fração aquosa, adicionou-se uma pipeta Pasteur de HCl concentrado de modo a liberar os ácidos graxos, os quais foram extraídos com três adições sequenciais de diclorometano (10 mL cada vez). As frações reunidas de diclorometano contendo os ácidos graxos foram então concentradas em rotaevaporador e denominadas de fração ácida.

#### **3.4.4. Remoção do Enxofre Elementar da fração lipídica neutra.**

Os extratos obtidos da fração lipídica neutra foram ressolubilizados em diclorometano e transferidos a uma coluna de cobre metálico granulado, previamente purificado e ativado. A ativação do cobre foi feita através de lavagem sequencial de ácido clorídrico concentrado, metanol P. A., acetona P. A. e diclorometano (grau pesticida). A presença de enxofre elementar na coluna de cobre pode ser verificada pelo escurecimento do cobre (formação de sulfeto de cobre) após a adição do extrato na coluna. O extrato é removido da mesma lavando a coluna com aproximadamente 20 ml de diclorometano (grau pesticida), sendo esta fração posteriormente concentrada em evaporador rotatório..

#### **3.4.5. Cromatografia Líquida Preparativa**

A fração lipídica neutra livre de diclorometano foi fracionada por cromatografia a líquida preparativa utilizando sílica gel (granulometria de 70 – 230 mesh da Merck) como fase estacionária. Uma suspensão constituída por 7 gramas de sílica gel (seca a 300°C por 12 horas e desativada com 5% água por 12 horas) em *n*-hexano foi adicionada a uma coluna de vidro de 1 cm de diâmetro, equipada com torneira de teflon e fina camada de lã de vidro logo acima da torneira, impedindo o escoamento da sílica. Após a adição da sílica, adicionou-se sulfato de sódio anidro no topo da mesma, de modo a remover traços de umidade presentes no extrato. O extrato lipídico ressolubilizado em *n*-hexano foi transferido cuidadosamente para a coluna de sílica, sendo então submetido à separação em sete frações, por eluição sequencial de solventes, segundo os valores descritos na Tabela II.

**Tabela II:** Composição dos eluentes utilizados para o fracionamento do extrato lipídico

Compostos	Frações	n-Hexano	Tolueno	Acetato de Etila
Hidrocarbonetos Alifáticos	F1	20 mL	-	-
Hidrocarbonetos Aromáticos	F2*	15 mL	5 mL	-
Ésteres graxos	F3*	10 mL	10 mL	-
Ésteres Metílicos	F4*	19 mL	-	1 mL
Cetonas	F5*	18 mL	-	2 mL
Álcoois	F6*	17 mL	-	3 mL
Esteróis	F7*	16 mL	-	4 mL

\*misturas das quantidades indicadas

### 3.4.6. Derivatização

As frações dos ácidos graxos, dos álcoois e dos esteróis foram submetidas à derivatização. Utilizou-se como agente derivatizante o BSTFA (bis(trimetilsilil-trifluoroacetamida)), em proporções diferentes. Para a fração ácida, adicionou-se 500  $\mu\text{L}$ , e para as frações de álcoois e esteróis 300  $\mu\text{L}$ . Após, a adição do BSTFA, a amostra foi homogeneizada e submetida à temperatura de  $\sim 80^\circ\text{C}$  durante 45 min.

### 3.5. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DAS FRAÇÕES.

A análise das frações obtidas foi realizada em um equipamento de cromatografia a gás (Figura 13), modelos 6890 (GC), com detector de massas (MS) da Agilent, modelo 5975C equipado com coluna HP5-MS (30m x 0,25mm x 25  $\mu\text{m}$ ), injetor automático e gás Hélio (99,999%) como gás de arraste, a um  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Todas as frações foram analisadas no modo de varredura de íons, ou *SCAN* (45 a 550 u.m.a), sob as seguintes condições de análise: injeção de 1  $\mu\text{L}$  no modo *splitless*; temperatura do injetor e interface de  $290^\circ\text{C}$  e forno a  $40^\circ\text{C}$  por um minuto, seguido de taxa de aquecimento de  $6^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $290^\circ\text{C}$ , com isoterma de 20 min.





**Figura 13:** Cromatógrafo à gás utilizado para análise das frações dos extratos lipídicos de turfa.

### 3.6. ANÁLISES QUÍMICAS.

#### 3.6.1. Análise Elementar

A análise elementar é usada na determinação dos principais elementos presentes na matéria orgânica, isto é carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. É baseada na norma ASTM 5373-93.

Inicialmente as amostras de turfa foram submetidas à lavagem ácida com ácido clorídrico concentrado, com o propósito de desmineralização destas alíquotas. Para tal uma quantidade de ácido, suficiente de modo a ficar dois dedos acima da superfície das mesmas, foi adicionada, agitadas com o auxílio de um bastão de vidro e deixadas em repouso durante 24 horas. Após esse tempo, foi removido o ácido das amostras, seguida de lavagem com água destilada até atingir o pH 7. Posteriormente as amostras foram secas em estufa à 50 °C durante 12 horas, tornando-as prontas para a análise.

As análises elementares das alíquotas de turfa foram realizadas em equipamento da marca *Elementar* modelo *Vario MACRO* do Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo, no Instituto de Geociências da UFRGS.

As razões atômicas O/C e H/C são úteis na identificação de alterações estruturais e o grau de maturidade de turfa em diferentes ambientes de sedimentação. <sup>67</sup>

A razão atômica foi calculada a partir da análise elementar usando as seguintes equações, <sup>68</sup>

$$\frac{O}{C} = \frac{M_C \cdot O\%}{M_O \cdot C\%}$$

$$\frac{H}{C} = \frac{M_C \cdot H\%}{M_H \cdot C\%}$$

onde M<sub>C</sub>, M<sub>O</sub> e M<sub>H</sub> corresponde a massa molecular dos elementos Carbono, Oxigênio e Hidrogênio, respectivamente, e C%, O% e H% correspondem a porcentagem dos elementos Carbono, Oxigênio e Hidrogênio, respectivamente, encontrados via análise elementar.

### **3.6.1. Análise Imediata**

A análise imediata é constituída pelas determinações de: porcentagem de umidade higroscópica, cinzas, matérias voláteis e carbono fixo, conforme abaixo descrito.

#### **3.6.1.1. Porcentagem de Umidade Higroscópica**

Essa análise nos fornece o percentual de umidade da amostra, e baseia-se na perda de peso da mesma quando aquecida a condições rígidas de controle de temperatura. Baseando-se na NBR 8293, pesa-se 1g de amostra e leva-se a um forno pré-aquecido entre 104°C-110°C durante aproximadamente uma hora. Remove-se a amostra para um dessecador e após alcançar temperatura ambiente se pesa novamente a amostra. A porcentagem de umidade foi calculada pela expressão:

$$\text{Umidade (\%)} = [(A-B) / A] \times 100$$

onde:

A= massa da amostra antes do aquecimento.

B= massa da amostra usada após o aquecimento.

### 3.6.1.2. Porcentagem de Cinzas

Segundo NBR 8289, esse método fornece o resíduo inorgânico que permanece após a combustão. É determinado pela pesagem dos resíduos após a queima da turfa sob condições de controle de massa da amostra, de temperatura e de tempo. Pesa-se 1 g de amostra e leva-se a um forno de mufla, iniciando o aquecimento de forno gradualmente sob uma taxa de 20 °C. min<sup>-1</sup>, até 500 °C, mantendo essa temperatura durante uma hora, e elevando a temperatura para 750 °C mantendo por mais 2 h. Após resfriamento em dessecador, pesa-se novamente a amostra, sendo a porcentagem de cinzas calculada pela expressão abaixo:

$$\text{Cinza (\%)}_{\text{Base úmida}} = [m_2 / m_1] \times 100$$

$$\text{Cinza (\%)}_{\text{Base seca}} = [\% \text{ Cinza}_{\text{Base úmida}} \times 100] / 100 - U_a$$

Onde:

$m_1$  = massa da amostra (g)

$m_2$  = massa do resíduo de cinza (g)

$U_a$  = porcentagem de umidade higroscópica (conforme NBR 8293).

### 3.6.1.3. Porcentagem de Matérias Voláteis

Conforme a norma NBR 8290, esse método determina o percentual de produtos gasosos (matérias voláteis) da matéria, a qual é liberada sob condições de aquecimento controladas. Pesa-se 1 g de amostra e leva-se para um forno de mufla pré-aquecido a 950 °C por 7 min. Após resfriamento a temperatura ambiente, pesa-se novamente a amostra.

A porcentagem de matérias voláteis é calculada em duas etapas pelas seguintes expressões:

$$\text{Matérias Voláteis (\%)}_{\text{Base Úmida}} = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100 - U_a$$

$$\text{Matérias Voláteis (\%)}_{\text{Base Seca}} = [\% \text{ M.Voláteis}_{\text{Base úmida}} \times 100] / 100 - U_a$$

Onde:

$m_1$  = massa da amostra (g)

$m_2$  = massa do resíduo (g)

$U_a$  = porcentagem de umidade higroscópica (conforme NBR 8293).

#### 3.6.1.4. Porcentagem de Carbono Fixo

Expressa a quantidade de matéria orgânica não volátil no carvão. É um valor calculado pela subtração dos percentuais de umidade, cinza e matéria volátil, de 100.

### 3.7. ANÁLISE ISOTÓPICA.

As análises isotópicas das alíquotas de turfa foram realizadas no Laboratório de Biotransformação de Carbono e Nitrogênio (LABCEN), no Departamento de Solos do Centro de Ciências Rurais da Universidade Federal de Santa Maria.

Os dados referentes à análise isotópica junto aos dados da razão Carbono/Nitrogênio (C/N), auxiliam na determinação da origem da matéria orgânica sedimentar, que pode de origem aquática (algal) e de fontes terrestres (plantas vasculares).<sup>57</sup> O cálculo realizado para sua determinação pode ser expresso pela seguinte equação:

$$\frac{C}{N} = \frac{M_N \cdot C\%}{M_C \cdot N\%}$$

onde  $M_N$ , corresponde a massa molecular do Nitrogênio,  $M_C$ , corresponde á massa molecular do Carbono,  $N\%$  corresponde a porcentagem de Nitrogênio e  $C\%$  corresponde a porcentagem de Carbono, encontrado via analise elementar.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. COMPOSIÇÃO ELEMENTAR.

A Tabela III apresenta os resultados da análise elementar (nitrogênio, carbono, hidrogênio, enxofre e oxigênio) das turfeiras das praias de Maravilhas e de Hermenegildo.

As análises elementares foram realizadas em duplicata, sendo apresentado o valor médio das determinações. Os valores de Nitrogênio para a amostra relativo à praia de Maravilhas variaram de 0,72 % a 2,06%, enquanto os valores para as amostras da praia de Hermenegildo foram de 0,38% para a alíquota PHB e 0,52% para a alíquota PHT.

