

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANIELE BOTELHO DE SOUZA

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

CURITIBA

2011

DANIELE BOTELHO DE SOUZA

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

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Área de Concentração em Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Froehner

CURITIBA

2011

S729 Souza, Daniele Botelho de

Avaliação da composição geoquímica da matéria orgânica de sedimentos lacustres / Daniele Botelho de Souza. – Curitiba, 2011. 123f. : il., tabs.

Impresso.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Área de Concentração em Engenharia Ambiental.

Orientador: Sandro Froehner

1. Geoquímica orgânica. 2. Sedimentos (Geologia). 3. Matéria orgânica. I. Froehner, Sandro. II. Título.

CDD: 551.9



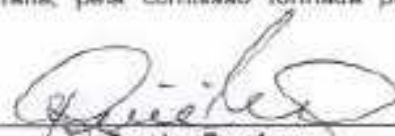
TERMO DE APROVAÇÃO

DANIELE BOTELHO DE SOUZA


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

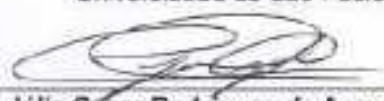
Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

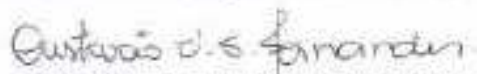
PRESIDENTE:


Sandro Froehner
Universidade Federal do Paraná
Orientador

MEMBROS:


Marcelo Nolasco
Universidade de São Paulo


Júlio César Rodrigues de Azevedo
Universidade Tecnológica Federal do Paraná


Cristóvão Scapulatempo Fernandes
Universidade Federal do Paraná

Curitiba, 16 de março de 2011

AGRADECIMENTOS

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

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

Aos meus irmãos Leandro e Ricardo, cunhada Grazy e Gabi, linda sobrinha e futura afilhada que aguardo ansiosa sua chegada;

Ao namorado Airton por todo carinho e amor, pelas orações feitas por mim, pelas palavras de força e incentivo que me foram muito importantes, principalmente nos meses finais de dedicação a este trabalho;

Ao professor Sandro pela paciência e pela compreensão demonstradas nos momentos em que estive desanimada. Obrigada por me proporcionar a preciosa oportunidade de cursar este mestrado e pela disposição para fornecer sempre tudo o que foi necessário para desenvolver esta pesquisa;

Ao professor Júlio os meus sinceros agradecimentos por ter abdicado alguns momentos das suas merecidas férias para me ajudar a discutir os resultados de espectroscopia;

Ao professor Cristóvão por todo auxílio e atenção dados a esta pesquisa, pelas opiniões e sugestões e pela ajuda nas saídas de campo;

Às minhas amigas/irmãs Érisen e Lara meu profundo agradecimento pela amizade sincera. Obrigada por me agüentarem durante todos esses anos de graduação e mestrado, pelas inúmeras vezes que riram e também choraram junto comigo. Obrigada pelas opiniões e conselhos, pelos incontáveis almoços no RU, pelas parcerias, pelas caronas, por toda ajuda nos estudos, pela cumplicidade e pelo carinho. Os verdadeiros e fortes laços de amizade que construímos me fortaleceram e foram muito importantes para que eu conseguisse chegar ao final desta jornada;

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

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

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida;

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

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 DETERMINAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS.....	19
3.2.1 Análises quantitativas da matéria orgânica em águas naturais.....	21
3.2.2 Análises qualitativas da matéria orgânica em águas naturais.....	23
3.3 A IMPORTÂNCIA DOS SEDIMENTOS NOS CORPOS D'ÁGUA.....	29
3.4 OS HIDROCARBONETOS COMO MARCADORES GEOQUÍMICOS.....	31
3.5 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS.....	33
3.5.1 Índice de Preferência de Carbono (CPI).....	37
3.5.2 Razão entre material Terrígeno e Aquático (TAR)	38
3.5.3 Razão Fitano/Pristano (Ph/Pr).....	38
3.5.4 Razão de Cadeias de Baixo Peso Molecular sobre Alto Peso Molecular (LMW/HMW).....	40
3.5.5 Proporção de Plantas Aquáticas (Paq).....	41
3.6 OS n-ALCANOS NO CONTEXTO DE ESTUDOS PALEOLIMNOLÓGICOS	42
3.7 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	43
4 MATERIAL E MÉTODOS	49
4.1 ÁREA DE ESTUDO.....	50
4.2 ESTAÇÕES AMOSTRAIS.....	52
4.3 CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM.....	54
4.4 PROCEDIMENTOS E COLETA DE DADOS EM CAMPO	55
4.5 ANÁLISES NA ÁGUA.....	56
4.6 ANÁLISES NO SEDIMENTO	58
4.6.1 Extração dos Hidrocarbonetos	58
4.6.2 Análises C/N/P	61
4.6.3 Análise Granulométrica	63

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NA ÁGUA	65
5.1.1 Análises na água superficial.....	65
5.1.2 Análises na coluna d'água.....	69
5.1.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível e de emissão de fluorescência	72
5.1.3.1 <i>Análise espectroscópica das amostras de água superficial</i>	72
5.1.3.2 <i>Análise espectroscópica do perfil da coluna da água</i>	81
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NO SEDIMENTO	85
5.2.1 Granulometria e composição geoquímica do sedimento.....	85
5.2.2 Hidrocarbonetos Alifáticos.....	88
5.2.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	96
6 CONCLUSÕES	102
7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	104
REFERÊNCIAS.....	105
ANEXO.....	118

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. MEIOS DE INVESTIGAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA UTILIZADOS NESTE ESTUDO.....	17
FIGURA 2. EXEMPLO DE UM N-ALCANO.....	33
FIGURA 3. REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE PRISTANO E FITANO A PARTIR DO FITOL, UM CONSTITUINTE DA CLOROFILA-A.....	39
FIGURA 4. ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS 16 HPAS PRESENTES NA LISTA DE POLUENTES PRIORITÁRIOS DA EPA.	45
FONTE: SCHIMER <i>ET AL.</i> (1998).	45
FIGURA 5. RESERVATÓRIO VOSSOROCA E HIDROGRAFIA LOCAL.	50
FIGURA 6. RESERVATÓRIO VOSSOROCA COM OS PONTOS DE AMOSTRAGEM SELECIONADOS EM DESTAQUE.....	53
FIGURA 7. COLETA E ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS DESTINADAS À ANÁLISE DE CO ₂	58
FIGURA 8. FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS DE INTERESSE.....	60
FIGURA 9. FLUXOGRAMA DO MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO.	63
FIGURA 10. PARÂMETROS ANALISADOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DA COLUNA D'ÁGUA REFERENTES À PRIMEIRA CAMPANHA REALIZADA EM PROFUNDIDADE.	69
FIGURA 11. PARÂMETROS ANALISADOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DA COLUNA D'ÁGUA REFERENTES À SEGUNDA CAMPANHA REALIZADA EM PROFUNDIDADE.....	70
FIGURA 12. ESPECTROS DE ABSORTIVIDADE REFERENTES ÀS AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL DAS DUAS COLETAS REALIZADAS.....	73
FIGURA 13. RELAÇÃO ENTRE AS ABSORTIVIDADES ESPECÍFICAS EM 300 E 400 NM E A RAZÃO A ₃₀₀ E A ₄₀₀ NAS OITO ESTAÇÕES AMOSTRAIS PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.	76
FIGURA 14. ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA COM EXCITAÇÃO EM 370 NM PARA AS AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL NAS DUAS COLETAS REALIZADAS. LINHA PONTILHADA EM 450 NM.	79
FIGURA 15. CORRELAÇÕES ENTRE COD E ABSORVÂNCIA EM 254 NM E COD E INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA (EXCITAÇÃO/EMISSÃO=370/450 NM) OBTIDAS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL DAS DUAS COLETAS REALIZADAS.	80
FIGURA 16. ESPECTROS SINCRONIZADOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL NAS DUAS COLETAS REALIZADAS.....	80
FIGURA 17. ESPECTROS DE ABSORTIVIDADE REFERENTES ÀS AMOSTRAS DE ÁGUA EM PROFUNDIDADE DAS DUAS COLETAS REALIZADAS.	82
FIGURA 18. ESPECTROS SINCRONIZADOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE ÁGUA EM PROFUNDIDADE NAS DUAS COLETAS REALIZADAS.....	84

FIGURA 19. RESULTADO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA NAS CINCO AMOSTRAS DE SEDIMENTO ANALISADAS.	85
FIGURA 20. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P1 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.	88
FIGURA 21. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P2 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.	89
FIGURA 22. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P4 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.	89
FIGURA 23. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P6 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.	90
FIGURA 24. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P8 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.	90
FIGURA 25. CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS DOS HPAS INVESTIGADOS NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM P1 E P2 REFERENTES ÀS DUAS COLETAS DE SEDIMENTO REALIZADAS.	97
FIGURA 26. CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS DOS HPAS INVESTIGADOS NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM P4 E P6 REFERENTES ÀS DUAS COLETAS DE SEDIMENTO REALIZADAS.	97
FIGURA 27. CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS DOS HPAS INVESTIGADOS NO PONTO DE AMOSTRAGEM P8 REFERENTES ÀS DUAS COLETAS DE SEDIMENTO REALIZADAS.	98

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PRINCIPAIS COMPRIMENTOS DE ONDA E RAZÕES ENTRE ABSORTIVIDADES UTILIZADOS.	26
TABELA 2. PRINCIPAIS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS E SUAS ORIGENS BIOLÓGICAS.	36
TABELA 3. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE ALGUNS COMPOSTOS DA CLASSE DOS HPAS.	47
TABELA 4. RAZÕES ENTRE HPAS ISÔMEROS E VALORES QUE INDICAM POSSÍVEIS FONTES PETROGÊNICAS E PIROGÊNICAS.	48
TABELA 5. LOCAIS E DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGENS NO RESERVATÓRIO VOSSOROCA.	53
TABELA 6. CAMPANHAS AMOSTRAIS REALIZADAS NO RESERVATÓRIO VOSSOROCA.	54
TABELA 7. VARIÁVEIS AVALIADAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA EM CAMPO E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.	56
TABELA 8. ABERTURA DAS MALHAS DAS PENEIRAS.	64
TABELA 9. ESCALA GRANULOMÉTRICA DE WENTWORTH.	65
TABELA 10. RESULTADOS DE ANÁLISES OBTIDOS DE AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL, REFERENTES ÀS DUAS CAMPANHAS REALIZADAS.	66
TABELA 11. CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO, ABSORBÂNCIAS ESPECÍFICAS E RELAÇÕES ENTRE ABSORBÂNCIAS OBTIDAS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.	74
TABELA 12. VALORES DO COMPRIMENTO DE ONDA DE MÁXIMA INTENSIDADE DE EMISSÃO (PW) COM EXCITAÇÃO DE 370 NM, RAZÃO ENTRE INTENSIDADES DE FLUORESCÊNCIA (FR), DO VALOR DA INTENSIDADE EMITIDA COM EXCITAÇÃO EM 370 NM E DA INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA EMITIDA NO ESPECTRO SINCRONIZADO EMITIDO EM 298 NM NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL NAS DUAS COLETAS REALIZADAS.	77
TABELA 13. CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO, ABSORBÂNCIAS ESPECÍFICAS E RELAÇÕES ENTRE ABSORBÂNCIAS OBTIDAS PARA AMOSTRAS DE ÁGUA DA COLUNA D'ÁGUA PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.	82
TABELA 14. RESULTADOS DO CONTEÚDO DE CARBONO, NITROGÊNIO E FÓSFORO E RAZÕES MOLARES NAS CINCO ESTAÇÕES AMOSTRAIS SELECIONADAS.	86
TABELA 15. RAZÕES ENTRE N-ALCANOS ESPECÍFICOS UTILIZADAS NESTE TRABALHO.	93
TABELA 16. RAZÕES ENTRE HPAS EMPREGADAS NESTE ESTUDO E OS RESPECTIVOS VALORES ENCONTRADOS EM CADA ESTAÇÃO AMOSTRAL REFERENTES À COLETA 1.	99

TABELA 17. RESULTADO DA AVALIAÇÃO INDIVIDUAL DAS RAZÕES ENTRE HPAS
OBTIDAS DOS CINCO PONTOS DE AMOSTRAGEM REFERENTES À PRIMEIRA COLETA.
..... 100

LISTA DE SÍMBOLOS

MON	Matéria Orgânica Natural
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
TOC	Carbono Orgânico Total
OD	Oxigênio Dissolvido
IC	Carbono Inorgânico
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CO ₂	Dióxido de Carbono
SHs	Substâncias Húmicas
UV/Vis	Ultravioleta e Visível
FR	Razão de Fluorescência
PW	Picos Máximos
SUVA ₂₅₄	Absortividade Específica em 254 nm
C	Carbono
N	Nitrogênio
P	Fósforo
TN	Nitrogênio Total
TP	Fósforo Total
OP	Fósforo Orgânico
IP	Fósforo Inorgânico
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
CPI	Índice de Preferência de Carbono
TAR	Razão entre material Terrígeno e Aquático
Ph/Pr	Razão Fitano/Pristano
LMW/HMW	Razão de Cadeias de Baixo Peso Molecular sobre Alto Peso Molecular

Paq	Proporção de Plantas Aquáticas
NaOH	Hidróxido de Sódio
HCl	Ácido Clorídrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
DCM	Diclorometano
GC-FID	Cromatógrafo Gasoso com Detector de Ionização de Chama
APHA	Standard methods for the examination of water and wastewater
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
APA	Área de Preservação Ambiental
LABEAM	Laboratório de Engenharia Ambiental Francisco Borsari Netto
LAMIR	Laboratório de Análise de Minerais e Rochas

RESUMO

A matéria orgânica natural presente nos ecossistemas aquáticos, provenientes de fontes alóctones ou autóctones, apresenta relevantes funções de complexação, sorção e imobilização de muitas substâncias orgânicas, contaminantes e metais pesados, podendo reter ou biodisponibilizar compostos químicos para os organismos aquáticos. Além disto, o conhecimento qualitativo e quantitativo da matéria orgânica permite verificar o nível de poluição de sistemas hídricos. Desta forma, a elucidação e compreensão da composição do material orgânico existente nos corpos d'água são de grande interesse ambiental. Investigou-se a matéria orgânica presente no reservatório Vossoroça, localizado no município de Tijucas do Sul – PR, por meio de análises espectroscópicas e concentração de carbono orgânico dissolvido em amostras de água e das concentrações de C/N/P e perfil de distribuição de determinados hidrocarbonetos alifáticos em amostras de sedimento. No sedimento superficial também foram avaliadas as concentrações de 16 HPAs e algumas relações entre isômeros específicos. De maneira geral, os resultados de espectroscopia de fluorescência e ultravioleta-visível na água superficial indicaram uma predominância de fontes autóctones e alóctones de material orgânico nas campanhas 1 e 2, respectivamente. Pode-se notar a influência do período chuvoso e seco sobre a matéria orgânica presente no reservatório Vossoroça. As concentrações dos compostos elementares avaliados no sedimento indicaram um ambiente com interferências antropogênicas pouco significativas. O perfil dos hidrocarbonetos alifáticos revelou a contribuição de matéria orgânica proveniente de plantas superiores terrestres e também de fontes autóctones. Os 16 HPAs investigados foram detectados em todos os pontos de coleta na primeira campanha e as relações empregadas entre determinados isômeros indicaram origens pirolíticas predominantes destes compostos.

Palavras-chave: Matéria orgânica. Hidrocarbonetos alifáticos. HPAs. Espectroscopia.

ABSTRACT

The organic matter present in natural aquatic ecosystems from autochthonous or allochthonous sources, presents relevant functions of complexation, sorption and immobilization of many organic substances, contaminants and heavy metals, and may retain or biodisponibilizar chemicals to aquatic organisms. Moreover, the qualitative and quantitative knowledge of organic matter can verify the level of pollution of water systems. Thus, elucidation and understanding of the composition of organic material existing in water bodies are of great environmental concern. We investigated the organic matter present in the reservoir Vossoroça located in Tijucas do Sul - PR, by means of spectroscopic analysis and concentration of dissolved organic carbon in water samples and concentrations of C / N / P and distribution profile certain aliphatic hydrocarbons in sediment samples. In the sediment surface were also evaluated the concentrations of 16 PAHs and some relationships between specific isomers. Overall, the results of fluorescence spectroscopy and ultraviolet-visible in the surface water indicated a predominance of autochthonous and allochthonous sources of organic matter in campaigns 1 and 2, respectively. One can notice the influence of the rainy season and dry on organic matter in the reservoir Vossoroça. The elemental concentrations of the compounds evaluated in the sediment indicated an environment with anthropogenic interference minor. The profile of aliphatic revealed the contribution of organic matter from terrestrial higher plants and also from indigenous sources. The 16 investigated PAHs were detected in all samples collected during the first season and the relationships between certain isomers employed indicated predominant pyrolytic origin of these compounds.

Keywords: Organic matter. Aliphatic hydrocarbons. PAHs. Spectroscopy.

1 INTRODUÇÃO

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

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

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

A determinação da qualidade das águas, o monitoramento contínuo e avaliações destinadas a prever futuros impactos das atividades humanas nos corpos d'água são exemplos de estudos que servem como ferramentas essenciais para a gestão dos recursos hídricos, pois possibilitam a compreensão dos processos de integração que ocorrem entre os usos da bacia

hidrográfica e a conservação ou deterioração dos recursos hídricos (TUNDISI, 2008). O reconhecimento de características da matéria orgânica presente em águas naturais e sedimentos é base fundamental para estudos de investigação e monitoramento da qualidade de corpos d'água (BAKER *et al.*, 2007, 2008).

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

Objetiva-se neste trabalho verificar a composição e fontes da matéria orgânica presente em águas superficiais de pontos de amostragens distribuídos sobre o reservatório Vossoroca por meio da utilização das técnicas UV-vis e Fluorescência e análise de dados de campo.

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

Como complemento e embasamento para compreender as fontes e entradas de matéria orgânica no reservatório Vossoroca, avaliou-se as concentrações dos compostos elementares carbono, nitrogênio e fósforo presentes no sedimento e suas relações. A composição granulométrica das

amostras de sedimento foi determinada, pois elucidada e auxilia a compreensão dos resultados obtidos.

A ilustração esquemática da Figura 1 resume os meios de investigação diretos e indiretos para avaliação da matéria orgânica presente no reservatório Vossoroça utilizados neste estudo.

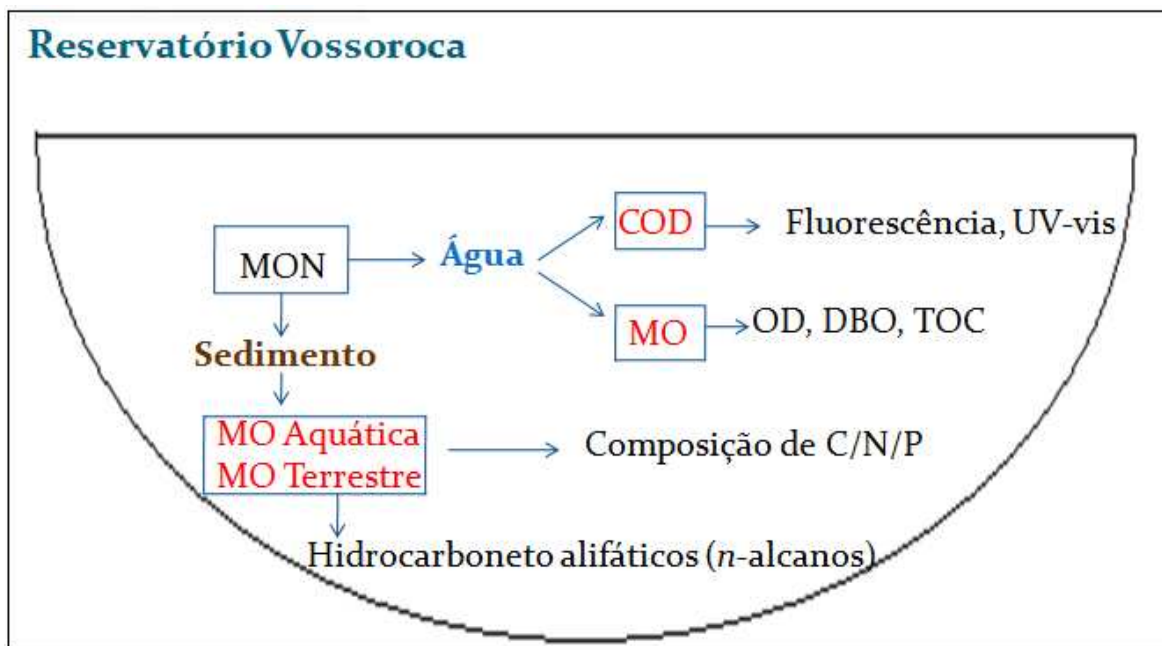


FIGURA 1. MEIOS DE INVESTIGAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA UTILIZADOS NESTE ESTUDO.

FONTES: O AUTOR (2011).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar as características da matéria orgânica presente na água e sedimento em um reservatório de água destinado a geração de energia elétrica, juntamente com a identificação composição química, geoquímica e biogênica do sedimento.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Têm-se como objetivos específicos:

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

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DETERMINAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS

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

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

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

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

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

A MON apresenta grande variação na composição química entre diversos ambientes aquáticos lacustres, possuindo como fontes precursoras a

coluna d'água do próprio sistema hídrico ou solo de regiões adjacentes ao lago (WILKINSON *et al.*, 1997; KELTON *et al.*, 2007). Origens pedogênicas de material orgânico são provenientes da lixiviação do solo contendo subprodutos da decomposição de microrganismos e plantas superiores, sendo que a concentração destes compostos em corpos d'água está relacionada a fatores intrínsecos ao local de estudo, tais como o tipo de drenagem da bacia hidrográfica. Por outro lado, as fontes aquáticas de MON, de acordo com Wilkinson *et al.* (1997) consistem na decomposição de macrófitas aquáticas e plâncton, as quais produzem compostos lábeis como as proteínas e também elevadas quantidades de carboidratos recalcitrantes de alto peso molecular, que incluem polissacarídeos e peptideoglicanos derivados da parede celular. Estes autores ressaltam ainda que, em geral, em ambientes lacustres as macromoléculas hidrofóbicas pedogênicas, tais como ácidos húmicos, polissacarídeos ou lipídeos, ocorrem em baixas concentrações, pois estes compostos estão sujeitos a retenção sobre partículas de solo, enquanto moléculas como proteínas e aminoácidos são suscetíveis a rápidos processos de degradação.

Diversos métodos podem ser empregados para a determinação e caracterização da matéria orgânica em amostras de água de ambientes lacustres e marinhos. Verifica-se uma complexa mistura de substâncias de composições estruturais distintas na constituição do material orgânico. Dentre os parâmetros amplamente difundidos para a determinação quantitativa de material orgânico, destacam-se a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e teor de carbono orgânico (TOC). Para a obtenção de informações qualitativas sobre a parcela de carbono orgânico dissolvido em amostras de águas naturais e efluentes líquidos, podem ser utilizadas as técnicas de espectroscopia na região do ultravioleta visível e de fluorescência, as quais enriquecem os estudos que envolvem a análise da matéria orgânica (OLIVEIRA *et al.*, 2006; AZEVEDO *et al.*, 2008). Nos tópicos seguintes serão abordadas sucintamente as principais formas de avaliação quantitativa e qualitativa da matéria orgânica dissolvida presente em águas naturais.

