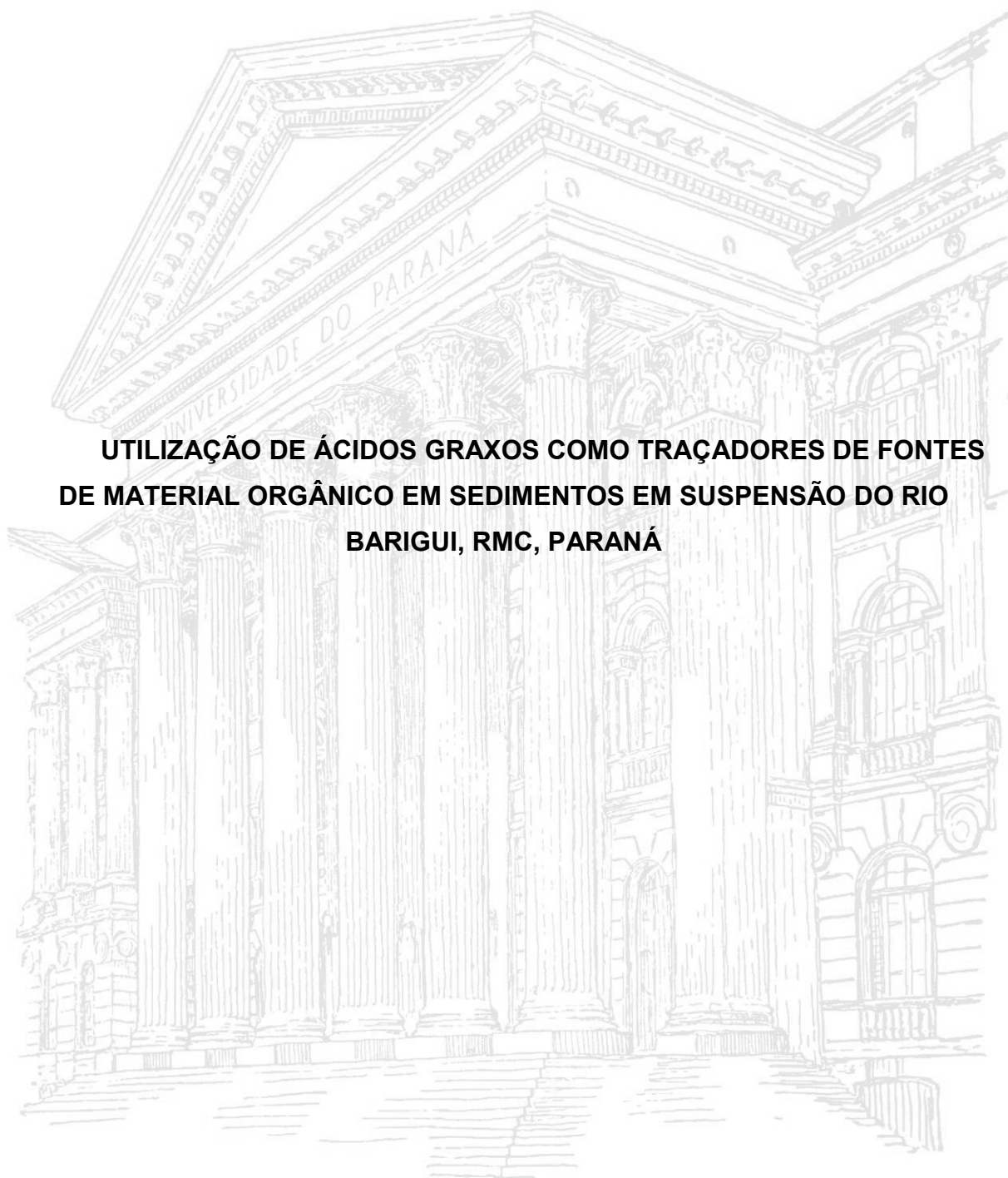


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANGELA ETHELIS JIMÉNEZ MARTINEZ



**UTILIZAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS COMO TRAÇADORES DE FONTES
DE MATERIAL ORGÂNICO EM SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO DO RIO
BARIGUI, RMC, PARANÁ**

CURITIBA

2018

ANGELA ETHELIS JIMENEZ MARITINEZ

**UTILIZAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS COMO TRAÇADORES DE FONTES DE
MATERIAL ORGÂNICO EM SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO DO RIO BARIGUI,
RMC, PARANÁ**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Froehner

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M341u

Maritinez, Angela Ethelis Jimenez

Utilização de ácidos graxos como traçadores de fontes de material orgânico em sedimentos em suspensão do Rio Barigui, RMC, Paraná / Angela Ethelis Jimenez Maritinez. – Curitiba, 2018.
89 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2018.

Orientador: Sandro Froehner .
Bibliografia: p. 75-83.

1. Ácidos graxos. 2. Matéria orgânica. 3. Urbanização. I. Universidade Federal do Paraná. II. Froehner, Sandro. III. Título .

CDD: 665.3

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de ANGELA ETHELIS JIMENEZ MARTINEZ, intitulada: **UTILIZAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS COMO TRAÇADOR DAS FONTES DE MATERIAL ORGÂNICO EM SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO DO RIO BARIGUI**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de Mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 08 de Fevereiro de 2018.


SANDRO JOSE FROEHNER(UFPR)
(Presidente da Banca Examinadora)


HELOISE GARCIA KNAPIK(UFPR)


DANIEL MACEDO NETO(UFPR)

“Dedicado a Nossa Senhora Maria
Auxiliadora , como luz e guia de minha
vida”

AGRADECIMENTOS

Á Deus por mais uma realização em minha vida;

Aos meus país, Mirian e Martin, e a meu irmao por sempre acreditarem em mim.

Obrigado pelo amor, confiança e encorajamento;

Meus sinceros agradecimentos á OEA (Organização de Estados Americanos) pela bolsa de mestrado durante 2 anos;

Ao professor Sandro pela orientação, ensinamento e pela confiança em meu trabalho;

Ao pesquisador Juan pelo ensinamento e apoio em toda as etapas do projeto;

Á Aluana pelas revisões de meus resumos e pre-dissertação.

Agradecemos ao LPH (Laboratório de Pesquisa Hidrogeológica) por ter permitido o uso do CG-MS para a implementação do método para análise dos ácidos graxos.

Ao LAMIR (Laboratório de Análises de Minerais e Rochas) pela realização das análises de granulometria, mineralógico e MEV;

Á Profa. Heloise Knapik, Profa. Analize Baniuk e Dr. Daniel Macedo por terem aceitado participar da banca de avaliação do mestrado.

Aos meus colegas de PPGERHA e amigos: Johana, Leandro, Hugo, Gustavo, Carlos, Paola, Carlos Eduardo, ...que direta ou indiretamente contribuíram neste trabalho;

A todos aqueles que não foram citados, mas que com a mesma importância contribuíram para realização deste trabalho.

“O vento não pode ser evitado, mas
você tem que saber como fazer moinho.”
(Dom Quixote de la Mancha.)

RESUMO

Os sedimentos em suspensão (SSs) são importantes no ambiente aquático. A partir da composição química é possível associar com a fonte do material orgânico e uso e ocupação do solo. Os SSs são constituídos por diversos compostos de origem natural e outros de atividades antrópicas. Um típico exemplo são os ácidos graxos (AGs). Os AGs estão presentes nas membranas de organismos vivos e são preservados nos sedimentos e nos solos, assim podem ser associados com a fonte do material da origem, bem como com processos erosivos. Entretanto, estudos que tratem de ácidos graxos como traçadores de contaminação ambiental, ainda são incipientes. Nos últimos anos, a bacia do rio Barigui apresentou um crescimento e ocupação desordenada ao longo do rio, destacando-se também a ineficiência de serviço de saneamento. A maior parte do esgoto é lançada, de forma clandestina, ao longo da bacia. Neste estudo está apresentado os diferentes usos do solo, que afetam o ambiente aquático, em especial o rio Barigui. Foi analisado a distribuição de AGs em SSs a fim de associar com as fontes de poluição e uso e ocupação do solo. A área de estudo foi a Bacia do rio Barigui, segmentada em 4 áreas distintas em relação a ocupação do solo (P1, P2, P3 e P4). As amostras foram coletadas mensalmente durante o período de um ano (nov/14 a nov/15), usando um coletor tipo torpedo. Dos 34 ácidos identificados, 10 ácidos foram os mais abundantes em todas as amostras e apresentaram correlação com o carbono orgânico total (COT) nos diferentes pontos. Para o carbono orgânico total, foram encontrados valor mínimo de $18,39 \text{ mg g}^{-1}$ no ponto P1 e valor máximo ($69,52 \text{ mg g}^{-1}$) no ponto P4. A média das concentrações encontradas dos ácidos graxos foram: AGs saturados (SFAs) ($104,74 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$), AGs monoinsaturados (MUFAs) ($25,75 \mu\text{g g}^{-1}$) e AGs poli-insaturados (PUFAs) ($5,36 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$). Em todas as amostras foram identificados os ácidos graxos C15:0, C16:0, C18:0, C17:0 e C18:1 ω 9. Tais ácidos estão associados a contaminação por esgoto doméstico. Já os SFAs (>C22) estão relacionados com fontes terrestres, possivelmente erosão. Dentre os MUFAs, o C18:1 ω 9c foi predominante. O perfil de distribuição foi distinto nos quatro segmentos, sendo, portanto, eficiente na indicação do impacto causado pela urbanização em corpos hídricos.

Palavras-chave: Ácidos graxos. Matéria orgânica. Urbanização

ABSTRACT

It was examined the chemical composition of suspended sediments (SSs) due the possibility of association with the source of the organic material and land occupation. Most of fatty acids (FA) found in sediments are from natural origin or anthropic activities. FAs are present in living organisms and are preserved in sediments and soils. Thus, organic matter can be tracer by distribution of fatty acids, also it is possible to associate with erosive processes. This study focused in the Barigui River, disorderly occupied in recent years. To worst the scenario there is a lack of sanitation service. The distribution of FAs in SSs was analyzed in order to associate with sources of pollution and land use and occupation. The study area was segmented into 4 distinct areas in relation to soil occupation (P1, P2, P3 and P4). The samples were collected in a period of twelve months from Nov/2014 to Nov/2015, using a time-integrated sampler. Of the 27 identified acids, 10 acids were the most abundant in all samples and showed correlation with total organic carbon (TOC) at different points. For the total organic carbon, a minimum value of 21.87 mg g⁻¹ was found at point P1 and the maximum value (63.35 mg g⁻¹) at point P4. The mean concentrations of the fatty acids were saturated FAs (SFAs) (104.74 µg g⁻¹), monounsaturated FAs (MUFAs) (25.75 µg g⁻¹) and polyunsaturated FAs (PUFAs) (5.36 mg g⁻¹). In all samples, the fatty acids C15:0, C16:0, C18:0, C17:0 and C18:1ω9 were found, such acids are associated with sewage contamination, whilst the SFAs (> C22) are related to terrestrial sources, possibly erosion. The distribution profile was distinct in the three segments, therefore, indicating the impact caused by urbanization in water bodies

Key-words: Fatty acids, organic matter, suspended sediment and urbanization

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 FONTES DE ACIDOS GRAXOS NO CORPO HIDRICO.....	17
FIGURA 2 TRANSPORTE DO SEDIMENTO.....	21
FIGURA 3 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	34
FIGURA 4 AMOSTRADOR E REGISTRO FOTOGRÁFICO DOS PONTOS AMOSTRAIS NA BACIA DO RIO BARIGUI.....	35
FIGURA 5 AMOSTRADOS DE TEMPO INTEGRADO DO TIPO TORPEDO.....	35
FIGURA 6 USO DO SOLO URBANO E PONTOS DE AMOSTRAGEM.....	38
FIGURA 7 PRECIPITAÇÃO TOTAL MENSAL AO LONGO DO PERÍODO AMOSTRAL.....	42
FIGURA 8 DIAGRAMA DAS ETAPAS DE EXTRAÇÃO DO TLE.....	45
FIGURA 9 DIAGRAMA DE FLUXO DE FRACIONAMENTO DO EXTRATO LIPIDICO	46
FIGURA 10 DIAGRAMA DE FLUXO DE ESTERIFICAÇÃO DOS ACIDOS GRAXOS	47
FIGURA 11 COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO DO RIO BARIGUI.....	51
FIGURA 12 TAMANHO DOS GRÃO NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM.....	52
FIGURA 13 CONCENTRAÇÕES MEDIA DO CARBONO ORGANCO TOTAL EM CADA PONTO AMOSTRAL DA BACIA DO RIO BARIGUI.....	53
FIGURA 14 DIAFRATOGRAMAS NOS PONTOS AMOSTRAIS.....	55
FIGURA 15 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE VARREDURA NOS QUATRO PONTOS AMOSTRAIS.....	57
FIGURA 16 GRAFICOS BOX-PLOT COM A VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES AO LONGO DOS PONTOS AMOSTRAIS.....	59
FIGURA 17 CROMATOGRAMAS NOS DIFERENTES PONTOS AMOSTRAIS DA BACIA DO RIO BARIGUI.....	61
FIGURA 18 VARIAÇÃO PORCENTUAL DOS ÁCIDOS GRAXOS POR SEGMENTO AMOSTRAL.....	63
FIGURA 19 VALORES DAS RAZÕES RELACIONADAS A FONTES DE ESGOTO, BACTÉRIAS E TERRESTRE.....	65
FIGURA 20 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) PARA TODOS OS ÁCIDOS GRAXOS IDENTIFICADOS.....	65

FIGURA 21 GRÁFICOS DE CAIXA DOS ÁCIDOS GRAXOS QUE APRESENTARAM VARIAÇÕES DE CONCENTRAÇÃO AO LONGO DO PERIODO AMOSTRAL.	72
FIGURA 22 CONTRIBUIÇÃO DAS REGIÕES E PRECIPITAÇÃO AO LONGO DAS SEIS COLETAS	73

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 TIPOS DE ÁCIDOS GRAXOS COM SUA ESTRUTURA.	26
TABELA 2 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS GERAIS DOS ÁCIDOS GRAXOS.	27
TABELA 3 RESUMO DE ACIDOS GRAXOS EM SEDIMENTOS	29
TABELA 4 LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DOS PONTOS DE COLETA.....	35
TABELA 5 DATAS DE COLETA NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM.....	36
TABELA 6 USO DO SOLO NOS SEGMENTOS DE BACIA ESTUDADOS	42
TABELA 7 CONDIÇÕES DAS RAMPAS CROMATOGRÁFICAS PARA ANÁLISES DOS ÁCIDOS GRAXOS	48
TABELA 8 CONCENTRAÇÕES MÉDIAS E DEVIÃO PADRÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS NOS SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO($\mu\text{g g}^{-1}$)	62
TABELA 9 TESTE DA NORMALIDADE DAS VARIÁVEIS.....	67
TABELA 10CORRELAÇÃO DE SPEARMAN.....	68
TABELA 11 TESTE U DE MANN-WHITNEY	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.

ANA	Agência Nacional das Águas
MINEROPAR	Diretorio de Geologia
RMCRegião	Metropolitana de Curitiba
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - SP
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente.
CEMADEN	Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais.
SEMA	Secretaria de Ambiente e Desenvolvimento Sustentavel.
IAP	Instituto de Águas Paranaenses
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CG-MS	Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectro de Massa

LISTA DE SÍMBOLOS

© - copyright

@ - arroba

® - marca registrada

Σ - somatório de números

ω - localização da dupla ligação nos ácidos graxos

kDa- Unidade de massa atômica unificada.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	JUSTIFICATIVA.....	18
1.2	OBJETIVOS	19
1.2.1	Objetivo Geral.....	19
1.2.2	Objetivos Específicos	19
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	20
2.1	SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO	20
2.2	MATÉRIA ORGÂNICA: FORMAÇÃO	22
2.3	MATÉRIA ORGÂNICA NOS AMBIENTES AQUÁTICOS.	22
2.4	MARCADORES GEOQUÍMICOS	24
2.5	LIPÍDIOS	24
2.6	ÁCIDOS GRAXOS.....	25
2.6.1	Ácidos graxos principais.....	26
2.6.2	Propiedades físico-químicas dos ácidos graxos.....	27
2.7	ÁCIDOS GRAXOS COMO MARCADORES DO USO DO SOLO.	28
2.7.1	Ácidos graxos terrestres	30
2.7.2	Ácidos graxos presentes em algas.....	30
2.7.3	Ácidos graxos em bactérias.....	31
2.8	ÍNDICES RELACIONADOS AOS MARCADORES.....	31
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	33
3.1	ÁREA DE ESTUDO	33
3.2	AMOSTRAGEM.....	33
3.3	CLIMA.....	39
3.4	GEOLOGIA.....	39
3.5	RELEVO	40
3.6	VEGETAÇÃO E USO DO SOLO	40
3.7	PLUVIOMETRIA	42
3.8	ANÁLISE EXPERIMENTAL.....	43
3.8.1	Reagentes e vidraria.....	43
3.8.2	Composição granulométrica	43
3.8.3	Análise da composição elementar.....	43

3.9	EXTRAÇÃO, FRACIONAMENTO E DETERMINAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS.....	44
3.10	FRACIONAMENTO PARA OBTENÇÃO DOS ÁCIDOS	45
3.11	ESTERIFICAÇÃO	46
3.12	QUANTIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS POR CG-MS	47
3.13	RAZÕES PARA IDENTIFICAR AS FONTES DO MATERIAL ORGANICO ..	48
3.14	ANÁLISE ESTATÍSTICA	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA	51
4.2	CARBONO ORGÂNICO TOTAL E NITROGÊNIO TOTAL	53
4.3	ANÁLISE MINERALÓGICA E MISCROCOPIA DE VARREDURA.....	54
4.4	CONCENTRAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS NOS SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO.....	57
4.5	DISTRIBUIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS ASSOCIADOS COM O USO DO SOLO	63
4.6	VARIAÇÃO SAZONAL DA COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS	69
5	CONCLUSÕES	74
5.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
	REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

O rio Barigui tem sido objeto de diversos estudos devido as suas características de uso e ocupação do solo. Tais estudos abordam os processos de transporte de sedimentos, bem como a composição química da matéria orgânica presente nos sedimentos e as ações e reflexos da interferência humana ao longo dos anos que contribuem para a perda de suas características naturais (CHELLA et al., 2005; FROEHNER e MARTINS, 2008; MACHADO et al., 2014).

Uma forma de entender o grau de poluição temporal, fontes de poluição, assim como os processos que ocorrem na coluna d'água, é pelo estudo da composição da matéria orgânica presente nos sedimentos em suspensão bem como as de superfície (GIBSS, 2008). Os sedimentos, devido a sua composição mineral, granulométrica e orgânica, têm a capacidade de armazenar compostos orgânicos e inorgânicos, os quais estão associados aos eventos biogeoquímicos envolvidos no corpo hídrico (HU, 2006).

A produção primária gera grandes quantidades de matéria orgânica no ambiente, sendo que uma parte é depositada no fundo e mantém-se preservada por longos períodos. Os processos biogeoquímicos que ocorrem nos sedimentos são influenciados pela introdução do material orgânico. Tais processos (físicos e/ou químicos) têm influência direta na distribuição e preservação da matéria orgânica nos sedimentos, incluindo: taxa de matéria orgânica total fixada na produção primária pela fotossíntese, tempo de exposição ao oxigênio, padrões de descarga da água bruta e, até mesmo ação dos ventos (PALOMO e CANUEL, 2010). Em particular, o fluxo de água bruta e eventos de floração de algas na superfície que recobre são fatores importantes que afetam o tipo e a quantidade de matéria orgânica que se deposita (GOGOU e STEPHANAU, 2004).

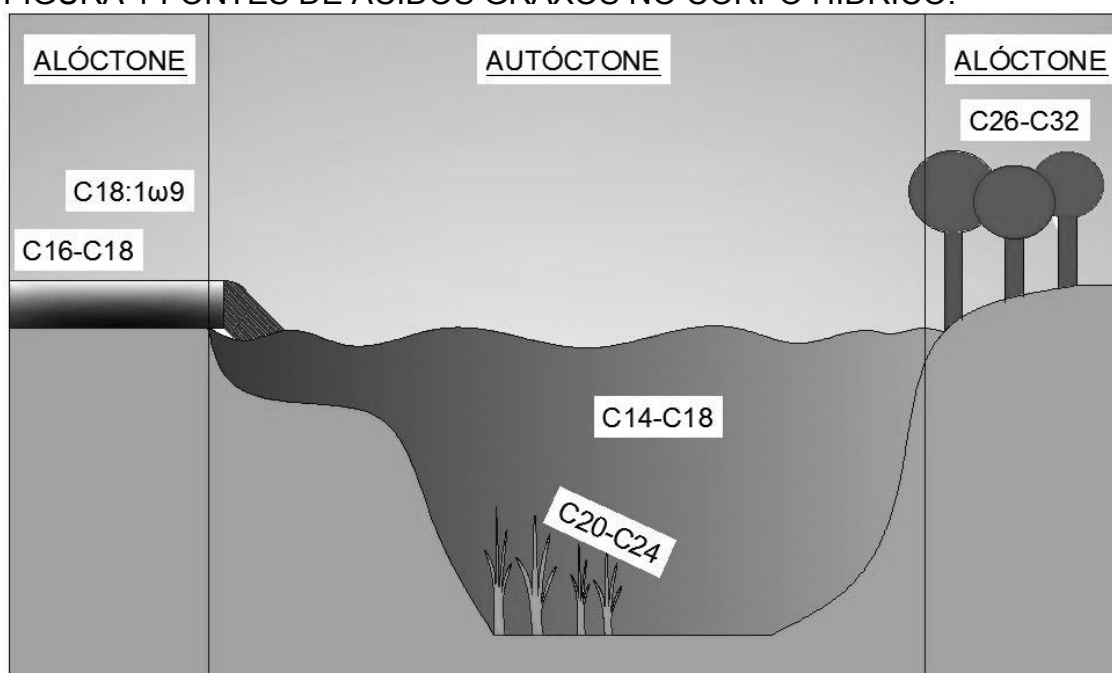
A matéria orgânica particulada sedimentar (MOPS) contém uma grande variedade de lipídios, muitos dos quais podem ser reconhecidos de fontes específicas. Os lipídios são considerados como marcadores geoquímicos orgânicos, e nesta classe de compostos, estão inclusos: os ácidos graxos, esteróis fecais e fitoesteróis, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, dentre outros (VOLKMAN, 1998).

Os ácidos graxos são uma classe de lipídios com funções celulares específicas, tais como, componentes principais das membranas celulares e fonte de

energia para os organismos (GUR e JAMES, 1971). A estrutura de lipídios, assim como sua distribuição, está associada as adaptações ao meio, induzidas por mudanças de temperatura e pH, portanto, além de indicar a fonte de contribuição do material orgânico presente nos sedimentos, também podem indicar as condições do meio em que houve a deposição (SARGENT, 1987).

Os ácidos graxos têm recebido atenção devido à possibilidade de associação com a presença de bactérias, plantas superiores e microalgas. Como por exemplo, os ácidos graxos de cadeia ramificada, como o ácido cis-vacênico é associado com a presença de bactérias. Os ácidos graxos saturados com cadeias de C₂₀-C₃₀ são relacionados com plantas superiores, os ácidos graxos poli-insaturados (PUFA) 16:1 ω 7, presentes em microalgas e o ácido 22:6 ω 3 presente em gorduras de animais (BATAGLION, 2012).

FIGURA 1 FONTES DE ACIDOS GRAXOS NO CORPO HIDRICO.



Fonte: O autor (2018)

Neste estudo, foi avaliada a distribuição de ácidos graxos em sedimentos em suspensão, e assim, foram determinadas as diversas fontes de matéria orgânica nos sedimentos em suspensão da bacia do Barigui, especialmente aquelas de fontes terrestres, as quais, por sua vez, podem ser associadas com o uso e ocupação do solo. Segundo a literatura, a deposição da matéria orgânica nos sedimentos depende das condições hidrodinâmicas e fontes de carbono (ZIMMERMAN e CANUEL, 2001; PALOMO e CANUEL, 2010), desta forma, são esperadas distribuições distintas segundo as diferentes contribuições em cada local amostrado, segundo suas características de influência urbana.

1.1 JUSTIFICATIVA

As águas do rio Barigui são classificadas como classe 2 (a montante de Parque Barigui) e classe 3 (a jusante do Parque Barigui) conforme a resolução 357 de 2005 do CONAMA (BRASIL, 2012) e recebem a classificação de muito poluída.

Uma maneira usual de determinar esse grau de poluição é através de análises de DBO, DQO, COT, N_{tot} e Fósforo total.

Uma nova técnica para entender e compreender o grau de poluição é através do uso de marcadores geoquímicos presentes em sedimentos em suspensão. Com eles é possível identificar fontes autóctones, alóctonas e antrópicas do material orgânico introduzido nos corpos hídricos, que causam uma deterioração da qualidade do corpo aquático.

Um dos marcadores geoquímicos de maior interesse são os ácidos graxos, que podem ser associados aos seus respectivos precursores biológicos e antrópicos. A identificação dessas fontes de matéria orgânica presentes em um corpo de água pode ser realizada através da distribuição espacial e temporal de suas concentrações.

