

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE TECNOLOGIA EM QUÍMICA AMBIENTAL

DANIELE BOTELHO DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO GEOQUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA
DE SEDIMENTOS LACUSTRES**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2011

DANIELE BOTELHO DE SOUZA

**AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO GEOQUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA
DE SEDIMENTOS LACUSTRES**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Tecnologia em Química Ambiental do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo.

CURITIBA

2011

TERMO DE APROVAÇÃO

DANIELE BOTELHO DE SOUZA

AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO GEOQUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA DE SEDIMENTOS LACUSTRES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM QUÍMICA AMBIENTAL do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR e **APROVADO** pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF. MS. MARCUS VINÍCIUS DE LIZ
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Membro 2 – PROF^a. DR^a. MARLENE SOARES
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Orientador – PROF. DR. JÚLIO CESAR RODRIGUES DE AZEVEDO
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Coordenadora de Curso – PROF^a. DR^a. VALMA MARTINS BARBOSA

Curitiba, 24 de novembro de 2011.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me designar tamanho desafio, permitindo assim um enorme crescimento em todos os sentidos de minha vida;

Aos meus pais João e Lucinéia pelo apoio incondicional e amor infinito, fundamentais para que eu conseguisse concluir mais esta etapa da minha caminhada;

Aos meus irmãos Leandro e Ricardo, cunhada Grazy e Gabi, minha linda afilhada e sobrinha;

Ao namorado Airton por todo carinho e amor, pelas orações feitas por mim, pelas palavras de força e incentivo que me foram muito importantes;

Aos professores Sandro e Cristóvão pela fundamental participação na construção deste trabalho;

Ao professor Júlio pelo apoio e importantes considerações e sugestões dadas ao longo do desenvolvimento desta pesquisa;

Aos queridos amigos do grupo de oração Jesus Vive e Reina. Obrigada pela amizade sincera, pelos bons momentos oração e também de descontração vividos juntos e principalmente por ajudarem a me aproximar cada vez mais de Deus;

A todos os colegas que colaboraram nas coletas de campo e aos que me auxiliaram nas atividades de laboratório, em especial à Karina pela essencial ajuda nas análises cromatográficas;

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida durante o desenvolvimento do projeto que resultou nesta pesquisa;

À Copel por permitir a realização deste estudo no reservatório Vossoroça.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 DETERMINAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS	15
3.2 A IMPORTÂNCIA DOS SEDIMENTOS NOS CORPOS D'ÁGUA	19
3.3 OS HIDROCARBONETOS COMO MARCADORES GEOQUÍMICOS	21
3.4 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS.....	22
3.4.1 Índice de Preferência de Carbono (CPI).....	26
3.4.2 Razão entre material Terrígeno e Aquático (TAR)	27
3.4.3 Razão Fitano/Pristano (Ph/Pr)	28
3.4.4 Razão de Cadeias de Baixo Peso Molecular sobre Alto Peso Molecular (LMW/HMW)	29
3.4.5 Proporção de Plantas Aquáticas (Paq).....	30
3.5 OS n-ALCANOS NO CONTEXTO DE ESTUDOS PALEOLIMNOLÓGICOS ..	31
3.6 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	32
4 MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1 ÁREA DE ESTUDO	39
4.2 ESTAÇÕES AMOSTRAIS.....	42
4.3 CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM.....	47
4.4 PROCEDIMENTOS E COLETA DE DADOS EM CAMPO	48
4.5 ANÁLISES NA ÁGUA.....	49
4.6 ANÁLISES NO SEDIMENTO	49
4.6.1 Extração dos Hidrocarbonetos	49
4.6.2 Análises C/N/P.....	53
4.6.3 Análise Granulométrica	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NA ÁGUA	57
5.1.1 Análises na água superficial.....	57

5.1.2 <i>Análises na coluna d'água</i>	60
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NO SEDIMENTO	63
5.2.1 <i>Granulometria e composição geoquímica do sedimento</i>	63
5.2.2 <i>Hidrocarbonetos Alifáticos</i>	66
5.2.3 <i>Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos</i>	74
6 CONCLUSÕES	79
7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
REFERÊNCIAS	82

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. EXEMPLO DE UM N-ALCANO.....	23
FIGURA 2. REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE PRISTANO E FITANO A PARTIR DO FITOL, UM CONSTITUINTE DA CLOROFILA-A.	28
FIGURA 3. ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS 16 HPAS PRESENTES NA LISTA DE POLUENTES PRIORITÁRIOS DA EPA.....	34
FONTE: SCHIMER ET AL. (1998).....	34
FIGURA 4. MEIOS DE INVESTIGAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA UTILIZADOS NESTE ESTUDO.....	39
FIGURA 5. RESERVATÓRIO VOSSOROCA E HIDROGRAFIA LOCAL.....	40
FIGURA 6. RESERVATÓRIO VOSSOROCA COM OS PONTOS DE AMOSTRAGEM SELECIONADOS EM DESTAQUE.....	42
FIGURA 7. FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS DE INTERESSE.....	51
FIGURA 8. FLUXOGRAMA DO MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO.	54
FIGURA 9. PARÂMETROS ANALISADOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DA COLUNA D'ÁGUA REFERENTES À PRIMEIRA CAMPANHA REALIZADA EM PROFUNDIDADE.	60
FIGURA 10. PARÂMETROS ANALISADOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DA COLUNA D'ÁGUA REFERENTES À SEGUNDA CAMPANHA REALIZADA EM PROFUNDIDADE.	62
FIGURA 11. RESULTADO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA NAS CINCO AMOSTRAS DE SEDIMENTO ANALISADAS.....	63
FIGURA 12. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P1 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.	66
FIGURA 13. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P2 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.	67
FIGURA 14. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P4 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.	67
FIGURA 15. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P6 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.	68
FIGURA 16. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P8 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.	68
FIGURA 17. CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS DOS HPAS INVESTIGADOS NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM P1 E P2 REFERENTES ÀS DUAS COLETAS DE	

SEDIMENTO REALIZADAS.....	75
FIGURA 18. CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS DOS HPAS INVESTIGADOS NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM P4 E P6 REFERENTES ÀS DUAS COLETAS DE SEDIMENTO REALIZADAS.	75
FIGURA 19. CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS DOS HPAS INVESTIGADOS NO PONTO DE AMOSTRAGEM P8 REFERENTES ÀS DUAS COLETAS DE SEDIMENTO REALIZADAS.....	75

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PRINCIPAIS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS E SUAS ORIGENS BIOLÓGICAS.....	26
TABELA 2. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE ALGUNS COMPOSTOS DA CLASSE DOS HPAS.	36
TABELA 3. RAZÕES ENTRE HPAS ISÔMEROS E VALORES QUE INDICAM POSSÍVEIS FONTES PETROGÊNICAS E PIROGÊNICAS.....	37
TABELA 4. LOCAIS E DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGENS NO RESERVATÓRIO VOSSOROCA.....	43
TABELA 5. CAMPANHAS AMOSTRAIS REALIZADAS NO RESERVATÓRIO VOSSOROCA.....	47
TABELA 6. VARIÁVEIS AVALIADAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA EM CAMPO E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	48
TABELA 7. ABERTURA DAS MALHAS DAS PENEIRAS.	55
TABELA 8. ESCALA GRANULOMÉTRICA DE WENTWORTH.	56
TABELA 9. RESULTADOS DE ANÁLISES OBTIDOS DE AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL, REFERENTES ÀS DUAS CAMPANHAS REALIZADAS.	57
TABELA 10. RESULTADOS DO CONTEÚDO DE CARBONO, NITROGÊNIO E FÓSFORO NO SEDIMENTO E RAZÕES MOLARES NAS CINCO ESTAÇÕES AMOSTRAIS SELECIONADAS.	64
TABELA 11. RAZÕES ENTRE N-ALCANOS ESPECÍFICOS UTILIZADAS NESTE TRABALHO.	71
TABELA 12. RAZÕES ENTRE HPAS EMPREGADAS NESTE ESTUDO E OS RESPECTIVOS VALORES ENCONTRADOS EM CADA ESTAÇÃO AMOSTRAL REFERENTES À COLETA 1.	76
TABELA 13. RESULTADO DA AVALIAÇÃO INDIVIDUAL DAS RAZÕES ENTRE HPAS OBTIDAS DOS CINCO PONTOS DE AMOSTRAGEM REFERENTES À PRIMEIRA COLETA.....	77

LISTA DE SÍMBOLOS

MON	Matéria Orgânica Natural
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
TOC	Carbono Orgânico Total
OD	Oxigênio Dissolvido
IC	Carbono Inorgânico
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
SHs	Substâncias Húmicas
C	Carbono
N	Nitrogênio
P	Fósforo
TN	Nitrogênio Total
TP	Fósforo Total
OP	Fósforo Orgânico
IP	Fósforo Inorgânico
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
CPI	Índice de Preferência de Carbono
TAR	Razão entre material Terrígeno e Aquático
Ph/Pr	Razão Fitano/Pristano
LMW/HMW	Razão de Cadeias de Baixo Peso Molecular sobre Alto Peso Molecular
Paq	Proporção de Plantas Aquáticas
DCM	Diclorometano
GC-FID	Cromatógrafo Gasoso com Detector de Ionização de Chama
APHA	Standard methods for the examination of water and wastewater
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
APA	Área de Preservação Ambiental
LABEAM	Laboratório de Engenharia Ambiental Francisco Borsari Netto
LAMIR	Laboratório de Análise de Minerais e Rochas

RESUMO

SOUZA, D. B.; Avaliação da Composição Geoquímica da Matéria Orgânica de Sedimentos Lacustres. 2011. 92f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Tecnologia em Química Ambiental) - Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2011.

A matéria orgânica natural presente nos ecossistemas aquáticos, provenientes de fontes alóctones ou autóctones, apresenta relevantes funções de complexação, sorção e imobilização de muitas substâncias orgânicas, contaminantes e metais pesados, podendo reter ou biodisponibilizar compostos químicos para os organismos aquáticos. Além disto, o conhecimento qualitativo e quantitativo da matéria orgânica permite verificar o nível de poluição de sistemas hídricos. Desta forma, a elucidação e compreensão da composição do material orgânico existente nos corpos d'água são de grande interesse ambiental. Investigou-se a matéria orgânica presente no reservatório Vossoroça, localizado no município de Tijucas do Sul – PR, por meio de análises de concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) e parâmetros de campo em amostras de água e das concentrações de C/N/P e perfil de distribuição de determinados hidrocarbonetos alifáticos em amostras de sedimento. No sedimento superficial também foram avaliadas as concentrações de 16 HPAs e algumas relações entre isômeros específicos. Os resultados de COD e parâmetros de campo apontaram uma influência do período chuvoso e seco sobre a matéria orgânica presente no reservatório Vossoroça. As concentrações dos compostos elementares avaliados no sedimento indicaram um ambiente com interferências antropogênicas pouco significativas. O perfil dos hidrocarbonetos alifáticos revelou a contribuição de matéria orgânica proveniente de plantas superiores terrestres e também de fontes autóctones. Os 16 HPAs investigados foram detectados em todos os pontos de coleta na primeira campanha e as relações empregadas entre determinados isômeros indicaram origens pirolíticas predominantes destes compostos.

Palavras-chave: Matéria orgânica. Hidrocarbonetos alifáticos. HPAs. Reservatório Vossoroça.

1 INTRODUÇÃO

O estudo e monitoramento dos corpos hídricos têm grande relevância para a manutenção do equilíbrio biológico destes ecossistemas, que são fontes valiosas de água, recurso indispensável à existência humana e suas atividades. Devido a fatores como o crescimento populacional acelerado dos grandes centros urbanos e o desenvolvimento de infra-estrutura sanitária deficiente, práticas inadequadas de agricultura e implantações e operações indevidas de indústrias, os recursos hídricos são muitas vezes o destino final de diversos tipos de efluentes gerados por inúmeras atividades antrópicas.

Os reservatórios de água ou represas artificiais são ambientes aquáticos construídos pelo homem. A prática do represamento de águas de rios tem sido empregada a milhares de anos e inicialmente tinha o objetivo de abastecimento, prevenção de cheias e irrigação. Atualmente os reservatórios são grandes empreendimentos que envolvem a utilização de alta tecnologia e elevados custos. Dentre as finalidades atuais do uso das represas, destacam-se: proteção contra cheias e controle de vazões, armazenamento de água, geração de energia elétrica, prática de aquicultura, irrigação, navegação e recreação. No entanto, estas construções podem trazer efeitos negativos, tais como a perda de biodiversidade aquática e terrestre, deslocamento de animais selvagens, degradação da qualidade hídrica local, emissão de gases do efeito estufa, emigração da população local, aumento do risco de propagação de doenças de veiculação hídrica, entre outros (TUNDISI, 2008).

De acordo com Thomaz e Bini (1999), o tipo de solo e vegetação presentes no entorno do corpo d'água consistem em características intrínsecas ao local de estudo e são determinantes para composição de nutrientes do meio aquático. Dentre outros fatores que apresentam grande influência sobre os reservatórios, destacam-se a forma da bacia hidrográfica, os rios tributários, uso e ocupação do solo nas margens da represa e o regime de precipitação pluviométrica.

A determinação da qualidade das águas, o monitoramento contínuo e avaliações destinadas a prever futuros impactos das atividades humanas nos corpos d'água são exemplos de estudos que servem como ferramentas essenciais para a gestão dos recursos hídricos, pois possibilitam a compreensão dos processos de integração que ocorrem entre os usos da bacia hidrográfica e a conservação ou deterioração dos recursos hídricos (TUNDISI, 2008). O reconhecimento de características da matéria orgânica presente em águas naturais e sedimentos é base fundamental para estudos de

investigação e monitoramento da qualidade de corpos d'água (BAKER et al., 2007, 2008).

A avaliação do destino e da composição da matéria orgânica natural em sistemas aquáticos é de grande interesse ambiental, pois a matéria orgânica desempenha um importante papel nos ciclos biogeoquímicos. A matéria orgânica dissolvida é uma mistura complexa e heterogênea de componentes originados da degradação de plantas, animais e microrganismos (HUGUET *et al.*, 2010), que apresentam uma ampla faixa de massas molares e estruturas químicas com múltiplas funções no ambiente natural (FRIMMEL, 1998; BAKER e SPENCER, 2004). Diversos contaminantes orgânicos e inorgânicos podem interagir com a matéria orgânica, influenciando diretamente no transporte, estabilidade e biodisponibilidade destes compostos; portanto, a caracterização da matéria orgânica promove uma melhor compreensão do destino dos xenobióticos em sistemas aquáticos (HUGUET *et al.*, 2009, 2010).

Objetiva-se neste trabalho verificar a composição e fontes da matéria orgânica presente em águas superficiais de pontos de amostragens distribuídos sobre o reservatório Vossoroça e sedimento.

A origem alóctone e autóctone da matéria orgânica em amostras de sedimento da represa foi investigada por meio da interpretação da distribuição do perfil obtido dos hidrocarbonetos alifáticos alcanos e isoprenóides e pelo emprego de relações entre compostos homólogos específicos. A busca pelas concentrações dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos prioritários, de acordo com o EPA, também compõe o foco deste estudo. Estes compostos foram analisados quanto ao perfil de distribuição e prováveis origens pirolítica ou petrogênicas.

Como complemento e embasamento para compreender as fontes e entradas de matéria orgânica no reservatório Vossoroça, avaliou-se as concentrações dos compostos elementares carbono, nitrogênio e fósforo presentes no sedimento e suas relações. A composição granulométrica das amostras de sedimento foi determinada, pois elucida e auxilia a compreensão dos resultados obtidos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar as características da matéria orgânica presente na água e sedimento no reservatório de água Vossoroça, destinado a geração de energia elétrica, juntamente com a identificação da composição química, geoquímica e biogênica do sedimento.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Têm-se como objetivos específicos:

- Identificar as características da matéria orgânica presente em amostras de água, por meio das análises de carbono orgânico dissolvido e de dados de campo;
- Avaliar a predominância da origem da matéria orgânica em amostras de sedimento, por meio do perfil de distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos alcanos e dois isoprenóides;
- Investigar a presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos;
- Avaliar as composições de compostos elementares (C/N/P) no sedimento
- Identificar o nível de poluição da represa pelo emprego de diversas razões molares entre estes elementos;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DETERMINAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS

A matéria orgânica é composta por uma mistura de lipídeos, carboidratos, proteínas e outros componentes bioquímicos produzidos por diversos organismos que habitam o interior e arredores de lagos (MEYERS, 2003). Portanto, o material orgânico presente em corpos d'água pode apresentar fontes autóctones, provenientes da biota aquática, e fontes alóctones, que incluem a contribuição difusa por escoamento superficial e atividades antrópicas, por meio de despejos diretos de efluentes.

Zumstein e Buffle, 1989, subdividiram a matéria orgânica natural (MON) em categorias descritas a seguir:

- **Matéria Orgânica Lábil ou Ativa:** composta pela fração da matéria orgânica passível de assimilação e transformação por organismos vivos. Compostos quimicamente bem definidos como polissacarídeos, proteínas, peptídeos e lipídeos são exemplos desta classe.
- **Matéria Orgânica Refratária:** constituída por compostos quimicamente estáveis que já sofreram processos de transformação.

A matéria orgânica refratária apresenta duas subdivisões que segregam esta classe de compostos de acordo com a estrutura química, que correspondem a:

- **Matéria Orgânica Refratária Pedogênica (MORP):** geralmente proveniente do solo, estes compostos se caracterizam pela presença de grupos funcionais aromáticos.
- **Matéria Orgânica Refratária Aquogênica (MORA):** com origem da biota aquática, esta classe de compostos se diferencia devido a estruturas químicas que apresentam cadeias alifáticas.

A MON apresenta grande variação na composição química entre diversos ambientes aquáticos lacustres, possuindo como fontes precursoras a coluna d'água do próprio sistema hídrico ou solo de regiões adjacentes ao lago (WILKINSON et al., 1997; KELTON et al., 2007). Origens pedogênicas de material orgânico são provenientes da lixiviação do solo contendo subprodutos da decomposição de

microrganismos e plantas superiores, sendo que a concentração destes compostos em corpos d'água está relacionada a fatores intrínsecos ao local de estudo, tais como o tipo de drenagem da bacia hidrográfica. Por outro lado, as fontes aquáticas de MON, de acordo com Wilkinson et al. (1997) consistem na decomposição de macrófitas aquáticas e plâncton, as quais produzem compostos lábeis como as proteínas e também elevadas quantidades de carboidratos recalcitrantes de alto peso molecular, que incluem polissacarídeos e peptidoglicanos derivados da parede celular. Estes autores ressaltam ainda que, em geral, em ambientes lacustres as macromoléculas hidrofóbicas pedogênicas, tais como ácidos húmicos, polissacarídeos ou lipídeos, ocorrem em baixas concentrações, pois estes compostos estão sujeitos a retenção sobre partículas de solo, enquanto moléculas como proteínas e aminoácidos são suscetíveis a rápidos processos de degradação.

Diversos métodos podem ser empregados para a determinação e caracterização da matéria orgânica em amostras de água de ambientes lacustres e marinhos. Verifica-se uma complexa mistura de substâncias de composições estruturais distintas na constituição do material orgânico. Dentre os parâmetros amplamente difundidos para a determinação quantitativa de material orgânico, destacam-se a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e teor de carbono orgânico (TOC).

A DBO consiste em uma estimativa indireta da matéria orgânica presente em efluentes líquidos e corpos d'água, realizada por meio da medição das quantidades de oxigênio dissolvido (OD) no momento da coleta da amostra e após cinco dias de incubação sob condições controladas. Diversos métodos podem ser empregados para a determinação da concentração de OD, podendo-se citar: iodométrico, permanganato de potássio, eletrolítico e respirométrico (APHA, 1998). A análise de DBO se restringe a identificar apenas a fração biodegradável de compostos orgânicos e por este motivo o teste, em geral, é realizado em conjunto com outras análises, tais como a DQO.

A demanda química de oxigênio representa a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica, biodegradável ou não, sendo simulada através da adição de substâncias químicas oxidantes em meio ácido na amostra de água e efluentes. Tem-se que altos valores de DQO reduzem quantitativamente o oxigênio disponível no corpo hídrico, prejudicando a existência da vida aquática. O íon dicromato é amplamente utilizado como agente oxidante nos diversos métodos de determinação de

DQO, devido ao elevado poder oxidativo, facilidade de manipulação e aplicabilidade pouco restrita. Dentre as metodologias existentes para obtenção de DQO mais difundidas, destacam-se os métodos de refluxo fechado (titulométrico e colorimétrico) e refluxo aberto (APHA, 1998).

A caracterização quantitativa da matéria orgânica, determinada pelas análises de DBO e DQO, pode ser complementada com o carbono orgânico total (TOC), um importante parâmetro empregado na determinação da carga orgânica de águas naturais e efluentes (THOMAS et al., 1999). Tundisi, 2008, ressalta que os métodos de DBO e DQO medem a quantidade de oxigênio consumido pelas bactérias utilizando um forte oxidante químico, tal como o permanganato, no entanto, estes métodos não determinam diretamente a concentração de carbono na água. A utilização do ensaio de TOC surgiu em decorrência da constatação que a matéria orgânica se apresenta em diferentes níveis de oxidação e experimentos, tais como a DBO não contabilizam todas as parcelas do material orgânico que contém carbono, apenas a fração biodegradável neste caso.

O carbono total pode ser dividido em duas parcelas denominadas carbono orgânico total (TOC) e carbono inorgânico (IC). O IC pode ocorrer em ambientes aquáticos nas formas de carbono inorgânico 'livre' (CO_2 e H_2CO_3), íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}) (ESTEVES, 1998). De acordo com o mesmo autor, a fração do carbono orgânico total pode ser subdividida em duas categorias: carbono orgânico detrital e carbono orgânico particulado da biota (COP-biota). O carbono orgânico detrital é composto das frações carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono orgânico particulado detrital (COP-detrital). Em virtude de dificuldades metodológicas de separação, determinam-se conjuntamente as duas formas de carbono orgânico total, carbono orgânico detrital e COP-biota, uma vez que o COP-biota corresponde a uma pequena parcela do carbono orgânico total (ESTEVES, 1998). A separação do COD e COP-detrital em geral é realizada por filtração em membranas isentas de matéria orgânica, com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$ (TUNDISI, 2008).

Os procedimentos de determinação do TOC em geral são fundamentados em processos de queima da matéria orgânica e conversão à CO_2 , realizados a altas temperaturas com uso de catalisadores e presença de oxigênio, ou oxidação a baixa temperatura ($<100^\circ\text{C}$), utilizando-se irradiação ultravioleta, oxidantes químicos ou a combinação destes. A detecção do CO_2 gerado pode ser quantificada por detector infravermelho não-dispersivo (APHA, 1998).

A matéria orgânica presente em corpos d'água desenvolve relevantes funções específicas de complexação, sorção e imobilização de muitas substâncias orgânicas, contaminantes e metais pesados, as quais podem reter ou biodisponibilizar contaminantes para os organismos aquáticos. De acordo com Huguet et al. (2009), o estudo da matéria orgânica dissolvida é de grande interesse ambiental, pois a compreensão mais precisa a natureza de macromoléculas orgânicas auxilia no entendimento dos processos de transporte e transformação de contaminantes no meio aquático.

O COD, uma importante fração da matéria orgânica dissolvida em águas naturais, possui grande variabilidade e estreita relação com a contribuição de fontes alóctones e autóctones, períodos de seca e intensa precipitação e também processos internos em lagos e represas, que envolvem a decomposição, ação de bactérias, temperatura da água, turbulência e estratificação (TUNDISI, 2008). Dentre as origens mais relevantes de COD nos sistemas hídricos, destacam-se a decomposição de plantas, animais, microrganismos e produtos da excreção de organismos aquáticos (HUGUET et al., 2010).

As formas pelas quais o COD se apresenta nas águas naturais são classificadas em dois grupos, denominados de substâncias húmicas (SHs) e não-húmicas. As primeiras constituem a maior parcela do COD, podendo representar até 50% do COD em águas superficiais (TUNDISI, 2008). As substâncias húmicas apresentam ainda papel fundamental na disponibilidade de nutrientes orgânicos e inorgânicos para bactérias, fungos, fitoplâncton e macrófitas aquáticas (TUNDISI, 2008), sendo classificadas em três grupos de acordo com a solubilidade em meio ácido ou alcalino (CHEN, 2002):

- **Ácidos húmicos:** insolúveis sob condições ácidas ($\text{pH} \leq 2$), no entanto, solúveis em elevados valores de pH;
- **Ácidos fúlvicos:** solúveis em todos os valores de pH. Estes compostos são caracterizados, em geral, por baixo peso molecular, mas componentes orgânicos com alto conteúdo de oxigênio;
- **Humina:** fração das substâncias que não podem ser extraídas em meios ácidos ou básicos.