3.2.1 Análises quantitativas da matéria orgânica em águas naturais

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

A demanda química de oxigênio representa a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica, biodegradável ou não, sendo simulada através da adição de substâncias químicas oxidantes em meio ácido na amostra de água e efluentes. Tem-se que altos valores de DQO reduzem quantitativamente o oxigênio disponível no corpo hídrico, prejudicando a existência da vida aquática. O íon dicromato é amplamente utilizado como agente oxidante nos diversos métodos de determinação de DQO, devido ao elevado poder oxidativo, facilidade de manipulação e aplicabilidade pouco restrita. Dentre as metodologias existentes para obtenção de DQO mais difundidas, destacam-se os métodos de refluxo fechado (titulométrico e colorimétrico) e refluxo aberto (APHA, 1998).

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

parcelas do material orgânico que contém carbono, apenas a fração biodegradável neste caso.

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

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

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

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

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

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

A outra parcela do COD, denominada fração não-húmica é representada por compostos nitrogenados (aminoácidos livres, peptídeos e proteínas), carboidratos solúveis, lipídeos totais (triglicerídeos e ácidos graxos) e vitaminas e enzimas (ESTEVEZ, 1998).

3.2.2 Análises qualitativas da matéria orgânica em águas naturais

Conforme mencionado anteriormente, as análises de investigação da matéria orgânica presente em águas naturais e efluentes, tais como DBO, DQO e TOC podem ser complementadas com valiosas informações qualitativas do material orgânico, obtidas por meio de análises espectrofotométricas. As técnicas de absorvância na faixa do ultravioleta e visível (UV/Vis) e intensidade de emissão de fluorescência podem ser aplicadas para caracterização da composição estrutural e fontes do COD (WESTERHOFF e ANNING, 2000). Lu *et al.* (2003) ressaltaram que dentre as vantagens da utilização dos métodos espectrofotométricos, destaca-se o dispensável processo de separação e pré-concentração da matéria orgânica natural.

Diferenças estruturais entre substâncias húmicas de origem terrestre e aquática são fundamentais na distinção entre as fontes de matéria orgânica natural nas análises de espectroscopia na região do ultravioleta e visível e emissão de fluorescência. De acordo com Aiken e Cotlaris (1995) as SHs provenientes de material pedogênico apresentam lignina na composição estrutural e elevada quantidade de anéis aromáticos contendo oxigênio. Por outro lado, nas SHs de origem de macrófitas aquáticas e fitoplâncton, observam-se a presença mais acentuada de carbono alifático. Outro importante aspecto que colabora na verificação da predominância de fontes autóctones e alóctones da MON em corpos d'água está relacionado ao fato de que a absorção na faixa UV e emissão de fluorescência para compostos orgânicos de origem aquática é cerca de dez vezes menor em relação ao material pedogênico presente em sistemas aquáticos (ZUMSTEIN e BUFFLE, 1989; WILKINSON *et al.*, 1997)

Westerhoff e Anning (2000) utilizaram a absorvância da energia da luz ultravioleta e visível e intensidade de emissão de fluorescência para caracterizar a composição estrutural e prováveis fontes de COD. Segundo estes autores, ambas as técnicas são função da estrutura molecular que constitui o carbono orgânico, além disto, a intensidade de fluorescência depende de um complexo conjunto de propriedades estruturais do COD que incluem: peso molecular, tipos de ligação do carbono e funcionalidades de grupos carboxila.

A técnica de espectroscopia na faixa do ultravioleta e visível tem sido usada desde a década de 30 para caracterização de águas naturais e residuárias (PONS *et al.*, 2004). A capacidade de absorção luz ultravioleta de muitas substâncias presentes em águas naturais e efluentes, tais como taninos, ligninas, substâncias húmicas e diversos compostos aromáticos (APHA, 1998) torna esta análise de espectroscopia bastante útil em estudos destinados a identificar a composição estrutural do COD (PEURAVUORI e PIHLAJA, 1997; ARTINGER *et al.*, 2000; PONS *et al.*, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2006; AZEVEDO *et al.*, 2008). Segundo Pons *et al.*, 2004, esta análise é sensível a turbidez, no entanto, práticas como a filtração da amostra ou correção usando um segundo comprimento de onda na faixa do visível podem reduzir esta limitação.

Algumas razões e comprimentos de onda específicos são utilizados para demonstrar a presença de compostos característicos da MON (CHEN *et al.*, 2002). Chen *et al.* (2002) e Peuravuori e Pihlaja (1997) empregaram a razão A_{250}/A_{365} (250/365nm) para avaliar as proporções da estrutura molecular e aromaticidade de compostos, sendo a razão destas absorptividades inversamente proporcional ao grau de aromaticidade e ao peso molecular das substâncias húmicas solúveis.

Chen *et al.* (2002) e Oliveira *et al.* (2006) utilizaram a razão A_{465}/A_{665} (465/665nm) com objetivo de verificar a aromaticidade de compostos orgânicos, tamanho da partícula e peso molecular. Segundo estes autores, a razão A_{465}/A_{665} é inversamente proporcional ao grau de aromaticidade dos compostos orgânicos, a massa molecular e ao tamanho da partícula. Valores menores que 5 desta razão indicam a predominância de ácidos húmicos, enquanto valores entre 6 e 8 ocorrem em casos de elevadas quantidades de ácidos fúlvicos.

A razão entre as absorptividades nos comprimentos de onda 300 e 400 nm (A_{300}/A_{400}) e as absorbâncias em 300 nm e 400nm caracterizam a presença de ácidos húmicos e fúlvicos (ARTINGER *et al.*, 2000), sendo que um aumento na absorção específica e decréscimo na razão A_{300}/A_{400} são indicativos de um crescimento na humificação, aromaticidade e peso molecular das SHs. Artinger *et al.* (2000) determinaram que valores obtidos da razão A_{300}/A_{400} maiores que

3,5 sugerem a presença de ácidos fúlvicos e resultados menores que 3,5 correspondem a ácidos húmicos.

A absorvância em comprimentos de onda específicos normalizada pelos valores de COD pode ser utilizada na caracterização de fontes e composição do COD. Rostan e Cellot (1995) sugerem que a razão A_{285}/COD ($\text{L g}^{-1} \text{cm}^{-1}$) indica a composição principal do carbono orgânico dissolvido. Segundo estes autores, quando o valor desta razão se situa próximo de $20 \text{ L g}^{-1} \text{cm}^{-1}$, considera-se que o COD é formado essencialmente por ácidos fúlvicos, no entanto, valores abaixo de $10 \text{ L g}^{-1} \text{cm}^{-1}$ indicam a presença de carbonos alifáticos provenientes da produção primária. A absorvância específica na região do ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm, empregada por Westerhoff e Anning (2000) visa caracterizar fontes autóctones ou alóctones de COD. Westerhoff e Anning (2000) estabeleceram dois padrões para diferenciar a matéria orgânica, sendo estes: aproximadamente $4,4 \text{ L mg}^{-1}\text{m}^{-1}$ para ácidos fúlvicos e cerca de $1,2 \text{ L mg}^{-1}\text{m}^{-1}$ para matéria orgânica de fonte autóctone. A Tabela 1 resume as principais razões e absorvâncias específicas utilizadas na caracterização e determinação das fontes de COD.

TABELA 1. PRINCIPAIS COMPRIMENTOS DE ONDA E RAZÕES ENTRE ABSORTIVIDADES UTILIZADOS.

Comprimento de Onda (nm)	Evidências de interesse	Referências
A_{250}/A_{365}	Proporções da estrutura molecular e aromaticidade de composto	Chen <i>et al.</i> (2002) e Peuravuori e Pihlaja (1997)
A_{465}/A_{665}	Aromaticidade de compostos orgânicos, tamanho da partícula e peso molecular	Chen <i>et al.</i> (2002) e Oliveira <i>et al.</i> (2006)
A_{300}/A_{400}	Presença de ácidos húmicos e fúlvicos	Artinger <i>et al.</i> (2000)
A_{285}/COD	Composição principal do carbono orgânico dissolvido	Rostan e Cellot (1995)
254	Fontes autóctones ou alóctones de COD	Westerhoff e Anning (2000)

FONTE: KNAPIK (2009) (adaptado).

A espectroscopia de emissão de fluorescência, assim como a análise de espectroscopia na região do ultravioleta visível, pode fornecer valiosas informações sobre a matéria orgânica natural presente em corpos d'água. Utiliza-se a técnica de fluorescência como complemento em estudos de avaliação da qualidade da água, pois possibilita a identificação de origens autóctones e alóctones da matéria orgânica. Pons *et al.* (2004) afirmam que muitos compostos biológicos, tais como proteínas, enzimas, coenzimas, pigmentos e metabólitos primários e secundários apresentam uma emissão fluorescente característica após excitação por luz visível ou faixa próxima da região do ultravioleta. Segundo Hautala *et al.* (2000) a estrutura molecular sobre a qual é incidida feixes luminosos exibe particular efeito na intensidade de fluorescência emitida, que será inversamente proporcional ao tamanho molecular do composto húmico.

Em geral, a fluorescência é mais sensível em relação aos métodos de absorvância, no entanto, esta técnica apresenta menor susceptibilidade à turbidez do meio (PONS *et al.*, 2004). Diversos fatores ambientais interferem nas análises de fluorescência de maneira mais acentuada em relação ao método de absorvância, dentre estes, pode-se destacar: tipo de solução, pH, força iônica, temperatura, potencial redox do meio e interações com íons metálicos e substâncias orgânicas (SENESI, 1990).

Para diferenciar e classificar os diversos tipos de substâncias húmicas, a espectroscopia de emissão de fluorescência pode ser empregada nos modos de emissão, excitação ou sincronizado. De acordo com Senesi (1990), o espectro de emissão é obtido por meio da medida da varredura de intensidade de radiação emitida em função de um comprimento de onda de excitação previamente fixado. Por outro lado, tem-se o espectro de excitação através da medida da intensidade da emissão em um comprimento de onda fixo em função da varredura do comprimento de onda de excitação. O espectro sincronizado é determinado por uma varredura simultânea dos comprimentos de onda de emissão e excitação, que ocorre em uma constante diferença de comprimento de onda ($\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{exc}$).

Diferenças entre espectros indicam possíveis fontes de COD no meio aquático. De acordo com Westerhoff e Anning (2000), um comprimento de onda de emissão com elevada intensidade indica contribuições autóctones para a MON caso o pico de comprimento de onda se situe abaixo de 450 nm, no entanto, em situações nas quais o pico de comprimento de onda ocorre acima de 450 nm, considera-se predominância de COD de origem alóctone. Outra maneira de distinção da origem da matéria orgânica presente em corpos d'águas consiste na observação da declividade do espectro de fluorescência entre as intensidades de fluorescência nos comprimentos de onda de 450 nm e 500 nm, denominado razão de fluorescência (FR) (WESTERHOFF e ANNING, 2000). Valores de FR maiores que 1,8 revelam possíveis fontes autóctones, enquanto valores de FR menores que 1,5 indicam origens alóctones de material orgânico dissolvido.

A fluorescência da MON pode ser utilizada para monitorar o efeito da descarga de efluentes em corpos d'água, sendo, em geral, reconhecidas duas regiões do espectro, uma relacionada a ácidos fúlvicos ($\lambda_{exc} \approx 330$ nm, $\lambda_{em} \approx 420$ nm) e outra a ácidos húmicos ($\lambda_{exc} \approx 380$ nm, $\lambda_{em} \approx 470$ nm) (PONS *et al.*, 2004).

Diversos comprimentos de onda de excitação podem ser aplicados para caracterizar a matéria orgânica dissolvida em águas naturais. Pons *et al.* (2004) sugere o uso do comprimento de onda de 280 nm para identificar a MON de efluentes industriais e domésticos. Por outro lado, as propriedades estruturais e funcionais da MON podem ser avaliadas com excitação em 340 nm (CHEN *et*

al., 2002; PONS *et al.*, 2004). O comprimento de onda de 314 nm é indicado para caracterização da MON e do COD (FRIMMEL, 1998; WESTERHOFF e ANNING, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2006; AZEVEDO *et al.*, 2008), enquanto a excitação em 370 nm caracteriza COD e substâncias húmicas em água, solos e sedimentos (WESTERHOFF e ANNING, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2006; AZEVEDO *et al.*, 2008).

Por meio de espectros sincronizados Peuravuori *et al.* (2002) classificaram, diferenciaram e caracterizaram substâncias húmicas aquáticas. Dentre as diversas diferenças de comprimento de onda ($\Delta\lambda$) empregadas na obtenção de espectros sincronizados, o $\Delta\lambda = 18$ nm tem sido empregado em pesquisas que visam o estudo MON, especificamente as frações dominadas de ácidos fúlvicos e húmicos em águas superficiais (PEURAVUORI *et al.*, 2002; AZEVEDO *et al.*, 2006).

3.3 A IMPORTÂNCIA DOS SEDIMENTOS NOS CORPOS D'ÁGUA

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

O sedimento é amplamente utilizado em estudo paleolimnológicos que buscam a avaliação da evolução histórica, temporal e mudanças nas atividades antrópicas de comunidades próximas aos sistemas hídricos (ESTEVES, 1998). Segundo o mesmo autor, esta matriz ambiental pode ser empregada em

determinações do estado trófico e do nível de poluição de ambientes aquáticos, além disto, desempenham relevante papel na dinâmica de nutrientes dos corpos d'água. Portanto, os sedimentos possuem fundamental importância nos ecossistemas aquáticos, pois são propícios a serem depósitos de diversos contaminantes, matéria orgânica e nutrientes (BRAMORSKI, 2004). Os sedimentos podem ainda contribuir com processos ecológicos desenvolvidos na coluna d'água, desta forma, estudos relacionados a estoques de nutrientes na porção sedimentar dos corpos d'água lacustres apresentam elevada significância (BRAMORSKI, 2004).

O material sedimentar encontrado nos corpos d'água pode fornecer importantes informações a respeito da origem matéria orgânica e da variedade da biota que produz material orgânico sedimentado (MEYERS, 2003). Dentre as principais origens da matéria orgânica em sedimentos, tem-se a produção primária, que ocorre no interior do corpo hídrico, e material terrestre, o qual atinge o corpo receptor por meio de escoamento superficial. Estas duas fontes apresentam razões molares de C/N/P distintas (OLIVEIRA e MADUREIRA, 2010). Meyers (2003) afirma que são possíveis distinções entre matéria orgânica derivada das plantas vasculares e não-vasculares por meio da composição elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (CHNO).

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

Ruttenberg e Goni (1997) sugerem que a razão entre carbono/nitrogênio (C/N) é um indicador confiável de fontes de matéria orgânica em ecossistemas aquáticos. De acordo com Meyers (1994) a matéria orgânica lacustre proveniente de algas contém baixas quantidades de celulose e altas concentrações de proteína, desta forma, possui em geral razão molar C/N entre 4 e 10. Por outro lado, plantas terrestres vasculares, as quais apresentam pouca proteína e muita celulose, usualmente têm valores da razão C/N

próximos ou maiores que 20. Ruttenberg e Goni (1997) especificam que a matéria orgânica, produzida principalmente pela comunidade planctônica, tem a razão C/N entre 6 e 8, enquanto bactérias possuem valores entre 4 e 5.

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

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

3.4 OS HIDROCARBONETOS COMO MARCADORES GEOQUÍMICOS

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

De acordo com Daskalou *et al.* (2009) hidrocarbonetos introduzidos em sedimentos de lagos tendem a apresentar um elevado tempo de residência devido a fatores como (a) elevado peso molecular, baixa solubilidade e pressão de vapor, que facilitam a associação destes compostos com as partículas de sedimento e (b) a pequena suscetibilidade a degradação em relação a maioria das formas de matéria orgânica, devido a falta de grupos funcionais que

promovam uma maior reatividade química. Segundo Readman *et al.* (2002) sedimentos anóxicos com predominância de silte atuam com importantes depósitos de hidrocarbonetos, os quais podem permanecer inalterados durante anos.

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

A fração de hidrocarbonetos presente na matéria orgânica de sedimentos recentes de lagos é uma combinação de componentes sintetizados biologicamente, compostos originados de alterações diagênicas de material biológico e materiais de origem antropogênica, principalmente resíduos de petróleo (DASKALOU *et al.*, 2009). Desta forma, os hidrocarbonetos são encontrados no sedimento como uma mistura complexa de inúmeras fontes e a distinção entre origens biogênicas e antrópicas envolve o emprego de diversos marcadores moleculares ou geoquímicos (ZAGHDEN *et al.*, 2007; MEDEIROS *et al.*, 2005). Segundo Medeiros *et al.* (2005) os marcadores geoquímicos são compostos orgânicos específicos que mesmo após ao transporte, mantém características únicas de seus precursores originais, sem modificações estruturais e químicas.

Dentre os diversos marcadores moleculares existentes, os hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) se apresentam como compostos orgânicos comumente utilizados em conjunto em estudos para avaliar fontes de matéria orgânica e investigar a poluição

antrópica por petróleo e derivados em sedimentos límnicos e marinhos (TOLOSA *et al.*, 2004; YUNKER *et al.*, 2002b; WANG *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2007; ZAGHDEN *et al.*, 2007; NEMIROVSKAYA e BREKHOVSKIKH, 2008; HORI *et al.*, 2009; BAKHTIARI *et al.*, 2010). Segundo Volkman *et al.* (1992) curtas cadeias de alcanos e estruturas aromáticas simples são degradadas rapidamente, no entanto, complexas moléculas cíclicas raramente são afetadas e podem apresentar grande utilidade como fontes de investigação.

3.5 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS

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

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

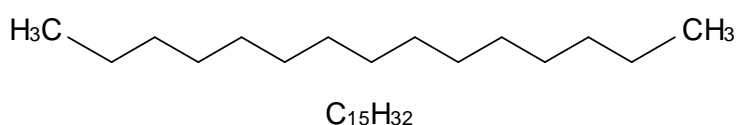


FIGURA 2. EXEMPLO DE UM n-ALCANO.

FONTE: O AUTOR (2011).

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

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

O emprego de *n*-alcanos como indicadores geoquímicos da origem da matéria orgânica em ambientes aquáticos lacustres e marinhos, fundamenta-se em características químicas destes compostos, tais como a baixa susceptibilidade a degradação microbiana em relação a outros tipos de matéria orgânica (MEYERS, 2003; SEKI *et al.*, 2010), pequena solubilidade e hidrofobicidade natural. O transporte destas moléculas em direção ao fundo dos corpos d'água é favorecido pelo contínuo assentamento de material particulado, o que torna os sedimentos límnicos grandes reservatórios de longo prazo destes hidrocarbonetos (WANG *et al.*, 2007).

O emprego dos *n*-alcanos na identificação das fontes de matéria orgânica em sedimentos aquáticos é facilitado, pois a distribuição molecular destes hidrocarbonetos, em geral, indica diferentes origens biológicas (XIA *et*

al., 2008). De acordo com Doskey e Andren (1991) as várias características dos hidrocarbonetos alifáticos podem ser usadas para a obtenção de informações sobre fontes precursoras destes compostos. Por outro lado, hidrocarbonetos provenientes de atividades humanas apresentam características químicas intrinsecamente relacionadas a estes compostos (DOSKEY e ANDREN, 1991).

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

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

A presença de maneira significativa de heptadecano, *n*-C17, juntamente com a ausência deste composto em amostras de sedimento de diferentes

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

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

Altas concentrações de cadeias carbônicas pares no perfil de distribuição de *n*-alcanos na geosfera não são comuns (EKPO *et al.*, 2005), no entanto, a ocorrência de suaves distribuições destes compostos entre *n*-C20 a *n*-C30 está associada, em geral, a fontes tais como, organismos microbianos, detritos de algas, degradação bacteriana e processos redutivos (ELIAS *et al.*, 1997). Elias *et al.* (1997) ressaltaram que a produção bacteriana de *n*-alcanos que variam de *n*-C14 a *n*-C31, com picos máximos de um ou dois compostos nesta faixa, consiste em uma ocorrência relativamente comum no ambiente aquático. Por outro lado, a predominância de estruturas *n*-C18, *n*-C20 e *n*-C22, como verificado em Elias *et al.* (1997) e Ekpo *et al.* (2005) foram atribuídos a fontes autóctones, tais como degradação bacteriana e detritos de algas. Na Tabela 2, encontram-se descritos os principais hidrocarbonetos alifáticos alcanos citados na literatura e suas possíveis origens biológicas.

TABELA 2. PRINCIPAIS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS E SUAS ORIGENS BIOLÓGICAS.

Compostos	Origens Biológicas	Referências
<i>n</i> -C27, <i>n</i> -C29 e <i>n</i> -C31	Ceras epicuticulares de plantas superiores terrestres	EGLINTON e HAMILTON (1963, 1967); CRANWELL (1973);

CRANWELL *et al.* (1987); RIELEY *et al.* (1991)

<i>n</i> -C21, <i>n</i> -C23 ou <i>n</i> -C25	Macrófitas aquáticas submersas ou flutuantes	CRANWELL (1984); FICKEN <i>et al.</i> (2000)
<i>n</i> -C16, <i>n</i> -C17 ou <i>n</i> -C19	Algas aquáticas e bactérias fotossintéticas	CRANWELL <i>et al.</i> (1987)
<i>n</i> -C18, <i>n</i> -C20 e <i>n</i> -C22	Fontes autóctones, tais como degradação bacteriana e detritos de algas	ELIAS (1997) e EKPO (2005)

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

3.5.1 Índice de Preferência de Carbono (CPI)

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

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

A ampla utilização do CPI tem sido observada desde a criação do índice, devido sua utilidade na distinção de contribuição de fontes biogênicas, como plantas superiores terrestres, em relação a fontes antropogênicas, tais como poluição por derivados de petróleo (ABOUL-KASSIM e SIMONEIT, 1996;

WANG *et al.*, 2009). Aboul-Kassim e Simoneit (1996) descreveram que a ocorrência de valores de CPI maiores que a unidade corresponde à presença *n*-alcanos de origem natural, no entanto, CPIs inferiores a um expressam contaminação antropogênica por petróleo. Eglinton e Hamilton (1963) relataram que valores de CPI entre 3 e 20 indicam a contribuição de plantas superiores no perfil de *n*-alcanos. Medeiros e Bicego (2004), classificaram valores intermediários de CPI (1 a 3) como sendo indicativo de ambas entradas biogênicas e de combustíveis fósseis.

3.5.2 Razão entre material Terrígeno e Aquático (TAR)

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

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

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

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

3.5.3 Razão Fitano/Pristano (Ph/Pr)

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

Condições anóxicas e/ou ambientes redutores promovem a clivagem da cadeia lateral do fitil, produzindo fitol ($C_{20}H_{40}O$), o qual sofre redução a dihidrofitol e em seguida é transformado em fitano (C_{19}). Por outro lado, em sedimentos com presença de oxigênio ocorre a conversão de fitol a pristano pela oxidação do fitol a ácido fitênico, com posterior descarboxilação a pristeno, e redução a pristano (C_{20}) (PETERS *et al.*, 2005). Portanto, as concentrações de fitano e pristano indicam condições óxicas ou anóxicas de sedimentação do meio aquático (DIDYK *et al.*, 1978). A Figura 3 ilustra de forma simplificada a origem diagênica do fitano e pristano por meio do fitol, um álcool derivado da clorofila-*a* amplamente encontrado na natureza.