O teor de Carbono variou de 15,34% a 42,07% para as amostras da praia de Maravilhas e os valores registrados para a praia de Hermenegildo foram de 8,86% e 13,31% para a base e o topo, respectivamente.

O teor de Hidrogênio para as turfeiras da praia de Maravilhas variou de 1,37% a 4,24%. As amostras de turfa da praia de Hermenegildo tiveram valores de 0,72% e 1,21%.

O teor de Enxofre apresentou resultados de 0,53% a 1,51% para as amostras da praia de Maravilhas, e 0,25% e 0,38% para as amostras relativas à praia de Hermenegildo.

**Tabela III:** Composição elementar, representada em teores, para as amostras de turfas das praias de Maravilhas e Hermenegildo.

Amostra	N%	C%	H%	S%	O%
<b>PMB</b>	0,72	15,34	1,37	0,53	14,91
<b>PMM</b>	2,06	42,07	4,24	1,51	24,42
<b>PMT</b>	0,83	21,28	1,96	0,66	19,47
<b>PHB</b>	0,38	8,86	0,72	0,25	10,53
<b>PHT</b>	0,52	13,31	1,21	0,38	6,04

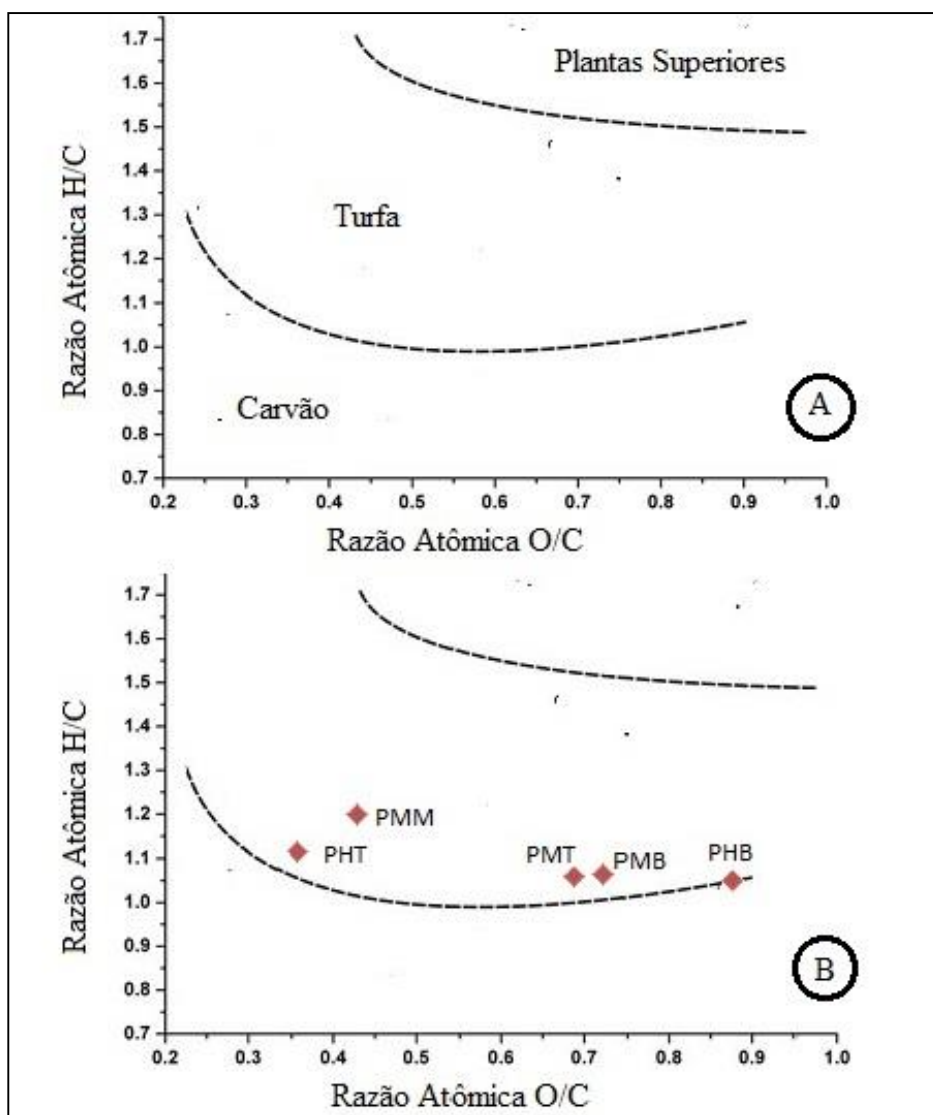
PMB= Ponto Maravilhas Base; PMM= Ponto Maravilhas Meio; PMT = Ponto Maravilhas Topo; PHB= Ponto Hermenegildo Base; PHT= Ponto Hermenegildo Topo.

Os valores de Oxigênio variam entre 14,91% e 24,42% para as turfeiras da praia de Maravilhas, enquanto as turfeiras da praia de Hermenegildo apresentaram valores de 6,04% e 10,53%.

Observa-se que as amostras, apresentam um teor ascendente em composição elementar da base para o topo. Porém, a amostra de turfa PMM, pertencente à praia de Maravilhas, apresentou valores bastante elevados em relação à amostra do topo, em seu teor de nitrogênio, carbono, hidrogênio, enxofre e oxigênio. Esta variação nos valores pode estar relacionada com as variações botânicas na formação da turfa e seus diferentes graus de decomposição,<sup>68</sup> e pela quantidade maior de matéria orgânica presente, visto que são alíquotas com menor teor de matéria mineral, como areias descendentes do ambiente praiano.

O gráfico da razão atômica H/C em função da razão atômica O/C revela alterações nas propriedades associadas com reações de carbonificação. Esta representação é dada pelo diagrama de Van Krevelen, representado na Figura 14.

De acordo com gráfico Van Krevelen, uma diminuição da razão O/C, demonstra a diminuição no número de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como carboxilas, e grupos funcionais hidroxilas na matéria fóssil.<sup>68</sup>



**Figura 14:** A: Diagrama de Van Krevelen relacionando as razões atômicas H/C em função das razões atômicas O/C para as amostras de turfeiras estudadas. B: Diagrama de Van Krevelen aplicado para as amostras de turfeiras das praias de Maravilhas e de Hermenegildo.

As amostras de turfa correspondentes à praia de Maravilhas apresentaram valores de razões O/C maiores na base (PMB) em relação ao topo (PMT). A amostra PMM, apresentou valores menores para a razão atômica O/C e altos índices para a razão atômica H/C, destacando um estágio mais avançado de carbonificação.

As alíquotas de turfa da praia de Hermenegildo apresentaram razões O/C maiores na base (PHB) em relação ao topo (PHT).

## 4.2. ANÁLISE IMEDIATA.

A tabela IV apresenta em detalhes os valores encontrados para a análise imediata (umidade higroscópica, cinzas, matérias voláteis e carbono fixo) das turfeiras das praias de Maravilha e Hermenegildo.

O teor de umidade higroscópica para as amostras de turfeiras da praia de Maravilhas variou de 4,6% a 12%, enquanto os valores para as turfas da praia de Hermenegildo tiveram valores de 1,23% e 2,96%.

Os valores de cinzas, a base seca, variaram de 25,7% e 67,13% para as amostras correspondentes a praia de Maravilhas, e 78,54% e 79,26% para as turfas da praia de Hermenegildo. O elevado teor de cinzas se deve à formação da matéria em ambiente costeiro, rico em gramínea e árvores altas.<sup>20</sup>

O conteúdo de matérias voláteis, calculada em base seca e livre de cinzas, apresentaram valores baixos, na faixa de 3,01% a 8,88% para as turfas da praia de Maravilhas, e 1,2% e 1,5% para as turfas da praia de Hermenegildo.

O teor de carbono fixo variou de 25,26% a 53,42% nas amostras correspondentes a praia de Maravilhas, e as turfas da praia de Hermenegildo apresentou valores de 17,0% e 18,31%.

Assim como na análise elementar, a amostra de turfa PMM apresentou valores diferenciados em relação às demais amostras.

**Tabela IV:** Resultados referentes à análise imediata, representada em teores, para as amostras de turfas das praias de maravilhas e Hermenegildo.

<b>Amostra</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>	<b>Matérias Voláteis (%)</b>	<b>Carbono Fixo (%)</b>
<b>PMB</b>	4,6	67,1	3,0	25,3
<b>PMM</b>	12,0	25,7	8,9	53,4
<b>PMT</b>	7,3	55,8	5,4	31,5
<b>PHB</b>	1,2	79,3	1,2	18,3
<b>PHT</b>	3,0	78,5	1,5	17,0

PMB= Ponto Maravilhas Base; PMM= Ponto Maravilhas Meio; PMT = Ponto Maravilhas Topo; PHB= Ponto Hermenegildo Base; PHT= Ponto Hermenegildo Topo.