A outra parcela do COD, denominada fração não-húmica é representada por compostos nitrogenados (aminoácidos livres, peptídeos e proteínas), carboidratos

solúveis, lipídeos totais (triglicerídeos e ácidos graxos) e vitaminas e enzimas (ESTEVES, 1998).

3.2 A IMPORTÂNCIA DOS SEDIMENTOS NOS CORPOS D'ÁGUA

Segundo Esteves (1998) o sedimento pode ser considerado como o resultado de diversos processos que acontecem em um ecossistema aquático, portanto, este é um dos compartimentos mais importantes dos corpos d'água. Este mesmo autor subdivide os sedimentos lacustres em duas principais camadas, sendo a primeira situada em região mais superficial, denominada recente ou biológica, e a segunda porção, designada permanente. A camada recente possui elevado teor de matéria orgânica, alta densidade de organismos bentônicos e atividade microbiana acentuada. Por outro lado, a camada permanente, situada abaixo da camada recente é caracterizada pelo baixo teor de matéria orgânica, condições de anaerobiose e baixa densidade de organismos. A atividade biológica nesta porção de sedimento é reduzida, no entanto, verifica-se intensa atividade química, principalmente relacionada solubilização de íons.

O sedimento é amplamente utilizado em estudo paleolimnológicos que buscam a avaliação da evolução histórica, temporal e mudanças nas atividades antrópicas de comunidades próximas aos sistemas hídricos (ESTEVES, 1998). Segundo o mesmo autor, esta matriz ambiental pode ser empregada em determinações do estado trófico e do nível de poluição de ambientes aquáticos, além disto, desempenham relevante papel na dinâmica de nutrientes dos corpos d'água. Portanto, os sedimentos possuem fundamental importância nos ecossistemas aquáticos, pois são propícios a serem depósitos de diversos contaminantes, matéria orgânica e nutrientes (BRAMORSKI, 2004). Os sedimentos podem ainda contribuir com processos ecológicos desenvolvidos na coluna d'água, desta forma, estudos relacionados a estoques de nutrientes na porção sedimentar dos corpos d'água lacustres apresentam elevada significância (BRAMORSKI, 2004).

O material sedimentar encontrado nos corpos d'água pode fornecer importantes informações a respeito da origem da matéria orgânica e da variedade da biota que produz material orgânico sedimentado (MEYERS, 2003). Dentre as principais origens da matéria orgânica em sedimentos, tem-se a produção primária, que ocorre no interior do corpo hídrico, e material terrestre, o qual atinge o corpo receptor por meio de

escoamento superficial. Estas duas fontes apresentam razões molares de C/N/P distintas (OLIVEIRA e MADUREIRA, 2010). Meyers (2003) afirma que são possíveis distinções entre matéria orgânica derivada das plantas vasculares e não-vasculares por meio da composição elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (CHNO).

O carbono orgânico total (TOC) consiste na fração da matéria orgânica que escapou da remineralização durante a sedimentação, portanto, a concentração de TOC em sedimentos consiste em um parâmetro fundamental na determinação da abundância de matéria orgânica (MEYERS, 2003). Segundo o mesmo autor, a matéria orgânica apresenta aproximadamente 50% de carbono, desta forma, a concentração da matéria orgânica em sedimentos é representada por duas vezes o TOC, em valores aproximados.

Ruttenberg e Goni (1997) sugerem que a razão entre carbono/nitrogênio (C/N) é um indicador confiável de fontes de matéria orgânica em ecossistemas aquáticos. De acordo com Meyers (1994) a matéria orgânica lacustre proveniente de algas contém baixas quantidades de celulose e altas concentrações de proteína, desta forma, possui em geral razão molar C/N entre 4 e 10. Por outro lado, plantas terrestres vasculares, as quais apresentam pouca proteína e muita celulose, usualmente têm valores da razão C/N próximos ou maiores que 20. Ruttenberg e Goni (1997) especificam que a matéria orgânica, produzida principalmente pela comunidade planctônica, tem a razão C/N entre 6 e 8, enquanto bactérias possuem valores entre 4 e 5.

Devido a presença relativamente pequena de nutrientes como fósforo e nitrogênio em plantas superiores, as razões entre C/P e C/N podem variar entre 300 e 1300 e 10 e 100, respectivamente. A razão C/N apresenta baixos valores em lagos nos quais a parcela de matéria orgânica advinda de plantas superiores é pequena, no entanto, em casos de elevado aporte de material originado de plantas terrestres, altos valores de C/N são comuns (RUTTENBERG e GONI, 1997).

Redfield et al. (1963) analisaram o ciclo biogeoquímico dos nutrientes por meio do estudo do plâncton e obtiveram um valor para razão atômica entre os elementos C, N e P, os quais são importantes constituintes da matéria orgânica. A razão C:N:P correspondente a 106:16:1, proposta por Redfield et al. (1963) representa a biomassa como um todo e fornece uma base estequiométrica para avaliar a proporção geral dos principais nutrientes presentes em corpos d'água.

3.3 OS HIDROCARBONETOS COMO MARCADORES GEOQUÍMICOS

Os hidrocarbonetos são importantes constituintes do material orgânico terrestre que entram nos corpos d'água. O estudo destes compostos em ambientes aquáticos em geral se baseia em análises na coluna d'água, organismos e sedimentos; no entanto, os hidrocarbonetos presentes em sedimentos aquáticos têm sido foco de muitas pesquisas devido à facilidade destes compostos a se unirem ao material particulado e alcançarem o fundo dos corpos hídricos (MEDEIROS et al., 2005).

De acordo com Daskalou et al. (2009) hidrocarbonetos introduzidos em sedimentos de lagos tendem a apresentar um elevado tempo de residência devido a fatores como (a) elevado peso molecular, baixa solubilidade e pressão de vapor, que facilitam a associação destes compostos com as partículas de sedimento e (b) a pequena suscetibilidade a degradação em relação a maioria das formas de matéria orgânica, devido a falta de grupos funcionais que promovam uma maior reatividade química. Segundo Readman et al. (2002) sedimentos anóxicos com predominância de silte atuam com importantes depósitos de hidrocarbonetos, os quais podem permanecer inalterados durante anos.

Os precursores biológicos de hidrocarbonetos derivados do ambiente terrestre e aquático compreendem plantas vasculares, animais, bactérias, algas (READMAN et al., 2002; MEYERS, 2003), ocorrendo também a produção algumas destas estruturas, tais como fitanos, hopanos e esteranos, por meio de degradação química e bacteriana a partir de lipídios presentes naturalmente no ambiente (READMAN et al., 2002; MEDEIROS et al., 2005). As origens antropogênicas de hidrocarbonetos estão em geral associadas a fontes petrogênicas, sendo a presença destes compostos em meio aquático verificada como resultado da disposição inadequada de esgotos domésticos e industriais, drenagem de rios, atividades marítimas e tráfego de barcos, produção e transporte de petróleo e também por meio da queima de combustíveis fósseis por veículos, usinas de energia elétrica, processos industriais e queima de resíduos (DASKALOU et al., 2009).

A fração de hidrocarbonetos presente na matéria orgânica de sedimentos recentes de lagos é uma combinação de componentes sintetizados biologicamente, compostos originados de alterações diagênicas de material biológico e materiais de origem antropogênica, principalmente resíduos de petróleo (DASKALOU et al., 2009). Desta forma, os hidrocarbonetos são encontrados no sedimento como uma mistura

complexa de inúmeras fontes e a distinção entre origens biogênicas e antrópicas envolve o emprego de diversos marcadores moleculares ou geoquímicos (ZAGHDEN et al., 2007; MEDEIROS et al., 2005). Segundo Medeiros et al. (2005) os marcadores geoquímicos são compostos orgânicos específicos que mesmo após ao transporte, mantêm características únicas de seus precursores originais, sem modificações estruturais e químicas.

Dentre os diversos marcadores moleculares existentes, os hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) se apresentam como compostos orgânicos comumente utilizados em conjunto em estudos para avaliar fontes de matéria orgânica e investigar a poluição antrópica por petróleo e derivados em sedimentos límnicos e marinhos (TOLOSA et al., 2004; YUNKER et al., 2002b; WANG et al., 2006; ZHANG et al., 2007; ZAGHDEN et al., 2007; NEMIROVSKAYA e BREKHOVSKIKH, 2008; HORI et al., 2009; BAKHTIARI et al., 2010). Segundo Volkman et al. (1992) curtas cadeias de alcanos e estruturas aromáticas simples são degradadas rapidamente, no entanto, complexas moléculas cíclicas raramente são afetadas e podem apresentar grande utilidade como fontes de investigação.

3.4 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS

Os hidrocarbonetos alifáticos alcanos constituem uma classe de compostos químicos de cadeia aberta não ramificada, que apresentam somente ligações saturadas (Figura 1). A presença destes hidrocarbonetos em sedimentos de lagos é largamente atribuída a fontes biogênicas, sendo duas as principais origens destes compostos: (1) algas, bactérias e plantas que vivem no interior de ambientes aquáticos e (2) plantas vasculares presentes ao redor do corpo aquático (MEYERS, 2003).

De acordo com Meyers (2003), as plantas podem ser divididas em dois grupos geoquímicos diferentes, baseados na composição bioquímica destas. O primeiro grupo é formado por plantas não-vasculares, as quais apresentam pouca ou nenhuma celulose e lignina e possuem elevadas quantidades de material protéico rico em nitrogênio. O fitoplâncton é um dos representantes deste tipo de plantas. Por outro lado, a parcela formada pelas plantas vasculares tem em comum a presença de grandes proporções de tecidos lenhosos que podem conter relativa abundância em ceras de hidrocarbonetos.

Fazem parte deste grupo gramíneas, arbustos, árvores terrestres e macrófitas emergentes em lagos.

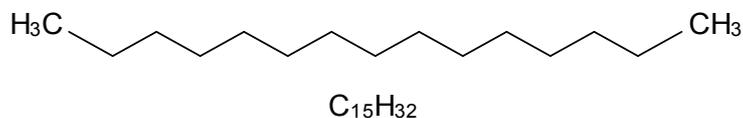


FIGURA 1. EXEMPLO DE UM *n*-ALCANO.
FONTE: O AUTOR (2011).

Fontes antrópicas de *n*-alcanos incluem atividades associadas ao transporte, armazenamento, processamento e combustão de combustíveis fósseis (DOSKEY e ANDREN, 1991), além de contribuições advindas de processos industriais (ABOUL-KASSIM e SIMONEIT, 1996). Diversos estudos utilizaram este tipo de hidrocarboneto para avaliar a contaminação por derivados de petróleo (NISHIGIMA et al., 2001; MEDEIROS et al., 2004a; MEDEIROS et al., 2004b; MEDEIROS et al., 2005; BÍCEGO et al., 2006; WANG et al., 2007; HARJI et al., 2008; SILVA e BÍCEGO, 2009).

Os *n*-alcanos são abundantemente encontrados no sedimento de ambientes marinhos e lacustres, sendo compostos de grande utilidade para decifrar fontes e transporte de matéria orgânica terrestre em bacias hidrográficas e ambientes aquáticos (RUSHDI et al., 2006; SEKI et al., 2010). Estes hidrocarbonetos alifáticos apresentam relativa facilidade de extração e purificação e possuem estrutura química estável, pois todos os átomos de hidrogênio estão unidos por ligações simples a átomos de carbono, o que não favorece a trocas químicas em condições de baixas temperaturas (SCHIMMELMANN et al., 1999). Li et al. (2009) ressaltam ainda que a elevada energia que ocorre nas ligações entre carbonos existentes nos *n*-alcanos favorece a estabilidade química e contribui para a ampla utilização destes compostos como biomarcadores moleculares.

O emprego de *n*-alcanos como indicadores geoquímicos da origem da matéria orgânica em ambientes aquáticos lacustres e marinhos, fundamenta-se em características químicas destes compostos, tais como a baixa susceptibilidade a degradação microbiana em relação a outros tipos de matéria orgânica (MEYERS, 2003; SEKI et al., 2010), pequena solubilidade e hidrofobicidade natural. O transporte destas moléculas em direção ao fundo dos corpos d'água é favorecido pelo contínuo assentamento de

material particulado, o que torna os sedimentos límnicos grandes reservatórios de longo prazo destes hidrocarbonetos (WANG et al., 2007).

O emprego dos *n*-alcanos na identificação das fontes de matéria orgânica em sedimentos aquáticos é facilitado, pois a distribuição molecular destes hidrocarbonetos, em geral, indica diferentes origens biológicas (XIA et al., 2008). De acordo com Doskey e Andren (1991) as várias características dos hidrocarbonetos alifáticos podem ser usadas para a obtenção de informações sobre fontes precursoras destes compostos. Por outro lado, hidrocarbonetos provenientes de atividades humanas apresentam características químicas intrinsecamente relacionadas a estes compostos (DOSKEY e ANDREN, 1991).

Hidrocarbonetos alifáticos de alto peso molecular com cadeias que variam de *n*-C25 a *n*-C33, sobressalência de *n*-C27, *n*-C29 e *n*-C31 e predomínio de estruturas com número ímpar de carbonos sobre cadeias com número par de carbonos, indicam fortemente a contribuição de ceras epicuticulares de plantas superiores terrestres presentes nos arredores ou nas bordas dos lagos (EGLINTON e HAMILTON, 1963, 1967; CRANWELL, 1973; CRANWELL et al., 1987; RIELEY et al., 1991). Portanto, a abundância de hidrocarbonetos nesta faixa demonstra a quantidade de matéria orgânica que os corpos d'água recebem das áreas adjacentes (MEYERS, 2003). Cranwell (1973) ressaltou que picos predominantes de *n*-C31 ocorrem em locais com preponderância de gramíneas e altas concentrações de *n*-C27 e *n*-C29 são encontrados em lagos com vegetação próxima dominada por árvores. Bass et al. (2000) relacionaram a ocorrência acentuada de *n*-alcanos *n*-C23, *n*-C25 e *n*-C31 com a espécie aquática de musgo *Sphagnum*, pouco comum no Brasil.

As cadeias de peso molecular médio, *n*-C21 a *n*-C25, dominadas por *n*-C21, *n*-C23 ou *n*-C25 e leve predominância de cadeias carbônicas ímpares sobre cadeias carbônicas pares são atribuídas à presença de macrófitas aquáticas submersas ou flutuantes (CRANWELL, 1984; FICKEN et al., 2000). Por outro lado, distribuições de *n*-alcanos de baixo peso molecular, *n*-C14 a *n*-C20, sem distinção de estruturas com número de carbonos par ou ímpar e altas concentrações de *n*-C15, *n*-C17 ou *n*-C19 são relacionados a uma parcela da matéria orgânica advinda de algas aquáticas e bactérias fotossintéticas (CRANWELL et al., 1987). Doskey e Andren (1991) sugeriram que a proeminência dos *n*-alcanos *n*-C15, *n*-C17 e *n*-C19 em sedimentos do Lago Michigan ocorreu devido fontes como o plâncton.

A presença de maneira significativa de heptadecano, *n*-C17, juntamente com a ausência deste composto em amostras de sedimento de diferentes pontos do Lago Ellesmere na Inglaterra foi discutida por Rieley et al. (1991) e justificada para o primeiro caso como um indicativo de elevadas quantidades de algas no lago devido a cargas de fertilizantes provenientes da agricultura. No entanto, a aparente ausência de *n*-C17 nas outras amostras de sedimento é explicada por uma possível metabolização mais acelerada deste *n*-alcano em relação ao demais homólogos de maior peso molecular.

Ambientes aquáticos poluídos por petróleo cru apresentam uma distribuição de *n*-alcanos que decresce com o aumento do número de carbonos, além disto, os sedimentos contaminados não possuem predominância de cadeias carbônicas ímpares, o que permite uma clara distinção de fontes biogênicas destes compostos (WANG et al., 2007).

Altas concentrações de cadeias carbônicas pares no perfil de distribuição de *n*-alcanos na geosfera não são comuns (EKPO et al., 2005), no entanto, a ocorrência de suaves distribuições destes compostos entre *n*-C20 a *n*-C30 está associada, em geral, a fontes tais como, organismos microbianos, detritos de algas, degradação bacteriana e processos redutivos (ELIAS et al., 1997). Elias et al. (1997) ressaltaram que a produção bacteriana de *n*-alcanos que variam de *n*-C14 a *n*-C31, com picos máximos de um ou dois compostos nesta faixa, consiste em uma ocorrência relativamente comum no ambiente aquático. Por outro lado, a predominância de estruturas *n*-C18, *n*-C20 e *n*-C22, como verificado em Elias et al. (1997) e Ekpo et al. (2005) foram atribuídos a fontes autóctones, tais como degradação bacteriana e detritos de algas. Na Tabela 1, encontram-se descritos os principais hidrocarbonetos alifáticos alcanos citados na literatura e suas possíveis origens biológicas.

TABELA 1. PRINCIPAIS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS E SUAS ORIGENS BIOLÓGICAS.

Compostos	Origens Biológicas	Referências
<i>n</i> -C27, <i>n</i> -C29 e <i>n</i> -C31	Ceras epicuticulares de plantas superiores terrestres	EGLINTON e HAMILTON (1963, 1967); CRANWELL (1973); CRANWELL et al. (1987); RIELEY et al. (1991)
<i>n</i> -C21, <i>n</i> -C23 ou <i>n</i> -C25	Macrófitas aquáticas submersas ou flutuantes	CRANWELL (1984); FICKEN et al. (2000)
<i>n</i> -C16, <i>n</i> -C17 ou <i>n</i> -C19	Algas aquáticas e bactérias fotossintéticas	CRANWELL et al. (1987)
<i>n</i> -C18, <i>n</i> -C20 e <i>n</i> -C22	Fontes autóctones, tais como degradação bacteriana e detritos de algas	ELIAS (1997) e EKPO (2005)

As fontes precursoras de matéria orgânica podem ser reveladas pela distribuição de *n*-alcanos e a identificação da origem, alóctone ou autóctone, auxiliada pela utilização de diversos índices baseados em razões que empregam concentrações de hidrocarbonetos alifáticos não ramificados (PETERS et al., 2005). A seguir, estão descritos as principais razões entre *n*-alcanos encontradas na literatura.

3.4.1 Índice de Preferência de Carbono (CPI)

O Índice de Preferência de Carbono (CPI) foi proposto por Bray e Evans (1961) e auxilia na determinação das fontes de *n*-alcanos em sedimentos (WANG et al., 2007). A expressão matemática consiste na razão entre as concentrações de *n*-alcanos de cadeias com número ímpar de carbonos e cadeias com número par de carbonos (Eq. 1).

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

A ampla utilização do CPI tem sido observada desde a criação do índice, devido sua utilidade na distinção de contribuição de fontes biogênicas, como plantas superiores terrestres, em relação a fontes antropogênicas, tais como poluição por derivados de petróleo (ABOUL-KASSIM e SIMONEIT, 1996; WANG et al., 2009). Aboul-Kassim e Simoneit (1996) descreveram que a ocorrência de valores de CPI maiores que a unidade corresponde à presença n-alcenos de origem natural, no entanto, CPIs inferiores a um expressam contaminação antropogênica por petróleo. Eglinton e Hamilton (1963) relataram que valores de CPI entre 3 e 20 indicam a contribuição de plantas superiores no perfil de n-alcenos. Medeiros e Bicego (2004), classificaram valores intermediários de CPI (1 a 3) como sendo indicativo de ambas entradas biogênicas e de combustíveis fósseis.

3.4.2 Razão entre material Terrígeno e Aquático (TAR)

A Razão entre material Terrígeno e Aquático, desenvolvida por Boubornniere e Meyers (1996) é utilizada para verificar a predominância da entrada de matéria orgânica terrestre, representada por n -C27, n -C29 e n -C31, sobre a matéria orgânica aquática, que corresponde a n -C15, n -C17 e n -C19. A Equação 2 demonstra a relação entre os hidrocarbonetos alifáticos empregados neste índice.

$$TAR = \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{15} + C_{17} + C_{19}} \quad (2)$$

O TAR é uma valiosa relação para determinar a contribuição da matéria orgânica de origem do solo e vegetação terrestre e a parcela advinda da flora aquática (MEYERS, 1997), no entanto, deve ser aplicada com cautela, pois a matéria orgânica das plantas terrestres tipicamente contém maior concentração de n -alcenos quando comparada com fontes aquáticas, o que pode resultar em um peso desproporcional atribuído à entrada devido a fontes terrígenas (BOURBONNIERE e MEYERS, 1996; MEYERS, 1997; PETERS et al., 2005).

Altos valores de TAR indicam uma elevada parcela de material lipídico de origem da bacia hidrográfica em relação às fontes aquáticas (BOURBONNIERE e MEYERS, 1996; PETERS et al., 2005).

3.4.3 Razão Fitano/Pristano (Ph/Pr)

Os isoprenóides fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano) e pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano) são comuns em sedimentos lacustres e marinhos (BÍCEGO, 2006), sendo produtos de alterações geológicas do fitol e outros isoprenóides naturais. Estes compostos não são constituintes primários da maioria da biota terrestre (DIDYK et al., 1978).

Condições anóxicas e/ou ambientes redutores promovem a clivagem da cadeia lateral do fitol, produzindo fitol ($C_{20}H_{40}O$), o qual sofre redução a dihidrofitol e em seguida é transformado em fitano (C_{20}). Por outro lado, em sedimentos com presença de oxigênio ocorre a conversão de fitol a pristano pela oxidação do fitol a ácido fitênico, com posterior descarboxilação a pristeno, e redução a pristano (C_{19}) (PETERS et al., 2005). Portanto, as concentrações de fitano e pristano indicam condições óxicas ou anóxicas de sedimentação do meio aquático (DIDYK et al., 1978). A Figura 2 ilustra de forma simplificada a origem diagênica do fitano e pristano por meio do fitol, um álcool derivado da clorofila-*a* amplamente encontrado na natureza.

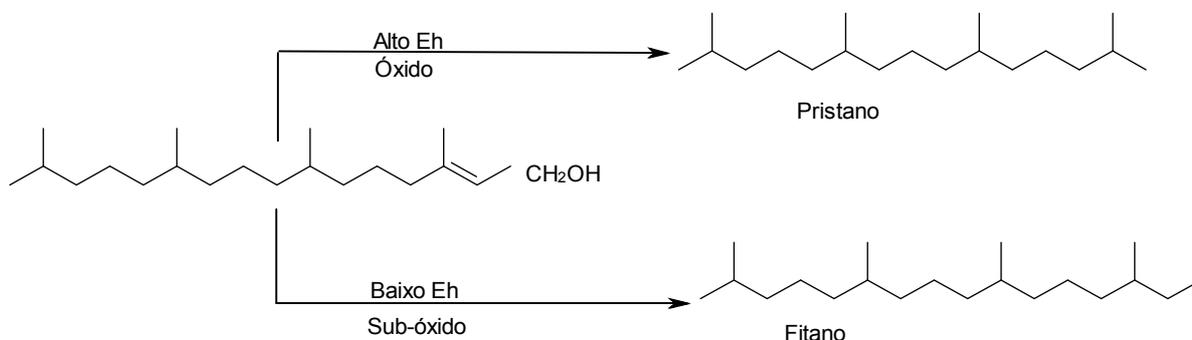


FIGURA 2. REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE PRISTANO E FITANO A PARTIR DO FITOL, UM CONSTITUINTE DA CLOROFILA-*a*.
FONTE: O AUTOR (2011).

Além origem a diagênica do pristano, Blumer et al. (1963) relataram que usualmente este composto pode ser encontrado no zooplânkton. Na maioria dos tipos de petróleo existentes, fitano e pristano podem ser encontrados como os principais componentes dentro de uma grande variedade de alcanos isoprenóides.

De acordo com Steinhauer e Boehm (1992), a predominância de pristano em relação ao fitano indica fontes biogênicas destes compostos e a razão pristano/fitano

(Pr/Ph) em sedimentos não contaminados se apresenta maior que a unidade, geralmente entre 3 e 5. Diversos estudos empregaram a razão pristano/fitano para associar a presença destes compostos a processos diagênicos ou interferência antrópica (ZAGHDEN et al., 2005; MILLE et al., 2007; ER-RAIOUI et al., 2009; JENG et al., 2008; WAGENER et al., 2010).

Em estudos que envolvem a busca por evidências de contaminação por petróleo cru e derivados, utilizam-se comumente as relações pristano/*n*-C17 e fitano/*n*-C18, (COLOMBO et al., 1989; WU et al., 2001; BÍCEGO et al., 2006; MILLE et al., 2007; HARJI, et al., 2008; TOLOSA et al., 2009; WAGENER et al., 2010). Estas duas razões indicam a ocorrência de degradação microbiana, uma vez que baixos valores destes índices sugerem a presença de óleo degradado e altos valores indicam entradas recentes de petróleo (BÍCEGO et al., 2006; MILLE et al., 2007).