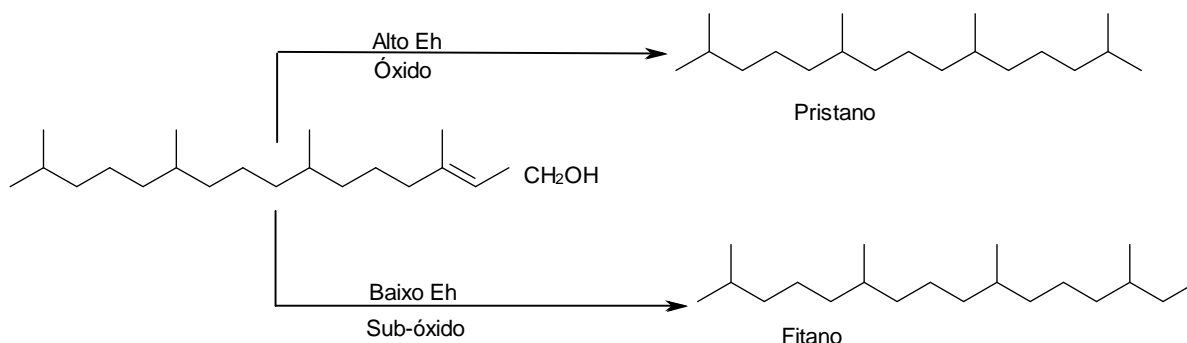


FIGURA 3. REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE PRISTANO E FITANO A PARTIR DO FITOL, UM CONSTITUINTE DA CLOROFILA-*a*.
FONTE: O AUTOR (2011).

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

De acordo com Steinhauer e Boehm (1992), a predominância de pristano em relação ao fitano indica fontes biogênicas destes compostos e a razão pristano/fitano (Pr/Ph) em sedimentos não contaminados se apresenta maior que a unidade, geralmente entre 3 e 5. Diversos estudos empregaram a razão pristano/fitano para associar a presença destes compostos a processos diagênicos ou interferência antrópica (ZAGHDEN *et al.*, 2005; MILLE *et al.*, 2007; ER-RAIOUI *et al.*, 2009; JENG *et al.*, 2008; WAGENER *et al.*, 2010).

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

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

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

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

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

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

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

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

3.5.5 Proporção de Plantas Aquáticas (P_{aq})

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

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

A partir de dados obtidos do estudo, Ficken *et al.* (2000) atribuíram resultados de P_{aq} menores que 0,1 a plantas terrestres, valores intermediários

de 0,1 a 0,4 a macrófitas emergentes e valores entre 0,4 a 1,0 a macrófitas submersas/flutuantes. Ficken *et al.* (2000) ressaltaram ainda que extratos de sedimento podem apresentar misturas de entradas duas ou mais fontes de hidrocarbonetos alifáticos, adotando valores intermediários de 0,1 a 0,4 como indicativo de múltiplas origens dos *n*-alcanos, tais como plantas terrestres, macrófitas emergentes e macrófitas submersas/flutuantes.

3.6 OS *n*-ALCANOS NO CONTEXTO DE ESTUDOS PALEOLIMNOLÓGICOS

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

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

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

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

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

3.7 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

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

Os HPAs ocorrem no ambiente devido a fenômenos naturais ou a atividades antrópicas (MAGALHÃES *et al.*, 2007; LOPES *et al.*, 1996), sendo a maior parcela de HPAs emitidos para o ambiente de natureza humana (WITT, 1995; BAUMARD *et al.*, 1998). Atividades vulcânicas, queima espontânea de

florestas e a biossíntese realizada por algas, bactérias e fungos são exemplos de fontes naturais de HPAs (WITT, 1995; BETTIN *et al.*, 2005). A produção antropogênica destes compostos e lançamento no ambiente ocorre principalmente por meio de pirólise a altas temperaturas de combustíveis fósseis ou biomassa e catagenesis a baixas temperaturas (MURI e WAKEHAM, 2009).

As tecnologias que apresentam como subprodutos HPAs podem ser móveis ou estacionárias (LOPES *et al.*, 1996). As primeiras envolvem motores de combustão interna de veículos de transporte de carga e passageiros, enquanto as fontes estacionárias compreendem sistemas de aquecimento doméstico com o emprego de combustão de madeira ou carvão, fumaça de cigarro, fotocopiadoras, exaustão de processo de incineração, produção de energia baseada em petróleo e carvão, atividades industriais como fundição de alumínio, produção de coque, manufatura de asfalto ou produtos de borracha (BOSTRÖM *et al.*, 2002; NETTO *et al.*, 2000). Quando lançados no ambiente, os HPAs se redistribuem entre as fases gasosa e particulada e são removidos da atmosfera por meio da deposição na superfície da Terra (LI *et al.*, 2009).

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

Determinados HPAs são tóxicos, carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos e em virtude do risco à saúde humana, alguns compostos desta classe estão inclusos lista na de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) (Figura 4). A capacidade de alguns HPAs de sofrer metabolizações ou agir diretamente sobre a estrutura do DNA humano torna elevado o potencial carcinogênico e mutagênico destes compostos (MOREIRA e BAREK, 1995). HPAs de elevado peso molecular, que possuem de quatro a seis anéis benzênicos, apresentam alto risco de causar câncer, enquanto os compostos de baixo peso molecular, com dois ou três anéis aromático, exibem potencial de causar toxicidade aguda em humanos (NETTO *et al.*, 2000).

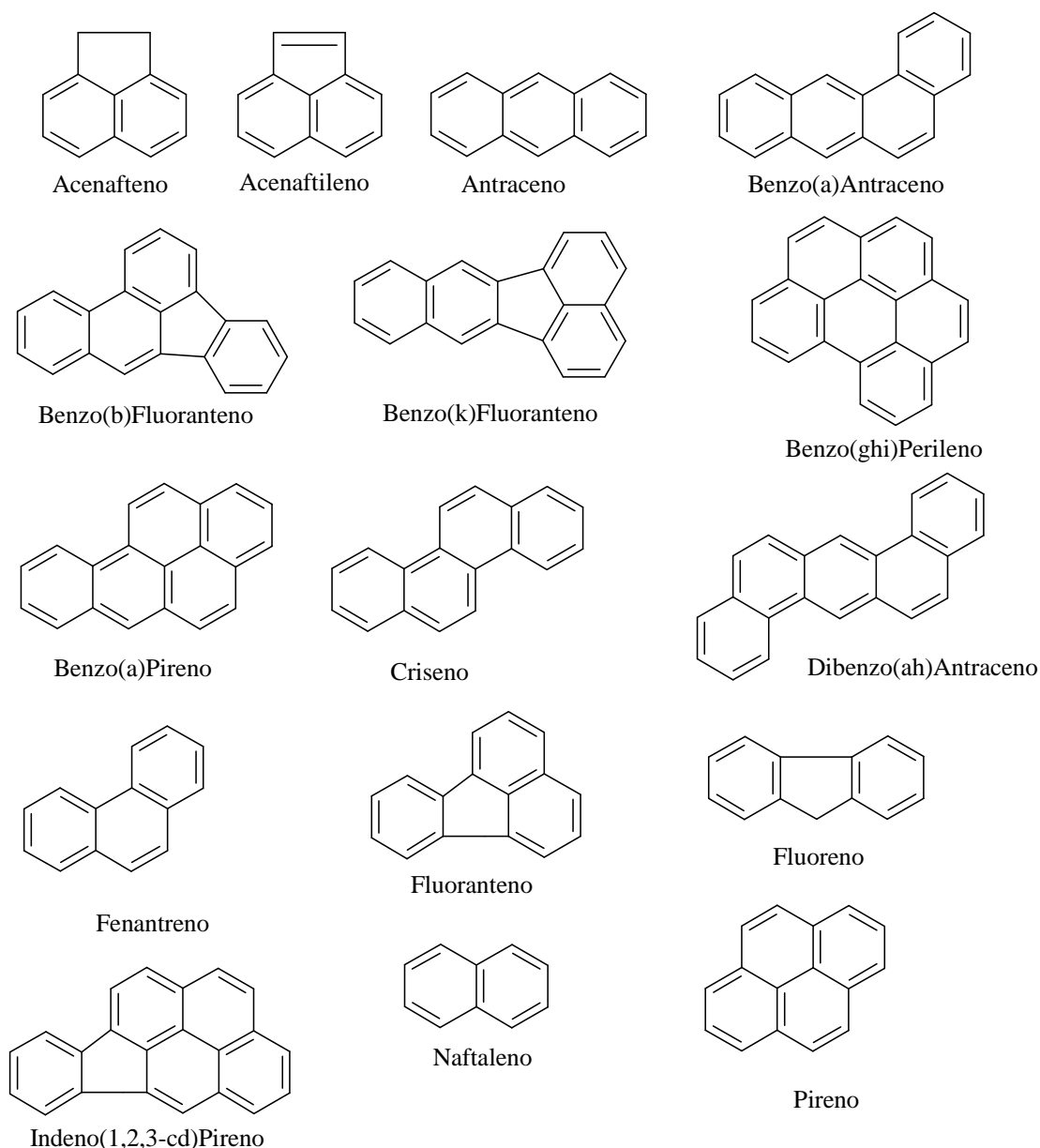


FIGURA 4. ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS 16 HPAs PRESENTES NA LISTA DE POLUENTES PRIORITÁRIOS DA EPA.

FONTE: SCHIMER *et al.* (1998).

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

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

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

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

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

HPAs mais pesadas (NETTO *et al.*, 2000). A Tabela 3 apresenta propriedades físicas e químicas de alguns dos 16 HPAs prioritários segundo a USEPA.

TABELA 3. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE ALGUNS COMPOSTOS DA CLASSE DOS HPAs.

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

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

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

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

An/(An+Phe) e Flt/(Flt+Pyr) são indicativos de contribuições pirogênicas, com ressalvas à exceções.

Outro indicativo de possíveis origens de HPAs em sedimentos é a predominância de altas concentrações de hidrocarbonetos contendo mais de quatro anéis aromáticos, fato que indica misturas de HPAs formados durante a combustão de combustíveis fósseis (GOGOU *et al.*, 2000). Na Tabela 4 estão apresentados alguns valores característicos dos índices entre HPAs isômeros mais comumente utilizados.

TABELA 4. RAZÕES ENTRE HPAS ISÔMEROS E VALORES QUE INDICAM POSSÍVEIS FONTES PETROGÊNICAS E PIROGÊNICAS.

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

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

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

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

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

De maneira geral, Baumard *et al.* (1998) salientaram que os diversos índices entre HPAs, alguns destes citados na Tabela 3, baseiam-se fundamentalmente em processos de formação dos HPAs, os quais são dependentes da temperatura. Segundo os mesmos autores, durante as transformações a baixas temperaturas, como as que ocorrem durante o processo de catagenese da matéria orgânica e que origina o petróleo, a distribuição dos HPAs é governada por propriedades termodinâmicas. Por

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

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

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ÁREA DE ESTUDO

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

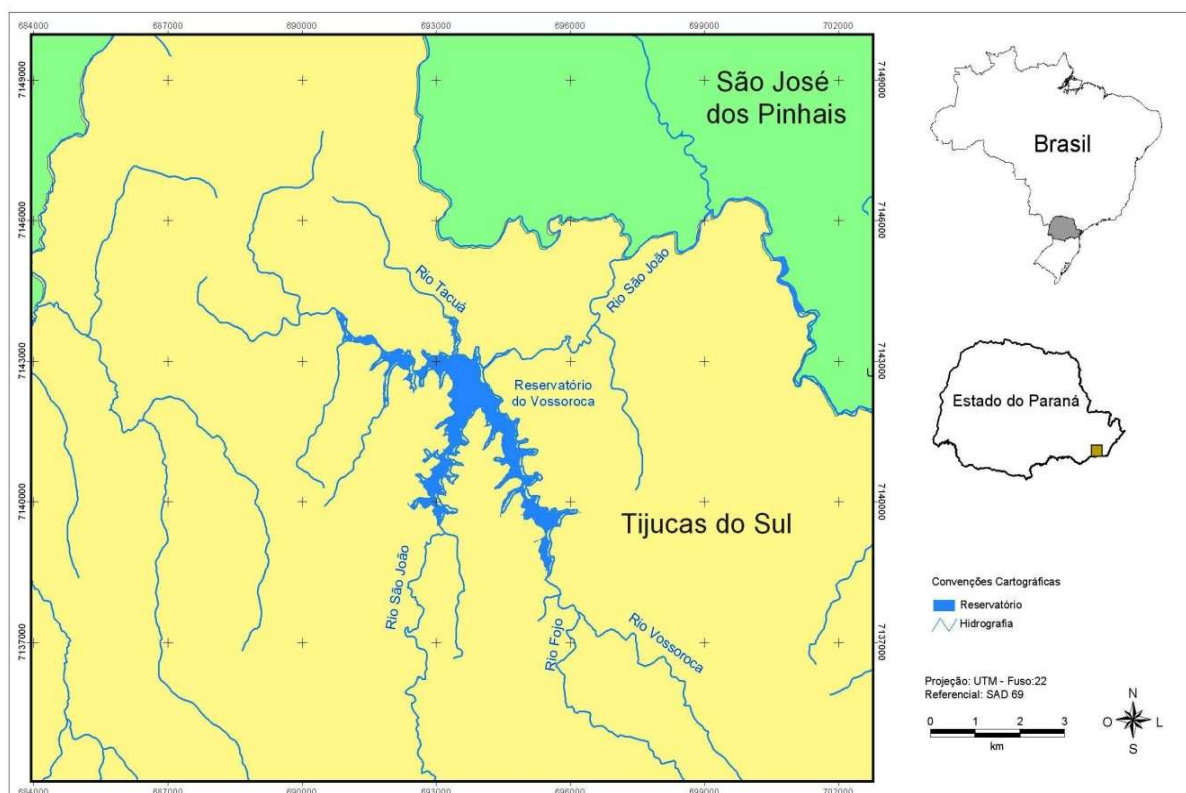


FIGURA 5. RESERVATÓRIO VOSSOROÇA E HIDROGRAFIA LOCAL.

Grande parte da área de cobertura do reservatório Vossoroça está inserida na Área de Preservação Ambiental (APA) de Guaratuba, com exceção de duas pequenas porções ao sul da rodovia BR-376. Esta área de preservação foi criada pelo Decreto Estadual nº 1.234 de 27 de Março de 1992, abrange parcialmente os territórios dos municípios de Matinhos, Paranaguá, São José dos Pinhais, Tijucas do Sul e grande parte do município de

Guaratuba e está compreendida sobre o Primeiro Planalto, Serra do Mar e a maior parcela da Planície Litorânea, incluindo a Baía de Guaratuba (KANTEK *et al.*, 2009).

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

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

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

O reservatório Vossoroça, localizado no município de Tijucas do Sul (Figura 5) e está situado sobre a rodovia BR-376 que liga a região Sul à região Sudeste do Brasil. Embora a represa esteja inserida na área de preservação, APA de Guaratuba, considera-se a possibilidade da presença de compostos

orgânicos tóxicos originados pelo intenso tráfego da rodovia, que introduz na represa, por meio de deposição aérea, compostos derivados do petróleo, tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos. Outras fontes de compostos orgânicos no local de estudo são as atividades agrícolas que ocorrem no percurso do rio São João, a montante da represa.

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

4.2 ESTAÇÕES AMOSTRAIS

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

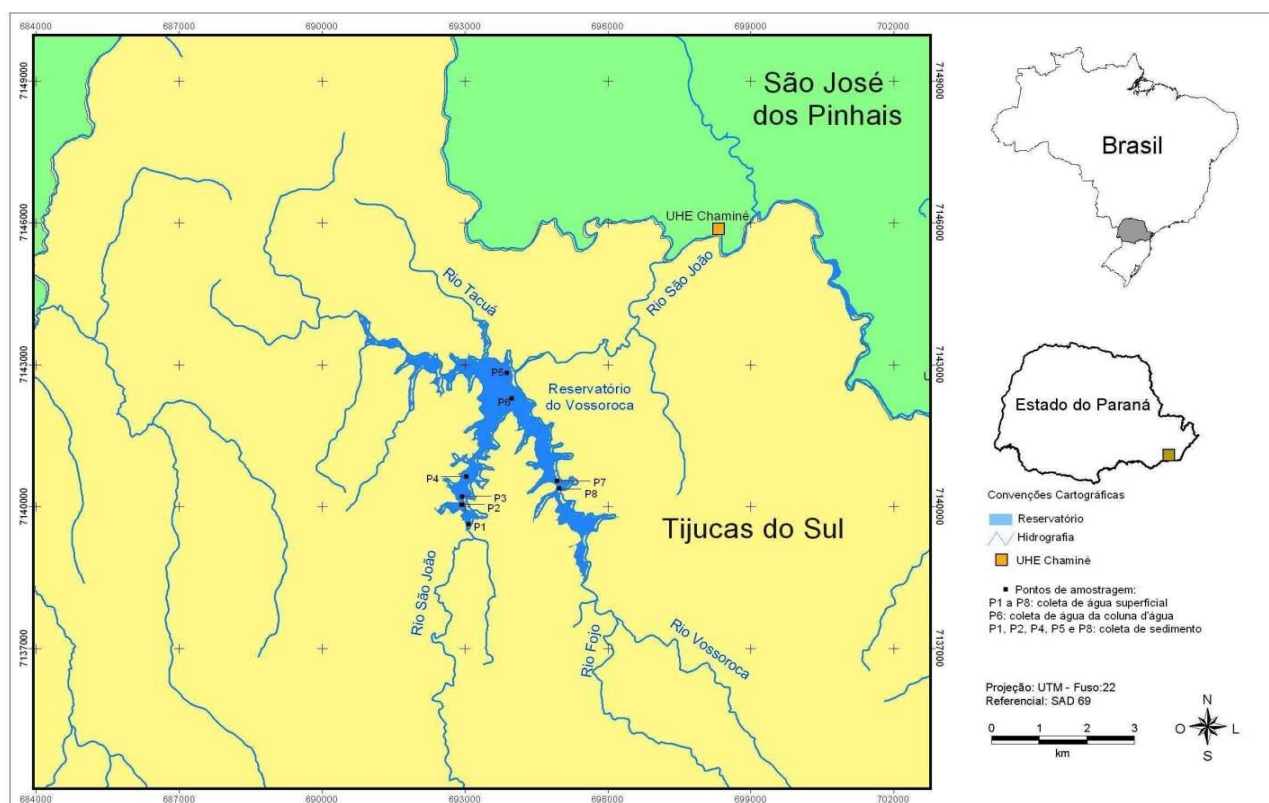


FIGURA 6. RESERVATÓRIO VOSSOROCA COM OS PONTOS DE AMOSTRAGEM SELECIONADOS EM DESTAQUE.

Os pontos selecionados para a realização das amostragens, as respectivas descrições dos locais e as coordenadas geográficas estão apresentados na Tabela 5. Constam no Anexo A imagens dos pontos de coleta no reservatório Vossoroça.

TABELA 5. LOCAIS E DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGENS NO RESERVATÓRIO VOSSOROCA.

Local de amostragem	Código	Descrição	Coordenada Geográfica	
			Latitude (S)	Longitude (W)
Entrada Reservatório	P1	Vegetação densa nas margens, presença de folhas e galhos de árvores sobre a água;	25° 51,2881'	49° 04,5771'
Ponte 1 (lado N/S)	P2	Tráfego intenso de veículos sobre a ponte, presença de gramíneas nas margens;	25° 50,9878'	49° 04,6702'
Ponte 1 (lado N/S)	P3	Tráfego intenso de veículos sobre a ponte, presença de gramíneas nas margens;	25° 50,9315'	49° 04,6438'
Catavento	P4	Ponto próximo a residências, com predominância de gramíneas e árvores de grande porte nas	25° 50,8584'	49° 03,4621'

margens;

Próximo às bóias de contenção	P5	Ponto próximo ao vertedouro, distante das margens;	25° 49,6170'	49° 04,1474'
Linhas de Transmissão	P6	Próximo ao ponto P5, distante das margens;	25° 49,7255'	49° 04,0428'
Ponte 2 (lado N/S)	P7	Tráfego intenso de veículos sobre a ponte, presença de gramíneas nas margens;	25° 50,4622'	49° 04,4883'
Ponte 2 (lado N/S)	P8	Tráfego intenso de veículos sobre a ponte, presença de gramíneas nas margens;	25° 50,7760'	49° 03,4406'

4.3 CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM

Foram realizados três diferentes tipos de campanhas de amostragens no reservatório Vossoroça, que correspondem a coletas de água superficial, água no perfil da coluna d'água e sedimento. A Tabela 6 ilustra as datas das coletas realizadas, os tipos e locais das amostragens, os parâmetros avaliados nas amostras obtidas e as condições climáticas nos respectivos dias das campanhas. A escolha das datas das coletas foi feita de modo que obedecesse a um determinado intervalo.

TABELA 6. CAMPANHAS AMOSTRAIS REALIZADAS NO RESERVATÓRIO VOSSOROÇA.

Tipo da Coleta	Data	Parâmetros	Pontos	Condições Climáticas
-----------------------	-------------	-------------------	---------------	-----------------------------

Água Superficial	8/fev/10 e 11/out/10	Fluorescência, UV-vis, TOC, DBO, OD, Temperatura, pH, Condutividade e Turbidez	P1 a P8	8/fev: Sol e com ausência de chuvas nas 24 horas anteriores à coleta 11/out: Sol entre nuvens e nível do reservatório muito baixo.
Água perfil da coluna d'água	14/abr/10 e 08/jun/10	Fluorescência, UV-vis, Amônia, CO ₂ , OD, pH, Temperatura e Condutividade	P6	14/abr: tempo nublado e vento 08/jun: sol entre nuvens, vento e nível do reservatório elevado
Sedimento	20/mai/10 e 11/out/10	Hidrocarbonetos Alifáticos Alcanos e Isoprenóides, HPAs, C/N/P e granulometria	P1, P2, P4, P5 e P8	20/mai: Sol e tempo aberto 11/out: Sol entre nuvens e nível do reservatório muito baixo.

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

4.4 PROCEDIMENTOS E COLETA DE DADOS EM CAMPO

As amostras de água coletadas foram armazenadas em frascos âmbar previamente limpos, e posteriormente transportadas até o laboratório em caixas térmicas contendo gelo. Estes procedimentos foram adotados para reduzir a atividade biológica das amostras. Para a obtenção das amostras de água em profundidade na coluna d'água, utilizou-se uma garrafa de *Van Dorn*. O sedimento dos pontos de amostragem escolhidos foi coletado com o auxílio de uma draga manual do tipo *Petersen* e acondicionados em sacos plásticos

identificados. No laboratório as amostras de sedimento foram congeladas até o momento das análises.

Em campo, no momento da coleta das amostras de água parâmetros como pH, temperatura, oxigênio dissolvido, turbidez e condutividade foram avaliados. Na Tabela 7 estão descritos os equipamentos e sensores utilizados na obtenção dos dados de campo.

TABELA 7. VARIÁVEIS AVALIADAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA EM CAMPO E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.