### 4.3. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA A GÁS COM DETECTOR DE MASSAS (GC/MS).

#### 4.3.1. *n*- Alcanos:

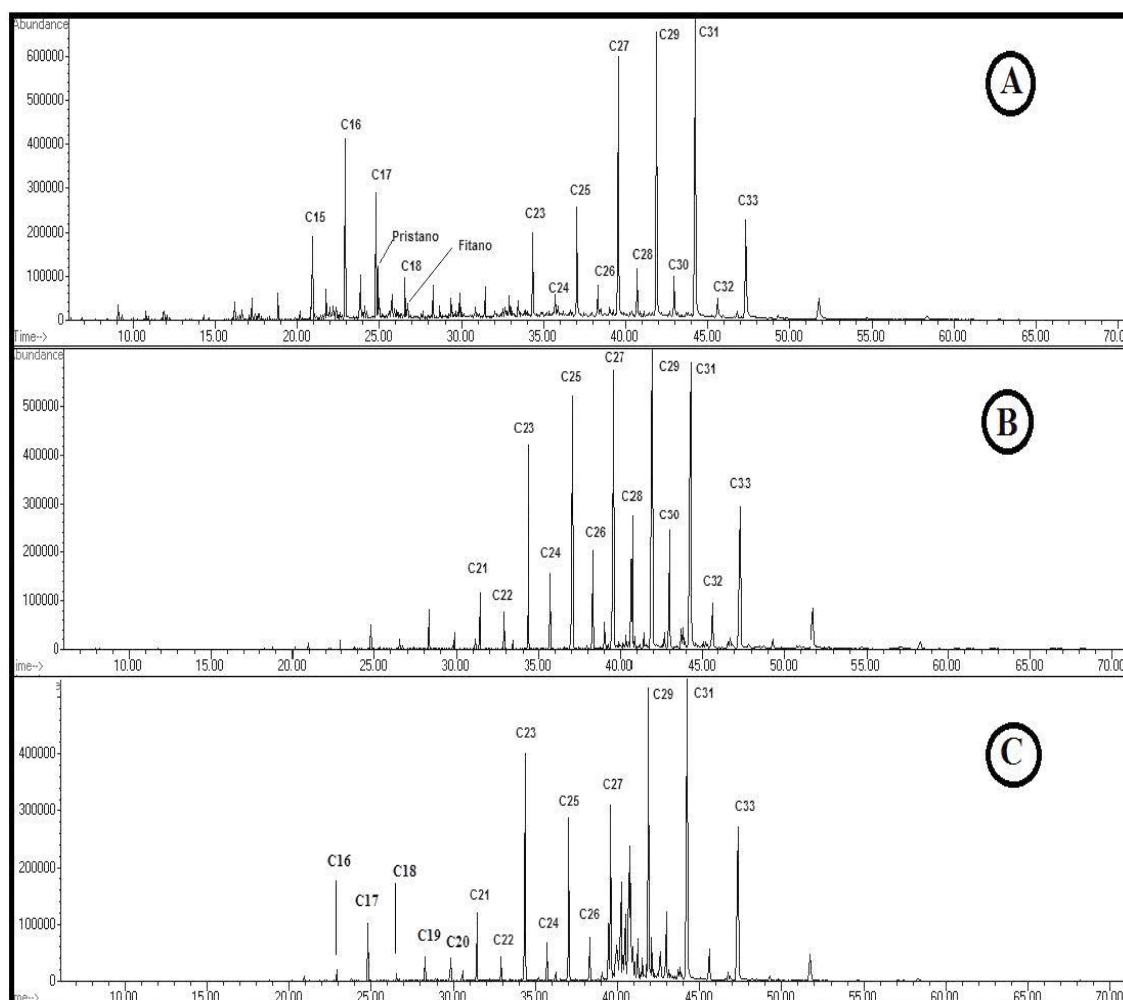
O perfil cromatográfico dos *n*-alcanos por GC-MS foi obtido através do estudo do fragmentograma de íon  $m/z$  57. A identificação destes compostos foi feita com base na comparação de seus espectros de massas com dados da literatura e da utilização de um padrão de mistura de *n*-C<sub>8</sub> a *n*-C<sub>31</sub> da SUPELCO. Os compostos identificados, assim como seus íons moleculares (M<sup>+</sup>) estão listados na Tabela V.

**Tabela V:** *n* – Alcanos identificados no fragmentograma de massas do íon  $m/z$  57 da fração de hidrocarbonetos alifáticos (F1) de extratos das amostras analisadas, e seus correspondentes íons moleculares.

Composto	(M <sup>+</sup> )
<i>n</i> -C <sub>12</sub>	170
<i>n</i> -C <sub>13</sub>	184
<i>n</i> -C <sub>14</sub>	198
<i>n</i> -C <sub>15</sub>	212
<i>n</i> -C <sub>16</sub>	226
<i>n</i> -C <sub>17</sub>	240
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	254
<i>n</i> -C <sub>19</sub>	268
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	282
<i>n</i> -C <sub>21</sub>	296
<i>n</i> -C <sub>22</sub>	310
<i>n</i> -C <sub>23</sub>	324
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	338
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	352
<i>n</i> -C <sub>26</sub>	366
<i>n</i> -C <sub>27</sub>	380
<i>n</i> -C <sub>28</sub>	394
<i>n</i> -C <sub>29</sub>	408
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	422
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	436
<i>n</i> -C <sub>32</sub>	450
<i>n</i> -C <sub>33</sub>	464

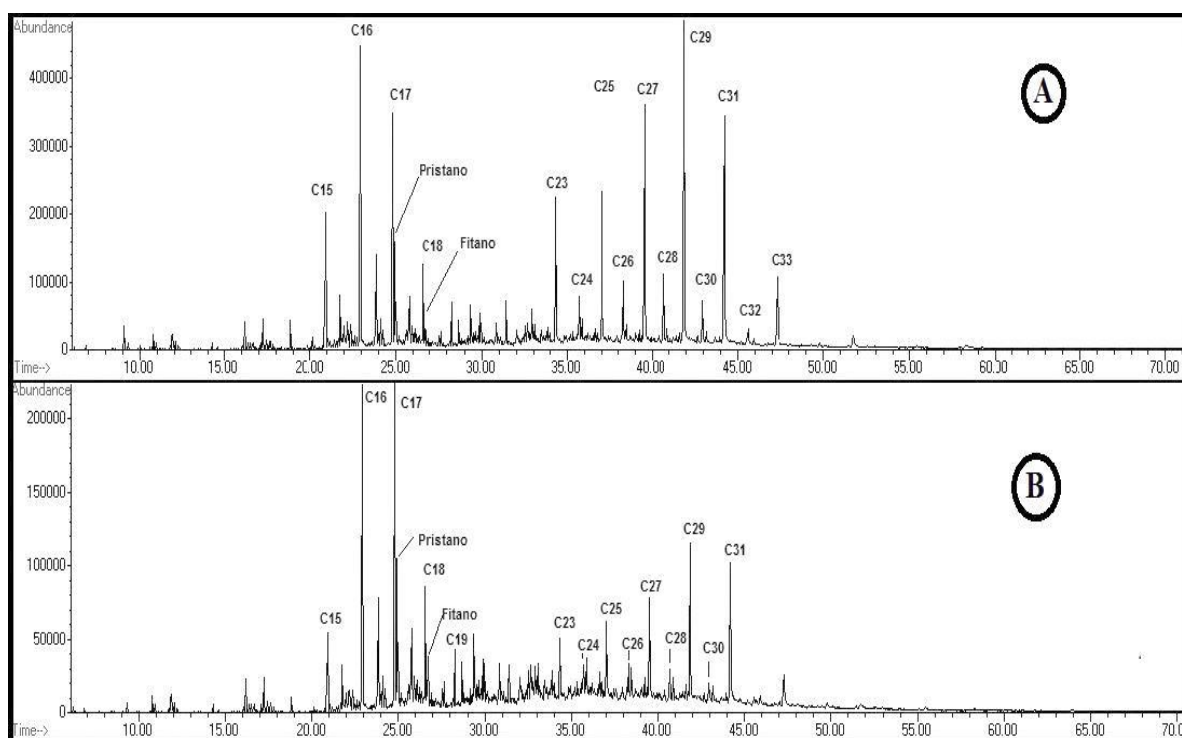
M<sup>+</sup> = íon molecular

A Figura 15 apresenta a série dos homólogos *n*-alcanos do perfil das amostras de turfa da praia de Maravilhas (PMT, PMM e PMB). Observando a figura, verifica-se que ocorre variação na distribuição dos *n*-alcanos da base para o topo do perfil estratigráfico. Verifica-se que o perfil da base e do meio é um perfil mono modal, com contribuição dos *n*-alcanos de C<sub>21</sub> a C<sub>33</sub>, predominância dos ímpares sobre os pares e com máximos de contribuição dos *n*-alcanos C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub> e C<sub>31</sub>, caracterizando contribuição de matéria orgânica de origem a partir de plantas superiores terrestres. Já para o topo, ocorre perfil bimodal, com máximos de contribuição dos *n*-alcanos C<sub>16</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub> e C<sub>31</sub>, indicando contribuição tanto de matéria orgânica de origem algal (faixa de C<sub>15</sub> a C<sub>19</sub>), quanto continental (faixa de C<sub>21</sub> a C<sub>33</sub>). Tal comportamento do perfil demonstra contribuição de variação deposicional ao longo do tempo, apresentando uma tendência subaquática crescente da base para o topo.



**Figura 15:** Perfil dos *n*-alcanos para as amostras de turfa da praia de Maravilhas: (A) PMT (Ponto Maravilhas Topo); (B) PMM (Pontos Maravilhas Meio); (C) PMB (Ponto Maravilhas Base).

A Figura 16 apresenta os perfis dos *n*-alcanos das amostras de turfa da praia de Hermenegildo, PHT e PHB, podendo-se verificar que há semelhança no perfil das amostras do topo em relação à amostra da base, visto que ambas apresentaram perfil bimodal com predominância dos *n*-alcanos C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub> e C<sub>31</sub>, variando somente a proporção dos *n*-alcanos de menor faixa de carbonos. Esses de menor faixa de carbonos apresentam maior contribuição na amostra da base em relação à amostra do topo, demonstrando um comportamento subaquático, com maior influência de algas em sua formação.



**Figura 16:** Perfil dos *n*-alcanos para as amostras de turfa da praia de Hermenegildo: (A) PHT (Ponto Hermenegildo Topo); (B) PHB (Ponto Hermenegildo Base).

#### 4.3.2. IPC e Pr/Ph

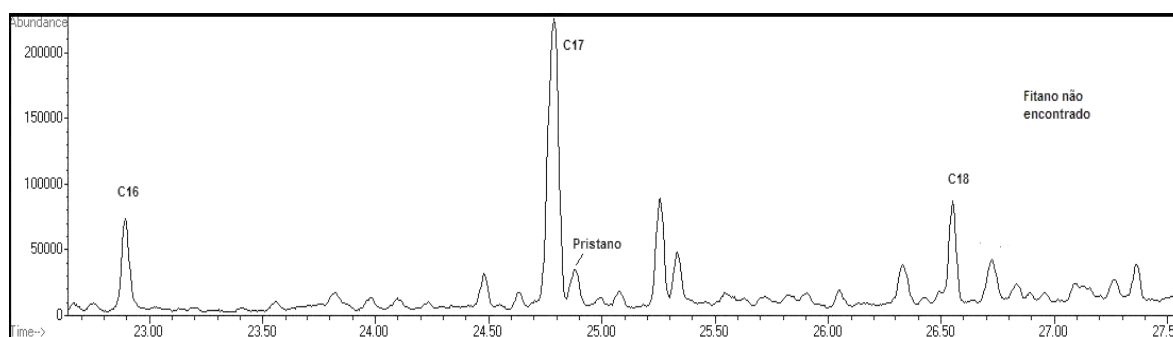
A Tabela VI apresenta os dados do índice do Índice Preferencial de Carbono (IPC), e das razões dos isoprenóides pristano/fitano.

O Índice de preferência de carbono (IPC) das amostras de turfa das praias de Hermenegildo e Maravilhas revelou valores bem afastados à unidade, confirmando o baixo grau de transformação da matéria orgânica (matéria orgânica imatura), fato já esperado visto que estamos trabalhando com turfa.

Estudos apontam que os valores da IPC aumentam com a profundidade para os ácidos *n*-alcanóicos enquanto eles diminuem para os *n*-alcanos, em turfeiras cuja formação é em pântanos.<sup>70</sup> As turfeiras das praias de Maravilhas e Hermenegildo possuem formação costeira com o desenvolvimento de barreiras holocênicas transgressivas,<sup>7</sup> portanto, não apresentando valores similares à turfeiras com formação em pântanos.

