Transformações da Matéria Orgânica: Processos Biológicos

- A matéria orgânica da camada superficial rapidamente sofre transformações biológicas muito eficientes e que reciclam o C entre suas formas orgânicas e inorgânicas. A maior parte do C orgânico já é reciclado pelas bactérias, nos primeiros 100 metros da coluna de água.

Transformações da MO: Processos Geoquímicos

- Outros processos não biológicos , os processos geoquímicos, também atuam de modo efetivo na transformação da MO, porém numa velocidade muito menor que os processos mediados biológicamente.

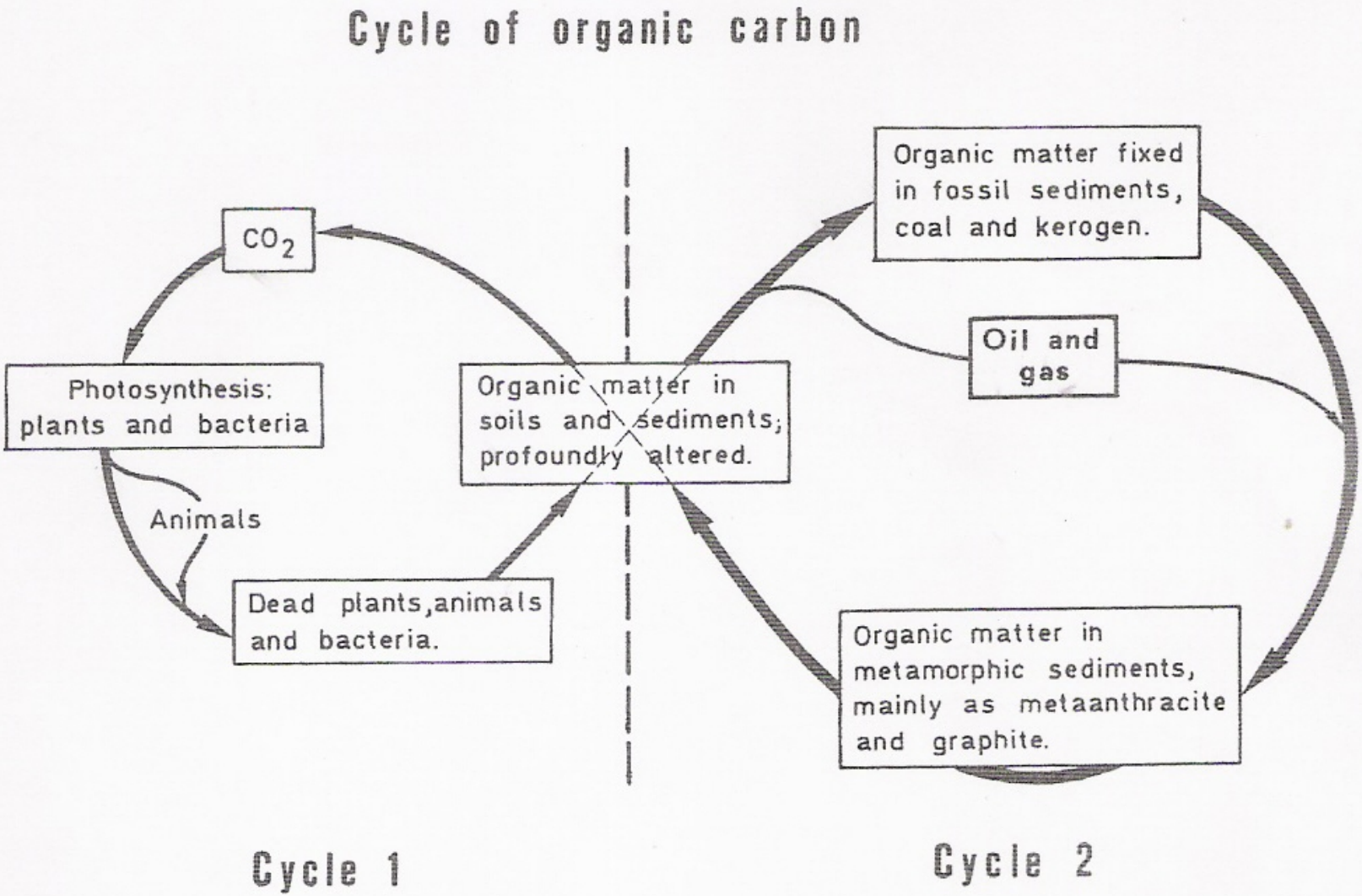


Fig. I.1.6. The two major cycles of organic carbon on earth. Organic carbon is mainly recycled in cycle 1. The crossover from cycle 1 to cycle 2 is a tiny leak that amounts only to 0.01–0.1 % of the primary organic productivity. (After Welte, 1970)

Ciclo biológicos e geoquímicos

- O ciclo biológico da MO envolve cerca de 3X10 x 12 ton de C orgânico e o tempo de ciclagem é curto :da ordem de horas a no máximo uma dezena de anos.
- Já o ciclo geoquímico da MO envolve muito mais C orgânico, cerca de 6X10x15 ton C mas o tempo de ciclagem é muito maior: da ordem de milhões de anos.

Transferência de C entre os dois tipo de ciclos

- O C orgânico é reciclado com muito mais eficiência no ciclo biológico que no geoquímico.
- Apenas uma pequena parte do C da fotossíntese é transferido para o ciclo geoquímico que ocorre nos sedimentos.
- Estima-se que no máximo 0,1% do C da PP seja preservada nos sedimentos marinhos.

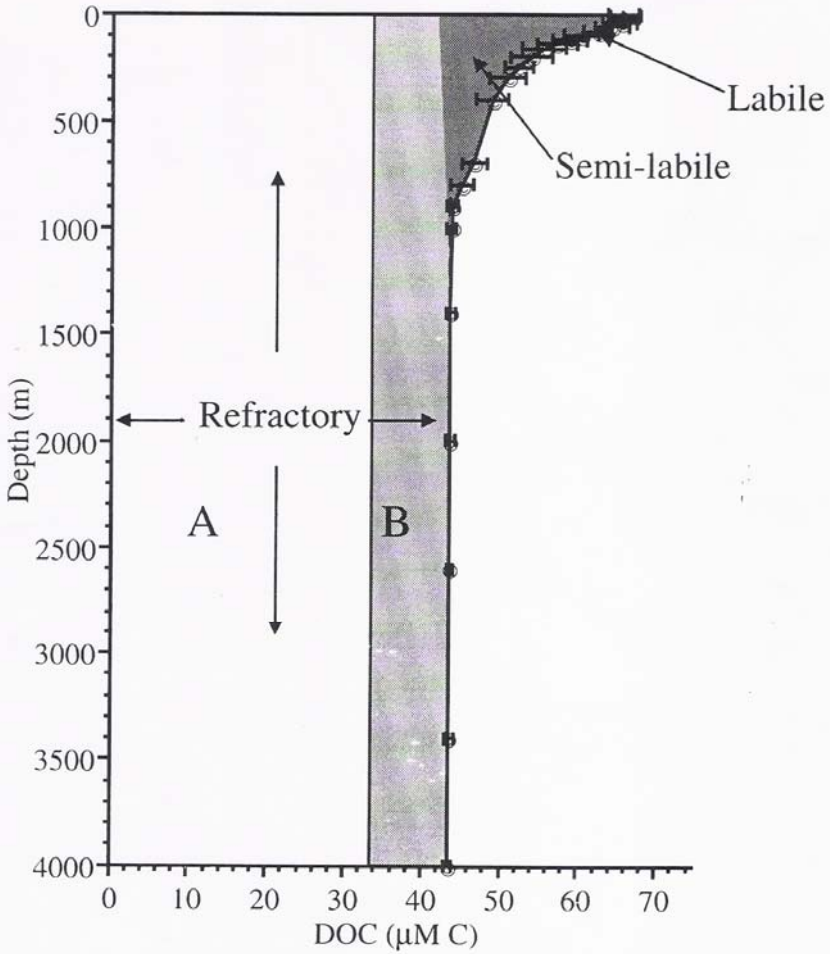
Interfaces dos Processos Biogeoquímicos

Camada Superficial

- Coluna de Água
- Sedimentos
  - Material dissolvido
  - Material particulado

Reatividade da MO na coluna de água

- É importante destacar que a MO dissolvida é constituída de várias frações, que apresentam reatividade química muito diferente .Temos a fração lábil, a semi-lábil e a totalmente resistente à degradação.



re 5 Conceptual cartoon of the various pools of refractory, semilabile, and labile DOC ocean. This figure is based on the mean profile for all DOC data collected at the Bermuda A -series Study (BATS) site in the Northwestern Sargasso Sea. The magnitude and distribut arious pools of lability will vary depending on the location of the study site and the deg nal stratification of the water column (see Hansell, Chapter 15). The refractory pool is d two broad pools based on the deep ocean gradient observed by Hansell and Carlson (1998a) rved the lowest concentration of DOC (34 μM C) in the north Pacific and used this concen

Datação da Matéria Orgânica Dissolvida(MOD)

- A datação por Carbono 14 mostrou que a MOD de oceano profundo é muito mais velha, (cerca de 4000-6000 anos) que a MOD superficial A quantidade de MOD superficial inicial vai depender, é claro, da Produção Primária(PP) pelo fito plâncton

MOD Oceano Profundo

- Já a preservação da MO dissolvida e particulada no oceano profundo não esta diretamente ligada aos ciclos anuais da PP superficial , mas sim aos processos de degradação geoquímicos de longa duração.

Tipos de MO dissolvida: MO lábil (superfície)

- Podemos distinguir três reservatórios de MO no oceano: 1- MO dissolvida lábil (superficial). São moléculas muito reativas do ponto de vista bioquímico : proteínas, carboidratos e lipídeos.

Matéria Orgânica Dissolvida Lábil

- Ela sustenta parte da Produção Bacteriana de MOD A MO lábil pode representar 30 % da Produção Primária local.
- Sua velocidade de ciclagem é muito alta : de minutos ou horas a no máximo alguns dias

MO dissolvida semi-lábil

2- MO dissolvida semi-lábil

- Razoavelmente reativa na coluna de água abaixo da superfície
- Quantitativamente corresponde a diferença de 30 a 40 uM/l entre a MO dissolvida superficial e a MO do oceano profunda.

MOD Semi-lábil

- Sua idade datada com C14 é na faixa de décadas, em contraste com a superficial lábil que é de horas a dias. A idade da MOD de oceano profundo por sua vez é de milhares de anos.

MO dissolvida não reativa (inerte)

- 3-Matéria orgânica inerte
- Quantitativamente é a principal fração da MO dissolvida.Esta MOD inerte do oceano profundo representa 70% da MOD total. Além disso 50% da MOD da coluna de água também é inerte.
- .

Idade da MOD inerte

- Ela resiste muito bem a vários ciclos de mistura completa dos oceanos, estimado em 1000 anos, antes de ser incorporada aos sedimentos. Estima-se que a cada 1000 anos 20 % da MOD inerte seja reciclada por

Reciclagem da MO oceano profundo

- algum tipo de processo, apesar da sua inércia biológica .Se hão houvesse essa reciclagem haveria um acúmulo de MO inerte nos fundos oceânicos no decorrer das eras geológicas.

Formação e reciclagem da MO inerte do oceano profundo

- Além disto sua idade dada pelo C14 seria ainda maior do que 4500 anos (Carlson, 2002) p 127 Ref 1.
- Na verdade como exatamente se forma a MOD bio-refratária e como ela é reciclada ainda são duas questões em aberto na oceanografia.

Panorama Geral Distribuição da MOD

- - A maior parte da MO gerada pela biota por fixação direta do C, excreção do fito e zoo ou ação bacteriana é rapidamente consumida e reciclada na camada superficial
- Uma pequena parcela da MOD resiste bem a ação biológica e vai para o oceano profundo.

Composição da MOD lábil

- Relativamente fácil de caracterizar já que são os produtos da fotossíntese ou excreção e metabolismo do fito e do zooplâncton, grazing ou das bactérias.´É formada de restos de proteínas,lipídeos,carboidratos,
- polissacarideos, etc…

Caracterização molecular da MOD semi-lábil e inerte

A estrutura destes dois tipos de MO: a inerte e parcialmente reativa é bem mais complexa e tem sido objeto de intensos estudos a partir da década de 90.

Novos Enfoques para MOD

- Novos enfoques baseados na bioquímica de macromoléculas ,colóides e géis em solução foram introduzidos. Técnicas analíticas para macromoléculas como HPLC/MS/MS ESI passaram a ser usadas a partir de 2000.

Técnicas de Extração e Fracionamento da MOD

- Além da adsorção em fase sólida em resinas poliméricas tipo XAD-2 e XAD-8,já bem desenvolvida nos anos 80, foi introduzida a ultra-filtração da água do mar. Assim hoje falamos em MOD de baixa e alta massa molecular graças a esta ultima técnica.

Diferenças entre a adsorção em resinas ou C18 e ultrafiltração

- O isolamento da MO pelas resinas tipo XAD-2 ou pelos cartuchos de extração com sílica C18(SPE) depende das inteirações químicas que ocorrem na partição da MOD entre a fase dissolvida e a fase sólida.