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

4.5 ANÁLISES NA ÁGUA

As análises nas amostras de água foram realizadas em dois laboratórios: Laboratório Francisco Borsari Netto – LABEAM, do departamento de Hidráulica e Saneamento da UFPR e Laboratório de Química Ambiental, do departamento de Química da UFPR.

As amostras designadas para os ensaios de espectroscopia de fluorescência, ultravioleta visível e carbono orgânico total foram filtradas em membrana filtrante de éster de celulose com porosidade de 0,45 µm, com posterior congelamento das alíquotas até o momento das análises. No LABEAM foram realizadas as técnicas de carbono orgânico total e ultravioleta

visível e com os respectivos equipamentos TOC-V_{CHP}, marca Shimadzu e Espectrofotômetro UV-1600 PC, marca Shimadzu, cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm e água deionizada como branco. Para as análises de fluorescência o equipamento Fluorescence Spectrophotometer F-4500, marca Hitachi, pertencente ao Laboratório de Química Ambiental, utilizando-se cubeta de quartzo de 1 cm e água ultrapura (Mili-Q) para o branco.

Os experimentos de DBO, para amostras de água superficial, e amônia, aplicado em amostras coletas na coluna d'água, foram realizados no LABEAM, seguindo-se as metodologias presentes no APHA, 1998. Para a determinação da DBO, utilizou-se o método Winkler, com incubação de cinco dias a 20°C e obtenção do OD pelo método da azida de sódio. Esta metodologia apresenta faixa de detecção > 2,0 mg O₂/L. Os resultados referentes as concentrações de amônia foram encontrados pelo método do fenato, com limite de detecção de 10 a 1000 µg/L.

No perfil da coluna d'água, foram obtidas as concentrações de CO₂ de maneira indireta. Em campo, as amostras coletadas de cada ponto da coluna d'água foram armazenadas em dois frascos distintos, dos quais apenas um continha três gotas de NaOH 1 mol/L. As porções de amostras destinadas aos frascos que possuíam hidróxido de sódio foram coletadas da garrafa de *Van Dorn* com seringa para evitar a volatilização do CO₂ (Figura 7). Nos recipientes alcalinizados, momentaneamente todas as formas de carbono inorgânico (H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻ e CO₂) foram transformadas para carbonato (CO₃²⁻) em virtude do aumento do pH para valores acima de 10,3. As amostras, nas quais não se adicionou o reagente hidróxido de sódio, as diferentes formas de carbono inorgânico permaneceram inalteradas, com exceção do CO₂ que sofreu processo de volatilização.



FIGURA 7. COLETA E ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS DESTINADAS À ANÁLISE DE CO_2 .

Em laboratório, as alíquotas passaram por filtração em membrana 0,45 μm e em seguida foram analisadas no equipamento TOC- V_{CHP} , marca Shimadzu. Pela subtração dos valores obtidos de carbono inorgânico total (CI) das respectivas amostras alcalina e não alcalina, obteve-se as concentrações de CO_2 no perfil da coluna d'água (Eq. 5).

$$CI_{C/NaOH} - CI_{S/NaOH} = CO_2 \text{ (mg/L)} \quad (5)$$

4.6 ANÁLISES NO SEDIMENTO

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

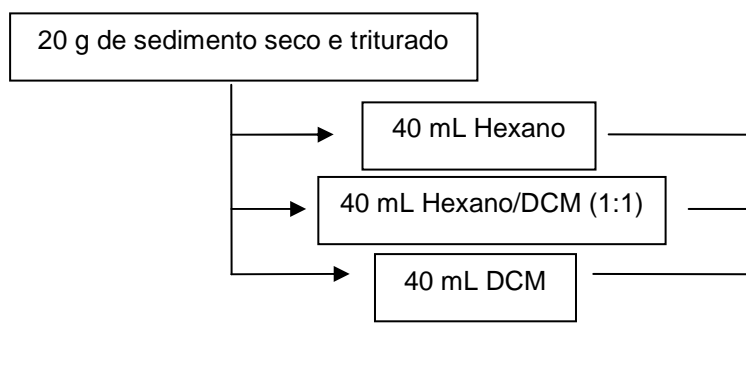
As amostras receberam tratamento prévio de remoção de umidade, anterior a todas as análises realizadas. Para o procedimento de secagem, utilizou-se estufa à 60°C, pois temperaturas mais elevadas provocam modificações na estrutura dos argilo-minerais e o endurecimento excessivo do sedimento.

4.6.1 Extração dos Hidrocarbonetos

A extração dos hidrocarbonetos seguiu a metodologia descrita em Mater *et al.* (2004). Partindo-se de 20 gramas de sedimento seco e triturado com o auxílio de almofariz e pistilo, seqüenciais extrações foram realizadas com três alíquotas contendo cada uma 40 mL de hexano, 40 mL de hexano/diclorometano (1:1) e 40 mL de diclorometano (DCM). A migração dos analitos desejados do sedimento para a fase aquosa (solvente) ocorreu com o auxílio de banhos ultrassônicos, com duração de 15 minutos para cada extração. Os extratos obtidos foram filtrados em filtro quantitativo, combinados (extrato 1), evaporados até a secura em rotaevaporador, modelo R-210 da marca Buchi, e novamente diluídos em 3 mL de hexano (extrato 2).

A passagem do extrato 2 por uma coluna de sílica e alumina promoveu a separação dos hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. A coluna cromatográfica foi montada, utilizando-se bureta de 50 mL, 2 g de sílica gel, composta de 1,9 g de sílica gel ativada (1 hora em mufla à 400°C) e 0,1 g de sílica não ativada, e 3 g de óxido de alumínio. Após a ativação da coluna com 20 mL de hexano e a disposição do extrato 2, duas porções de 20 mL de hexano e 20 mL de diclorometano foram introduzidas respectivamente na coluna. Os extratos, denominados fração 1 e fração 2, foram coletados em frascos distintos, novamente evaporados em rotaevaporador, dissolvidos em 1 mL de diclorometano, acondicionados em pequenos vials protegidos da luz e armazenados em congelador a -18°C até o momento das análises cromatográficas. O fluxograma da Figura 8 ilustra esquematicamente as etapas da extração dos hidrocarbonetos desejados neste estudo.

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



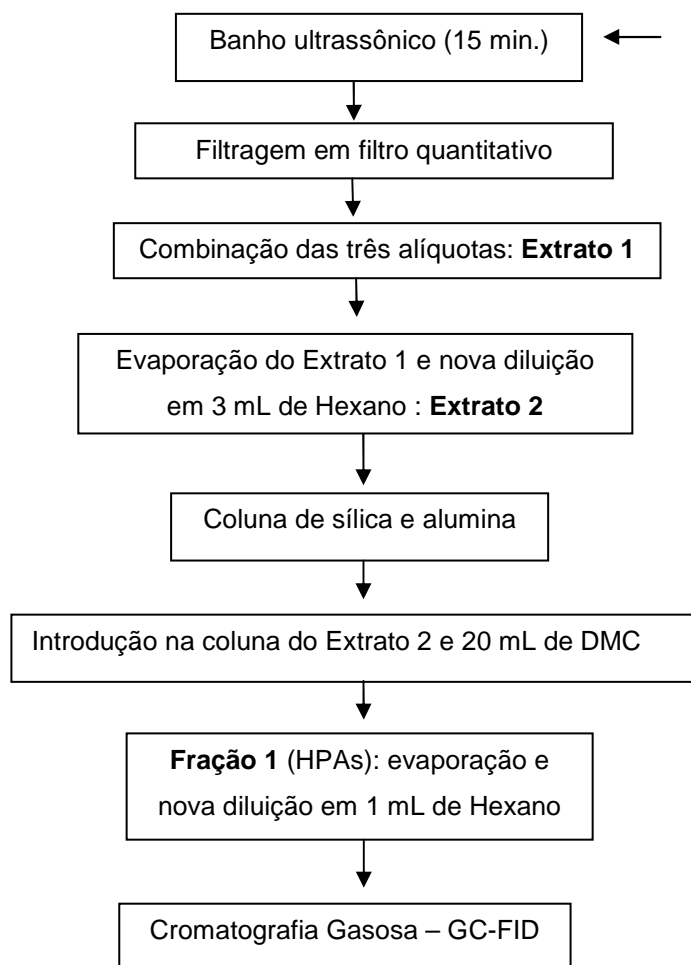


FIGURA 8. FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS DE INTERESSE. FONTE: O AUTOR (2011).

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

	Hidrocarbonetos alifáticos	Hidrocarbonetos Aromáticos
Temperatura do Injetor	300°C	270°C
Coluna	Agilent HP5 dimensões 30mx320µmx0,25µm	Agilent HP5 dimensões 30mx320µmx0,25µm

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

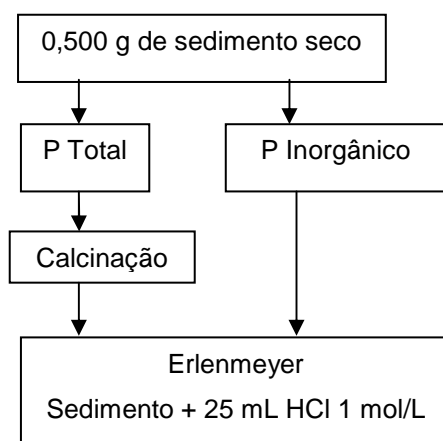
Para uma maior confiabilidade dos resultados obtidos, anteriormente as análises, toda a vidraria e objetos utilizados permaneceram em banho contendo detergente especial (Extran Merk) durante o período mínimo de 8 horas para que possíveis resíduos orgânicos contidos no material fossem eliminados. Os utensílios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

4.6.2 Análises C/N/P

As porcentagens totais de carbono e nitrogênio nas amostras de sedimento foram determinadas no Laboratório Central Analítica, do Instituto de Química da USP, utilizando equipamento de análise elementar Perkin-Elmer PE 2400. As amostras sofreram um pré-tratamento no LABEAM para a

remoção de carbonatos (GAO *et al.*, 2007). O procedimento consistiu na acidificação de 20 g de sedimento seco com HCl 10% e posterior secagem.

As análises de fósforo no sedimento foram realizadas no LABEAM conforme o procedimento descrito em Andersen (1976). Para os experimentos de fósforo total, porções de 0,500 g de sedimento seco foram calcinadas em mufla à 550°C por 1 hora e 30 minutos. Posteriormente ao resfriamento do material, adicionou-se 25 mL de HCl 1 mol/L e a mistura foi levada ao aquecimento em chapa a 180°C por 45 minutos. A próxima etapa consistiu na filtragem em filtro quantitativo e diluição da solução obtida para 100 mL em balão volumétrico com água destilada. Após a extração e digestão, todas as formas de fósforo foram transformadas para ortofosfato, prosseguindo-se a análise de acordo com o Método do Ácido Ascórbico (APHA, 1998) para a determinação da concentração. A leitura da absorbância foi realizada em Espectrofotômetro UV-1600 PC, marca Shimadzu, em comprimento de onda de 880 nm. A Figura 9 apresenta o fluxograma do processo de extração e digestão do fósforo realizado nas amostras de sedimento.



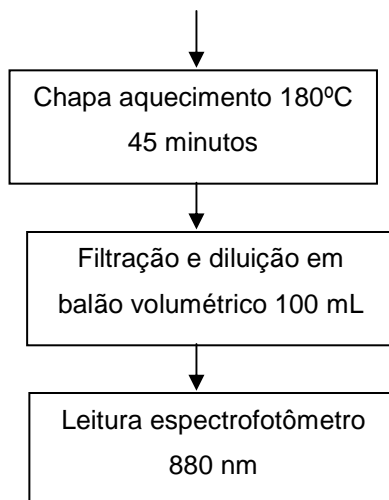


FIGURA 9. FLUXOGRAMA DO MÉTODO UTILIZADO PARA DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO.
FONTE: O AUTOR (2011).

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

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

Todo o material utilizado nas análises de fósforo foi previamente enxaguado com água corrente para remoção de resíduos de detergente Extran alcalino (Merk) e imerso em banho contendo HNO₃ 10% pelo tempo mínimo de 12 horas para eliminação de possível contaminação das amostras por fósforo. Os utensílios foram então enxaguados em água corrente e água destilada e secos em estufa a 50°C, com exceção da vidraria volumétrica, seca a temperatura ambiente.

4.6.3 Análise Granulométrica

A determinação da composição granulométrica das amostras foi realizada no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas – LAMIR, da UFPR,

por meio dos seguintes ensaios: Granulométrico Integrado e Granulométrico a Laser. Nas amostras de sedimento dos pontos P1 e P5, aplicou-se o ensaio Granulométrico Integrado, no qual as técnicas de granulometria Via Úmida e granulometria a Laser são utilizadas em conjunto. Devido ao tamanho dos grãos predominantemente fino das amostras dos pontos P2, P4 e P8, apenas o ensaio Granulométrico a Laser foi necessário.

Para a análise Granulométrica Via Úmida, pesou-se 200 g de sedimento seco, seguido de peneiramento com o auxílio de água e um conjunto de peneiras da marca Bertel, as quais possuem malhas padronizadas (Tabela 8).

TABELA 8. ABERTURA DAS MALHAS DAS PENEIRAS.

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

FONTE: SUGUIO (1973).

No experimento realizado para amostras do ponto P1 e P5 apenas as peneiras com malhas dos respectivos tamanhos 14, 42 e 80 foram utilizadas, as quais foram inicialmente pesadas individualmente sem a presença de amostra. Em seguida, o material foi peneirado com auxílio de água corrente e o conjunto de peneiras foi encaminhado à estufa a temperatura de 60°C para secagem. A última etapa consistiu na pesagem de todas as peneiras para obtenção da massa final de amostra e peneira. O ensaio complementar granulométrico a Laser foi realizado com amostra diluída em água desmineralizada, com uso do equipamento granulômetro CILAS, modelo 1064.

A escala de Wentworth (SUGUIO, 1973) foi utilizada para a classificação granulométrica (Tabela 9). Neste trabalho, o tamanho dos grãos foi classificado

apenas como areia, argila e silte, as demais subclasses foram adequadamente englobadas em cada uma das três frações.

TABELA 9. ESCALA GRANULOMÉTRICA DE WENTWORTH.

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

FONTE: SUGUIO (1973).

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

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NA ÁGUA

5.1.1 Análises na água superficial

Os resultados obtidos das análises realizadas em amostras de água superficial dos oito pontos de coleta selecionados no reservatório Vossoroca, referentes às duas campanhas (8 de fevereiro de 2010 e 11 de outubro de 2010), estão apresentados na Tabela 10.

Os resultados de TOC das alíquotas de água (Tabela 10) variaram entre 4,75 e 7,26 mg/L, na primeira campanha, e entre 1,89 e 3,61 mg/L, na segunda campanha. Nota-se uma redução nas concentrações de COD na segunda coleta em relação à primeira campanha amostral. Este fato pode estar relacionado com o período de seca, verificado pelo baixo nível do reservatório na segunda coleta de amostras de água superficial. Os menores valores de COD na segunda campanha podem ser justificados pela não contribuição de material orgânico alóctone pedogênico, o qual atinge o reservatório por meio de escoamento superficial, em virtude da ausência de precipitações intensas nos meses precedentes à segunda campanha. Segundo Tundisi, 2008, dentre outras variáveis que influenciam no COD, além do regime de chuvas, incluem processos internos nos lagos e reservatórios, tais como temperatura da água, estratificação térmica, turbulência, atividade bacteriana, períodos de decomposição e produtividade primária entre outros.

TABELA 10. RESULTADOS DE ANÁLISES OBTIDOS DE AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL, REFERENTES ÀS DUAS CAMPANHAS REALIZADAS.

Parâmetros	Coleta	P1 Cachoeira	P2 Ponte1	P3 Ponte1	P4 Catavento	P5 Bóias	P6 Linhas Transm.	P7 Ponte2	P8 Ponte2
TC (mg/L)	C1	8,56	10,52	9,37	7,71	9,02	8,21	7,40	7,74
	C2	6,27	6,94	6,49	6,07	6,75	6,28	6,81	6,97
IC (mg/L)	C1	3,29	3,25	3,14	2,96	2,78	2,72	2,65	2,69

	C2	2,66	4,14	3,56	4,18	4,53	4,17	3,80	3,72
TOC (mg/L)	C1	5,27	7,26	6,23	4,75	6,24	5,49	4,75	5,05
	C2	3,61	2,81	2,93	1,89	2,21	2,11	3,01	3,25
DBO (mg/L)	C1	0,86	0,51	0,90	0,35	0,67	0,51	0,51	0,28
	C2	3,45	1,01	1,73	1,80	0,64	0,64	1,22	1,03
OD (mg/L)	C1	10,70	7,14	7,03	6,90	6,46	6,83	6,48	6,98
	C2	11,79	10,55	10,10	10,10	10,05	10,06	8,85	9,60
Temp. (°C)	C1	29,0	29,0	29,6	29,6	30,2	30,6	31,5	30,0
	C2	18,2	18,9	18,9	19,5	19,6	19,7	18,6	18,5
pH	C1	7,90	8,21	8,00	8,52	7,64	8,24	7,77	7,99
	C2	7,52	7,61	8,29	7,28	7,13	7,15	7,30	7,45
Cond. (µs/cm)	C1	38,3	38,7	37,9	33,1	32,4	33,2	32,4	34,6
	C2	42,1	43,1	43,1	43,2	43,3	43,6	42,5	42,7
Turbidez (NTU)	C1	3,08	2,72	3,30	1,81	1,90	2,28	1,77	2,21
	C2	14,6	12,1	10,1	8,22	6,95	6,65	13,7	16,5

Legenda: TC - Carbono total; IC - Carbono inorgânico; TOC - Carbono Orgânico Total; DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio; OD - Oxigênio Dissolvido; Temp. - Temperatura; Cond. - Condutividade; C1 - coleta 1; C2 - coleta 2.

Os valores obtidos da análise de DBO, situaram-se abaixo de 1 mg/L para todas as amostras da primeira campanha, com oscilação entre 0,28 e 0,90 mg/L. As concentrações de DBO das amostras de água superficial da segunda coleta variaram entre 1,80 e 3,45 mg/L (Tabela 10). Os resultados se apresentaram inferiores ao valor limítrofe de 3 mg/L de O₂, estabelecido pela resolução CONAMA 357/05 para águas doces de classe 1, com exceção do Ponto 1 (Cachoeira), que demonstrou DBO ligeiramente acima de 3 mg/L de O₂. Os baixos resultados de DBO encontrados, sobretudo na primeira campanha, sugerem que a presença de matéria orgânica não ocorre de maneira acentuada, pois durante os cinco dias de incubação das amostras à 20°C e ausência de luz, houve pouco consumo de oxigênio.

Os valores de DBO se apresentaram em média 50% maiores na segunda campanha em relação à primeira (Tabela 10), o que indica uma possível maior quantidade de matéria orgânica nas amostras de águas superficiais referentes à segunda coleta. Esta diferença nos resultados de DBO

pode ter como causa o reflexo da produtividade primária, a qual é verificada com maior intensidade anualmente nos meses de setembro, sendo responsável por um aumento na quantidade de nutrientes e matéria orgânica nos lagos e reservatórios. O aumento da produtividade primária pode ocasionar a liberação de material mais lábil, elevando assim a DBO.

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

Assim como OD, os valores de temperatura e pH nas duas campanhas possuem baixa oscilação entre os locais avaliados. A temperatura variou entre 29,0 e 31,5 °C e de 18,2 a 19,7 °C na primeira e segunda coleta, respectivamente. Os menores valores de temperatura na segunda campanha são justificados pela sazonalidade. O pH apresentou leve declínio entre as duas coletas, com variações de 7,64 a 8,52 na coleta 1 e de 7,13 a 8,29 na coleta 2 (Tabela 10).

Os parâmetros de condutividade e turbidez demonstraram aumento na segunda campanha em relação à primeira (Tabela 10), sendo verificado nos oito pontos avaliados. Os maiores valores observados na coleta 2 podem estar correlacionados a produtividade primária, a qual ocorre predominantemente no mês de setembro, que corresponde ao mês precedente à coleta realizada de água superficial. A confirmação da hipótese de influência da produtividade primária nos resultados da coleta 2 se tornaria melhor fundamentada com análises de clorofila-a, as quais não foram realizadas na referida campanha.

5.1.2 Análises na coluna d'água

Foram realizadas duas campanhas na coluna d'água em uma única estação amostral. Determinou-se o ponto P6 (linhas de transmissão) como local de coleta, pois apresenta proximidade ao vertedouro e maior profundidade. Neste local foram avaliados às variações dos parâmetros OD, CO₂, TOC, amônia, temperatura, condutividade e pH na coluna d'água, com intervalos de 1 m. Os resultados obtidos na primeira coleta de água em profundidade, ocorrida no dia 14 de abril de 2010, estão apresentados na Figura 9. Na Figura 10 e 11 estão dispostos os valores encontrados dos parâmetros avaliados na primeira e segunda campanhas de amostragem de água na coluna d'água, realizada nos dias 14 de abril de 2010 e 08 de junho de 2010, respectivamente.

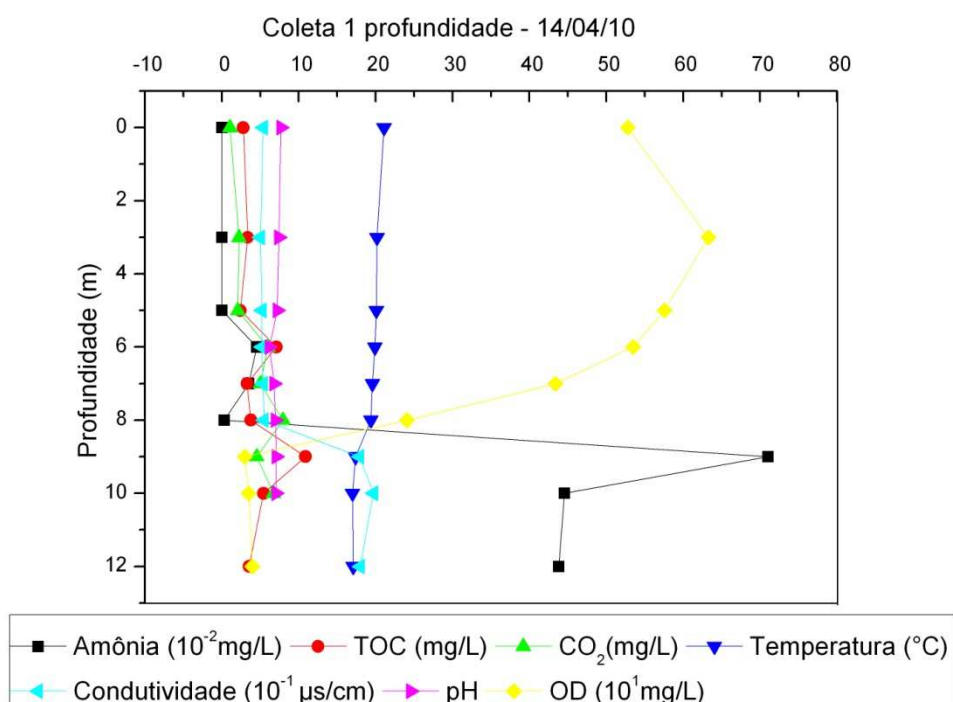


FIGURA 10. PARÂMETROS ANALISADOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DA COLUNA D'ÁGUA REFERENTES À PRIMEIRA CAMPANHA REALIZADA EM PROFUNDIDADE.