A caracterização dos isoprenóides pristano e fitano foi realizada através do estudo do fragmentograma *m/z* 57. A identificação destes compostos foi feita com base na comparação de seus espectros de massas com dados da literatura. Identificou-se o pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano), de íon molecular *m/z* 268, e o fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano), de íon molecular *m/z* 282 somado a presença características das razões *m/z* 71, 85, e 183 nestes compostos.

Observou-se que as amostras PMB e PMM (Figura 17), referentes à praia de Maravilhas, não apresentam fitano em sua composição. Isto é justificado pela transformação do fitol em fitano ser muito lenta, ocorrendo na maioria dos casos, apenas em sedimentos antigos.<sup>40</sup> Já a formação do pristano é favorecida em matéria orgânica recente.



**Figura 17:** Perfil dos *n*-alcanos da amostra PMM, e a ausência de Fitano.

A relação Pr/Ph indica o paleoambiente deposicional da matéria orgânica, sendo que  $Pr/ph > 1$  indica condições tipicamente oxidantes, ou sub-óxicas.

Segundo os dados apresentados na Tabela VI, verifica-se que o ambiente deposicional apresenta características de ambiente sub-óxido e que algumas amostras não apresentaram a presença do fitano, o que ocasionou a impossibilidade do cálculo da razão.

**Tabela VI:** Razão Pr/Ph e IPC dos hidrocarbonetos alifáticos nas amostras em estudo.

<b>Amostra</b>	<b>Pr/Ph</b>	<b>IPC</b>
<b>PMB</b>	n.d.	6,25
<b>PMM</b>	n.d.	4,36
<b>PMT</b>	2,65	6,29
<b>PHB</b>	2,61	6,77
<b>PHT</b>	2,71	5,42

n.d.= não determinado; Pr=pristano; Ph= fitano; IPC= índice de preferência de carbono. PMB= Ponto Maravilhas Base; PMM= Ponto Maravilhas Meio; PMT = Ponto Maravilhas Topo; PHB= Ponto Hermegildo Base; PHT= Ponto Hermenegildo Topo.

### 4.3.3. Ácidos Graxos

A caracterização da fração de ácidos graxos foi realizada através do estudo do fragmentograma  $m/z$  73, íon típico da quebra dos mesmos. A identificação destes compostos foi feita com base na comparação de seus espectros de massas com dados da literatura. No presente estudo, foram identificados apenas *n*-ácidos monocarboxílicos de cadeia saturada. Esses compostos, assim como seus íons moleculares ( $M^+$ ), correspondentes a derivatização com o grupo trimetilsilil, estão listados na Tabela VII.

O fragmentograma obtido das amostras de *n*-ácidos carboxílicos das turfas das praias de Maravilhas e Hermenegildo mostraram perfis similares. A Figura 18 apresenta exemplos de perfis característicos de ácidos graxos das amostras em estudo.

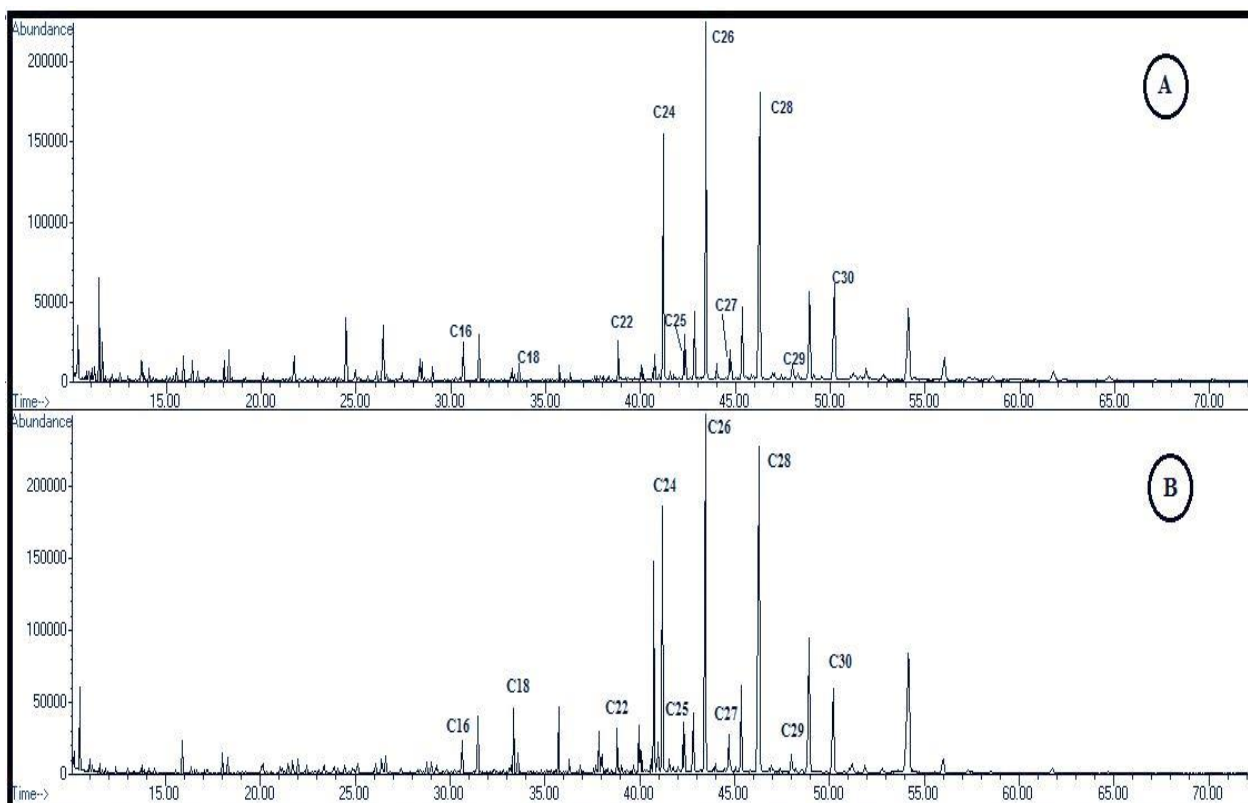
Analisando os fragmentogramas da Figura 18 observamos a distribuição predominante de ácidos monocarboxílicos saturados de cadeia longa, com predominância dos ácidos de cadeias de  $C_{24}$ ,  $C_{26}$  e  $C_{28}$  átomos. Observa-se também a baixa contribuição dos ácidos de cadeias curtas, compostas por menos de 20 átomos de carbono, e a contribuição baixíssima de *n*-ácidos monocarboxílicos de cadeias de numeração ímpar.

**Tabela VII:** Ácidos monocarboxílicos de cadeia linear saturada, identificados no fragmentograma de massas do íon  $m/z$  73 da fração de ácida de extratos das amostras analisadas, e seus correspondentes íons moleculares do ácido derivatizado com o grupo trimetilsilil.

<b>Composto</b>	<b>(M<sup>+</sup>)</b>
<i>n</i> -C <sub>15</sub>	314
<i>n</i> -C <sub>16</sub>	328
<i>n</i> -C <sub>17</sub>	342
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	356
<i>n</i> -C <sub>19</sub>	370
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	384
<i>n</i> -C <sub>21</sub>	398
<i>n</i> -C <sub>22</sub>	412
<i>n</i> -C <sub>23</sub>	426
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	440
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	454
<i>n</i> -C <sub>26</sub>	468
<i>n</i> -C <sub>27</sub>	482
<i>n</i> -C <sub>28</sub>	496
<i>n</i> -C <sub>29</sub>	510
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	524
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	538
<i>n</i> -C <sub>32</sub>	552

M<sup>+</sup> = íon molecular correspondente ao ácido derivatizado com grupo trimetilsilil

A biodegradação de ácidos graxos de cadeia curta ( $\leq C_{20}$ ) é mais rápida do que a dos ácidos graxos de cadeia longa e isso pode afetar significativamente o padrão de distribuição de ácidos graxos nas turfas.<sup>69</sup> Dessa forma, o uso de ácidos graxos como biomarcadores específicos da origem pode ser limitado por efeitos iniciais de biodegradação.



**Figura 18:** Fragmentograma do íon característico (íon base  $m/z$  73) de  $n$ -ácidos graxos, derivatizado com grupo trimetilsilil. (A): amostra PMB (Ponto Maravilhas Base) de turfa. (B): amostra PHT (Ponto Hermenegildo Topo) de turfa.

O índice  $ICP_{AG}$  nos fornece resultados a respeito da maturidade da matéria orgânica em estudo. Os resultados obtidos de  $ICP_{AG}$  (Tabela VIII) para os todas as amostras de turfeira de ambas as praias (Maravilhas e Hermenegildo) indicam matéria orgânica imatura ( $ICP_{AG} > >1$ ). Os valores de  $ICP_{AG}$  determinados variaram de 14,7 e 20,6 para as turfeiras praia de Maravilhas, sendo o maior valor representado no ponto PMT, que pode ser um indicativo de influência de plantas terrenas (gramíneas) sob o local, visto que ceras de plantas possuem valores de  $ICP_{AG}$  maiores que 20.<sup>70</sup> As turfeiras da praia de Hermenegildo apresentaram valores de  $ICP_{AG}$  de 14,3 e 19,8 para as amostras PHB e PHT respectivamente. Estes resultados eram esperados, visto que a matéria orgânica em estudo são turfeiras.

Os valores da  $RTA_{AG}$  (Equação 3) variaram de 17,5 a 25,7 para as turfeiras da praia de Maravilhas. As turfeiras da praia de Hermenegildo apresentaram valores de  $RTA_{AG}$  de 10,1 e 22,4, evidenciando a contribuição dominante de plantas superiores terrestres ( $RTA_{AG} > 1$ ) na origem e formação das turfeiras de ambas as praias, de Maravilhas e de Hermenegildo.

**Tabela VIII:** Resultados para o índice de preferência de carbono ( $IPC_{AG}$ ), e da razão terrestre/aquático ( $RTA_{AG}$ ), aplicado a ácidos graxos.

<b>Amostra</b>	<b><math>IPC_{AG}</math></b>	<b><math>RTA_{AG}</math></b>
PMB	16,5	25,7
PMM	14,7	14,2
PMT	20,6	17,5
PHB	19,8	10,1
PHT	14,3	22,4

PMB= Ponto Maravilhas Base; PMM= Ponto Maravilhas Meio; PMT = Ponto Maravilhas Topo; PHB= Ponto Hermenegildo Base; PHT= Ponto Hermenegildo Topo.

#### 4.3.4. Álcoois

A caracterização dos álcoois foi realizada através do estudo do fragmentograma do íon  $m/z$  103, característicos dos  $n$ -álcoois. A identificação desses compostos foi feita com base na comparação de seus espectros de massas com dados da literatura. No presente estudo foram identificados os  $n$ -álcoois de cadeia saturada, bem como o álcool fitol. Os álcoois lineares identificados e seus íons moleculares ( $M^+$ ) correspondentes aos álcoois derivatizados com trimetilsilil estão listados na Tabela IX.