Mille et al. (2007) ressaltaram que os dois índices pristano/*n*-C17 e fitano/*n*-C18 devem ser utilizados com cautela, pois os compostos fitano e pristano são constituintes de petróleo cru, no entanto, podem ocorrer de forma natural no ambiente aquático pela deposição posterior a reação de hidrogenação catalítica de fitadienos e/ou oxidação (pristano) ou redução (fitano) a partir do fitol.

3.4.4 Razão de Cadeias de Baixo Peso Molecular sobre Alto Peso Molecular (LMW/HMW)

A Razão de Cadeias de Baixo Peso Molecular e Alto Peso Molecular (LMW/HMW), assim como a razão Pr/Ph, tem sido usada para decifrar as fontes de *n*-alcanos e evidências de contaminação por petróleo cru e derivados em sedimentos de ambientes lacustres e marinhos (COLOMBO et al., 1989; COMMENDATORE et al., 2000; WANG et al., 2006; JENG, 2007).

O cálculo deste índice está expresso na Equação 3 e envolve a razão entre a soma de *n*-alcanos de baixo peso molecular (*n*-C13 a *n*-C20) e hidrocarbonetos de cadeias longas (*n*-C21 a *n*-C33).

$$\frac{LMW}{HMW} = \frac{C_{12} + \dots + C_{20}}{C_{21} + \dots + C_{33}} \quad (3)$$

Valores da razão LMH/HMW menores que 1 usualmente representam *n*-alcanos produzidos por plantas superiores, fauna aquática e bactérias sedimentares, enquanto valores próximos a unidade sugerem fontes precursoras de hidrocarbonetos, tais como petróleo e plâncton (GEARING et al., 1976). Commendatore et. al. (2000) sugerem que razões LMH/HMW maiores que 2 indicam a presença de contaminação em sedimentos por petróleo.

Jeng (2007) verificou uma maior ocorrência de cadeias de hidrocarbonetos alifáticos alcanos de alto peso molecular ($>n$ -C23) em relação a cadeias de baixo peso molecular ($<n$ -C23) em amostras de sedimento de Okinawa Trough, mar leste da China, e atribuiu o perfil de *n*-alcanos encontrado a uma predominante contribuição de fontes de plantas superiores, no entanto, o autor ressaltou a maior suscetibilidade dos *n*-alcanos de cadeias carbônicas menores à degradação quando comparadas a cadeias longas.

3.4.5 Proporção de Plantas Aquáticas (P_{aq})

O índice designado Proporção de Plantas Aquáticas (P_{aq}), formulado por Ficken et al. (2000), reflete a entradas de macrófitas aquáticas não emergentes em sedimentos lacustres em relação à macrófitas aquáticas emergentes e plantas terrestres, baseando-se nas concentrações de determinados *n*-alcanos. O valor de P_{aq} (Eq. 4) expressa a relativa proporção de cadeias carbônicas de comprimento médio (*n*-C23 e *n*-C25) e hidrocarbonetos alifáticos de longas cadeias (*n*-C29 e *n*-C31) (FICKEN et al., 2000).

$$P_{aq} = \frac{C_{23} + C_{25}}{C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31}} \quad (4)$$

A partir de dados obtidos do estudo, Ficken et al. (2000) atribuíram resultados de P_{aq} menores que 0,1 a plantas terrestres, valores intermediários de 0,1 a 0,4 a macrófitas emergentes e valores entre 0,4 a 1,0 a macrófitas submersas/flutuantes. Ficken et al. (2000) ressaltaram ainda que extratos de sedimento podem apresentar misturas de entradas duas ou mais fontes de hidrocarbonetos alifáticos, adotando valores intermediários de 0,1 a 0,4 como indicativo de múltiplas origens dos *n*-alcanos, tais como plantas terrestres, macrófitas emergentes e macrófitas submersas/flutuantes.

3.5 OS n-ALCANOS NO CONTEXTO DE ESTUDOS PALEOLIMNOLÓGICOS

Os *n*-alcanos são amplamente utilizados em estudos para identificar fontes precursoras de matéria orgânica e contaminações antrópicas de origens petrogênicas em sedimentos marinhos e lacustres. Além desta importante vertente de pesquisas, encontram-se também diversas aplicações dos hidrocarbonetos alifáticos alcanos em trabalhos que visam a reconstrução de condições e cenários ambientais passados em ambientes lacustres e marinhos (ZHANG et al., 2004; MEAD et al., 2005; ISHIWATARI et al., 2005; ZHANG et al., 2006; XIAO et al., 2008; XIA et al., 2008; ISHIWATARI et al., 2009; ZHANG et al., 2009; LI et al., 2009; SEKI et al., 2009).

Os hidrocarbonetos alifáticos alcanos têm sido largamente utilizados em estudos paleoclimáticos (SEKI *et al.*, 2009), devido a fatores como a presença destes compostos em sedimentos de todos os períodos geológicos, elevada abundância entre a classe dos lipídeos e estabilidade estrutural (XIA *et al.*, 2008). Xiao *et al.* (2008) ressaltaram ainda que em virtude do material de origem, os *n*-alcanos são reflexos de diferentes mudanças climáticas. Segundo estes autores, a composição e concentração destes hidrocarbonetos nos sedimentos de lagos podem ser empregadas para inferir sobre possíveis fontes e condições ambientais passadas.

A ciência que avalia os processos de modificações nos lagos ao longo de diferentes períodos geológicos é denominada Paleolimnologia. De acordo com Tundisi (2008) por meio de estudos paleolimnológicos, pode-se determinar alterações climáticas que ocorreram na região do lago, transformações na bacia hidrográfica, mudanças no uso do solo, cobertura vegetal e atividades humanas.

As investigações paleolimnológicas utilizam, em geral, como marcadores moleculares os geolipídeos ou lipídeos, derivados do fitoplâncton e zooplâncton (RODRIGUES NETO e MADUREIRA, 2000), os quais constituem uma pequena, no entanto, importante fração da matéria orgânica aquática presente em sedimentos (SILVA et al., 2008). Dentre os compostos orgânicos mais empregados em investigações paleolimnológicas, destacam-se cetonas, esteróis, ácidos graxos, *n*-alcanos e *n*-alcanóis. As fontes de lipídeos nos sedimentos aquáticos, de acordo com Muri et al. (2004), podem ser a produção primária, entradas de material terrestre proveniente da bacia hidrográfica, produtos associados à atividades microbiológicas na água e sedimento, entre outros.

Deve-se ressaltar, no entanto, que vários grupos lipídicos podem apresentar degradação ou modificação após a incorporação aos sedimentos, processo denominado diagênese. A transformação da matéria orgânica foi definida por Henrichs (1992) como a ocorrência simultânea de processos biológicos (biodegradação), químicos, (pH, presença de oxigênio, entre outros) e físicos (temperatura e pressão), os quais são capazes de modificar as composições e quantidades do material orgânico nos centímetros iniciais da coluna sedimentar aquática. Por outro lado, Rodrigues Neto e Madureira (2000) afirmaram que mesmo com possíveis aplicações limitadas dos lipídeos, os estudos paleolimnológicos da coluna sedimentar permitem a elucidação e compreensão de processos diagênicos sobre diversos compostos orgânicos.

3.6 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são compostos químicos que apresentam em sua estrutura de dois a seis anéis benzênicos condensados. Diferentes condições de formação destes compostos levam a uma grande diversidade de estruturas com complexidades variadas.

Os HPAs ocorrem no ambiente devido a fenômenos naturais ou a atividades antrópicas (MAGALHÃES et al., 2007; LOPES et al., 1996), sendo a maior parcela de HPAs emitidos para o ambiente de natureza humana (WITT, 1995; BAUMARD et al., 1998). Atividades vulcânicas, queima espontânea de florestas e a biossíntese realizada por algas, bactérias e fungos são exemplos de fontes naturais de HPAs (WITT, 1995; BETTIN et al., 2005). A produção antropogênica destes compostos e lançamento no ambiente ocorre principalmente por meio de pirólise a altas temperaturas de combustíveis fósseis ou biomassa e catagenesis a baixas temperaturas (MURI e WAKEHAM, 2009).

As tecnologias que apresentam como subprodutos HPAs podem ser móveis ou estacionárias (LOPES et al., 1996). As primeiras envolvem motores de combustão interna de veículos de transporte de carga e passageiros, enquanto as fontes estacionárias compreendem sistemas de aquecimento doméstico com o emprego de combustão de madeira ou carvão, fumaça de cigarro, fotocopiadoras, exaustão de processo de incineração, produção de energia baseada em petróleo e carvão, atividades industriais como fundição de alumínio, produção de coque, manufatura de asfalto ou

produtos de borracha (BOSTRÖM et al., 2002; NETTO et al., 2000). Quando lançados no ambiente, os HPAs se redistribuem entre as fases gasosa e particulada e são removidos da atmosfera por meio da deposição na superfície da Terra (LI et al., 2009).

A produção de HPAs com finalidades comerciais é incomum devido a não aplicabilidade destes compostos, no entanto, são encontrados em derivados comerciais do alcatrão de hulha, naftalina, além de serem utilizados na síntese de diferentes compostos orgânicos em pesticidas e fungicidas, detergentes e corantes (SAMANTA et al., 2002).

Determinados HPAs são tóxicos, carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos e em virtude do risco à saúde humana, alguns compostos desta classe estão inclusos na lista de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) (Figura 3). A capacidade de alguns HPAs de sofrer metabolizações ou agir diretamente sobre a estrutura do DNA humano torna elevado o potencial carcinogênico e mutagênico destes compostos (MOREIRA e BAREK,1995). HPAs de elevado peso molecular, que possuem de quatro a seis anéis benzênicos, apresentam alto risco de causar câncer, enquanto os compostos de baixo peso molecular, com dois ou três anéis aromático, exibem potencial de causar toxicidade aguda em humanos NETTO et al., 2000).

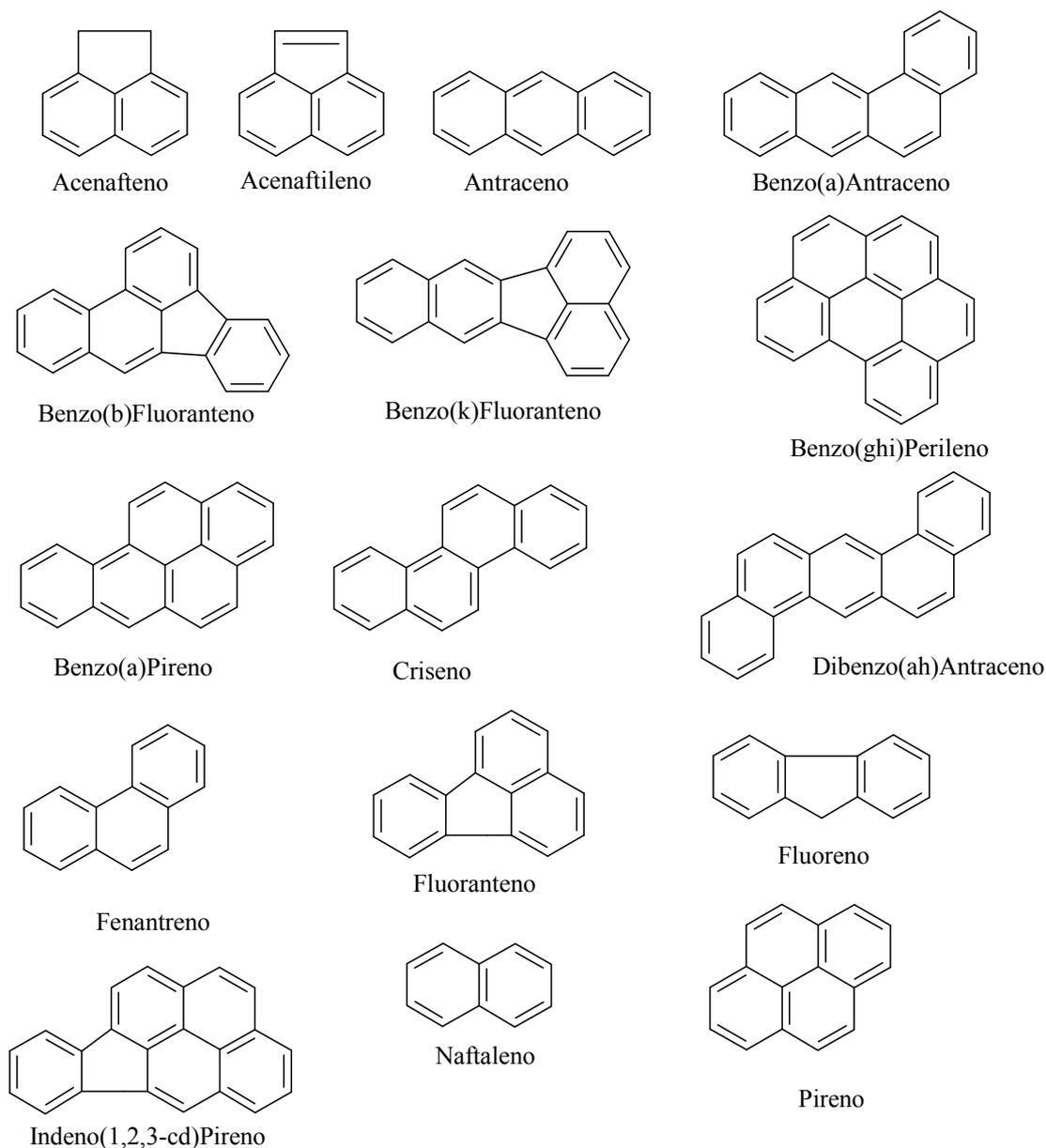


FIGURA 3. ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS 16 HPAs PRESENTES NA LISTA DE POLUENTES PRIORITÁRIOS DA EPA.

FONTE: SCHIMER et al. (1998).

A maioria dos HPAs são relativamente recalcitrantes e persistentes no ambiente (MURI e WAKEHAM, 2009), possuem também alta mobilidade no ar e forte afinidade com a matéria orgânica (TAO et al., 2003); portanto, podem estar presentes e amplamente distribuídos em todos os compartimentos ambientais, que incluem a atmosfera, águas continentais e marinhas, solos e sedimentos, sendo encontrados também em plantas terrestres e aquáticas, biota e alimentos (LOPES et al. 1996; NETTO et al. 2000; MURI e WAKEHAM, 2009). Devido à característica semivolátil

destes compostos, ocorre uma contínua transferência entre a atmosfera e superfície da Terra (MURI e WAKEHAM, 2009).

De acordo com Tao et al. (2003), os ecossistemas aquáticos constituem o principal destino final dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Sedimentos marinhos e lacustres recebem estes compostos como resultado de deposição seca ou úmida de finas partículas, descarga de águas residuárias, atividades marítimas, contaminação direta de petróleo e derivados e escoamento superficial da bacia hidrográfica (READMAN et al., 2002; MOTELAY-MASSEI et al., 2007; MOUHRI et al., 2008).

Os destinos e comportamentos dos HPAs no ambiente foram determinados por diversos fatores biológicos, químicos e físicos (QUANTIN et al., 2005; MURI e WAKEHAM, 2009), propriedades cinéticas e/ou termodinâmicas, além da natureza da matéria orgânica (BAUMARD, 1998). Seis vias principais de dissipação destes compostos no ambiente são reconhecidas: volatilização, foto-oxidação, oxidação química, sorção, lixiviação, e biodegradação (QUANTIN et al., 2005). Muri e Wakeham (2009) ressaltaram que a degradação microbiana pode ser considerada como o principal e mais importante processo de redução de concentrações de HPAs em sedimentos, no entanto, a estabilização de HPAs por meio de sorção à matriz orgânica e mineral de sedimentos também pode ser quantitativamente relevante (REID et al., 2000). Smith e Levy (1990) afirmaram que a onipresença de HPAs em sedimentos indica que o fenômeno de acumulação ocorre de maneira dominante sobre o processo de degradação em matrizes ambientais sedimentares.

Características químicas dos HPAs, tais como baixa solubilidade em água, propriedades hidrofóbicas, lipofilicidade e valor de $\log K_{ow}$ que varia entre 3 e 6, justificam o transporte destes hidrocarbonetos para sedimentos de corpos aquáticos (WITT, 1995; ZHANG et al., 2007). A solubilidade dos HPAs em água é inversamente proporcional ao peso molecular (WITT, 1995; NETTO et al., 2000) e a volatilidade destes compostos diminui com o aumento do peso molecular, portanto, HPAs de baixo peso molecular são mais voláteis e também possuem elevadas pressões de vapores em relação às estruturas de HPAs mais pesadas (NETTO et al., 2000). A Tabela 2 apresenta propriedades físicas e químicas de alguns dos 16 HPAs prioritários segundo a USEPA.

TABELA 2. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE ALGUNS COMPOSTOS DA CLASSE DOS HPAS.

HPAs	Peso molecular (g/mol)	Pressão de Vapor (Pa 25°C)	Log K_{ow}	Constante de Henry	Solubilidade em água (mg/L)
Naftaleno	128	36,8	3,37	$1,74 \times 10^{-2}$	31
Acenaftileno	152	4,14	4,00	$3,39 \times 10^{-3}$	16,1
Fluoreno	166	0,71	4,18	$3,18 \times 10^{-3}$	1,9
Fenantreno	178	0,113	4,57	$1,31 \times 10^{-3}$	1,1
Antraceno	178	0,0778	4,54	$1,60 \times 10^{-3}$	0,045
Pireno	202	0,0119	5,18	$3,72 \times 10^{-4}$	0,132
Benzo[a]pireno	252	$2,13 \times 10^{-5}$	6,04	$1,86 \times 10^{-5}$	0,0038
Benzo[ghi]perileno	276	$2,25 \times 10^{-5}$	6,50	$3,03 \times 10^{-5}$	0,00026

FONTE: NETTO et al. (2000) (adaptado).

Razões entre determinados HPAs isômeros auxiliam na identificação de possíveis origens petrogênicas e pirogênicas destes compostos e também podem ser empregadas para interpretar a distribuição de HPAs e diagnosticar fontes predominantes (YUNKER et al., 2002b). A dificuldade na distinção de HPAs pirolíticos e petrogênicos acontece em virtude da simultânea ocorrência destes compostos no ambiente (DASKALOU et al., 2009).

Por exemplo, as razões fenantreno/antraceno (Phe/Ant) e fluoranteno/pireno (Flt/Pyr) são utilizadas comumente para determinar as origens dominantes de HPAs (BUDZINSKI et al., 1997). O fenantreno é termodinamicamente mais estável em relação ao antraceno, desta forma, maiores quantidades de fenantreno são encontradas no petróleo, caracterizando HPAs de fontes petrogênicas por meio de elevadas razões entre estes isômeros (YANG, 2000; MAGI et al., 2002). De acordo com Pietzsch et al. (2010) ocorre também uma maior estabilidade do fluoranteno quando comparado ao isômero pireno, portanto, elevados valores das razões An/(An+Phe) e Flt/(Flt+Pyr) em geral são indicativos de contribuições pirogênicas.

Outro indicativo de possíveis origens de HPAs em sedimentos é a predominância de altas concentrações de hidrocarbonetos contendo mais de quatro anéis

aromáticos, fato que indica misturas de HPAs formados durante a combustão de combustíveis fósseis (GOGOU et al., 2000). Na Tabela 3 estão apresentados alguns valores característicos dos índices entre HPAs isômeros mais comumente utilizados.

TABELA 3. RAZÕES ENTRE HPAS ISÔMEROS E VALORES QUE INDICAM POSSÍVEIS FONTES PETROGÊNICAS E PIROGÊNICAS.

Razão	Fontes		Referências
	Petrogênicas	Pirolíticas	
An/(An+Phe)	<0,10	>0,10	YUNKER et al. (2002a)
Flt/(Flt+Pyr)*	<0,40	>0,50	YUNKER et al. (2002b)
BaA/(BaA+Chry)*	<0,20	>0,35	YUNKER et al. (2002a)
IP/(IP+BghiP)**	<0,20	>0,50	YUNKER et al. (2002a)
Phe/An*	>15	<10	GSCHWEND e HITES (1981)
Flt/Pyr	<1	>1	BAUMARD et al. (1998)
BaA/Chry*	≤0,4	>0,9	GSCHWEND e HITES (1981)
LMW/HMW	>1	<1	SOCLO et al. (2000); MAGI et al. (2002); SILVA et al. (2007)

* valores intermediários indicam a presença de ambas as fontes petrogênicas e pirogênicas.

** $0,20 < IP/(IP+BghiP) < 0,50$ indicam combustão de combustíveis fósseis líquidos (YUNKER, 2002b).

An: Antraceno; **Phe:** Fenantreno; **Flt:** Fluoranteno; **BaA:** Benzo[a]Antraceno; **Chry:** Criseno; **IP:** Indeno[1,2,3-cd]Pireno; **BghiP:** Benzo[ghi]Perileno; **Pyr:** Pireno.

LMW/HMW: $\sum \text{HPAs com 2, 3 e 4 anéis aromáticos} / \sum \text{HPAs com 5 e 6 anéis benzênicos}$.

De maneira geral, Baumard et al. (1998) salientaram que os diversos índices entre HPAs, alguns destes citados na Tabela 2, baseiam-se fundamentalmente em processos de formação dos HPAs, os quais são dependentes da temperatura. Segundo os mesmos autores, durante as transformações a baixas temperaturas, como as que ocorrem durante o processo de catagenise da matéria orgânica e que origina o petróleo, a distribuição dos HPAs é governada por propriedades termodinâmicas. Por outro lado,

em processos a elevadas temperaturas, tais como a pirólise da matéria orgânica, a distribuição destes compostos é dominada por características cinéticas.

Razões entre HPAs isômeros têm sido amplamente utilizadas em estudos envolvendo estes compostos que visam a identificação de fontes como combustão e petróleo (BAUMARD et al., 1998; SOCLO et al., 2000; WU et al., 2001; MAGI et al., 2002; YUNKER et al., 2002a; YUNKER et al., 2002b; ZAGHDEN et al., 2007; MONTELAY-MASSEI et al., 2007; NEMIROVSKAYA e BREKHOVSKIKH, 2008; BAKHTIARI et al., 2009; SILVA e BÍCEGO, 2009; BAKHTIARI et al., 2010; PIETZCH et al., 2010), no entanto, o uso destas relações para atribuir possíveis origens de HPAs no sedimento requer a compreensão da relativa capacidade de discriminação dos diferentes HPAs isômeros fornecida por estes índices, da estabilidade termodinâmica destes compostos no ambiente, das características de diferentes fontes de HPAs e das mudanças sofridas na composição entre a fonte emissora e o destino final nos sedimentos (SILVA et al., 2007). Baumard et al. (1998) afirmaram que a utilização simultânea de vários índices moleculares é necessária.

4 MATERIAL E MÉTODOS

A ilustração esquemática da Figura 4 resume os meios de investigação diretos e indiretos para avaliação da matéria orgânica presente no reservatório Vossoroça utilizados neste estudo.

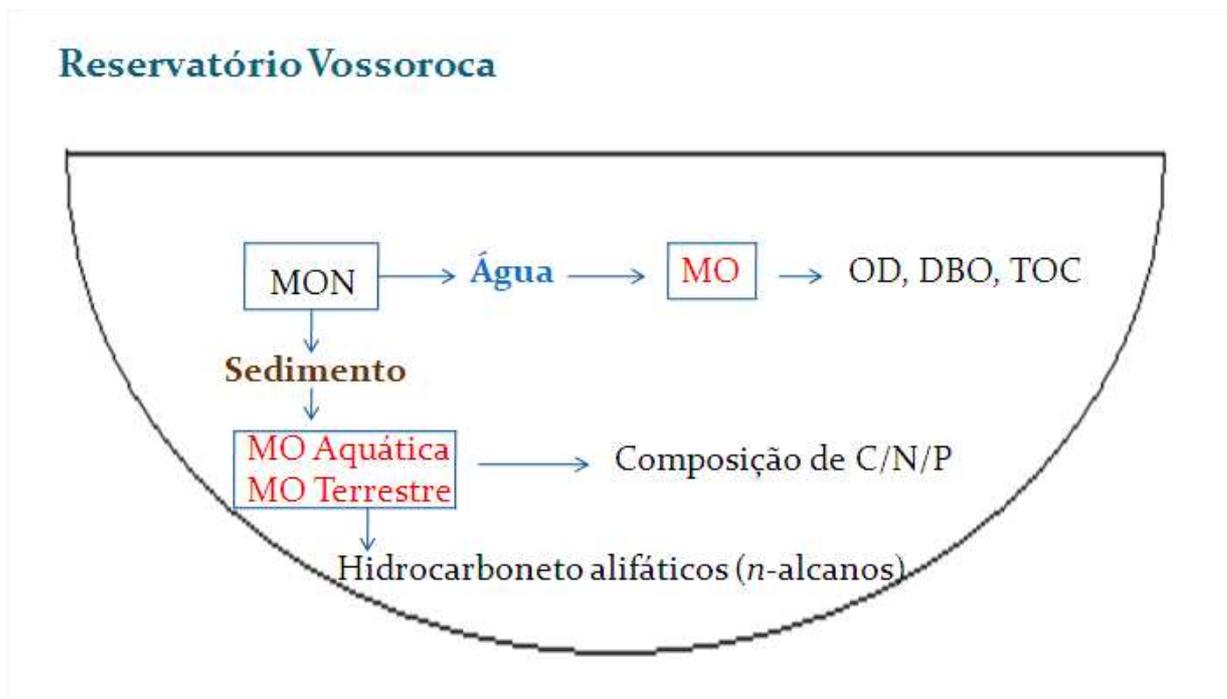


FIGURA 4. MEIOS DE INVESTIGAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA UTILIZADOS NESTE ESTUDO.
FONTE: O AUTOR (2011).