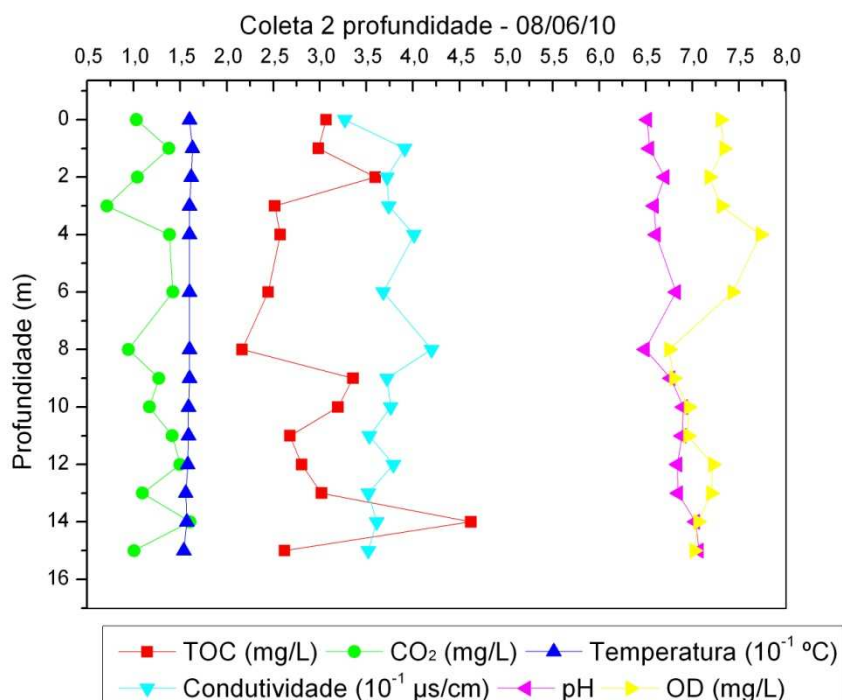


FIGURA 11. PARÂMETROS ANALISADOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DA COLUNA D'ÁGUA REFERENTES À SEGUNDA CAMPANHA REALIZADA EM PROFUNDIDADE.

Na primeira campanha de amostragem de água em profundidade foram coletadas amostras com distanciamento de 2 ou 3 metros a cada ponto, conforme o demonstrado na Figura 10. Com exceção do pH, todos os demais parâmetro avaliados apresentaram variações ao longo da coluna d'água. A temperatura das amostras demonstrou um gradiente de 4°C entre as medições realizadas na superfície e em águas profundas, o que indica um cenário de estratificação ou, possivelmente, processo de desestratificação térmica no reservatório em estudo.

A distribuição vertical da concentração de CO₂ acompanhou inversamente o perfil de OD na coluna d'água na campanha 1 (Figura 10). De acordo com Tundisi (2008), em lagos e reservatórios que apresentam gradiente de temperatura e curva clinograda de OD tendem a acumular CO₂ no hipolímnio. Estas elevadas concentrações de CO₂ na região profunda de corpos d'água, segundo o mesmo autor, ocorrem, provavelmente, em virtude de elevada atividade metabólica no local.

Os resultados encontrados nas análises de amônia revelam um perfil crescente de concentrações ao longo da coluna d'água na coleta 1 (Figura 10).

A presença de nitrogênio na forma de amônia nas camadas mais inferiores foi favorecida provavelmente em virtude das condições quase anóxicas verificadas na região do hipolímnio.

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

Foram realizadas análises de nitrito e nitrato nas amostras de água referentes à coleta 1 em profundidade, no entanto, os valores obtidos se situaram abaixo do limite de detecção do método utilizado. As metodologias utilizadas seguiram o APHA (2005), sendo os limites de detecção do nitrito e nitrato de 5 µg/L e 10 µg/L, respectivamente.

O gradiente de condutividade elétrica na coluna d'água observado na coleta 1 apresentou relevante variação (Figura 10). Segundo Esteves (1998) o perfil heterogêneo de distribuição vertical de condutividade elétrica está relacionado, na maioria dos casos, com a estratificação térmica e a duração deste período. A condutividade elétrica, de acordo com Tundisi (2008), correlaciona-se fortemente com fatores como tipo de solo, cobertura vegetal e escoamento superficial. Além disto, este parâmetro depende da concentração iônica, podendo também ser influenciado em casos específicos pelo pH do meio, temperatura e alcalinidade.

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

Na segunda campanha de água com amostragem vertical, ocorrida em junho de 2010 (Figura 11), as amostras foram obtidas a cada metro, portanto, houve um maior número de pontos de coleta em relação à primeira campanha (Figura 10). Os resultados encontrados referentes aos parâmetros investigados nas diversas profundidades avaliadas apresentaram pouca variação. A temperatura oscilou aproximadamente 0,6°C entre as amostras do epilímnio e do hipolímnio, demonstrando um cenário de desestratificação térmica no reservatório Vossoroca. Provavelmente devido ao fenômeno de mistura das camadas de água, os valores de OD, CO₂, condutividade e pH, avaliados nesta campanha amostral se apresentaram bastante similares, colaborando com a certificação da situação de desestratificação térmica no reservatório.

5.1.3 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível e de emissão de fluorescência

Para caracterizar qualitativamente a principal fonte (autóctones ou alóctones) que predomina no carbono orgânico dissolvido (COD), presente nas amostras de água coletadas da superfície e em diferentes profundidades, foram utilizadas as análises dos espectros de absorção na região do ultravioleta visível e de emissão de fluorescência.

5.1.3.1 *Análise espectroscópica das amostras de água superficial*

Os espectros de absorvidade, na região do ultravioleta visível normalizados pelo COD (mg/L), obtidos para as amostras de água superficial dos oito pontos de coleta nas duas campanhas realizadas estão apresentados na Figura 12.

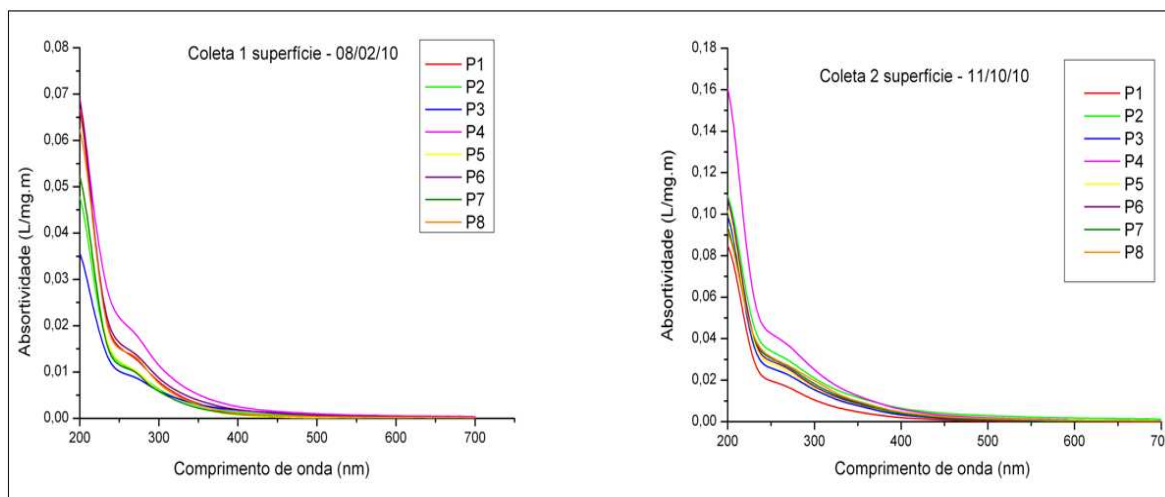


FIGURA 12. ESPECTROS DE ABSORTIVIDADE REFERENTES ÀS AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL DAS DUAS COLETAS REALIZADAS.

Observou-se na coleta 2 maior absorvabilidade na região do ultravioleta (Figura 12) nas amostras de água em relação à coleta 1. Este fato indica a presença de COD com maior quantidade de estruturas aromáticas e conseqüentemente maior complexidade. Como a segunda campanha ocorreu no período em que o nível do reservatório estava baixo, com um longo período de seca, existe a possibilidade que esta elevação esteja relacionada com o aumento da dissolução de substâncias húmicas (SHs) com origem do sedimento ou material pedogênico proveniente das margens expostas pela ação de ventos, pois o reservatório Vossoroca estava com baixo nível na segunda coleta. No entanto, os espectros na região do ultravioleta não informam se ocorre o predomínio de SHs pedogênicas ou de compostos orgânicos dissolvidos de fontes autóctones.

De acordo com Westerhoff e Anning (2000), a absorvância específica, na região do ultravioleta, no comprimento de onda de 254 nm ($SUVA_{254}$) auxilia na caracterização de fontes autóctones e alóctones de COD. Valores de $SUVA_{254}$ próximos de 1,2 L/mg.m indicam fontes autóctones de matéria orgânica advinda de produtividade primária. Por outro lado, valores de $SUVA_{254}$ próximos a 4,4 L/mg.m, sugerem a presença de ácidos fúlvicos provenientes de fontes alóctones.

A razão A_{285}/COD consiste em outro parâmetro para avaliar a composição principal da matéria orgânica dissolvida. Segundo Rostan e Cellot (1995), valores desta razão abaixo de 10 L/g.cm demonstram possivelmente

carbonos alifáticos de origem da produtividade primária no ambiente aquático, enquanto resultados da divisão A_{285}/COD próximos a 20 L/g.cm indicam COD formado essencialmente por ácidos fúlvicos. Também é possível avaliar o predomínio dos compostos orgânicos dissolvidos (autóctones ou alóctones) através de razões entre as absorvâncias (A_{250}/A_{365}), sendo que menores valores desta razão indicam aumento da massa molecular e da complexidade da molécula dissolvida.

Na Tabela 11 estão apresentados os valores encontrados de COD, SUVA_{254} , A_{285}/COD e A_{250}/A_{365} para as amostras de água superficial referentes às duas coletas de água superficial realizadas nas oito estações amostrais selecionadas.

TABELA 11. CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO, ABSORBÂNCIAS ESPECÍFICAS E RELAÇÕES ENTRE ABSORBÂNCIAS OBTIDAS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.

Estações amostrais	COD		A_{285}/COD (L/g.cm)		SUVA_{254} (L/mg.m)		Razão 250/365	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
P1	5,27	3,61	10,41	13,34	1,47	1,91	6,34	5,24
P2	7,26	2,81	7,41	25,28	1,16	3,31	5,49	3,41
P3	6,23	2,93	7,41	18,98	0,98	2,52	3,97	4,17
P4	4,75	1,89	14,82	30,96	2,09	4,13	5,27	4,09
P5	6,24	2,21	8,14	20,24	1,18	2,72	7,57	4,04
P6	5,49	2,11	11,39	21,16	1,57	2,86	5,20	4,04
P7	4,75	3,01	7,66	22,03	1,11	2,97	6,53	4,11
P8	5,05	3,25	10,42	23,08	1,46	3,01	6,84	3,85

COD: concentração de carbono orgânico dissolvido (mg/L); **A_{285}/COD** : absortividade em L/g.cm; **SUVA_{254}** : absortividade em L/mg.m; **Razão A_{250}/A_{365}** : razão entre absorvâncias nos comprimentos de onda de 250 e 365 nm; **C1**: coleta 1 (08/02/10); **C2**: coleta 2 (11/10/10); **P1**: Cachoeira; **P2** e **P3**: Ponte 1; **P4**: Catavento; **P5**: Bóias; **P6**: Linhas de Transmissão; **P7** e **P8**: Ponte 2.

A coleta 1 apresentou valores de COD maiores em relação à segunda campanha. A ausência de chuvas nos meses precedentes à coleta 2, verificado pelo baixo nível do reservatório, provavelmente consiste em um dos motivos desta diferença. Conforme anteriormente mencionado, a não contribuição de

material alóctone pedogênico proveniente de escoamento superficial pode ser uma das causas dos menores valores de COD na segunda campanha. Outro fator que pode explicar a diminuição do COD está relacionado com a falta de carbono orgânico lábil em épocas de estiagem e predomínio do carbono orgânico menos lábil, o que pode ser confirmado com o aumento da absorvidade específica em 254 nm, mesmo com a diminuição do COD (Tabela 11).

A razão A_{285}/COD apresentou valores menores que 10 L/g.cm na coleta 1 demonstrando um predomínio de COD autóctone nesta campanha em relação à coleta 2 (Tabela 11). Estes resultados estão de acordo com a absorvidade específica em 254 nm (SUVA_{254}), a qual demonstrou valores próximos a 1,2 L/mg.m na campanha 1, o que indica possivelmente a presença de carbonos alifáticos provenientes da produtividade primária. Notou-se que na coleta 2 foram obtidos maiores valores de SUVA_{254} e da razão A_{285}/COD revelam aumento da proporção de SHs dissolvidas nesta coleta.

A razão entre as absorbâncias em 250 e 365 nm confirmaram a alteração do COD, sendo que sua razão foi inversamente proporcional ao grau de aromaticidade e ao peso molecular das SHs solúveis (PEURAVUORI e PIHLAJA, 1997; CHEN *et al.*, 2002), ou seja, pode indicar o aumento de substâncias orgânicas complexas dissolvidas. Na coleta 2 (Tabela 11), observou-se uma diminuição desta razão, o que sugere um predomínio de compostos orgânico mais complexo e de maior massa molecular. Este fato pode estar relacionado com a degradação de compostos lábeis provenientes de fontes autóctones ou o aumento de SHs dissolvidas provenientes do sedimento ou das margens expostas com a diminuição do nível d'água.

As SHs provenientes do solo apresentam abundância de grupos aromáticos e grupos que contém oxigênio, enquanto as SHs autóctones originadas de algas possuem maiores quantidades de carbono alifático e, conseqüentemente, menores absorvidades específicas em 254 nm ou em 285 nm (WESTERHOFF e ANNING, 2000; AZEVEDO e NOZAKI, 2008), como também, menores razões entre as absorbâncias. Os resultados de A_{254} , A_{285}/COD e da razão A_{250}/A_{365} concordaram entre si, pois demonstraram menores valores na coleta 1 em relação à coleta 2, o que indica uma possível

presença mais acentuada de matéria orgânica autóctone, com predomínio de estruturas carbônicas mais alifáticas na coleta 1 e um aumento de SHs solúveis com estruturas mais complexas campanha seguinte.

Segundo Artinger *et al.* (2000) foi possível caracterizar a natureza das SHs por meio da razão entre os comprimentos de onda de 300 e 400 nm. Valores maiores que 3,5 sugerem ácidos fúlvicos em maior quantidade, enquanto resultados menores que 3,5 correspondem concentrações mais elevadas de ácidos húmicos. A Figura 13 ilustra graficamente os resultados obtidos das absorptividades específicas em 300 e 400 nm em relação aos valores encontrados das razões entre estas absorbâncias.

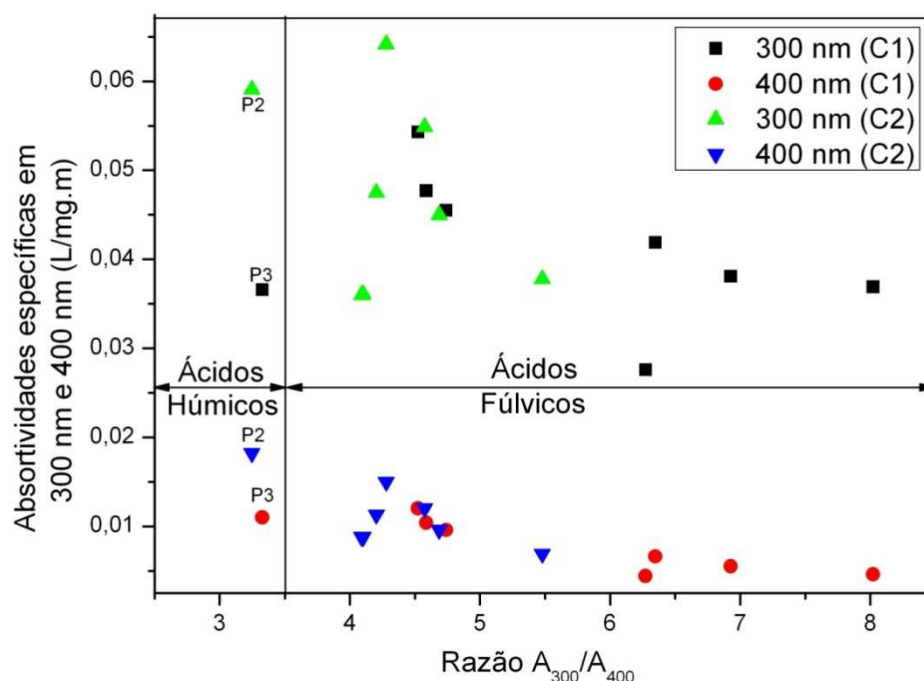


FIGURA 13. RELAÇÃO ENTRE AS ABSORTIVIDADES ESPECÍFICAS EM 300 E 400 NM E A RAZÃO A_{300} e A_{400} NAS OITO ESTAÇÕES AMOSTRAIS PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.

Observando-se os resultados obtidos (Figura 13,) pode-se notar que na coleta 2 (C2) ocorreu um aumento dos compostos de maior grau de humificação em relação à coleta 1.

As análises espectroscópicas de emissão de fluorescência também podem ser empregadas para caracterizar o COD. Westerhoff e Anning (2000) utilizaram a razão entre as intensidades de fluorescência emitidas, nos

comprimentos de onda de 450 e 500 nm (FR), com excitação de 370 nm, para caracterizar o predomínio das prováveis fontes de matéria orgânica. De acordo com estes autores, valores de FR superiores a 1,8 indicam predomínio de matéria orgânica dissolvida de fontes autóctones e, valores inferiores a 1,5, indicam predomínio de fontes alóctones.

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados de FR calculados nas amostras de água superficial dos oito pontos, referentes às duas campanhas realizadas. Nota-se que na coleta 1 todos os valores de FR se situaram acima de 1,8, o que revela uma possível predominância de fontes autóctones de matéria orgânica. Na coleta 2 os valores de FR variaram entre 1,42 e 1,90 (Tabela 12). Estes resultados indicam uma provável mistura de COD de fontes pedogênicas (SHs) e da produtividade primária (fonte autóctone). A redução verificada nos valores de FR entre as duas campanhas sugere um aumento na contribuição de material orgânico alóctone na segunda coleta, provavelmente, proveniente do sedimento ou das margens expostas pela ação de ventos, pois o reservatório estava com seu nível mais baixo na segunda campanha. Observou-se também que no reservatório Vossoroça não ocorreu predomínio de SHs dissolvidas, mas sim um aumento na proporção destas SHs na coleta 2, principalmente nos pontos P1, P2, P3, P6, P7 e P8.

TABELA 12. VALORES DO COMPRIMENTO DE ONDA DE MÁXIMA INTENSIDADE DE EMISSÃO (PW) COM EXCITAÇÃO DE 370 NM, RAZÃO ENTRE INTENSIDADES DE FLUORESCÊNCIA (FR), DO VALOR DA INTENSIDADE EMITIDA COM EXCITAÇÃO EM 370 NM E DA INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA EMITIDA NO ESPECTRO SINCRONIZADO EMITIDO EM 298 NM NAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL NAS DUAS COLETAS REALIZADAS.

Estações amostrais	PW		FR		IF _{370/450}		S ₂₉₈		S ₄₈₀	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
P1	438,6	462,0	2,21	1,42	4,72	7,88	6,17	4,24	0,0087	0,5420
P2	446,6	453,6	2,23	1,48	5,24	12,78	9,02	4,64	0,0672	0,3469
P3	448,4	460,2	2,05	1,69	4,85	11,19	3,91	2,84	0,0411	0,2532
P4	443,7	450,8	1,99	1,90	7,40	16,03	3,92	3,38	0,0113	0,3212
P5	449,1	457,1	1,87	1,93	6,97	11,88	6,65	3,39	0,0146	0,0452
P6	448,6	449,2	1,96	1,65	7,56	12,46	5,40	5,56	0,0851	0,1804
P7	449,6	450,2	2,56	1,90	8,28	14,79	7,41	4,57	0,0423	0,2124
P8	449,6	456,6	2,43	1,67	6,19	13,02	9,83	3,02	0,0519	0,3956

PW: Pico máximo de emissão do espectro com excitação de 370 nm; **FR:** razão entre as intensidades de fluorescência emitidas nos comprimentos de onda de 450 e 500 nm, com excitação de 370 nm; **IF_{370/450}:** intensidade de fluorescência emitida em 450 nm, com excitação

de 370 nm; S_{298} : intensidade de fluorescência emitida em 298 nm (espectro sincronizado, $\Delta\lambda=18$ nm); S_{480} : intensidade de fluorescência emitida em 480 nm (espectro sincronizado, $\Delta\lambda=18$ nm); **C1**: coleta 1 (08/02/10); **C2**: coleta 2 (11/10/10); **P1**: Cachoeira; **P2** e **P3**: Ponte 1; **P4**: Catavento; **P5**: Bóias; **P6**: Linhas de Transmissão; **P7** e **P8**: Ponte 2.

Na segunda campanha, nota-se valores de FR abaixo de 1,5 e menores em relação aos demais pontos de coleta nos pontos P1 (Cachoeira), situado na entrada do reservatório, e P2 (Ponte 1), localizado próximo à ponte que cruza o reservatório Vossoroca e pouco distante das margens (Tabela 12). Estas regiões estão mais suscetíveis às influências externas ao lago. O primeiro ponto de amostragem é local de recebimento das águas do rio São João, portanto ponto de descarga de materiais alóctones transportados pelo rio. Por outro lado, o segundo ponto amostral, devido à proximidade das margens pode receber material alóctone pedogênico por deposição aérea, por exemplo, uma vez que uma parte dos solos das margens estavam expostos devido ao baixo nível d'água na coleta 2.

Os picos máximos (PW) de emissão do espectro com excitação em 370 nm, (Tabela 12, Figura 14), situaram-se na região ligeiramente inferior ao comprimento de onda de 450 nm em todos os pontos de coleta 1. Estes resultados sugerem, segundo Westerhoff e Anning (2000), COD predominantemente de origem autóctone. Já os valores de PW determinados nas amostras da coleta 2 (Tabela 12) apresentaram valores, normalmente, maiores que 450nm, indicando assim COD com predomínio de fonte alóctone. O ponto P1 (Cachoeira) apresentou na segunda campanha maior valor de PW em relação às demais estações amostrais, o que revela a provável maior influência de material alóctone desta região do reservatório, conforme foi verificado também pelos resultados de FR (Tabela 12).

De maneira geral, os valores das absortividades específicas, os de FR e os valores de PW (Tabela 12) indicam o predomínio de fonte autóctone na composição do COD na coleta 1 e de alóctone na coleta 2.