**Tabela IX:** Álcoois lineares, identificados na forma derivatizada com o grupo trimetilsilil nas amostras de turfa.

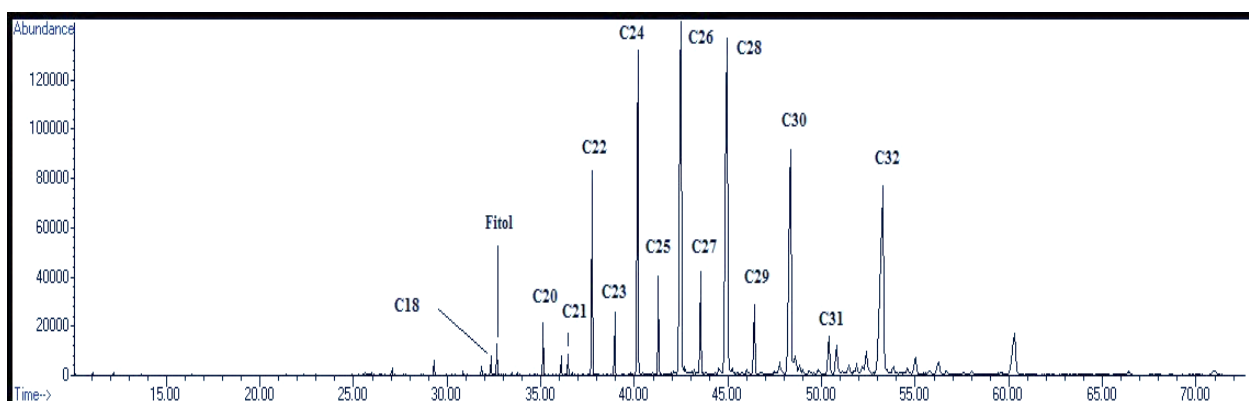
Álcool	(M <sup>+</sup> )*
<i>n</i> -C <sub>12</sub>	258
<i>n</i> -C <sub>13</sub>	272
<i>n</i> -C <sub>14</sub>	286
<i>n</i> -C <sub>15</sub>	300
<i>n</i> -C <sub>16</sub>	314
<i>n</i> -C <sub>17</sub>	328
<i>n</i> -C <sub>18</sub>	342
Fitol (3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecen-1-ol)	368
<i>n</i> -C <sub>19</sub>	356
<i>n</i> -C <sub>20</sub>	370
<i>n</i> -C <sub>21</sub>	384
<i>n</i> -C <sub>22</sub>	398
<i>n</i> -C <sub>23</sub>	412
<i>n</i> -C <sub>24</sub>	426
<i>n</i> -C <sub>25</sub>	440
<i>n</i> -C <sub>26</sub>	454
<i>n</i> -C <sub>27</sub>	468
<i>n</i> -C <sub>28</sub>	482
<i>n</i> -C <sub>29</sub>	496
<i>n</i> -C <sub>30</sub>	510
<i>n</i> -C <sub>31</sub>	524
<i>n</i> -C <sub>32</sub>	538

\*M<sup>+</sup> = íon molecular correspondente ao álcool derivatizado com o grupo trimetilsilil.

Álcoois lineares saturados de cadeia longa de C<sub>22</sub> a C<sub>32</sub> são utilizados como biomarcadores de origem terrestre e os homólogos de cadeia curta de C<sub>12</sub> a C<sub>20</sub> são provenientes de organismos aquáticos.<sup>71</sup>

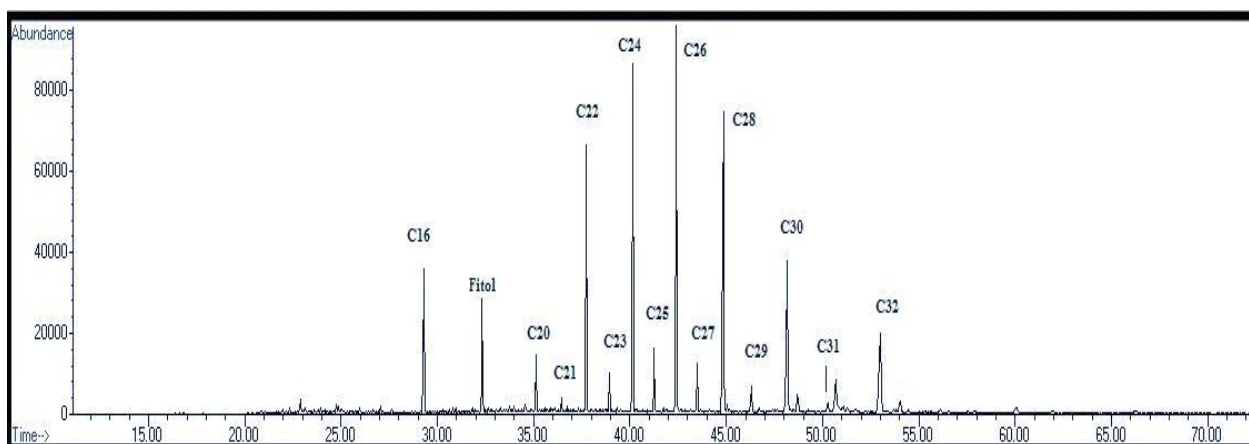
A série dos homólogos de *n*-álcoois apresentada nas amostras variou de *n*-álcoois de C<sub>16</sub> até C<sub>32</sub>. Na turfa da praia de Maravilhas, não ocorreu variação na distribuição do perfil dos *n*-álcoois da base para o topo. Verifica-se a contribuição dos *n*-álcoois de C<sub>18</sub> a C<sub>32</sub>, predominando os pares sobre os ímpares e com máximos de contribuição dos *n*-álcoois C<sub>24</sub>, C<sub>26</sub> e C<sub>28</sub>, caracterizando contribuição de matéria orgânica de origem a partir de plantas superiores terrestres. Devido ao perfil ser similar a todas as amostras deste

perfil a Figura 19 apresenta um exemplo do perfil dos álcoois lineares obtidos nas amostras em estudo da Praia de Maravilhas.



**Figura 19:** Fragmentograma do íon característico (íon base  $m/z$  103) de  $n$ -álcoois, derivatizado com grupo trimetilsilil, para a amostra de turfa PMB (Ponto Maravilhas Base).

Já os perfis dos  $n$ -álcoois das amostras de turfa da praia de Hermenegildo, não se verificou diferenças no perfil das amostras do topo em relação à amostra da base, visto que ambas apresentaram perfil com predominância dos  $n$ -álcoois C<sub>16</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>26</sub> e C<sub>28</sub>, variando somente a proporção dos  $n$ -álcoois de menor faixa de carbonos. Ambas as amostras apresentaram proporções maiores de  $n$ -álcoois com cadeias mais longas, demonstrando que a contribuição de matéria terrestre é maior que a algal em sua origem. A Figura 20 apresenta um exemplo de fragmentograma obtido a partir de uma amostra de turfa em estudo na Praia de Hermenegildo.



**Figura 20:** Fragmentograma do íon característico (íon base  $m/z$  103) de  $n$ -álcoois, derivatizado com grupo trimetilsilil, para a amostra de turfa PHB (Ponto Hermenegildo Base).

O fitol, álcool esterificado na clorofila, foi identificado em todas as amostras. Sua abundância relativamente alta pode ser originária de folhas de origem terrestres, algas, ou plâncton vegetal, ou seja, uma fonte não específica.

A relação terrestre/aquático pode ser representada pela  $RTA_{OH}$  (Equação 3). Os resultados estão mencionados na Tabela X.

Os valores da  $RTA_{OH}$  tiveram uma variação de 2,64 a 33,26 nas turfeiras da praia de Maravilhas, e de 1,79 e 7,42 para as turfeiras da praia de Hermenegildo. Ambos os resultados apresentando aporte alóctone para todas as amostras em estudo. Percebe-se que o valor de  $RTA_{OH}$  aumenta com a profundidade em ambos os perfis, determinando a influência de conteúdo autóctone, como fitoplâncton e zooplâncton na constituição<sup>33</sup> das turfeiras localizadas no topo de cada perfil, característico de um ecossistema costeiro.

**Tabela X:** Razão terrestre/aquático ( $RTA_{OH}$ ), da fração dos álcoois das amostras em estudo.

<b>Amostras</b>	<b><math>RTA_{OH}</math></b>
<b>PMB</b>	33,26
<b>PMM</b>	15,21
<b>PMT</b>	2,64
<b>PHB</b>	7,42
<b>PHT</b>	1,79

PMB= Ponto Maravilhas Base; PMM= Ponto Maravilhas Meio; PMT = Ponto Maravilhas Topo; PHB= Ponto Hermenegildo Base; PHT= Ponto Hermenegildo Topo.

#### **4.3.5. Esteróis**

A identificação dos esteróis presentes nas amostras foi realizada através da comparação dos espectros de massas obtidos com os espectros de massas da literatura e da biblioteca NIST do equipamento. A Tabela XI fornece os esteróis identificados nas amostras.

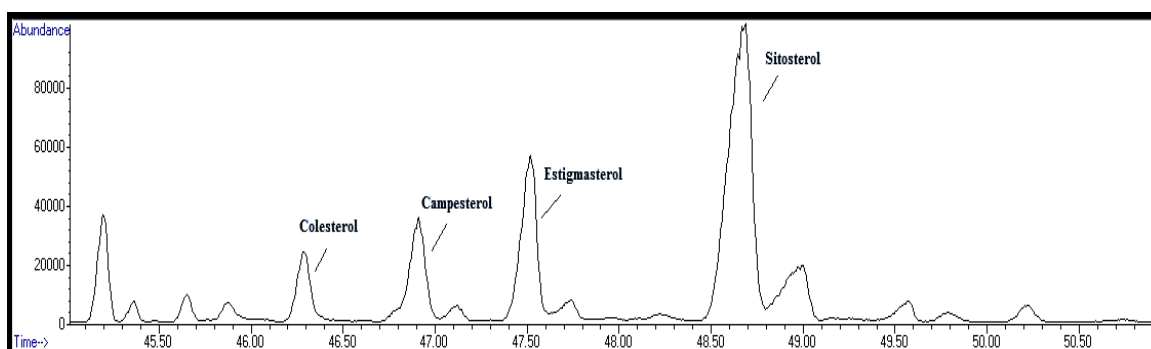
**Tabela XI:** Esteróis,  $m/z$  característicos (pico base) e correspondentes íons moleculares dos esteróis identificados como esteróis derivatizados com o grupo trimetilsilil, presentes nas amostras em estudo.