A utilidade desta pesquisa reside no aprofundamento do estudo da composição do material orgânico nos sedimentos. Isto é para o propósito de que este conhecimento é imprescindível na gestão dos recursos hídricos. A identificação de fontes de erosão e / ou contaminação pode levar à implementação de melhores práticas de gestão, que geralmente visam reduzir os impactos da qualidade da água.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Investigar as fontes de contribuição da matéria orgânica na bacia do Rio Barigui pela distribuição de ácidos graxos presentes em sedimentos em suspensão e associar com o uso e ocupação do solo.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho foram:

1. Determinar a presença, conteúdo e distribuição, de ácidos graxos: saturados, insaturados e poli-insaturados em sedimentos em suspensão do rio Barigui;
2. Determinar, pela distribuição dos ácidos graxos no sedimento, quais as principais fontes contribuintes de maior impacto, assim como distinguir fontes alóctones de autóctones;
3. Determinar as razões entre os elementos C e N como forma auxiliar na identificação da fonte do material orgânico (natural ou antrópica).
4. Determinar DR-X e MEV para compreender a estrutura cristalina e mineralógica dos sedimentos em suspensão.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO

O sedimento em suspensão (SS) é um componente natural nos sistemas aquáticos, contendo material orgânico e inorgânico, o qual é transportado na coluna d'água. O SS desempenha um papel importante na estruturação da paisagem, no desenvolvimento de habitats ecológicos e no transporte de nutrientes (DEAN et al., 2016). Mas também pode ser associado com poluição, degradação ecológica, inundações e danos nas infraestruturas em zonas cada vez mais urbanizadas (TAYLOR e OWENS, 2009).

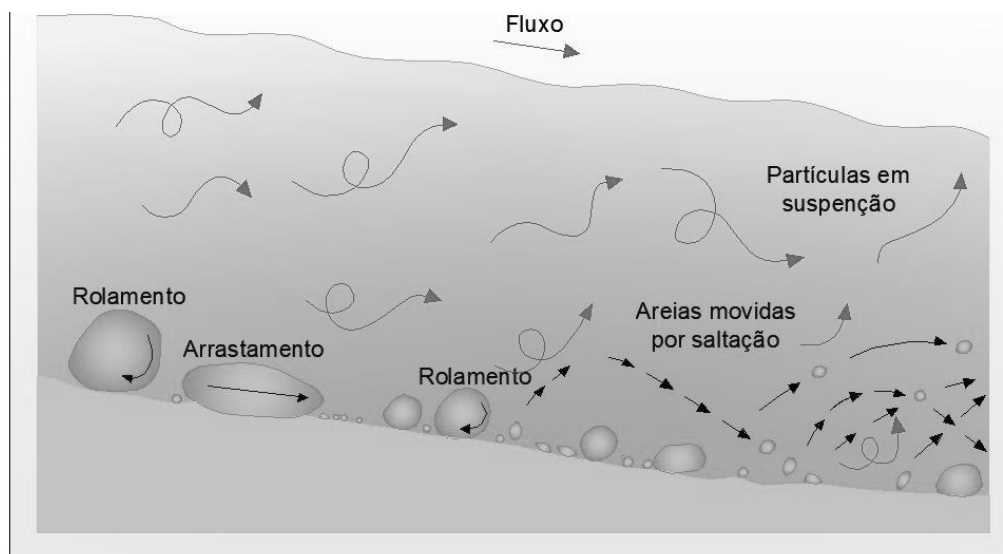
A fonte primária do SS é a erosão dos solos (VERCUYSSE et al. 2016), podendo-se originar de quatro tipos, tais como: erosão eólica, erosão hídrica superficial e erosão pluvial. A erosão pluvial acontece quando a gota de chuva cai impactando-se com o solo, e assim separando as partículas, sendo depois transportadas pelo escoamento. Desta forma, numerosos fatores influenciam no processo de erosão como, nas zonas com menor cobertura de vegetação, que apresentam maior erosão (CARVALHO, 1994).

As partículas já no canal fluvial podem ser transportadas por arraste (descarga do fundo), suspensão ou dissolvidos, dependendo das características físicas das partículas (granulometria, velocidade de precipitação) e de características do fluxo (balanço de forças hidrodinâmicas, morfologia do canal) (TUCCI, 2007). Na FIGURA 1 são apresentadas diferentes formas do transporte dos sedimentos que são:

- Suspensão: são as partículas de argila e silte que se conservam em suspensão no fluxo da água;
- Carga do leito: partículas de areia, cascalho ou fragmentos de rochas que rolam, deslizam ou saltam ao longo do leito;
- Dissolvido: constituintes intemperizados das rochas que são transportados em solução química no fluxo da água (PAIVA, 2001).

Essa dinâmica dos sedimentos depende da combinação de características geológicas, topográficas, climáticas e da cobertura do solo de uma bacia hidrográfica. Além disso, também determinam a distribuição espacial e temporal da erosão do solo (HARVEY, 2002).

FIGURA 2 TRANSPORTE DO SEDIMENTO.



Fonte: Macedo (2017).

A variação temporal do SS no transporte num ponto em particular é determinada pela interação de vários controladores de captação, os quais podem ser classificados em 4 categorias:

- a) Fatores hidro-meteorológicos: são os motores principais dos processos de transporte, tanto a curto como a longo prazo (HOROWITZ et al. 2014). Tais como precipitações, descarga total, descarga de pico, duração total de um evento de precipitação, intensidade média de precipitação.
- b) Variação nas fontes dos sedimentos: são resultados de interações entre características de captação e hidrometeorológicas. As mudanças na cobertura da vegetação (por exemplo rotação de cultivos) podem causar mudanças nas fontes dominantes para o corpo hídrico (BELMONT et al., 2011).
- c) Distúrbios naturais: os distúrbios da paisagem natural em grande escala como os movimentos de massa e os incêndios florestais, podem ter um impacto significativo no fornecimento de SS e no transporte em rios.
- d) Atividades antrópicas. O aumento das cargas de sedimentos pode resultar de um maior suprimento de sedimento, e como resultado da erosão do solo devido a intensificação do uso da terra, mineração ou obras de construção (FAN et al. 2012).

2.2 MATÉRIA ORGÂNICA: FORMAÇÃO

A matéria orgânica (MO) é primeiramente sintetizada por organismos vivos e posteriormente depositada nos sedimentos. A fotossíntese é a base da produção da matéria orgânica, a qual consiste basicamente na transferência do hidrogênio da água para o dióxido de carbono produzindo matéria orgânica na forma de glicose e oxigênio, transformando assim, energia luminosa em energia química (Equação 1). A partir da glicose, os organismos autotróficos podem sintetizar polissacarídios, tais como celulose e amido, e todos os compostos necessários para seu metabolismo (SIMONEIT, 2005).



Grandes quantidades de matéria orgânica são transportadas através dos rios para os oceanos. Estima-se que este fluxo de carbono represente aproximadamente 1% da produção primária terrestre (Harvey, 2006). O transporte fluvial da matéria orgânica do ambiente terrestre para o ambiente marinho representa uma ligação importante dos ciclos globais de elementos bioativos e dão suporte de maneira significativa às atividades heterotróficas nos rios, estuários e sistemas marinhos similares.

2.3 MATÉRIA ORGÂNICA NOS AMBIENTES AQUÁTICOS.

Nos ambientes aquáticos, a MO está presente como moléculas dissolvidas, colóides e partículas (PERDUE e RITCHIE, 2003). A matéria orgânica dissolvida (MOD) é definida como a porção de material orgânico que passa através de um filtro de porosidade menor que 0,45 μ m. Esta porção abrange desde pequenas moléculas às substâncias húmicas poliméricas, normalmente em uma faixa de 1 a 100 kDa (AITKENHEAD-PETERSON MCDOWELL; NEFF, 2003). De modo geral, os principais constituintes da MO são carboidratos (~40 %), proteínas (~35 %) e lipídios (~16 %) (HARVEY, 2006).

A matéria orgânica particulada (MOP) é classificada de acordo com a origem do carbono orgânico, sendo considerada como autóctone, quando produzida através das inter-relações entre a produção primária, fotossíntese e metabolismo dos

organismos aquáticos (BAKER, 2008), ou alóctone, quando oriunda da atmosfera, erosão costeira, rios e vegetação circundante (AITKENHEAD-PETERSON; MCDOWELL; NEFF, 2003). A MO oriunda de efluentes e descartes industriais é classificada como antropogênica (BAKER, 2008).

Dentre os principais contribuintes para a produção primária autóctone estão o fitoplâncton e as bactérias heterotróficas (KILLLOPS e KILLLOPS, 2005). Adicionalmente, espécies de macroalgas, microfítobentos, macrófitas aquáticas e marítimas, também são importantes fontes de matéria orgânica autóctone. Já as fontes alóctones estão relacionadas principalmente ao material proveniente de solos e detritos de vegetais terrestres (BAKER et al., 2008).

Grande parte do material orgânico produzido pelo fitoplâncton é consumido dentro da zona eufótica pelos organismos herbívoros. Entretanto, detritos e fecais decantam através da coluna de água, muitas vezes na forma de agregados que sedimentam rapidamente (KILLLOPS e KILLLOPS, 2005).

A contribuição relativa de fontes aquáticas e terrestres é influenciada pela produtividade de algas e de plantas terrestres, bem como de processos de transporte desse material em função das características hidrológicas de cada ambiente (MEYERS, 1997). A distribuição qualitativa e quantitativa da matéria orgânica é altamente influenciada pelas condições hidrológicas da região.

Por exemplo, o fitoplâncton pode ser a principal fonte de matéria orgânica em áreas com maior influência de marés, como as lagunas costeiras, enquanto em locais dominados por rios o aporte de fontes alóctones será mais significativo (GORDON e GOÑI, 2004; LAMB, 2006).

Além da contribuição natural, os ambientes aquáticos recebem o aporte de material proveniente de atividades antrópicas, geradas, por exemplo, pelo desmatamento, agricultura (associado à erosão e/ou uso de fertilizantes), agropecuária, urbanização e industrialização. Todas essas atividades geram efluentes ricos em matéria orgânica, que acabam tendo como destino final as águas costeiras, contribuindo para sua eutrofização e deterioração (REIFFARTH; PETTICREW; OWENS, 2016).

2.4 MARCADORES GEOQUÍMICOS

As propriedades gerais da MO permitem identificar as origens e contribuições que definem a sua composição. O detalhamento da composição, pela distribuição de compostos orgânicos, ou marcadores geoquímicos, pode trazer informações sobre os processos de produção, transporte e preservação da matéria orgânica sedimentável (MOS). Apesar das mudanças ou processos ocorridos, menos importantes, durante a diagêneses e fases posteriores de alteração, a MOS mantém um grande número de compostos ou marcadores entre os quais estão os lipídios (SIMONEIT, 2004).

O termo marcador molecular ou marcador geoquímico teve início com a descoberta de compostos químicos em fósseis, os quais foram associados à fonte de material orgânico e sua contribuição (EGLINTON e CALVIN, 1967). Refere-se àqueles compostos orgânicos presentes na geosfera, cujas estruturas podem relacionar-se de forma inequívoca, com os precursores que se encontram no material ordinário. São particularmente importantes em estudos paleoambientais, já que são compostos geralmente estáveis a alterações microbiológicas que a maioria das formas de MO, mas não são totalmente imunes a diagêneses (MEYERS, 1997).

2.5 LIPÍDIOS

Conhece-se como lipídios ou marcadores da fração lipídica da MOS, aqueles compostos solúveis em solventes orgânicos que podem relacionar-se com produtos biosintéticos próprios de grupos definidos de organismos. São compostos que não se degradam devido a preservação no material orgânico, muitas vezes devido à adsorção ou mesmo à falta de oxigênio em tais ambientes (POLVILLO, 2003). A preservação pode ser de grande utilidade na investigação ambiental de tais sistemas.

A composição e concentração dos lipídios nos sedimentos refletem tanto mudanças paleoambientais como alterações diagenéticas (MEYERS, 1997). No estudo das propriedades da MOS, particularmente nos estudos moleculares de sua fração lipídica, pode ser útil para um melhor conhecimento dos diversos e complexos processos geoquímicos que ocorrem durante a deposição dos sedimentos (HEDGES; KEIL, 1997).

No sedimento em suspensão, é comum a presença de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas, aldeídos e outros compostos relacionados, muitos dos quais tem origens biológicas específicas e refletem um controle enzimático em suas estruturas moleculares (MEYERS, 1997).

Através do estudo dos distintos grupos de compostos é possível obter valiosas informações, as quais são úteis no entendimento biogeoquímico e ambiental do meio a ser estudado (CONNELLY et al. 2016). Embora alguns compostos como o ácido palmítico e o ácido esteárico são de pouco valor sob o ponto de vista ambiental, no entanto as razões entre ácidos podem ser relevantes no entendimento do diagnóstico ambiental, assim como composição do material orgânico presente no material em suspensão.

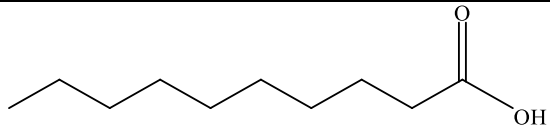
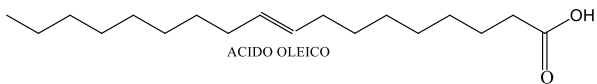
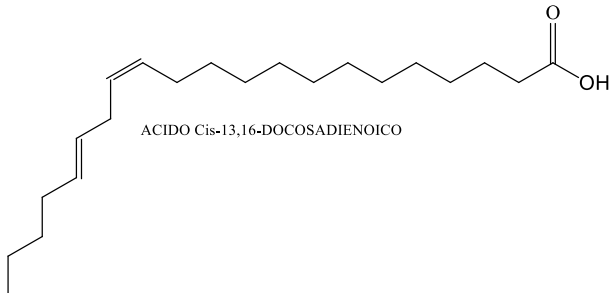
Em geral, as contribuições de material derivado das plantas vasculares e de algas se distinguem principalmente pelo comprimento de suas cadeias carbônicas. Ácidos com cadeias maiores estão associadas à composição das ceras protetoras de folhas, flores e pólen de plantas superiores (RIELEY, 1991), já as menores predominam em algas (CRANWELL et al., 1987) e bactérias (VOLKMAN, 1988). Além disso, o número ímpar ou par de carbonos no composto permite diferenciar os aportes terrestres de aquáticos da contribuição do material orgânico (PANCOST e BOOT, 2004).

Os lipídios encontrados em ambientes aquáticos podem ser de origem autóctone ou alóctone. Compostos provenientes das membranas celulares de fitoplâncton e zooplâncton constituem a matéria orgânica de origem autóctone (PETER; WALTER; MOLDOWAN, 2005), já os de origem alóctone são provenientes de ceras epicuticulares de plantas superiores (CARREIRA, 2011).

2.6 ÁCIDOS GRAXOS

Na natureza, os ácidos graxos, geralmente, não se encontram livres. Na forma livre são resultantes da hidrólise de outros lipídios. São constituídos por uma longa cadeia carbônica com um grupo ácido no extremo (-COOH). Os ácidos graxos têm um número par de átomos de carbono, geralmente entre 12 e 24. Na TABELA 1 é mostrado alguns exemplos de ácidos graxos em função da sua estrutura e presença de ligações duplas.

TABELA 1 TIPOS DE ÁCIDOS GRAXOS COM SUA ESTRUTURA.

TIPOS DE ÁCIDOS GRAXOS	EXEMPLO
<p>Saturado: Cadeia de carbono sem duplas ligações</p>	 <p>Ácido decanoico</p>
<p>Insaturado: Cadeia de carbonos com ligações duplas</p>	 <p>ACIDO OLEICO</p>
<p>Poli-insaturado: Cadeia de carbono com mais de duas ligações duplas</p>	 <p>ACIDO Cis-13,16-DOCOSADIENOICO</p>

FONTE: O autor (2018).

A nomenclatura de ácidos graxos é na forma “A:B ω C”, onde “A” indica o número de carbonos, “B” o número de duplas ligações, e “C” a localização da ligação dupla na cadeia. Os sufixos “c” e “t” referem-se aos isômeros cis e trans, respectivamente. Os prefixos “i”, “a” e “Me” se referem à ramificação de metilaiso, anteiso e a ramificação do grupo metil no meio da cadeia, respectivamente. Exemplos:

- C16:0 ácidos hexadecanoico (ácido graxo saturado)
- C18:1 ω 9 ácido cis-9 octadecenoico (ácido graxo insaturado)
- C22:2 ω 13,16 ácidos cis-13,16 docosadienoico. (Ácido graxo poli insaturado)

2.6.1 Ácidos graxos principais.

As fontes mais importantes de ácidos graxos são óleos vegetais, produtos lácteos, produtos à base de carne, grãos e óleos de peixe (RUSTAN e DREVON, 2005)

O ácido graxo saturado mais comum em animais, plantas e microrganismos é o ácido palmítico (C16:0). Já o ácido esteárico (C18:0) é predominante nos lipídios de animais e alguns fungos, nas plantas aparece em menores proporções. Os ácidos graxos de cadeias curtas, 8-10 átomos de carbonos, são comumente encontrados no leite e no óleo do côco. (RUSTAN, 2005).

O ácido oleico (C18:1 ω 9) é o ácido graxo monoinsaturado da série ômega 9 componente principal dos óleos vegetais como óleo de oliva, cártamo, abacate, etc. O ácido palmitoleico (16:1 ω 7) também se encontra amplamente nas plantas, animais e microrganismos, e o maior componente de alguns óleos de sementes (RUSTAN, 2005).

O ácido eicosanoico (20:4 ω 6) é um componente importante de fosfolipídios, contudo pouco encontrado na dieta. O ácido α -linoleico é encontrado em plantas superiores (óleo de soja e óleos de sementes e algas) (RUSTAN, 2005).

2.6.2 Propiedades físico-químicas dos ácidos graxos.

As propriedades físicas dos ácidos graxos são, em sua maior parte, determinadas pelo comprimento da cadeia carbônica e grau de instauração. Ácidos graxos têm diferentes pontos de fusão, geralmente os de origem vegetal são líquidos, enquanto os de origem animal são sólidos na temperatura ambiente (NELSON, 2009). Na TABELA 2 estão apresentadas as propriedades físico-químicas de alguns ácidos graxos.

TABELA 2 PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS GERAIS DOS ÁCIDOS GRAXOS.

PROPIEDADE	CARACTERÍSTICAS
Ponto de Fusão	A maior cadeia carbônica com maior ponto de fusão O maior número de ligações duplas com menores pontos de fusão
Solubilidade	Os ácidos graxos de 4 a 6 carbonos são solúveis em água, mas a partir de 8 carbonos são praticamente insolúveis. São moléculas anfipáticas já que os ácidos graxos são solúveis em solventes orgânicos
Saponificação	Um ácido graxo reage com bases (NaOH ou KOH) e se obtém um sal de ácido graxo (sabão).

Fonte: O autor(2018)

2.7 ÁCIDOS GRAXOS COMO MARCADORES DO USO DO SOLO.

A identificação das fontes de sedimentos numa bacia é de extrema importância tendo como finalidade avaliar o impacto causado pelo uso e ocupação do solo (CARTER et al., 2003 e GIBBS, 2008). O uso do solo compreende várias atividades como reflorestamento, agricultura, áreas urbanas e áreas de pastagem. Este uso é refletido na composição do sedimento, associado à presença ou ausência de substâncias inorgânicas e orgânicas com o uso do solo (REIFFARTH, PETTICREW e OWENS, 2016).

É possível identificar a fonte de processos de erosão e poluição pela presença de marcadores geoquímicos como ácidos graxos (COLLINS et al., 2010).

Neste trabalho foram escolhidos os ácidos graxos pelas seguintes razões:

- i) **Transferibilidade:** os ácidos graxos se depositam continuamente sobre e no solo durante a etapa de crescimento da planta;
- ii) **Estabilidade:** ácidos graxos saturados não são propensos a conversão química;
- iii) **Recalcitrante:** a persistência no sedimento devido à formação de agregados e resistência a digestão microbiana do solo;
- iv) **Mobilidade:** ácidos graxos estão sujeitos ao transporte de material superficial durante os eventos do fluxo e
- v) **isoláveis:** extração, purificação e análises de ácidos graxos com um alto grau de certeza.

As mudanças sazonais podem influenciar a fonte de MO e determinar a abundância de diferentes ácidos graxos nas águas superficiais. Esta hipótese vem ao encontro do trabalho de Guiterrez (2012), realizado no litoral chileno, o qual identificou que a distribuição de ácidos graxos estava associada ao regime hidrológico local. Nos animais, encontram-se principalmente ácidos com cadeias alquílicas saturadas, entre 12 e 18 átomos de carbono, enquanto as plantas predominam os ácidos graxos insaturados e poli-insaturados. Nas plantas os ácidos graxos com 18 átomos de carbono mono-, di- e tri-insaturados são mais abundantes, enquanto que os ácidos graxos polinsaturados comuns em algas e plantas superiores (ALLEN, 2010)

Os ácidos graxos apresentam, principalmente, número par de átomos de carbono devido a biossíntese a partir da unidade acetil (C₂) (KILLOPS e KILLOPS,

2005). Os ácidos graxos saturados são os compostos mais abundantes em sedimentos recentes. Bactérias, algas e plantas superiores são algumas das fontes destes compostos. Em ambientes aquáticos, as algas costumam ser a maior fonte de ácidos graxos presentes nos sedimentos (VOLKMAN, 1998).

As fontes dos ácidos graxos nos sedimentos em suspensão podem ser alóctones (terrestres), autóctones (bactérias) e antropogênicas (esgoto doméstico e industrial). Na TABELA 3 são mostrados alguns ácidos graxos típicos e suas respectivas fontes.

TABELA 3 RESUMO DE ACIDOS GRAXOS EM SEDIMENTOS

TIPO	NÚMERO DE CARBONO	FONTE	REFERENCIA
Saturado	C ₂₆ -C ₃₂	C26-C32 ceras epicuticulares de plantas superiores	GAO, 2011
Saturado	C ₂₀ -C ₂₄	Plantas aquáticas submersas e efluentes.	GAO, 2011
Saturados	C ₁₄ -C ₁₈	Microalgas, zooplâncton e bactérias	GUTIERREZ: SAHU, 2012
Saturados	C ₁₆ e C ₁₈	Microalgas e bactérias Tratamento e esgoto bruto, óleos vegetais.	GUTIERREZ: SAHU, 2012 BOECHAT et al., 2014
Monoinsaturados	18:1 ω 7 18:1 ω 9	Bactérias Fezes humanas	PARKERS, 1987
Polinsaturados	20:5 ω 3 e 16:4 ω 1	Diatomáceas	DUNSTAN, 1994
Polinsaturados	18:2 ω 6, 18:3 ω 3 e 18:3 ω 6	Macroalgas verdes Plantas terrestres	MENZINSA e TSUCHIYA, 2000 RAVET, 2010

Fonte: O autor (2018).

2.7.1 Ácidos graxos terrestres

As fontes alóctones presentes no sedimento são em sua maioria plantas superiores. Nas plantas superiores a superfície externa é constituída por uma camada cuticular coberta por um depósito ceroso que funciona na preservação do balanço hídrico da planta. Essa cera esta composta de uma mistura de cadeias longas ($>C_{22}$) de alcanos, álcoois, cetonas, aldeídos, ésteres e ácidos graxos. (EGLINTON e HAMILTON, 1967). A mistura é caracterizada pela predominância de cadeias de carbono ímpares para os alcanos e cadeias de carbono pares para os ácidos graxos.

Portanto, número par de carbonos nos ácidos graxos saturados desde 24 para 36 são os maiores componentes de ceras de plantas, flores e pólen, portanto são utilizados como indicadores de fontes alóctones terrestres nos sedimentos (RIELEY et al. 1991; HALL et al. 2006). E os ácidos de cadeia média (C_{20} - C_{24}) predominam em plantas aquáticas submergidas e flutuantes como as macrófitas (GAO, 2011).

2.7.2 Ácidos graxos presentes em algas.

As algas produzem comumente ácidos graxos de cadeias pares de $C_{12:0}$ até $C_{22:0}$ carbonos com 1 até 6 duplas ligações. Normalmente a dupla ligação é com configuração cis. Ácidos graxos poli-insaturados (PUFAs) com 16, 18, 20 e 22 carbonos são utilizados como marcadores de algas. A presença de PUFAs nos sedimentos indicam entradas recentes de algas, devido as características lábeis dos compostos ali presentes (REIFFARTH, PETTICREW e OWENS, 2016).

Algumas classes de algas e diatomáceas apresentam ácidos graxos característicos que predominam em sua composição são $16:1\omega_7$, $16:0$ e $20:5\omega_3$ com quantidades significantes de $14:0$ e $20:4\omega_6$ e com contribuições baixas de $22:6\omega_3$, $16:4\omega_1$, $16:3\omega_4$ e $16:2\omega_4$ (GUTIERREZ: SAHU, 2012).

Os maiores componentes nas algas verdes têm sido identificados $16:0$, $18:3\omega_3$, $16:4\omega_3$, $18:1\omega_9$, $18:2\omega_6$ e $16:1\omega_7$ em ordem decrescente de abundância. Os ácidos graxos mais abundantes nos dinoflagelados são $C_{18:5}$ e $C_{22:6\omega_3}$. Existem uma variedade de algas presentes nos corpos hídricos que não podem ser

identificadas pelas classes de algas. Portanto, os ácidos graxos de todas as classes de algas são combinados para usar como marcadores em geral de algas (HALL et al. 2006).