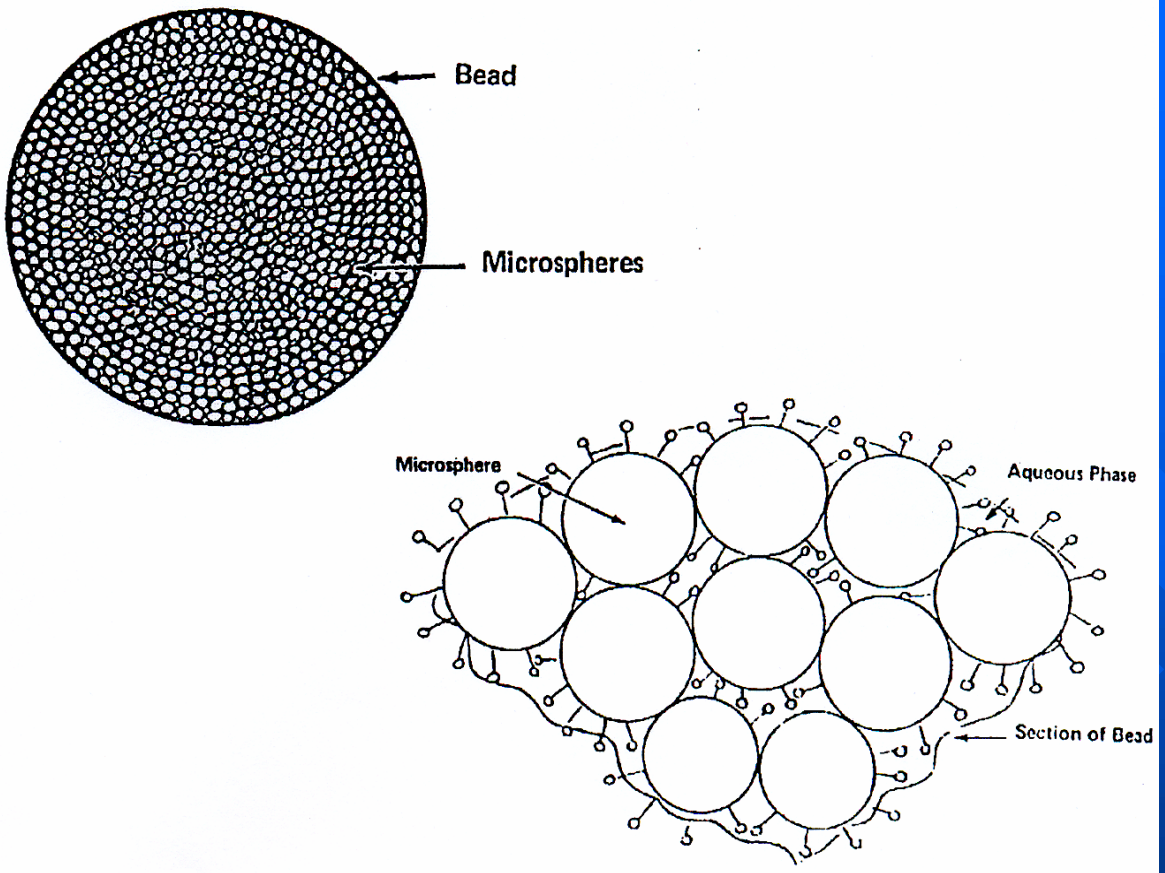


Figure 9. Highly magnified schematic representations of XAD-2/XAD-4 resin beads.

- O pH é um fator critico já que o processo de adsorção envolve grupos hidrofóbicos Recomenda-se baixar o pH da água abaixo de 4 para garantir eficiência da extração. Protonando-se os grupos funcionais melhora extração.

Eficiência da extração em fase sólida : resina XAD x cartucho silica C18

- Mesmo assim as resinas XAD2 adsorvem apenas 25% do DOM. Combinando XAD-8 + XAD-4 chegamos no máximo a 39% do material dissolvido original. Na eluição podem ocorrer mudanças químicas no material original.

Material húmico.

- Este material marinho adsorvido nesta resina ,numa analogia errônea com o extraído de solos com meio alcalino, também é chamado de material húmico. Utilizando os cartuchos de extração de C18 –sílica chegamos a extrair no máximo 35% da MOD original da água costeira

- .Protocolos padronizados são essenciais para haver reprodutibilidade no processo. A eluição da MOD é feita com solventes orgânicos sendo o metanol o mais eficiente.

Ultrafiltração por membrana

- Ultrafiltração ocorre na faixa de 1nm ou seja 0,001um Note que o filtro usual em oceanografia é de 0,2 a 1.2um. Na ultrafiltração retemos inclusive bactérias, vírus e até macromoléculas. Atualmente é usada em escala industrial para purificação de águas.

- Diferentemente da técnica de adsorção em sólidos porosos aqui a separação das frações é física ,ou seja ,por tamanho das moléculas e não pelas inteirações químicas soluto –sólido- solvente.Tal como as resinas apenas cerca de 30% DOM original é recuperado.

Adsorção X Ultrafiltração

- Deste modo os materiais obtidos pelas duas técnicas, adsorção versus ultrafiltração, não serão nunca os mesmos. Foi graças a ultrafiltração porém , que pudemos classificar a MOD marinha em frações de baixo e alto PM.

- As frações de alto e baixo peso moleculares tem reatividades químicas e biológicas bem diferentes no ambiente como veremos mais adiante.
- A reatividade fotoquímica e biológica é fundamental Ordem de Reatividade da MO segundo Amon e Benner(1996) é
- MOP>MOD alto PM >> MOD baixo PM

Colóides

- Colóides são suspensões de material finamente dividido na faixa de 1nm (0,001um)a1000nm(1um) Vold e Vold, 1983). O limite superior do tamanho do colóide é quando ele passa a sedimentar. Um colóide na pratica é uma partícula tão pequena que não sedimenta por gravidade.

Colóides e MOD

- Assim a maior parte dos colóides faz parte do MOD devido aos filtros utilizados em oceanografia que são de 0,2-1,2 um.
- Isto despertou novos enfoques para os processos de agregação de partículas no oceano e estuários(floculação). Metais traço por exemplo que são limitantes em oceano aberto como Fe por ex , são facilmente adsorvidos pelos colóides.

Colóides e Metais Traço

- Foi demonstrado que não só Fe mas Mn.Co, Ni,Cu, Zn e Cd ocorrem na forma coloidal em estuários. Mais de 30 elementos ocorrem como colóides nos estuários
- Wells, 2002 em “Marine Colloids and Trace Metals” Cap 7 Livro Biogeochemistry of Marine DOM

Geopolimeros X Biopolimeros

- Partículas esféricas com 1nm de diâmetro equivalem em tamanho a macromoléculas com Peso Molecular na faixa de 1000 ou seja 1KDalton. Esta também é a faixa de PM dos ácidos húmicos e fúlvicos terrestres

Geoquímica e Processos Biológicos

- As moléculas nesta faixa de massa molecular são classificadas pelos geoquímicos orgânicos como a MOD de alto peso molecular(HMW-DOM).

Caracterização da MO de alto PM

- É feita com base na composição elementar e molecular e também pela sua reatividade devido a processos biológicos ou geoquímicos. Notar que se a MOD de alto PM é ou não coloidal, não esclarece os processos reativos per si mas é um fator adicional a considerar já que colóides tem intensas interações superficiais .

Reações da MO coloidal de alto PM ???

- A grande questão em aberto é: se o comportamento a curto prazo destas moléculas é dominada por processos biológicos ou químicos específicos ou por processos de agregação não específicos como a floculação por ex.
- Na verdade os colóides englobam as bactérias sejam auto ou heterotróficas os chamados “biocolóides”.

Biocolóides ???

- Tradicionalmente na oceanografia
- filtramos a água usando filtros entre 0,2 a 0,8um e distinguimos duas fases :Dissolvida(solutos e colóides)
- Particulada (células e detritos)
- Deve ficar claro que essa distinção é operacional e arbitrária do ponto de vista fisico-químico.

Biopolímeros x Geopolímeros: Formas da MO dissolvida no mar

- Trabalhos recentes indicam que a MO dissolvida na água do mar, apesar das enormes dificuldades da sua caracterização molecular exata , é em boa parte de natureza polimérica.(Eglington& Repeta, 2006).

Diferenças entre a MOD de alto PM e Gelbstoff

- Como as técnicas de isolamento são diferentes: ultrafiltração para MOD alto PM e adsorção em resinas para o gelbstoff os produtos também são diferentes. O material obtido pela ultrafiltração é um biopolimero biologicamente inerte mas de estrutura molecular mais simples que o gelbstoff.

Reações iniciais da MOD

- O material original oriundo da exudação do fitoplâncton , excreção do zooplâncton ou atividade bacteriana, logo é modificado na coluna de água pela biota microbiana.

Tranformação da MO inerte

- A fração que resiste a remineralização oriunda originalmente das proteínas, amino-ácidos, carbohidratos e lípideos sofre reações de condensação e polimerização ,já na coluna de água, dando origem ao gelbstoff (Kalle, 1966).

- Este “gelbstoff” também é incorporado aos sedimentos, passando posteriormente a “humina”e na sequência querogêneo, betume, óleo e gás e por fim grafite.
- Tissot & Welte, 1984

Acidos húmicos ou “ Gelbstoff “

- A rigor está errado falar em substâncias húmicas da água do mar. Originalmente “ humus” designa compostos orgânicos degradados do solo terrestre, que melhoram a qualidade do solo agrícola.

Acidos húmicos marinhos

- O termo foi usado apenas em analogia ao material orgânico não caracterizado do solo. O termo original é “ Gelbstoff”Kalle(1966). , devido ao fato dele conferir cor amarelada à água do mar. Hoje o termo” fração orgânica dissolvida não caracterizada” é o correto.

O Gelbstoff de Kalle ou UDOM

- .”Este “ gelbstoff”, extraído da água do mar por resinas do tipo da XAD-2 ou C18-silica, é amarelo-marrom, e não precipita em meio ácido como faz o ácido húmico terrestre. São materiais muito diferentes quanto a composição elementar e isotópica.

Caracterização do “Gelbstoff”

- O material húmico marinho difere do terrestre. A origem “ humus terrestre” são as plantas superiores . Nos oceanos o gelbstoff vem do fito e da reações da MOD. O humus tem maior massa molecular , sendo constituídos de diferentes moléculas com grupos funcionais.

Caracterização do " Gelbstoff"

- Extensos estudos espectroscópicos foram feitos na década de 70. Análises estruturais detalhadas foram feitas por Stuermer e Harvey(1978).
- Assume-se que através da condensação e polimerização da MOD e dos restos de organismos marinhos se formam os precursores do gelbstoff.

Estrutura hipotética do “ gelbstoff”

- Os compostos envolvidos são os amino ácidos, carboidratos, amino-açucares
- e ácidos graxos polimerizados . A este polímero inicial agregam-se pigmentos carotenóides, hidrocarbonetos e alguns grupos fenólicos. As características gerais do gelbstoff são: leve caráter aromático, poucos grupos fenólicos, alto teor de N e alto peso molecular.

- Já o material húmico terrestre tem mais grupos aromáticos e a relação C/N muito maior pois ele vem das plantas superiores
- Ate hoje sabemos melhor suas propriedades que propriamente sua estrutura exata. “ Sabemos o que os ácidos húmicos fazem mas não o que eles exatamente são”

MACROMOLECULAR MATERIAL (HUMIC SUBSTANCE) IN THE WATER COLUMN AND SEDIMENTS 155

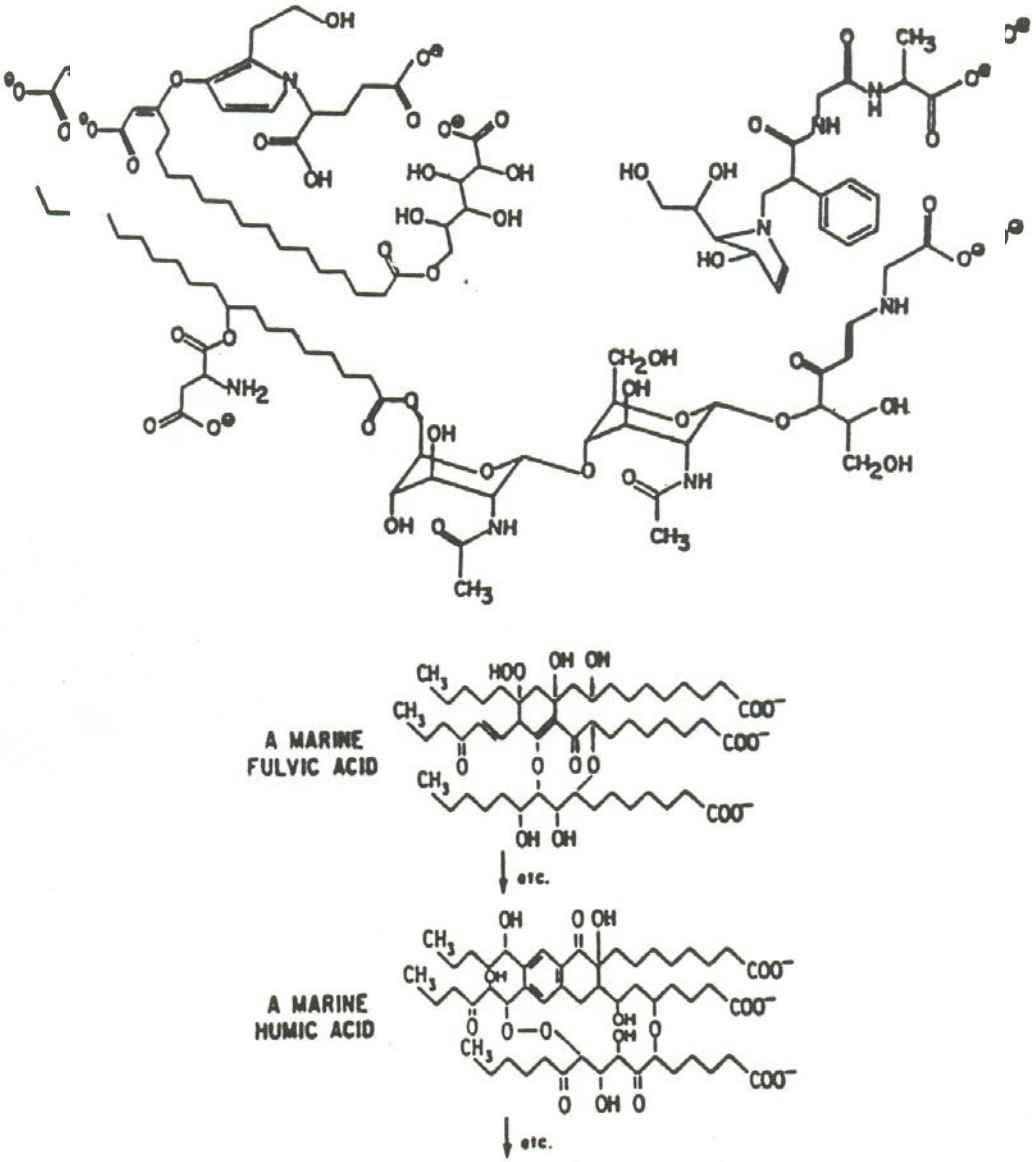


Fig. 1. Models of seawater humic substances (Gagosian and Stuermer, 1977; Harvey et al., 1983).