4.1 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo corresponde à represa Vossoroça, pertencente à bacia do rio São João (Figura 5). O rio São João passa pelas cidades de Tijucas do Sul, São José dos Pinhais, parte de Curitiba até a sua foz na Baía de Guaratuba, litoral do Paraná. Este rio atravessa regiões urbanas e áreas com cobertura vegetal abundante, com predomínio de floresta tropical. O reservatório em estudo está localizado na região norte do município de Tijucas do Sul.

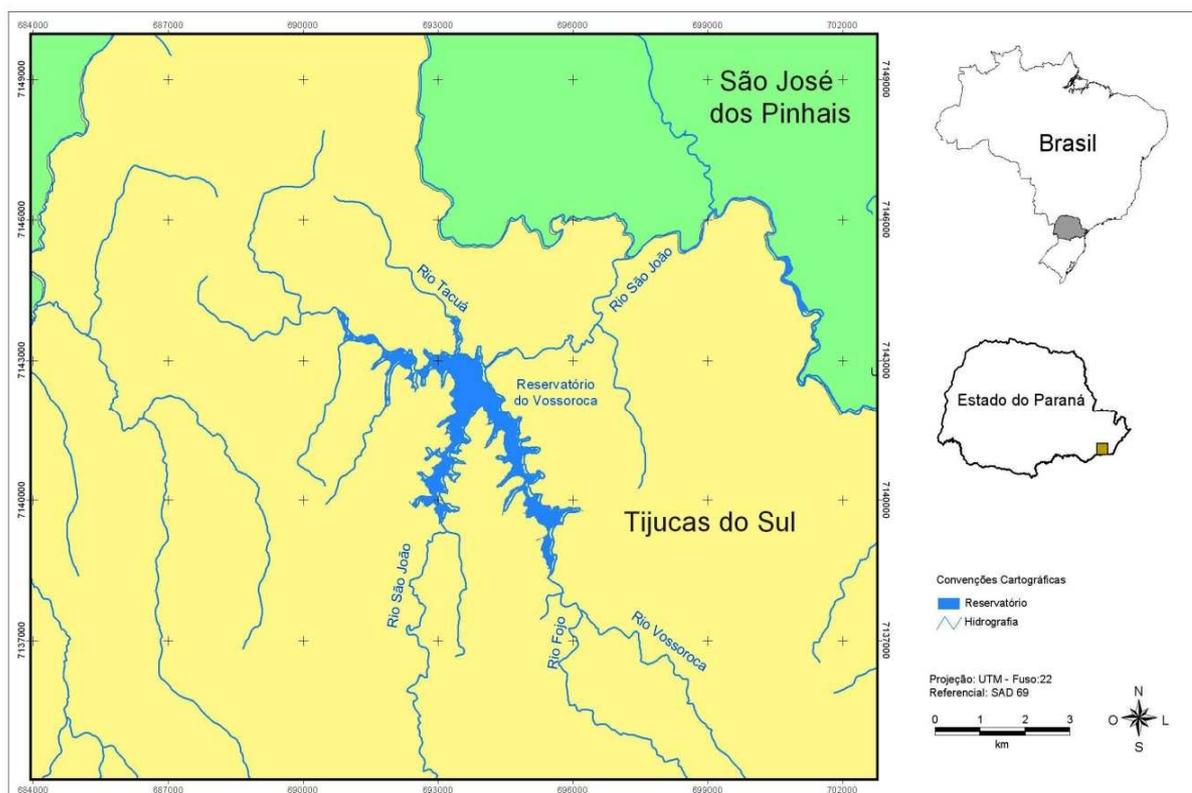


FIGURA 5. RESERVATÓRIO VOSSOROÇA E HIDROGRAFIA LOCAL.

Grande parte da área de cobertura do reservatório Vossoroça está inserida na Área de Preservação Ambiental (APA) de Guaratuba, com exceção de duas pequenas porções ao sul da rodovia BR-376. Esta área de preservação foi criada pelo Decreto Estadual nº 1.234 de 27 de Março de 1992, abrange parcialmente os territórios dos municípios de Matinhos, Paranaguá, São José dos Pinhais, Tijucas do Sul e grande parte do município de Guaratuba e está compreendida sobre o Primeiro Planalto, Serra do Mar e a maior parcela da Planície Litorânea, incluindo a Baía de Guaratuba (KANTEK et al., 2009).

A região de estudo está localizada no primeiro planalto paranaense, apresenta clima classificado como subtropical úmido com verões quentes e invernos com geadas. A precipitação anual é de 1800 a 2000 mm e a altitude local corresponde a 850 m. O tipo de solo predominante é o Cambissolo na porção sul do reservatório, Podzólico vermelho-amarelado em regiões ao norte e Latossolo vermelho-amarelo ao leste da represa (SILVEIRA, 2005). Segundo o mesmo autor, a vegetação ao entorno da represa Vossoroça compreende em grande parte Floresta Ombrófila Mista Montana.

A represa da Vossoroça faz parte da bacia hidrográfica do rio São João e apresenta como principais corpos d'água formadores os rios São João, Vossoroça e Fojo. O reservatório foi construído na década de 40, abrange uma área de 330 ha e tem como função principal regularizar a vazão para a usina hidrelétrica de Chaminé, situada a 7,1 km à jusante, com capacidade de 18 MW, localizada na margem esquerda do Rio São João. Nos arredores da represa predominam áreas rurais destinadas ao lazer e a montante deste lago artificial o solo é destinado à agricultura.

A montante da represa, o rio São João passa por áreas rurais do município de Tijucas do Sul e São José dos Pinhais. Naquele, encontra-se áreas essencialmente agrícolas com destaque para produção de milho, feijão e hortaliças. O manejo das culturas é realizado de forma tradicional, com uso intensivo de agrotóxicos (HASS E MINE, 1999). O uso e ocupação do solo na região do reservatório Vossoroça corresponde, de acordo com Silveira (2005), a silvicultura com predominância de *Pinus ssp.*, agricultura com áreas de cultivo de banana, culturas diversas, pecuária entre outros e ainda floresta em estágio avançado e intermediário de sucessão vegetal, sendo a primeira pouco alterada e a segunda, alterada e bem recomposta.

A rodovia BR-376 que liga a região Sul à região Sudeste do Brasil está situada sobre o reservatório Vossoroça, localizado no município de Tijucas do Sul (Figura 5). Embora a represa esteja inserida na área de preservação, APA de Guaratuba, considera-se a possibilidade da presença de compostos orgânicos tóxicos originados pelo intenso tráfego da rodovia, que introduz na represa, por meio de deposição aérea, compostos derivados do petróleo, tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos. Outras fontes de compostos orgânicos no local de estudo são as atividades agrícolas que ocorrem no percurso do rio São João, a montante da represa.

A área de estudo é considerada um ponto turístico e recebe muitos pescadores amadores. O lago artificial abriga diversas espécies de peixes, sendo as mais comuns lambaris, black bass e traíras. No verão, devido às chuvas, o nível das águas é mais elevado sendo comum a presença de bagres, tilápias e carás.

4.2 ESTAÇÕES AMOSTRAIS

Oito pontos de coleta de água e cinco locais de coleta sedimento foram selecionados no interior do reservatório Vossoroca (Figura 6). A escolha das estações de amostragem visou à abrangência de grande parte da área total da represa.



FIGURA 6. RESERVATÓRIO VOSSOROCA COM OS PONTOS DE AMOSTRAGEM SELECIONADOS EM DESTAQUE.

Os pontos selecionados para a realização das amostragens, as respectivas descrições dos locais e as coordenadas geográficas estão apresentados na Tabela 4. As Figuras de 7 a 11 ilustram imagens dos pontos de coleta no reservatório Vossoroca.

TABELA 4. LOCAIS E DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGENS NO RESERVATÓRIO VOSSOROCA.

Local de amostragem	Código	Descrição	Coordenada Geográfica	
			Latitude (S)	Longitude (W)
Entrada Reservatório	P1	Vegetação densa nas margens, presença de folhas e galhos de árvores sobre a água;	25° 51,2881'	49° 04,5771'
Ponte 1 (lado N/S)	P2	Tráfego intenso de veículos sobre a ponte, presença de gramíneas nas margens;	25° 50,9878'	49° 04,6702'
Ponte 1 (lado N/S)	P3	Tráfego intenso de veículos sobre a ponte, presença de gramíneas nas margens;	25° 50,9315'	49° 04,6438'
Catavento	P4	Ponto próximo a residências, com predominância de gramíneas e árvores de grande porte nas margens;	25° 50,8584'	49° 03,4621'
Próximo às bóias de contenção	P5	Ponto próximo ao vertedouro, distante das margens;	25° 49,6170'	49° 04,1474'
Linhas de Transmissão	P6	Próximo ao ponto P5, distante das margens;	25° 49,7255'	49° 04,0428'
Ponte 2 (lado N/S)	P7	Tráfego intenso de veículos sobre a ponte, presença de gramíneas nas margens;	25° 50,4622'	49° 04,4883'
Ponte 2 (lado N/S)	P8	Tráfego intenso de veículos sobre a ponte, presença de gramíneas nas margens;	25° 50,7760'	49° 03,4406'



FIGURA 7. ENTRADA DO RESERVATÓRIO VOSSOROCA, LOCAL DE COLETA DENOMINADO PONTO P1.

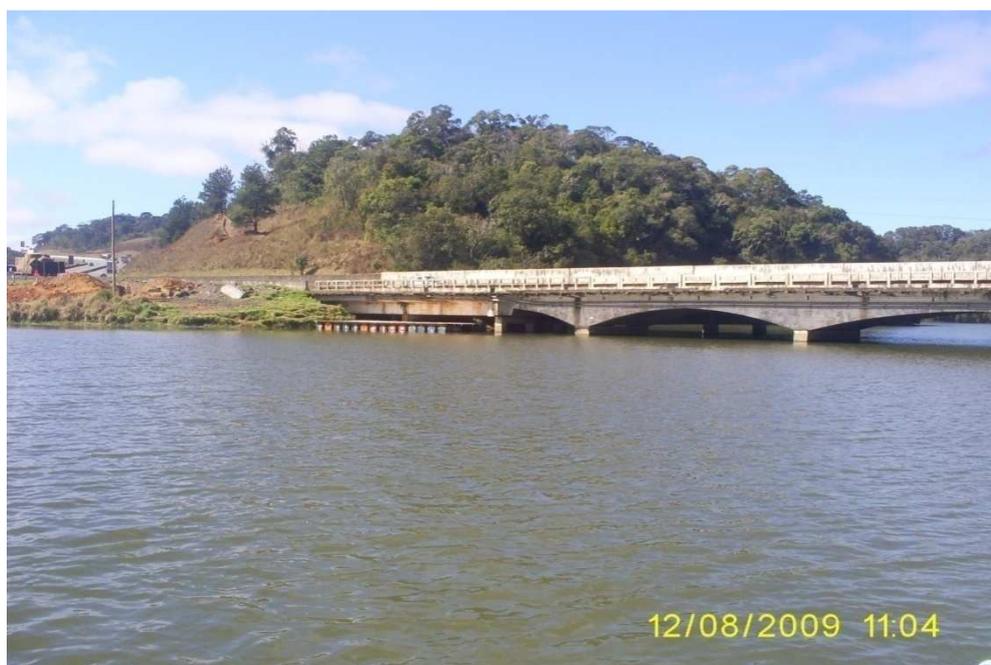


FIGURA 8. PRIMEIRA PONTE QUE CRUZA O RESERVATÓRIO. LOCAIS DE COLETA DOS PONTOS DENOMINADOS P2 e P3.



FIGURA 9. PONTO DE COLETA DENOMINADO P5 (BÓIAS), LOCALIZADO PRÓXIMO ÀS BÓIAS DE ISOLAMENTO DE ÁREA PRÓXIMA AO VERTEDOURO DA REPRESA.



FIGURA 10. LOCAL DE COLETA DENOMINADO P6 (LINHAS DE TRANSMISSÃO).



FIGURA 11. SEGUNDA PONTE QUE CRUZA O RESERVATÓRIO. LOCAL DE COLETA DOS PONTOS DENOMINADOS P7 E P8.

4.3 CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM

Foram realizados três diferentes tipos de campanhas de amostragens no reservatório Vossoroça que correspondem a coletas de água superficial, água no perfil da coluna d'água e sedimento. A Tabela 5 ilustra as datas das coletas realizadas, os tipos e locais das amostragens, os parâmetros avaliados nas amostras obtidas e as condições climáticas nos respectivos dias das campanhas. A escolha das datas das coletas foi feita de modo que obedecesse a um determinado intervalo.

TABELA 5. CAMPANHAS AMOSTRAIS REALIZADAS NO RESERVATÓRIO VOSSOROÇA.

Tipo da Coleta	Data	Parâmetros	Pontos	Condições Climáticas
Água Superficial (C1 e C5)	8/fev/10 e 11/out/10	TOC, DBO, OD, Temperatura, pH, Condutividade e Turbidez	P1 a P8	8/fev: Sol e com ausência de chuvas nas 24 horas anteriores à coleta 11/out: Sol entre nuvens e nível do reservatório muito baixo.
Água perfil da coluna d'água (C2 e C4)	14/abr/10 e 08/jun/10	Amônia, OD, pH, Temperatura e Condutividade	P6	14/abr: tempo nublado e vento 08/jun: sol entre nuvens, vento e nível do reservatório elevado
Sedimento (C3 e C5)	20/mai/10 e 11/out/10	Hidrocarbonetos Alifáticos Alcanos e Isoprenóides, HPAs, C/N/P e granulometria	P1, P2, P4, P5 e P8	20/mai: Sol e tempo aberto 11/out: Sol entre nuvens e nível do reservatório muito baixo.

Realizou-se uma coleta preliminar com o objetivo de inicialmente avaliar a área em estudo no dia 04 de novembro de 2009. Tanto nesta coleta de investigação inicial quanto na campanha do dia 08 de fevereiro de 2010 foram realizadas análises limnológicas, tais como nitrato, nitrito, amônia, fósforo total, fósforo reativo e clorofila-a, nas oito amostras de água superficial dos pontos de coleta determinados; no entanto,

todos estes parâmetros avaliados apresentaram como resultado concentrações abaixo do limite de detecção dos métodos utilizados.

4.4 PROCEDIMENTOS E COLETA DE DADOS EM CAMPO

As amostras de água coletadas foram armazenadas em frascos âmbar previamente limpos, e posteriormente transportadas até o laboratório em caixas térmicas contendo gelo. Estes procedimentos foram adotados para reduzir a atividade biológica das amostras. Para a obtenção das amostras de água em profundidade na coluna d'água, utilizou-se uma garrafa de *Van Dorn*. O sedimento dos pontos de amostragem escolhidos foi coletado com o auxílio de uma draga manual do tipo *Petersen* e acondicionados em sacos plásticos identificados. No laboratório as amostras de sedimento foram congeladas até o momento das análises.

Em campo, no momento da coleta das amostras de água parâmetros como pH, temperatura, oxigênio dissolvido, turbidez e condutividade foram avaliados. Na Tabela 6 estão descritos os equipamentos e sensores utilizados na obtenção dos dados de campo.

TABELA 6. VARIÁVEIS AVALIADAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA EM CAMPO E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.

Variável	Sensor	Marca
pH	pH 330i/SET	WTW
Temperatura	Medida a partir do	SCHOTT
	condutivímetro e pHmetro	(condutivímetro) e WTW (pHmetro)
OD	Handylab OX 12/SET	SCHOTT
Turbidez	WQ770 Turbidimeter	Global Water
Condutividade	Handylab LF1	SCHOTT

4.5 ANÁLISES NA ÁGUA

As análises nas amostras de água foram realizadas no Laboratório Francisco Borsari Netto – LABEAM, do Departamento de Hidráulica e Saneamento da UFPR. Neste local foram realizadas as análises de: carbono orgânico total com o equipamento TOC-V_{CHP}, marca Shimadzu e DBO, para amostras de água superficial, e amônia, aplicado em amostras coletas na coluna d'água, seguindo-se as metodologias presentes no APHA, 1998. Para a determinação da DBO, utilizou-se o método Winkler, com incubação de cinco dias a 20°C e obtenção do OD pelo método da azida de sódio. Esta metodologia apresenta faixa de detecção > 2,0 mg O₂/L. Os resultados referentes às concentrações de amônia foram obtidos pelo método do fenato, com limite de detecção de 10 a 1000 µg/L.

4.6 ANÁLISES NO SEDIMENTO

Os experimentos realizados nas amostras de sedimento coletadas foram desenvolvidos em três laboratórios: Laboratório Francisco Borsari Netto – LABEAM, do departamento de Hidráulica e Saneamento da UFPR, Laboratório de Análise de Minerais e Rochas – LAMIR, da UFPR e Laboratório Central Analítica, do Instituto de Química da USP.

As amostras receberam tratamento prévio de remoção de umidade, sendo que para o procedimento de secagem, utilizou-se estufa a 60°C, pois temperaturas mais elevadas provocam modificações na estrutura dos argilo-minerais e o endurecimento excessivo do sedimento.

4.6.1 Extração dos Hidrocarbonetos

A extração dos hidrocarbonetos seguiu a metodologia descrita em Mater et al. (2004). Partindo-se de 20 gramas de sedimento seco e triturado com o auxílio de almofariz e pistilo, extrações sequenciais foram realizadas com três alíquotas contendo cada uma 40 mL de hexano, 40 mL de hexano/diclorometano (1:1) e 40 mL de diclorometano (DCM). A migração dos analitos desejados do sedimento para a fase aquosa (solvente) ocorreu com o auxílio de banhos ultrassônicos, com duração de 15

minutos para cada extração. Os extratos obtidos foram filtrados em filtro quantitativo, combinados (extrato 1), evaporados até a secura em rotaevaporador, modelo R-210 da marca Buchi, e novamente diluídos em 3 mL de hexano (extrato 2).

A passagem do extrato 2 por uma coluna de sílica e alumina promoveu a separação dos hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. A coluna cromatográfica foi montada, utilizando-se bureta de 50 mL, 2 g de sílica gel, composta de 1,9 g de sílica gel ativada (1 hora em mufla a 400°C) e 0,1 g de sílica não ativada, e 3 g de óxido de alumínio. Após a ativação da coluna com 20 mL de hexano e a disposição do extrato 2, duas porções de 20 mL de hexano e 20 mL de diclorometano foram introduzidas respectivamente na coluna. Os extratos, denominados fração 1 e fração 2, foram coletados em frascos distintos, novamente evaporados em rotaevaporador, dissolvidos em 1 mL de diclorometano, acondicionados em pequenos vials protegidos da luz e armazenados em congelador a -18°C até o momento das análises cromatográficas. O fluxograma da Figura 12 ilustra esquematicamente as etapas da extração dos hidrocarbonetos desejados neste estudo.

As condições cromatográficas das análises dos HPAs e hidrocarbonetos alifáticos estão descritas no Quadro 1.

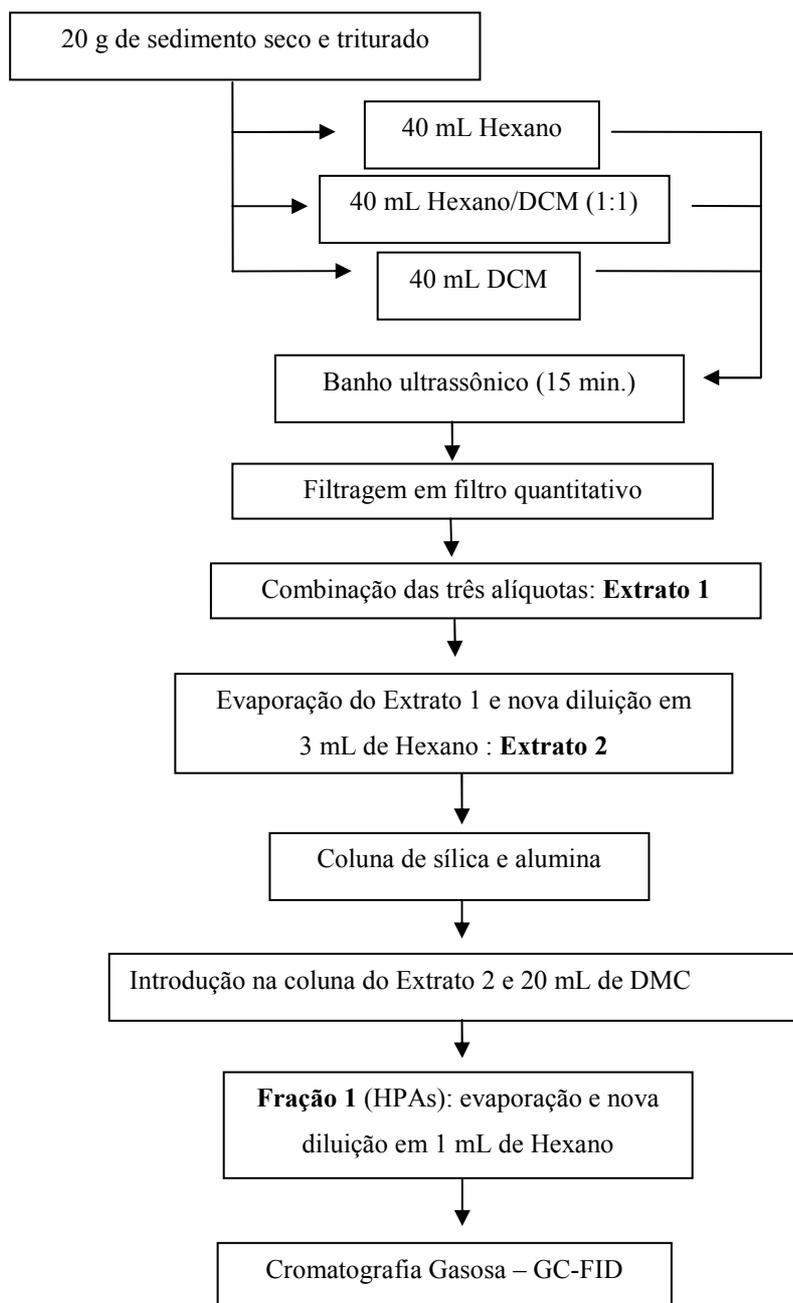


FIGURA 12. FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS DE INTERESSE.
FONTE: O AUTOR (2011).

QUADRO 1. CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS UTILIZADAS NAS ANÁLISES DOS HPAS E HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS.

	Hidrocarbonetos alifáticos	Hidrocarbonetos Aromáticos
Temperatura do Injetor	300°C	270°C
Coluna	Agilent HP5 dimensões 30mx320µmx0,25µm	Agilent HP5 dimensões 30mx320µmx0,25µm
Tempo de Corrida	43,44 min	42 min
Rampa de Temperatura	<ol style="list-style-type: none"> 1. início: 50°C por 1 min 2. elevação da temperatura a 13°C/min até 150°C, permanecendo por 3 min 3. elevação da temperatura a 8°C/min até 310°C, permanecendo por 8 min 	<ol style="list-style-type: none"> 1. início: 45°C por 2 min 2. elevação da temperatura a 13°C/min até 150°C, permanecendo por 1 min 3. elevação da temperatura a 5°C/min até 200°C, permanecendo por 5 min 4. elevação da temperatura a 5°C/min até 280°C, permanecendo por 1 min
Fluxo de Gases	30 mL/min de Hidrogênio 300 mL/min de Ar 30 mL/min de Nitrogênio	30 mL/min de Hidrogênio 300 mL/min de Ar 30 mL/min de Nitrogênio
Gás de arraste	Nitrogênio	Nitrogênio
Detector	Ionização de Chama	Ionização de Chama

Para uma maior confiabilidade dos resultados, anteriormente às análises, toda a vidraria e objetos utilizados permaneceram em banho contendo detergente especial (Extran Merk) durante no mínimo 8 horas, para que possíveis resíduos orgânicos contidos no material fossem eliminados. Os utensílios foram enxaguados com água corrente e água destilada e secos em estufa a 50°C, com exceção da vidraria volumétrica, seca em temperatura ambiente.