Composto	$m/z$	(M <sup>+</sup> )*
Colesterol (C <sub>27</sub> )	129	458
Colestanol (C <sub>27</sub> )	75	460
Campesterol (C <sub>29</sub> )	129	472
Campestanol (C <sub>29</sub> )	75	474
Estigmasterol (C <sub>29</sub> )	69	484
Estigmastanol (C <sub>29</sub> )	75	486
Sitosterol (C <sub>29</sub> )	129	486
Sitostanol (C <sub>29</sub> )	75	488

\*M<sup>+</sup>= íon molecular correspondente ao esteról derivatizado com o grupo trimetilsilil;

As amostras das turfeiras analisadas das praias de Hermenegildo e de Maravilhas apresentaram perfil de esteróis muito similares, verificando-se grande abundância dos esteróis C<sub>29</sub> Campesterol, Estigmasterol e Sitosterol, frente à quantidade de Colesterol (C<sub>27</sub>). Um exemplo do perfil destes esteróis obtidos nas amostras em estudo está apresentado na Figura 21.

A presença de esteróis de cadeia carbônica com 29 carbonos (C<sub>29</sub>) nos indica que a origem desta matéria orgânica é predominantemente de plantas terrestres, visto que os mesmos são comuns na cera das folhas dessas plantas,<sup>70</sup> enquanto o colesterol, de 27 carbonos (C<sub>27</sub>), é originário de animais e fitoplâncton.<sup>72</sup>



**Figura 21:** Fragmentograma do íon característico (íon base  $m/z$  129) de esteróis, derivatizado com grupo trimetilsilil, para a amostra de turfa PMM (Ponto Maravilhas Meio).

As amostras provenientes das praias de Maravilhas e Hermenegildo apresentaram predominância de esteróis  $C_{29}$  nas amostras do meio e da base do perfil. Nas amostras do topo, o esterol de cadeia  $C_{27}$  (Colesterol) apresentou abundância relativamente maior, no entanto, os esteróis  $C_{29}$  foram dominantes. Não foram identificados esteróis de cadeia  $C_{28}$ . O diagrama ternário representado pela Figura 22 auxilia na identificação de origem dos esteróis provenientes das turfeiras das praias de Maravilhas e de Hermenegildo, predominantemente originária de vegetais superiores.



**Figura 22:** Diagrama ternário de esteróis, para as amostras de turfa em estudo.

Uma questão importante relacionada aos esteróis é a alteração que pode ocorrer nas estruturas destas moléculas por meio da atividade microbiana em função da diagênese. A razão esterol saturado/esterol insaturado pode ser utilizada para avaliar a hidrogenação da dupla ligação em esteróis. Os de cadeias saturadas, também chamados de estanóis, têm sido reconhecidos como os produtos microbianos de seus esteróis de cadeia insaturada correspondente.<sup>69</sup>

As amostras, de ambas as praias, apresentam razão esterol saturado/esterol insaturado menor que 1, indicando a predominância de esteróis de cadeias insaturadas

(Tabela XII). As amostras de turfa da praia de Maravilhas demonstraram uma maior conversão, principalmente para as amostras de meio e base, apresentando uma abundância relativa de esteróis de cadeia saturada, visto seu maior soterramento, sugerindo um estado mais avançado de transformação da matéria orgânica.

Para a turfa da praia de Hermenegildo, verificaram-se semelhanças no perfil das amostras do topo em relação à amostra da base. Ambas indicam uma baixa ação microbiana na transformação da matéria orgânica, prevalecendo esteróis de cadeias insaturadas.

**Tabela XII:** Razões entre esteróis saturados e insaturados, da fração dos esteróis das amostras em estudo.

Amostras	Colestanol/ Colesterol	Estigmastanol/ Estigmasterol	Sitostanol /Sitosterol	Campestanol/ Campesterol
<b>PMB</b>	0,81	0,89	0,62	0,46
<b>PMM</b>	0,79	1,29	0,88	0,57
<b>PMT</b>	0,38	0,53	0,01	0,06
<b>PHB</b>	0,46	0,54	0,76	0,13
<b>PHT</b>	0,86	0,74	0,37	0,16

PMB= Ponto Maravilhas Base; PMM= Ponto Maravilhas Meio; PMT = Ponto Maravilhas Topo; PHB= Ponto Hermenegildo Base; PHT= Ponto Hermenegildo Topo.

#### 4.3.6. Cetonas

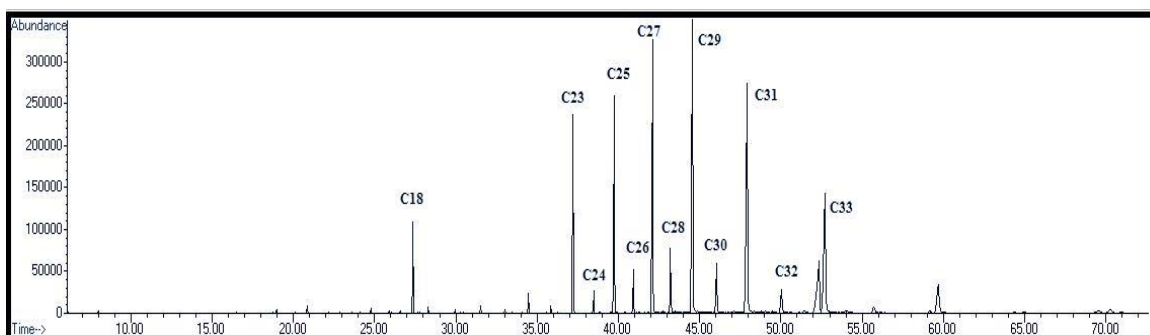
A caracterização das cetonas das amostras de turfa foi realizada através do estudo do fragmentograma  $m/z$  59, íon característico para as cetonas lineares, e fragmentograma  $m/z$  específico para as cetonas cíclicas. A identificação destes compostos foi feita com base na comparação de seus espectros de massas com dados da literatura.

A série dos homólogos de  $n$ -cetonas apresentada nas amostras variou de  $n$ -cetonas de  $C_{18}$  até  $C_{33}$ . Tanto no perfil da turfa da praia de Maravilhas, quanto o perfil da turfa da praia de Hermenegildo, as cetonas lineares não variaram na distribuição de  $n$ -cetonas da base para o topo. Verifica-se que, nas turfeiras de ambas as praias, a contribuição de  $n$ -cetonas de  $C_{18}$  a  $C_{33}$ , predominando ímpares sobre os pares e com máximos de contribuição de  $C_{27}$  e  $C_{29}$ , caracterizando contribuição de matéria orgânica de origem a partir de plantas superiores terrestres. Esse perfil é similar ao perfil dos  $n$ -alcanos, o que sugere que as cetonas podem surgir da transformação microbial mediante  $\beta$  - oxidação

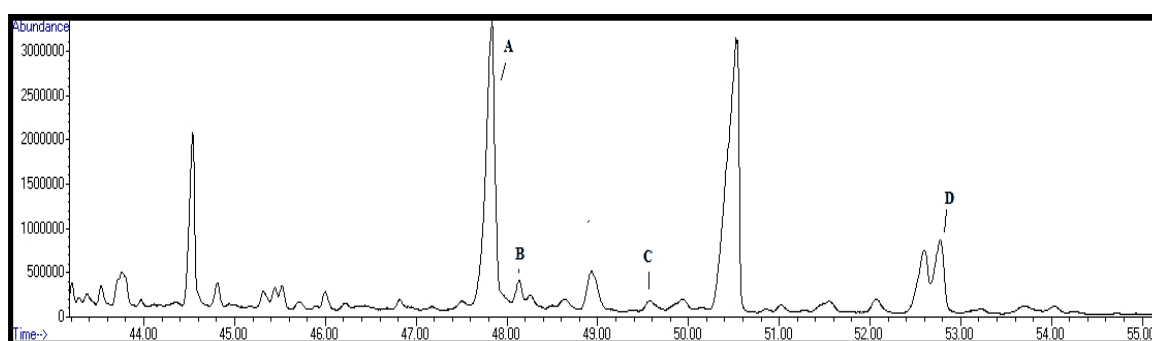
dos alcanos.<sup>45, 73</sup> A Figura 23 apresenta um exemplo do perfil de cetonas lineares obtido nas amostras em estudo.

Baseando-se em Killops & Killops (2005), pode-se afirmar que a presença de cetonas nas tufeiras analisadas é um indício de matéria imatura, visto que não sofreram hidrogenação para perder o oxigênio carbonílico ligado.

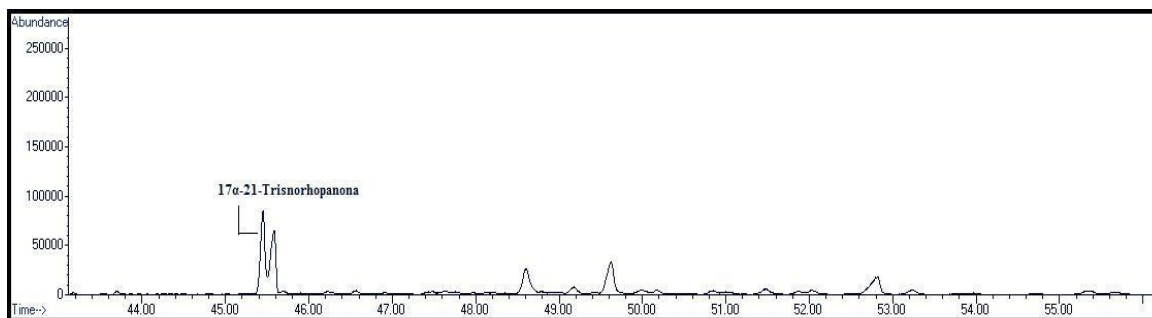
As cetonas foram encontradas em grande abundância para todas as amostras das praias de Maravilhas e de Hermenegildo. A presença de triterpanonas pentacíclicas como 3-Friedelanona,  $\beta$ -amirinona, Lupenona e Taraxenona (Figura 24) em todas as amostras em estudo, nos mostra a presença direta de plantas terrestres, e evidências de contribuição de mangues na formação desta matéria orgânica.<sup>39</sup> A presença do composto Trisnor(17 $\alpha$ )hopan-21-ona (Figura 25) informa que este é derivado de bactéria, uma vez que sua presença é ligada à ação microbiana no processo de diagênese das turfeiras.<sup>74</sup>



**Figura 23:** Fragmentograma do íon característico (íon base  $m/z$  59) de  $n$ -cetonas, para amostra de turfa PMM (Ponto Maravilhas Meio).



**Figura 24:** Cromatograma da fração de cetonas (F5), da amostra de turfa PMM (Ponto Maravilhas Meio): (A) Taraxenona; (B)  $\beta$ -amirinona; (C) Lupenona; (D) 3-Friedelanona.



**Figura 25:** Fragmentograma do íon característico (íon base  $m/z$  191) de Trisnor(17 $\alpha$ )hopan-21-ona, para a amostra de turfa PMM (Ponto Maravilhas Meio).

#### 4.4. RAZÃO C/N E COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA.

Os resultados obtidos para as análises isotópicas e para as razões C/N referentes às turfeiras das praias de Maravilhas e Hermenegildo estão expressos na Tabela XIII.