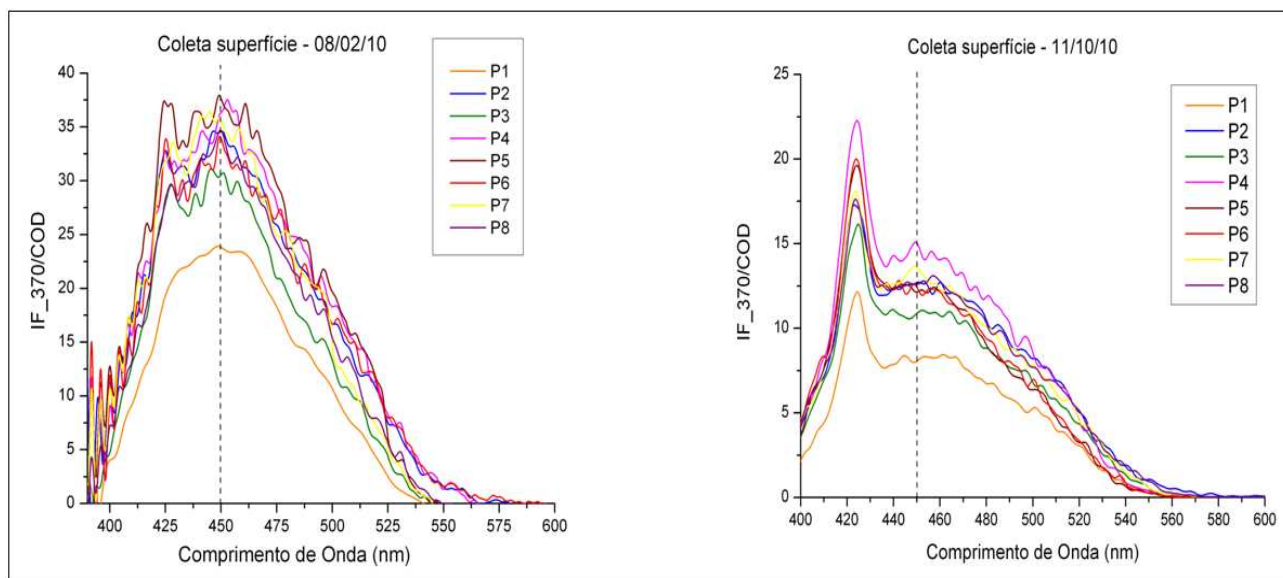


FIGURA 14. ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA COM EXCITAÇÃO EM 370 nm PARA AS AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL NAS DUAS COLETAS REALIZADAS. LINHA PONTILHADA EM 450 nm.

Verifica-se no espectro de fluorescência com excitação em 370 nm (Figura 14) referente à coleta 2 de superfície (11/10/10) um pico próximo ao comprimento de onda de 420 nm, o qual não foi observado no espectro da coleta 1 (08/02/10). Em geral, este pico é atribuído ao pico Raman da água.

Correlações entre COD e a absorbância e COD e a intensidade de fluorescência emitida foram determinadas por Frimmel (1998), Oliveiras *et al.* (2006) e Azevedo *et al.* (2008), sendo obtidos resultados semelhantes nas amostras do reservatório de Vossoroca (Figura 15). As correlações entre COD e absorbância em 254 nm ($N = 16$, $p < 0,0001$, $r = -0,8895$) e COD e intensidade de fluorescência, com excitação em 370 nm e emissão em 450 nm ($N = 16$, $p < 0,0001$, $r = -0,8836$) foram significativas, apesar de serem correlações negativas.

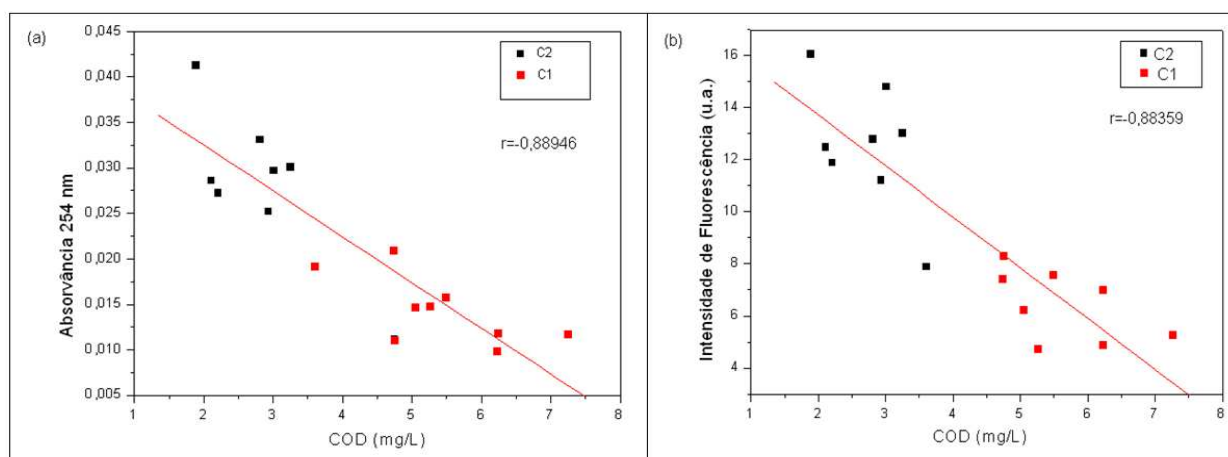


FIGURA 15. CORRELAÇÕES ENTRE COD E ABSORVÂNCIA EM 254 nm E COD E INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA (EXCITAÇÃO/EMIÇÃO=370/450 nm) OBTIDAS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL DAS DUAS COLETAS REALIZADAS.

As correlações negativas entre a absorvância e a intensidade de fluorescência com o aumento do COD dissolvido indicam que o aumento do carbono orgânico está relacionado com o aumento da fonte autóctone, o qual apresenta menor absorvância e menor intensidade de fluorescência.

Espectros sincronizados de fluorescência podem ser utilizados em estudos do COD (PEURAVUORI *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2003) com a finalidade de avaliar matéria orgânica mais lábil. Os resultados da espectroscopia de fluorescência sincronizada, referentes às amostras de água superficial, das duas coletas realizadas estão apresentados na Figura 16.

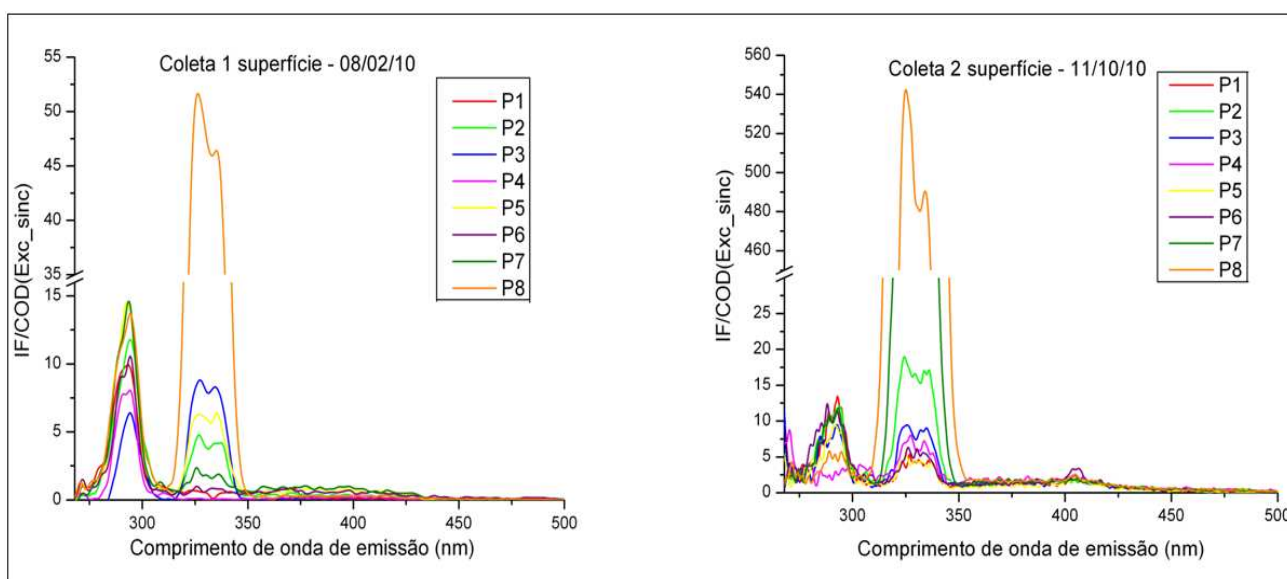


FIGURA 16. ESPECTROS SINCRONIZADOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL NAS DUAS COLETAS REALIZADAS.

Na coleta 1 (Figura 15), através dos espectros sincronizados foi possível verificar que predomínio da banda próxima de 280 nm, indica que os compostos orgânicos dissolvidos apresentam estruturas carbônicas mais simples, provavelmente, provenientes da produtividade primária (fonte autóctone). A segunda banda, localizada em 330 nm, também é característica de compostos com estruturas aromáticas mais simples, ou seja, com baixo grau de humificação, o que caracteriza, em geral, a presença de compostos orgânicos produzidos no próprio ambiente aquático e não provenientes de fontes pedogênicas.

A segunda campanha amostral, quando comparada à primeira, apresentou em termos proporcionais a ocorrência de uma diminuição da banda em 280 nm em relação à banda em 330 nm, o que indica alteração na composição do COD. Isto pode ter ocorrido devido ao consumo do carbono mais lábil ou a combinação de estruturas mais simples, que emitem em 280 nm, originando compostos mais complexos, que emitem no comprimento de onda de 330 nm.

5.1.3.2 Análise espectroscópica do perfil da coluna da água

Na Figura 16 constam os espectros de absorvidade na região do ultravioleta e visível, normalizados pelo COD (mg/L), em diferentes profundidades para as duas campanhas.

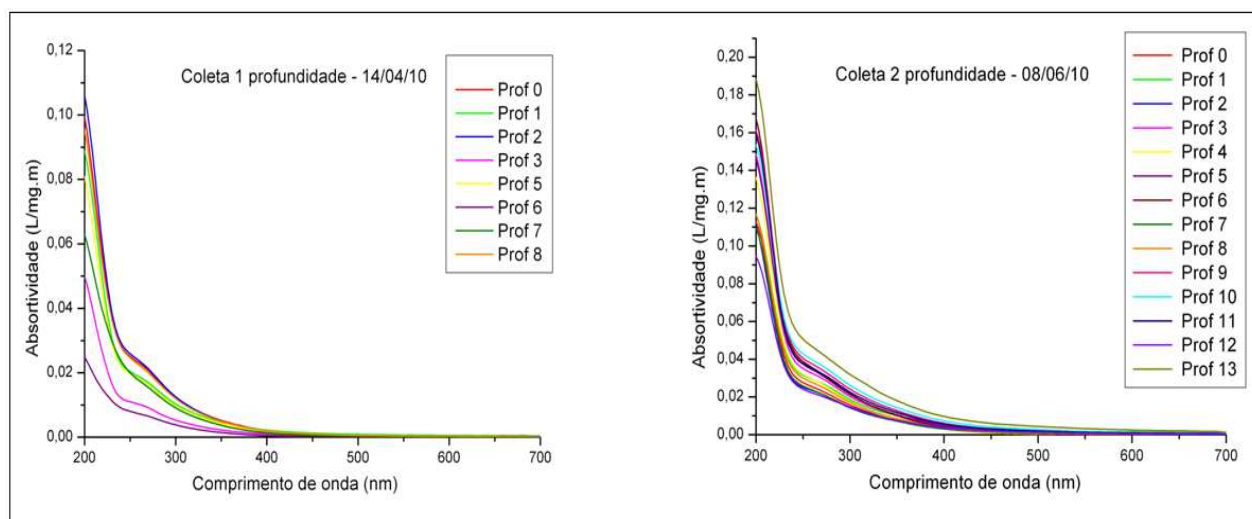


FIGURA 17. ESPECTROS DE ABSORTIVIDADE REFERENTES ÀS AMOSTRAS DE ÁGUA EM PROFUNDIDADE DAS DUAS COLETAS REALIZADAS.

No caso da absortividade específica (L/mg.m), observa-se que na coleta de 08/06/10 (Figura 17), o ponto mais profundo apresentou maior absortividade. A região do hipolímnio está situada próxima ao sedimento, portanto, a maior absortividade no ponto mais distante da superfície se deve, provavelmente, devido à dissolução de matéria orgânica sedimentar.

Na Tabela 13 estão apresentados os valores encontrados de COD, $SUVA_{254}$, A_{285}/COD e A_{250}/A_{365} para as amostras da coluna d'água referentes às duas coletas realizadas na estação amostral denominada P6 – Linhas de Transmissão. Observa-se uma tendência de aumento da absortividade específica ($SUVA_{254}$) da primeira para a segunda coleta. Isto pode estar relacionado com a proporção de material húmico dissolvido ou grau de humificação dos compostos dissolvidos, sendo que na segunda coleta foi observado um aumento deste grau de humificação, confirmada também pela alteração da razão A_{250}/A_{365} .

TABELA 13. CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO, ABSORBÂNCIAS ESPECÍFICAS E RELAÇÕES ENTRE ABSORBÂNCIAS OBTIDAS PARA AMOSTRAS DE ÁGUA DA COLUNA D'ÁGUA PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.

Código	Prof. (m)	COD		A_{285}/COD		$SUVA_{254}$		Razão A_{250}/A_{365}	
		C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
Prof 0	0	2,80	3,07	16,24	19,50	2,42	2,66	6,21	4,24
Prof 1	1	-	2,98	-	23,22	-	3,05	-	3,73
Prof 2	2	-	3,60	-	17,74	-	2,44	-	4,08
Prof 3	3	3,38	2,52	13,43	25,13	1,98	3,39	5,44	4,01

Prof 4	4	-	2,57	-	22,31	-	3,10	-	5,14
Prof 5	5	2,41	-	16,67	-	2,50		6,96	-
Prof 6	6	7,09	2,45	6,92	26,42	1,07	3,60	6,32	4,41
Prof 7	8	3,78	2,17	12,73	26,70	1,92	3,74	5,87	4,92
Prof 8	9	10,89	3,36	5,07	18,12	0,77	2,49	7,48	4,57
Prof 9	10	5,44	3,19	11,98	21,32	1,89	2,89	7,21	4,42
Prof 10	11	-	2,68	-	29,39	-	3,91	-	3,89
Prof 11	12	3,57	2,80	15,68	31,60	2,37	4,14	6,54	3,59
Prof 12	13	-	3,02	-	27,77	-	3,65	-	3,92
Prof 13	14	-	4,62	-	17,62	-	2,32	-	3,85
Prof 14	15	-	2,62	-	37,43	-	4,88	-	3,38

COD: concentração de carbono orgânico dissolvido (mg/L); **A₂₈₅/COD**: absorvidade em L/g.cm; **SUVA₂₅₄**: absorvidade em L/mg.m; **Razão A₂₅₀/A₃₆₅**: razão entre absorvâncias nos comprimentos de onda de 250 e 365 nm; **C1**: coleta 1 (14/04/10); **C2**: coleta 2 (08/06/10); **Prof.**: profundidade em metros.

As concentrações de COD oscilaram na primeira coleta, com um aumento na região central da coluna d'água, enquanto na segunda coleta se observa uma maior homogeneidade nos resultados de COD em relação à primeira campanha (Tabela 13). Nota-se também uma redução nos valores de COD da coleta 2 quando comparados com a coleta 1, indicando que pode ter ocorrido o consumo de carbono orgânico mais lábil, permanecendo o COD mais resistente a degradação microbiológica.

As absorvâncias específicas no comprimento de onda de 254 nm demonstraram valores ligeiramente superiores a 1,2 L/mg.m na coleta 1 (Tabela 13), o que indica, segundo Westerhoff e Anning (2000), possíveis fontes autóctones de material orgânico. Na coleta 2, observaram-se maiores valores de SUVA₂₅₄, com variação entre 2,3 e 4,9 L/mg.m, sugerindo, possivelmente, a presença de matéria orgânica de fontes alóctones, como substâncias húmicas, que podem ser proveniente do sedimento, confirmado também pela tendência de aumento de SUVA₂₅₄ com a profundidade (Tabela 13).

Os resultados da razão A₂₈₅/COD da primeira coleta em profundidade se situaram acima de 10 L/g.cm e menores que 20 L/g.cm em todos os pontos desta coleta (Tabela 13), sugerindo uma provável mistura de fontes de carbonos, com predomínio de fonte autóctone (mais alifáticos) em relação a fonte alóctone (mais complexo), como a de ácidos fúlvicos. Por outro lado, na

coleta 2, observa-se o inverso, predomínio de estruturas mais aromáticas, pois a absorptividade em 285 nm se apresenta próxima ou superior a 20 L/g.cm (Tabela 13), o que indica o predomínio de fontes alóctones.

A razão entre as absorbâncias em 250 e 365 nm foi empregada para confirmar esta variação do COD (Tabela 13). Verifica-se que ocorreu uma diminuição desta razão, indicando que os compostos orgânicos dissolvidos apresentavam maior grau de humificação, ou seja, maior quantidade de estruturas mais complexas, com maior proporção de estruturas aromáticas (PEURAVUORI e PIHLAJA, 1997; CHEN *et al*, 2002).

Os resultados da espectroscopia de fluorescência sincronizada, referentes às amostras de água em profundidade, das duas coletas realizadas estão apresentados na Figura 18.

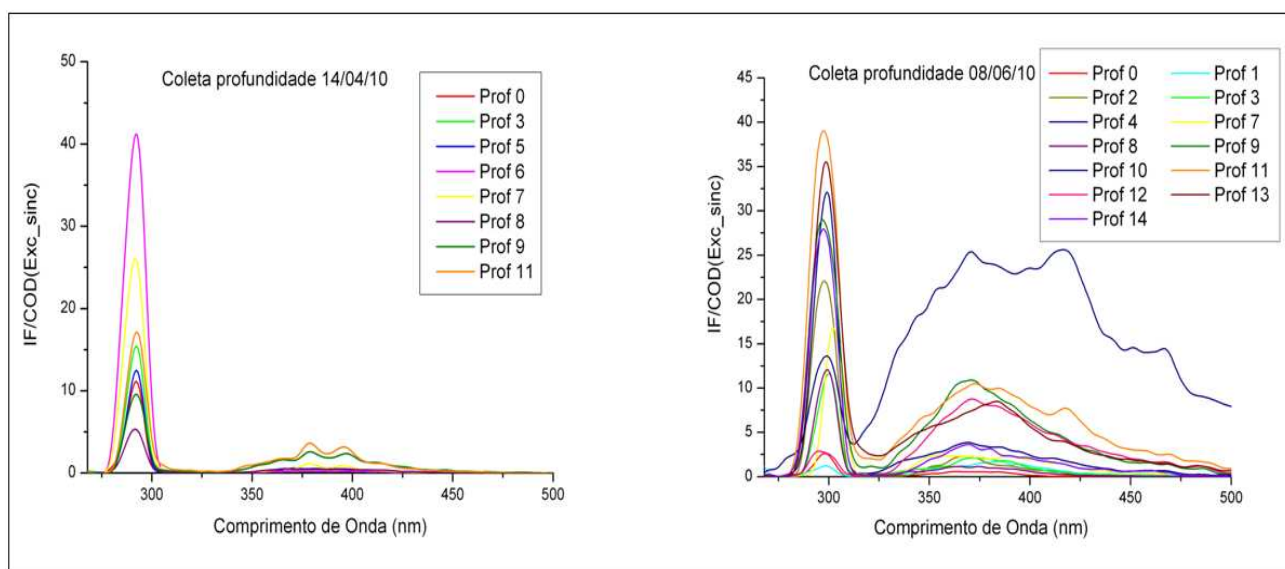


FIGURA 18. ESPECTROS SINCRONIZADOS OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE ÁGUA EM PROFUNDIDADE NAS DUAS COLETAS REALIZADAS.

Nas coletas 1 e 2 (Figura 18), nota-se nos espectros sincronizados a presença da banda próxima de 280 nm, a qual indica a presença de compostos orgânicos dissolvidos com estruturas carbônicas mais simples e lábeis, provavelmente, provenientes da produtividade primária (fonte autóctone). Na segunda campanha, verifica-se uma banda maior entre 320 a 450 nm, o que indica provavelmente substâncias húmicas dissolvidas em maior quantidade na segunda coleta em relação à primeira.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NO SEDIMENTO

5.2.1 Granulometria e composição geoquímica do sedimento

Os resultados de granulometria realizados nas cinco amostras de sedimento estão na Figura 19.

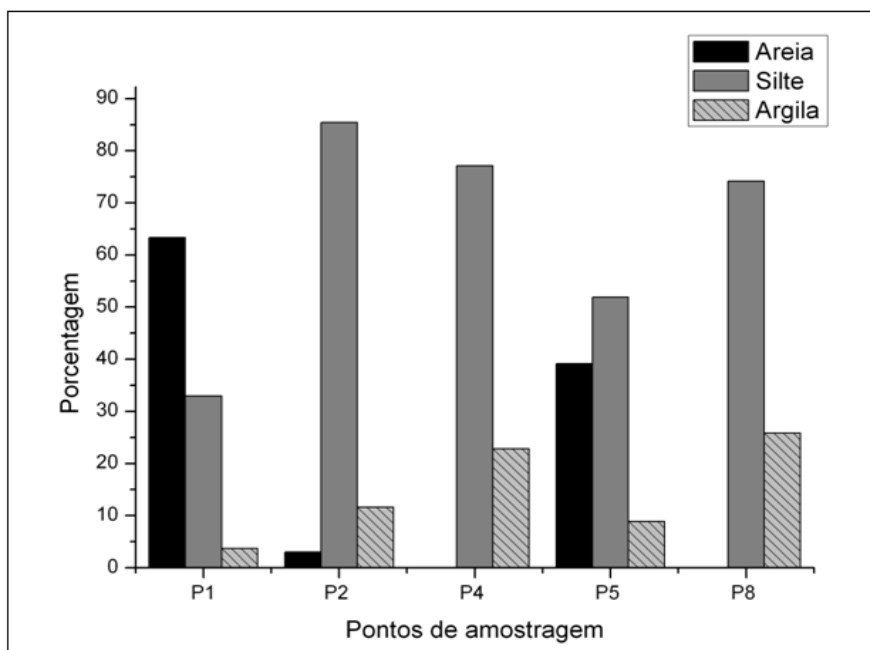


FIGURA 19. RESULTADO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA NAS CINCO AMOSTRAS DE SEDIMENTO ANALISADAS.

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

O ponto de amostragem P1 (Cachoeira), situado próximo ao rio principal, na entrada do reservatório, demonstrou acentuada presença de areia em relação às demais estações amostrais (Figura 19). Esta elevada quantidade de areia no ponto P1 (Cachoeira) ocorre provavelmente em virtude da vazão do rio, a qual transporta sedimentos de areia. Amorim *et al.* (2009) também

observaram altas porcentagens de areia em regiões fortemente influenciadas por entradas de cargas de rios como consequência da dinâmica da bacia na Várzea do Lago Grande de Curuai, Pará, Brasil.

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

Os resultados encontrados das concentrações de carbono, nitrogênio e fósforo nas amostras de sedimento analisadas, juntamente com razões molares específicas entre estes compostos estão dispostos na Tabela 14.

TABELA 14. RESULTADOS DO CONTEÚDO DE CARBONO, NITROGÊNIO E FÓSFORO E RAZÕES MOLARES NAS CINCO ESTAÇÕES AMOSTRAIS SELECIONADAS.