4.6.2 Análises C/N/P

As porcentagens totais de carbono e nitrogênio nas amostras de sedimento foram determinadas no Laboratório Central Analítica, do Instituto de Química da USP, utilizando equipamento de análise elementar Perkin-Elmer PE 2400. As amostras sofreram um pré-tratamento no LABEAM para a remoção de carbonatos (GAO et al., 2007). O procedimento consistiu na acidificação de 20 g de sedimento seco com HCl 10% e posterior secagem.

As análises de fósforo no sedimento foram realizadas no LABEAM conforme o procedimento descrito em Andersen (1976). Para os experimentos de fósforo total, porções de 0,500 g de sedimento seco foram calcinadas em mufla à 550°C por 1 hora e 30 minutos. Posteriormente ao resfriamento do material, adicionou-se 25 mL de HCl 1 mol/L e a mistura foi levada ao aquecimento em chapa a 180°C por 45 minutos. A próxima etapa consistiu na filtração em filtro quantitativo e diluição da solução obtida para 100 mL em balão volumétrico com água destilada. Após a extração e digestão, todas as formas de fósforo foram transformadas para ortofosfato, prosseguindo-se a análise de acordo com o Método do Ácido Ascórbico (APHA, 1998) para a determinação da concentração. A leitura da absorbância foi realizada em Espectrofotômetro UV-1600 PC, marca Shimadzu, em comprimento de onda de 880 nm. A Figura 13 apresenta o fluxograma do processo de extração e digestão do fósforo realizado nas amostras de sedimento.

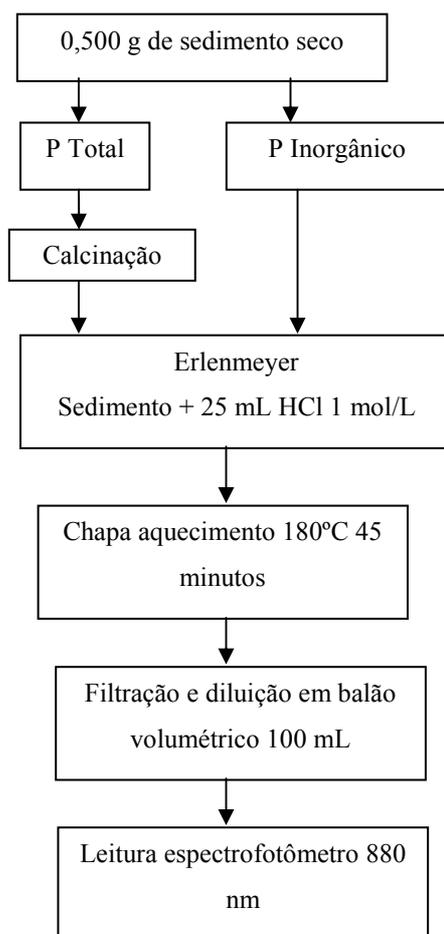


FIGURA 13. FLUXOGRAMA DO MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO. FONTE: O AUTOR (2011).

As concentrações de fósforo inorgânico foram encontradas pela aplicação do mesmo método descrito, no entanto, as amostras de sedimento não sofreram o tratamento inicial de calcinação. Pela subtração dos valores encontrados de fósforo total e inorgânico, obteve-se o fósforo orgânico (Eq. 6).

$$P_{total} - P_{inorgânico} = P_{orgânico} \quad (6)$$

Todo o material utilizado nas análises de fósforo foi previamente enxaguado com água corrente para remoção de resíduos de detergente Extran alcalino (Merk) e imerso em banho contendo HNO_3 10% pelo tempo mínimo de 12 horas para eliminação de possível contaminação das amostras por fósforo. Os utensílios foram então enxaguados em água corrente e água destilada e secos em estufa a 50°C , com exceção da vidraria volumétrica, seca a temperatura ambiente.

4.6.3 Análise Granulométrica

A determinação da composição granulométrica das amostras foi realizada no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas – LAMIR, da UFPR, por meio dos seguintes ensaios: Granulométrico Integrado e Granulométrico a Laser. Nas amostras de sedimento dos pontos P1 e P5, aplicou-se o ensaio Granulométrico Integrado, no qual as técnicas de granulometria Via Úmida e granulometria a Laser são utilizadas em conjunto. Devido ao tamanho dos grãos predominantemente fino das amostras dos pontos P2, P4 e P8, apenas o ensaio Granulométrico a Laser foi necessário.

Para a análise Granulométrica Via Úmida, pesou-se 200 g de sedimento seco, seguido de peneiramento com o auxílio de água e um conjunto de peneiras da marca Bertel, as quais possuem malhas padronizadas (Tabela 7).

TABELA 7. ABERTURA DAS MALHAS DAS PENEIRAS.

Malhas	Milímetros
(Tyler)	(mm)
8	2,360
14	1,180
42	0,355
80	0,180
170	0,090
250	0,063
325	0,044
400	0,036
500	0,028
635	0,020

FONTE: SUGUIO (1973).

No experimento realizado para amostras do ponto P1 e P5 apenas as peneiras com malhas dos respectivos tamanhos 14, 42 e 80 foram utilizadas, as quais foram inicialmente pesadas individualmente sem a presença de amostra. Em seguida, o material foi peneirado com auxílio de água corrente e o conjunto de peneiras foi encaminhado à estufa a temperatura de 60°C para secagem. A última etapa consistiu na pesagem de todas as peneiras para obtenção da massa final de amostra e peneira. O

ensaio complementar granulométrico a Laser foi realizado com amostra diluída em água desmineralizada, com uso do equipamento granulômetro CILAS, modelo 1064.

A escala de Wentworth (SUGUIO, 1973) foi utilizada para a classificação granulométrica (Tabela 8). Neste trabalho, o tamanho dos grãos foi classificado apenas como areia, argila e silte, as demais subclasses foram adequadamente englobadas em cada uma das três frações.

TABELA 8. ESCALA GRANULOMÉTRICA DE WENTWORTH.

Classificação	Phi	mm
Areia muito grossa	-1 a 0	2 a 1
Areia grossa	0 a 1	1 a 0,5
Areia média	1 a 2	0,5 a 0,25
Areia fina	2 a 3	0,25 a 0,125
Areia muito fina	3 a 4	0,125 a 0,0625
Silte	4 a 8	0,0625 a 0,0039
Argila	> 8	< 0,0039

FONTE: SUGUIO (1973).

A técnica da difração a laser, aplicada ao sedimento dos pontos P2, P4 e P8, utilizou amostra seca, com o equipamento granulômetro a laser, marca Cilas, modelo 1064, o qual possui faixa analítica de 0,04 a 500 micras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NA ÁGUA

5.1.1 Análises na água superficial

Os resultados obtidos pelas análises realizadas em amostras de água superficial dos oito pontos de coleta selecionados no reservatório Vossoroça, referentes às duas campanhas (8 de fevereiro de 2010 – C1 e 11 de outubro de 2010 – C5), estão apresentados na Tabela 9.

TABELA 9. RESULTADOS DE ANÁLISES OBTIDOS DE AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL, REFERENTES ÀS DUAS CAMPANHAS REALIZADAS.

Parâmetros	Coleta	P1 Cachoeira	P2 Ponte1	P3 Ponte1	P4 Catavento	P5 Bóias	P6 Linhas Transm.	P7 Ponte2	P8 Ponte2
TC (mg/L)	C1	8,56	10,52	9,37	7,71	9,02	8,21	7,40	7,74
	C5	6,27	6,94	6,49	6,07	6,75	6,28	6,81	6,97
IC (mg/L)	C1	3,29	3,25	3,14	2,96	2,78	2,72	2,65	2,69
	C5	2,66	4,14	3,56	4,18	4,53	4,17	3,80	3,72
TOC (mg/L)	C1	5,27	7,26	6,23	4,75	6,24	5,49	4,75	5,05
	C5	3,61	2,81	2,93	1,89	2,21	2,11	3,01	3,25
DBO (mg/L)	C1	0,86	0,51	0,90	0,35	0,67	0,51	0,51	0,28
	C5	3,45	1,01	1,73	1,80	0,64	0,64	1,22	1,03
OD (mg/L)	C1	10,70	7,14	7,03	6,90	6,46	6,83	6,48	6,98
	C5	11,79	10,55	10,10	10,10	10,05	10,06	8,85	9,60
Temp. (°C)	C1	29,0	29,0	29,6	29,6	30,2	30,6	31,5	30,0
	C5	18,2	18,9	18,9	19,5	19,6	19,7	18,6	18,5
pH	C1	7,90	8,21	8,00	8,52	7,64	8,24	7,77	7,99
	C5	7,52	7,61	8,29	7,28	7,13	7,15	7,30	7,45
Cond. (µs/cm)	C1	38,3	38,7	37,9	33,1	32,4	33,2	32,4	34,6
	C5	42,1	43,1	43,1	43,2	43,3	43,6	42,5	42,7
Turbidez (NTU)	C1	3,08	2,72	3,30	1,81	1,90	2,28	1,77	2,21
	C5	14,6	12,1	10,1	8,22	6,95	6,65	13,7	16,5

Legenda: TC - Carbono total; IC - Carbono inorgânico; TOC - Carbono Orgânico Total; DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio; OD - Oxigênio Dissolvido; Temp. - Temperatura; Cond. - Condutividade; C1 - coleta 1; C5 - coleta 5.

Os resultados de TOC das alíquotas de água (Tabela 9) variaram entre 4,75 e 7,26 mg/L, na primeira campanha (C1), e entre 1,89 e 3,61 mg/L, na segunda campanha de água superficial (C5). Nota-se uma redução nas concentrações de COD na segunda coleta (C5) em relação à primeira campanha amostral (C1). Este fato pode estar relacionado com o período de seca, verificado pelo baixo nível do reservatório na segunda coleta de amostras de água superficial. Os menores valores de COD na segunda campanha podem ser justificados pela não contribuição de material orgânico alóctone pedogênico, o qual atinge o reservatório por meio de escoamento superficial, em virtude da ausência de precipitações intensas nos meses precedentes à segunda campanha. Segundo Tundisi, 2008, dentre outras variáveis que influenciam no COD, além do regime de chuvas, incluem processos internos nos lagos e reservatórios, tais como temperatura da água, estratificação térmica, turbulência, atividade bacteriana, períodos de decomposição e produtividade primária entre outros.

Os valores obtidos da análise de DBO, situaram-se abaixo de 1 mg/L para todas as amostras da primeira campanha (C1), com oscilação entre 0,28 e 0,90 mg/L. As concentrações de DBO das amostras de água superficial da segunda coleta (C5) variaram entre 1,80 e 3,45 mg/L (Tabela 9). Os resultados se apresentaram inferiores ao valor limítrofe de 3 mg/L de O₂, estabelecido pela resolução CONAMA 357/05 para águas doces de classe 1, com exceção do Ponto 1 (Cachoeira), que demonstrou DBO ligeiramente acima de 3 mg/L de O₂. Os baixos resultados de DBO encontrados, sobretudo na primeira campanha, sugerem que a presença de matéria orgânica não ocorre de maneira acentuada, pois durante os cinco dias de incubação das amostras à 20°C e ausência de luz, houve pouco consumo de oxigênio.

Os valores de DBO se apresentaram em média 50% maiores na segunda campanha (C5) em relação à primeira (Tabela 9), o que indica uma possível maior quantidade de matéria orgânica nas amostras de águas superficiais referentes à segunda coleta. Esta diferença nos resultados de DBO pode ter como causa o reflexo da produtividade primária, a qual é verificada com maior intensidade anualmente nos meses de setembro, sendo responsável por um aumento na quantidade de nutrientes e

matéria orgânica nos lagos e reservatórios. O aumento da produtividade primária pode ocasionar a liberação de material mais lábil, elevando assim a DBO.

Os parâmetros indicativos da qualidade da água avaliados em campo nas duas campanhas (C1 e C5) foram OD, temperatura, pH, condutividade e turbidez. Os valores obtidos estão dispostos na Tabela 10. A concentração de OD, variou entre 6,46 e 7,14 mg/L na primeira coleta (C1) e entre 8,55 a 10,55 mg/L na segunda campanha (C5), com pequena oscilação entre as estações amostrais, com exceção do ponto P1, localizado na entrada do reservatório, o qual apresentou OD de 10,70 e 11,79 mg/L, na primeira e segunda campanha amostral, respectivamente. Estes valores podem ser justificados em virtude de uma maior turbulência da água nesta região. Concentrações em média 38% maiores de OD nos pontos selecionados de água superficial foram verificadas na segunda campanha (C5). Além disso, nota-se que este parâmetro apresentou comportamento semelhante nos oito pontos de amostragem entre as duas campanhas, conforme o verificado com a DBO (Figura 9).

Assim como OD, os valores de temperatura e pH nas duas campanhas possuem baixa oscilação entre os locais avaliados. A temperatura variou entre 29,0 e 31,5 °C e de 18,2 a 19,7 °C na primeira e segunda coleta, respectivamente. Os menores valores de temperatura na segunda campanha são justificados pela sazonalidade. O pH apresentou leve declínio entre as duas coletas, com variações de 7,64 a 8,52 na coleta 1 e de 7,13 a 8,29 na coleta 2 (Tabela 9).

Os parâmetros de condutividade e turbidez demonstraram aumento na segunda campanha (C5) em relação à primeira (Tabela 9), sendo verificado nos oito pontos avaliados. Os maiores valores observados na coleta 2 podem estar correlacionados a produtividade primária, a qual ocorre predominantemente no mês de setembro, que corresponde ao mês precedente à coleta realizada de água superficial. A confirmação da hipótese de influência da produtividade primária nos resultados da segunda coleta de água superficial (C5) se tornaria melhor fundamentada com análises de clorofila-a, as quais não foram realizadas na referida campanha.

5.1.2 Análises na coluna d'água

Foram realizadas duas campanhas (C2 e C4) na coluna d'água em uma única estação amostral. Determinou-se o ponto P6 (linhas de transmissão) como local de coleta, pois apresenta proximidade ao vertedouro e maior profundidade. Neste local foram avaliados às variações dos parâmetros OD, TOC, amônia, temperatura, condutividade e pH na coluna d'água, com intervalos de 1 m. Na Figura 14 e 15 estão dispostos os valores encontrados dos parâmetros avaliados na primeira (C2) e segunda (C4) campanhas de amostragem de água na coluna d'água, realizada nos dias 14 de abril de 2010 e 08 de junho de 2010, respectivamente.

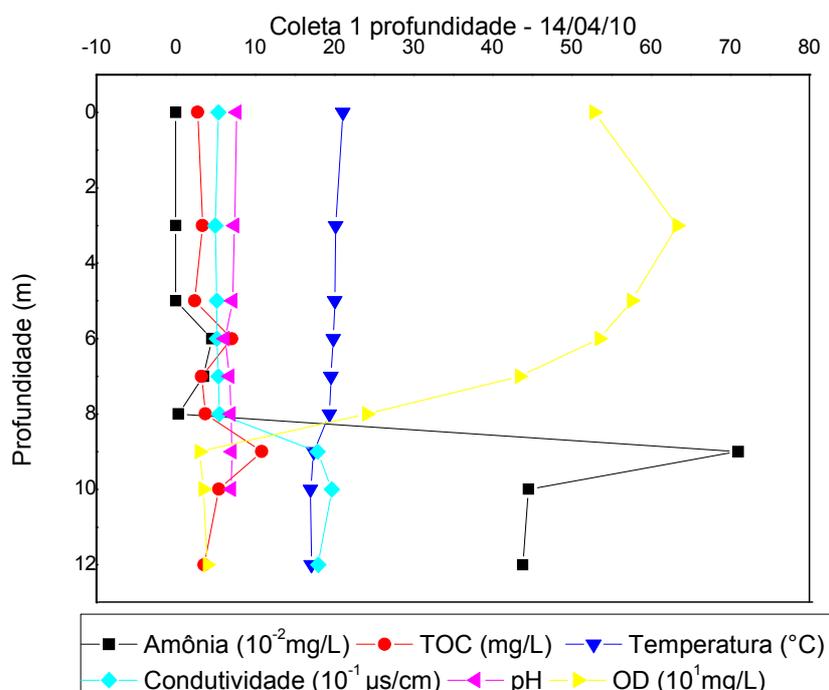


FIGURA 14. PARÂMETROS ANALISADOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DA COLUNA D'ÁGUA REFERENTES À PRIMEIRA CAMPANHA REALIZADA EM PROFUNDIDADE.

Na primeira campanha de amostragem de água em profundidade (C2) foram coletadas amostras com distanciamento de 2 ou 3 metros a cada ponto, conforme o demonstrado na Figura 14. Com exceção do pH, todos os demais parâmetros avaliados apresentaram variações ao longo da coluna d'água. A temperatura das amostras

demonstrou um gradiente de 4°C entre as medições realizadas na superfície e em águas profundas, o que indica um cenário de estratificação térmica no reservatório em estudo.

Os resultados encontrados nas análises de amônia revelam um perfil crescente de concentrações ao longo da coluna d'água na coleta 1 (Figura 14). A presença de nitrogênio na forma de amônia nas camadas mais inferiores foi favorecida provavelmente em virtude das condições quase anóxicas verificadas na região do hipolímnio.

Segundo Esteves (1998), as formas de nitrogênio, tais como amônia, nitrito e nitrato indicam processos de produção e decomposição em sistemas hídricos e a distribuição destes compostos na coluna d'água está diretamente relacionada com o comportamento térmico das massas de água. De acordo com o mesmo autor, em períodos de estratificação térmica são comuns elevadas quantidades de nitrogênio amoniacal nas regiões mais profundas de lagos e reservatórios, sendo este acúmulo devido às reações de amonificação e/ou redução do nitrato, as quais podem ocorrer em ambientes anaeróbios.

Foram realizadas análises de nitrito e nitrato nas amostras de água referentes à primeira coleta em profundidade (C2), no entanto, os valores obtidos se situaram abaixo do limite de detecção do método utilizado. As metodologias utilizadas seguiram o APHA (2005), sendo os limites de detecção do nitrito e nitrato de 5 µg/L e 10 µg/L, respectivamente.

O gradiente de condutividade elétrica na coluna d'água observado na primeira campanha (C2) apresentou relevante variação (Figura 14). Segundo Esteves (1998) o perfil heterogêneo de distribuição vertical de condutividade elétrica está relacionado, na maioria dos casos, com a estratificação térmica e a duração deste período. A condutividade elétrica, de acordo com Tundisi (2008), correlaciona-se fortemente com fatores como tipo de solo, cobertura vegetal e escoamento superficial. Além disto, este parâmetro depende da concentração iônica, podendo também ser influenciado em casos específicos pelo pH do meio, temperatura e alcalinidade.

Esteves (1998) ressalta que a condutividade elétrica constitui uma importante variável limnológica, pois pode fornecer informações sobre o metabolismo do corpo d'água e fenômenos que ocorrem na bacia hidrográfica. Os resultados de condutividade elétrica em profundidade apresentaram valores cerca de quase quatro vezes maiores no hipolímnio em relação ao epilímnio. Este fato que indica possivelmente a ocorrência de

processos metabólicos mais acentuados nas regiões mais profundas do reservatório Vossoroca.

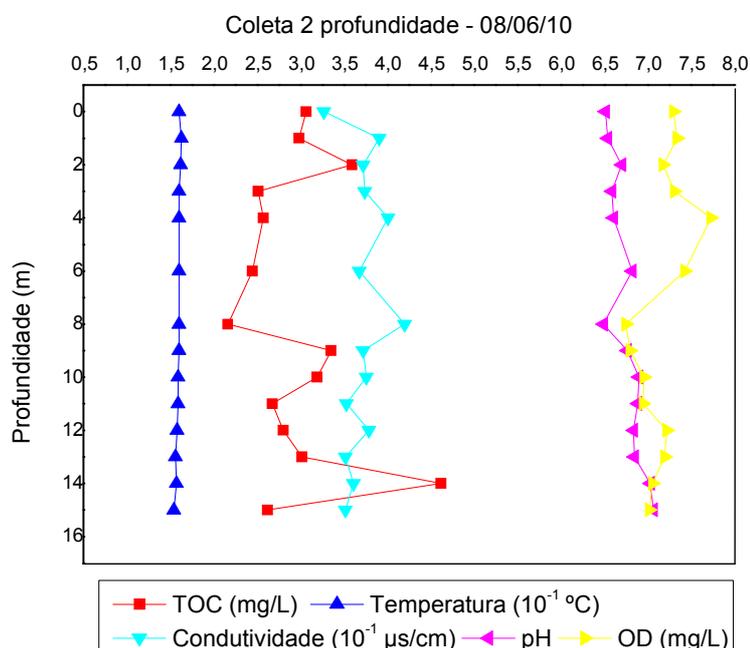


FIGURA 15. PARÂMETROS ANALISADOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DA COLUNA D'ÁGUA REFERENTES À SEGUNDA CAMPANHA REALIZADA EM PROFUNDIDADE.

Na segunda campanha de água com amostragem vertical (C4), ocorrida em junho de 2010 (Figura 15), as amostras foram obtidas a cada metro, portanto, houve um maior número de pontos de coleta em relação à primeira campanha (Figura 14). Os resultados encontrados referentes aos parâmetros investigados nas diversas profundidades avaliadas apresentaram pouca variação. A temperatura oscilou aproximadamente $0,6^{\circ}\text{C}$ entre as amostras do epilímnio e do hipolímnio, demonstrando um cenário de desestratificação térmica no reservatório Vossoroca. Provavelmente devido ao fenômeno de mistura das camadas de água, os valores de OD, condutividade e pH, avaliados nesta campanha amostral se apresentaram bastante similares, colaborando com a certificação da situação de desestratificação térmica no reservatório.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NO SEDIMENTO

5.2.1 Granulometria e composição geoquímica do sedimento

Os resultados de granulometria realizados nas cinco amostras de sedimento estão na Figura 15.

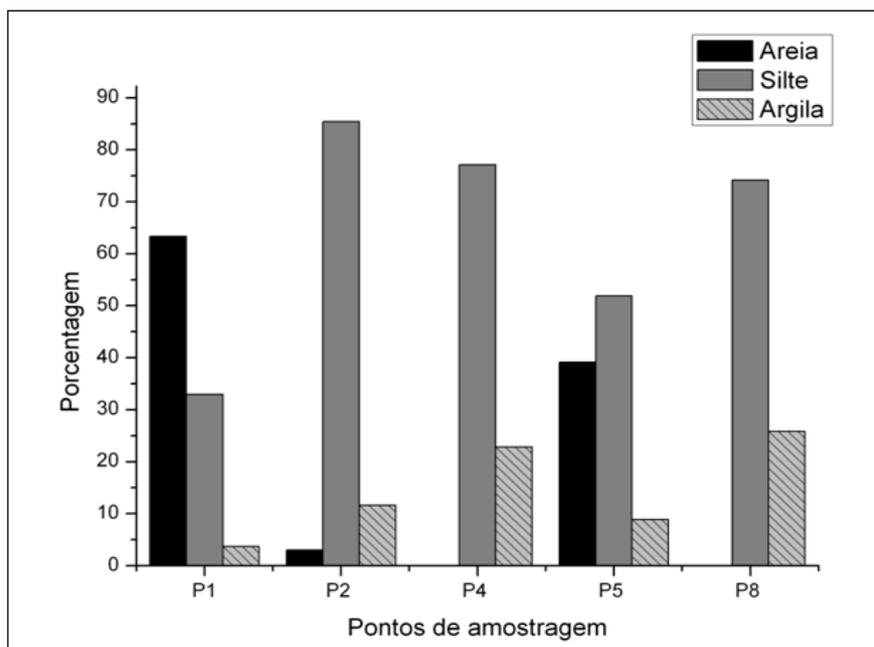


FIGURA 15. RESULTADO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA NAS CINCO AMOSTRAS DE SEDIMENTO ANALISADAS.

As amostras dos pontos designados P2 (Ponte 1), P4 (Catavento) e P8 (Ponte 2) apresentaram perfil semelhante de distribuição granulométrica, com predominância das frações de silte e argila sobre a porção de areia. Este fato pode ser justificado devido às maiores profundidades e lenta circulação de água nestes locais. De acordo com Yang et al. (2010), maiores quantidades de partículas com granulometria fina apresentam tendência mais elevada ao acúmulo de matéria orgânica, devido à grande área superficial do sedimento.

O ponto de amostragem P1 (Cachoeira), situado próximo ao rio principal, na entrada do reservatório, demonstrou acentuada presença de areia em relação às demais estações amostrais (Figura 15). Este resultado provavelmente ocorreu em virtude da vazão do rio, a qual transporta sedimentos de areia. Amorim et al. (2009) também observaram altas porcentagens de areia em regiões fortemente influenciadas por

entradas de cargas de rios como consequência da dinâmica da bacia na Várzea do Lago Grande de Curuai, Pará, Brasil.