**Tabela XIII:** Resultados para as razões C/N, e composições isotópicas das amostras em estudo.

Amostra	C/N	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
<b>PMB</b>	24,75	-27,105
<b>PMM</b>	23,86	-26,256
<b>PMT</b>	29,74	-24,468
<b>PHB</b>	27,36	-25,037
<b>PHT</b>	29,77	-26,825

PMB= Ponto Maravilhas Base; PMM= Ponto Maravilhas Meio; PMT = Ponto Maravilhas Topo; PHB= Ponto Hermenegildo Base; PHT= Ponto Hermenegildo Topo.

As amostras de turfa providas da praia de Maravilhas apresentaram valores de razões atômicas C/N que variaram entre 23,86 a 29,74. Estes valores sugerem a sua formação provinda, predominantemente, por plantas vasculares.<sup>57</sup>

As amostras de turfas da praia de Hermenegildo apresentaram valores de razões atômicas C/N de 27,36 e 29,77. Estes resultados nos confirmam a predominância de plantas superiores terrestres na origem desta matéria orgânica.<sup>57</sup>

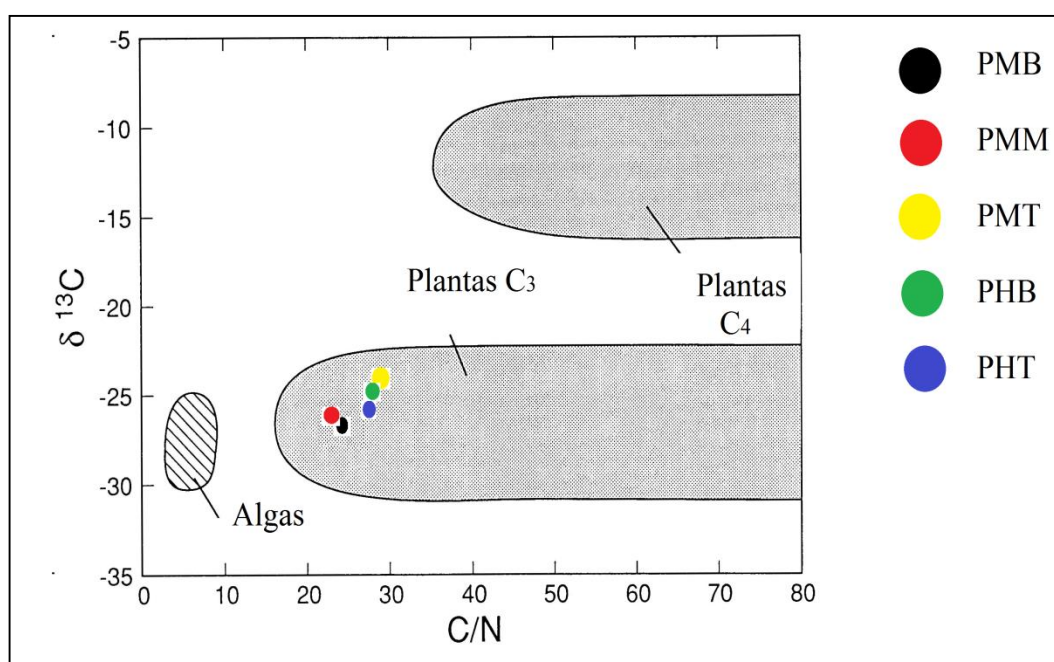
Os resultados para as análises isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  mostraram-se similares para todas as amostras, de ambas as praias.



Para as amostras da praia de Maravilhas os valores variaram de -24,468‰ a -27,105‰, e para as amostras referentes à praia de Hermenegildo, os valores encontrados foram -25,037‰ e -26,825‰.

As plantas C<sub>3</sub>, que incluem árvores, a maioria dos arbustos e ervas, e muitas gramíneas, possuem  $\delta^{13}\text{C}$  com valores aproximados à -27 ‰, que são muito mais baixos do que os dos CO<sub>2</sub> atmosférico (aproximadamente -7,7 ‰).<sup>66</sup> Portanto, as amostras de turfeiras de ambas as praias apresentam origem a partir de plantas C<sub>3</sub>.

A combinação de valores isotópicos e elementares de carbono e nitrogênio é utilizada para auxiliar na melhor discriminação de fontes de origem da matéria orgânica, já que o carbono está presente em abundância na composição da lignina e celulose das plantas terrestres, e o nitrogênio nas proteínas e ácidos nucleicos de algas.<sup>75</sup> A Figura 26 propõe um modelo C/N x  $\delta^{13}\text{C}$ , diferenciando as plantas C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub> e algas de água doce na formação da matéria orgânica sedimentar.<sup>76</sup>



**Figura 26:** Diagrama C/N x  $\delta^{13}\text{C}$ , diferenciando as plantas C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub> e algas de água doce na formação das turfeiras das praias de Maravilhas e Hermenegildo.<sup>76</sup>

Um dado importante em estudos isotópicos da matéria orgânica é a influência de plantas terrestres recentes, influenciando na constituição das turfeiras. As turfeiras localizadas na praia de Maravilhas e Hermenegildo possuem plantas terrestres na altura do topo, que pode influenciar nos resultados de todas as análises no âmbito geoquímico orgânico.

Estudos realizados com raízes de plantas frescas mostram uma margem de valores para análise isotópica na faixa aproximada de -13 ‰ a -18 ‰.<sup>75</sup> Os resultados obtidos para as praias de Maravilhas e Hermenegildo variaram de -24,468‰ a -27,105‰, destacando a não influência das plantas terrestres recentes nas análises realizadas, e a certeza de que a matéria orgânica tratada é toda proveniente do período holocênico.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados de análises químicas, análises geoquímicas orgânicas e análises isotópicas das amostras de turfeiras da praia de Maravilhas e da praia de Hermenegildo, que integram a PCRS, permitem concluir que:

- A partir dos estudos de análises químicas, que incluem análise elementar e análise imediata, pode-se dizer que esses geram resultados típicos de turfeiras desenvolvidas em ambientes costeiros, com elevados teores de cinzas. O índice elevado de Oxigênio em todas as amostras mostra o baixo nível de maturação dessas turfeiras, vindo a justificar seu período de formação dado como Holocênico.
- Os estudos de biomarcadores nos revelaram a origem destas turfeiras. Os biomarcadores *n*-alcanos acusaram resultados característicos de matéria orgânica com predomínio de formação a partir de plantas superiores terrestres para as amostras derivadas da praia de Maravilhas, com exceção da amostra PMT, que apresentou um perfil bimodal, ou seja, possui uma pequena influência algal em sua formação. O perfil registrado de *n*-alcanos oriundos da praia de Hermenegildo apresentou em suas amostras perfil bimodal. Isso se deve ao movimento transgressivo-regressivo do mar, na formação deposicional “laguna-barreira”, onde as camadas mais expostas estão mais susceptíveis às deposições algais, de zooplâncton e fitoplâncton provindos do oceano.
- As análises de biomarcadores *n*-ácidos graxos e *n*-álcoois, junto aos valores de  $RTA_{AG}$  e  $RTA_{OH}$  (maiores que a unidade), evidencia a formação das turfeiras provenientes de vegetais superiores em todas as amostras analisadas. Com a profundidade em ambos os perfis, verifica-se a influência de conteúdo autóctone, como fitoplâncton e zooplâncton na constituição das turfeiras localizadas no topo de cada perfil, característico de um ecossistema costeiro.
- Os estudos de biomarcadores da classe dos esteróis agregam confirmações à respeito da origem das turfeiras das praias de Maravilhas e Hermenegildo. A maior parte dos esteróis encontrados confirmam a origem de matéria orgânica a partir de vegetais terrestres, para todos os perfis de turfeiras de ambas as praias.
- As turfeiras da praia de Maravilhas, de altura PMB e PMM apresentaram uma maior conversão de esteróis para estanóis, justificando uma formação mais antiga

do que a amostra de altura PMT. Esta conversão mostra a evolução do processo bioquímico de degradação, na evolução da carbonificação, e é resultante da ação microbiana. A presença das bactéria foi evidenciada com a presença do composto Trisno(17 $\alpha$ )hopan-21-ona, típico biomarcador bacteriano.

- Os biomarcadores da classe isoprenóides, pristano e fitano, para as tufeiras provenientes da praia de Hermenegildo e de Maravilhas mostraram um ambiente deposicional sub-óxido, visto que as razões entre os valores de pristano e fitano são maiores que a unidade.
- Os estudos das razões C/N e da análise isotópica  $\delta^{13}\text{C}$  das turfeiras das praias de Maravilhas e de Hermenegildo, em todas as amostras de turfeiras estudadas, indicam um aporte predominante de plantas  $\text{C}_3$  em sua formação, ou seja, compreendem a maioria das espécies terrestres, ocorrendo principalmente em regiões úmidas.

A geoquímica orgânica, através da análise de biomarcadores se mostrou uma ferramenta eficiente para a caracterização das turfeiras localizadas nas praias de Maravilhas e de Hermenegildo. A concordância de diferentes parâmetros geoquímicos fornece complementos a estudos realizados na PCRS, como a determinação do ambiente deposicional, origem da matéria orgânica das turfeiras, e no auxílio em reconstruções paleoambientais nesta região.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Barber, K.E.; Chambers, F.M.; Maddy, D.; *Quaternary Science Reviews*. **2003**, 22, 521 - 539.
2. Bindler R.; *Global and Planetary Changes*, **2006**, 53, 209–221.
3. Holden, J.; Shotbolt, L., Bonn, A., Burt, T.P., Chapman, P.J., Dougill, A.J., Fraser, E.D.G., Hubacek, K., Irvine, B., Kirkby M.J., Reed M.S., Prell C., Stagl S., Stringer, L.C., Turner, A., Worrall, F.; *Earth-Science Reviews*, **2007**, 82: 75-100.
4. Campos, J. R. R. , Silva, A. C.; Vasconcellos, L. L.; Silva, D. V.; Romão, R.V.; Silva, E. B.; Graziotti P. H.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo*. **2010**, 34, 1965-1975.
5. Martins, I.L.R., Martins, L.R., Toldo Jr., E. E.; Gruber, N.L.S.; *Processos sedimentares na Lagoa dos Patos. Congresso da Associação Brasileira de estudos do Quaternário*. Porto Alegre, ABEQUA, 1, 191-213, 1987.
6. Villwock, J.A.; Tomazelli, J.C. *Sea level changes and Holocene evolution in Rio Grande do Sul, Coastal Plain, Brazil. International Symposium on Global changes in South America during the Quaternary: Past, Present and Future*. 1989, 192-196.
7. Tomazelli L.J.; Villwock, J.A.; *Revista Pesquisa em Geociências*. **1991**, 18 (1), 13-24
8. Toldo Jr., E.E.; *Revista Pesquisa em Geociências*. **1991**, 18(1), 58-63.
9. Dillenburg, S. R.; Roy, P.S.; Cowell, P.J.; Tomazelli, L.J.; *Journal of Coastal Research*. **2000**, 16 (1), 71-81.
10. Lima , L.G., Dillenburg, S.R.; Medeanic, ; Barboza, E.G.; Rosa, M.L.C.C.; Tomazelli, L.J.; Dehnhardt, B.A.; Caron, F.; *Journal of South American Earth Sciences*. **2013**, 42, 27-38.
11. Tyson, R., *Sedimentary Organic Matter*. Chapman and Hall, London. 1995.
12. Tomazelli L.J.; *Geologia da Planície Costeira*. Edição CIGO/UFRGS, Porto Alegre. **2000**, 375-406.
13. Villwock J.A.; Tomazelli, L.J.; *Notas Técnicas*. Edição CECO/IG/UFRGS, Porto Alegre, RS. **1995**, 8, 1-45.