Fig. 1. Models of seawater humic substances (Gagosian and Stuermer, 1977; Harvey et al., 1983).

MODde alta massa molecular: Biogeopolímeros ?

- –A alta idade da MO de oceano profundo foi inicialmente atribuída a sua complexidade molecular.
- Esta simplificação conceitual originou-se mais uma vez da analogia errônea com a química do solo do húmus.

Geopolímeros da MOD

- Como os materiais do gelbstoff são ricos em grupos aromáticos polimerizados eles não são metabolicamente adequados para o uso pelas bactérias marinhas daí a sua longa vida no oceano .(Gagosian &Stuermer,.1977)

- Em contraste com a MOD oceano profundo a MO superficial tem menor massa molecular(<1000 Daltons), sendo mais rica em carbonos alifáticos e nitrogênio ,sendo portanto mais adequada para o consumo pelas bactérias

Problemas práticos na caracterização molecular da MO dissolvida

- A dificuldade de isolar uma quantidade grande de MO dissolvida para analises químicas detalhadas é uma realidade até hoje. Mesmo com técnicas de adsorção em resinas do tipo da XAD ou em cartuchos de extração SPE obtemos no máximo algumas miligramas do material a partir de várias centenas de litros de água.

- Isto dificulta o fracionamento e isolamento de grupos funcionais ao nível molecular. Análises com RNM do C13 ou outras técnicas espectroscópicas exigem uma certa quantidade mensurável de amostra sólida. A moderna espectrometria de massa acelerada (MAS) talvez venha solucionar o problema já que precisa de muito pouco material, menos de 1mg em geral. O problema da MAS ainda é o custo da mesma.

Matéria orgânica particulada, fluxos e reações na coluna água

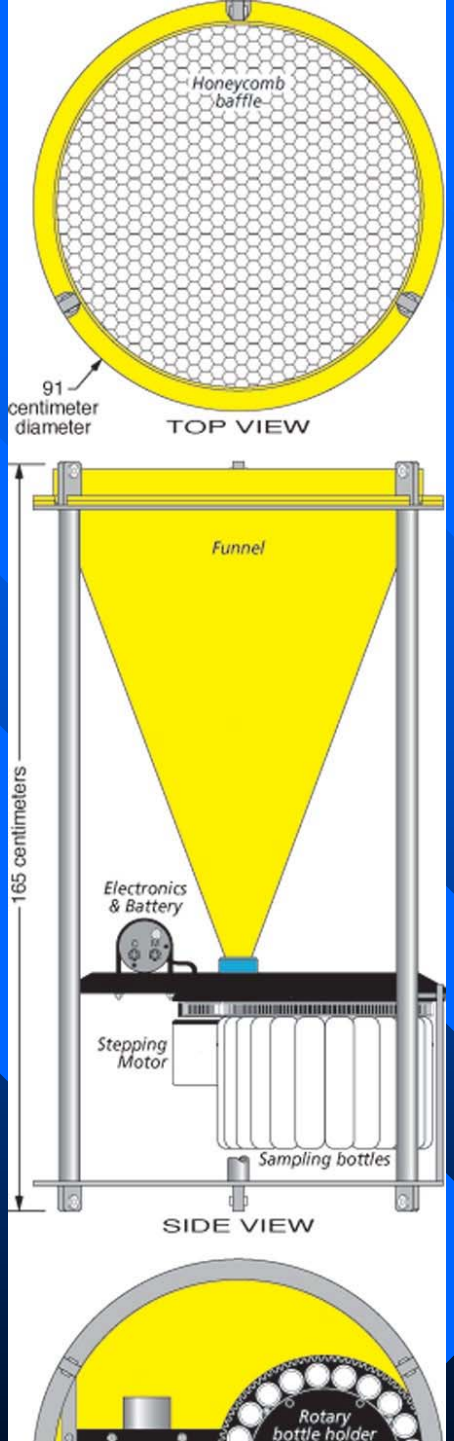
- A maior parte do C orgânico particulado dos oceanos, isto é a matéria viva e seus detritos, encontra-se nos primeiros 100 m da coluna de água. Apenas 10 % do COP consegue atravessar a camada superficial (~100m) e chegar ao oceano profundo devido aos processos biológicos de degradação da MO.

Técnicas de coleta do COP: Filtração

- A técnicas para o isolamento do COP são muito mais simples que para o DOC. Basta filtrar alguns litros de água em filtro de fibra de vidro(GFF 0,7 ou 1,2um) ou acetato de celulose (Millipore 0,45um) para obter varias miligramas de material.

Coleta do COP por armadilhas de sedimentos

- As armadilhas de sedimentos ou “ sediment traps” na verdade são interceptadores de partículas fundeados em vários profundidades e que podem medir o fluxo de COP no tempo. São cones com uma tela protetora podendo ser providos de vários frascos coletores ou não. Podem ser bastante simples ou sofisticados como o da próxima figura.


Honeycomb baffle
91 centimeter diameter
TOP VIEW
Funnel
165 centimeters
Electronics & Battery
Stepping Motor
Sampling bottles
SIDE VIEW
Rotary bottle holder

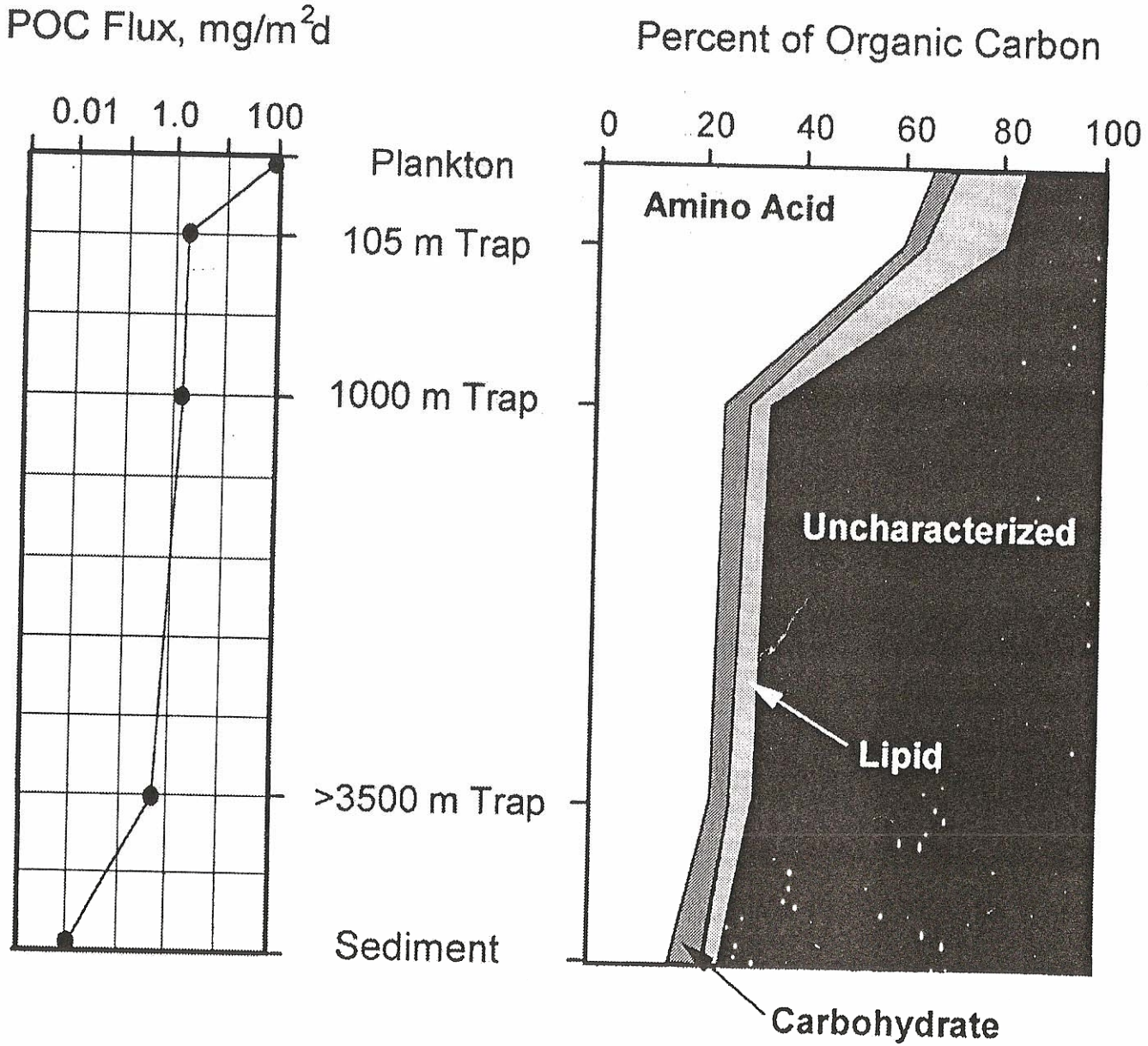


Fig. 1. Particulate organic carbon (POC) fluxes and corresponding fractions of amino acid, carbohydrate, lipid and molecularly uncharacterized organic carbon in plankton, sediment trap and sediment samples from the Equatorial Pacific Ocean (after Wakeham et al., 1997). The fraction of molecularly uncharacterized organic carbon increases with more extensive degradation to become the

Fluxos COP oceano aberto

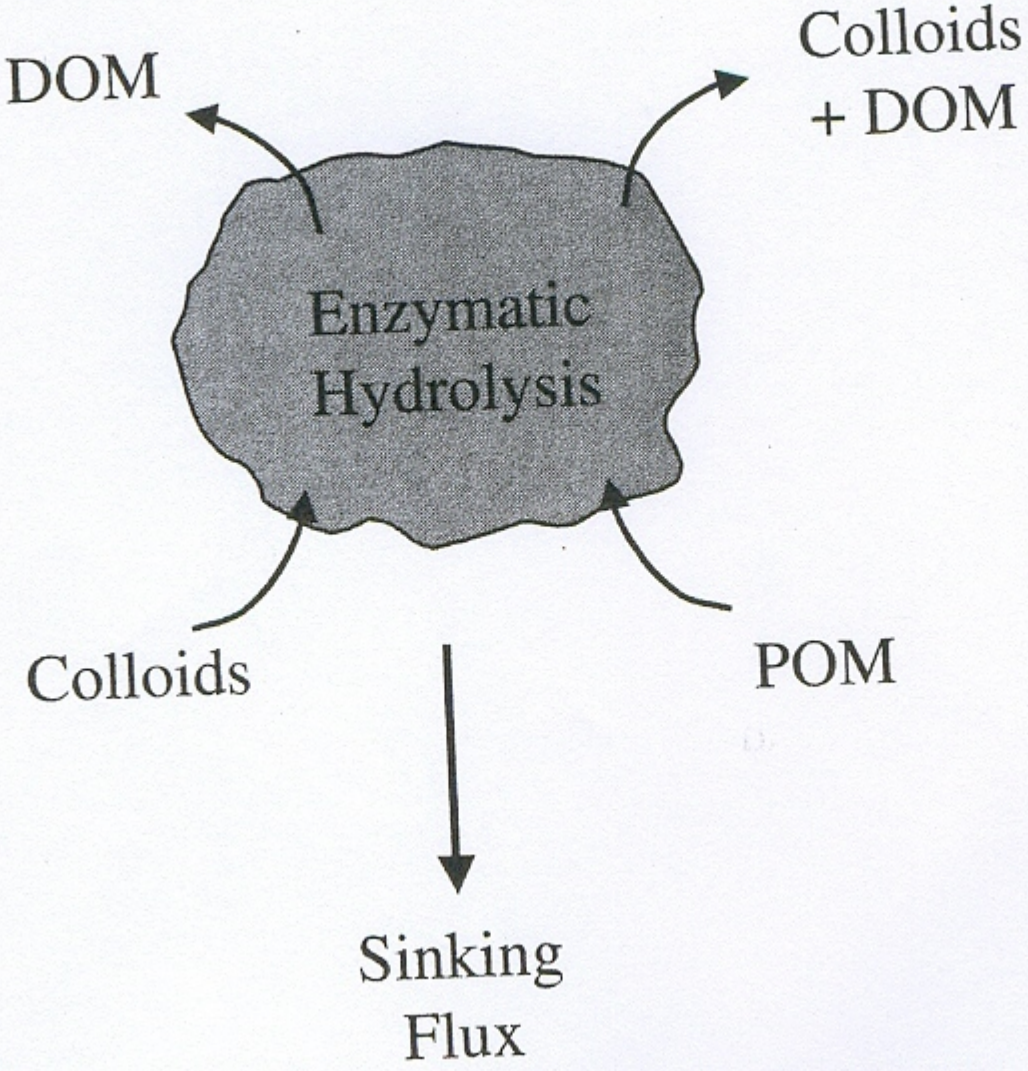
- Estes fluxos de COP foram obtidos pela coleta de plâncton com redes, coletores de partículas(sediment traps) e amostras de sedimentos no Pacifico Equatorial.É importante notar que COP contém principalmente pelotas fecais do zoo oriundas do “pastejo” (grazing) do fito e agregados de restos celulares(“marine snow”).