A análise granulométrica do ponto P5 (Bóias) revelou cerca de 40% de areia na porção de amostra coletada. Esta proporção na distribuição do tamanho dos grãos pode ser ocasionada devido à proximidade desta estação amostral em relação ao vertedouro do reservatório. Possivelmente este local possui uma circulação dinâmica, o que ocasiona o arraste de partículas mais finas.

Os resultados encontrados das concentrações de carbono, nitrogênio e fósforo nas amostras de sedimento analisadas, juntamente com razões molares específicas entre estes compostos estão dispostos na Tabela 10.

TABELA 10. RESULTADOS DO CONTEÚDO DE CARBONO, NITROGÊNIO E FÓSFORO NO SEDIMENTO E RAZÕES MOLARES NAS CINCO ESTAÇÕES AMOSTRAIS SELECIONADAS.

Estações Amostrais	TOC (mmol/g)	TN (mmol/g)	TP (µmol/g)	OP (µmol/g)	IP (µmol/g)	TOC/TN	TN/TP	TOC/OP	TOC/TP
P1 Cachoeira	1,21	0,02	5,87	2,09	3,78	56,39	3,65	578,40	205,92
P2 Ponte 1	3,79	0,19	13,06	5,84	7,22	19,66	14,76	648,71	290,22
P4 Catavento	2,35	0,06	12,63	3,67	8,96	41,13	4,52	640,09	186,01
P5 Bóias	2,33	0,12	10,20	2,98	7,22	19,15	11,90	779,31	227,89
P8 Ponte 2	2,18	0,12	12,32	3,19	9,14	17,91	9,85	682,42	176,50

Legenda: TOC – Carbono Orgânico total; TN – Nitrogênio Total; TP – Fósforo Total; OP – Fósforo Orgânico; IP – Fósforo Inorgânico.

No ponto P1 (Cachoeira) foi encontrado baixo valor de TOC em relação às demais estações de amostragem (Tabela 10). Deve-se ressaltar que este resultado provavelmente ocorreu devido à predominância de areia observada no sedimento do ponto situado na entrada do reservatório (P1 Cachoeira) (Figura 19). As amostras dos pontos P2 (Ponte 1), P4 (Catavento), P5 (Bóias) e P8 (Ponte 2) apresentaram concentrações similares de TOC, com variações entre 2,18 e 3,79 mmol/g.

Os resultados de nitrogênio total seguiram o mesmo padrão do TOC, com pequena concentração no ponto P1 (Cachoeira) e valores superiores com ligeira variação nos quatro demais locais de amostragem (Tabela 10). A concentração de nitrogênio total do ponto P1 obtida foi de 0,02 mmol/g, enquanto os pontos designados

Ponte 1 (P2), Catavento (P4), Bóias (P5) e Ponte 2 (P8) demonstraram variação entre 0,06 e 0,19 mmol/g.

O fósforo é considerado um importante parâmetro indicativo da entrada de efluentes de origem antropogênica. Neste trabalho foram investigadas as frações de fósforo total (TP), fósforo orgânico (OP) e fósforo inorgânico (IP) presentes nos sedimentos dos cinco pontos de amostragem e os resultados encontrados estão dispostos na Tabela 10. Todas as amostras apresentaram uma média de 55% de fósforo inorgânico, variando entre 52 a 70 %. Sedimentos de ecossistemas hídricos não impactados com descargas de águas residuárias antropogênicas apresentam, em geral, o IP representa 60% da fração de TP (BRUSNKILL et al., 2001). Assim como os parâmetros de TOC e TN, os resultados das três porções de fósforo avaliadas demonstraram menores concentrações no ponto P1 e valores similares para os demais locais investigados (Tabela 10).

As razões molares avaliadas neste trabalho foram TOC/TN, TN/TP, TOC/OP e TOC/TP. Os resultados encontrados estão descritos na Tabela 10. A análise da razão TOC/TN consiste em um meio de identificação da origem da matéria orgânica largamente utilizado (RUTTENBERG e GONI, 1997). De acordo com os mesmos autores, valores desta razão que variam entre 10 e 100 indicam a contribuição de plantas superiores na composição da matéria orgânica de sedimentos. Nas amostras do reservatório Vossoroça a razão TOC/TN variou entre 17,91 e 56,39, o que sugere possível influência de material alóctone na porção sedimentar deste ecossistema hídrico.

Os resultados obtidos pela razão das concentrações de carbono orgânico e fósforo orgânico, TOC/OP, dispostos na Tabela 10, revelam uma variação de 578,40 a 779,31. Estes valores encontrados estão situados dentro da faixa de 300 a 1300, o que indica, segundo Ruttenberg e Goni (1997) que plantas superiores terrestres constituem uma parcela da matéria orgânica presente no sedimento.

A razão entre N/TP se apresentou abaixo da razão de Redfield, definida como 16:1, enquanto a divisão entre as concentrações de TOC e TP demonstraram resultados acima do valor de 106:1, estabelecido pela razão de Redfield (Tabela 10). Este padrão foi verificado em todas as cinco amostras de sedimento avaliadas e pode ser justificado devido a uma possível oxidação rápida dos nutrientes nitrogênio e fósforo na coluna d'água e sedimento superficial (BRUNSKILL et al., 2001). Ruttenberg e Goni (1997) ressaltam ainda que razões entre carbono e nitrogênio com valores acima de 106

indicam que material proveniente de plantas superiores fazem parte da composição da matéria orgânica da porção sedimentar.

5.2.2 Hidrocarbonetos Alifáticos

Foram investigadas as concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos) em uma faixa de distribuição destes compostos com número de carbonos que variaram entre 8 e 40, além dos hidrocarbonetos alifáticos isoprenóides fitano e pristano. As Figuras 16 a 20 mostram o perfil da distribuição dos *n*-alcanos nas cinco estações de amostragens de sedimento para as duas coletas realizadas (C3 – 20 de maio de 2010 e C5 – 11 de outubro de 2011).

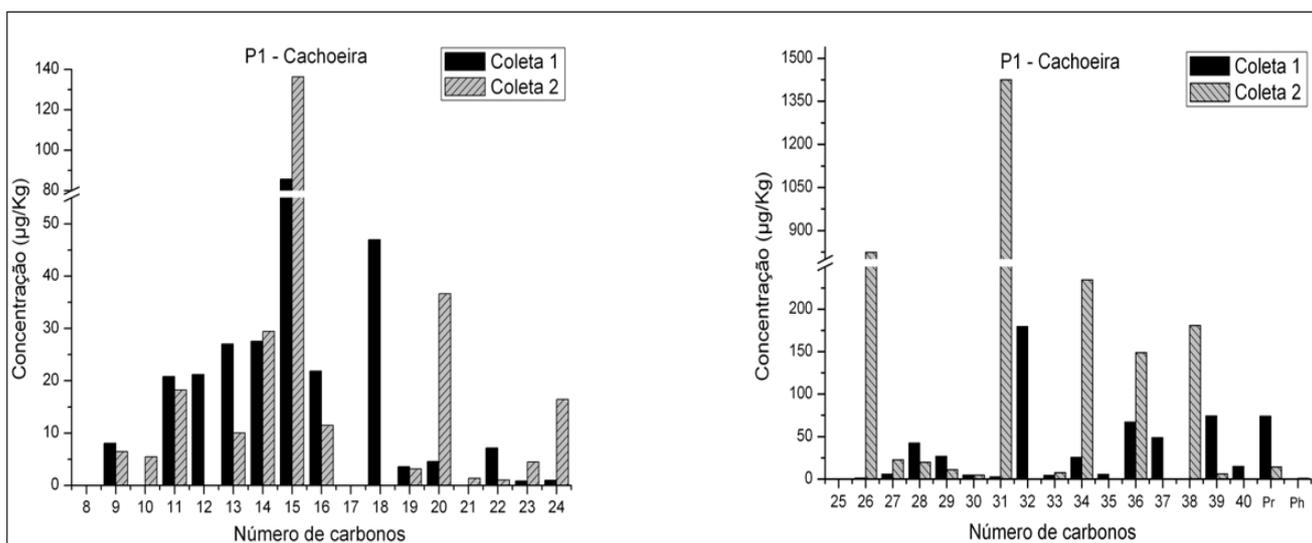


FIGURA 16. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P1 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.

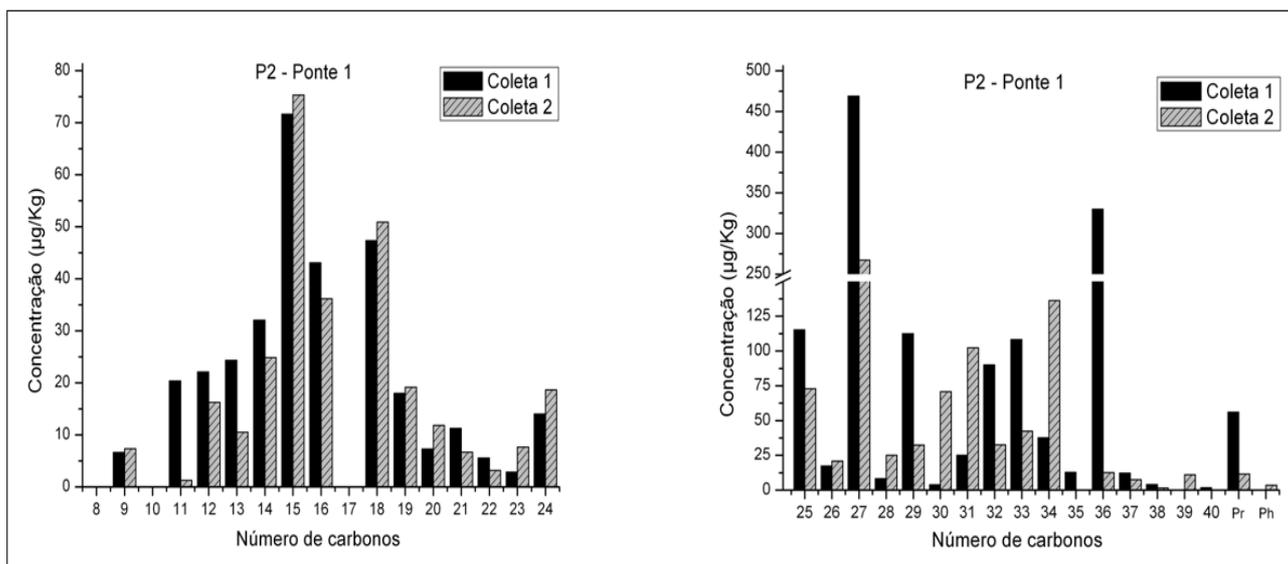


FIGURA 17. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P2 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.

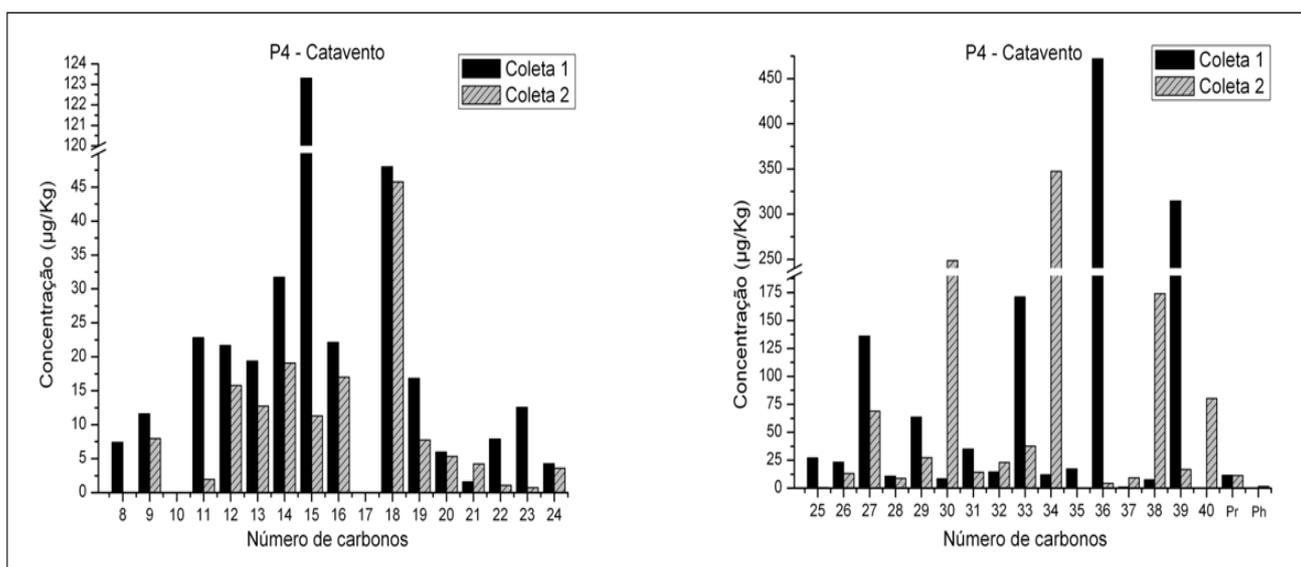


FIGURA 18. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P4 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.

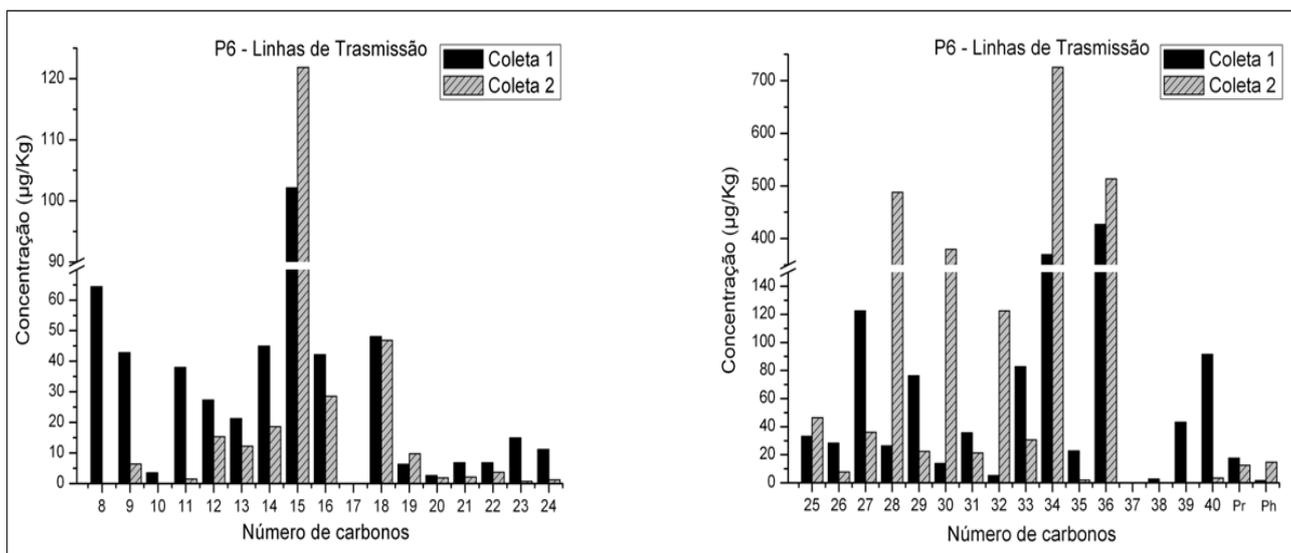


FIGURA 19. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P6 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.

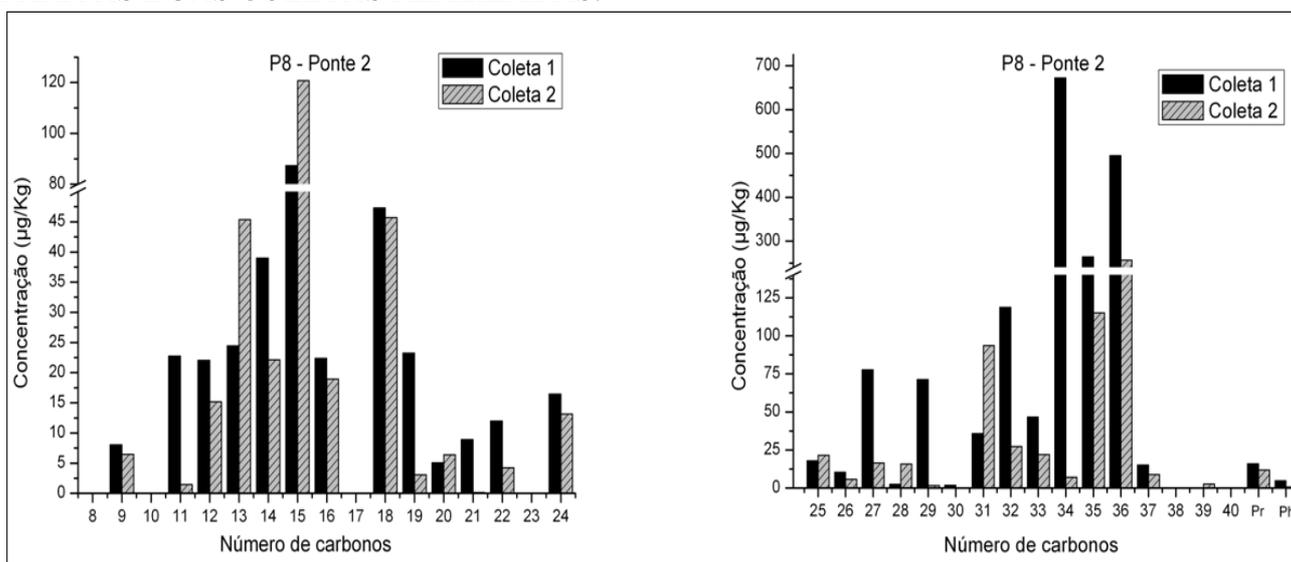


FIGURA 20. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P8 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.

Nas duas campanhas amostrais de sedimento (C3 e C5) todos os hidrocarbonetos alifáticos estavam presentes (Figuras 16 a 20), com exceção do (*n*-C17), o qual não foi encontrado em nenhuma das estações amostrais nas duas coletas realizadas. A ausência do alcano *n*-C17 também foi verificada por Rieley et al. (1991) em alguns pontos de amostragem do Lago Ellesmere na Inglaterra, sendo justificada devido a uma provável metabolização mais rápida deste *n*-alcano em relação ao demais hidrocarbonetos alifáticos de maior peso molecular.

A clara predominância dos alcanos *n*-C27, *n*-C29 e *n*-C31 ocorreu nas amostras de todas as estações de coleta referentes à primeira campanha (C3 - 20/05/10), com exceção do ponto P1, próximo a entrada do reservatório (Figura 16), no qual foi observado uma maior concentração de *n*-C28, quando comparado ao homólogo *n*-C27. Segundo Eglinton e Hamilton (1963, 1967), Cranwell (1973), Cranwell et al. (1987) e Rieley et al. (1991), a predominância dos compostos *n*-C27, *n*-C28 e *n*-C31 sugere fortemente uma contribuição de matéria orgânica proveniente de ceras epicuticulares de plantas superiores terrestres próximas ao corpo d'água.

Na segunda campanha (C5 - 11/10/10) os compostos *n*-C27, *n*-C29 e *n*-C31 apresentaram concentrações menores em relação aos resultados obtidos na coleta 1. Este fato sugere, possivelmente, contribuições pouco acentuadas de matéria orgânica advindas de ceras epicuticulares de plantas superiores terrestres, que podem ser justificadas devido a reduzida entrada de material alóctone por escoamento superficial em virtude do período de seca verificado na coleta 2, confirmado pelo baixo nível d'água.

Observa-se no ponto P6 - Linhas de Transmissão (Figura 19) uma sobressalência dos compostos pares *n*-C28, *n*-C30 e *n*-C32 ao invés dos homólogos ímpares na segunda campanha. Acredita-se que este perfil ocorreu, provavelmente, em virtude de uma pequena contribuição de plantas superiores na composição do material orgânico sedimentar devido à ausência de chuvas mencionada e também à localização distante das margens do ponto P6.

Em todas as amostras de sedimento da primeira campanha e dos pontos P4 - Catavento e P6 - Linhas de Transmissão referentes à segunda campanha, as concentrações dos alcanos *n*-C27 e *n*-C29 foram mais elevadas em relação ao hidrocarboneto homólogo *n*-C31 (Figuras 16 a 20), evidenciando que as fontes de ceras epicuticulares advindas de plantas superiores, tais como árvores, predominam sobre fontes como gramíneas, verificadas por altas quantidades de *n*-C31 (CRANWELL, 1973). Na coleta 2, as estações amostrais P1 - Cachoeira, P2 - Ponte 1 e P8 Ponte 2 apresentaram situação inversa, ou seja, predominância de *n*-C31 sobre os hidrocarbonetos alifáticos *n*-C27 e *n*-C29, o que indica provavelmente maiores contribuições de plantas que contém ceras epicuticulares, tais como gramíneas em relação à parcela advinda de plantas superiores. Deve-se ressaltar que estes três pontos

de amostragem estão situados próximos às margens do reservatório Vossoroça, com a presença de vegetação rasteira.

O pentadecano, *n*-C15, outro relevante composto, foi detectado em todas as estações amostrais nas duas coletas realizadas (Figuras 16 a 20). Segundo Cranwell et al., 1987, a presença deste hidrocarboneto, *n*-C17 ou *n*-C19, indica que uma parcela da matéria orgânica depositada no fundo dos corpos d'água tem como fonte precursora algas aquáticas e bactérias fotossintéticas. Doskey e Andren (1991) atribuem a proeminência destes *n*-alcanos em sedimentos do Lago Michigan a fontes como o plâncton, constituído pelo fitoplâncton (algas), zooplâncton (pequenos animais) e bacterioplâncton.

Notam-se maiores concentrações de *n*-C15 na segunda campanha em relação à primeira (Figuras 16 a 20), com exceção do ponto P4 – Catavento (Figura 18). Este fato pode ser justificado, provavelmente em virtude da influência da produtividade primária, a qual ocorre com mais intensidade anualmente no mês de setembro, que corresponde ao mês precedente à segunda coleta de sedimento.

Em menores concentrações em relação ao pentadecano, detectou-se também nos cinco pontos de amostragem nas duas coletas amostrais o octadecano, *n*-C18, um importante hidrocarboneto alifático (Figuras 16 a 20). A presença deste composto juntamente com *n*-C20 e *n*-C22 em relação aos homólogos próximos ímpares foi observada em amostras de sedimento por Elias et al. (1997) e Ekpo et al. (2005), os quais atribuíram estes resultados encontrados a fontes autóctones, tais como degradação bacteriana e detritos de algas.

Ambientes aquáticos poluídos por petróleo cru apresentam uma distribuição de *n*-alcanos que decresce com o aumento do número de carbonos, além disto, os sedimentos contaminados não possuem predominância de cadeias carbônicas ímpares (WANG et al., 2007). A possibilidade de fontes antropogênicas de hidrocarbonetos alifáticos alcanos, tais como petróleo cru, foi descartada no reservatório Vossoroça, pois as amostras em análise não apresentaram perfil de distribuição condizente com este tipo de contaminação antrópica (Figuras 16 a 20).

Em geral, as razões entre *n*-alcanos e isoprenóides podem ser úteis na identificação da origem dos hidrocarbonetos, ou seja, se de fontes alóctones ou autóctones. Na Tabela 11 estão apresentados os índices entre *n*-alcanos empregados

neste trabalho e os valores correspondentes encontrados para cada ponto de amostragem.

TABELA 11. RAZÕES ENTRE N-ALCANOS ESPECÍFICOS UTILIZADAS NESTE TRABALHO.

Estação amostral	CPI ₂₅₋₃₃		TAR		Ph/Pr		LMW/HMW		P _{aq}	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
P1 Cachoeira	0,16	1,52	0,39	10,46	252,86	14,80	0,79	0,10	0,03	0,00
P2 Ponte 1	5,75	2,44	6,76	4,25	—	3,20	0,25	0,33	0,46	0,37
P4 Catavento	6,71	0,37	1,67	5,80	—	6,98	0,52	0,26	0,29	0,03
P6 Linhas Transm.	2,46	0,12	2,16	0,60	10,15	0,86	0,58	0,21	0,30	0,52
P8 Ponte 2	0,99	2,63	1,67	0,90	3,29	17,28	0,59	1,18	0,14	0,18

Legenda: **CPI** - Índice Preferencial de Carbono; **TAR** - Razão entre material Terrígeno e Aquático; **Ph/Pr** - Razão Fitano/Pristano; **LMW/HMW** - Razão de cadeias de baixo Peso Molecular sobre Alto Peso Molecular; **P_{aq}** - Proporção de Plantas Aquáticas.