2.7.3 Ácidos graxos em bactérias

As bactérias estão compostas por uma variedade de ácidos graxos, com altas concentrações de cadeias ímpares de C13:0 a C21:0 que são ramificadas com mais de uma dupla ligação. Existe uma diferença significativa entre as bactérias e os outros organismos, pois as bactérias usualmente não estão compostas de ácido poliênico (DUNSTAN et al., 1994).

Ácidos graxos ramificados 15 e 17 carbonos com configuração iso e anteiso estão presentes nas bactérias, representam um 70% do total dos ácidos graxos totais. Estes ácidos ramificados são derivados do correspondente ácido linear durante o metabolismo das bactérias. Por exemplo, os ácidos C₁₅ iso e anteiso, são provenientes da inclusão de um grupo metil na cadeia do ácido linear C₁₄ (LU; MEYERS, 2009). Estes ácidos somente estão presentes nas bactérias e não são associados a plantas ou a metabolismos dos organismos aquáticos. Por esta razão podem ser utilizados como indicadores ou traçadores de bactérias em sedimentos dos corpos hídricos.

Outro ácido graxo associado à presença de bactérias é o ácido vacênico (18:1 ω 7). Porém, este composto é encontrado em outros organismos como as diatomáceas (RAVET, 2010).

2.8 ÍNDICES RELACIONADOS AOS MARCADORES

Índices e razões foram propostos e são amplamente utilizados a fim de tornar a interpretação dos resultados menos subjetiva. Por exemplo, a quantidade de compostos orgânicos de fato reflete a demanda de oxigênio da MO sendo assim um importante parâmetro na estimativa da qualidade destes ambientes (BATAGLION, 2012).

A quantidade de carbono e nitrogênio de origem orgânica é uma propriedade importante para determinar o conteúdo de matéria orgânica no sedimento, e também aporta informação sobre a produtividade nos corpos hídricos. A razão C/N é útil para diferenciar as fontes de matéria orgânica, geralmente valores >12 estão associadas

as fontes terrestres, valores de 4,6 a 7,5 estão relacionados com o fitoplacton, C/N <4 relacionados a descarga de esgoto. As relações baixas de C/N podem ser causadas pelo amoníaco e uréia que provavelmente se encontram em níveis altos de concentrações na jusante dos rios que vertem esgoto (STEIN,1991).

A razão terrestre/aquático (RTA_{ALC}) é utilizada com a finalidade de comparar o aporte de ácidos graxos provenientes de plantas superiores em relação aqueles de organismos conforme a equação 2 (PANCOST e BOOT,2004)

$$RTA = \frac{C_{24} + C_{26} + C_{28}}{C_{12} + C_{14} + C_{16}} = \frac{Plantas}{Organismos} \quad (2)$$

Valores para RTA_{ALC} maiores que a unidade indica a predominância de aporte de n-alcanos de origem alóctone, enquanto que o aporte preferencialmente autóctone é evidenciado por valores de RTA_{ALC} menores que a unidade.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo é a bacia do rio Barigui localizada no primeiro planalto Paranaense, na Região Metropolitana de Curitiba, no Estado do Paraná, as seguintes coordenadas limites da bacia: latitude 25°13'24" e 25°38'23" sul e longitude 49°15'00" e 49°22'29" oeste.

A bacia representa uma área de aproximadamente 279 km² e extensão de 66 km (FERNANDES, 2005). Suas nascentes situam-se nos municípios de Almirante Tamandaré e Colombo, e suas águas cruzam a cidade de Curitiba, compreendendo sua maior extensão, desembocando no rio Iguaçu, no município de Araucária (FIGURA 2).

3.2 AMOSTRAGEM

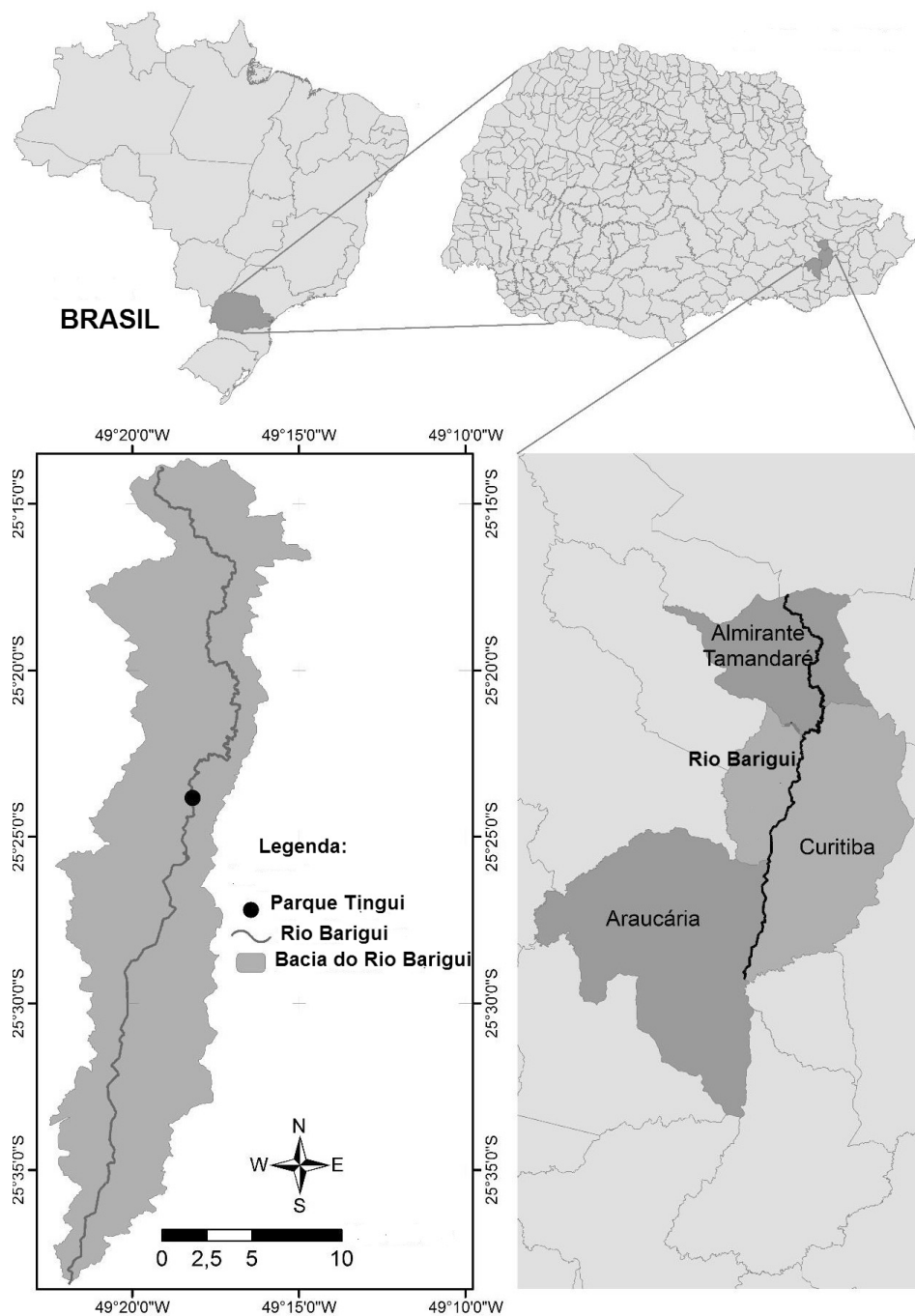
Para este estudo foram utilizadas amostras coletadas por Macedo (2017). As amostras foram coletadas entre novembro de 2014 e novembro de 2015 através de um amostrador de tempo integrado do tipo torpedo. O amostrador consiste de um tubo de PVC (policloreto de polivinila) que tem uma entrada e saída ajustada de 4 mm de diâmetro acoplada a tampas e mangueiras e uma câmara larga de 100 mm de diâmetro e um metro de comprimento. A retenção do sedimento é possível pela redução da velocidade de corrente no interior da câmara. Na FIGURA 3 é possível visualizar os pontos amostrais no rio Barigui. As campanhas amostrais foram mensais durante um ano em quatro pontos do rio Barigui. Na TABELA 4 está apresentada a localização geográfica dos pontos de coletas.

As amostras coletadas foram transferidos para garrafas de polipropileno e mantidos a uma temperatura de 4 ° C, até o filtrado (43 µm) para a separação dos sedimentos em suspensão. Depois que as amostras foram secas foram colocadas no dessecador até a análise de granulometria, DR-X, MEV, COT, N_{tot} e quantificação dos ácidos graxos

No ponto amostral Ponte Caximba (P4) não foi possível realizar a instalação do amostrador torpedo devido à profundidade do rio. Para poder ter uma representatividade da bacia, foi realizada uma única coleta no ponto P4 (Ponte Caximba), utilizando corda e baldes. Foram coletados 20 litros de água por amostra.

Posteriormente foram transferidos para garrafas de 5 litros para análise e logo foi filtrado para separar o sedimento em suspensão presente.

FIGURA 3 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.



Fonte: MACHADO (2014).

TABELA 4 LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DOS PONTOS DE COLETA

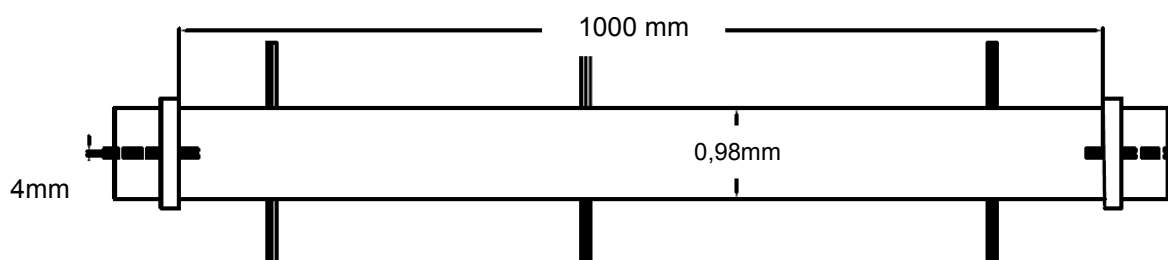
Pontos de amostragem	Coordenadas geográficas (UTM)		Altitude (m)
	Latitude	Longitude	
P1-Almirante Tamandaré-AT	25°18'46"	49°17'44"	944
P2-Parque Tingui –PT	25°23'21"	49°18'18"	905
P3-Parque Barigui –PB	25°25'34"	49°18'24"	897
P4-Ponte Caximba-PC	25°36'55"	49°21'27"	872

Fonte: MACEDO (2016).

FIGURA 4 AMOSTRADOR E REGISTRO FOTOGRÁFICO DOS PONTOS AMOSTRAIS NA BACIA DO RIO BARIGUI



FIGURA 5 AMOSTRADOS DE TEMPO INTEGRADO DO TIPO TORPEDO.



As datas das campanhas amostrais em cada ponto estão apresentadas na TABELA 5. Por conta da alta densidade pluviométrica, e conseqüentemente forte fluxo de água, foi impossível de instalar o amostrador em alguns pontos, impossibilitando a coleta. As primeiras coletas C1 e C2 somente foram feitas no Parque Barigui (P3). Mas as seguintes coletas foram feitas nos três pontos amostrais (P1, P2 e P3).

TABELA 5 DATAS DE COLETA NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

No.	Almirante Tamandaré (P1)	Data	Parque Tingui (P2)	Data	Parque Barigui (P3)	Data	Ponte Caximba	Data
S1	--	--	--	--	PB01	26/11/2014	PC01	2/2/2016
S2	--	--	--	--	PB02	21/12/2014	PC02	2/2/2016
S3	AT01	21/5/2015	PT01	21/5/2015	PB03	19/5/2015	--	--
S4	AT02	21/6/2015	PT02	21/6/2016	PB04	21/6/2015	---	--
S5	AT03	24/7/2015	PT03	23/7/2015	PB05	20/7/2015	--	--
S6	AT04	28/8/2015	PT04	29/8/2015	PB06	29/08/2015	--	--
S7	AT05	20/9/2015	PT05	30/9/2015	PB07	29/9/2015	--	--
S8	--	--	PT06	28/10/2015	PB08	27/10/2015	--	--
S9	AT06	28/11/2015	PT07	28/11/2015	PB09	1/12/2015	--	--

Legenda: -- coleta não realizada.

Fonte: MACEDO (2018).

Os pontos de coleta foram escolhidos de acordo com as seguintes considerações:

1. Locais que vem sendo estudados por diferentes pesquisadores e pelo poder público. Os quais possuem registro histórico de vazões, medições de descarga sólida, dados de qualidade de água, estudos de marcadores ambientais.
2. A bacia do rio Barigui apresenta regiões com diferentes ocupações e uso do solo, passando por áreas rurais como urbanas e industriais.

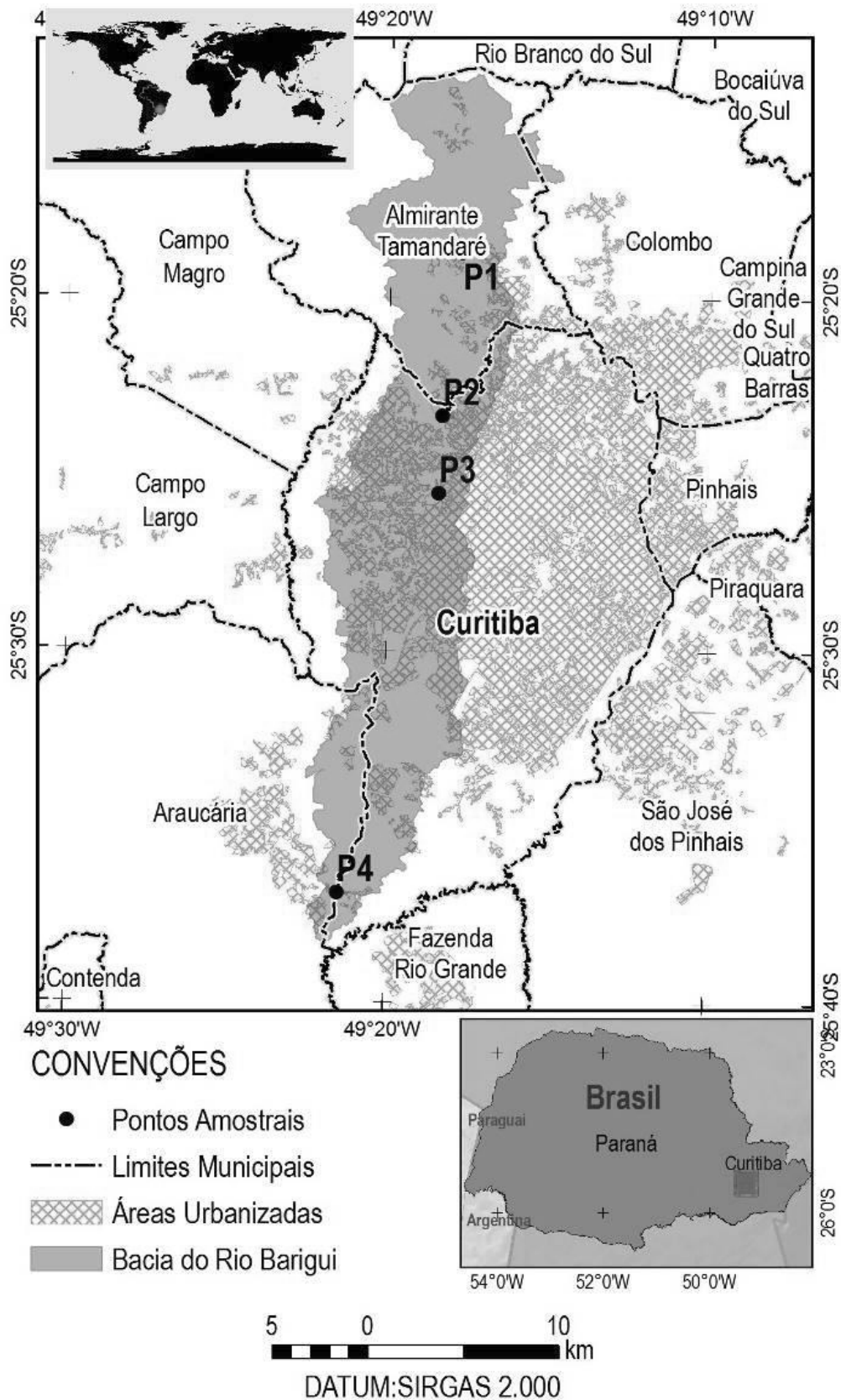
O ponto P1 localiza-se no município de Almirante Tamandaré/PR, sendo o ponto mais a montante da bacia. Este ponto é predominantemente rural, mas ocorrem pequenos núcleos urbanos e dispersos. O ponto P1, está localizado próximo à ponte da rua Bertolino K. de Oliveira na área urbana do município, o qual possui uma descarga sólida (10 e 20 t.dia⁻¹) (CHELLA et al., 2005).

O ponto P2 está localizado no município de Curitiba, no Parque Tingui, e recebe contribuições urbanas predominantemente residenciais. Já o ponto P3

localizado no parque Barigui recebe contribuição urbana mais intensa em comparação com P1 e P2.

O ponto P4 está localizado a 3 km da foz do rio Barigui, no bairro Caximba. Nesta região tem predomínio de uso industrial e é onde está localizada a Cidade Industrial de Curitiba, parte da Cidade Industrial de Araucária, a refinaria da Petrobrás (REPAR), além de pequenas indústrias metalúrgicas e empresas prestadores de serviços (FROEHNER e MARTINS, 2008).

FIGURA 6 USO DO SOLO URBANO E PONTOS DE AMOSTRAGEM



Fonte: MACEDO (2017).

3.3 CLIMA

Na região de Curitiba desenvolve-se, no decorrer do ano, segundo um ritmo variável, três situações climáticas distintas, resultantes da atuação das massas de ar de importância na região, que são a Polar Atlântica, a Tropical Atlântica e Equatorial Continental. Durante os meses de outubro a março há em geral uma predominância da massa Tropical Atlântica de baixa pressão, com a ocorrência de frentes quentes que deslocam em direção ao Sul do Brasil, trazendo instabilidade e umidade. A formação de frentes quentes é devida ao deslocamento da massa tropical em direção à massa polar, caracterizando-se por apresentar nuvens estratiformes e precipitações de menor intensidade e abrangendo grandes áreas. Entre os meses de abril a setembro a infiltração da massa Polar Atlântica em direção norte, ora provoca tempo bom com pouca nebulosidade, madrugadas frias e secas, ora ocasiona frentes frias devido ao avanço da massa de ar polar sobre o tropical, provocando instabilidades e chuvas de grande intensidade que podem durar vários dias, responsáveis pelas grandes cheias em bacias hidrográficas de média e grande extensão (MARTINS, 2008).

Ocorrem ainda durante o verão, em dias de intenso calor, chuvas de origem convectiva que se caracterizam por apresentar nuvens de desenvolvimento vertical, chuvas de forte intensidade e pequena duração críticas para ocorrência de enchentes em bacias hidrográficas pequenas (MARTINS, 2008).

3.4 GEOLOGIA.

Na bacia do rio Barigui está conformada por cinco compartimentos geológicos:

- Complexo Gnaissico-Migmatítico da era Proterozoica, ocupa o 45,92% da bacia que representa uma área de 12.162,82 hectares, sua composição é quartzo-feldspática.
- Formação Capiru Grupo açungui, da era Proterozóica, metacalcários dolomíticos. Apresenta cor cinza e aparecem como corpos acamadados, com alternância de camadas cinza e cinza escuro. Ocupam o 28,09% da área o que representa 7.439,16 hectares da bacia.

- Formação Guabirotuba do Período Quaternário, época pleistoceno, ocupa 12,81% que representa o 3.393,85 hectares. Esta composta principalmente por argilas, arcossios, areias, areias e cascalho depositados em ambiente semi-árido.
- Aluviões Atuais do Período Quaternário, época Holoceno, depositado em ambiente fluvial, se apresentam em forma de camadas intercaladas de areia fina, a grossa e cascalhos. Ocupa 279,58 hectares, correspondendo a menor área da bacia com 1,06%.
- Intrusivas Básicas da era Mesozóica, Período Jurássico-Cretácio, diques de diabásio e diorito pórfiro e ocupa 590,86 hectares que correspondem a 2,23% da área.

A descrição da geologia foi feita com dados retirados do MINEROPAR (2007)

3.5 RELEVO

A região abrangida pela bacia do Rio Barigui, apresenta uma paisagem suavemente ondulada nos terrenos da formação Guabirotuba, e um relevo abrupto nas regiões onde predominam rochas Pré-Cambrianas. A maior parte da bacia apresenta altitudes em torno de 900 m sobre o nível do mar. As maiores altitudes encontram-se no limite norte da bacia, atingindo o máximo de 1.210 m sobre o nível do mar na serra de Betara, município de Almirante Tamandaré, próximo à divisa com o município de Rio Branco do Sul. As altitudes mínimas ficam em torno de 800 m sobre o nível do mar, junto ao leito do rio Barigui, no trecho que serve como divisa intermunicipal Araucária-Curitiba. O desnível aproximado do rio Barigui desde suas nascentes até sua foz é de 97 m (MARTINS, 2008).

3.6 VEGETAÇÃO E USO DO SOLO

A bacia do rio Barigui apresenta cobertura vegetal pouco significativa com pequenas áreas de vegetação densa aparecendo principalmente ao norte da bacia, compostas basicamente de floresta caducifólia, subtropical como *Araucária Angustifolia*, Bracatinga, Floresta Pluvial Tropical-Subtropical e Campos.

A bacia do rio Barigui se estende pela região metropolitana de Curitiba (RMC), sendo que há um crescimento populacional desorganizado refletido na degradação dos recursos hídricos. O rio Barigui é classificado como classe 2 à montante do Parque Barigui e classe 3 à jusante, conforme a resolução 357/2005 do CONAMA (Brasil, 2012). Já a parte do rio em Almirante Tamandaré/PR é classificada como pouco poluído (SEMA, 2013; IAP, 2009).

Na região norte da Bacia, está localizado o município de Almirante Tamandaré, com 16% de uso rural do solo, além de apresentar núcleos urbanos dispersos entre a cidade. Na região média da bacia onde está localizada parte do município de Curitiba, caracteriza-se por ser uma zona urbana com uso residencial, comercial e serviços. Nesta região apresenta elementos significativos e representativos de ocupação desordenada principalmente nas faixas ribeirinhas e áreas inundáveis.

Conforme Fill e Santos (2002), a bacia tem áreas agrícolas, com extensões e intensidades variáveis, com mais predominância de áreas rurais com usos do solo agrícola não intensiva na região sul onde ficam os municípios de Araucária e Curitiba.

Na bacia do rio Barigui existe ainda a exploração mineral no município de Almirante Tamandaré onde há mineração de calcário, além da extração de areia, argila e caulim. As atividades secundárias na bacia do rio Barigui são bastante diversificadas.

Ademais, a bacia em estudo está situada em um dos principais polos industriais da Região Metropolitana de Curitiba, que é a Cidade Industrial de Curitiba.

No mapa da FIGURA 4 está identificado o uso do solo urbano nos pontos amostrais.

A área estudada foi dividida em 4 segmentos: P1 apresenta 5,73% de áreas urbanas, sendo ocupado majoritariamente por vegetação natural, campos e vegetação plantada para fins comerciais, (86,19 %). O segmento entre os pontos P1 e P2 apresenta 22,30% de áreas urbanas, e área coberta com vegetação de 57,07%. O segmento entre os pontos P2 e P3 apresenta 54,05% de área urbanizada e 41,15% da área é ocupada por vegetação. O segmento entre os pontos P3 e P4 apresenta 38,12% de áreas urbanas. Esta área está coberta com aproximadamente 45% de cobertura vegetal (TABELA 6).