Papel do Zooplâncton e das Bactérias no fluxo de COP

- O pastejo(grazing) do zoo leva a produção de pelotas fecais e restos de células perdidas na mastigação(sloppy feeding). O zoo pode remover até 77% fito na coluna de água. Experimentos com C14 radioativo do macro zooplancton, tais como copépodes mostraram conversão de até 27 % em peso do fito ingerido em pelotas fecais

Reator Enzimático Bacteriano

- Este material particulado é logo atacado pelas enzimas internas e pelas bactérias que colonizam a partícula descendente.
- As bactérias por sua vez tem altos níveis de enzimas hidrolíticos que solubilizam a partícula ao longo da coluna de água num reator enzimático.


DOM
Colloids
+ DOM
Enzymatic
Hydrolysis
Colloids
POM
Sinking
Flux

Decréscimo do COP com a profundidade

- Ocorre uma brutal redução do fluxo do COP com a profundidade. A maior parte do COP já é remineralizado nos primeiros 100 metros da coluna de água. Do mesmo modo que diminui a quantidade de material também aumenta a proporção da fração não caracterizada molecularmente do COP remanescente.

- Assim sendo é natural que chuva de material particulado vá decrescendo muito com a profundidade. No oceano aberto somente 1% do COP original chega aos 4000 metros de profundidade(Suess, 1980)

Fluxo de COP para os sedimentos

- Além das perdas no trajeto na coluna de água devido a extensa remineralização bacteriana e enzimática, o COP residual que finalmente chega aos sedimentos ainda pode ser degradado biologicamente no próprio sedimento.

- Estima-se que apenas 10% do C fixado na fotossíntese seja transferido para o oceano profundo. Destes 10% que chega ao fundo apenas 1% no máximo é efetivamente preservada nos sedimentos oceânicos. Isto porque a atividade de degradação biológica continua a agir nos sedimentos de oceano profundo.

Degradação do Material Orgânico Particulado

- Como consequência, na média os sedimentos de oceano profundo tem apenas 0,3 % em peso de C orgânico Já em margens continentais mais rasas e em regiões anóxicas, como o Mar Negro por exemplo, ocorre maior soterramento de C orgânico que no oceano aberto e maior preservação.

- No caso do Mar Negro, devido a anoxia das águas depois de uma certa profundidade o teor de C nos sedimentos chega a 4%. Em zonas costeiras tropicais bem oxigenadas como Ubatuba, SP como vimos no curso chega no máximo a faixa de 1%.

Medida do fluxo de partículas no oceano

- Os “ sediment traps” são usados para estimar o fluxo de partículas ao longo da coluna de água. Limitação: Custo do equipamento e manutenção do fundeio.
- O material coletado pode ser analisado quanto a composição e estruturas moleculares exatas e a sua idade determinada pela datação isotópica com C 14. Mesmo assim no COP ainda existe uma parcela não caracterizada molecularmente.

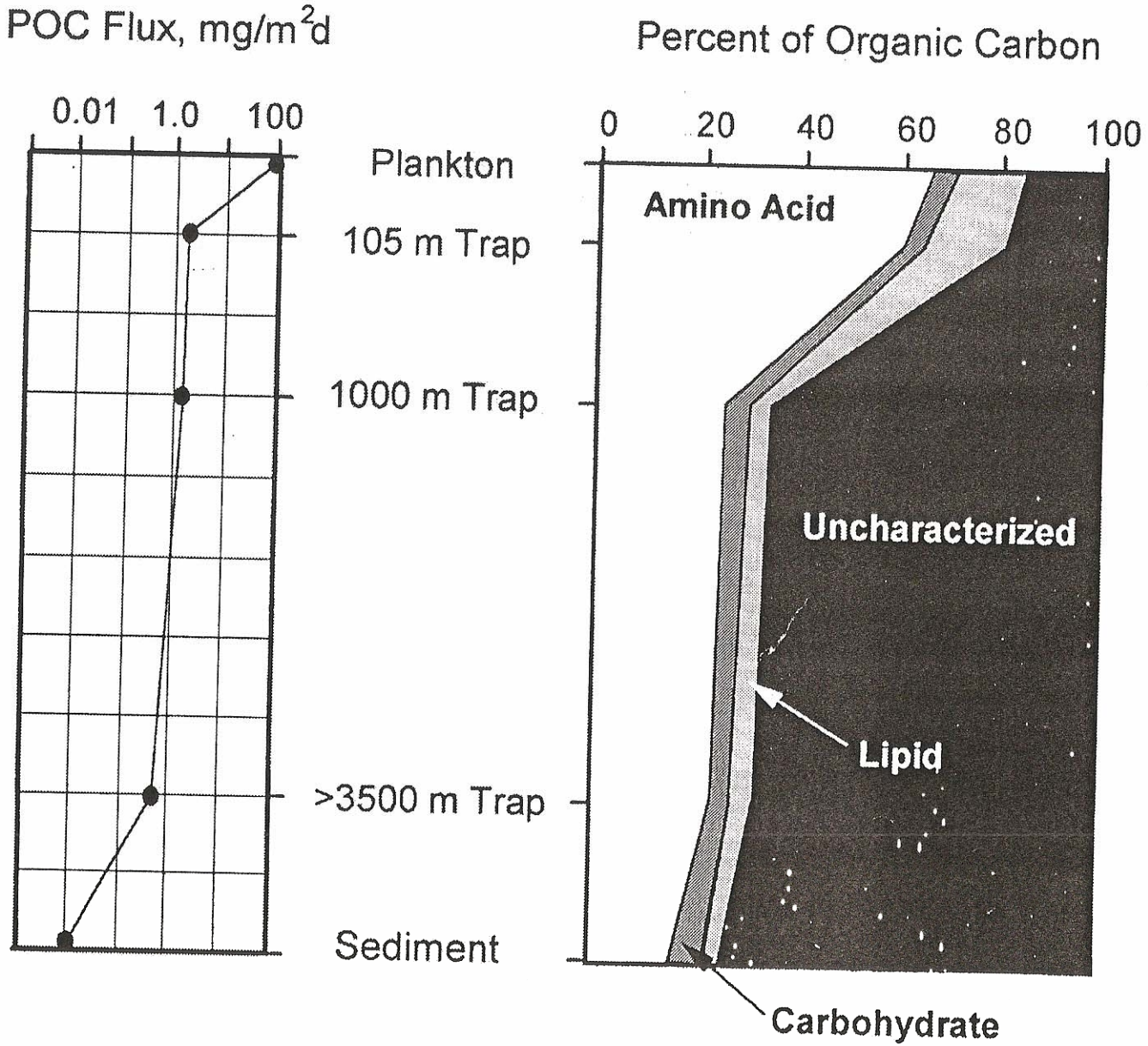


Fig. 1. Particulate organic carbon (POC) fluxes and corresponding fractions of amino acid, carbohydrate, lipid and molecularly uncharacterized organic carbon in plankton, sediment trap and sediment samples from the Equatorial Pacific Ocean (after Wakeham et al., 1997). The fraction of molecularly uncharacterized organic carbon increases with more extensive degradation to become the

Fluxo descendente de partículas na coluna de água

- O Projeto Joint Global Oceans Fluxes Study o (JGOFS), na década de 90, avaliou quantitativamente a “chuva de matéria orgânica” que percorre a coluna de água e o material que chega até os sedimentos.
- A origem da MO é predominantemente biológica e o fluxo descendente pode variar consideravelmente sazonalmente ou de ano para ano.

Controle da velocidade de queda das particulas

- O material mais fino, como as argilas por exemplo pode permanecer muito tempo em suspensão e migra horizontalmente em grande extensão.
- É muito importante lembrar que o material particulado não é só orgânico. Ocorre associação dos compostos orgânicos com os inorgânicos das carapaças(silicatos e carbonatos)

- As partículas maiores, como as pelotas fecais e os outros agregados orgânicos com $CaCO_3$ ou Silicato afundam com mais rapidez devido ao peso.
- Alguns autores postulam que o material orgânico lábíl que chega ao fundo só o faz, porque esta protegido contra a degradação pelo encapsulamento nas matrizes de silicatos e carbonatos.

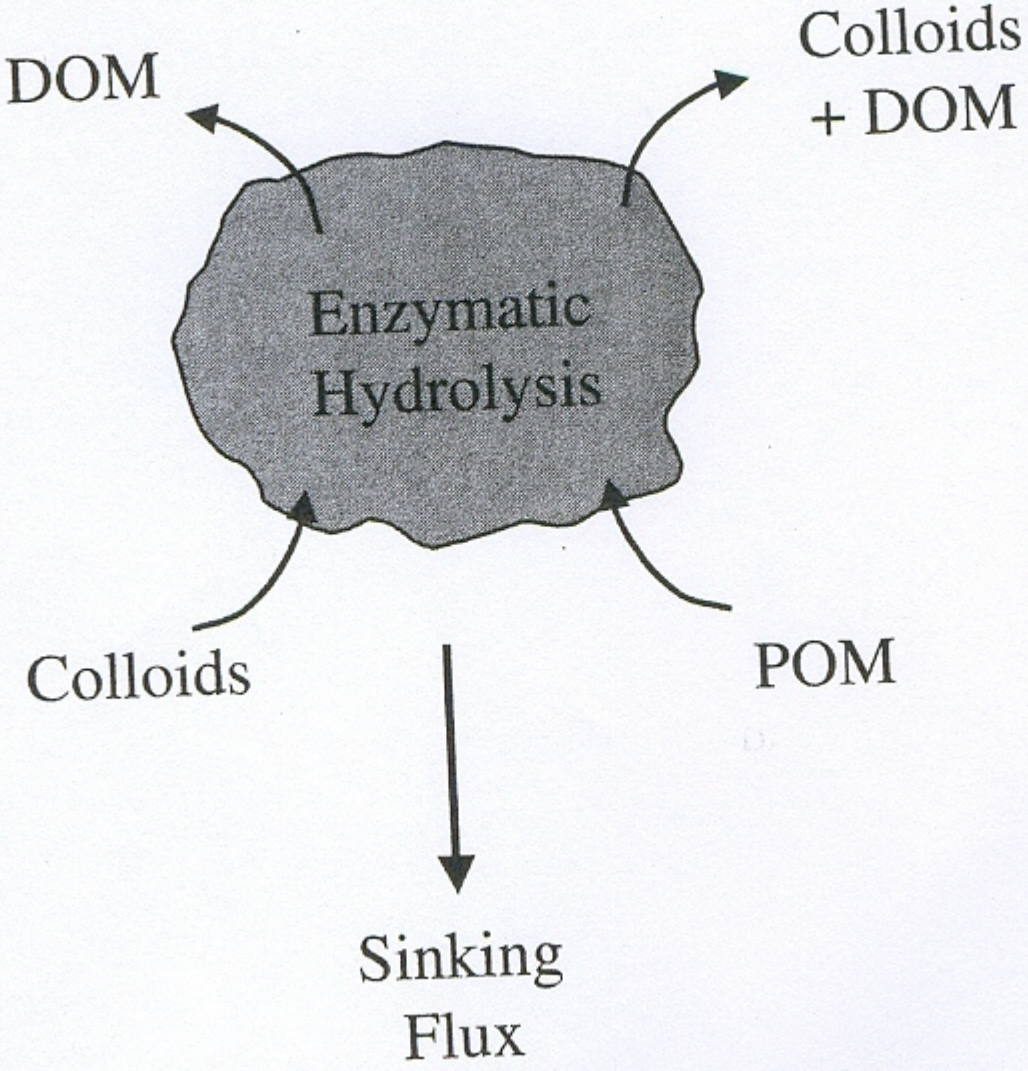
Preservação da MO adsorvida em minerais

- Hedges e Keil(1995) afirmam que a MO que chega ao fundo e é preservada nos sedimentos esta sempre adsorvida em fases minerais que a protegem da degradação. Não fosse essa preservação não existiria MO lábil nos sedimentos

- Assim as proteínas das carapaças dos invertebrados ficam protegidas pela fase mineral. De modo similar a celulose e hemicelulose das plantas superiores são protegidas por uma capa de lignina. Os lipídeos por sua vez se encapsulados no pólen,esporos ou na cutícula das folhas também estão protegidos da degradação

Bomba biológica de C nos oceanos

- As pelotas fecais do zooplâncton , junto com o material não digerido do fito associados ao $CaCO_3$ ou silicatos, são o mais importante meio de transferência do C da superfície para o fundo.
- Esta chuva de partículas maiores afunda 50 a 200 metros por dia, numa concentração média de 20 a 250mg por m2 de superficie mar.


