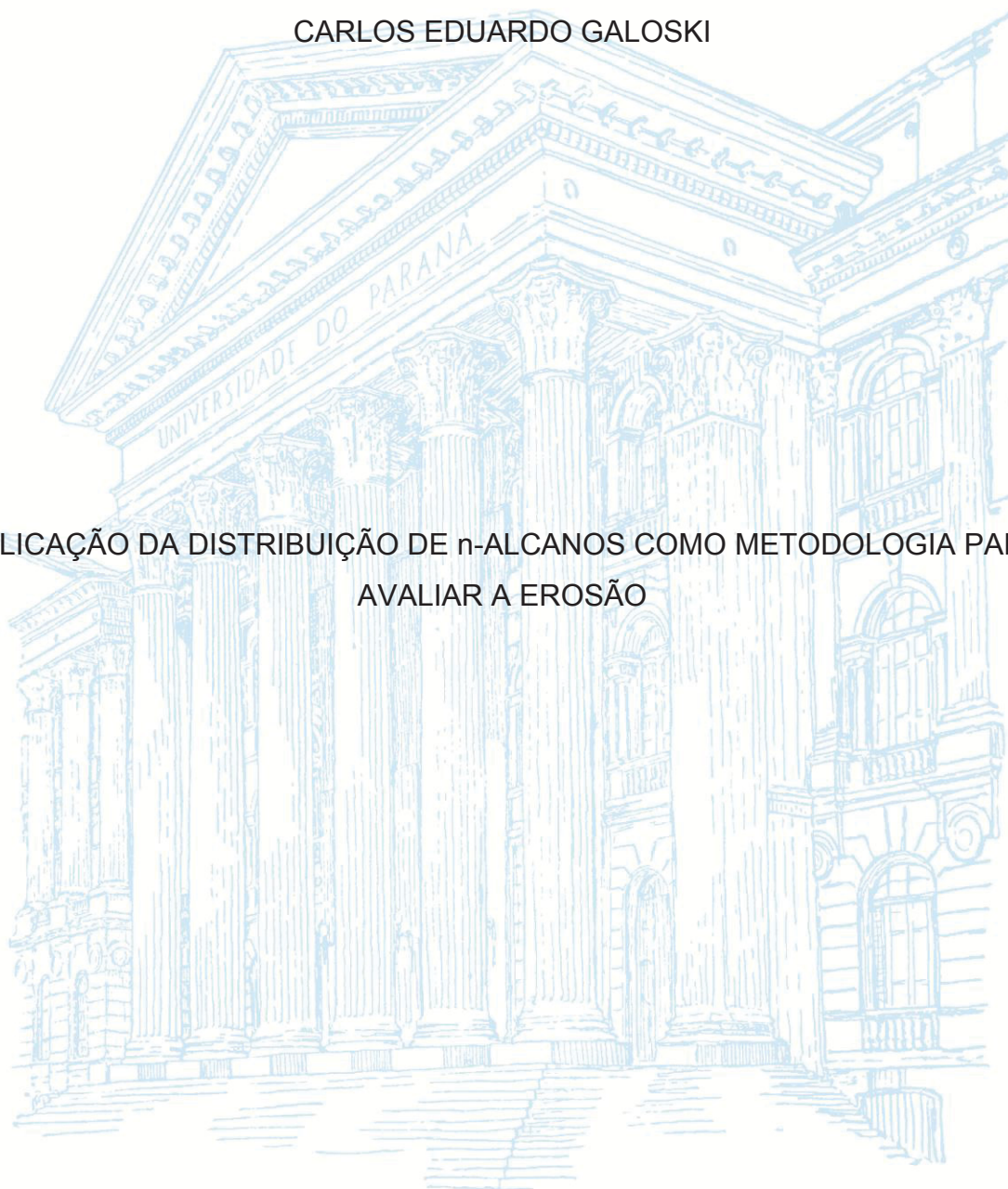


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CARLOS EDUARDO GALOSKI

APLICAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE n-ALCANOS COMO METODOLOGIA PARA
AVALIAR A EROSÃO



CURITIBA

2018

CARLOS EDUARDO GALOSKI

APLICAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE n-ALCANOS COMO METODOLOGIA PARA
AVALIAR A EROÇÃO

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

Orientador: Prof. Dr. Sandro José Froehner

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

G178a Galoski, Carlos Eduardo
Aplicação da distribuição de n-alcanos como metodologia para avaliar a erosão / Carlos
Eduardo Galoski. – Curitiba, 2018.
94 p. : il. color.

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

Orientador: Sandro José Froehner.

1. Fingerprinting. 2. n-Alcanos. 3. Sedimento. 4. Pinus taeda. I. Universidade Federal do
Paraná. II. Froehner, Sandro José. III. Título.

CDD: 551.372

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214



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

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **CARLOS EDUARDO GALOSKI** intitulada: **Aplicação da distribuição de n-alcenos como metodologia para avaliar a erosão**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

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

Curitiba, 15 de Maio de 2018.