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

No ponto P1 (Cachoeira) foi encontrado baixo valor de TOC em relação às demais estações de amostragem (Tabela 14). Deve-se ressaltar que este resultado provavelmente ocorreu devido à predominância de areia observada no sedimento do ponto situado na entrada do reservatório (P1 Cachoeira) (Figura 19). As amostras dos pontos P2 (Ponte 1), P4 (Catavento), P5 (Bóias) e P8 (Ponte 2) apresentaram concentrações similares de TOC, com variações entre 2,18 e 3,79 mmol/g.

Os resultados de nitrogênio total seguiram o mesmo padrão do TOC, com pequena concentração no ponto P1 (Cachoeira) e valores superiores com

ligeira variação nos quatro demais locais de amostragem (Tabela 14). A concentração de nitrogênio total do ponto P1 obtida foi de 0,02 mmol/g, enquanto os pontos designados Ponte 1 (P2), Catavento (P4), Bóias (P5) e Ponte 2 (P8) demonstraram variação entre 0,06 e 0,19 mmol/g.

O fósforo é considerado um importante parâmetro indicativo da entrada de efluentes de origem antropogênica. Neste trabalho foram investigadas as frações de fósforo total (TP), fósforo orgânico (OP) e fósforo inorgânico (IP) presentes nos sedimentos dos cinco pontos de amostragem e os resultados encontrados estão dispostos na Tabela 14. Todas as amostras apresentaram uma média de 55% de fósforo inorgânico, variando entre 52 a 70 %. Sedimentos de ecossistemas hídricos não impactados com descargas de águas residuárias antropogênicas apresentam, em geral, o IP representa 60% da fração de TP (BRUSNKILL *et al.*, 2001). Assim como os parâmetros de TOC e TN, os resultados das três porções de fósforo avaliadas demonstraram menores concentrações no ponto P1 e valores similares para os demais locais investigados (Tabela 14).

As razões molares avaliadas neste trabalho foram TOC/TN, TN/TP, TOC/OP e TOC/TP. Os resultados encontrados estão descritos na Tabela 14. A análise da razão TOC/TN consiste em um meio de identificação da origem da matéria orgânica largamente utilizado (RUTTENBERG e GONI, 1997). De acordo com os mesmos autores, valores desta razão que variam entre 10 e 100 indicam a contribuição de plantas superiores na composição da matéria orgânica de sedimentos. Nas amostras do reservatório Vossoroca a razão TOC/TN variou entre 17,91 e 56,39, o que sugere possível influência de material alóctone na porção sedimentar deste ecossistema hídrico.

Os resultados obtidos pela razão das concentrações de carbono orgânico e fósforo orgânico, TOC/OP, dispostos na Tabela 14, revelam uma variação de 578,40 a 779,31. Estes valores encontrados estão situados dentro da faixa de 300 a 1300, o que indica, segundo Ruttenberg e Goni (1997) que plantas superiores terrestres constituem uma parcela da matéria orgânica presente no sedimento.

A razão entre N/TP se apresentou abaixo da razão de Redfield, definida como 16:1, enquanto a divisão entre as concentrações de TOC e TP

demonstraram resultados acima do valor de 106:1, estabelecido pela razão de Redfield (Tabela 14). Este padrão foi verificado em todas as cinco amostras de sedimento avaliadas e pode ser justificado devido a uma possível oxidação rápida dos nutrientes nitrogênio e fósforo na coluna d'água e sedimento superficial (BRUNSKILL *et al.*, 2001). Ruttenberg e Goni (1997) ressaltam ainda que razões entre carbono e nitrogênio com valores acima de 106 indicam que material proveniente de plantas superiores fazem parte da composição da matéria orgânica da porção sedimentar.

5.2.2 Hidrocarbonetos Alifáticos

Foram investigadas as concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos) em uma faixa de distribuição destes compostos com número de carbonos que variaram entre 8 e 40, além dos hidrocarbonetos alifáticos isoprenóides fitano e pristano. As Figuras 20 a 24 mostram o perfil da distribuição dos *n*-alcanos nas cinco estações de amostragens de sedimento para as duas coletas realizadas.

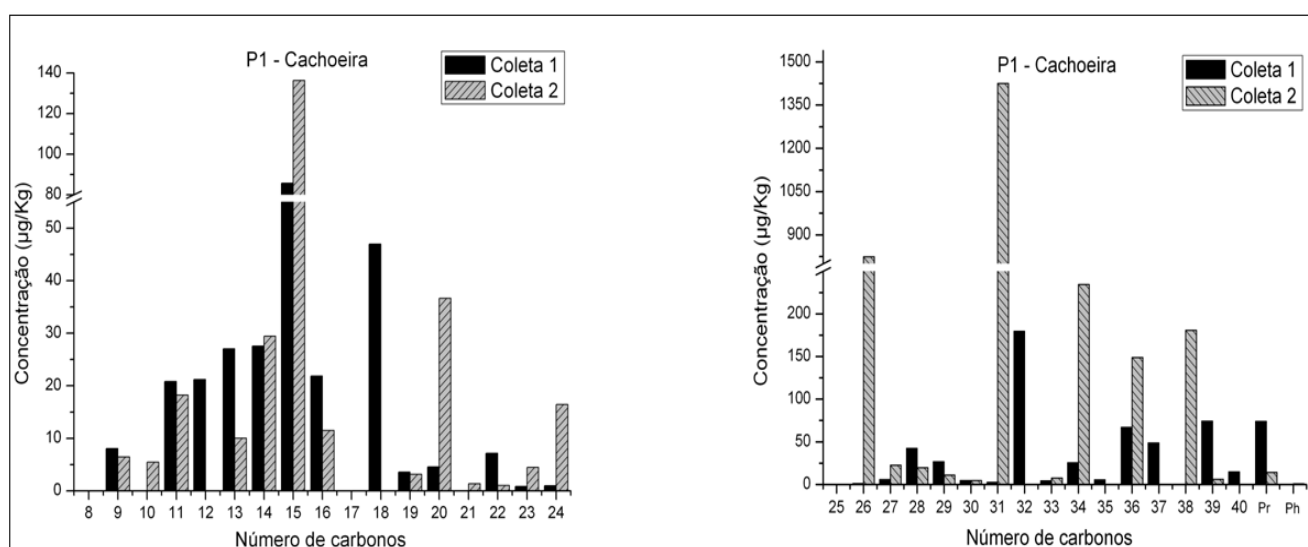


FIGURA 20. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P1 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.

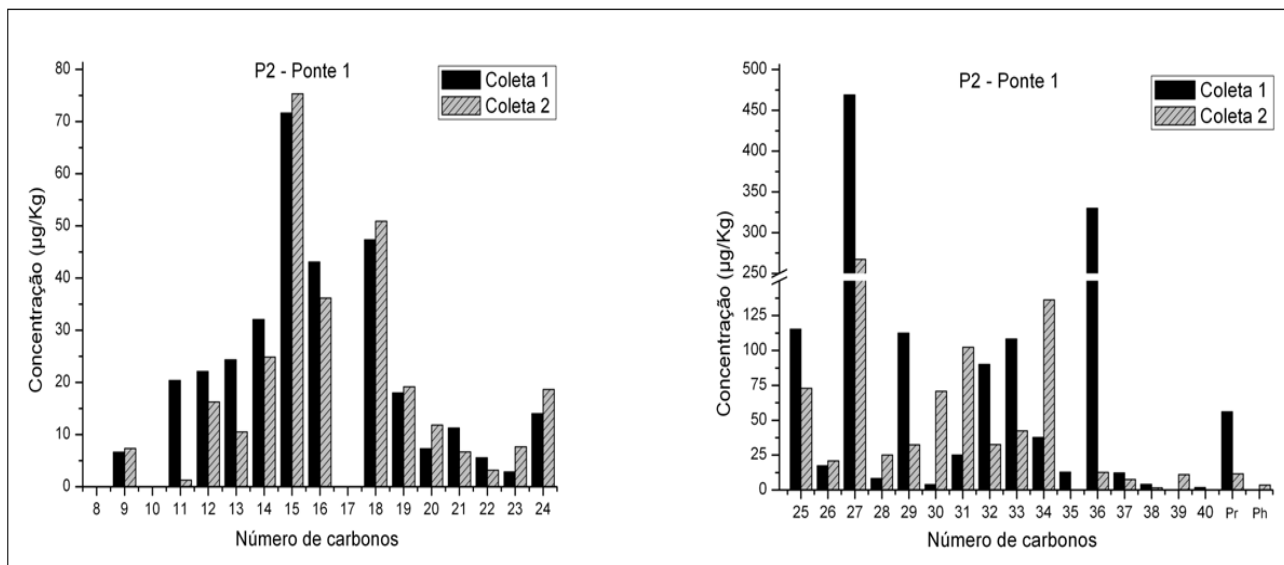


FIGURA 21. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P2 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.

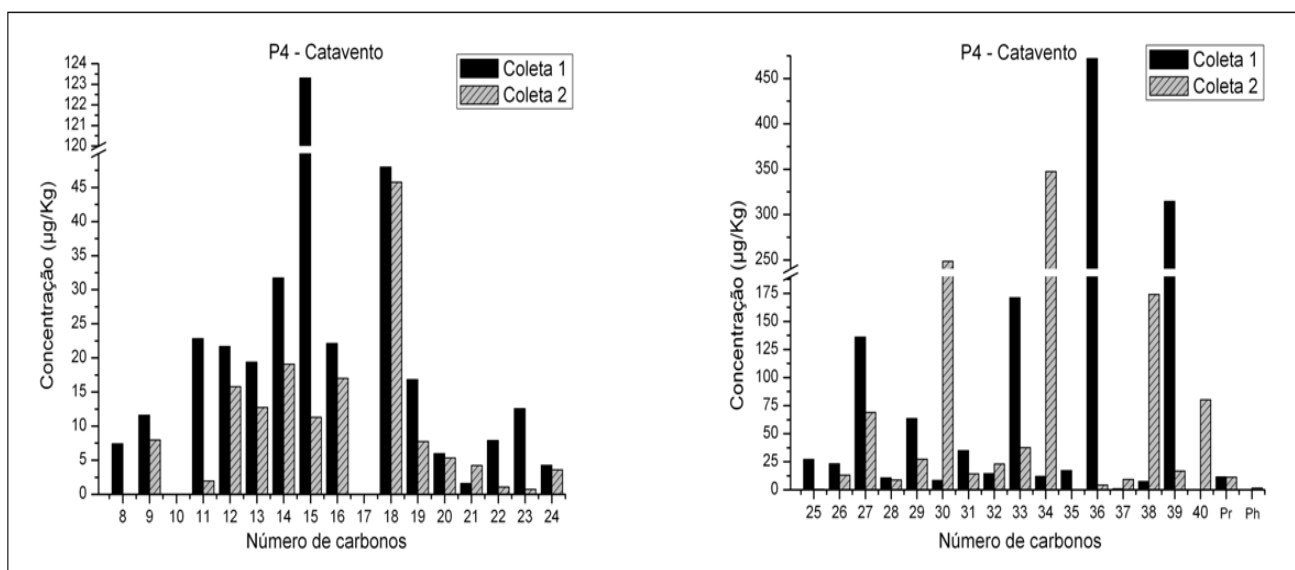


FIGURA 22. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P4 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.

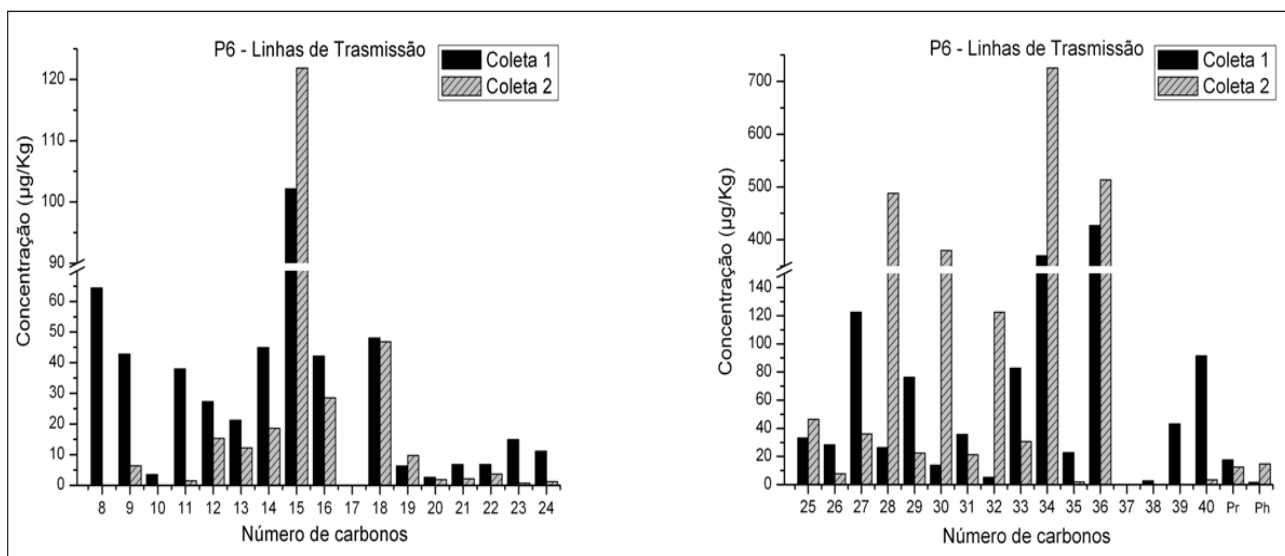


FIGURA 23. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P6 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.

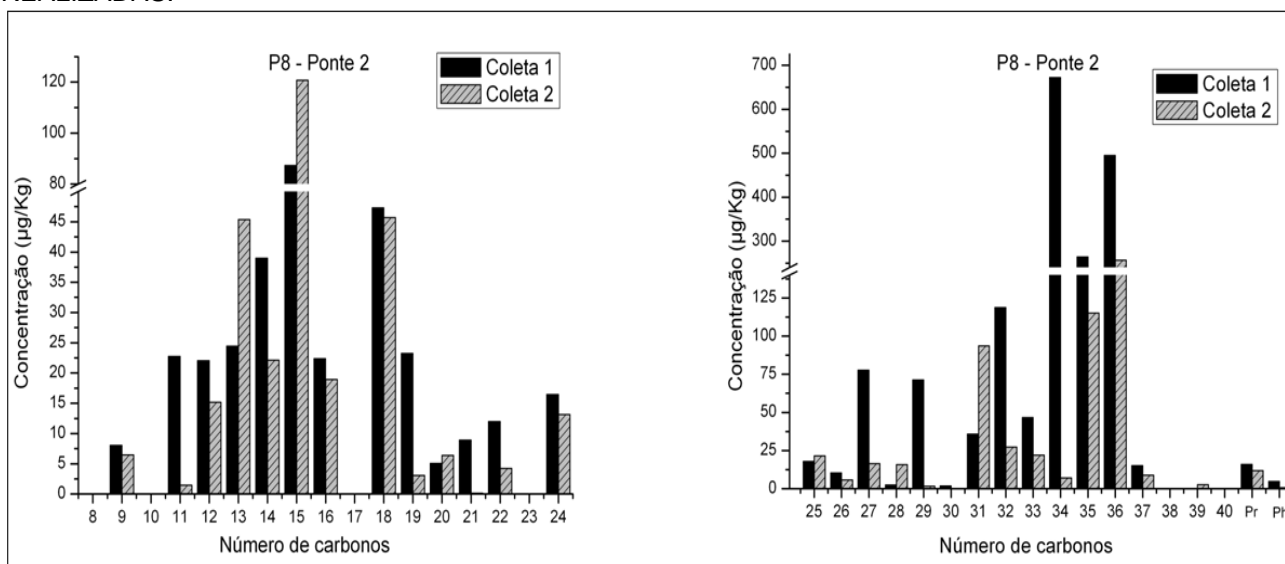


FIGURA 24. PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS ALCANOS NO PONTO P8 DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO PARA AS DUAS COLETAS REALIZADAS.

Nas duas campanhas amostrais de sedimento todos os hidrocarbonetos alifáticos estavam presentes (Figuras 20 a 24), com exceção do (*n*-C17), o qual não foi encontrado em nenhuma das estações amostrais nas duas coletas realizadas. A ausência do alcano *n*-C17 também foi verificada por Rieley *et al.* (1991) em alguns pontos de amostragem do Lago Ellesmere na Inglaterra, sendo justificada devido a uma provável metabolização mais rápida deste *n*-

alcano em relação ao demais hidrocarbonetos alifáticos de maior peso molecular.

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

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

Observa-se no ponto P6 - Linhas de Transmissão (Figura 23) uma sobressalência dos compostos pares *n*-C28, *n*-C30 e *n*-C32 ao invés dos homólogos ímpares na segunda campanha. Acredita-se que este perfil ocorreu, provavelmente, em virtude de uma pequena contribuição de plantas superiores na composição do material orgânico sedimentar devido a ausência de chuvas mencionada e também a localização distante das margens do ponto P6.

Em todas as amostras de sedimento da primeira campanha e dos pontos P4 - Catavento e P6 - Linhas de Transmissão referentes à segunda campanha, as concentrações dos alcanos *n*-C27 e *n*-C29 foram mais elevadas em relação ao hidrocarboneto homólogo *n*-C31 (Figuras 20 a 24), evidenciando que as fontes de ceras epicuticulares advindas de plantas superiores, tais como árvores, predominam sobre fontes como gramíneas, verificadas por altas quantidades de *n*-C31 (CRANWELL, 1973). Na coleta 2, as estações amostrais P1 – Cachoeira, P2 – Ponte 1 e P8 Ponte 2 apresentaram situação inversa, ou seja, predominância de *n*-C31 sobre os hidrocarbonetos alifáticos *n*-C27 e *n*-

C29, o que indica provavelmente maiores contribuições de plantas que contém ceras epicuticulares, tais como gramíneas em relação à parcela advinda de plantas superiores. Deve-se ressaltar que estes três pontos de amostragem estão situados próximos às margens do reservatório Vossoroca, com a presença de vegetação rasteira.

O pentadecano, *n*-C15, outro relevante composto, foi detectado em todas as estações amostrais nas duas coletas realizadas (Figuras 20 a 24). Segundo Cranwell *et al.*, 1987, a presença deste hidrocarboneto, *n*-C17 ou *n*-C19, indica que uma parcela da matéria orgânica depositada no fundo dos corpos d'água tem como fonte precursora algas aquáticas e bactérias fotossintéticas. Doskey e Andren, 1991, atribuem a proeminência destes *n*-alcanos em sedimentos do Lago Michigan a fontes como o plâncton, constituído pelo fitoplâncton (algas), zooplâncton (pequenos animais) e bacterioplâncton.

Notam-se maiores concentrações de *n*-C15 na segunda campanha em relação à primeira (Figuras 20 a 24), com exceção do ponto P4 – Catavento (Figura 22). Este fato pode ser justificado, provavelmente em virtude da influência da produtividade primária, a qual ocorre com mais intensidade anualmente no mês de setembro, que corresponde ao mês precedente à segunda coleta de sedimento.

Em menores concentrações em relação ao pentadecano, detectou-se também nos cinco pontos de amostragens nas duas coletas amostrais o octadecano, *n*-C18, um importante hidrocarboneto alifático (Figuras 20 a 24). A presença deste composto juntamente com *n*-C20 e *n*-C22 em relação aos homólogos próximos ímpares foi observada em amostras de sedimento por Elias *et al.* (1997) e Ekpo *et al.* (2005), os quais atribuíram estes resultados encontrados a fontes autóctones, tais como degradação bacteriana e detritos de algas.

Ambientes aquáticos poluídos petróleo cru apresentam uma distribuição de *n*-alcanos que decresce com o aumento do número de carbonos, além disto, os sedimentos contaminados não possuem predominância de cadeias carbônicas ímpares (WANG *et al.*, 2007). A possibilidade de fontes antropogênicas de hidrocarbonetos alifáticos alcanos, tais como petróleo cru,

foi descartada no reservatório Vossoroca, pois as amostras em análise não apresentaram perfil de distribuição condizente com este tipo de contaminação antrópica (Figuras 20 a 24).

Em geral, as razões entre *n*-alcanos e isoprenóides podem ser úteis na identificação da origem dos hidrocarbonetos, ou seja, se de fontes alóctones ou autóctones. Na Tabela 15 estão apresentados os índices entre *n*-alcanos empregados neste trabalho e os valores correspondentes encontrados para cada ponto de amostragem.

TABELA 15. RAZÕES ENTRE N-ALCANOS ESPECÍFICOS UTILIZADAS NESTE TRABALHO.

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

O Índice Preferencial de Carbono apresentou grande variação entre as amostras dos cinco pontos de coleta, com valores que oscilaram entre 0,16 e 6,71 na primeira campanha e entre 0,12 e 2,63 na segunda campanha (Tabela 15). Estes resultados sugerem possivelmente cenário heterogêneo em relação às origens alóctones ou autóctones de hidrocarbonetos alifáticos alcanos.

As estações amostrais P2 e P4 possuem CPIs maiores que 4 na primeira campanha (Tabela 15). Segundo Medeiros e Bicego (2004a,b) este fato indica que os hidrocarbonetos têm origem predominantemente origem

biogênica. Já para os pontos P6 e P8, os valores do índice CPI 1 e 3, na coleta 1, portanto, suspeita-se de entradas hidrocarbonetos derivados de petróleo e de plantas superiores terrestres simultaneamente (MEDEIROS e BÍCEGO, 2004a,b).

Na segunda campanha os valores de CPI foram baixos (Tabela 15), indicando uma possível diminuição da contribuição de material orgânico alóctone proveniente das plantas superiores terrestres para o sedimento superficial. Deve-se ressaltar que a segunda coleta de sedimento, ocorrida em 11/10/10, foi realizada em um período de seca prolongada, verificada pelo baixo nível d'água do reservatório. Este fato dá suporte à hipótese levantada da redução da contribuição de hidrocarbonetos alifáticos advindos da vegetação no entorno do lago, uma vez que com a ausência de chuvas estes compostos não atingem o reservatório por meio de escoamento superficial.

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

O alto valor de TAR verificado para o ponto P2, coleta 1, (Tabela 15) em relação aos demais pontos de coleta referentes à primeira campanha, pode ser consequência de uma elevada contribuição de *n*-alcanos de origem terrestre neste ponto de amostragem. A localização do ponto P2, próxima às margens do reservatório, consiste em um possível fator que colabora para este resultado obtido.

Na segunda coleta o ponto P1 demonstrou um elevado valor de TAR em relação aos demais pontos de amostragem desta campanha (Tabela 15). Nesta estação amostral foi encontrada uma maior concentração de *n*-C31 frente aos quatro outros pontos de coleta na campanha 2 (Figuras 20 a 24). Coletou-se a amostra de sedimento do ponto P1 (Cachoeira) muito próximo às margens do reservatório, o que possivelmente explica os altos valores de hentriacontano (*n*-C31) encontrados, uma vez que elevadas concentrações deste composto indicam predominância de hidrocarbonetos alifáticos advindos de gramíneas (CRANWELL, 1973).