O Índice Preferencial de Carbono apresentou grande variação entre as amostras dos cinco pontos de coleta, com valores que oscilaram entre 0,16 e 6,71 na primeira campanha e entre 0,12 e 2,63 na segunda campanha (Tabela 11). Estes resultados sugerem possivelmente cenário heterogêneo em relação às origens alóctones ou autóctones de hidrocarbonetos alifáticos alcanos.

As estações amostrais P2 e P4 possuem CPIs maiores que 4 na primeira campanha (Tabela 11). Segundo Medeiros e Bicego (2004a,b) este fato indica que os hidrocarbonetos têm origem predominantemente biogênica. Já para os pontos P6 e P8, os valores do índice CPI 1 e 3, na coleta 1, portanto, suspeita-se de entrada de hidrocarbonetos derivados de petróleo e de plantas superiores terrestres simultaneamente (MEDEIROS e BÍCEGO, 2004a,b).

Na segunda campanha os valores de CPI foram baixos (Tabela 11), indicando uma possível diminuição da contribuição de material orgânico alóctone proveniente das plantas superiores terrestres para o sedimento superficial. Deve-se ressaltar que a segunda coleta de sedimento, ocorrida em 11/10/10, foi realizada em um período de seca prolongada, verificada pelo baixo nível d'água do reservatório. Este fato dá suporte

à hipótese levantada da redução da contribuição de hidrocarbonetos alifáticos advindos da vegetação no entorno do lago, uma vez que com a ausência de chuvas estes compostos não atingem o reservatório por meio de escoamento superficial.

Os resultados de TAR variaram entre 0,39 e 6,76 na primeira campanha e entre 0,60 e 10,46 na coleta 2, o que indica diferentes proporções de contribuições de matéria orgânica proveniente do solo e vegetação terrestre e advinda da flora aquática nos pontos de coleta selecionados.

O alto valor de TAR verificado para o ponto P2, coleta 1, (Tabela 11) em relação aos demais pontos de coleta referentes à primeira campanha, pode ser consequência de uma elevada contribuição de *n*-alcanos de origem terrestre neste ponto de amostragem. A localização do ponto P2, próxima às margens do reservatório, consiste em um possível fator que colabora para este resultado obtido.

Na segunda coleta o ponto P1 demonstrou um elevado valor de TAR em relação aos demais pontos de amostragem desta campanha (Tabela 11). Nesta estação amostral foi encontrada uma maior concentração de *n*-C31 frente aos quatro outros pontos de coleta na campanha 2 (Figuras 12 a 16). Coletou-se a amostra de sedimento do ponto P1 (Cachoeira) muito próximo às margens do reservatório, o que possivelmente explica os altos valores de hentriacontano (*n*-C31) encontrados, uma vez que elevadas concentrações deste composto indicam predominância de hidrocarbonetos alifáticos advindos de gramíneas (CRANWELL, 1973).

De maneira geral, os resultados encontrados de TAR na segunda campanha se apresentaram menores em relação à coleta 1, indicando possivelmente uma redução na entrada de material orgânico terrestre no reservatório Vossoroca. O mesmo comportamento foi observado pela análise dos valores de CPI e explicada pelo período de seca, verificado na ocasião da coleta 2 e confirmado pelo baixo nível do reservatório. Com ausência de chuvas, acredita-se que a parcela de matéria orgânica alóctone que alcançaria o corpo hídrico por meio do escoamento superficial acaba permanecendo no solo.

A razão entre pristano e fitano consiste em outro importante índice, pois indica origens biogênicas ou antropogênicas destes compostos. Além disto, a proporção destes isoprenóides encontradas no sedimento revela um provável cenário de condições óxicas ou anóxicas de sedimentação no meio aquático (DIDYK *et al.*, 1978). Na Tabela 15

estão presentes os valores da razão Pr/Ph obtidos das amostras referentes às duas coletas de sedimento realizadas.

As estações amostrais P2 e P4 (Coleta 1) apresentaram concentrações de fitano abaixo do limite de detecção, impossibilitando o cálculo desta razão (Tabela 11). Em todas as amostras de sedimento analisadas as concentrações de pristano foram dominantes sobre as quantidades de fitano presentes no meio (Figuras 16 a 20), indicando, segundo Steinhauer e Boehm (1992), que estes dois compostos possuem origens biogênicas. Apenas o ponto P6 (Coleta 2) apresentou valores próximos destes dois isoprenóides (Figura 19), com valor da razão Pr/Ph igual a 0,86 (Tabela 11).

Os sedimentos do reservatório Vossoroca demonstraram resultados da razão Pr/Ph acima de 3 o que indica um ambiente aquático livre de contaminações petrolíferas (STEINHAEUER e BOEHM, 1992). Os elevados valores de pristano em relação ao fitano, verificados nas duas coletas realizadas, indicam também que ocorre predominantemente a conversão do fitol à pristano (PETERS, 2005), demonstrando indiretamente um provável ambiente sedimentar em condições óxicas no reservatório Vossoroca.

A Razão de Cadeias de Baixo Peso Molecular e Alto Peso Molecular (LMW/HMW) utilizada neste estudo é amplamente empregada para decifrar as fontes de n-alcenos e evidências de contaminação por petróleo cru e derivados em sedimentos de ambientes lacustres e marinhos (COLOMBO et al., 1989; COMMENDATORE et al., 2000; WANG et al., 2006; JENG, 2007). Os resultados encontrados neste estudo estão apresentados na Tabela 15.

Os valores da razão LMW/HMW indicam a predominância *n*-alcenos produzidos por plantas superiores, fauna aquática e bactérias sedimentares (Tabela 11), pois os resultados encontrados são menores que a unidade para todas as amostras analisadas (GEARING et al., 1976). No entanto, os valores obtidos deste índice devem ser observados com cautela, pois a maior suscetibilidade dos *n*-alcenos de cadeias carbônicas menores à degradação quando comparadas a cadeias longas pode produzir resultados desta razão que diferem da realidade (JENG, 2007).

A Proporção de Plantas Aquáticas (P_{aq}) consiste em uma razão que exprime a relação entre as entradas de macrófitas aquáticas não emergentes versus macrófitas aquáticas emergentes e plantas terrestres (FICKEN et al., 2000) em sedimentos lacustres. Com exceção do ponto P1 – Cachoeira, os valores de P_{aq} obtidos em todas as

amostras de sedimento avaliadas (Tabela 11) se apresentaram entre 0,1 e 0,4, o que indica uma maior contribuição de matéria orgânica proveniente de macrófitas aquáticas emergentes.

5.2.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os dezesseis HPAs presentes na lista de poluentes prioritários da USEPA foram avaliados neste trabalho. Todos os compostos foram detectados nos pontos de amostragem determinados referentes à primeira campanha, com exceção do criseno, o qual não foi verificado nos pontos P1 e P4 e acenafteno, ausente no ponto P1 (Figuras 21 a 23). Na segunda campanha, somente o HPA denominado antraceno foi detectado em todas as cinco estações amostrais (Figuras 21 a 23). Verifica-se também na coleta 2 a presença de benzo-(ghi) perileno em elevadas concentrações em relação à coleta 1 nos pontos P4 – Catavento, P6 – Linhas de Transmissão e P8 – Ponte 2 (Figuras 21 a 23).

A partir da observação dos gráficos das Figuras 21 a 23, pode-se notar que na coleta 1, os HPAs de baixo peso molecular, tais como naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno e criseno, apresentaram menores concentrações em relação aos demais compostos que apresentam 4, 5 ou 6 anéis aromáticos. De acordo com Gogou et al. (2000), de maneira geral, elevadas quantidades de hidrocarbonetos contendo mais de quatro anéis aromáticos indicam misturas de HPAs formados durante a combustão de combustíveis fósseis.

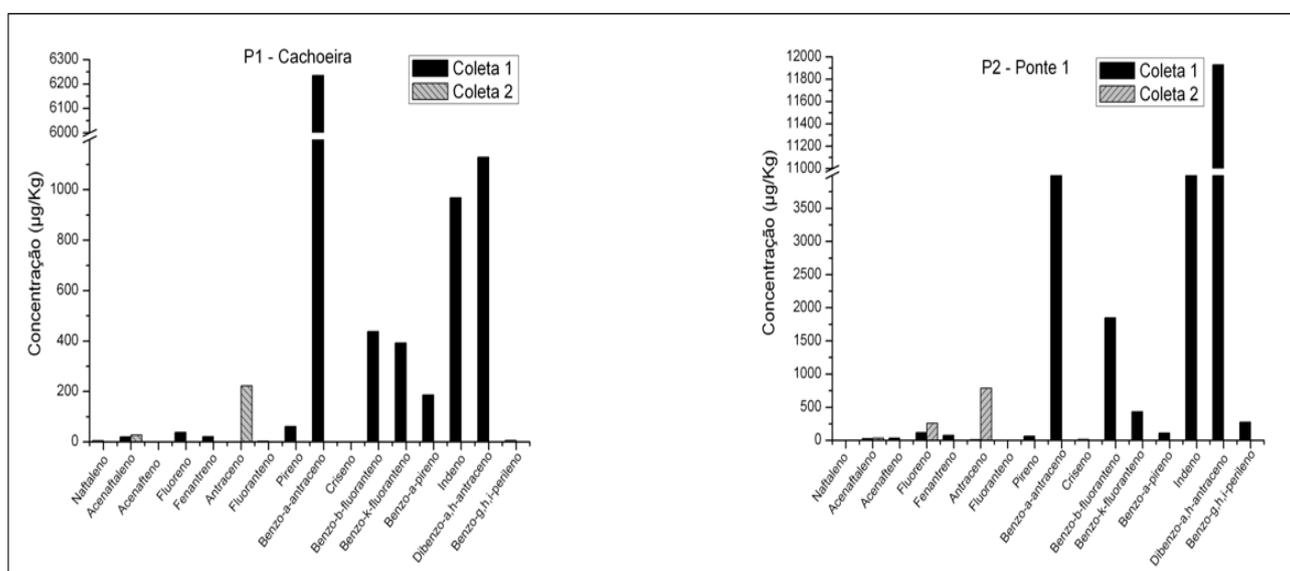


FIGURA 17. CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS DOS HPAs INVESTIGADOS NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM P1 E P2 REFERENTES ÀS DUAS COLETAS DE SEDIMENTO REALIZADAS.

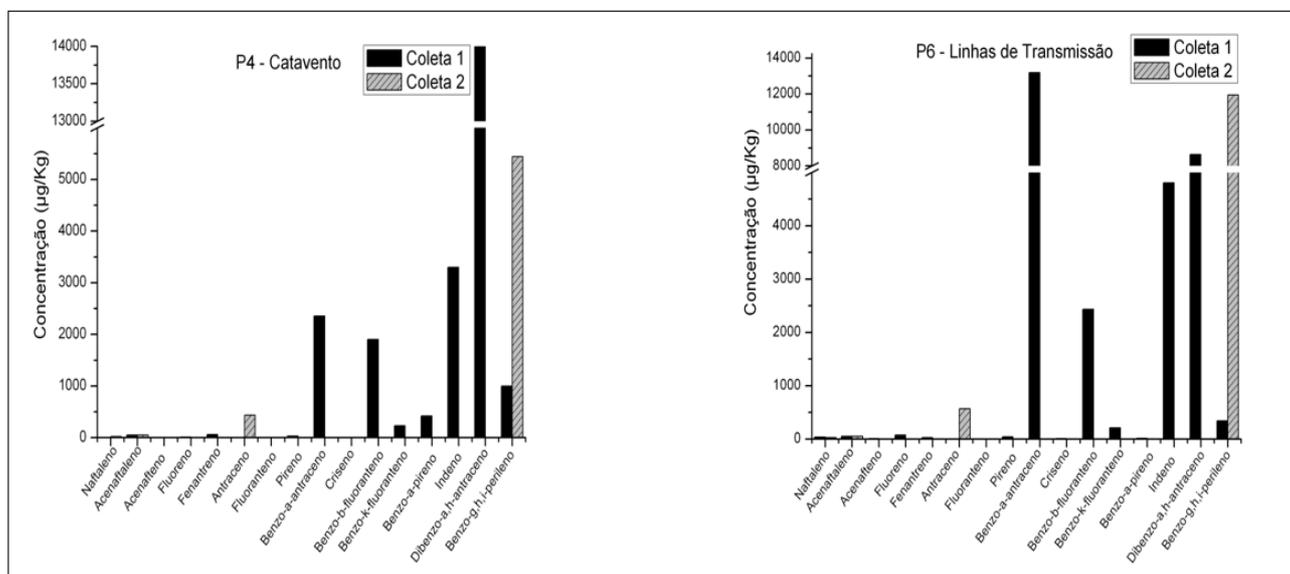


FIGURA 18. CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS DOS HPAs INVESTIGADOS NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM P4 E P6 REFERENTES ÀS DUAS COLETAS DE SEDIMENTO REALIZADAS.

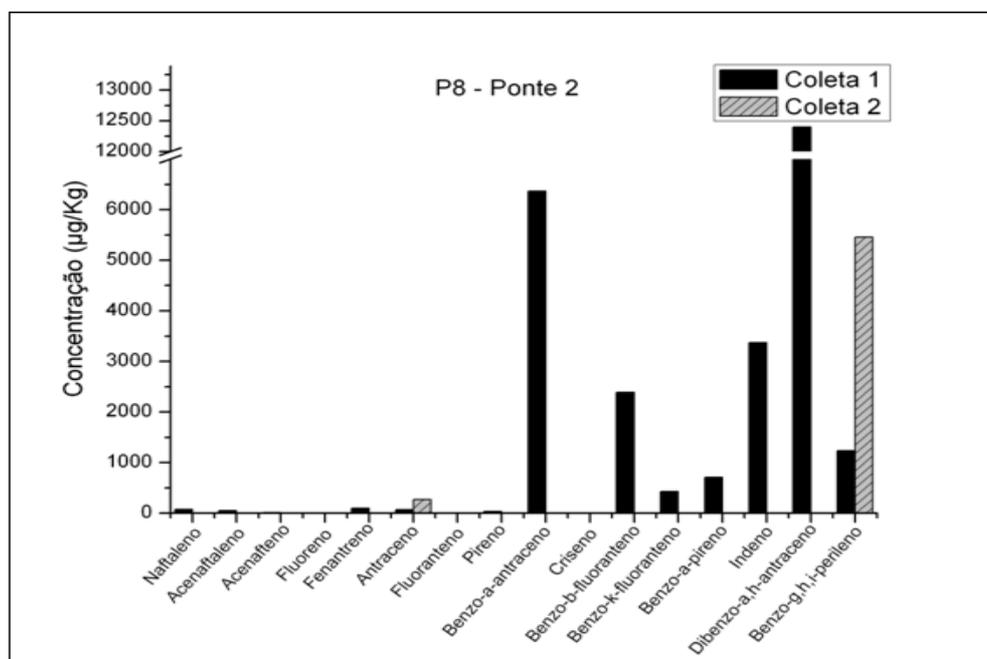


FIGURA 19. CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS DOS HPAs INVESTIGADOS NO PONTO DE AMOSTRAGEM P8 REFERENTES ÀS DUAS COLETAS DE SEDIMENTO REALIZADAS.

Para auxiliar na identificação das origens e fontes predominantes, diversas razões entre compostos isômeros foram empregadas, as quais estão dispostas, juntamente com os resultados encontrados na Tabela 12. As razões foram empregadas somente para os resultados referentes à primeira campanha, pois na segunda campanha as concentrações dos compostos utilizados para o cálculo dos índices se situaram abaixo do limite de detecção.

TABELA 12. RAZÕES ENTRE HPAS EMPREGADAS NESTE ESTUDO E OS RESPECTIVOS VALORES ENCONTRADOS EM CADA ESTAÇÃO AMOSTRAL REFERENTES À COLETA 1.

Razão	Estações amostrais				
	P1 Cachoeira	P2 Ponte 1	P4 Catavento	P5 Bóias	P8 Ponte 2
Phe/Ant	14,29	6,17	12,55	10,04	1,43
Flt/Pyr	0,05	0,05	0,10	0,07	0,10
BaA/Chry	-	547,66	-	1897,51	934,24
An/(An+Phe)	0,07	0,14	0,07	0,09	0,41
Flt/(Flt+Pyr)	0,05	0,05	0,09	0,06	0,09
BaA/(BaA+Chry)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
IP/(IP+BghiP)	0,46	0,25	0,19	0,36	0,21
LMW/HMW	2,05	0,54	0,12	0,82	0,33

An: Antraceno; **Phe:** Fenantreno; **Flt:** Fluoranteno; **BaA:** Benzo[a]Antraceno; **Chry:** Criseno; **IP:** Indeno[1,2,3-cd]Pireno; **BghiP:** Benzo[ghi]Perileno; **Pyr:** Pireno. **LMW/HMW:** \sum HPAs com 2, 3 e 4 anéis aromáticos/ \sum HPAs com 5 e 6 anéis benzênicos.

A dificuldade na distinção de HPAs, que ocorre em virtude da simultânea presença destes compostos no ambiente (DASKALOU et al., 2009), somada à possibilidade de modificações no padrão de distribuição durante o transporte destes compostos até o destino final (HAMACHER et al., 2000) podem provocar resultados incertos das razões entre HPAs. Portanto, para um levantamento confiável das possíveis origens petrogênicas e pirolíticas dos HPAs avaliados, diversos índices entre estes compostos foram utilizados concomitantemente (Tabela 12). A avaliação individual de cada razão aplicada aos valores de HPAs obtidos das cinco estações de amostragem está

descrita na Tabela 13. Para a discriminação entre origens pirolíticas e/ou petrogênicas, utilizou-se os valores de referência descritos na Tabela 4.

A maior parte das razões empregadas para distinção de fontes petrogênicas e pirolíticas apresentaram resultados que, de maneira geral, indicam a predominância de HPAs advindos de processos de pirólise e/ou fontes mistas na maioria dos sedimentos dos pontos de coleta avaliados na coleta 1 (Tabela 13).

TABELA 13. RESULTADO DA AVALIAÇÃO INDIVIDUAL DAS RAZÕES ENTRE HPAs OBTIDAS DOS CINCO PONTOS DE AMOSTRAGEM REFERENTES À PRIMEIRA COLETA.

Razão	Origem Petrogênica	Origem	
		Petrogênica e Pirolítica	Origem Pirolítica
Phe/An	-	P1 e P4	P2, P6 e P8
Flt/Pyr	P1, P2, P4, P6 e P8	-	-
BaA/Chry	-	-	P2, P6 e P8
An/(An+Phe)	P1 e P4	-	P2, P6 e P8
Flt/(Flt+Pyr)	P1, P2, P4, P6 e P8	-	-
BaA/(BaA+Chry)	-	-	P1, P2, P4, P6 e P8
IP/(IP+BghiP)	P4	P1, P2, P6 e P8	-
LMW/HMW	P1	-	P2, P4, P6 e P8

P1: ponto de coleta P1 Cachoeira; **P2:** ponto de coleta P2 Ponte 1; **P4:** ponto de coleta P4 Catavento; **P5:** ponto de coleta P6 Linhas de Transmissão; **P8:** ponto de coleta P8 Ponte 2.

As duas razões que utilizam os hidrocarbonetos fluoranteno (Flt) e pireno (Pyr) demonstraram fontes petrogênicas dominantes (Tabela 13) em todos os pontos de coleta. Os resultados dos hidrocarbonetos alifáticos, as demais razões entre HPAs empregadas (Tabela 13) e também evidências e observações do local de estudo indicam, de maneira geral, a ausência de contaminação petrogênica. No entanto, Budzinski et al. (1997) discutiram que a predominância de pireno sobre fluoranteno é comum em aerossóis atmosféricos urbanos e também pode estar vinculada a fatores como o tipo de combustível empregado na combustão. Diante dos resultados das razões entre fluoranteno e pireno, deve-se salientar que, de acordo com Pietzsch et al. (2010), o uso das diversas razões entre HPAs isômeros serve para a compreensão das possíveis

origens destes hidrocarbonetos, porém, a interpretação deve ser realizada pelo cruzamento das informações numéricas obtidas e conhecimentos disponíveis sobre o local em avaliação.

A razão entre HPAs de baixo e alto peso molecular (LMW/HMW) apresentou valores inferiores a 1 em todos os pontos na coleta 1, com exceção ao ponto P1 (Tabela 12), indicando possivelmente a predominância de HPAs de origem pirolítica. O resultado deste índice, levemente superior à unidade na estação amostral P1, ocorreu em virtude da presença de alguns HPAs de elevado peso molecular com menores concentrações, tais como o benzo-b fluoranteno, indeno e benzo-g,h,i perileno (Figura 17), em relação às concentrações dos mesmos compostos nas demais localidades avaliadas. O menor valor deste HPAs no ponto P1 – cachoeira pode estar relacionado à granulometria, predominantemente arenosa nesta localidade.

6 CONCLUSÕES

As análises de água superficial do reservatório demonstraram baixos índices de DBO nos oito pontos de amostragem e valores de TOC, OD, pH, temperatura e condutividade similares entre as estações amostrais para as duas coletas realizadas. Por meio dos dados obtidos das coletas de água em profundidade, cenários distintos de estratificação e desestratificação térmica no reservatório Vossoroca em cada uma das duas campanhas foram observados. Pode-se notar a influência do fenômeno da diferença de temperatura entre as camadas de água sobre os diversos parâmetros avaliados, tais como OD, amônia e condutividade, os quais são reflexos de um metabolismo mais intenso que ocorre nas regiões mais profundas do corpo d'água.

De maneira geral, a composição geoquímica das amostras de sedimento do reservatório Vossoroca indicou um ambiente com interferências antropogênicas pouco significativas, com contribuições de plantas superiores para a matéria orgânica sedimentar e padrão de distribuição dos compostos elementares e razões empregadas com pequenas variações entre as estações amostrais. A distribuição granulométrica apresentou predominância de grãos de diâmetros menores, tais como silte e argila, nos sedimentos da maioria das estações amostrais. Além disto, os resultados de carbono, nitrogênio e fósforo apresentaram concordância com a proporção granulométrica presente nas amostras, uma vez que menores concentrações foram encontradas em sedimentos com maiores porções de areia.

O perfil de distribuição dos 35 hidrocarbonetos alifáticos alcanos avaliados para as cinco amostras de sedimento nas duas campanhas amostrais realizadas, revelou a contribuição de matéria orgânica proveniente de plantas superiores terrestres e também de material autóctone de fontes precursoras, tais como algas aquáticas e bactérias fotossintéticas. As diversas razões entre *n*-alcanos específicos utilizadas neste trabalho auxiliaram na identificação da predominância de origens alóctones ou autóctones destes hidrocarbonetos no sedimento. Fontes de contaminação antrópicas por petróleo cru foram descartadas em virtude da distribuição encontrada de *n*-alcanos não condizente com este tipo de poluição.

Dentre os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos avaliados, os compostos de peso molecular mais elevado apresentaram maiores concentrações em relação aos compostos de menor peso molecular para a primeira campanha, o que indica a presença

de HPAs formados durante a combustão de combustíveis fósseis. Os valores obtidos das razões entre HPAs específicos empregadas demonstraram, de maneira geral, a predominância de HPAs advindos de processos de pirólise e/ou fontes mistas na maioria dos pontos de coleta de sedimentos avaliados.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para maior elucidação da natureza e composição da matéria orgânica e melhor compreensão dos processos que ocorrem no reservatório Vossoroça, recomenda-se que se desenvolva nos próximos estudos:

- Maior número de pontos de amostragens de água e sedimento;
- Amostragens sazonais regulares para investigar a influência das estações do ano sobre a matéria orgânica dissolvida;
- Amostragens do perfil de sedimento, para uma avaliação das modificações ocorridas ao longo dos anos por meio da análise dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos;
- Análises do perfil de hidrocarbonetos alifáticos em amostras de solo coletadas nas proximidades das margens da represa;
- Análises da concentração de HPAs na água, principalmente nos pontos próximos às pontes que cruzam o reservatório;

REFERÊNCIAS

ABOUL-KASSIM, T. A. T.; SIMONEIT, B. R. T. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons – characterization and sources. **Marine Chemistry**. Vol. 54, 135-158, 1996.

AMORIN, M. A.; MOREIRA-TURCQ, P. F.; TURCQ, B. J. Cordeiro, R. C. Source and deposition dynamics of surficial sediments in the “Várzea do Lago Grande de Curuai” flood plain, Pará, Brazil. **Acta Amazonia**. Vol. 39, nº1, 165-172, 2009.

ANDERSEN, J. M. An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. **Water Research**. Vol. 10, 329-331. 1976.

APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater 20th ed. Washington, DC’ American Public Health Association; 1998.

ARZAYUS, K. M.; DICKHUT, R. M.; CANUEL, E. A. Effects of physical mixing on the attenuation of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments. **Organic Geochemistry**. Vol. 33, 1759-1769, 2002.