TABELA 6 USO DO SOLO NOS SEGMENTOS DE BACIA ESTUDADOS

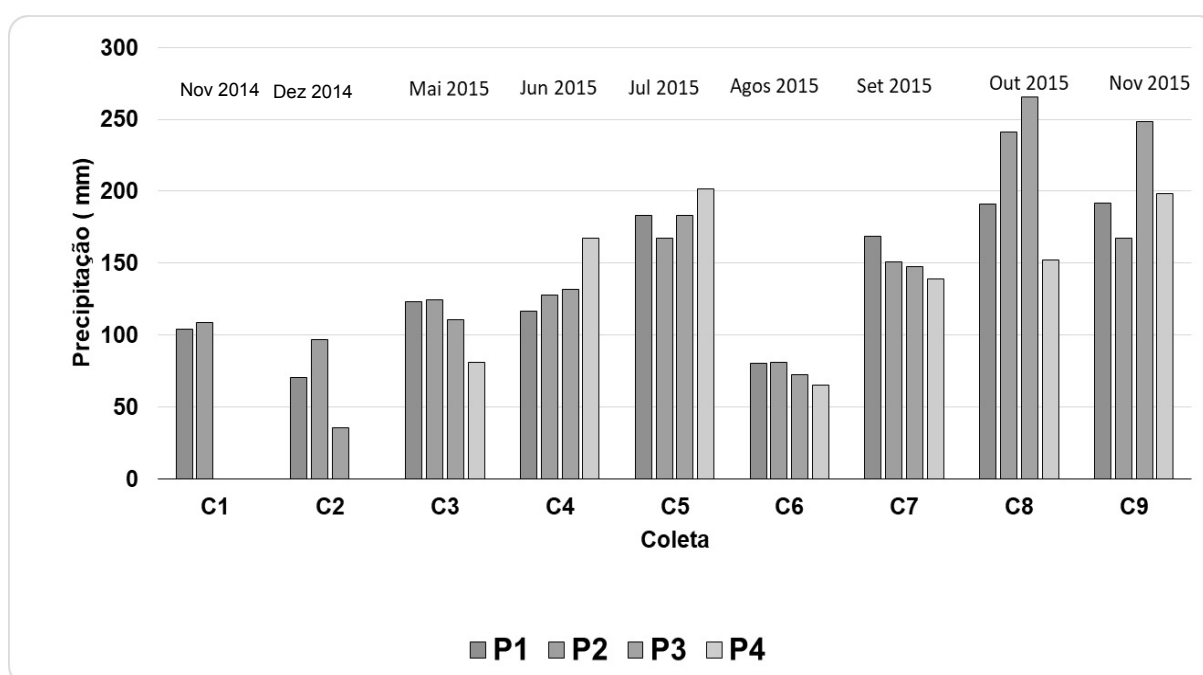
Classes do uso do solo	Segmentos da bacia delimitados pelos pontos amostrais							
	P1		P2		P3		P4	
	ha	%	ha	%	ha	%	ha	%
Urbano	336,5	5,73	1045,6	22,30	1357,0	54,05	4.937,21	38,12
Industrial	57,7	0,98	54,3	1,16	19,7	0,79	1.371,33	10,59
Mineração	25,8	0,44	0,0	0,0	0,0	0,0	1,63	0,01
Campo	1406,4	23,93	1120,7	23,90	377,7	15,04	3.695,12	28,53
Culturas	340,8	5,80	496,9	10,60	23,6	0,94	380,71	2,94
Vegetação Natural	2302,4	39,17	1555,3	33,17	655,5	26,11	2.162,26	16,69
Vegetação Plantada	1357,4	23,09	340,9	7,27	26,3	1,05	114,34	0,88
Solo exposto	9,1	0,16	29,7	0,64	25,5	1,02	136,96	1,06
loteamentos								
Outros	41,4	0,70	44,6	0,95	25,2	1,02	152,65	1,18
Total	5.877,7	100	4.588,4	100	2.510,8	100	12.952,22	100

Fonte: MACEDO (2017).

3.7 PLUVIOMETRIA

Os dados pluviométricos foram obtidos de quatro estações pluviométricas instaladas nos pontos amostrais (CEMADEN, 2016). Durante o período de coleta foi observado 1.250 mm de precipitação total, sendo o período mais intenso nas coletas C8 e C9 (out/2015 e nov/2015), com aproximadamente 200 mm mês⁻¹ e menores nas coletas C2 e C6 (dez/2014 e ago/2015), valores inferiores a 75 mm mês⁻¹ (FIGURA 5).

FIGURA 7 PRECIPITAÇÃO TOTAL MENSAL AO LONGO DO PERÍODO AMOSTRAL



3.8 ANÁLISE EXPERIMENTAL

3.8.1 Reagentes e vidraria

A fim de eliminar qualquer tipo de interferência por contaminação, considerando os compostos analisados, toda a vidraria foi muflada à (400 °C) por 4 horas. Já os solventes, n-hexano, acetato de etila, diclorometano, clorofórmio, acetona foram de grau HPLC fornecidos pela Panreac. Os demais reagentes são utilizados com pureza acima de 98 % provenientes da Sigma-Aldrich de alto grau de pureza ou grau HPLC. Os ácidos graxos foram quantificados a partir de uma curva de calibração preparada pela diluição de um Mix de 37 ácidos na forma de metil ésteres fornecidos pela Sigma-Aldrich Supelco (37 FAMEs MIX). O padrão interno foi o ácido nonadecanoico (C19:0), também fornecido pela Sigma-Aldrich.

3.8.2 Composição granulométrica

A determinação da composição granulometria foi realizada no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) da UFPR, por meio da técnica de difração de laser. Para isso foi utilizado um granulômetro a laser, marca Cilas modelo 1064 o qual possui faixa analítica de 0,04 a 500 µm. O método se baseia na difração Fraunhofer que acontece pela detecção do ângulo de difração de um feixe de luz que atravessa uma população de amostras.

3.8.3 Análise da composição elementar.

Os análises de carbono orgânico total (COT) e Nitrogênio total (N_{total}), foram feitos no Laboratório de Engenharia Ambiental Francisco Borsari Netto (LABEAM) da UFPR, seguindo o Manual de procedimentos laboratoriais Integra aplicado ao monitoramento de parâmetros associados a qualidade de sedimentos em corpos hídricos (DOMBROSKI, 2011).

3.8.3.1 Carbono orgânico total (COT)

As amostras de sedimento foram liofilizadas e maceradas com o auxílio de um almofariz e pistilo de porcelana. A análise de teor de carbono orgânico foi realizada pelo método de combustão utilizando um analisador de COT da marca

Schimidzu. Para isso, foram pesados 2 g do sedimento seco para cada amostra e adicionado 10 mL de HCl 1 M e colocados numa chapa de aquecimento com temperatura de aproximadamente 170 °C para eliminação do carbono inorgânico. Posteriormente, 0,02 g da massa total de cada amostra, foram utilizadas para a determinação do COT pelo método da combustão. As amostras foram analisadas em triplicata (DOMBROSKI, 2011).

3.8.3.2 Nitrogênio total

O nitrogênio foi determinado seguindo-se a metodologia do persulfato de potássio. Pesou-se 0,05 g de sedimento seco e transferiu-se para os frascos de digestão. Então foram adicionados 5 mL da solução digestora, $K_2S_2O_5/NaOH$ 0,1 M. As amostras foram colocadas em autoclave para promover a oxidação completa de todas as formas de nitrogênio para o nitrato. Finalmente, as amostras foram diluídas 25 vezes e a solução transferida para uma coluna de Cd-Cu para conversão do nitrato a nitrito. A solução com o nitrato convertido foi quantificada pela leitura da absorbância num Espectrofotometro UV-Visible, modelo 1601 PC, marca Shimadzu, em comprimento de onda de 543 nm. As análises foram feitas em triplicatas. (DOMBROSKI, 2011).

3.9 EXTRAÇÃO, FRACIONAMENTO E DETERMINAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS.

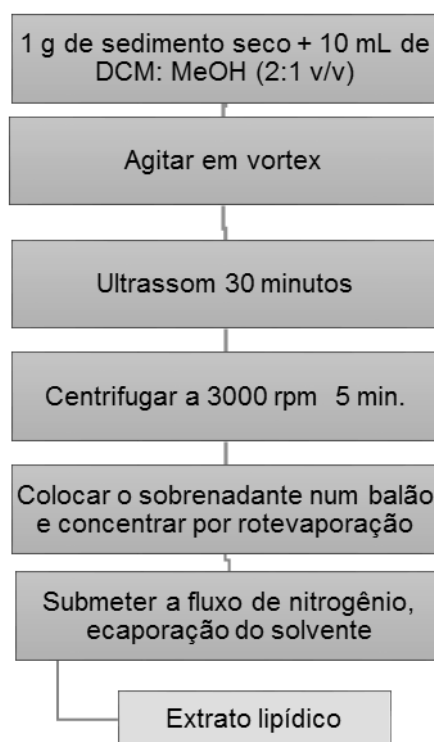
A extração e fracionamentos dos ácidos graxos foram feitos no Laboratório de Geoquímica do Petróleo e Ambiental. Já a determinação e quantificação dos ácidos graxos foi feito no Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas.

Os ácidos graxos foram extraídos e fracionados a partir do extrato lipídico total (TLE) seguindo a metodologia descrita por Bataglioni (2012). O método consiste na extração a partir de 1 g de amostra liofilizada, conforme o procedimento de extração a seguir:

1. Pesagem de 1 g de sedimento liofilizado em um tubo de ensaio.
2. Para a obtenção do TLE, a extração foi feita com 15 mL de uma mistura diclorometano: metanol (2:1, v/v), homogeneizados em vórtex e mantidos em banho ultrassom por 30 minutos. Posteriormente, a mistura foi centrifugada e o

extrato orgânico (sobrenadante) retirado através do uso de pipeta Pasteur e transferido para balão volumétrico de 50 ml. Este procedimento foi repetido por mais 3 vezes para garantir a extração de todo extrato orgânico do sedimento. Os volumes com o TLE foram combinados sendo o cobre adicionado para a remoção de enxofre. O volume foi reduzido à aproximadamente 1 mL por rotavapor secos sob fluxo suave de gás Nitrogênio (N₂). Resumidamente, as etapas de extração do TLE, estão apresentadas no fluxograma da FIGURA 6. O cobre foi ativado com ácido clorídrico concentrado, agitados com vórtex e lavado em seguida com água, diclorometano: metanol (1:1, v/v) e diclorometano.

FIGURA 8 DIAGRAMA DAS ETAPAS DE EXTRAÇÃO DO TLE



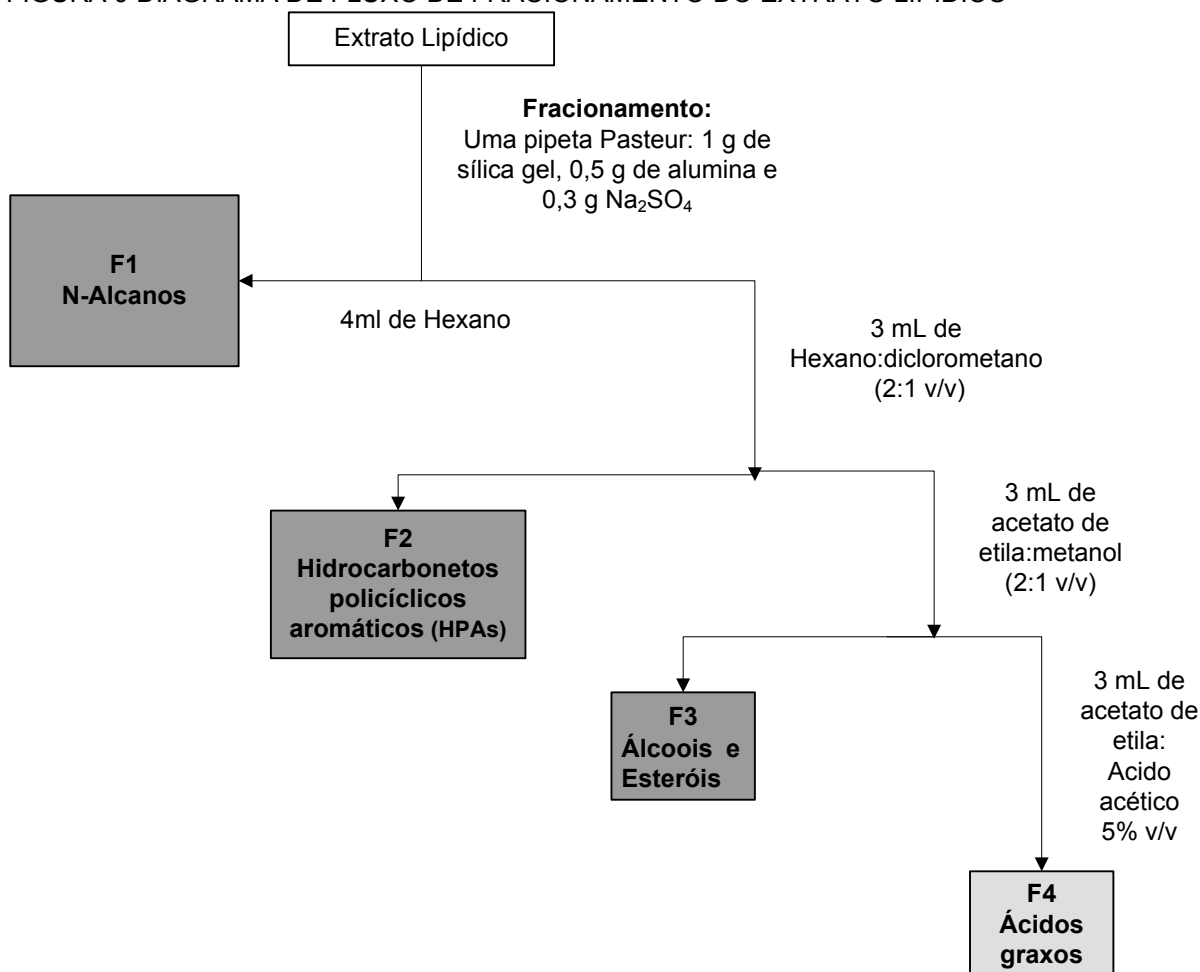
Fonte: O autor (2018).

3.10 FRACIONAMENTO PARA OBTENÇÃO DOS ÁCIDOS

O extrato lipídico foi fracionado para separação dos compostos de interesse. A separação foi realizada em uma coluna cromatográfica (pipeta Pasteur) preenchida com 1 g de sílica gel, 0.5 g de alumina e 0.3 g de sulfato de sódio. A sílica gel e a alumina foram ativadas previamente na estufa a 120 °C durante 24

horas (BATAGLION,2012). O procedimento de separação segundo o incremento de polaridade é mostrado na FIGURA 7.

FIGURA 9 DIAGRAMA DE FLUXO DE FRACIONAMENTO DO EXTRATO LIPIDICO

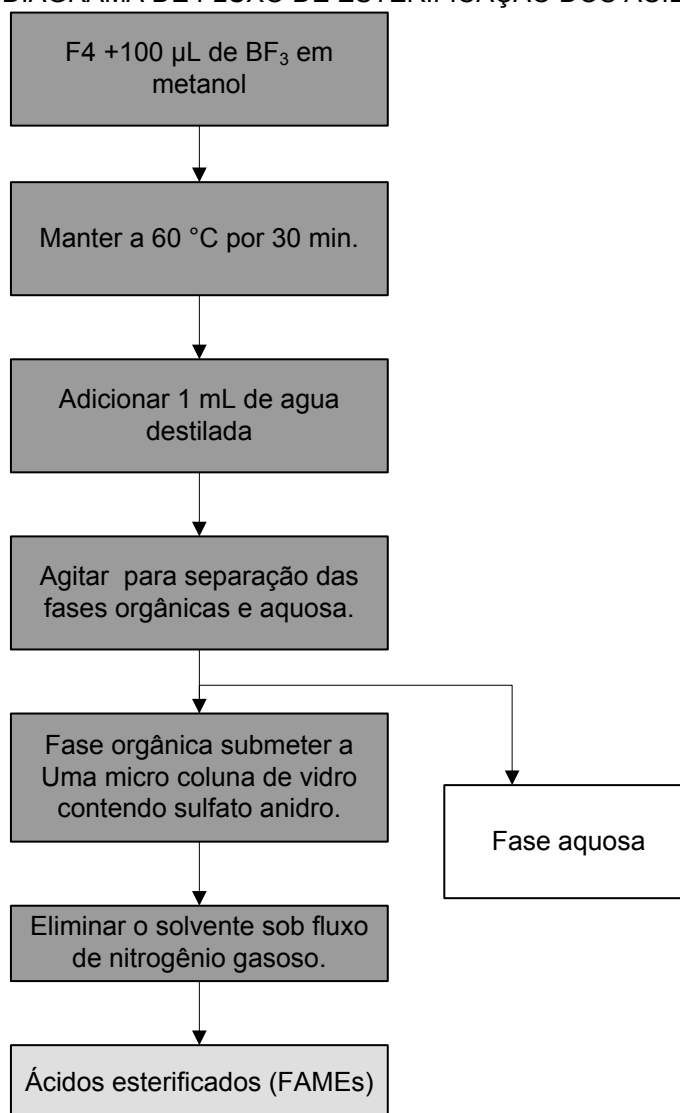


FONTE: O autor (2018).

3.11 ESTERIFICAÇÃO

Os ácidos graxos foram esterificados utilizando 100 μL de uma solução de BF_3 dissolvido em metanol. O frasco contendo a mistura reacional foi mantido a 60° C durante 30 minutos. Após a solução reacional foi resfriada a temperatura ambiente e 1 mL de água destilada foi adicionado. Os ácidos esterificados (FAMES) foram extraídos com 2 mL de diclorometano. A fase orgânica foi separada com auxílio de uma pipeta de Pasteur e traços de água foram removidos com sulfato de sódio anidro. Após, o solvente foi eliminado sob fluxo de nitrogênio gasoso e os compostos redissolvidos com 100 μL de hexano. As amostras da fração F4 foram armazenadas em freezer até o momento da análise cromatográfica, conforme apresentado no fluxograma da FIGURA 8.

FIGURA 10 DIAGRAMA DE FLUXO DE ESTERIFICAÇÃO DOS ACIDOS GRAXOS



FONTE: O autor (2018).

3.12 QUANTIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS POR CG-MS

Os FAMES foram identificados e quantificados por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (Varian 431-GC, Varian 220-MS). As análises foram realizadas no modo de varredura dos íons totais. Utilizou-se uma coluna capilar de 30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm espessura filme, sendo a fase estacionária constituída por polidimetilsiloxano e 5 % grupos fenila (ZB-5). A injeção de cada extrato (1 µl) foi realizado com amostrador automático no modo divisão do

fluxo split. A temperatura do injetor é 300 °C (BATAGLION,2012). Na TABELA 7 se apresenta o programa de temperaturas.

Os ácidos graxos foram quantificados a partir de uma curva padrão (1 ppm, 2,5ppm, 2ppm, 5ppm,10ppm,20 ppm, 25 ppm, 40 ppm, 50 ppm (SUPELCO 37 FAME S Mix).

TABELA 7 CONDIÇÕES DAS RAMPAS CROMATOGRÁFICAS PARA ANÁLISES DOS ÁCIDOS GRAXOS

Rampas	Temperatura de aquecimento (°C min ⁻¹)	Temperatura final (°C)	Tempo de espera (min)
Início	-	50	2,50
Rampa 1	20	150	7,50
Rampa 2	2,5	280	
Tempo total			62

Fonte: O autor (2018).

Os ácidos graxos foram quantificados como FAMES, mas nos resultados são apresentados como ácidos graxos, utilizando-se o seguinte fator para conversão:

$$\mu g g^{-1} \times \text{ácido graxo} = \frac{PM \text{ do ácido graxo}}{PM \text{ do FAME}} \times \text{concentração } (\mu g g^{-1}) \text{ do FAME} \quad (3)$$

PM: peso molecular

FAMES: Ácido graxo esterificado.

3.13 RAZÕES PARA IDENTIFICAR AS FONTES DO MATERIAL ORGANICO.

Para identificar las fuentes matéria orgânica de origen terrestre (alóctone), esgoto (antrópica) y de bactérias (autóctone) seran utilizadas las siguientes razones:

- Terreste

Los ácidos grasos mayores de <C22 estan asociados a la presencia de fuentes terrestres porque son componentes principales de las ceras epicuticulares de las plantas. En este estudio seran utilizados el acido docosanoico (C22:0), acido tricosanoico (C23:0) y el acido tetracosanoico (C24:0).

$$\frac{\Sigma(C22:0, C23:0, C24:0)}{\Sigma AG} = \frac{Terrestre}{Ac. graxos totales} \quad (3)$$

- Esgoto

Los ácidos que fueron asociados con esgoto son C16:0, C18:0 e C18:1 ω 9, valores mayores de 0,4 son considerados significativos (BOECHAT et al. 2014).

$$\frac{\Sigma(C16:0, C18:0, C18:1\omega9)}{\Sigma AG} = \frac{Esgoto}{Ac. graxos totales} \quad (4)$$

- Bacterias

Los ácidos que fueron asociados com la presencia de esgoto son los ácidos de cadenas impares, C13:0, C15:0 e C17:0. Valores <0,6 son considerados no significativos.

$$\frac{\Sigma(C13:0, C15:0, C17:0)}{\Sigma AG} = \frac{Bactérias}{Ac. graxos totales} \quad (5)$$

3.14 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Foram aplicados métodos de análises estatísticas univariados e multivariados. A normalidade dos dados foi submetida a prova, para todas as variáveis mediante o teste de Shapiro-Wilk.

Para determinar o grau de relacionamento entre as variáveis foram realizadas análises de correlação não paramétricas utilizando-se o coeficiente de correlação de Spearman considerando-os significativos a $p \leq 0,05$.

A análise de componentes principais (ACP) foi aplicada para identificar o padrão significativo de ordenação das amostras em função das suas características utilizando como variáveis as concentrações dos ácidos graxos. Este método de ordenação consiste em definir a posição das amostras em relação a um conjunto de eixos, onde cada um desses eixos e uma combinação linear das variáveis utilizadas centrados em relação a media (μ) e reduzidos em relação ao desvio padrão (σ) para que as variáveis possuam escalas comparáveis e possam efetivamente ser comparadas (VALENTIN, 2000).

A análise do Mann-Whitney U foi aplicada para determinar a diferença de significância nas concentrações entre os períodos chuvosos e secos.

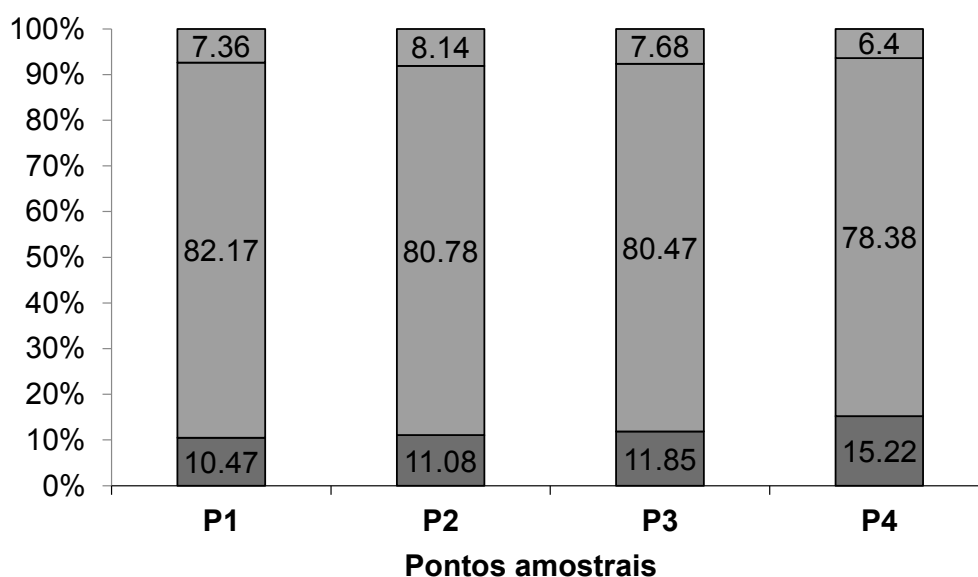
Para realizar a análise estatística foram utilizados os *softwares* Microsoft Excel, SPSS e Statistica 12.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A granulometria pode influenciar na concentração de ácidos graxos nos sedimentos, pois tendem a serem adsorvidos por partículas mais finas como silte e argila. Os resultados da composição granulométrica são mostrados na FIGURA 9, os sedimentos são predominantemente compostos por silte em todos os pontos. Os pontos AT (P1), PT (P2), PB (P3) e PC (P4) apresentaram respectivamente 82,17%, 80,70%, 80,47% e 78,38% de silte. Nos pontos de amostragem a textura das amostras é semelhante, sendo que a distribuição de argila, silte e areia são aproximadamente proporcionais.