14. Salgado-Labouriau, M. L., *História ecológica da Terra*, **1994**; São Paulo, Edgar Blücher.
15. Villwock, J. A.; Tomazelli, L. J. "*Costeira do Rio Grande do Sul: gênese e paisagem atual.*" 2006. Disponível em [http://www.mma.gov.br/estruturas/chm/\\_arquivos/cap\\_2\\_lagoa\\_casamento.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/chm/_arquivos/cap_2_lagoa_casamento.pdf)
16. International Peat Society – IPS. *On peat and peatlands: a short introduction*. 1997. Disponível em <http://www.peatsociety.org/>.
18. Aguiar, S. C., *Fontes energéticas brasileiras – inventário/tecnologia: Turfa*. Chesf, Vol I e II, Rio de Janeiro, 1987.
18. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária -EMBRAPA. *Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. **2006**. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos.
19. Brown, P.A.; Gill, S. A.; Allen, S.J.; *Water Research*. **2000**, 34, 3907-3916.
20. Franchi, J.G. *A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados*. Tese de Doutorado - Instituto de geociências, Universidade de São Paulo, 2004.
21. Chen, P.; Cui, J.; Hu, L.; Zheng, M.; Cheng, S.; Mu, K.; *Journal of Integrative Agriculture*. **2014**, 13, 1113–1120.
22. Silva, Z. C. C. *International Journal of Coal Geology*; **2004**, 58, 119– 124.
23. Stach E.; Mackowsky M.Th.; Teichmüller M.; Taylor G.H.;Chandra D.; Teichmüller R.; *Stach's Textbook of Coal Petrology*. Berlin: Gebrüder Borntraeger. 1982.
24. Killops, S.; Killops, V. *Introduction to organic geochemistry*; Blackwell Publishing. 2 ed., 2005.
25. Cranwell, P.A; *Organic Geochemistry*; **1984**, 6, 115–124.
26. Rodrigues Neto, R. *Determinação de Feopigmentos, Proteínas e Lipídios em Sedimento da lagoa de Peri, Ilha de Santa Catarina - SC*. Dissertação de Mestrado em Química- UFSC, 1998.
27. Henrichs, S. M.; *Mar. Chem.*, **1992**, 39, 119 – 149.
28. Schafer, A.. *Fundamentos de ecologia e biogeografia das águas continentais*. EDUNI-SUL/GTZ, Porto Alegre, 1985.

29. Martins, L.R.; *Aspectos deposicionais e texturais dos sedimentos praias e eólicos da PCRS*. Publicação Especial da Escola de Geologia, UFRGS, Porto Alegre. 13, 1967.
30. Caron, F.; *Estratigrafia e Evolução da Barreira Holocênica na região Costeira de Santa Vitória do Palmar, planície Costeira do Rio Grande do Sul, Brasil..* Tese de Doutorado em Ciências – UFRGS, 2014.
31. Lima, G. L.; *Estratigrafia e evolução da Barreira Holocênica na Praia do Hermenegildo (RS)*. Dissertação de Mestrado em Geociências – UFRGS, 2008.
32. Lima, L.G.; Medeanic, S.; Dillenburg, S.R.; *Reconstrução paleoambiental de uma turfeira na praia do Hermenegildo, RS: palinórfos e diatomáceas*. In: Anais. XI Congresso de Abequa, Belém, Pará, 2007.
33. Petters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. Cambridge University Press, 2° ed., v. 1, 2005.
34. Eglinton, G.; Parker, R.J.; Zhai, M.; *Mar Geol.* **1993**, 113, 141-145.
35. Silva, C.G.A. *Caracterização Geoquímica orgânica das rochas geradoras de petróleo das formações de Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná. Porto Alegre*. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
36. Volkman, J.K.; Johns, R.B.; Gillan, F.T.; Perry, G.J.; Bavor, H.J.; *Geochem. Cosmochim. Act.* **1980**, 44, 1133-1143.
37. López, L.; *Biomarcadores, Aplicaciones em la Geoquímica del Petróleo*. Liliana López-Caracas: Universidad Central de Venezuela, Ediciones de la Biblioteca, p. 120, 2013.
38. Tissot, B.; Welte, D.H.; “*Petroleum Formation and Occurrence*”. 2 ed. New York, Springer-Verlag, 1984.
39. Hernandez, M. E. *Molecular and isotopic characterization of organic matter from the Florida everglades and the Florida shelf*. Dissertação de Mestrado em Química-Florida International University, 1998.
40. Peters, K.E.; Moldowan, J.M.; *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. New Jersey, Prentice-Hall, 1993.

41. Volkman, J. K. *Lipid Markers for Marine Organic Matter*. 2. ed., Springer, p. 27-70. 2006.
42. Philp, R.P., *Fossil Fuel Biomarkers – Applications and Spectra*. Elsevier, New York. 1985.
43. Carvalhaes, S.F.; *Filogenia de Cadeias Hidrocarbônicas do Xisto da Formação Irati*. Tese de Doutorado em Ciências – UFRJ, 1979.
44. Rieley, G.; Collier, R.J.; Jones, D.M.; Eglinton, G.; *Org. Geochem.* **1991**, 17, 901-912.
45. Cranwell, P. A.; Eglinton, G.; Robinson, N. *Organic Geochemistry*, **1987**, 11, 513-527.
46. Bourbonniere, R.A., Meyers, P.A. *Limnology and Oceanography*, **1996**, 41, 352-359.
47. Kvenvolden, K.A.; *Nature*. **1966**, 209, 573–577.
48. Jaffé, R. *et al.* *Organic geochemistry*. **2001**, 32, 507-526.
49. Panconst, R. D.; Boot, C. S. *Marine Chemistry*. **2004**, 92, 239-261.
50. Parrish, C. C., *Mar. Chem.* **1988**, 23, 17-40.
51. Ribeiro, M. A.; Knoppers, B. A.; Carreira, R. S.; *Química Nova*. **2011**, 34, 1111-1118.
52. Volkman, J. K. *et al.* *Organic Geochemistry*. **1998**, 29, 1163-1179.
53. Al-Mutlaq, K.F., Standley, L.J., Simoneit, B.R.T. *Applied Geochemistry*. **2008**, 23, 1023-1040.
54. Meyers, P.A.; Ishiwatari, R.; *The Early Diagenesis of Organic Matter in Lacustrine Sediments – Organic geochemistry Principles and Applications.*; Engel, M.H.; Macko, S.A. (Edt.); New York, p 185-209. 1993
55. Volkman, J.K.; *Org. Geochem.* **1986**, 9, 83-89.
56. Martins, C.C.; Gomes, F.B.A.; Ferreira, J.A.; Montone, R.C.; *Quím. Nova*. **2008**, 31, 1008-1014.
57. Meyers, P. A.; *Org Geochem.*, **1997**, 27, 213-250
58. Meyers, P. A., Leenheer, M. J.; Bourbonniere R. A.; *Aq. Geochem.* **1995**, 1, 35–52.



59. Sarazin, G.; Michard G.; Al Gharib, I.; Bernat M., *Chem. Geol.* **1992**, 98, 307–316.
60. Martinelli, L.A.; Ometo, J.P.H.B.; Ferraz, E.S.; Victoria, R.L.; Camargo, P.B.; Moreira, M.Z.; *Desvendando Questões Ambientais com Isótopos Estáveis*. São Paulo: Oficina de textos, 144p. 2009.
61. Farquhar, G.D.; O'Leary, M.H.; Berry, J.A.; *Aust. J. Plant Physiol.* **1982**, 9, 121-137.
62. Machado, D.N.; Novais, R.F.; Da Silva, I.R.; Loureiro, M.E.; Milagres, J.J.; Soares, E.M.B.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo.* **2011**, vol.35, n.3.
63. Fredlund, G.G.; Tieszen, L.L.; *Quaternary Research*, **1997**, 47, 206-217
64. Zaccone, C.; Caselli, G.; Longobardi, F.; Bragazza, L.; Sacco, A.; Miano, T.M.; *Chemical Geology*. **2011**, 285, 124-132.
65. Smith, B.N.; Epstein, S.; *Plant Physiology*, **1971**, 47, 380-384.
66. O'Leary, M. H.; *BioScience*. **1988**, 38, 328–336.
67. Silamiķele, I.; Nikodemus O.; Kalniņa L.; Kušķe E.; Rodinovs V.; Purmalis O.; Kļaviņš M.; *Major and trace element accumulation in peat from bogs in Latvia*. In: "Peat and Mires". Ed. M.Kļaviņš, Riga, University of Latvia Press, pp 96-114. 2010.
68. Klavins, M.; Purmalis, O.; Rodinov, V.; *Estonian Journal of Ecology*, **2013**, 62, 35 – 52.
69. Wöstmann, R., Liebezeit, G. *Mires and Peat*. **2012**, 10, Article 02, 1–13.
70. Andersson, R. A.; Meyers, P. A. *Org. Geochemistry*. **2012**, 53, 63–72.
71. Bataglioni, G. A. *Determinação de biomarcadores geoquímicos em ambiente anóxico da Lagoa da Conceição (SC)*. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.
72. Stefans, J. L. *Caracterização molecular de compostos orgânicos biogênicos e antropogênicos em sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas – Rio de Janeiro (RJ)*. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
73. Lehtonen, K.; Ketola, M. *Org. Geochemistry*. **1990**, 15, 275 – 280.

74. Chaffee A.L., Hoover D.S., Johns R.B., Schweighardt F.K. Biological Markers in the Sedimentary Record (Edited by Johns R.B.), pp 311-345. Elsevier, Amsterdam, 1986.
75. Horák, I. *Relações pedológicas, isotópicas, e palinológicas na reconstrução paleoambiental da turfeira da Área de Proteção Ambiental (APE) Pau-de-Fruta, Serra do Espinhaço meridional – MG*. Dissertação de mestrado, Escola Superior de Agricultura ‘Luiz de Queiróz’, 2009.
76. Meyers, P.A., *Org. Geochemistry*. **2003**, 34, 261-289.