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

A razão entre pristano e fitano consiste em outro importante índice, pois indica origens biogênicas ou antropogênicas destes compostos. Além disto, a proporção destes isoprenóides encontradas no sedimento revela um provável cenário de condições óxicas ou anóxicas de sedimentação no meio aquático (DIDYK *et al.*, 1978). Na Tabela 15 estão presentes os valores da razão Pr/Ph obtidos das amostras referentes às duas coletas de sedimento realizadas.

As estações amostrais P2 e P4 (Coleta 1) apresentaram concentrações de fitano abaixo do limite de detecção, impossibilitando o cálculo desta razão (Tabela 15). Em todas as amostras de sedimento analisadas as concentrações de pristano foram dominantes sobre as quantidades de fitano presentes no meio (Figuras 20 a 24), indicando, segundo Steinhauer e Boehm (1992), que estes dois compostos possuem origens biogênicas. Apenas o ponto P6 (Coleta 2) apresentou valores próximos destes dois isoprenóides (Figura 23), com valor da razão Pr/Ph igual a 0,86 (Tabela 15).

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

A Razão de Cadeias de Baixo Peso Molecular e Alto Peso Molecular (LMW/HMW) utilizada neste estudo é amplamente empregada para decifrar as fontes de *n*-alcanos e evidências de contaminação por petróleo cru e derivados

em sedimentos de ambientes lacustres e marinhos (COLOMBO *et al.*, 1989; COMMENDATORE *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2006; JENG, 2007). Os resultados encontrados neste estudo estão apresentados na Tabela 15.

Os valores da razão LMW/HMW indicam a predominância *n*-alcanos produzidos por plantas superiores, fauna aquática e bactérias sedimentares (Tabela 15), pois os resultados encontrados são menores que a unidade para todas as amostras analisadas (GEARING *et al.*, 1976). No entanto, os valores obtidos deste índice devem ser observados com cautela, pois a maior suscetibilidade dos *n*-alcanos de cadeias carbônicas menores à degradação quando comparadas a cadeias longas pode produzir resultados desta razão que diferem da realidade (JENG, 2007).

A Proporção de Plantas Aquáticas (P_{aq}) consiste em uma razão que exprime a relação entre as entradas de macrófitas aquáticas não emergentes versus macrófitas aquáticas emergentes e plantas terrestres (FICKEN *et al.*, 2000) em sedimentos lacustres. Com exceção do ponto P1 – Cachoeira, os valores de P_{aq} obtidos em todas as amostras de sedimento avaliadas (Tabela 15) se apresentaram entre 0,1 e 0,4, o que indica uma maior contribuição de matéria orgânica proveniente de macrófitas aquáticas emergentes.

5.2.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os dezesseis HPAs presentes na lista de poluentes prioritários da EPA foram avaliados neste trabalho. Todos os compostos foram detectados nos pontos de amostragem determinados referentes à primeira campanha, com exceção do criseno, o qual não foi verificado nos pontos P1 e P4 e acenafteno, ausente no ponto P1 (Figuras 25 a 27). Na segunda campanha, somente o HPA denominado antraceno foi detectado em todas as cinco estações amostrais (Figuras 25 a 27). Verifica-se também na coleta 2 a presença de benzo-(ghi) perileno em elevadas concentrações em relação à coleta 1 nos pontos P4 – Catavento, P6 – Linhas de Transmissão e P8 – Ponte 2 (Figuras 26 e 27).

A partir da observação dos gráficos das Figuras 25 a 27, pode-se notar que na coleta 1, os HPAs de baixo peso molecular, tais como naftaleno,

acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno e criseno, apresentaram menores concentrações em relação aos demais compostos que apresentam 4, 5 ou 6 anéis aromáticos. De acordo com Gogou *et al.* (2000), de maneira geral, elevadas quantidades de hidrocarbonetos contendo mais de quatro anéis aromáticos indicam misturas de HPAs formados durante a combustão de combustíveis fósseis.

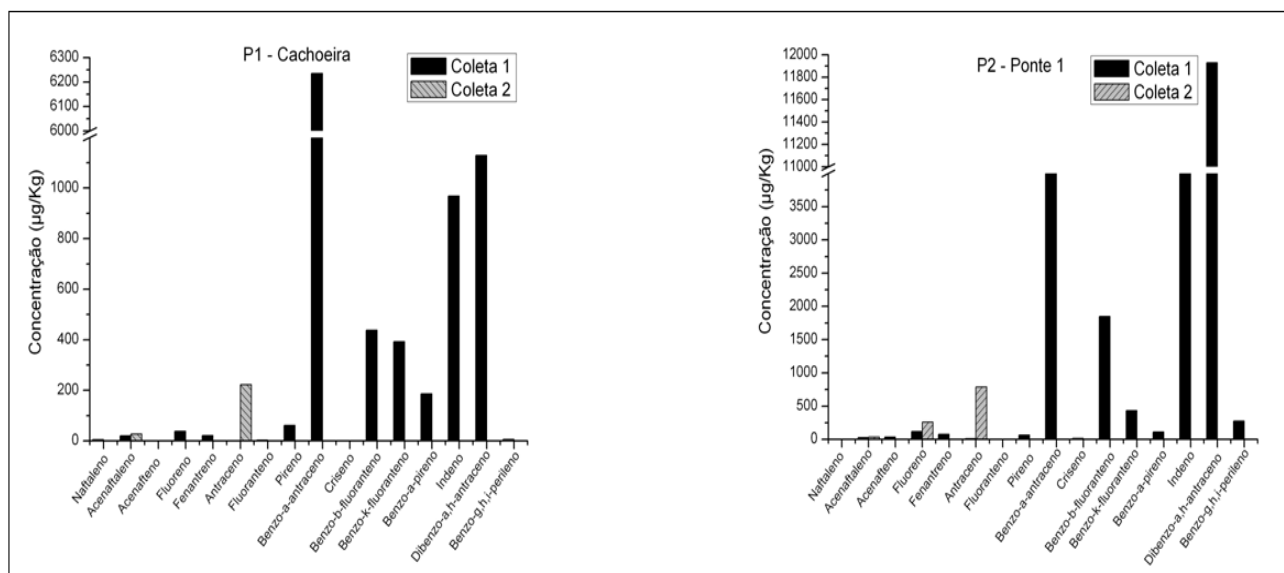


FIGURA 25. CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS DOS HPAs INVESTIGADOS NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM P1 E P2 REFERENTES ÀS DUAS COLETAS DE SEDIMENTO REALIZADAS.

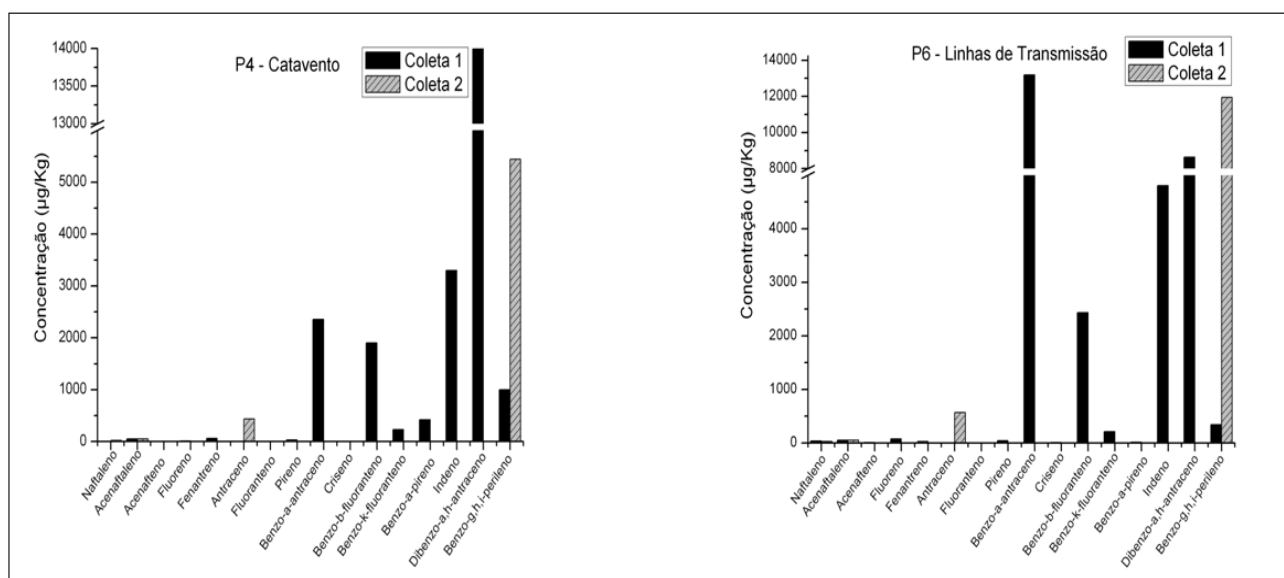


FIGURA 26. CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS DOS HPAs INVESTIGADOS NOS PONTOS DE AMOSTRAGEM P4 E P6 REFERENTES ÀS DUAS COLETAS DE SEDIMENTO REALIZADAS.

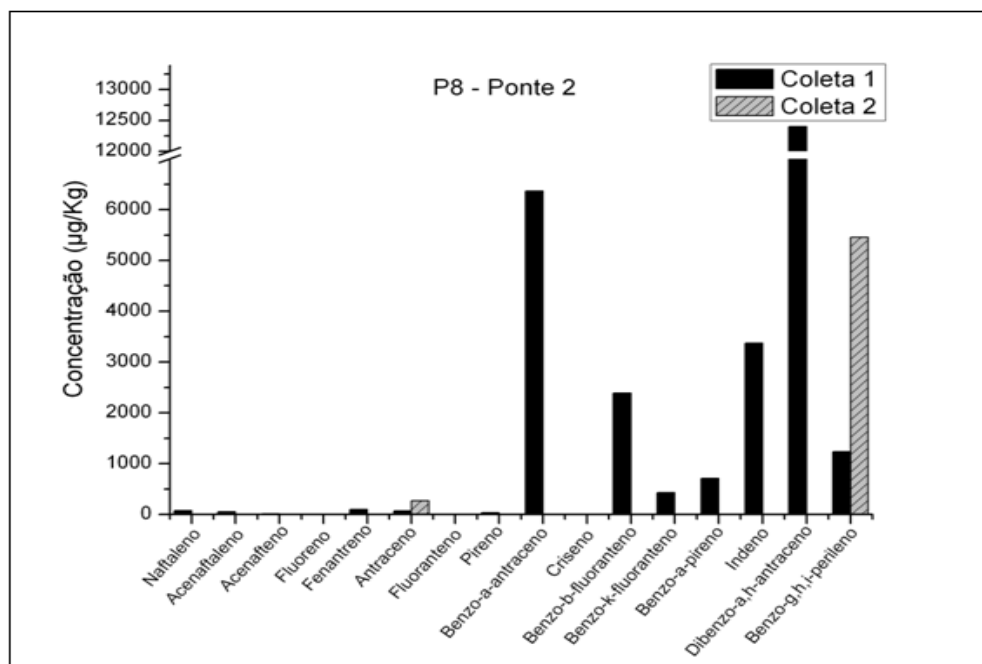


FIGURA 27. CONCENTRAÇÕES ENCONTRADAS DOS HPAs INVESTIGADOS NO PONTO DE AMOSTRAGEM P8 REFERENTES ÀS DUAS COLETAS DE SEDIMENTO REALIZADAS.

Para auxiliar na identificação das origens e fontes predominantes, diversas razões entre compostos isômeros foram empregadas, as quais estão dispostas, juntamente com os resultados encontrados na Tabela 16. As razões foram empregadas somente para os resultados referentes à primeira campanha, pois na segunda campanha as concentrações dos compostos utilizados para o cálculo dos índices se situaram abaixo do limite de detecção.

TABELA 16. RAZÕES ENTRE HPAS EMPREGADAS NESTE ESTUDO E OS RESPECTIVOS VALORES ENCONTRADOS EM CADA ESTAÇÃO AMOSTRAL REFERENTES À COLETA 1.

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

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

A dificuldade na distinção de HPAs, que ocorre em virtude da simultânea presença destes compostos no ambiente (DASKALOU *et al.*, 2009), somada a possibilidade de modificações no padrão de distribuição durante o transporte destes compostos até o destino final (HAMACHER *et al.*, 2000) podem provocar resultados incertos das razões entre HPAs. Portanto, para um levantamento confiável das possíveis origens petrogênicas e pirolíticas dos HPAs avaliados, diversos índices entre estes compostos foram utilizados concomitantemente (Tabela 16). A avaliação individual de cada razão aplicada aos valores de HPAs obtidos das cinco estações de amostragem está descrita na Tabela 17. Para a discriminação entre origens pirolíticas e/ou petrogênicas, utilizou-se os valores de referência descritos na Tabela 4.

A maior parte das razões empregadas para distinção de fontes petrogênicas e pirolíticas apresentaram resultados que, de maneira geral, indicam a predominância de HPAs advindos de processos de pirólise e/ou fontes mistas na maioria dos sedimentos dos pontos de coleta avaliados na coleta 1 (Tabela 17).

TABELA 17. RESULTADO DA AVALIAÇÃO INDIVIDUAL DAS RAZÕES ENTRE HPAS OBTIDAS DOS CINCO PONTOS DE AMOSTRAGEM REFERENTES À PRIMEIRA COLETA.

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

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

As duas razões que utilizam os hidrocarbonetos fluoranteno (Flt) e pireno (Pyr) demonstraram fontes petrogênicas dominantes (Tabela 17) em todos os pontos de coleta. Os resultados dos hidrocarbonetos alifáticos, as demais razões entre HPAs empregadas (Tabela 17) e também evidências e observações do local de estudo indicam, de maneira geral, a ausência de contaminação petrogênica. No entanto, Budzinski *et al.* (1997) discutiram que a predominância de pireno sobre fluoranteno é comum em aerossóis atmosféricos urbanos e também pode estar vinculada a fatores como o tipo de combustível empregado na combustão. Diante dos resultados das razões entre fluoranteno e pireno, deve-se salientar que, de acordo com Pietzsch *et al.* (2010), o uso das diversas razões entre HPAs isômeros serve para a compreensão das possíveis origens destes hidrocarbonetos, porém, a interpretação deve ser realizada pelo cruzamento das informações numéricas obtidas e conhecimentos disponíveis sobre o local em avaliação.

A razão entre HPAs de baixo e alto peso molecular (LMW/HMW) apresentou valores inferiores a 1 em todos os pontos na coleta 1, com exceção ao ponto P1 (Tabela 16), indicando possivelmente a predominância de HPAs de origem pirolítica. O resultado deste índice, levemente superior a unidade na estação amostral P1, ocorreu em virtude da presença de alguns HPAs de elevado peso molecular com menores concentrações, tais como o benzo-b

fluoranteno, indeno e benzo-g,h,i perileno (Figura 25), em relação às concentrações dos mesmos compostos nas demais localidades avaliadas. O menor valor deste HPAs no ponto P1 – cachoeira pode estar relacionado à granulometria, predominantemente arenosa nesta localidade.

6 CONCLUSÕES

Com as análises realizadas em amostras coletadas de água na superfície e coluna d'água e sedimento superficial do reservatório Vossoroca, objetivou-se elucidar qualitativamente e quantitativamente a matéria orgânica presente nestas duas matrizes ambientais. Informações sobre origens alóctones e autóctones e a distinção entre fontes biogênicas e antropogênicas do material orgânico depositado no sedimento foram buscadas por meio do emprego de marcadores químicos, tais como os *n*-alcanos. Além disto, realizou-se uma avaliação dos 16 HPAs prioritários, segundo o EPA, em amostras de sedimento superficial para determinar os níveis de concentração destes compostos e averiguar a possível influência do intenso tráfego de veículos que ocorre na rodovia que passa sobre a represa em estudo.

As análises de água superficial do reservatório demonstraram baixos índices de DBO nos oito pontos de amostragem e valores de TOC, OD, pH, temperatura e condutividade similares entre as estações amostrais para as duas coletas realizadas. Por meio dos dados obtidos das coletas de água em profundidade, cenários distintos de estratificação e desestratificação térmica no reservatório Vossoroca em cada uma das duas campanhas foram observados. Pode-se notar a influência do fenômeno da diferença de temperatura entre as camadas de água sobre os diversos parâmetros avaliados, tais como OD, CO₂, amônia e condutividade, os quais são reflexos de um metabolismo mais intenso que ocorre nas regiões mais profundas do corpo d'água.

Os resultados de espectroscopia de ultravioleta-visível e fluorescência na água superficial indicaram uma predominância de fontes autóctones e alóctones de material orgânico nas campanhas 1 e 2, respectivamente. Pode-se notar a influência do período seco e chuvoso sobre a matéria orgânica presente no reservatório Vossoroca por meio das análises espectroscópicas e também pela alteração das concentrações de COD nas amostras de água superficial. O período de estiagem antecedente à coleta 2 de água superficial ocasionou menores concentrações de COD possivelmente devido a redução da entrada de material pedogênico por escoamento superficial e/ou predomínio de carbono orgânico menos lábil, comum em épocas de estiagem.

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

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

Dentre os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos avaliados, os compostos de peso molecular mais elevado apresentaram maiores concentrações em relação aos compostos de menor peso molecular para a primeira campanha, o que indica a presença de HPAs formados durante a combustão de combustíveis fósseis. Os valores obtidos das razões entre HPAs específicos empregadas demonstraram, de maneira geral, a predominância de HPAs advindos de processos de pirólise e/ou fontes mistas na maioria dos pontos de coleta de sedimentos avaliados.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

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

REFERÊNCIAS

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

AIKEN, G.; COTSARIS, E. Soil and Hydrology: their effect on NOM. **J. AWWA**, Vol. 87, nº1, 36-45, 1995.

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

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

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

ARTINGER, R.; BUCKAU, G.; GEYER, S.; FRITZ, P.; WOLF, M. KIM, J. I. Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. **Applied Geochemistry**. Vol. 15, 97-116, 2000.

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

AZEVEDO, J. C. R.; MIZUKAW, A.; TEIXEIRA, M. C.; PAGIORO, T. A. Contribuição da decomposição de macrófitas aquáticas (*Eichhornia azurea*) na matéria orgânica dissolvida. **Oecol. Bras**. Vol. 12, nº1, 42-56, 2008.

AZEVEDO, J. C. R.; TEIXEIRA, M. C.; SANTOS, A. M.; LEANDRINI, J. A.; PAGIORO, T. A. Caracterização espectroscópica da matéria orgânica dissolvida da planície de inundação do Alto Rio Paraná. **Oecol. Bras**. Vol. 12, nº1, 66-77, 2008.

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

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

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

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

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

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

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

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MICHON, P.; GARRIGUES, P.; BURGEOT, T.; BELLOCQ, J. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. Vol 47, 77–90, 1998.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

CHEN, J.; GU, B.; LEBOEUF, E. J.; PAN, H.; DAI, S. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. **Chemosphere**. Vol. 48, 59–68, 2002.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

FRIMMEL, F. H. Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. **Journal of Contaminant Hydrology**. Vol. 35, 201–216, 1998.

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

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

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

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

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

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

HAUTALA, K.; PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. **Wat. Res.** Vol. 34, nº 1, 246-258, 2000.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

KNAPIK, H. G. Reflexões sobre o monitoramento, modelagem e calibração na gestão de recursos hídricos: estudo de caso da qualidade da água da Bacia do Alto Iguaçu. Curitiba, 2009. 180 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

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

LI, Q. L.; WANG, N. L.; WU, X. B.; PU, J. C.; HE, J. Q.; XIE, J. Compositional characteristics of *n*-alkanes of the glaciers over the Tibetan Plateau and their environmental and climatic significances. **Sciences China Series D: Earth Sciences**. Vol. 52, N° 11, 1803-1812, 2009.

LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Quim. Nova**. Vol. 19, N° 5, 497-516, 1995.

LU, X. Q.; MAIE, N.; HANNA, J. V.; CHILDERS, D. L.; JAFFÉ, R. Molecular characterization of dissolved organic matter in freshwater wetlands of the Florida Everglades. **Water Research**, Vol. 37, 2599- 2606, 2003.

MAGALHÃES, D.; BRUNS, R. E.; VASCONCELLOS, P. C. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana-de-açúcar: uma abordagem estatística. **Quim. Nova**. Vol. 30, N° 3, 577-581, 2007.

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

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

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

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

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

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

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

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Org. Geochem.** Vol. 27, nº 5/6, 213-250, 1997.

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

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

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

MOREIRA, J. C.; BAREK, J. Analysis of carcinogenic nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons – a review. **Quim. Nova**. Vol. 18, Nº. 4, 362-367, 1995.

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

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

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

NEMIROVSKAYA, I. A. e BREKHOVSKIKH, V. F. Origin of Hydrocarbons in the Particulate Matter and Bottom Sediments of the Northern Shelf of the Caspian Sea. **Oceanology**, Vol. 48, Nº 1, 43–53, 2008.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Quim. Nova**, Vol. 23, Nº6, 765-773, 2000.

NISHIGIMA, F. N.; WEBER, R. R.; BÍCEGO M. C. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 42, nº 11, pp. 1064-1072, 2001.

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

OLIVEIRA, J. L.; BOROSKI, M.; AZEVEDO, J. C. R.; NOZAKI, J. Spectroscopic investigation of humic substances in a tropical lake during a complete hydrological cycle. **Acta hydrochim. hydrobiol**. Vol. 34, 608 – 617, 2006.

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

PEURAVUORI, J. e PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Analytica Chimica Acta**. Vol. 337, 133-149, 1997.

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

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

PONS, M. N.; BONTÉ, S. L.; POTIER, O. Spectral analysis and fingerprinting for biomedica characterization. **Journal of Biotechnology**. Vol. 113, 211–230, 2004.

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

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

REID, B. J.; JONES, K. C.; SEMPLE, K. T. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments - a perspective on mechanisms,

consequences and assessment. **Environmental Pollution**. Vol. 108, 103-112, 2000.

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

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

ROSTAN, J. C. e CELLOT, B. On the use of UV spectrophotometry to assess dissolved organic carbon origin variations in the Upper Rhône River. **Aquat. Sci.** Vol. 57, nº1, 70–80, 1995.

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

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

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

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

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

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

SENESI, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part II. The fluorescence spectroscopy approach. **Anal. Chim. Acta**. Vol. 232, 77–106, 1990.

SILVA, C. A.; OLIVEIRA, C. R.; OLIVEIRA, I. R. W. Z.; MADUREIRA, L. A. S. Distribution of Lipid Compounds in Sediments from Conceição Lagoon, Santa Catarina Island, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.** Vol. 19, Nº8, 1513-1522, 2008.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

WESTERHOFF, P. e ANNING, D. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. **Journal of Hydrology**. Vol. 236, 202–222, 2000.

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

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

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

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

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

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

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**. Vol. 33, n^o4, 489-515, 2002a.

ANEXO
PONTOS DE COLETA



Foto 1 – Entrada do reservatório Vossoroça, local de coleta denominado ponto P1.



Foto 2 – Primeira ponte que cruza o reservatório. Local de coleta dos pontos denominados P2 e P3.



Foto 3 – Ponto de coleta denominado P5 (Bóias), localizado próximo às bóias de isolamento da área próxima ao vertedouro da represa.



Foto 4 – Local de coleta denominado P6 (Linhas de Transmissão).



Foto 5 - Segunda ponte que cruza o reservatório. Local de coleta dos pontos denominados P7 e P8.