FIGURA 11 COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO DO RIO BARIGUI



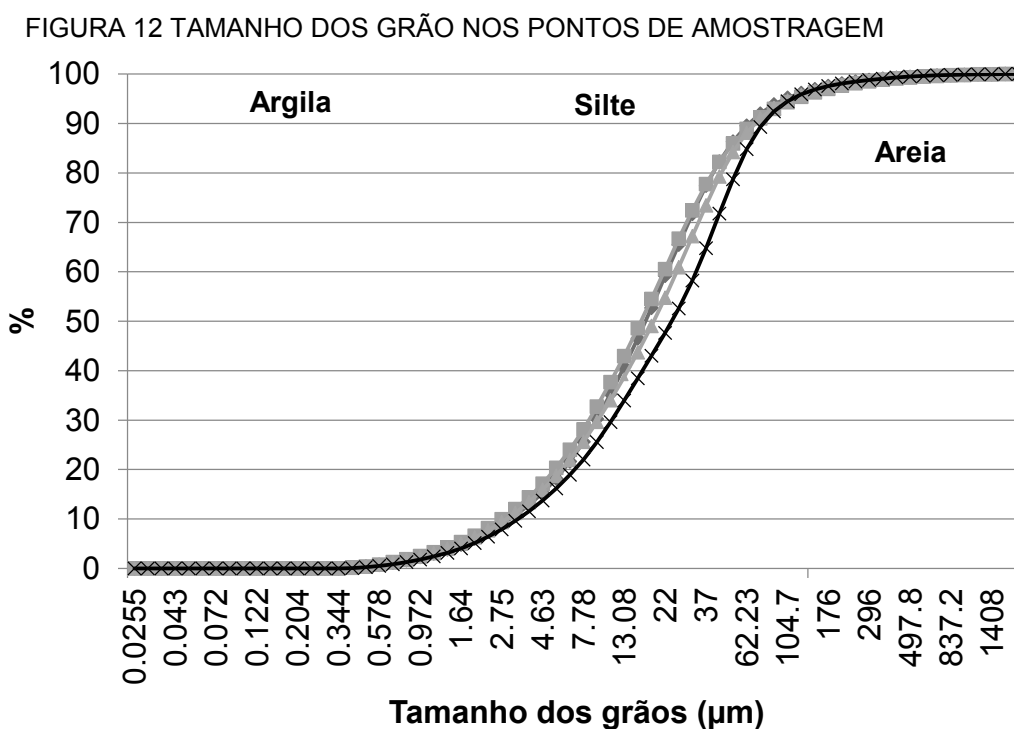
FONTE: MACEDO (2017)

Legenda: ■ Areia; ■ Silte; ■ Argila

O domínio de partículas finas (silte) é associado a uma maior área superficial do sedimento, permitindo um maior acúmulo de matéria orgânica. Partículas finas detêm altas concentrações de carbono orgânico total (COT) (FROEHNER e MARTINS, 2008). Já sedimento com predominância de material arenoso em sua composição tende a apresentar uma redução no potencial de adsorção de carbono orgânico, dificultando o acúmulo de compostos orgânicos persistentes (MATER et al.

2004). Este estudo teve predominância nos quatro pontos amostrais de silte, que concorda com o material que está mais sujeito à erosão e os subsequentes transportes são finos e partículas leves. Phillips et al. (2000) e MaCdonal et al. (2010) usaram um amostrador de tempo integrado e obtiveram valores superiores a 50% de silte nas amostras de sedimento em suspensão.

A FIGURA 10 apresenta as curvas de distribuição granulométrica para as quatro estações amostrais. Percebe-se que a fração do silte predomina intensamente, desse modo aproximadamente 90% dos sedimentos pode ser considerado como sedimentos finos (grãos <63 μm). De modo geral, os pontos estudados na bacia do rio Barigui foram caracterizados como ambientes favoráveis para a dispersão das partículas mais finas. Isso pode ser justificado, decorrente do aumento do desenvolvimento urbano-industrial, além da erosão e a ocupação das regiões adjacentes que vem a contribuir para aumentar a concentração dos sedimentos finos.



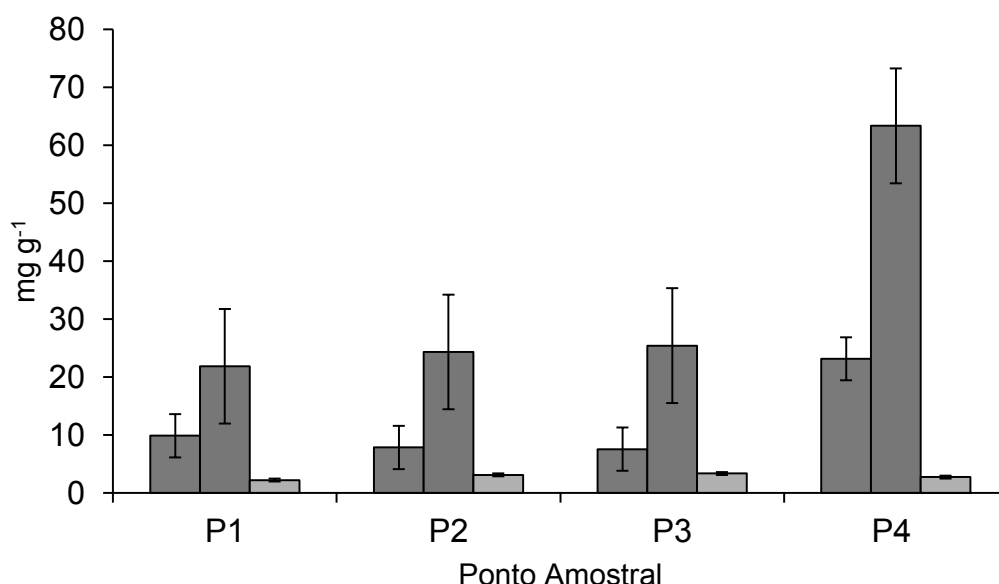
FONTE: MACEDO (2017)

Legenda: —◆— P1; —■— P2; —▲— P3; —×— P4.

4.2 CARBONO ORGÂNICO TOTAL E NITROGÊNIO TOTAL

A concentração de carbono orgânico total (COT) nas amostras de sedimentos apresentou valor mínimo de $18,39 \text{ mg.g}^{-1}$ no ponto P1 e o valor máximo foi de $69,52 \text{ mg.g}^{-1}$ no ponto P4. Na FIGURA 11 são apresentadas as variações do carbono orgânico total ao longo da bacia. A maior concentração foi encontrada no ponto P4, possivelmente associada a presença de esgoto. A literatura tem mostrado a forte influência urbana neste ponto, com lançamento de esgoto não tratado (FROEHNER e MARTINS, 2008).

FIGURA 13 CONCENTRAÇÕES MEDIA DO CARBONO ORGANCO TOTAL EM CADA PONTO AMOSTRAL DA BACIA DO RIO BARIGUI.



Legenda: ■ N_{total} ; ■ COT; ■ COT/ N_{total} .

Fonte: O autor (2017).

A análise de COT e N_{total} permite obter informações sobre intervalos de maior produtividade, especular sobre as origens da matéria orgânica pela razão C/N (Figura 12). As concentrações médias do N_{total} variaram entre $23,16 \text{ mg.g}^{-1}$ no ponto P4 e $9,87 \text{ mg.g}^{-1}$ no ponto P1, apresentando um gradiente crescente entre P1 e P4. As concentrações do nitrogênio foram maiores no ponto P4 e estão relacionados ao aumento da ocupação urbana pela presença de esgoto. Os assentamentos urbanos incrementam as concentrações de nitrogênio total pelo aporte de esgoto (DE LANZA e CACERES, 1994).

Segundo estudo de CHELLA (2005), o ponto Caximba apresenta os maiores valores de descarga de sólido, variáveis entre 50 a 350 t/dia e também apresentou valores altos de DBO o que é representativo de grandes quantidades de matéria orgânica presente na água.

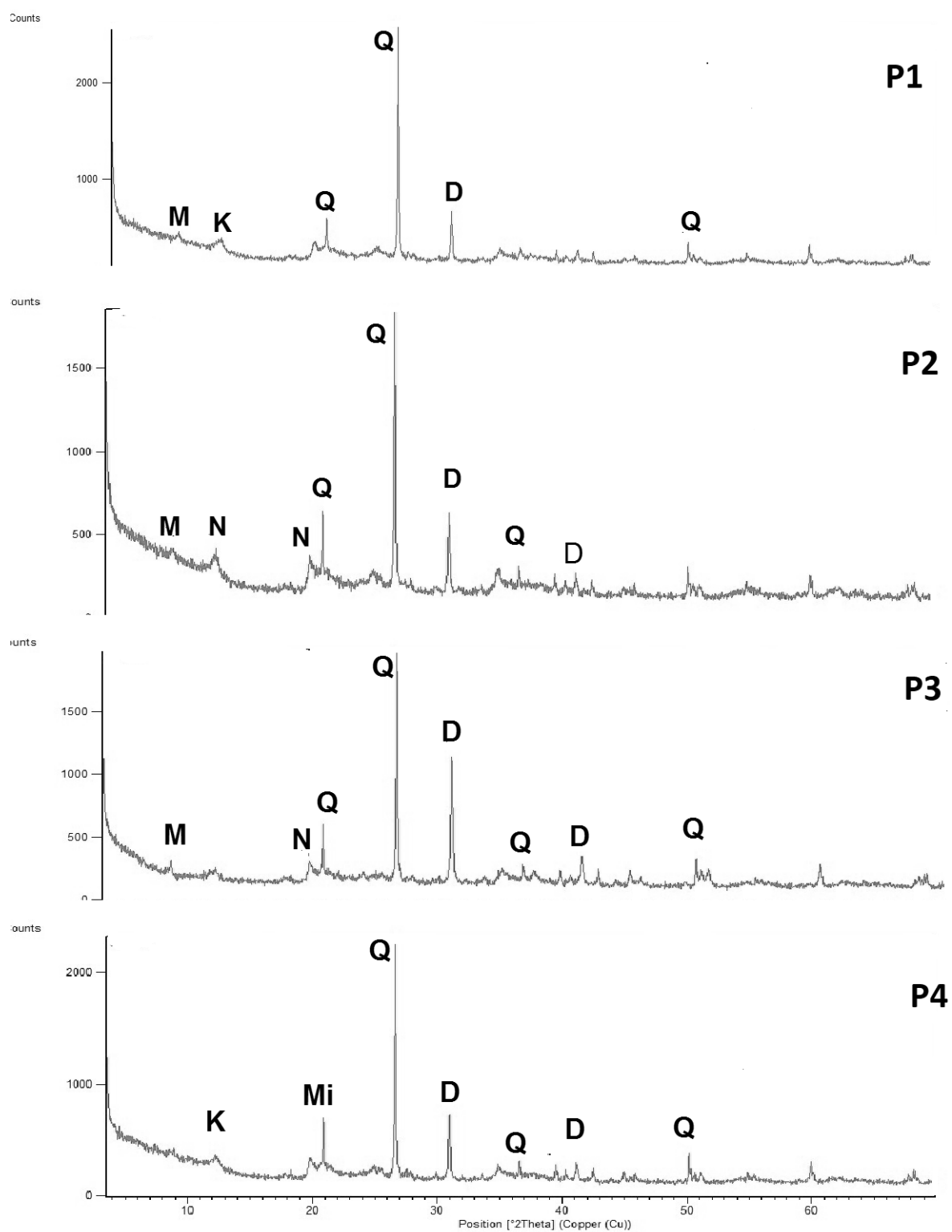
A razão COT/N_{total} dá informações sobre a origem da matéria orgânica. Neste estudo, COT/N variou entre 3,37 (P4) e 2,22 (P1), e os valores <4 são indicativos de presença de matéria orgânica de origem antrópica. Froehner e Martins (2008) também encontraram altos valores de N_{total} e COT no P3, atribuindo as altas concentrações para a presença de esgoto. Nesse estudo também foi determinado um incremento de fósforo e nitrogênio ao longo do o Barigui, conforme incremento nas porcentagens de urbanização e descarga ilegal do esgoto.

4.3 ANÁLISE MINERALÓGICA E MISCROCOPIA DE VARREDURA.

As análises mineralógicas dos sedimentos apresentaram como principais minerais o quartzo, dolomita, caulinita e muscovita, sendo componentes em todas as amostras de sedimento. O quartzo predomina em todas as amostras devido a sua densidade e dureza, sendo seletivamente concentrado pelos processos fluviais já que tende a ficar retardatário no transporte (MUNRO, 2010). Também sua presença esta relacionada a composição geológica local. A bacia do rio Barigui está no Complexo Gnaissico-Migmatítico, de composição quartzo-feldespático que ocupa uma área de mais de 12 mil hectares, sendo 45,92% da área total da bacia (BRISKI, 2007).

Na FIGURA 13 apresentam-se os diafratogramas dos quatro pontos amostrais, podendo-se observar que os picos apresentam um alargamento, isto é, pela presença de estruturas cristalinas.

FIGURA 14 DIAFRATOGRAMAS NOS PONTOS AMOSTRAIS



Fonte: O autor (2018)

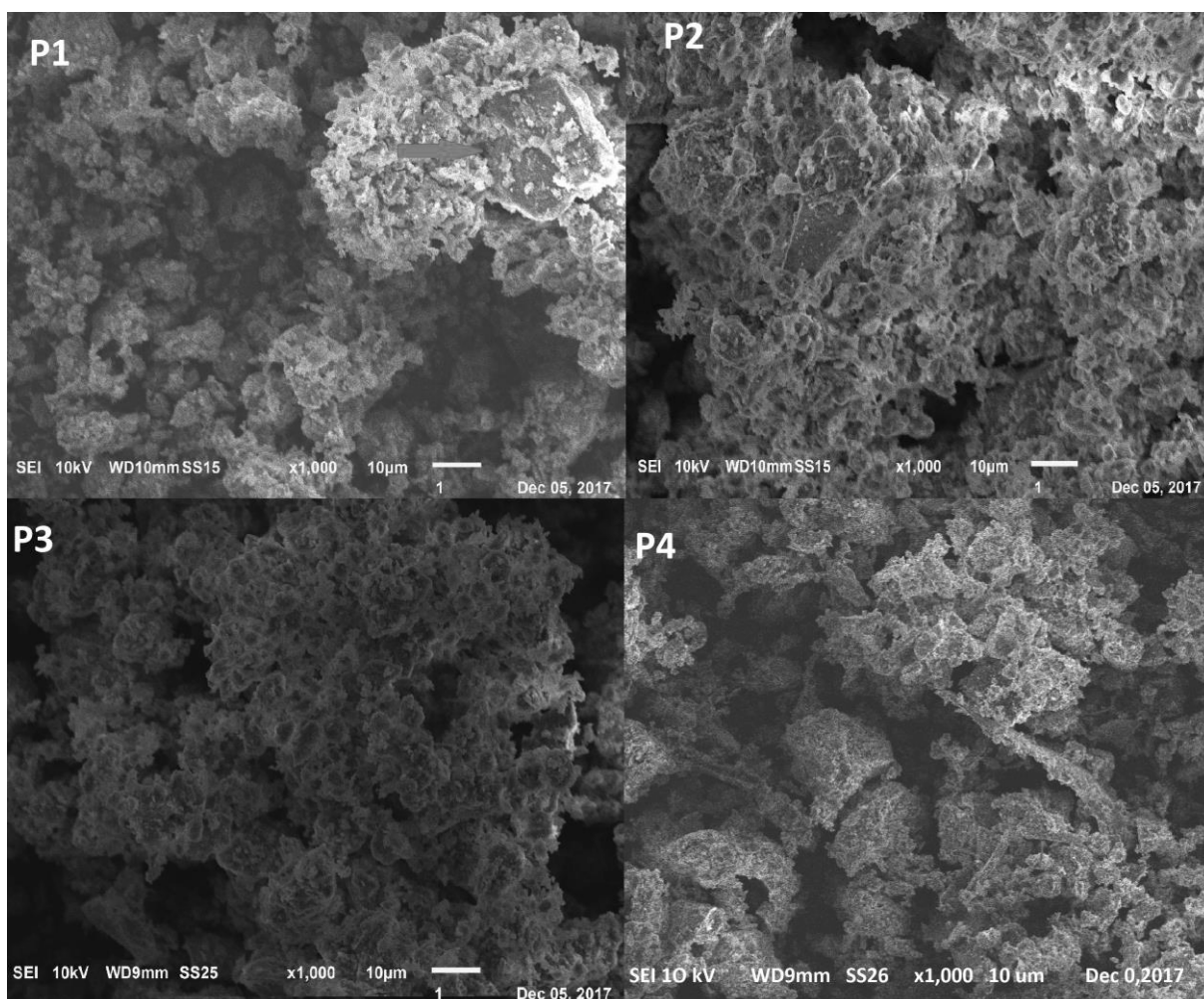
Legenda: M: muscovita; N: nacrita; Q: quartzo; D: dolomita; K: caulinita; Mi: microclina.

A microscopia eletrônica de varredura revelou grãos morfológicamente distribuídos entre partículas e agregados estruturalmente heterogêneos. Em geral, as partículas tinham estruturas irregulares enquanto os agregados eram revestidos com um precipitado.

Na FIGURA 13 pode-se observar que os pontos P1 e P2 não apresentaram diferenças significativas nas suas estruturas cristalinas. Ambos pontos contêm material fino, formando agregados com precipitações na superfície. Foi possível identificar microgranitos de quartzo cobertos com partículas de carbonato. Essa observação indica que a presença de carbonato em amostras de sedimentos está associada ao processo de erosão considerando a composição geológica da área local. Sua composição corresponde a 40% de dolomitas e rochas calcárias (BRISKI et al., 2007).

As micropartículas dos pontos P3 e P4 são aderidas à superfícies arredondadas, apresentando partículas mais grossas e arredondadas. Eles também exibem filamentos bacterianos e alto conteúdo de matéria orgânica em sua superfície deles. Os filamentos de bactérias podem indicar que as zonas do rio estão contaminadas por esgoto.

FIGURA 15 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE VARREDURA NOS QUATRO PONTOS AMOSTRAIS.



Fonte: O autor (2018).

Legenda: No P1 esta idendificado através da flecha vermelha um microcristal do quartzo; No P4 esta identificado os filamentos de bactérias através das flechas vermelhas.

4.4 CONCENTRAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS NOS SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO

Foram identificados 27 ácidos graxos e classificados como ácido graxos saturados (SFA), ácidos graxos monoinsaturados (MUFAs) e ácidos graxos poliinsaturados (PUFAs) (FIGURA 15). Os estudos de Boechat et al. (2014) e Le Meur (2017), os SFAs predominaram entres os ácidos graxos examinados. SFA são compostos mais estáveis e não se degradam facilmente (REIFFARTH, PETTCREW e LOBB,2016).

Os valores maiores de concentração de ácidos graxos individuais e dos totais foram encontrados no ponto P4, enquanto que, as menores concentrações foram identificadas no ponto P1, conforme apresentados na TABELA 9. A concentração de ácidos graxos totais variou entre 34,73 e 378,53 $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo o valor máximo encontrado no ponto P4.

A distribuição de ácidos graxos em sedimentos em suspensão do rio Barigui foi predominantemente composta por ácidos graxos saturados (SFA), principalmente ácido esteárico (C18:0). A concentração de ácido esteárico variou de 7,69 a 95,62 $\mu\text{g g}^{-1}$, enquanto o ácido palmítico (C16:0) variou de 9,56 a 69,80 $\mu\text{g g}^{-1}$ (FIGURA 14), sendo a segunda maior concentração. Ambos os ácidos graxos são utilizados como indicadores de esgoto (QUEMENEUR e MARTY, 1994), devido que os sabões e produtos de higiene pessoal têm uma alta porcentagem de ácido palmítico (C16:0), bem como ácido esteárico (C18:0) (RUSTAN e DREVON, 2005). Esses SFA também são componentes principais de óleos de cozinha (canola, soja). E nas fezes humanas estão presentes num 2-23% de sua composição (WILLIAM, 1960). Boechat et al. (2014) identificaram os ácidos C18:0 e C16:0 como os mais abundantes em sedimentos em suspensão do rio das Mortes e nas zonas com maior influência urbana.

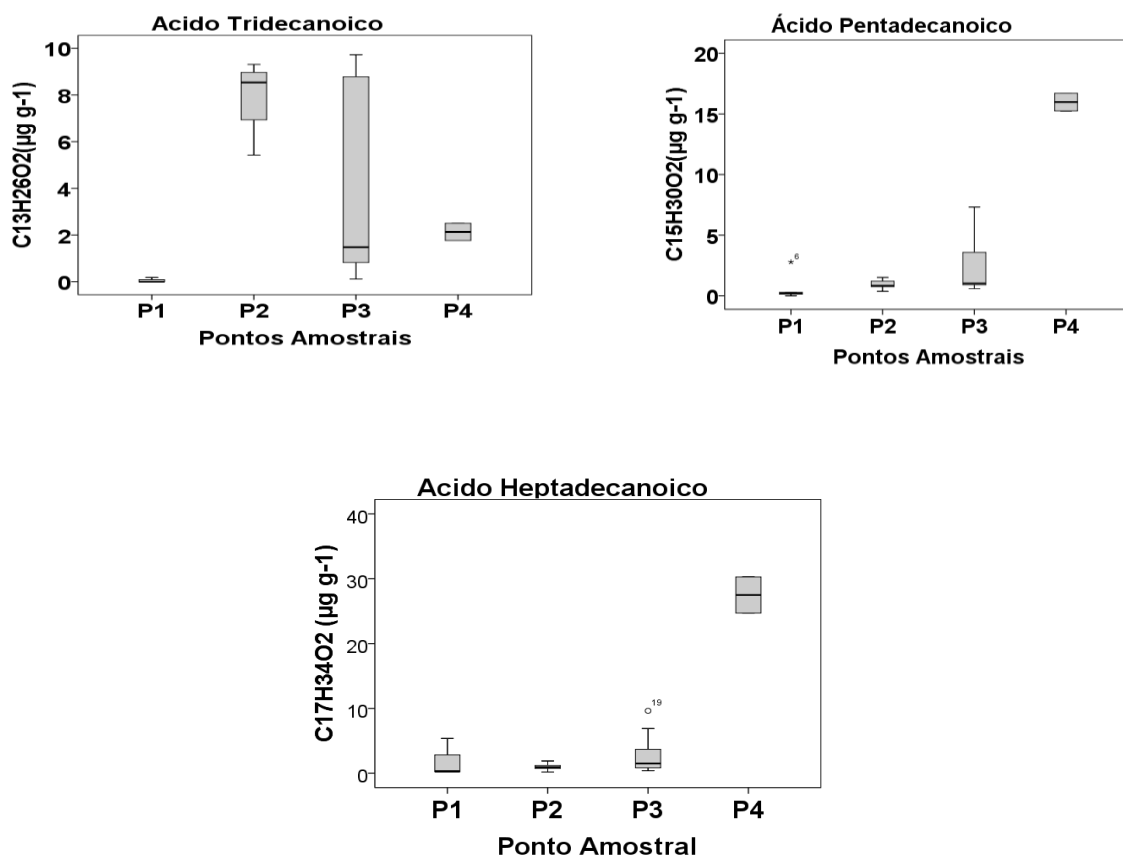
Os MUFAs, ácido cis-tetradecenóico (C14:1 ω 9) variaram de 1,75 a 39,99 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e ácido oleico (18:1 ω 9) de 0,97 a 23,60 $\mu\text{g g}^{-1}$. Enquanto os PUFAs variaram de 1,89 a 15,87 $\mu\text{g g}^{-1}$. Normalmente, pequenas concentrações de PUFA indicam menor contribuição de algas (HU et al., 2006). Além disso, PUFAs são altamente lábeis e estão sujeitos a perdas rápidas por degradação bacteriana, diagênese e pastagem (CRANWELL,1982). Provavelmente, a baixa concentração dos PUFAs é decorrente de que os sedimentos em suspensão não sofreram decomposição na coluna de água.

Os ácidos graxos com cadeia longa (>C22), foram dominados por ácido tricosanóico (C23:0) (0,16 a 5,10 $\mu\text{g g}^{-1}$) e ácido tetracosanóico (C24:0) (0,70 a 17,06 $\mu\text{g g}^{-1}$) (FIGURA 14). Para ambos ácidos, o valor máximo foi encontrado no ponto P4, sendo o ponto com maior teor de carbono orgânico. Estes ácidos graxos são componentes de ceras epicuticulares de plantas terrestres e foram associados por processo de erosão (GAO, 2008). Le Meur et al. (2017) encontrou, no rio Mossella, ácidos graxos de cadeia longa em altas concentrações em áreas altamente influenciadas pela agricultura e também em áreas preservadas com vegetação

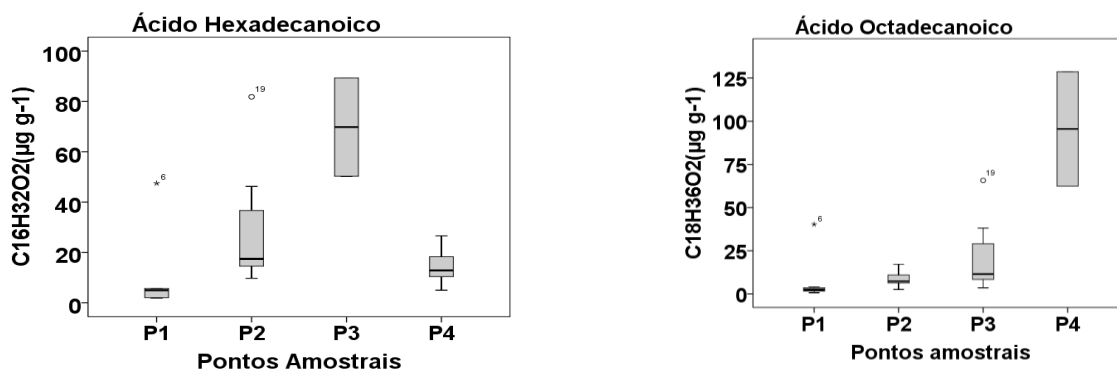
natural. O ponto P1 apresentou menor influência urbana, entre todos os ácidos examinados, predominando os ácidos palmítico e esteárico, seguido pelo ácido docosanóico, (4,35%) que está presente em plantas terrestres

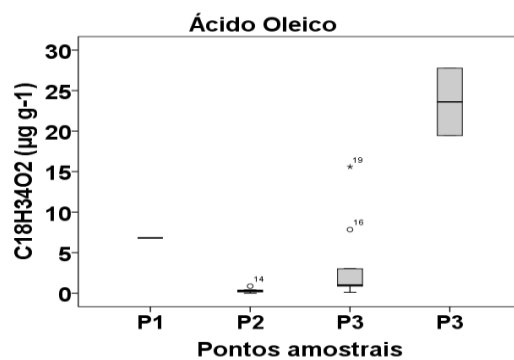
FIGURA 16 GRAFICOS BOX-PLOT COM A VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES AO LONGO DOS PONTOS AMOSTRAIS.