DOM
Colloids
+ DOM
Enzymatic
Hydrolysis
Colloids
POM
Sinking
Flux

Quantidade de C da Bomba Biológica

- Cerca de 10 % da MO do COP resiste a oxidação na coluna de água. Destes 10 % menos de 1% é enterrado e preservado nos sedimentos. Os outros 9% servem de alimento para os bentos e bactérias O C org que chega até os sedimentos representa no máximo 1 % da PP original(Emerson& Edges, 2006)

Fluxos Bentonicos de Carbono Orgânico Oceano Profundo

- Este 1% porém é o grande reponsável por 45 % da respiração no oceano abaixo dos 1000 metros. Os fluxos variam de oceano para oceano, sazonalmente e anualmente.

Variação dos fluxos de partículas no oceano

- A variação anual da PP tem conseqüências importantes nos fluxos do COP para a comunidade bentônica que utiliza a MO destes fluxos como alimento.A alimentação das holoturias de oceano profundo no Atlântico Norte e na Antártica é altamente dependente

Partículas e alimentação do Bentos

da Produção Primária que esta ocorrendo na camada superficial

- Um estudo sistemático da variação relativa dos lipídeos nas holutúrias, ano a ano mostrou isto claramente.
- Tese de Doutorado do Dep Oceanografia de Liverpool orientada pelo Dr George Wolf 2002

MO nos sedimentos de zonas costeiras e estuários

- Em contraste com o oceano aberto, nas zonas costeiras, a proporção de C org. que chega aos sedimentos é bem maior.
- Na zona costeira os rios contribuem significativamente com matéria orgânica terrestre . COD rios varia de 1 a 50mg/l
- COP de 0,5 –20mg/l
- Em Cananéia,por ex., o C orgânico nos sedimentos pode chegar a 2 e até 3% .

Condições para deposição e incorporação da MO nos sedimentos

- Nas “piçarras “, que são os solos das bordas dos canais da laguna de Cananéia podemos ter até 8% em peso de C . Os manguezais e o estuário do Rio Ribeira contribuem com a maior % da MO
- Já na Enseada do Flamengo ,Ubatuba, os sedimentos contém menos C org. O teor máximo é pouco mais de 1% já que lá não existem rios de porte, mas só material terrestre erodido pelas chuvas sazonais.

Soterramento de C orgânico na zona costeira e estuários

- Atualmente o soterramento da MO nos sedimentos só ocorre nas zonas costeiras e na plataforma continental.
- Note porém que maior parte da MO existente nos sedimentos atuais é antiga. Ela foi depositada em eras anteriores e modificada por processos biológicos e geoquímicos

Regiões de maior deposição atual de MO nos sedimentos

- Os únicos locais conhecidos onde ocorre deposição expressiva de MO nos sedimentos recentes são:
- Foz do Amazonas
- Bancos de lama costeiros da Indonésia.

Reações da MO nos sedimentos

- Uma vez incorporada ao sedimento imediatamente começa a transformação fisica e química da matéria orgânica, isto é o que a geologia chama :diagênese.
- Diagênese da MO nos sedimentos
- Simultaneamente ocorrem os processos biológicos (degradação oxidativa) e os geoquímicos(reações de poli condensação)

Reações microbianas de degradação no sedimento

- A degradação microbiana na coluna de água é muito eficiente. Apenas 10% da MO produzida na superfície resiste a degradação microbiana e consegue atingir o fundo.
- Evidentemente a taxa de degradação da MO no sedimentos depende do grupo funcional. Proteínas e carbohidratos degradam mais rapidamente que os lipídeos.

Preservação seletiva nos sedimentos

- . Mesmo assim são encontrados traços de proteínas e carbohidratos até em sedimentos do Pré-Cambriano. A possibilidade de preservação da MO no sedimento depende de um existir um certo grau de proteção.As proteínas dos invertebrados marinhos, por exemplo estão recobertas por películas minerais de silicatos e carbonatos

Preservação seletiva da MO

- Outro exemplo é a celulose e a hemicelulose de plantas terrestres, que são protegidas por uma camada de lignina externa.A lignina é um dos biopolímeros mais resistentes a biodegradação na natureza.
- Os lipídeos por sua vez, se estão na forma encapsulada com no pólen, esporos, sementes e cutículas também estarão protegidos da degradação.

Table 4.5 Inventory of selected biomacromolecules, their occurrence in extant organisms, and their potential for survival during sedimentation and diagenesis (after Tegelaar et al. 1989 and de Leeuw and Largeau 1993; see there for chemical structures). The 'preservation potential' ranges from - (extensive degradation under all depositional conditions) to ++++ (little degradation under any depositional conditions).

Biomacromolecules	Occurrence	'Preservation potential'
Starch	Vascular plants; some algae; bacteria	-
Glycogen	Animals	-
Poly-β-hydroxyalkanoates	Eubacteria	-
Cellulose	Vascular plants; some fungi	-/+
Xylans	Vascular plants; some algae	-/+
Galactans	Vascular plants; algae	-/+
Gums	Vascular plants	+
Alginic acids	Brown algae	-/+
Dextrans	Eubacteria; fungi	+
Xanthans	Eubacteria	+
Chitin	Anthropods; copepods; crustacea;fungi; algae	+
Proteins	All organisms	-/+
Mureins	Eubacteria	+
Teichoic acids	Eubacteria	+
Bacterial lipopolysaccharides	Gram-positive eubacteria	++
DNA, RNA	All organisms	-
Glycolipids	Plants; algae; eubacteria	+/++
Polyisoprenoids (rubber, gutta)	Vascular plants	+
Polyprenols and dolichols	Vascular plants; bacteria; animals	+
Resinous polyterpenoids	Vascular plants	+/++
Cutins, suberins	Vascular plants	+/++
Lignins	Vascular plants	++++
Sporopollenins	Vascular plants	+++
Algaenans	Algae	++++
Cutans	Vascular plants	++++
Suberans	Vascular plants	++++

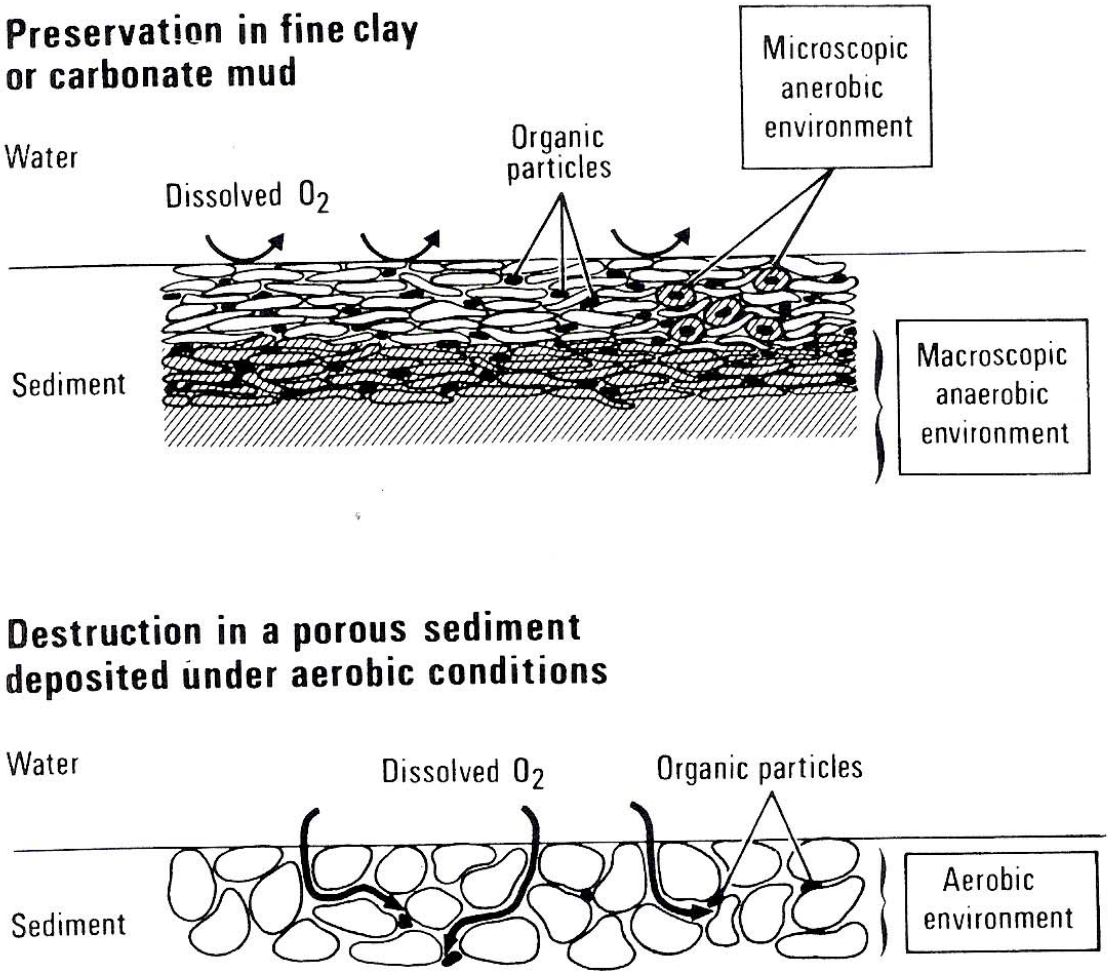


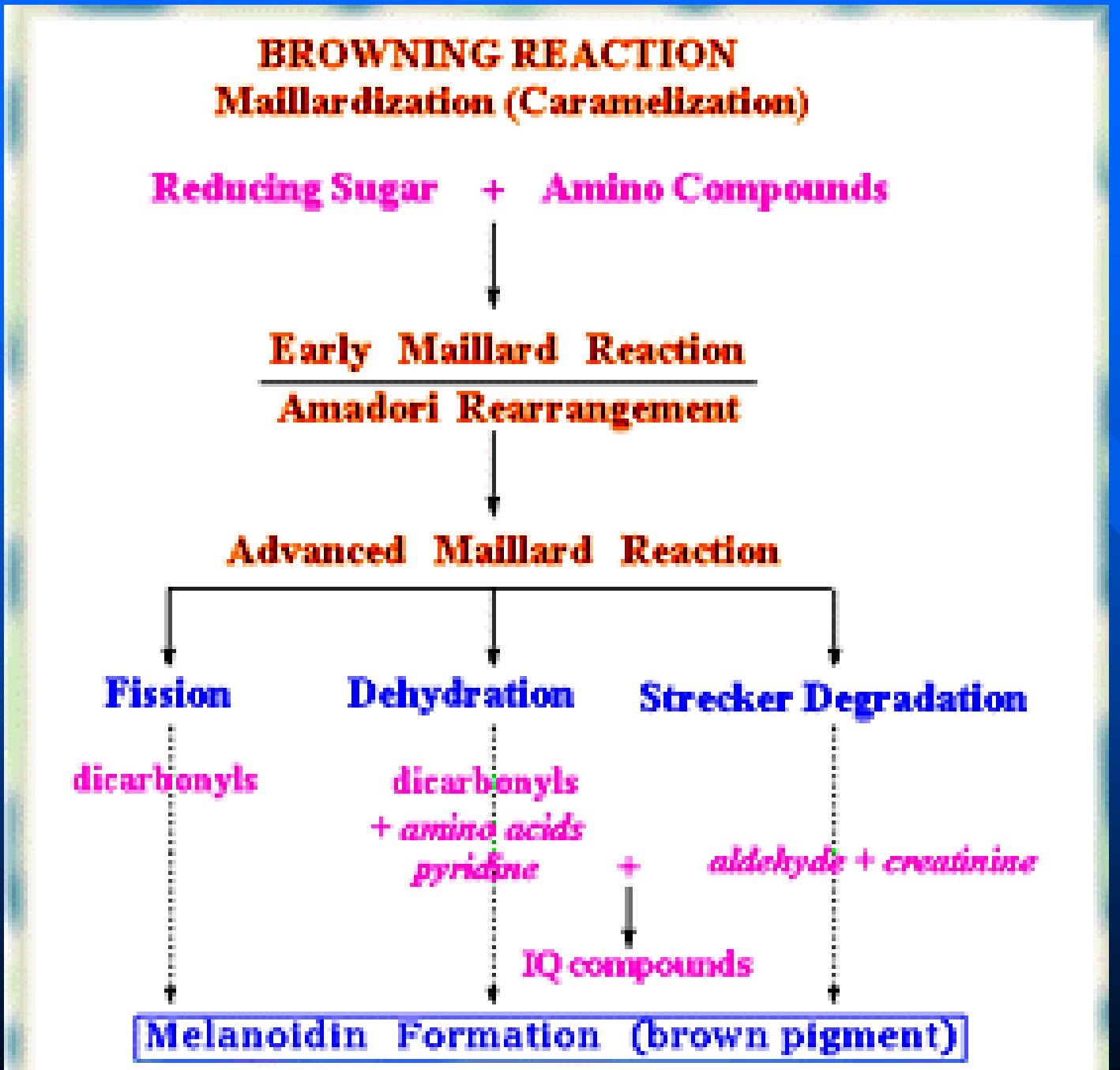
Fig. II.2.1. Preservation or destruction of the organic matter in a freshly depo sediment. In a fine clay or carbonate mud *(top)*, pore water becomes a nearly cl microenvironment. There is no replenishment of oxygen, and anaerobic condition rapidly established, first on microscopic, then on a macroscopic scale. In a porous deposited under aerobic conditions *(bottom)*, free circulation of water conta dissolved oxygen results in the destruction of the organic matter

Formação de Geopolímeros

- O material oriundo da degradação microbiana passa a sofrer reações de condensação formando os geopolímeros Talvez a analogia mais simples e do nosso cotidiano sejam as reações de escurecimento de Maillard. Aminoácidos e carbohidratos, quando aquecidos, formam polímeros marrons mas por reações complexas e até hoje mal elucidadas.