BAIRD, C. **Química ambiental**, 2th, Porto Alegre: Bookman, 2002.

BASS, M.; PANCOST, R. GEEL, B. V.; DAMSTÉ, J. S. S. A comparative study of lipids in Sphagnum species. **Organic Geochemistry**. 31, 535-541. 2000.

BAKER, A.; ELLIOTT, S.; LEAD, J. R. Effects of filtration and pH perturbation on freshwater organic matter fluorescence. **Chemosphere**. Vol. 67, 2035–2043, 2007.

BAKER, A. e SPENCER, R. G. M. Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy. **Science of the Total Environment**. Vol. 333, 217–232, 2004.

BAKER, A.; TIPPING, E.; THACKER, S. A.; GONDAR, D. Relating dissolved organic matter fluorescence and functional properties. **Chemosphere**. Vol. 73, 1765–1772, 2008.

BAKHTIARI, A. R.; ZAKARIA, M. P.; YAZIZ, M. I.; LAJIS, M. N. H.; BI, X.; RAHIM M. C. A. Vertical distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in anoxic sediment cores of Chini Lake, Malaysia: Perylene as indicator of land plant-derived hydrocarbons. **Applied Geochemistry**. Vol. 24, 1777–1787, 2009.

BAKHTIARI, A. R.; ZAKARIA, M. P.; YAZIZ, M. I.; LAJIS, M. N. H.; BI, X.; SHAFIEE, M. R. M.; SAKARI, M. Distribution of PAHs and n-alkanes in Klang River Surface Sediments, Malaysia. **Pertanika J. Sci. & Technol**. Vol. 18, nº 1, 167 – 179, 2010.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MICHON, P.; GARRIGUES, P.; BURGEOT, T.; BELLOCQ, J. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from

Mussel and Sediment Records. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. Vol 47, 77–90, 1998.

BETTIN, S. M.; FRANCO, D. W. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em aguardentes. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, Vol. 25, nº 2, 234-238, 2005.

BÍCEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G. T.; MONTONE, R. C.; SILVA, D. A. M.; LOURENÇO, R. A.; MARTINS, C. C.; SASAKI, S. T.; PELLIZARI, V. H.; WEBER, R. R. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 52, 1784–1832, 2006.

BLUMER, M.; MULLIN, M. M.; THOMAS, D. S. Pristane in zooplankton. **Science**. Vol. 140, 974, 1963.

BOSTRÖM, C.; GERDE, P.; HANBERG, A.; JERNSTRÖM, B.; JOHANSSON C.; KYRKLUND T.; RANNUG, A.; TÖRNQVIST, M.; VICTORIN, K.; WESTERHOLM, R. Cancer Risk Assessment, Indicators, and Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air. **Environmental Health Perspectives**. Vol. 110, 451-488, 2002.

BOURBONNIERE, R. A; MEYERS P. A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnol. Oceanogr**. Vol. 41, nº 2, 352-359, 1996.

BRAMORSKI, J. Avaliação da qualidade de sedimentos dos rios Tietê e Piracicaba nos seus compartimentos de entrada no reservatório da Barra Bonita, SP. São Carlos, 2004. 145 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

BRAY, E. E.; EVANS, E. D. Distributions of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Vol. 22, 2–15, 1961.

BUDZINKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, J.; PICRARD, C.; GARRIGUES, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**. Vol. 58, 85-97, 1997.

BRUNSKILL, G. J.; ORPIN, A. R.; ZAGORSKIS, I.; WOOLFE, K. J.; ELLISON, J. Geochemistry and particle size of surface sediments of Exmouth Gulf, Northwest Shelf, Australia. **Continental Shelf Res**. Vol. 21, 157, 2001.

COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M. Determination of Hydrocarbon Sources Using *n* -Alkane and Potyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes. Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. **Environ. Sci. Technol**. Vol. 23, 888-894, 1989.

CONAMA 344 – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 344 de março de 2004.

CONAMA 357 – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de março de 2005.

CRANWELL, P. A. Chain-length distribution of *n*-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. **Freshwater Biology**. Vol. 3, 259–265, 1973.

CRANWELL, P. A.; EGLINTON, G.; ROBINSON, N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments—II. **Organic Geochemistry**. Vol. 11, 513–527, 1987.

CRANWELL, P. A. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. **Organic Geochemistry**. Vol. 7, 25–37, 1984.

DASKALOU, V.; VREČA, P.; MURI, G.; STALIKAS, C. Recent Environmental Changes in the Shallow Lake Pamvotis (NW Greece): Evidence from Sedimentary Organic Matter, Hydrocarbons, and Stable Isotopes. **Arch Environ Contam Toxicol**. Vol. 57, 21–31, 2009.

DIDYK, B. M.; SIMONEIT, B. R. T.; BRASSELL, S. C.; EGLINTON, G. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. **Nature**. Vol. 272, 216–222, 1978.

DOSKEY, P. V.; ANDREN, A. W. Aliphatic Hydrocarbons in Sediment Cores from the Southern Basin of Lake Michigan.

EGLINTON, G.; HAMILTON, R. J. Leaf epicuticular waxes. **Science**. Vol.156, 1322–1335, 1967.

EGLINTON, G. e HAMILTON, R. J. The distribution of alkanes, In: Swaine, T. (Ed.), **Chemical Plant Taxonomy**. Academic, pp. 87–217, 1963.

EKPO, B. O.; OYO-ITA, O. E.; WEHNER, H. Even-*n*-alkane/alkene predominances in surface sediments from the Calabar River, SE Niger Delta, Nigeria. **Naturwissenschaften**. Vol. 92, 341–346, 2005.

ELIAS, V. O.; SIMONEIT, B. R. T.; CARDOSO, J. N. Even N-Alkane Predominances on the Amazon Shelf and A Northeast Pacific Hydrothermal System. **Naturwissenschaften**. Vol. 84, 415–420, 1997.

ER-RAIOUI, H.; BOUZID, S.; MARHRAOUI, M.; SALIOT, A. Hydrocarbon pollution of the Mediterranean coastline of Morocco. **Ocean & Coastal Management**. Vol. 52, 124–129, 2009.

ESTEVEZ, F. de A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência: FINEP, 1988.

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

GAO, X.; CHEN, S.; XIE, X.; LONG, A.; MA, F. Non-aromatic hydrocarbons in surface sediments near the Pearl River estuary in the South China Sea. **Environmental Pollution**. 148, 40-47, 2007.

GEARING, P.; GEARING, J. N.; LYTLE, T. F.; LYTLE, J. S. Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Vol. 40, nº 9, 1005-1017, 1976.

GOGOU, A.; BOULOUBASSI, I. STEPHANOU, E. G. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. **Marine Chemistry**. Vol. 68, 265–282, 2000.

GSCHWEND, P. M.; HITES, R. A. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. **Geochimica and Cosmochimica Acta**. Vol. 45, 2359–2367, 1981.

HARJI, R. R.; YVENAT, A.; BHOSLE, N. B. Sources of hydrocarbons in sediments of the Mandovi estuary and the Marmugoa harbour, west coast of India. **Environment International**. Vol. 34, 959–965, 2008.

HASS, J., MINE, M. R. M. Previsão de Vazões de Cheia na Bacia Incremental entre Foz do Areia e Segredo. **XIV Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**. ABRH. Aracaju, 2001.

HENRICH, S. M. Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity. **Marine Chemistry**. Vol. 39, nº1-3, 119-149, 1992.

HORI, T.; SHIOTA, N.; ASADA, T.; OIKAWA, K.; KAWATA, K. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and *n*-Alkanes in Surface Sediments from Shinano River, Japan. **Bull Environ Contam Toxicol**. Vol. 83, 455–461, 2009.

HUGUET, A.; VACHER, L.; RELEXANS, S.; SAUBUSSE, S.; FROIDEFOND, J. M.; PARLANTI, E. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. **Organic Geochemistry**. Vol. 40, 706–719, 2009.

HUGUET, A.; VACHER, L.; SAUBUSSE, S.; ETCHEBER, H.; ABRIL, G.; RELEXANS, S.; IBALOT, F.; PARLANTI, E. New insights into the size distribution of fluorescent dissolved organic matter in estuarine waters. **Organic Geochemistry**. Vol. 41, 595–610, 2010.

ISHIWATARI, R.; FUJINO, N.; BRINCAT, D.; YAMAMOTO, S.; TAKAHARA, H.; SHICHI, K.; KRIVONOGOV, S. K. A 35 kyr record of organic matter composition and $\delta^{13}\text{C}$ of *n*-alkanes in bog sediments close to Lake Baikal: Implications for paleoenvironmental studies. **Organic Geochemistry**. Vol. 40, 51–60, 2009.

ISHIWATARI, R.; YAMAMOTO, S.; UEMURA, H. Lipid and lignin/cutin compounds in Lake Baikal sediments over the last 37 kyr: implications for glacial–interglacial palaeoenvironmental change. **Organic Geochemistry**. Vol. 36, 327–347, 2005.

JENG, W. L. Aliphatic hydrocarbon concentrations in short sediment cores from the southern Okinawa Trough: Implications for lipid deposition in a complex environment. **Continental Shelf Research**. Vol. 27, 2066–2078, 2007.

JENG, W. L.; HUH, C. A comparison of sedimentary aliphatic hydrocarbon distribution between East China Sea and southern Okinawa Trough. **Continental Shelf Research**. Vol. 28, 582–592, 2008.

KANTEK, R. T.; SAUTTER, K. D.; MICHALISZYN, M. S. Impactos ambientais na Área de Proteção Ambiental (APA) de Guaratuba, Paraná, Brasil, sob o ponto de vista de moradores tradicionais. **Sociedade & Natureza, Uberlândia**. Vol. 21 (2), 39-56, 2009.

KELTON, N.; MOLOT, L. A.; DILLON, P. J. Spectrofluorometric properties of dissolved organic matter from Central and Southern Ontario streams and the influence of iron and irradiation. **Water Research**. Vol 41, 638 – 646, 2007.

LI, J.; CHENG, H.; ZHANG, G.; QI, S.; LI, X. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition to and exchange at the air–water interface of Luhu, an urban lake in Guangzhou, China. **Environmental Pollution**. Vol. 157, 273-279. 2009.

LI, Q. L.; WANG, N. L.; WU, X. B.; PU, J. C.; HE, J. Q.; XIE, J. Compositional characteristics of *n*-alkanes of the glaciers over the Tibetan Plateau and their environmental and climatic significances. **Sciences China Series D: Earth Sciences**. Vol. 52, Nº 11, 1803-1812, 2009.

LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Quim. Nova**. Vol. 19, Nº. 5, 497-516, 1995.

MAGALHÃES, D.; BRUNS, R. E.; VASCONCELLOS, P. C. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana-de-açúcar: uma abordagem estatística. **Quim. Nova**. Vol. 30, Nº. 3, 577-581, 2007.

MAGI, E.; BIANCO, R.; IANNI, C.; Di CARRO, M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. **Environmental Pollution**. Vol. 119, 91–98, 2002.

MATER, L.; ALEXANDRE, M. R.; HANSEL, F. A.; MADUREIRA, L. A. S. Assessment of Lipid Compounds and Phosphorus in Mangrove Sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc**. Vol. 15, nº 5, 725-734, 2004.

MEAD, R.; XU, Y.; CHONG, J.; JAFFÉ, R. Sediment and soil organic matter source assessment as revealed by the molecular distribution and carbon isotopic composition of *n*-alkanes. **Organic Geochemistry**. Vol. 36, 363–370, 2005.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO M. C.; CASTELAO, R. M.; DEL ROSSO, C.; FILLMAN, G.; ZAMBONI, A. J. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environment International**. 31, 77– 87. 2005.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO M. C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. São Sebastião, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 49, 761–769, 2004a.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO M. C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 49, 892–899, 2004b.

MEYERS, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. **Organic Geochemistry**. Vol. 34, 261–289, 2003.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Org. Geochem.** Vol. 27, n° 5/6, 213-250, 1997.

MEYERS, P. A. Preservation of source identification of sedimentary organic matter during and after deposition. **Chemical Geology**. Vol. 144, 289–302, 1994.

MILLE, G.; ASIA, L.; GIULIANO, M.; MALLERET, L.; DOUMENQ, P. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France). **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 54, 566–575, 2007.

MONTELAY-MASSEI, A.; OLLIVON, D.; GARBAN, B.; TIPHAGNE-LARCHER, K.; ZIMMERLIN, I.; CHEVREUIL, M. PAHs in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin: Source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy. **Chemosphere**. Vol. 67, 312–32, 2007.

MOREIRA, J. C.; BAREK, J. Analysis of carcinogenic nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons – a review. **Quim. Nova**. Vol. 18, N° 4, 362-367, 1995.

MOUHRI, A.; MONTELAY-MASSEI, A.; MASSEI, N.; FOURNIER, M.; LAIGNEL, B. Polycyclic aromatic hydrocarbon transport processes on the scale of a flood event in the rural watershed of Le Bebec, France. **Chemosphere**. Vol. 73, 443–450, 2008.

MURI, G. e WAKEHAM, S. G. Effect of depositional regimes on polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Bled (NW Slovenia) sediments. **Chemosphere**. Vol. 77, 74–79, 2009.

MURI, G.; WAKEHAM, S. G.; PEASE, T. K.; FAGANELI, J. Evaluation of lipid biomarkers as indicators of changes in organic matter delivery to sediments from Lake Planina, a remote mountain lake in NW Slovenia. **Organic Geochemistry**. Vol. 35, 1083–1093, 2004.

NEMIROVSKAYA, I. A. e BREKHOVSKIKH, V. F. Origin of Hydrocarbons in the Particulate Matter and Bottom Sediments of the Northern Shelf of the Caspian Sea. **Oceanology**, Vol. 48, N° 1, 43–53, 2008.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Quim. Nova**, Vol. 23, N°6, 765-773, 2000.

NISHIGIMA, F. N.; WEBER, R. R.; BÍCEGO M. C. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 42, n° 11, pp. 1064-1072, 2001.

OLIVEIRA, C. R.; MADUREIRA, L. A. S. Assessment and sources of nonaromatic hydrocarbons in surface sediments of three harbors in Santa Catarina State, Brazil. **Environ Monit Assess**. DOI 10.1007/s10661-010-1373-z. 2010.

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

PEURAVUORI, J., KOIVIKKO, R., PIHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Res**. Vol. 36, 4552–4562, 2002.

PIETZSCH, R.; PATCHINEELAM, S. R.; TORRES, J. P. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments from a subtropical estuary in Brazil. **Marine Chemistry**. Vol. 118, 56–66, 2010.

QUANTIN, C.; JONER, E. J.; PORTAL, J. M.; BERTHELIN, J. PAH dissipation in a contaminated river sediment under oxic and anoxic conditions. **Environmental Pollution**. Vol. 134, 315–322, 2005.

READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J. P.; CATINNI, C.; MEE, L.D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 44, 48–62, 2002.

REID, B. J.; JONES, K. C.; SEMPLE, K. T. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments - a perspective on mechanisms, consequences and assessment. **Environmental Pollution**. Vol. 108, 103-112, 2000.

REDFIELD, A. C.; KETCHUM, B. H.; RICHARDS, F. A. The influence of organisms on the composition of seawater. In: M.N. Hill (Ed.), *The Sea*. Interscience. New York, Vol. 2, 26-77, 1963.

RODRIGUES NETO, R. e MADUREIRA, L. A. S. Caracterização de biomarcadores nos sedimentos da Lagoa Peri, Ilha de Santa Catarina, SC. **Acta Limnol. Bras**. Vol. 12, 113-125, 2000.

RUTTENBERG, K. C. e GONI, M. A. Phosphorus distribution, C:N:P ratios, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC}}$ in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. **Marine Geology**. Vol. 139, 123-145, 1997.

SAMANTA, S. K.; SINGH, O. V.; JAIN, R. K. Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. **TRENDS in Biotechnology**. Vol. 20, Nº.6, 243-248, 2002.

SCHIRMER, K.; DIXON, D.G.; GRENNBERG, B.M.; BOLS, N.C. Ability of 16 priority PAHs to be directly cytotoxic to a cell line from the rainbow trout gill. **Toxicology**. Vol. 127, 129-141, 1998.

SCHIMMELMANN, A.; LEWAN, M. D.; WINTSCH, R. P. D/H isotope ratios of kerogen, bitumen, oil, and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, IIS, and III. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Vol. 63, Nº 22, 3751–3766, 1999.

SEKI, O.; MEYERS, P. A.; KAWAMURA, K.; ZHENG, Y.; ZHOU, W. Hydrogen isotopic ratios of plant wax n-alkanes in a peat bog deposited in northeast China during the last 16 kyr. **Organic Geochemistry**. Vol. 40, 671–677, 2009.

SEKI, O.; NAKATSUKA, T.; SHIBATA, H.; KAWAMURA, K. A compound-specific *n*-alkane $\delta^{13}\text{C}$ and δD approach for assessing source and delivery processes of terrestrial organic matter within a forested watershed in northern Japan. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Vol. 74, 599–613, 2010.

SILVA, C. A.; OLIVEIRA, C. R.; OLIVEIRA, I. R. W. Z.; MADUREIRA, L. A. S. Distribution of Lipid Compounds in Sediments from Conceição Lagoon, Santa Catarina Island, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.** Vol. 19, Nº 8, 1513-1522, 2008.

SILVA, D. A. M. & BÍCEGO, M. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum biomarkers in São Sebastião Channel, Brazil: Assessment of petroleum contamination. **Marine Environmental Research**. Article in Press. 2009.

SILVA, T. S.; AZEVEDO, D. A.; NETO, F. R. A. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 18, nº 3, 628-637, 2007.

SILVEIRA, C. T. Estudo das unidades ecodinâmicas da paisagem na APA de Guaratuba/PR: subsídios para o planejamento ambiental. Curitiba, 2005. Dissertação (Mestrado em Geologia). Universidade Federal do Paraná.

SMITH, J. N. e LEVY, E. M. Geochronology for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contamination In Sediments of the Saguenay Fjord. **Environ. Sci. Technol.** Vol. 24, 874-879, 1990.

SOCLO, H. H.; GARRIGUES, P. H.; EWALD, M. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 40, nº 5, 387-396, 2000.

STEINHAUER, M. S.; BOEHM, P. D. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of Alaskan Beaufort Sea: implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. **Marine Environmental Research**. Vol. 33, 223–253, 1992.

SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1973.

TAO, S.; CAO, H.Y.; LIU, W.X.; LI, B.G.; CAO, J.; XU, F.L.; WANG, X.J.; COVENEY, R.M.; SHEN, W.R.; QIN, B.P.; SUN, R. Fate modeling of phenanthrene with regional variation in Tianjin, China. **Environmental Science and Technology**. Vol. 37, 2453-2459, 2003.

THOMAS, O.; KHORASSANI, H. EL.; TOURAUD, E.; BITAR, H. TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. **Talanta**. Vol. 50, 743–749, 1999.

THOMAZ, S. M.; BINI, L. M. A expansão das macrófitas aquáticas e implicações para o manejo de reservatórios: Um estudo na represa Itaipu. In: HENRY, R. (Ed.). *Ecologia de reservatórios: estrutura, função e aspectos sociais*. Botucatu: FUNDIBIO, p. 597-626, 1999.

TOLOSA, I.; MESA-ALBERNAS, M.; ALONSO-HERNANDEZ, C. M. Inputs and sources of hydrocarbons in sediments from Cienfuegos bay, Cuba. **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 58, 1624–1634, 2009.

TOLOSA, I.; MORA, S.; SHEIKHOESLAMI, M. R.; VILLENEUVE, J. P.; BARTOCCI, J.; CATTINI, C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 48, 44–60, 2004.

TUNDISI, G. T., TUNDISI, T. M. **Limnologia**. Ed. Oficina de Textos. São Paulo, 2008.

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, G. D.; NEILL, G. P.; BAVOR, H. J. Jr. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Science of the Total Environment**. Vol. 112, 203-219, 1992.

XIA, Z.; XU, B.; MÜGLER, I.; WU, G.; GLEIXNER, G.; SACHSE, D.; ZHU, L. Hydrogen isotope ratios of terrigenous *n*-alkanes in lacustrine surface sediment of the Tibetan Plateau record the precipitation signal. **Geochemical Journal**. Vol. 42, pp. 331 to 338, 2008.

XIAO, L.; LIPING, Z.; YONG, W.; JUNBO, W.; MANPING, X.; JIANTING, J.; MÄUSBACHER, R.; SCHWALB, A. Environmental changes reflected by *n*-alkanes of lake core in Nam Co on the Tibetan Plateau since 8.4 kaB.P. **Chinese Science Bulletin**. Vol. 53, nº 19, 3051-3057, 2008.

ZAGHDEN, H.; KALLEL, M.; ELLEUCH, B.; OUDOT, J.; SALIOT, A. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean Sea. **Marine Chemistry**. Vol. 105, 70–89, 2007.

ZAGHDEN, H.; KALLEL, M.; LOUATI, A.; ELLEUCH, B.; OUDOT, J.; SALIOT, A. Hydrocarbons in surface sediments from the Sfax coastal zone, (Tunisia) Mediterranean Sea. **Marine Pollution Bulletin**. 50, 1287–1294. 2005.

ZHANG, J.; YU, H.; JIA, G.; CHEN, F.; LIU, Z. Terrestrial *n*-alkane signatures in the middle Okinawa Trough during the post-glacial transgression: control by sea level and paleovegetation confounded by offshore transport. **Geo-Mar Lett.** DOI 10.1007/s00367-009-0173-3. 2009.

ZHANG, J.; ZHAO, M.; EGLINTON, G.; LU, H.; HUANG, C. Leaf wax lipids as paleovegetational and paleoenvironmental proxies for the Chinese Loess Plateau over the last 170 kyr. **Quaternary Science Reviews**. Vol. 25, 575–594, 2006.

ZHANG, J.; ZHAO, M.; YANG, X.; WANG, S.; JIANG, X.; OLDFIELD, F.; EGLINTON, G. A hydrocarbon biomarker record for the last 40 kyr of plant input to Lake Heqing, southwestern China. **Organic Geochemistry**. Vol. 35, 595–613, 2004.

ZHANG, L.; SHI, K.; YUE, L. Chemical characteristics and pollution sources of petroleum hydrocarbons and PAHs in sediments from the Beiluohe River, Northern China. **Environ Geol**. DOI 10.1007/s00254-007-0645-6. 2007.

ZUMSTEIN, J.; BUFFLE, J., Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. **Water Research**, Vol. 23, n° 2, 229 – 239, 1989.

WAGENER, A.; HAMACHER, C.; FARIAS, C.; GODOY, J. M.; SCOFIELD A. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. **Marine Chemistry**, 2010. Article in Press.

WANG, L.; LEE, F. S. C.; WANG, X.; YIN, Y.; LI J. Chemical Characteristics and Source Implications of Petroleum Hydrocarbon Contaminants in the Sediments near Major Drainage Outfalls along the Coastal of Laizhou Bay, Bohai Sea, China. **Environ Monit Assess**. Vol. 125, 229–237, 2007.

WANG, X.; SUN, S.; MA, H.; LIU, Y. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 52, 129–138, 2006.

WANG, Z.; YANG, C.; KELLY-HOOPER, F.; HOLLEBONE, B.P.; PENG, X.; BROWN, C. E.; LANDRIAULT, M.; SUN, J.; YANG, Z. Forensic differentiation of biogenic organic compounds from petroleum hydrocarbons in biogenic and petrogenic compounds cross contaminated soils and sediments. **Journal of Chromatography A**. 1216, 1174–119. 2009.

WITT, G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment of the Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 31, n° 4-12, 237-248, 1995.

WILKINSON, K. J.; JOZ-ROLAND, A.; BUFFLE, J. Different roles of pedogenic fulvic acids and aquagenic biopolymers on colloid aggregation and stability in freshwaters. **Limnol. Oceanogr.** Vol. 42, n°8, 1714-1724, 1997.

WU, Y.; ZHANG, J.; MI, T.; LI, B. Occurrence of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea. **Marine Chemistry.** Vol. 76, 1–15, 2001.

YANG, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. **Environmental Pollution.** Vol. 108, 163-171, 2000.

YANG, Y.; ZHANG, M.; XUE, M.; TAO, S. Impact of soil organic matter on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils. **Environmental Pollution.** Vol. 158, 2170-2174, 2010.

YUNKER, M. B.; BACKUS, S. M.; PANNATIER, E. G.; JEFFRIES, D. S.; MACDONALD, R. W. Sources and Significance of Alkane and PAH Hydrocarbons in Canadian Arctic Rivers. **Estuarine, Coastal and Shelf Science.** Vol. 55, 1–31, 2002b.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry.** Vol. 33, n°4, 489-515, 2002a.