Bactérias



Esgoto





Terrestre

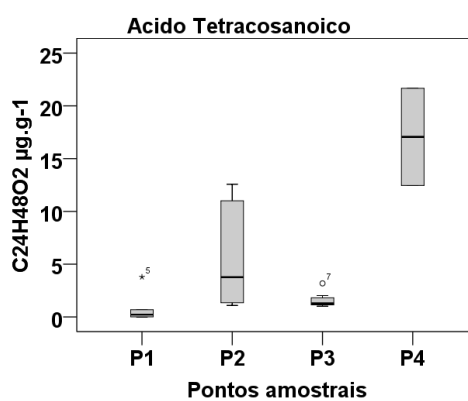
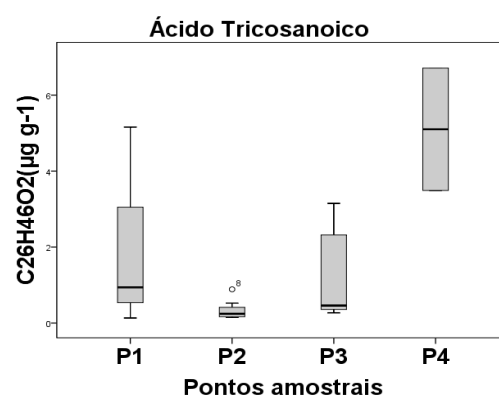
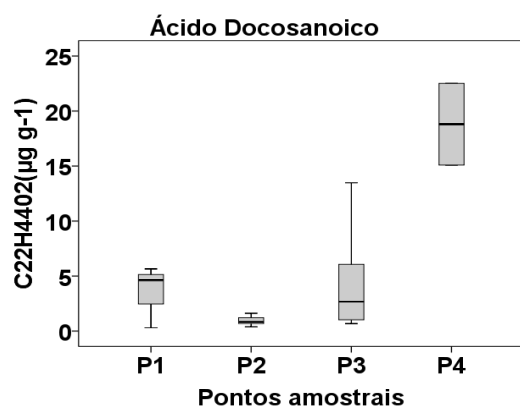
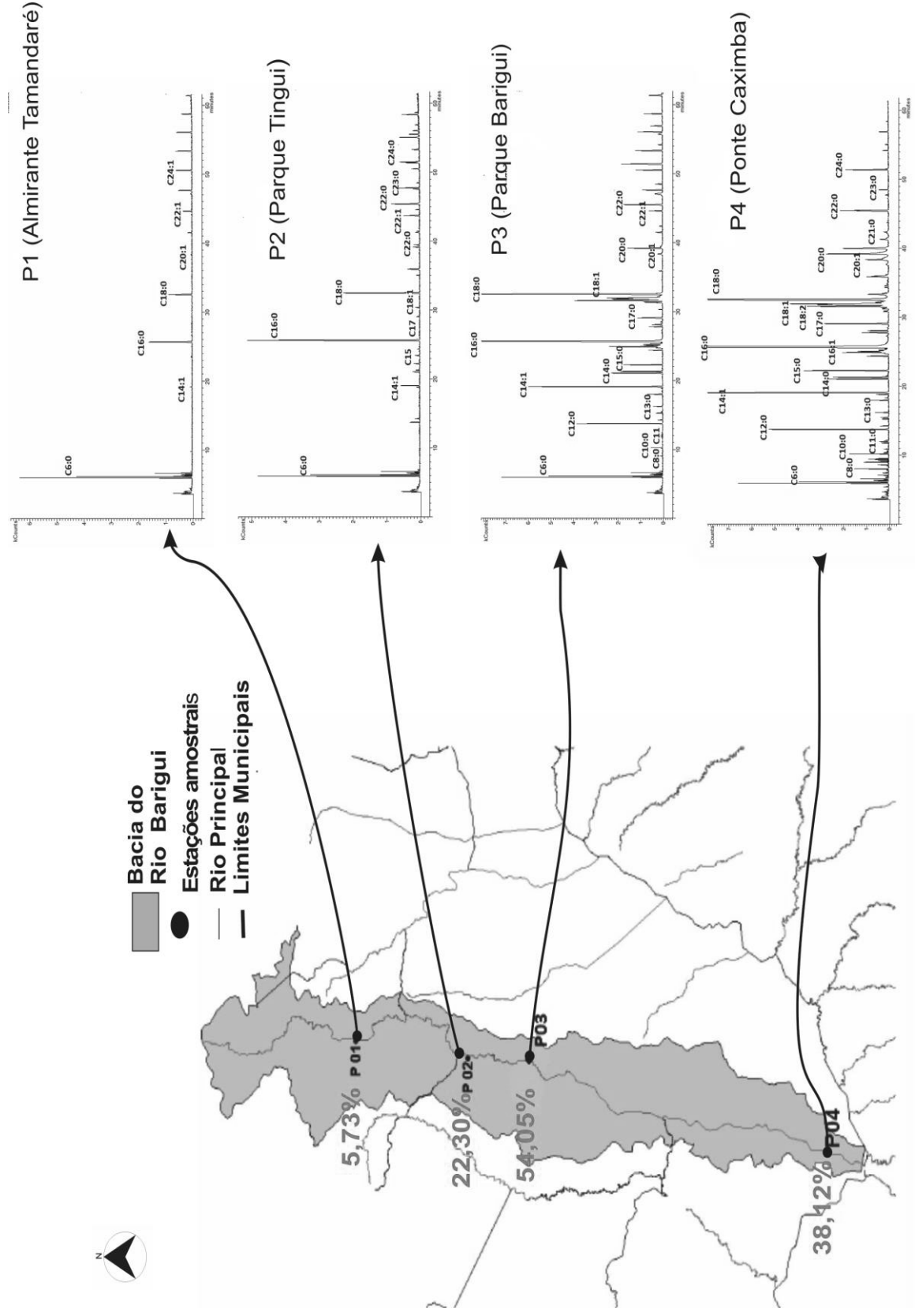


FIGURA 17 CROMATOGRAMAS NOS DIFERENTES PONTOS AMOSTRAIS DA BACIA DO RIO BARIGUI.



Legenda: nos pontos amostrais apresentam-se os porcentagem de urbanização

TABELA 8 CONCENTRAÇÕES MÉDIAS E DEVIÓ PADRÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS NOS SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO($\mu\text{g g}^{-1}$)

Ácidos graxos	Almirate Tamandaré (P1)	Parque Tingui (P2)	Parque Barigui (P3)	Ponte Caximba (P4)
C4:0	0,39 ± 0,67	0,09 ± 0,09	0,14 ± 0,15	0,26 ± 0,11
C6:0	4,97 ± 4,17	3,21 ± 2,32	3,85 ± 3,09	7,28 ± 1,52
C8:0	--	--	0,09 ± 0,03	2,85 ± 0,21
C10:0	--	--	0,14 ± 0,32	4,72 ± 1,29
C11:0	--	0	0,06 ± 0,12	0,90 ± 0,52
C12:0	1,01 ± 1,22	0,53 ± 0,27	2,47 ± 3,45	15,13 ± 0,38
C13:0	0,03 ± 0,07	0,04 ± 0,04	0,38 ± 0,56	2,13 ± 0,52
C14:0	0,01 ± 0,02	0,00 ± 0,01	0,03 ± 0,05	0,35 ± 0,002
C15:0	0,53 ± 0,99	0,95 ± 0,39	2,54 ± 2,62	15,97 ± 1,03
C16:0	9,56 ± 16,85	14,53 ± 7,65	28,04 ± 2,54	69,80 ± 27,61
C17:0	0,84 ± 2,00	0,98 ± 0,57	2,92 ± 3,24	27,49 ± 3,94
C18:0	7,69 ± 14,42	8,83 ± 5,00	20,39 ± 20,46	95,52 ± 46,82
C20:0	0,67 ± 1,78	0,48 ± 0,43	2,54 ± 3,49	-
C21:0	0,05 ± 0,12	0,02 ± 0,03	0,33 ± 0,51	-
C22:0	1,51 ± 1,50	0,95 ± 0,47	4,58 ± 4,80	18,80 ± 5,25
C23:0	0,16 ± 0,35	0,35 ± 0,27	1,36 ± 1,25	5,10 ± 2,28
C24:0	0,70 ± 1,38	1,62 ± 0,77	5,87 ± 4,94	17,06 ± 6,51
ΣSFA	27,35 ± 38,24	32,57 ± 14,71	75,66 ± 70,28	283,40 ± 92,16
C14:1 ω 9	1,75 ± 4,13	2,33 ± 1,09	7,42 ± 8,48	39,99 ± 1,37
C16:1 ω 9	0,61 ± 1,54	0,18 ± 0,33	3,28 ± 5,46	15,86 ± 3,25
C18:1 ω 9	0,97 ± 2,58	0,27 ± 0,30	2,65 ± 4,94	23,60 ± 5,88
C20:1 ω 9	0,33 ± 0,70	0,38 ± 0,70	0,88 ± 1,34	-
C22:1 ω 9	0,72 ± 2,50	1,23 ± 2,57	0,31 ± 0,92	-
C24:1 ω 15	0,76 ± 1,70	2,55 ± 5,04	4,45 ± 10,40	-
ΣMUFAs	5,48 ± 8,46	6,95 ± 7,46	11,13 ± 20,17	79,46 ± 10,50
C18:2 ω 9,12	0,55 ± 1,39	0,05 ± 0,12	0,61 ± 1,62	2,49 ± 1,58
C18:3 ω 6,9,12	1,09 ± 2,42	0,17 ± 0,32	1,75 ± 3,70	13,18 ± 3,64
C21:1 ω 11,14	0,04 ± 0,09	-	-	-
C22:2 ω 13,16	0,20 ± 0,24	0,39 ± 0,62	0,91 ± 1,57	-
ΣPUFA	1,89 ± 1,89	0,61 ± 0,80	3,27 ± 5,5	3,27 ± 5,5
ΣFAs	34,73 ± 50,00	40,13 ± 11,69	97,93 ± 93,05	378,53 ± 107,89

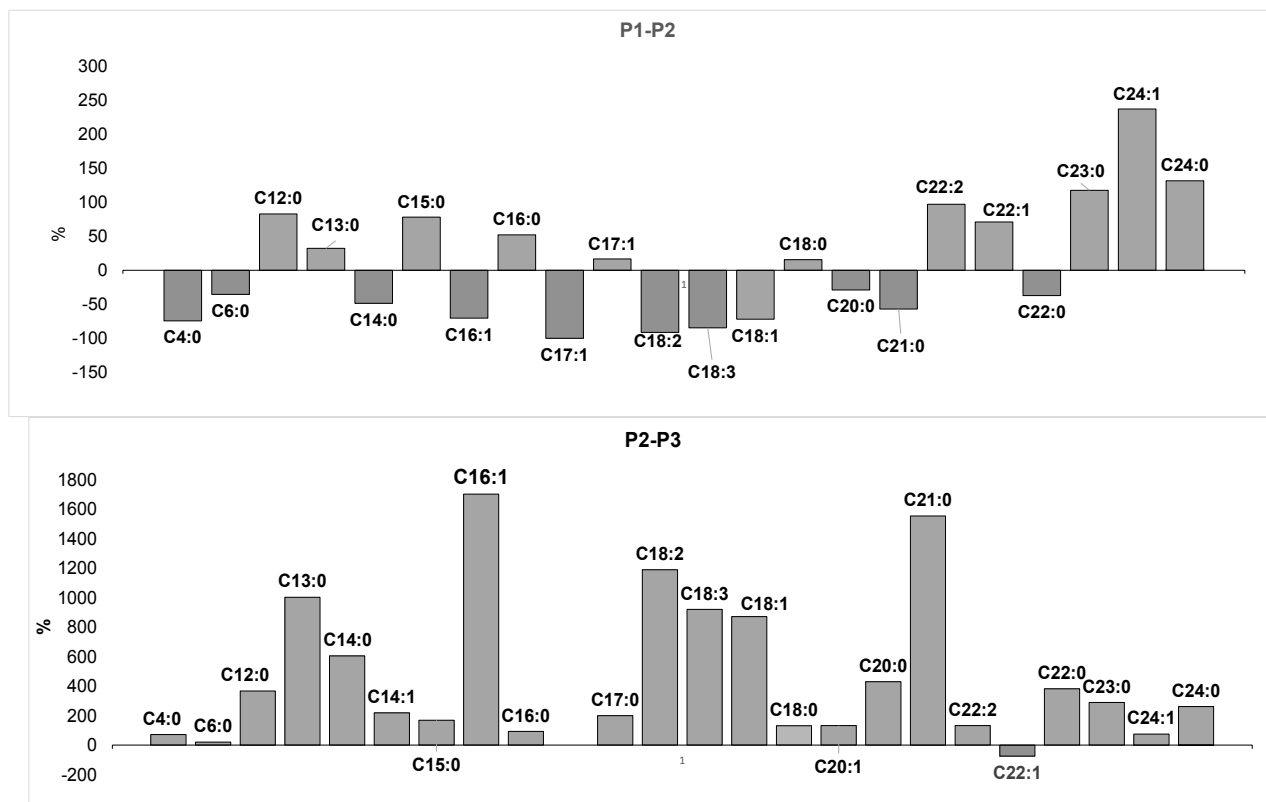
-: Não detectado.

4.5 DISTRIBUIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS ASSOCIADOS COM O USO DO SOLO

Dezesseis dos vinte e sete FAMEs examinados mostraram um aumento positivo na concentração ao longo do rio, de P1 para P4, possivelmente relacionado ao aumento da ocupação urbana (TABELA 9).

Um dos objetivos deste estudo foi avaliar a sensibilidade dos ácidos graxos de acordo com a variação do uso do solo ao longo da bacia do rio Barigui. A bacia do rio Barigui caracteriza-se pelo aumento da urbanização a jusante. No primeiro segmento apresenta-se uma ligeira variação percentual dos ácidos graxos, com maior contribuição de C24:1 ω 15(236,66%), C24:0 (131,23%) e C23:0 (117,17%). No segmento entre P2-P3, houve uma maior variação percentual dos ácidos graxos, que teve maior contribuição de ácido cis-9 hexenoico (C16:1 ω 9) (1702,40%), ácido henecosanoico (21:0) (1554,50%), ácido linoleico (C18:2 ω 9,12)(1189,43%), ácido tridecanóico (C13:0) (1003,11%) e ácido oleico (C18:1 ω 9) (871,60%) (FIGURA 17).

FIGURA 18 VARIAÇÃO PORCENTUAL DOS ÁCIDOS GRAXOS POR SEGMENTO AMOSTRAL.



FONTE: O autor (2018).

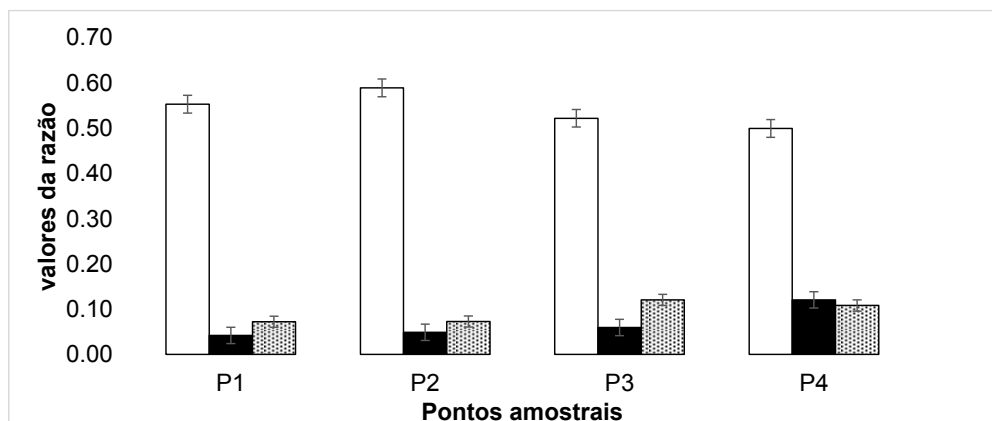
Legenda: ■ valores < 100% ; ■ valores >100%, escalas diferentes nos gráficos.

Diferentes estudos demonstraram que o esgoto contém grande quantidade de ácidos graxos C16:0, C18:0 e C18:1 ω 9 (REVEILLE et al., 2003; BOECHAT et al., 2014; MOHAMAD, 2016), portanto, a relação $\Sigma(\text{C16:0}+\text{C18:0}+\text{C18:1}\omega 9)/\Sigma\text{AG}$ pode ser usado como um índice para indicar a presença ou ausência de esgoto em corpos aquáticos. Estes estudos mostraram valores elevados desta razão, variando de 0,5 a 0,6, e neste estudo, a relação $\Sigma(\text{C16:0}, \text{C18:0}, \text{C18:1}\omega 9)/\Sigma\text{AG}$ foi entre 0,5 e 0,58. Os valores mais altos foram encontrados para o local P3, que é altamente influenciado pela urbanização em comparação com outros pontos, onde também foram encontrados os valores mais baixos da razão de COT/Ntot.

Os AGs presentes em bactérias (C15:0, C17:0, C13:0) foram encontradas em todas as amostras, no entanto, em baixas concentrações. A razão $\Sigma\text{Bacterial}/\Sigma\text{FA}$ estava entre 0,04 (P1) a 0,12 (P4). Esta proporção é frequentemente usada para indicar contribuições bacterianas para o estoque de matéria orgânica associada a partículas de estuários, ambientes marinhos e rios (CANUEL et al., 1995; MENZIANE e TSUCHIYA, 2000; BOECHAT et al., 2014). Wakeham e Beir (1991) consideram que valores inferiores a 6 são bastante baixos e não indicam uma contribuição significativa de ácidos graxos de bactérias. Neste trabalho, os valores são baixos, indicando que as bactérias não são uma fonte importante de ácidos graxos. Mohamad et al. (2016) e Boechat et al. (2014) usaram essa razão para determinar fontes autóctones no rio Nile e no rio Mortes, respectivamente, encontrando assim valores baixos, entre 0,08 e 0,09, e refletindo que as contribuições de fontes autóctones são baixas.

Os ácidos graxos C22:0, C23:0 e C24:0 estão associados a fontes terrestres (alóctone) (GAO, 2008). A relação $\Sigma\text{Terreste}/\Sigma\text{AG}$ foi encontrada entre 0,07 e 0,12, e esta relação pode ser usada como um rastreador de material orgânico no rio Barigui (FIGURA 17). Nos quatro locais de amostragem, predomina a razão que indica contaminação por esgoto. Desta forma, este resultado, não é uma surpresa, considerando as características da bacia, que tem uma forte influência urbana e apresenta um tratamento ineficiente de águas residuais domésticas. Além disso, as altas concentrações de ácidos oleico e linoleico em sedimentos em suspensão estão associadas a esgoto doméstico fresco nas massas de água. Sabe-se que os ácidos oleico e linoleico são facilmente degradados na coluna de água, portanto, essas presenças indicam o esgoto fresco (SAKDULLAH e TSUCHIYA, 2008).

FIGURA 19 VALORES DAS RAZÕES RELACIONADAS A FONTES DE ESGOTO, BACTÉRIAS E TERRESTRE.

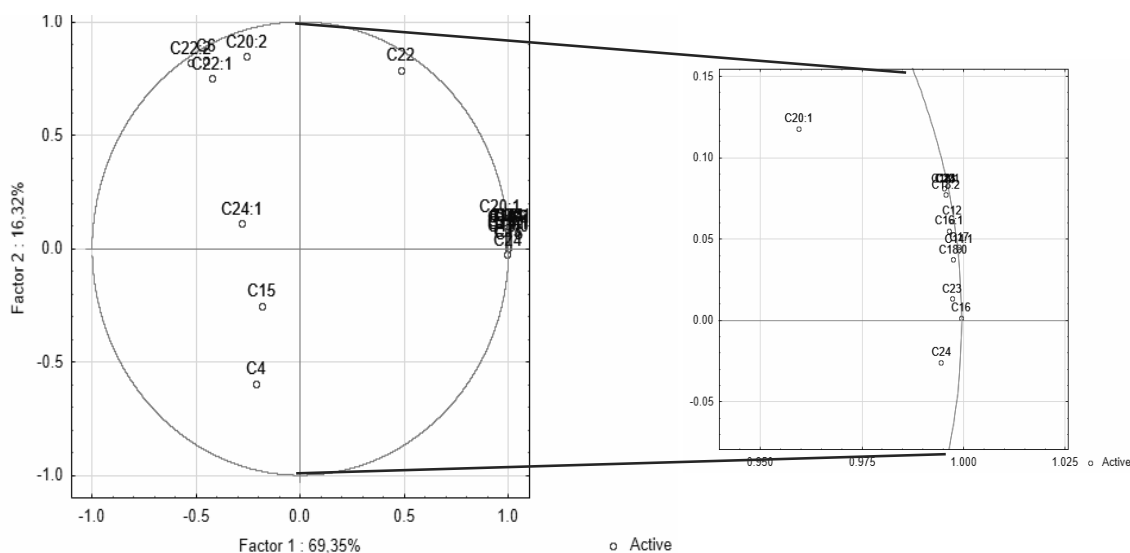


Fonte: O autor (2018).

Legenda: A razão terrestre é a soma: C22:0, C23:0 and C24:0; Indicador de bacterias (aloctone) é soma: C13:0, C15:0, and C17:0; Indicador de esgoto (fonte antropica) é a soma de: (C16:0, C18:0, C18:1 ω 9 and C18:1 ω 9:12. (□) ΣEsgoto:ΣAG; (■)ΣBacteria:ΣAG;(●) ΣTerrestre:ΣAG.

Na análise de componentes principais (ACP), a componente 1 explicou 69,35% e a componente 2, 16,32%, totalizando uma explicação cumulativa de 85,67% dos dados (FIGURA 18).

FIGURA 20 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP) PARA TODOS OS ÁCIDOS GRAXOS IDENTIFICADOS



A componente 1 está correlacionada negativamente com C14: 0 (ácido tetradecanoico), C6:0 (ácido hexanoico), C15:0 (ácido pentadecanoico), C22:1 ω 9 (ácido erúcido), C21:2 ω 11,14 (cis-11,14 -eicosadienoico), C24:1 ω 15 (ácido cis-15tetracosenoico), agrupados na esquerda do gráfico, apresentaram diminuição da

concentração entre P1 e P4. A diminuição da concentração possivelmente não está associada ao processo de degradação, sendo a diluição provável contribuinte da diminuição.

A componente 1 está correlacionado positivamente com C18:0 (ácido esteárico), C16:0 (ácido palmítico), C14:1 ω 9 (ácido cis-9-tetradecenoico), C17:0 (ácido heptadecanoico), C18:1 ω 9 (ácido oleico) e C24:0 (ácido tetracosanoico), agrupados à direita do componente principal. Essa concentração de ácidos graxos aumenta entre P1 a P4, principalmente devido à presença de esgoto ao longo da bacia. As variações positivas das concentrações são hipoteticamente relacionadas com o aumento da influência urbana ao longo da bacia.

A normalidade das variáveis foi determinada utilizando o teste de Shapiro-Wilk (para um nível de significância de 5 %, $W_{\text{tabelado}} = 0.016$ e $n = 24$ amostras). Neste teste foi determinado que para todas as variáveis a hipótese é nula, as variáveis não apresentam um comportamento normal como se apresenta na TABELA 10. Devido apresentar dados não normais se trabalho com testes não paramétricas, as análises de correlação de Spearman (TABELA 11).

De acordo com a análise de Spearman, as correlações mais fortes foram encontradas com alta porcentagem de urbanização na bacia: C16:0 ($r = 0,53$, $p < 0,05$), C17:0 ($r = 0,552$, $p < 0,05$), C18:0 ($r = 0,505$, $p < 0,05$) e C18:1 ω 9 ($r = 0,577$, $p < 0,05$). Em contraste, o ácido C22:1 ω 9 (ácido erúcido) teve uma correlação negativa, provavelmente devido à falta de uma fonte específica, mas uma mistura delas. O ácido erúcido é encontrado como um componente de ceras que serve como um revestimento em plantas terrestres (RIELLEY et al., 1991).

O grau máximo de associação ($r = 0,99$) foi obtido para C16:0 e C18:0, confirmando assim que esses ácidos graxos têm a mesma origem. C16:0 mostraram correlação significativa com C18:1 ω 9, C23:0 e C24:0. Observou-se outra correlação significativa e positiva entre o ácido tricosanoico (C23:0) e o ácido tetracosanoico (C24:0) ($r = 0,997$, $p < 0,05$).