Reações de Maillard

- Na culinária a reação de Maillard se traduz pela caramelização obtida no aquecimento
- em forno ou em frituras(casquinha marrom)
- Nos sedimentos podem ocorrer reações similares entre os carboidratos e amino ácidos, levando a formação de um material marrom polimérico chamado de melanoidina
- (Hedges, 1978)


BROWNING REACTION
Maillardization (Caramelization)
Reducing Sugar + Amino Compounds
Early Maillard Reaction
Amadori Rearrangement
Advanced Maillard Reaction
Fission
Dehydration
Strecker Degradation
dicarbonyls
dicarbonyls
+ amino acids
pyridine
+
aldehyde + creatinine
IQ compounds
Melanoidin Formation (brown pigment)

Formação de materiais húmicos e querogêneos nos sedimentos

- Os lipídeos e os produtos de degradação da lignina também passam por reações de policondensação . Os produto finais de todas reações dos diferentes grupos funcionais(Diagênese) são geopolímeros marrons, que recebem diferentes denominações dependendo do ambiente.

Produtos da diagênese

- Assim se gerados no solo são as huminas , nos sedimentos marinhos e lacustres de querogênos e nas minas de carvão de “carvão marrom”
- O modelo clássico da formação do querogêneo envolve reações condensação dos produtos da decomposição microbiana da MO original, com os outros que resistem ou escaparam da degradação microbiana.

Etapas da Diagenese(Tissot& Welte, 1984)

-Degradação Bioquímica(Bactérias)

- -Policondensação
- A etapa final na parte mais profunda dos sedimentos é a formação dos produtos insolúveis.
- Estas duas reações são concomitantes na interface sedimento –coluna de água

Processos biológicos X geoquímicos

- A medida que a MO nos sedimentos é transformada,ela perde cada vez mais sua assinatura bioquímica original. A medida que os processos geoquímicos passam a predominar, aumenta a T e P e ocorre perda dos grupos funcionais originais. Cai o teor de grupos Metila, Oxigênio, Nitrogênio e finalmente Hidrogênio restando no fim o Carbono elementar , em várias formas

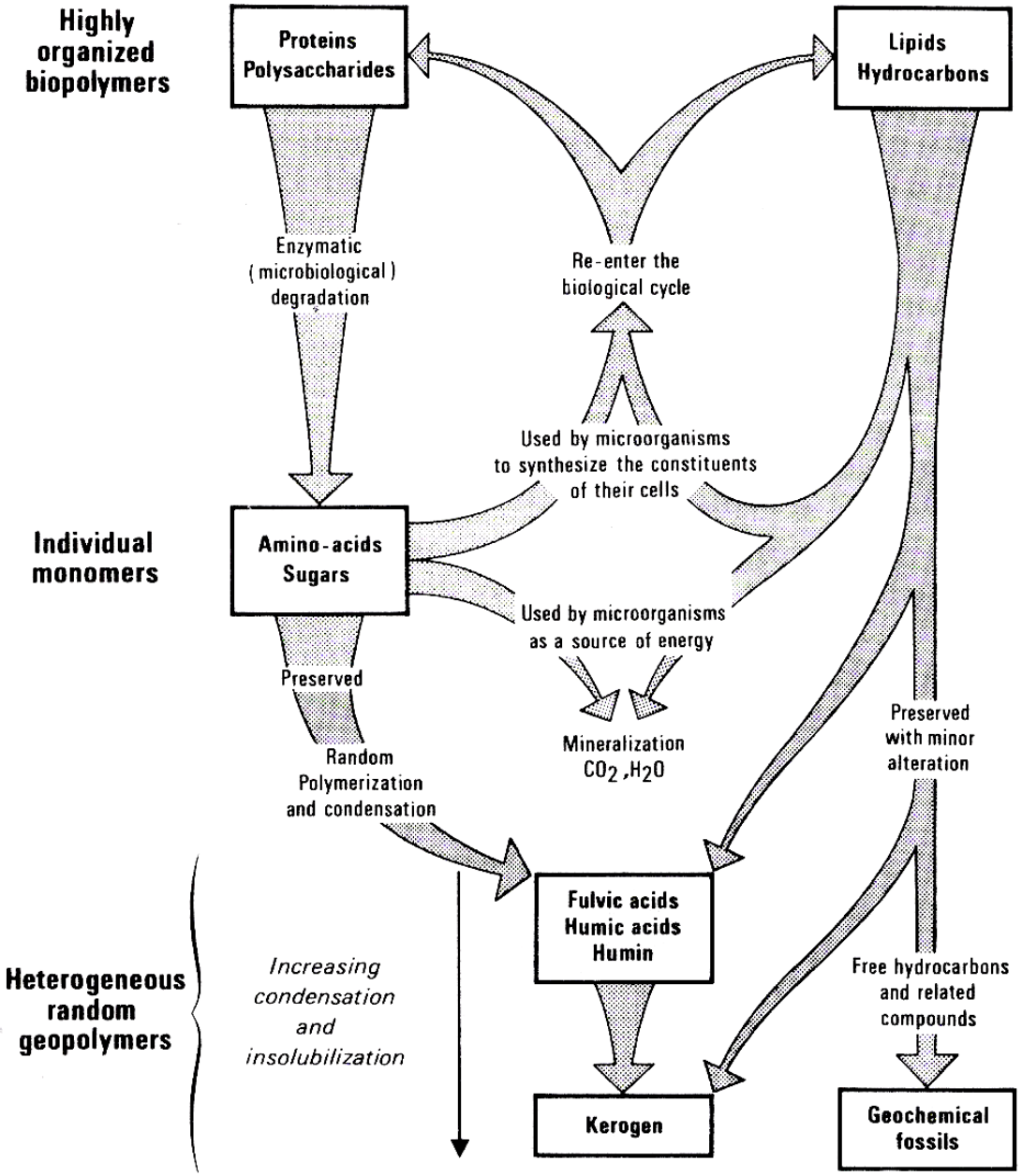


Fig. II.2.10. Fate of organic material during sedimentation and diagenesis, resulting in two main organic fractions: kerogen and geochemical fossils

Querogêneo

Segundo Tissot & Welte(1984) o querogêneo é a fração orgânica das rochas sedimentares que é insolúvel nos solventes orgânicos, sendo a fração solúvel o betume.

- Segundo Dicionário Houaiss(2003) é: a matéria orgânica de composição complexa contida nos xistos betuminosos, que pode servir para produção de hidrocarbonetos análogos aos de petróleos pesados

Caracterização do querogêno

- È claro que este material é muito difícil de ser caracterizado quimicamente sem alteração da sua estrutura original durante a analise química convencional. É preferível usar métodos físicos como difração de elétrons, Raio-X , espectroscopia infravermelha e Ressonância Magnética Nuclear para caracterizar o querogêno no estado natural.

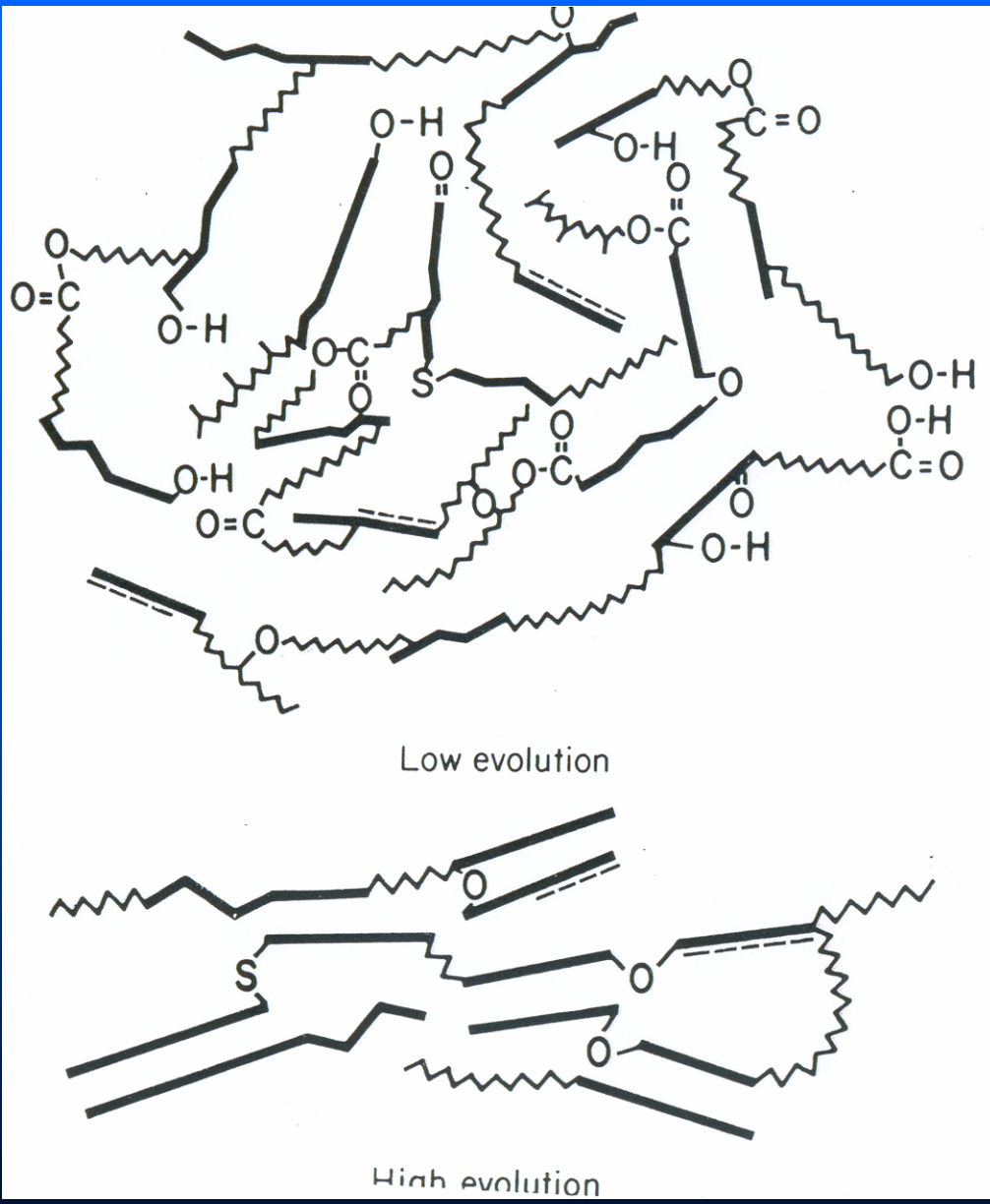


Fig. II.4.8. Structural model of macromolecular arrangements occurring in kerogen (type II). *Top:* immature kerogen, corresponding to a low evolution stage. *Bottom:* the same kerogen after reaching a high evolution stage through catagenesis. (After Tissot and Espitalié, 1975)

Aromatic cycles
Heterocycles
Saturated cycles
Aliphatic chains

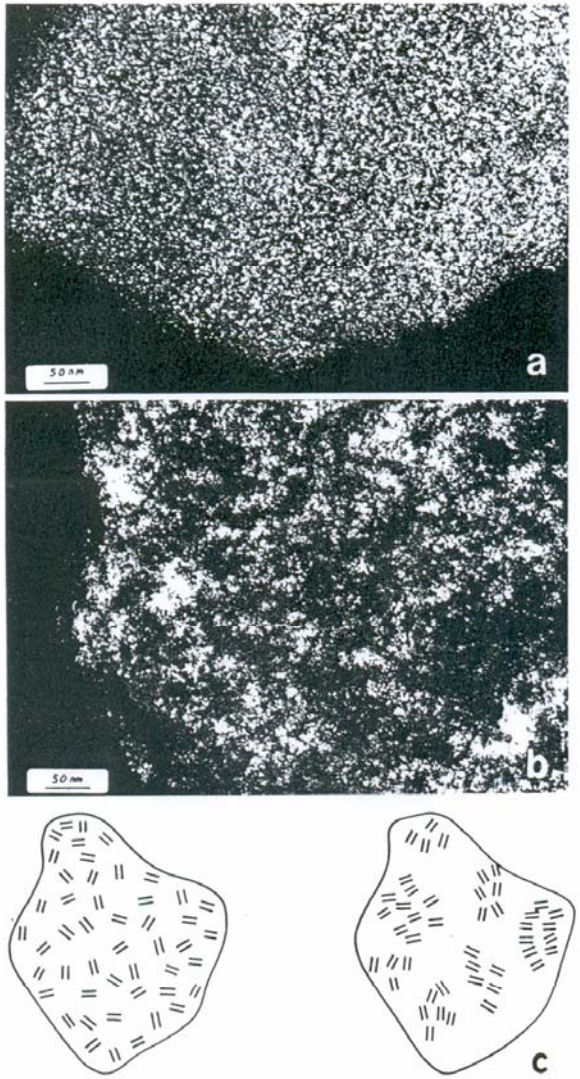


Fig. II.4.5a–c. Electron micrograph of kerogen: dark field technique. *Illuminated areas* are related to carbonaceous structures. (a) Immature kerogen, where the stacks of aromatic sheets are still orientated at random. The sample corresponds to the diagenesis–categenesis boundary, and catagenetic rearrangements have not yet started. (b) Very mature kerogen, where aggregates or clusters appear. Within these clusters, aromatic sheets show a parallel orientation. The sample corresponds to the catagenesis–metagenesis boundary: catagenetic rearrangements are completed. (c) Schematic representation of the orientation of the aromatic sheets corresponding respectively to (a) *(left)* and (b) *(right)* (A. Oberlin and J. Boulmier)