TABELA 9 TESTE DA NORMALIDADE DAS VARIÁVEIS

Ácidos graxos	N.	Calculada	P	Conclusão
Ácido Butanoico	24	0,485	0,000000	Não normal
Ácido Hexanoico	24	0,907	0,031280	Não normal
Ácido dodecanoico	24	0,567	0,000000	Não normal
Ácido tridecanoico	24	0,572	0,000000	Não normal
Ácido tetradecanoico	24	0,482	0,000000	Não normal
Ácido cis-9 tetradecenoico	24	0,627	0,000001	Não normal
Ácido pentadecanoico	24	0,593	0,000001	Não normal
Ácido cis-9 hexadecenoico	24	0,576	0,000000	Não normal
Ácido Hexadecanoico	24	0,784	0,000164	Não normal
Ácido heptadecanoico	24	0,536	0,000000	Não normal
Ácido linoleico	24	0,501	0,000000	Não normal
Ácido cis-6,9,12 octadecatrienoico	24	0,539	0,000000	Não normal
Ácido oleico	24	0,529	0,000000	Não normal
Ácido octadecanoico	24	0,648	0,000002	Não normal
Ácido cis-11 ecosenoico	24	0,612	0,000001	Não normal
Ácido eicosanoico	24	0,582	0,000000	Não normal
Ácido henecosanoico	24	0,479	0,000000	Não normal
Ácido cis-13,16 docosadienoico	24	0,496	0,000000	Não normal
Ácido erucico	24	0,506	0,000000	Não normal
Ácido docosanoico	24	0,698	0,000010	Não normal
Ácido tricosanoico	24	0,681	0,000006	Não normal
Ácido cis15- tetracosanoico	24	0,434	0,000000	Não normal
Ácido tetracosanoico	24	0,731	0,000027	Não normal

4.6 VARIAÇÃO SAZONAL DA COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS

A precipitação foi analisada de acordo com quatro estações de pluviometria consideradas representativas dos pontos de amostragem. Os dados pluviométricos para cada período de amostragem foram obtidos dos portais eletrônicos do Centro Nacional de Monitoramento e Alerta de Desastres Naturais (CEMADEN, 2016) e Instituto das Água do Paraná (2016).

Um total de 1.250 mm precipitado na bacia hidrográfica foi observado durante o período de amostragem, com a escolha das chuvas na campanha C8 e C9 (outubro e novembro de 2015, aproximadamente 200 mm mês⁻¹), porém menor quantidade foi observada na campanha C2 e C6 (dezembro/2014 e agosto/2015), valores inferiores a 75 mm mês⁻¹. Os dados representam um período com boa distribuição de chuva, sem estação seca definida, característica da região de Curitiba (CEMADEM, 2016), no entanto, com chuvas mensais ligeiramente acima da média.

As nove amostras de sedimentos em suspensão obtidos com o amostrador de tempo integrado (amostrador de tipo torpedo) foram agrupadas de acordo com os meses secos (C1, C2, C3 e C6) e meses chuvosos (C4, C5, C7, C8 e C9). O teste U de Mann-Whitney foi aplicado para dois grupos (meses secos e chuvosos), com um nível de significância de 5%. Apenas C13:0 (ácido tridecanoico) mostrou $p < 0,05$ e diferença de significância nas suas concentrações entre os meses seco e chuvoso. A concentração média de C13:0 foi de 0,058 $\mu\text{g g}^{-1}$ na estação seca e 0,24 $\mu\text{g g}^{-1}$ na estação chuvosa, com grande amplitude de valores na estação chuvosa.

TABELA 11 TESTE U DE MANN-WHITNEY

Ácidos graxos	U de Mann-Whitney	W de Wilcoxon	Z	Sig. assintótica (bilateral)	Significação exata [2*(sig. unilateral)]
C16:0	50.000	86.000	-410	.682	.714 ^b
C4:0	43.000	79.000	-.902	.367	.402 ^b
C6:0	40.000	76.000	-1.092	.275	78.297 ^b
C8:0	52.000	88.000	-.756	.450	.815 ^b
C10:0	44.000	80.000	-1.372	.170	.441 ^b
C11:0	40.000	76.000	-1.623	.105	.297 ^b
C12:0	39.000	75.000	-1.172	.241	.267 ^b
C13:0	28.000	64.000	-2.007	.045	.059 ^b
C14:0	51.500	87.500	-.456	.648	.764 ^b
C14:1	40.500	76.500	-1.058	.290	.297 ^b
C15:1 ω 10	56.000	161.000	0.000	1.000	1.000 ^b
C15:0	37.000	73.000	-1.297	.195	.212 ^b
C16:1 ω 9	50.000	155.000	-.438	.662	.714 ^b
C17:0	48.000	84.000	-.547	.585	.616 ^b
C18:2	55.000	160.000	-.083	.934	.973 ^b
C18:3	48.500	153.500	-.524	.600	.616 ^b
C18:1	53.000	89.000	-.208	.835	.868 ^b
C18:0	47.000	83.000	-.614	.539	.570 ^b
C20:2	10.000	20.000	-.816	.414	.762 ^b
C20:1	45.000	81.000	-.802	.422	.482 ^b
C20	41.000	77.000	-1.030	.303	.330 ^b
C21:0	46.500	82.500	-.708	.479	.525 ^b
C22:2	54.000	90.000	-.141	.888	.920 ^b
C22:1	55.000	91.000	-.087	.931	.973 ^b
C22:0	46.000	151.000	-.683	.494	.525 ^b
C23:0	53.000	158.000	-.205	.838	.868 ^b
C24:1	56.000	161.000	0.000	1.000	1.000 ^b
C24:0	52.000	157.000	-.273	.785	.815 ^b

Fonte: O autor 2018

Legenda: os resultados marcados em vermelho apresentaram significancia

Em relação aos outros ácidos graxos, que não mostraram diferença significativa entre as médias nos períodos seco e chuvoso, observou-se que a dispersão dos valores foi maior no período chuvoso para C12:0 (ácido dodecanoico), C14:0 (ácido tetradecanoico), C16:0 (ácido palmítico), C18:0 (ácido esteárico), C18:2 (ácido linoléico), C18:1 (ácido oleico), C20:0 (ácido eicosanoico), C21:0 (ácido henecosanoico); e a estação seca C23:0 e C24:0 (FIGURA 19). A maioria dos ácidos graxos tem concentrações mais altas na estação chuvosa, provavelmente

porque a bacia sob influência urbana pode causar alterações nas condições hidrográficas, levando a exposição e erosão nas camadas superiores do solo e também porque o transporte de matéria orgânica em partículas é um importante descritor da dinâmica de um rio (BENFIELD et al., 2000)

A estação chuvosa é dominada por fontes de alóctones porque as chuvas aumentam a contribuição do solo pela erosão e pelo escoamento urbano. A variação espacial e temporária de ácidos graxos pode servir como novos métodos de monitoramento dos corpos d'água para a determinação da matéria orgânica presente neles. E assim aplicar as boas práticas de gestão de recursos hídricos.

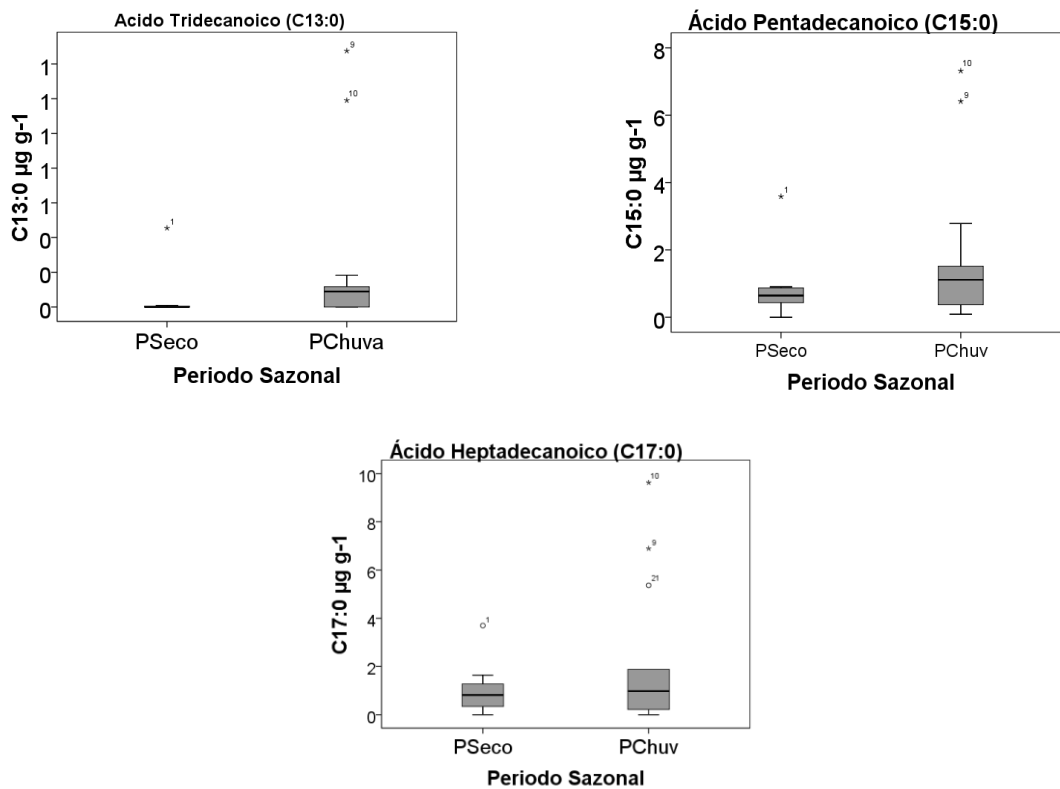
Comparando os resultados com a caracterização pluviométrica do período amostral foi feito as análises na metade superior da bacia, uma comparação entres os três níveis de urbanização nos segmentos de bacia delimitados pelos pontos P1, P2 e P3 com respeito as concentrações totais dos ácidos graxos e seus efeitos de sazonalidade (FIGURA 20). Durante a fase de coleta de amostras, foi possível realizar seis coletas simultâneas nestes três pontos, com índices pluviométricos que varia entre 80 mm mês^{-1} a 190 mm mês^{-1} .

Identificou-se que nos meses mais secos C3 e C6 a contribuição total dos ácidos graxos foi menor em comparação com os meses chuvosos (C4 e C5). Dos três pontos, o ponto P3 apresentou uma maior contribuição de ácidos graxo na coleta C5 (maior precipitação), mostrando como essa região apresenta maiores concentrações devido a sua maior influência urbana.

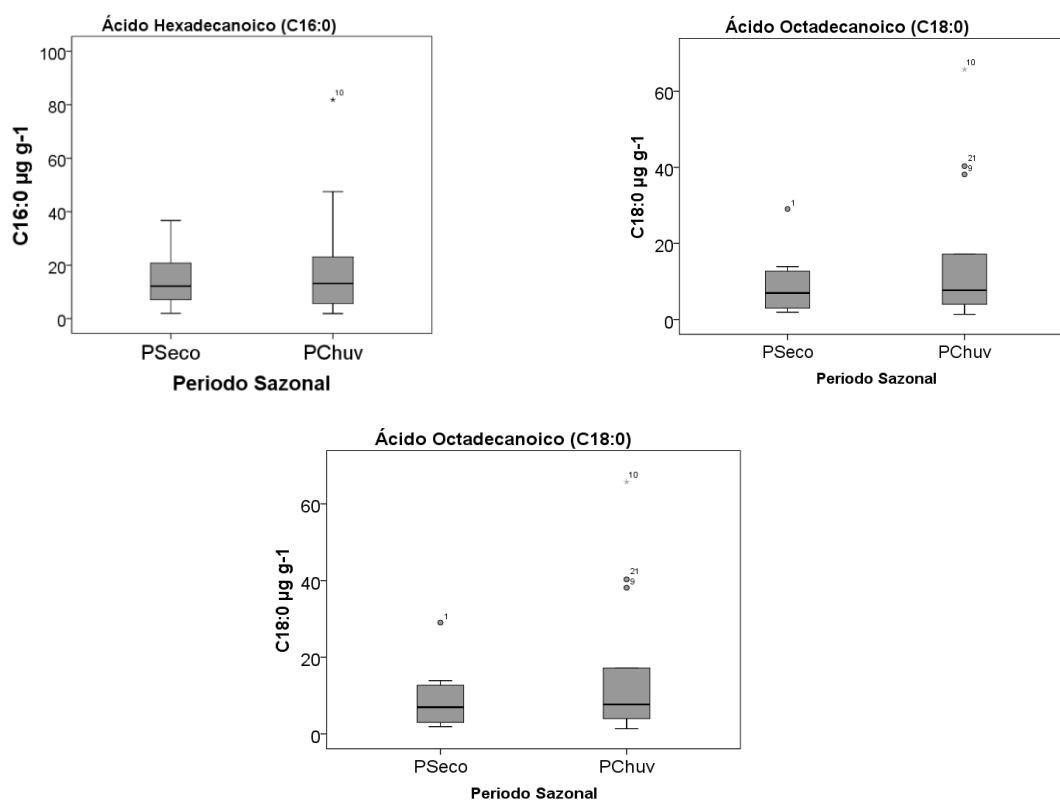
O ponto com a menor contribuição de ácidos graxos é o ponto P1 (menos urbanizado) tanto em menores precipitações (C3 e C6) como maiores precipitações (C4, C5 e C9). Estes resultados podem ser justificados, pelas variações no uso do solo da bacia que podem ao longo do tempo apresentar mudanças na quantidade e qualidade do material orgânico particulado transportado (YOUNG e HURYN, 1999). Neste estudo apresentam mudanças devido à variação percentual de urbanização nos segmentos estudados.

FIGURA 21 GRÁFICOS DE CAIXA DOS ÁCIDOS GRAXOS QUE APRESENTARAM VARIAÇÕES DE CONCENTRAÇÃO AO LONGO DO PERIODO AMOSTRAL.

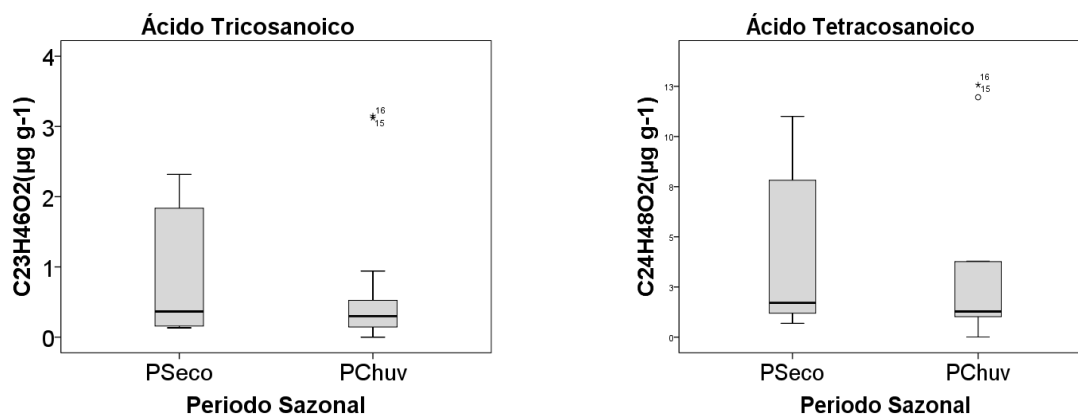
Bactérias



Esgoto

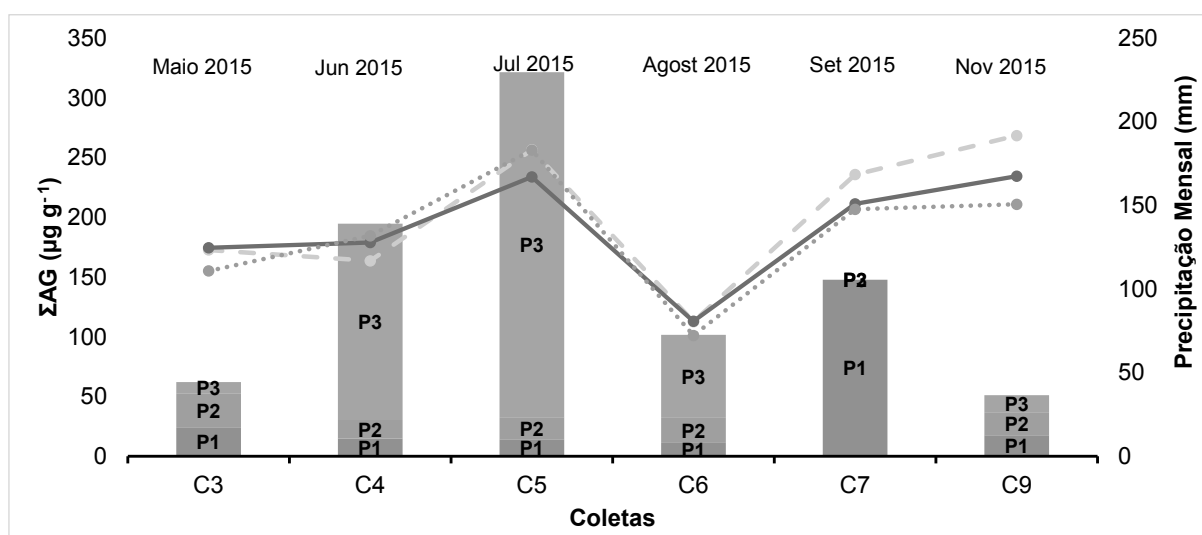


Terrestre



Fonte. O autor (2018).

FIGURA 22 CONTRIBUÇÃO DAS REGIÕES E PRECIPITAÇÃO AO LONGO DAS SEIS COLETAS



Fonte: O autor (2018)

Legenda: concentrações dos ΣAG: ■ P1; ■ P2; ■ P3; Precipitações mensal: —●— P1; —●— P2; —●— P3.

5 CONCLUSÕES

- A distribuição dos ácidos nos sedimentos em suspensão mostrou associação com o uso e ocupação do solo, também foi possível identificar as principais fontes de contribuição do material orgânico nos sedimentos através das razões $\Sigma(C16:0, C18:0, C18:1\omega9)/\Sigma AG$; $\Sigma(C13:0, C15:0, C17:0)/\Sigma AG$; $\Sigma(C22:0, C23:0, C24:0)/\Sigma AG$. Os sedimentos são compostos predominantemente por silte, refletindo, portanto, altos teores de COT. Ainda as amostras apresentaram uma predominância dos minerais quartzo, dolomita, caulinita e muscovita que são produto da erosão do solo circundante da bacia.
- A contaminação por esgoto doméstico foi identificado pela presença dos ácidos palmínicos (C16:0), ácido esteárico (C18:0) e ácido oléico (C18:1 ω 9), cuja presença é comum nas fezes humanas. Valores das razões COT/N também indicam a contaminação por esgotos domésticos, assim como razões específicas entre ácidos graxos, $\Sigma Esgoto: \Sigma AG$ ($\Sigma Esgoto: C16:0, C18:0$ e $C18:1\omega9$).
- A análise estatística mostrou que os pontos P2 e P3 são semelhantes em relação à ocupação e poluição, provavelmente pela proximidade geográfica. Finalmente, os ácidos graxos mostraram relação entre uso e ocupação do solo assim como podem identificar fontes do material orgânica influenciadas pelas atividades humanas.
- As concentrações dos ácidos graxos não apresentaram uma variação significativa entre o período chuvoso e seco devido ao tipo de amostrador utilizado, porque coleta sedimento em suspensão diferentes eventos hidrológicos na amostragem de 30 dias (amostragem integrado).

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estabelecimento de maior quantidade de estações amostrais dentro do lago do Parque Barigüi e na Ponte Caximba para a compreensão da distribuição dos ácidos graxos.
- Realizar coletas e análises de ácidos graxos, dos solos circundantes da bacia para conhecer as possíveis fontes de erosão.
- Realizar coletas na coluna d'água e análises de DBO, DQO, nitrogênio, fósforo orgânico e inorgânico, nos mesmos pontos de amostragem. Tendo assim valores de referência para comparar com os resultados das análises dos ácidos graxos.
- Realizar as coletas com um amostrador inteligente SBN para trabalhar com outra escala de tempo.

REFERÊNCIAS

AITKENHEAD-PETERSON, J. A.; McDOWELL, W. H.; NEFF, J. C. Sources, production, and regulation of allochthonous dissolved organic matter inputs to surface waters. **Aquatic Ecosystems**. v. Aquatic Ecology, p.25-70, 2003.

ÁGUAS PARANÁ- Instituto das Águas do Paraná.2016. Disponível em: <http://www.aguasparana.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=264>, Acesso em: Juno de 2016.

ALLEN, M.A. Lipid biomarkers in Hamelin Pool microbial mats and stromatolites. **Organic Geochemistry**, v.41, p.1207-1218, 2010.

BATAGLION, G.A. **Determinação de Biomarcadores Geoquímicos em Ambientes anóxicos da lagoa da conceição, Florianópolis, Santa Catarina.** Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina,2012.

BELMONT,P.;GRAN,K.B.;SCHOTTER,S.P.;WILCOCK,P.R.;DAY,S.S.;JENNINGS,C.;LAUER,E.;VIPARELLI,E.;WILLENBRING,J.K.;ENGSTROM,D.R.;PARKER,G. Large shift in source of fine sediment in the Upper Mississippi River Basin. **Environmental Science & Technology**, v45, p.8804-8810.2011.

BENFIELD, E.F.; WEBSTER J.R; HUTCHENS, J.J; TANK,J.L;TURNER, P.A..Organic Matter dynamics along a stram order and elevational gradient in a Southern Applachian stream. **Verh International Verein Limnologic**, v.27p.1341-1345,2000.

BERG, J.M; TYMOCZKO, J.L; STRYER,L. **Biochemistry**. 5 eds., W.H. Freeman and Company, New York, USA, p.1050, 2002.

BAKER A.;TIPPING E., THACKER S.A; GONDAR D. Relating dissolved organic matter fluorescene and functional properties. **Chemosphere**, v.73, n.11. P.1765-1772, 2008.

BOECHAT, I.G;KRUGER,A; CHAVES,R.C.;GRAEBER,D;GUCKER,B. Land-use impacts on fatty acid profiles of suspended particulate organic matter along a larger tropical river. **Science of the Total Enviroment**, v.482-483, p.62-70, 2014.

BRINSKI, S.J., TESSARI DE GÓES, C. , SEZANOSKI, F., KURTA, J. (2007).Análise qualitativa e quantitativa da bacia do Rio Barigui para verificação de seu estado hidrológico e ambiental. XIII Simposio Brasileiro de Geografia Física Aplicada

CARRIE, R.; MITCHELL L.; BLACK K. Fatty acids in surface sediment at the Hebridean shelf edge, west of Scotlan. **Organic Geochemistry**, v.29, p.1583-1593, 1999.

CARREIRA, R.S; ARAUJO,M.P; COSTA,T.L.F; SPORL, G.; KNOPPERS,B.A. Lipids in the sedimentary record as markers of the sources and deposition of organic matter in tropical Brazilian estuarine-lagoon system. **Marine Chemistry**, v.127, p.1-11, 2011.

CARTER,C.A; CAMBARDELLA,T.B; MORMAN, T.B.;PARKIN, T.B; KARLEN, D.L; NOVAK,R.F; KONOPKA, A.E. Finger suspended sediment sources in a large urban river system. **Science Total Environment**. v.314-136, p.513-534,2003.

CEMADEN-Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais.2016. Disponível em: <http://www.cemaden.gov.br/mapainterativo/#>, Acesso Juno de 2017.

CHELLA, MARCIA. Avaliação do transporte de sedimento no Rio Barigui. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. Bento Goncalves, v.10, n.5, p.105-111,2005

CONNELLY,T.; BUSINSKI T.N.; DEIBEL DON; PARRISH CRISTOPHER; TRELA PIOTR. Annual Cycle and spatial trends in fatty acid composition of suspended particulate organic matter across The Beaufort Sea shelf. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, p.170-181, 2016.

CLAUSTRE,H.; MARTY, J.C; CASSIANI,L.; DAGAUT,J. Fatty acid dynamics in phytoplankton and microzooplankton communities during a spring bloom in the coastal Ligurian Seas: ecological implication. **Marine Microbial Food Webs**, v.3. P.51-66, 1988.

COLLINS,A.L.;WALLING,D.E;WEBB,L.;KING,P. Apportioning catchment scale sediment sources using a modified composite fingerprinting technique incorporating property weightings and prior information, **Geoderma** 155, p.249-261,2010.

CRAWELL,P.A.;EGLINTON,G.; ROBINSON,N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments,II, *Organic Geochemistry*, v.11, p.513-527,1987.

DEAN,D.J.; TOPPING, D.J.; SCHMIDT,J.C.;GRIFFITHS,R.E;SABOL,T.A. Sediment supply versus local hydraulic controls on sediment transport and storage in a river with large sediment loads. **Journal of Geophysical Research: Earth Surface**.v.121,p.82-110,2016.

DE LA ROSA,J.M; ARAUJO, M.F; GONZALES-PERES,J.A; GONZALES-VILA, F.J; SOARES,A.M; MARTINS,J.M. Organic Matter sources for tidal marsh sediment over the past two millennia in the Minho River estuary (NW Iberian Peninsula). **Organic Geochemistry**, p.16-24, 2012.

DE LANZA, G; CACERES,C. **Lagunas costeras y el litoral mexicano**. Universidad Autónoma de Baja California, México, p.497.1994.

DOMBROSKI, L.F.**Manual de Procedimentos Laboratoriais Integra Aplicado ao Monitoramento de Parâmetros Associados à Qualidade de Sedimentos em Corpos Aquáticos**. Universidade Federal do Paraná (Departamento de Hidráulica e Saneamento), Curitiba, 2011.

DUNSTAN,G.A.;VOLKMAN,J.K.;BARRET,S.M.;LEROI,J.M.;JEFFREY,S.W. Essential polyunsaturated fatty acids from 14 species of diatom (Bacillariophyceae), **Phytochemistry**,v.35.,p.155-161, 1994.

EGLINTON,G.;HAMILTON,R.J. Leaf epicuticular waxes. **Science** 156, p.1322-1335.PMID:4975474.

FAN,X.;SHI,C.;ZHOU,Y.;SHAO,W.Sediment rating curves in the Ningxia-inner Mongolia reaches of the upper Yellow River and their implications.**Quaternary International**, v.282,p.152-162.2012.

FILL, H. D.; SANTOS, I. dos; FERNANDES, C.; TOCZECK, A.; OLIVEIRA, M. F. de. **Balanco Hídrico da Bacia do Rio Barigüi**, PR. R. RA´E GA, Curitiba: Editora UFPR, n. 9, p. 59-67, 2005

FROHNER, S.; MARTINS, R.F. Avaliação da composição química de sedimentos do Rio Barigui na Região metropolitana de Curitiba. **Química Nova**, v.31, n.8 p.2020-2026, 2008.

GIBBS, M. Identifying source soils in contemporary estuarine sediments: a new compound-specific isotope method: Review. **Estuaries and Coasts**, v.31, n.2, p.344-359, 2008

GAO, P. (2008). Understanding watershed suspended sediment transport. **Progress in Physical Geography**, v.32 pp 243-263.

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

GUTIERREZ, M.; PANTOJA, S.; LANGE, C. Biogeochemical significance of fatty acid distribution in the coastal upwelling ecosystem off Concepcion (36s), Chile. **Organic Geochemistry**, v.49, p.56-67, 2012.

HALL, D.; LEE, S.Y.; MEZIANE, T. Fatty acids as trophic tracers in an experimental estuarine food chain: Tracer transfer. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v.336, p.42-53, 2006.

HARVEY, H.R. Fatty acids and sterols as source markers of organic matter in sediments of the North Carolina continental slope. **Deep Sea Research. Part II. Tropical studies in oceanography**, v.41, p.783 – 796, 1994.

HARVEY, H.R. Sources and cycling of organic matter in the marine water column. **Handbook of Environmental Chemistry**. (Ed.-in-Chief, Hutzinger, O.). Vol.2. Reaction and Processes. Part N: Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA (Volkman, J.K. ed.). Springer-verlag, Berlin, p 1-26.

HEDGES, J.I.; KEIL, R.G.; BENNER, R. What happens to terrestrial organic matter in the ocean? **Organic Geochemistry**, v.27, p.195-212, 1997.

HOROWITZ, A.J.; CLARKE, R.T.; MERTEN, G.H. The effects of samples scheduling and sample numbers on estimates of the annual fluxes of suspended sediment in fluvial, **Hydrological Processes**, v.29, p.531-543, 2015.

HARVEY, A.M. Effective timescales of coupling within fluvial systems.

HU J; ZANG H; PENG P. Fatty acid composition of surface sediments in the subtropical Pearl River estuary and adjacent shelf, Southern China. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.66, n.1-2, p. 354-356, 2006.

IAP-Instituto Ambiental do Paraná. **Monitoramento da Qualidades das Aguas dos Rios da Bacia do Alto Iguaçu na Region Metropolitana de Curitiba no período 2005**. Secretaria do Meio Ambiente do Estado do Parana, 2009.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to organic geochemistry**. 2 eds. Blackwell Publishing, p.393, 2005.

LOEHR, R.C; DE NAVARRA, JR. Grease Removal at municipal treatment facility. *Journal Water Pollution Control*. v.41, p.R142-R154, 1969.

LU, Y.; MEYERS, P. A. Sediment lipid biomarkers as recorders of the contamination and cultural eutrophication of Lake Erie, 1909–2003. **Organic Geochemistry**, v. 40, p. 912-921, 2009.

Le Meur, M., Mansuy-Huault, L., Lorgeoux, C., Bauer, A., Gley, R., Vantelon, D., Montargés-Pelletier, E. (2017). Spatial and temporal variations of particulate organic matter from Moselle River and tributaries: A multimolecular investigation. *Organic Geochemistry*, v.110, pp.45-56, 2017.

McDonald, D.M., Lamoureux, S.F., Warburton, J.(2010). Assessment of a time-integrated fluvial suspended sediment sampler in a high arctic setting. **Geografiska Annaler**, v. 92, pp. 225–235.

MACHADO, K.S. **Antropogenic and Climate Changes observed by Biomarkers in paleochemical studies**. Dissertação (Doutorado em Engenharia dos Recursos Hídricos e Ambiental) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

MANSOUR M.; HOLDSWORTH D.; FORBES S.; CATRIONA, K; MACLEOD, J.K. High contents of 24:6(n-3) and 20:1(n-13) fatty acids in the brittle star *Amphiura elandiformis* from Tasmanian coastal sediments. **Biochemical Systematics and Ecology**.v.33, p.659-674, 2005.

MATER, L.; MADUREIRA, L.A.; ALEXANDRE, M.R.; HANSEL, F. Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC. **Journal Brazilian Chemical Society**, v.15, p.725-734, 2004.

MARTINS, R. F. **Avaliação da presença de metais e de biomarcadores fecais em sedimentos do Rio Barigüi na região metropolitana de Curitiba – PR**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). Curitiba, UFPR, 2008.

MACEDO, D.N. **Geoquímica e fingerprint de sedimentos em rio influenciado pela urbanização: um estudo por regiões aplicado à bacia do Rio Barigui**. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental- Sector de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017).

MENZIANE, TARIK; TSUCHIYA, MAKUO. Fatty acids as tracers of organic matter in the sediment and food web of a mangrove/intertidal flat ecosystem, Okinawa. Japan. **Marine Ecology Progress Series**, p. 49–57, 2000.

MEYERS, P.A. Organic geochemical proxies of paleoclimatologic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, v.27, n.5/6, p.213-250, 1997.

MOHAMAD S. ABD EL-KARIM, ABEER M.A.; MAHMOUD; MOHAMAD, H.H ALI. Fatty acids composition and sources of organic matter in surface sediments of four River Nile sub.branches, Egypt. **Fisheries and Aquatic Science**, v.11. p. 216-224. 2016.

MORTILLARO, J.M, ABRIL, G.; MOREIRA-TURCQ, P.; SOBRINHO, R.L; MEZIANE, T. Fatty acid and stable isotope (^{13}C , ^{15}N) signatures of particulate organic matter in the lower Amazon River: seasonal contrasts and connectivity between floodplain lakes and main stem. **Organic Geochemistry**, v.42, p.1159-1168, 2011.

MUNRO, S. El río y la forma. Introducción a la geomorfología fluvial. RIL EDITORES. 2010. p.107.

NELSON, D.L.; COX, M.M. **Lehninger Principles of Biochemistry**. Freedman. 5 ed, Cap. 10,11, 2009.

PALOMO, L; CANUEL, E.A. Sources of fatty acids in sediments of the York River Estuary: relationships with physical and biological processes. **Estuaries and Coasts**, v.33, p.585-599, 2010.

PANCOST, R.D.; BOOT, C.S. The paleoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. **Marine Chemistry**, v.92, p.239-261, 2004.

PANCOST, R.D; FREEMAN, K.H; WAREHAM, S.G; ROBERTSON, C.Y. Controls on carbon isotope fractionation by diatoms in the Peru upwelling region. *Geochemical and Cosmochemistry*. v.61, p.4983-4991, 1997.

PAIVA, J.B.D. Métodos de Cálculo do Transporte de Sedimentos em Rios. In: PAIVA, J.B.D & PAIVA, E.M.C.D (Orgs). **Hidrologia Aplicada à Gestão de Pequenas Bacias Hidrográficas**. Porto Alegre: ABRH, cap 12, p.313-364, 2001.

PARKES, R.J. Analysis of microbial communities within sediments using biomarkers. In: Fletcher, M., Gray, T.R.G., Jones, J.G. (Eds.), **Ecology of Microbial Communities**. Cambridge University Press, London, p.440, 1987.

PERRY, G.Y.; VOLKMAN, J.K.; BAVOR, J.R.; Fatty acid of bacterial origin in contemporary marine sediments. *Geochemical and Cosmochemical*, v.43, p. 171, 1979.

RITCHIE, J.D.; PERDUE, J.M. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids and natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.67, n.1, p.85-96, 2003.

QUEMENEUR, M.; MARTY, Y. Fatty acids and sterols in domestic wastewater. **Water Resource**, v.28, p.1217-1226, 1994.

SEMA, Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Bacias hidrográficas do Paraná: série histórica. Governo do Estado do Paraná, 2013.

SILVA, R. **Investigação quantitativa e qualitativa da matéria orgânica associada a sedimentos marinhos, estuarinos e solos**. Relatório de estágio supervisionado (Departamento de Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2004.

PETER, K.E.; WALTER, C.C.; MOLDOWAN, J.M. **The Biomarkers Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History**, 2 ed. Cambridge, v.1, 2005.

PHILLIPS, J.M., RUSSELL, M.A., WALLIN, G.D. E. (2000). Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: a simple methodology for small catchments. **Hydrological Processes**, v. 14, pp. 2589-2602.

RAVET, J.L.; BRETT, M.T.; ARHONDITSIS, G.B. The effects of seston lipids on zooplankton fatty acid composition in Lake Washington, Washington, USA. **Ecology**, p.180-190, 2010.

REIFFARTH, D.G.; PETTICREW, E.L.; OWENS, P.N.; LOBB, D.A. Source of variability in fatty acid (FA) biomarkers in the application of compound-specific stable isotopes to soil and sediment fingerprint and tracing. **Science of the total Environment**, v.565, p.8-27, 2016.

REVEILLE, V; MANSUY, L.; JARDE,E.; GARNIER-SILLAM, E. Charaterisation of sewage sludge-derived organic matter:Lipids and Humic acids. **Organic Geochemistry**, v.34, p.615-627, 2003.

RIELEY,G;COLLIER,R.J; JONES,D.M; EGLINTON, G. The biochemistry of Ellesmere Lake, U.K.-A-I: Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. **Organic Geochemistry**, v.17, p.901-912, 1991.

RITCHIE, J.D.; PERDUE,J.M. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. **Geochemical et Coschimical**, v.67, n.1, p.85-96,2003.

RODRIGUES NETO; MADUREIRA, L.A.S, Caraterização de biomarcadores nos sedimentos da Lagos do Peri, Ilha do Santa Catarina, S.C. **Acta Limologica Brasileiro**, v.12, p.113-125,2000.

RUSTAN,A.C.; DREVON, C.A. Fatty acids: Structures and propeties. **Wiley online Library**.p.1-7. 2005.

SARGENT, J.R.;PARKES, R.J.; MUELLER-HARVEY,I.;HENDERSON,R.J. Lipids in marine ecology. *Microbes in the Sea*, ed. por M.A. Sleigh, John Wiley and Sons, New York.

SAKDULLAH, A, TSUCHIYA M.The origin of particulate organic matter and the diet of tilapia from an estuarine ecosystem subjected to domestic wastewater discharge: fatty acid analysis approach. **Aquatic Ecology**, v.43, p. 577-589, 2008.

SIMONEIT,B.R.T. A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidation. **Mass Spectrometry Reviews**.v.24.p.719-765,2005.

SCHLESINGER,W. H.; MELLACK, J. M. **Transport of organic carbon in the World's river**. Ed.Tellus 33, p.172-187, 1981.

Taylor,K.G; OWENS, P.N.Sediments in urban basins: a review of sediment-contaminant dynamics in na environmental system conditioned by human activities.**Journal of Soils and Sediments**, v.9; p.281-303, 2009.

VALENTIN JL. **Ecologia numérica: uma introdução à análise multivariada de dados ecológicos**. Interciencia, Rio de Janeiro, p.117,2000.

VERCRUYSSSE, K.; GRABOWSKI, R.; RICKSON, R. J. Suspended sediment transport dynamics in rivers: Multi-scale drivers of temporal variation. **Earth Science reviews**, v. 166, p. 38-52, 2016.

VOLKMAN, J. K.; BARRETT, S. M.; BLACKBURN, S. I., MANSOUR, M. P., SIKES, E. L., GELIN, F. Microalgal biomarkers: a review of recent research developments. **Organic Geochemistry**, v. 29, p. 1163-1179, 1998.

VOLMAN J. K.; JOHNS R. B.; GILLA F. T.; G. J. PERRY. Microbial lipids of and intertidal Sediment I. Fatty acids and hydrocarbons. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 44, n. 8, p. 1133-1143, 1980.

WAKEHAM, S. G., BEIR, J. A. Fatty acid and sterol biomarkers as indicators of particulate matter source and alteration processes in the Black Sea. **Deep-Sea Research** 38, p. 943-968, 1991.

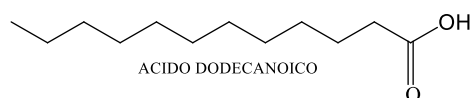
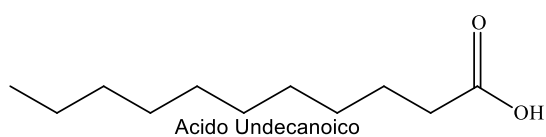
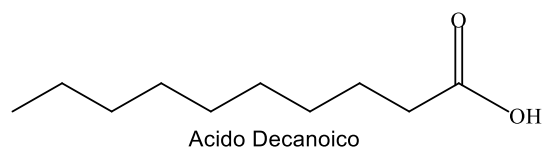
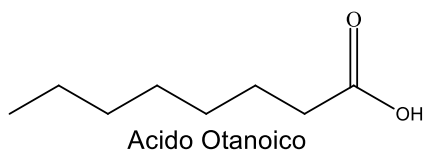
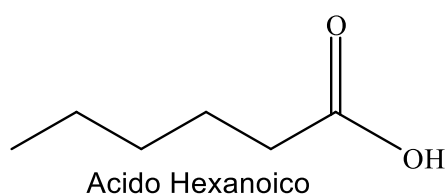
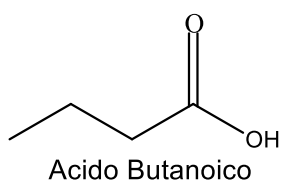
WILLIAM, J. A.; SHARMA, A.; MORRIS, J. L. Fatty acids composition of feces and fecaliths. *Experimental Biology and Medicine*, v. 105, p. 105-192, 1960.

YOUNG, R. G.; HURYN, A. D. Effects of land use on stream metabolism and organic matter. **Ecological Applications**, v. 9, n. 4, p. 1359-1376, 1999.

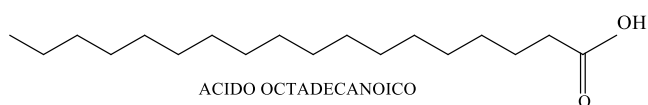
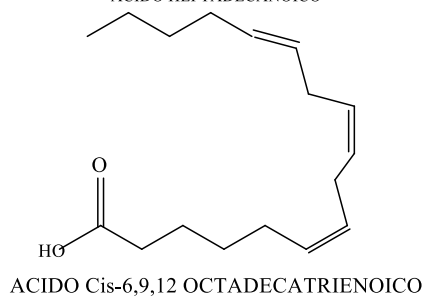
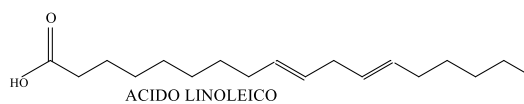
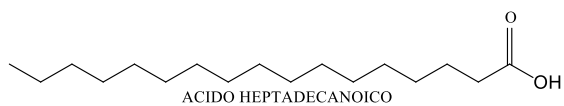
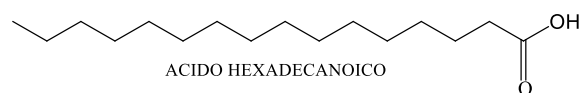
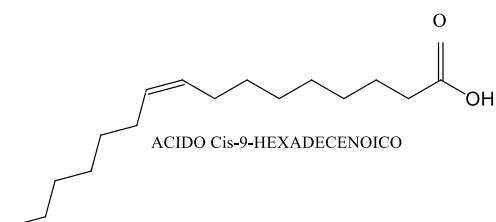
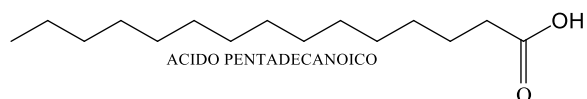
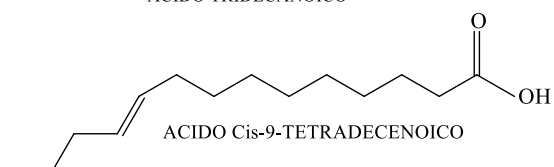
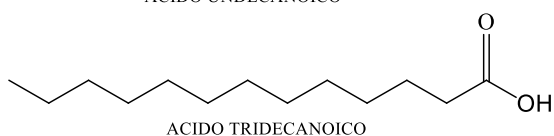
ZIMMERMAN, A. R.; CANUEL, E. A. Bulk organic matter and lipid biomarker composition of Chesapeake Bay surficial sediments as indicators of environmental processes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 53, p. 319-341, 2001.

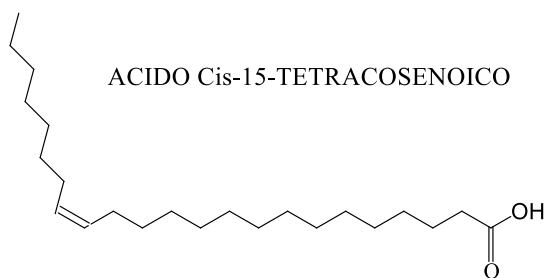
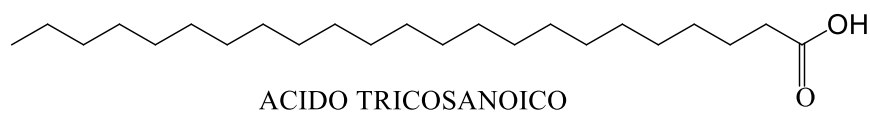
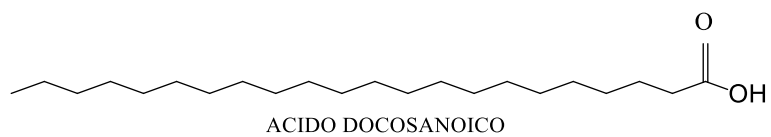
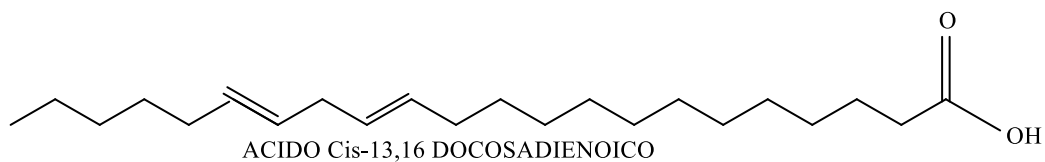
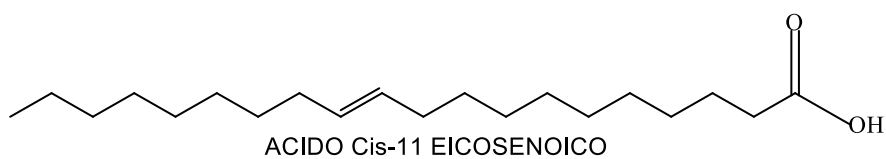
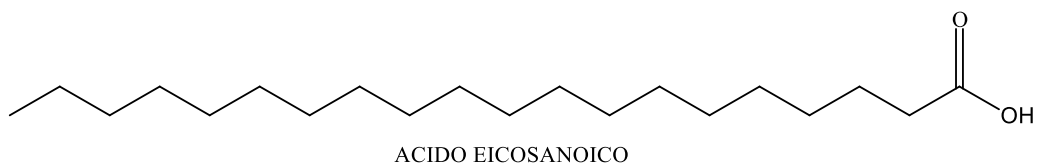
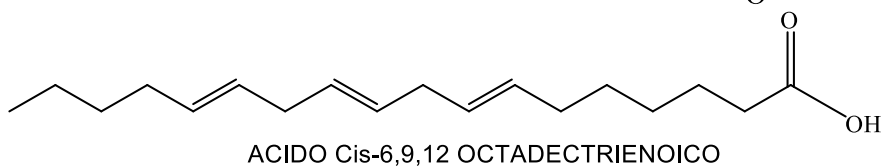
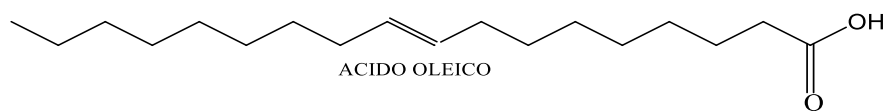
ZIELINSKA, A.; NOWAK, I. Fatty acid in vegetable oils and their importance in cosmetic industry. **CHEMIK**, v. 68, p. 103-110, 2000

ANEXO A ESTRUTURA QUIMICA DOS ACIDOS GRAXOS



ACIDO UNDECANOICO





**ANEXO B CONCENTRAÇÕES DOS ACIDOS GRAXOS NOS PONTOS
AMOSTRAIS, EDIAS E DESVIO PADRÃO**

Ácido Graxos	Formula	Almirante Tamandaré (P1)	Parque Tingui (P2)	Parque Barigui (P3)	Ponte Caximba (P4)
Ácido Butanoico	C ₄ H ₈ O ₂	0,33 ± 0,67	0,085±0,09	0,14±0,15	0,27±0,11
Ácido hexanoico	C ₆ H ₁₂ O ₂	4,97 ±4,17	3,21±2,32	3,85±3,09	7,28±1,51
Ácido octanoico	C ₈ H ₁₆ O ₂	--	--	0,009±0,03	2,86±0,21
Ácido decanoico	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	--	--	0,14±0,32	4,73±1,29
Ácido undecanoico	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	--	0,0001±0,002	0,06±0,12	0,90±0,52
Ácido dodecanoico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0,29 ±0,70	0,53±0,27	2,47±3,45	15,13±0,38
Ácido tridecanoico	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	0,03±0,07	0,035±0,04	0,38±0,56	2,13±0,52
Ácido tetradecanoico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,007 ±0,019	0,004±0,010	0,03±0,05	0,35±0,0017
Ácido cis-9 tetradecenoico	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	1,75 ±4,13	2,33±1,09	7,42±8,48	39,99±1,37
Ácido cis-10 pentadecenoico	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	--	--	--	--
Ácido pentadecanoico	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0,53 ± 0,99	0,95±0,39	2,54±2,62	15,97±1,03
Ácido cis-9-hexadecenoico	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0,61 ±1,54	0,18±0,33	3,28±5,46	15,86±3,25
Ácido Hexadecanoico (Ácido palmítico)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	9,56±16,85	14,53±7,65	28,04±2,54	69,80±27,61
Ácido cis-10 heptadecenoico	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	0,33 ±0,89	--	--	--
Ácido heptadecanoico	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,84±2	0,98±0,57	2,92±3,24	27,49±3,94
Ácido linoleico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	0,55 ±1,39	0,047±0,12	0,61±1,62	2,49±1,58
Ácido cis-6,9,12 octadetrienoico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	1,11 ±2,42	0,17±0,32	1,75±3,70	13,18±3,64
Ácido Oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0,97 ±2,58	0,27±0,30	2,65±4,94	23,60±5,88

Ácido Graxos	Formula	Almirante Tamandaré (P1)	Parque Tingui (P2)	Parque Barigui (P3)	Ponte Caximba (P4)
Ácido octadecanoico (Ácido estearico)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	7.69±14.42	8.83±5.00	20.39±20.46	95.52±46.82
Ácido cis-11,14-Eicosadienoico		0,036±0.094	--	--	--
Ácido cis 11-ecosenoico	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	0,33±0,70	0,38±0,70	0,88±1,34	--
Ácido eicosanoico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0,67 ±1,78	0,48±0,43	2,54±3,49	--
Ácido henecosanoico	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	0,047 ±0,12	0,02±0,034	0,33±0,51	--
Ácido cis-13,16-Docosadienoic	C ₂₂ H ₄₀ O ₂	0,20±0,24	0,39±0,62	0,91±1,57	--
Ácido erucico	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	0,72 ±1,14	1,23±2,57	0,31±0,92	--
Ácido docosanoico	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	1,51 ±2,5	0,95±0,47	4,58±4,80	18,80±5,25
Ácidotricosanoico	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	0,16±0,35	0,35±0,27	1,36±1,25	5,10±2,28
Ácido cis 15-tetracosenoico	C ₂₄ H ₄₆ O ₂	0,76±1,7	2,55±5,04	4,45±10,40	--
Ácido tetracosanoico	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	0,70±1,38	1,62±0,77	5,87±4,94	17,06±6,51
	ΣAG	34,73	40,13	97,93	378,53
	SFA	27,35	32,57	75,66	283,40
	MUFAs	5,48	6,95	11,13	79,46
	PUFAs	1,89	0,61	3,27	15,67

ANEXO C BOX PLOT DOS ÁCIDOS GRAXOS ANALISADOS NA BACIA DO RIO BARIGUI.