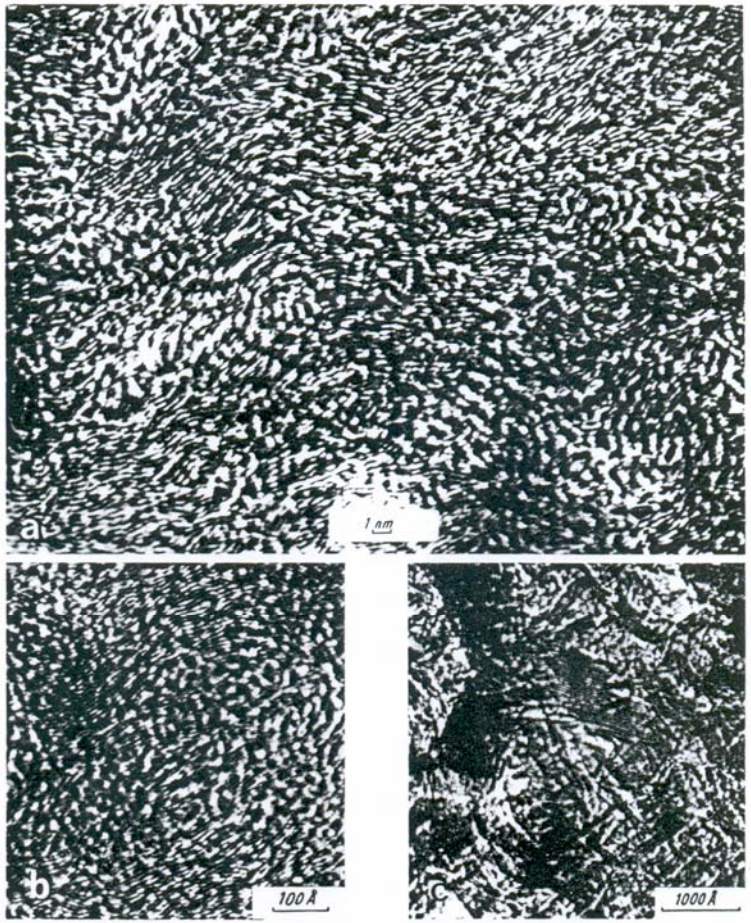


Fig. II.4.6a–c. Electron micrograph of kerogen: lattice fringe technique. This technique, using interferences of normal and diffracted beams, allows a visualization of the aromatic sheets. These are marked in the micrograph by a succession of several parallel black and white stripes. (a) *Top:* very mature kerogen corresponding to the catagenesis–metagenesis boundary (vitrinite reflectance 2.4%). *Bottom:* development of the aromatic sheets in anthracite is shown for comparison: (b) natural anthracite; (c) anthracite heated to 1000°C (A. Oberlin and J. Boulmier)

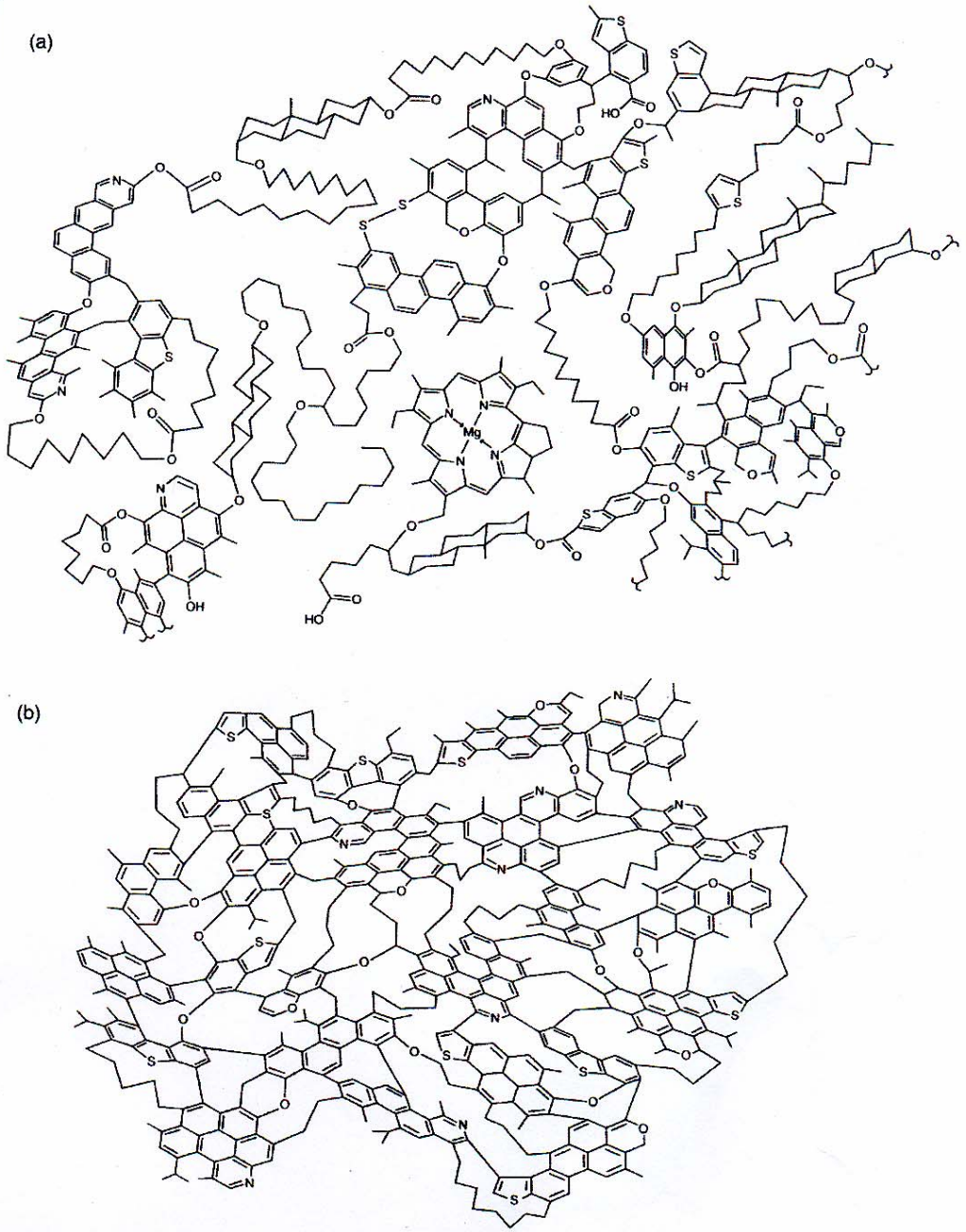


Fig. 4.17 Structural characteristics of type II kerogen: (a) at the end of diagenesis (atomic H/C 1.25, O/C 0.09); and (b) at the end of catagenesis (H/C 0.73, O/C 0.03) (after Béhar & Vandenbroucke 1987).

Preservação de Lipídeos e Hidrocarbonetos em Sedimentos

- De modo geral tem suas estruturas preservadas dentro do sedimentos tanto que são usados como marcadores moleculares na geoquímica orgânica.
- A geração de hidrocarbonetos leves nas rochas sedimentares porém depende de altas temperaturas e pressões

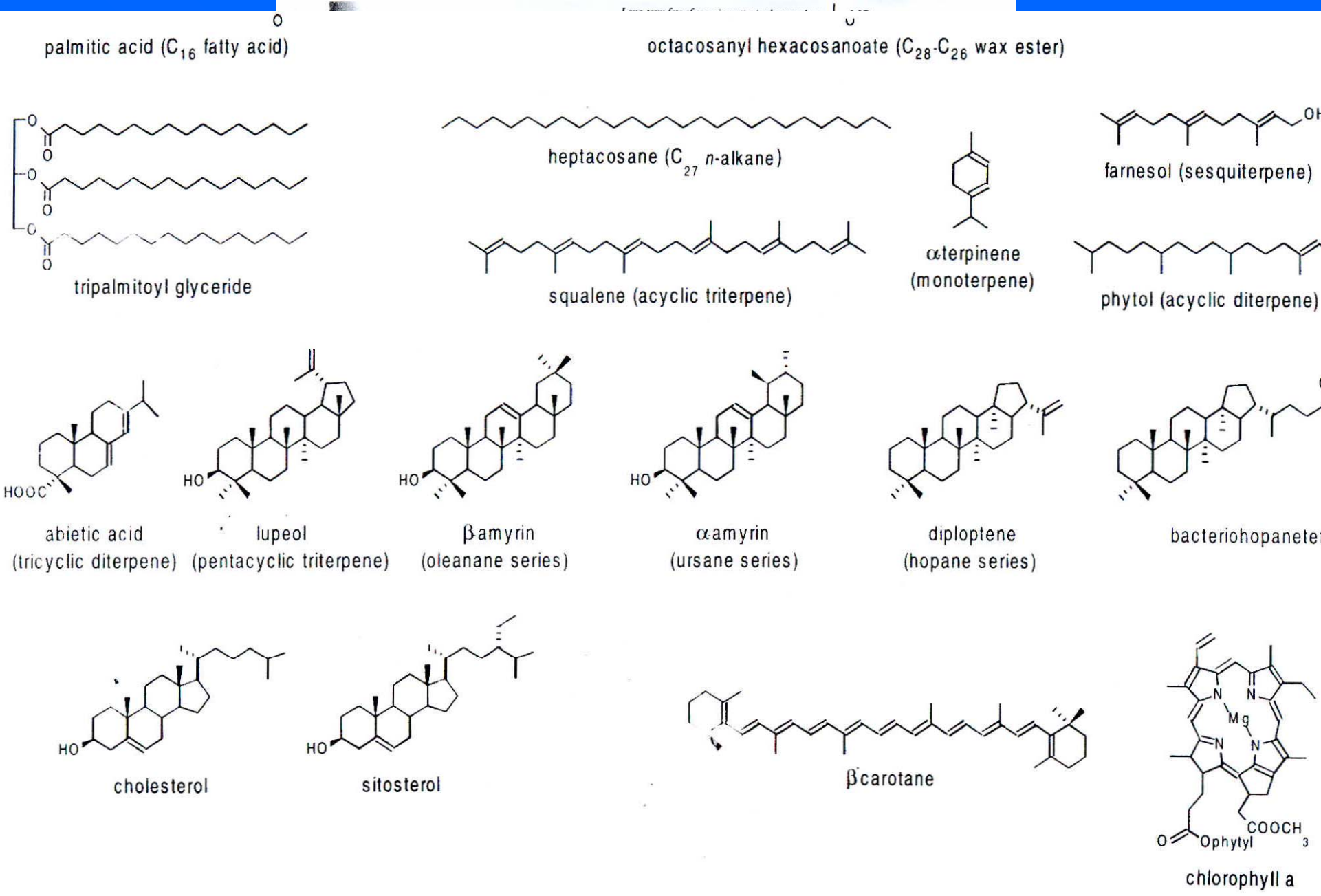


Fig. 4.8 Structural formulae of representative low-molecular-weight lipid compounds in liv organisms and surface sediments (after Rullkötter 1992).

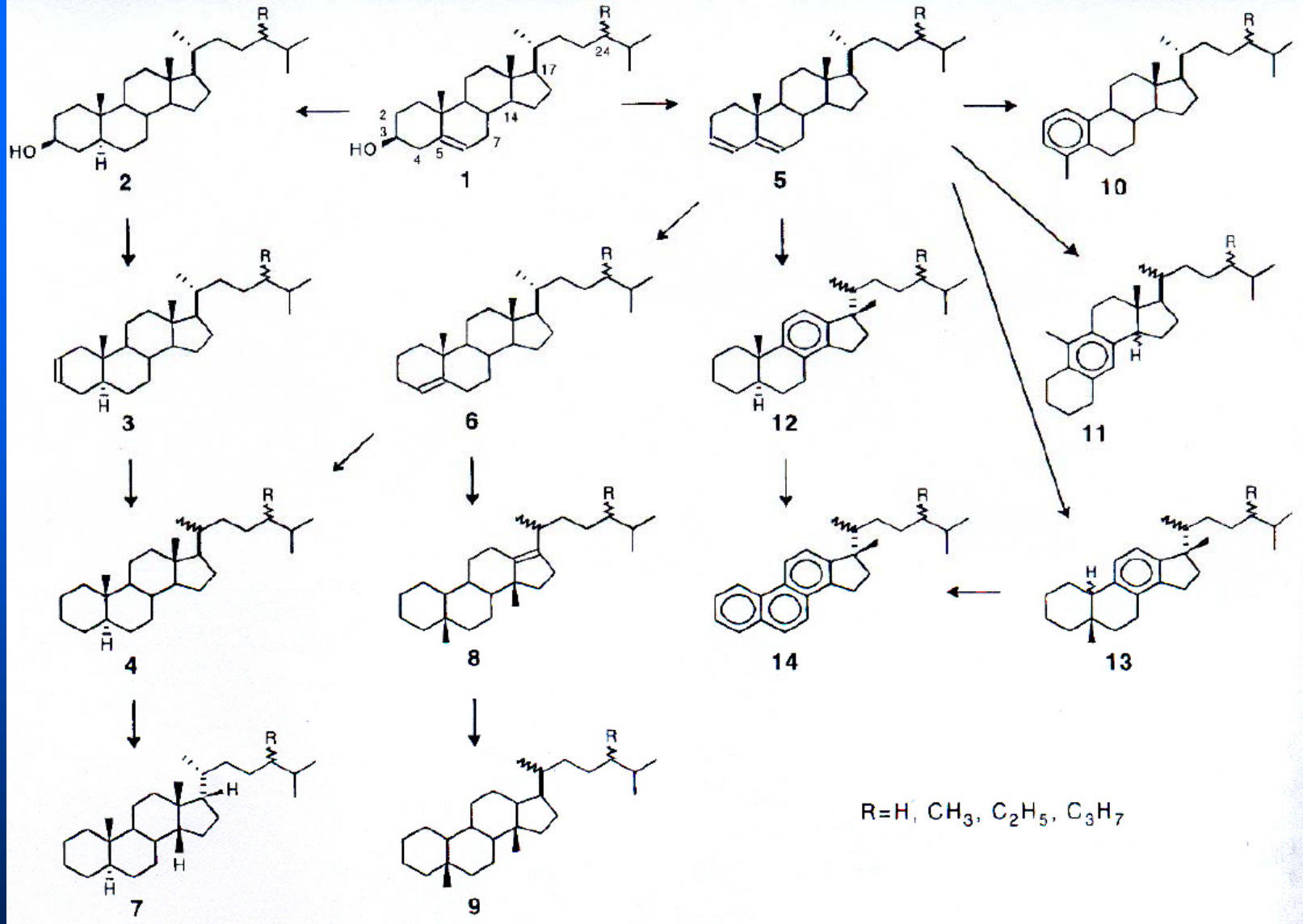


Fig. 4.12 Diagenetic and catagenetic transformation of steroids. The precursor sterols are gradually transformed during diagenesis into saturated hydrocarbons by dehydration (elimination of water) and hydrogenation of the double bonds. At higher temperatures, during catagenesis, the thermodynamically most stable stereoisomers are formed. Alternatively, dehydration leads to aromatic steroid hydrocarbons of which are stable enough to occur in crude oils (after Rullkötter 1992). See text for detailed description of the reaction sequences.

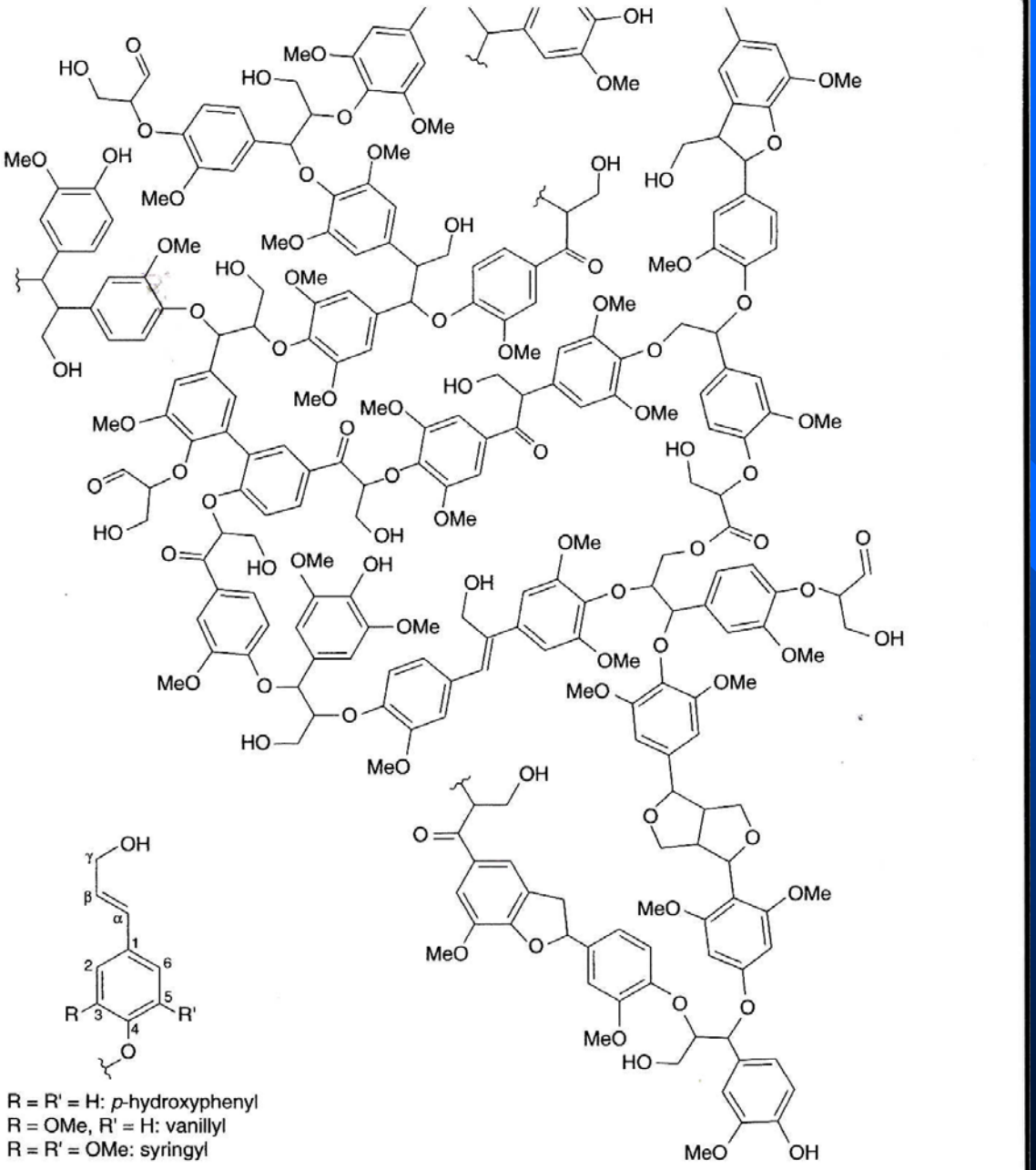


Fig. 2.30 A partial, random, structure of beechwood lignin, illustrating the types of condensation linkages present (after Nimz 1974; Me = CH_3), together with unit names and C numbering system.

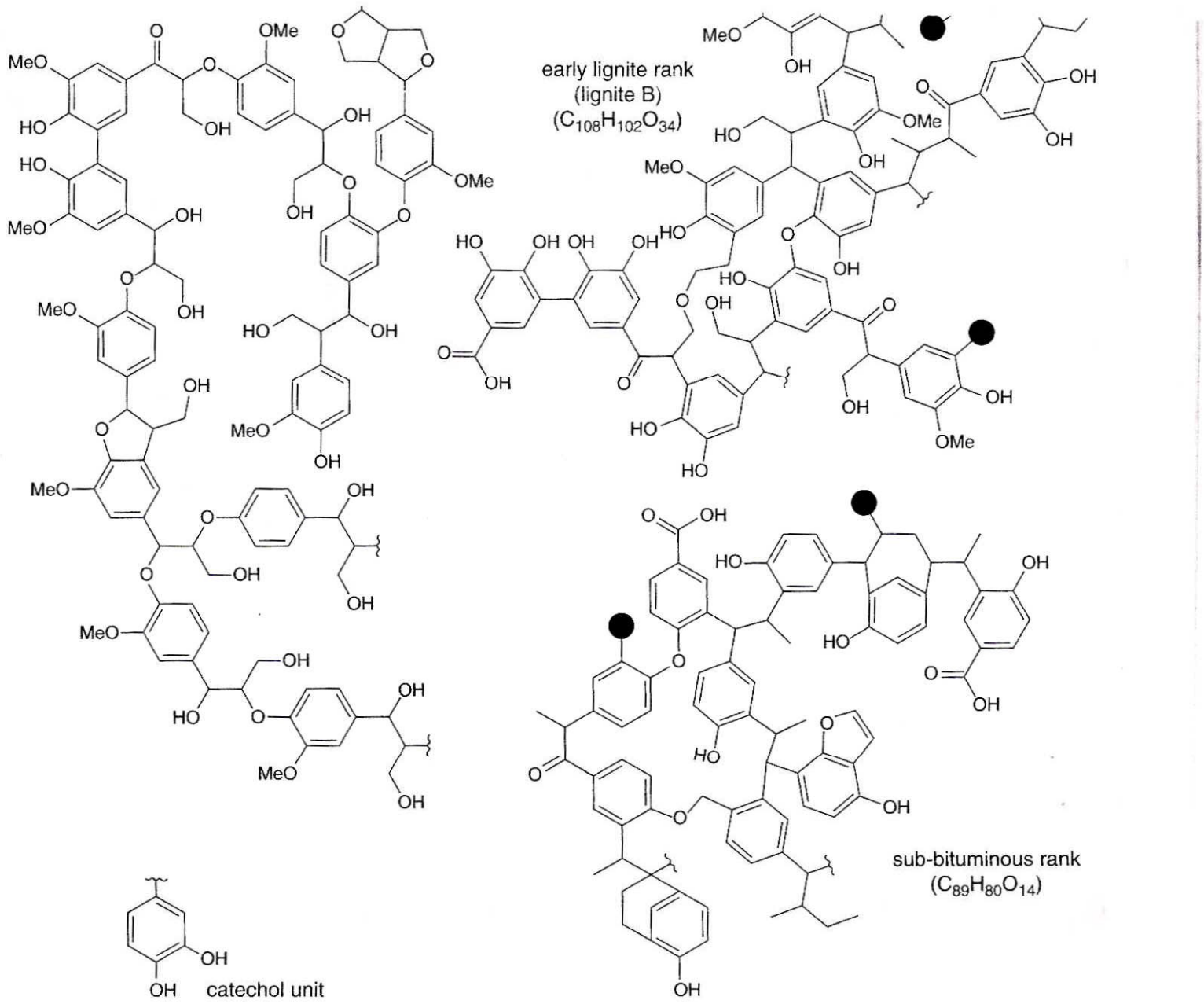


Fig. 4.8 Partial model structures showing the evolution of gymnospermous lignin up to the sub-bitminous rank stage, and the catcheol units that dominate during early diagenesis (the filled circles represent an intramolecular linkage; after Adler 1977; Hatcher 1990).

Modificação do modelo clássico de formação do Querogêneo

- O modelo clássico foi um pouco alterado, pela nova evidência que o querogêneo já é formado no inicio da diagênese. Boa parte dele deriva da MO protegida seletivamente da degradação ao invés de somente das reações aleatórias de poli-condensação.

Reações posteriores do Querogêneo

- O querogêneo uma vez submetido ao aquecimento e pressão dentro das camadas mais profundas dos sedimentos será a matéria prima para formação de petróleo.
- Na verdade a diagênese não exclui a metagênese. Dependendo da profundidade no sedimento elas podem ocorrer simultaneamente

Transformação final da MO

- Produtos finais são variáveis, pode haver formação de humina , seguida do querogêneo, seguida da formação de óleo, óleo / gás , betumen e no estágio final C elementar como grafite. (Killops &Killops, 2005) Cap 4 paginas 122-149

Formação de Petróleo e Gás

- Sabe-se hoje que petróleo e gás até podem ser formados em condições relativamente brandas ou seja a partir dos 60 centígrados. Muitas bactérias operam nesta temperatura e até bem acima.
- A identificação estrutural exata destes geopolímeros iniciais ainda é extremamente difícil.Eles são muito pouco solúveis. Suas sequências de polimerização são aleatórias.

Propriedades dos geopolímeros iniciais

- »Isto inviabiliza experimentos de laboratório com compostos modelo em condições controladas de P e T.

- Macro propriedades dos geopolímeros do querogêneo tais como a faixa de massas moleculares, tipos de grupos funcionais presentes e a proporção relativa de alifáticos e aromáticos são possíveis de obter dando uma idéia do tipo de compostos presentes.

Estrutura molecular dos geopolímeros

- .A estrutura molecular exata porém depende de mais investigações com novas abordagens. Técnicas que envolvem a ruptura de partes da molécula original ,como pirólise acoplada espectrometria de massa ou outras técnicas como oxidação parcial do material, infelizmente não revelam como eram as ligações originais e

Abordagens de análise

- e arranjo dos grupos funcionais. Técnicas oriundas da bioquímica no estudo de macromoléculas vem sendo aplicadas a MO natural . A RNM do C 13 no estado sólido tem se revelado promissora no estudo dos geopolímeros como querogêneo.

Resumo dos processos da MO nos sedimentos

- Diagênese :é a somatória de todos os processos biológicos e geoquímicos, que ocorrem com a MO já na coluna de água e nos primeiros cms dos sedimentos, mas em condições brandas de T e P
- Catagênese ocorre depois da diagênese dentro dos sedimentos e em maiores T e P.

Metagênese é o final do processo de litificação levando ao C elementar

Bibliografia Adicional IOF-254 Química Orgânica Marinha

- Hansell,D.A, Carlson, C.A 2002 Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter. Chapter 4
- Killops,S, Killops ,V 2005 Introduction to Organic Geochemistry Chapters 3, 4and 5 Blackwell 391p
- Eglinton T.I, Repeta, D.J. 2006" Organic matter in the contemporay ocean " IN: Treatise on Geochemistry- Vol 6 "The Oceans and Marine Geochemistry" Chapter 6.06 Editor Henry Erdelfield. Elsevier

Bibliografia adicional (CONTINUAÇÃO)

- Emerson, S , Hedges, J 2006 “Sediment diagenesis and benthic flux” ibid Chapter 6.11 Elsevier
- Chester, R. 2003 Marine Geochemistry
- Chapters 10 and 12 Blackwell Science 505p
- Tissot, B.P , Welte,D.H 1984 Petroleum formation and ocurrence Chapter 2
- Springer 657p