SANDRO JOSÉ FROEHNER

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


LUCIANE MARIA VIEIRA DO COUTO

Avaliador Externo (UTFPR)


HELOISE GARCIA KNAPIK

Avaliador Externo (UFPR)

Dedico este trabalho a todos os familiares e amigos que emanaram boas energias a minha pessoa no desenvolver deste trabalho, e a minha vó Maria Galoski por me iluminar e guiar onde quer que esteja neste infinito universo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao meu orientador, Professor Doutor Sandro José Froehner, por todo o auxílio e suporte prestado no decorrer deste trabalho, e pela oportunidade de estar realizando o mesmo, permitindo-me adentrar numa área de conhecimento não antes explorada por mim.

Ao Professor Doutor Irani dos Santos, e a Gilson Bauer Schultz, na aquisição e disponibilização do material para o desenvolvimento deste trabalho, além de todo o auxílio prestado.

A Juan Masías Sáñez Pacheco, por todo o conhecimento científico passado, tanto teórico, como de prática em laboratório.

A Luciane Prado, por todo o suporte técnico que me foi prestado em laboratório.

A Angela Ethelis Jimenez Martinez, pela amizade e por todo auxílio prestado no transcorrer deste trabalho.

A Fundação Araucária em conjunto com a CAPES, pela bolsa de estudo concedida, fator essencial para que eu pudesse desenvolver esta pesquisa.

E a todos as outras pessoas que de alguma forma, direta ou indiretamente me ajudaram para o desenvolvimento deste trabalho.

A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.

Albert Einstein

RESUMO

Os processos erosivos que ocorrem em bacias hidrográficas podem carrear para dentro do corpo receptor, sedimentos contendo nutrientes, metais pesados e contaminantes de origem orgânica podendo prejudicar assim, o ecossistema local, e a população que se beneficia desta fonte hídrica. Deste modo, para o melhor entendimento da origem das fontes de sedimento, e tomadas de decisão para o estabelecimento de medidas de mitigação, tem-se destacado o uso da técnica de *fingerprinting* de sedimento. Para tal utilizou-se a distribuição de n-alcenos como traçador, por estar presente na cera epicuticular das plantas, rotulando assim o solo presente, além de plantas e micro-organismos aquáticos, sendo assim, compostos insolúveis e resistentes à degradação. Desta forma, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a distribuição de n-alcenos no solo e sedimentos com a finalidade de identificar a fonte do material orgânico e associar com processos erosivos. A área de estudo encontra-se no município de Rio Negrinho – SC, na bacia hidrográfica do rio Saci, que compreende uma área de estudo do Laboratório de Hidrogeomorfologia – LGH do Departamento de Geografia da Universidade Federal do Paraná. Coletaram-se amostras de solo por uso e ocupação, de sedimento de fundo, e de sedimento em suspensão por períodos, além de amostras da vegetação presente. As concentrações de n-alcenos extraídas das amostras foram quantificadas em GC/MS. Analisaram-se também as concentrações de COT, NT, PT, e granulometria, nas amostras de solo e sedimento. Os resultados foram analisados por meio de índices e razões (CPI, ACL, OEP, P_{aq} , P_{wax} , HVI, COT/NT, COT/PT, e NT/PT) e análise estatística (PCA). As concentrações de n-alcenos que foram extraídas dos sedimentos e comparadas com as concentrações presentes no solo denotaram como sendo fonte de plantas terrígenas, por meio das razões e índices, e por meio da análise estatística direcionou-se para áreas da estrada desativada e do plantio de pinus. Com estes resultados obtidos pela aplicação da técnica de *fingerprinting*, foi possível avaliar a distribuição de n-alcenos no solo e sedimento, identificando, assim, a origem do material orgânico contido nos sedimentos, além de servir como ferramenta auxiliar, no tange uma boa gestão de uma bacia hidrográfica, com importantes informações sobre as fontes contribuintes de sedimentos para os corpos hídricos.

Palavras-chave: *Fingerprinting*. n-Alcanos. Sedimento. *Pinus taeda*.

ABSTRACT

Erosive processes occurring in river basins can lead into the receiving body, sediments containing nutrients, heavy metals and contaminants of organic origin, thus damaging the local ecosystem and the population that benefits from this water source. Thus, to better understand the origin of sediment sources, and decision-making for the establishment of mitigation measures, the use of the sediment fingerprinting technique has been highlighted. For this purpose, the distribution of n-alkanes as a tracer was used because it was present in the epicuticular wax of the plants, thus labeling the present soil, besides aquatic plants and microorganisms, thus being insoluble and resistant to degradation. Thus, the present work aimed to evaluate the distribution of n-alkanes in the soil and sediments with the purpose of identifying the source of the organic material and associating it with erosive processes. The study area is located in the municipality of Rio Negrinho - Brazil, in the experimental basin of the Saci River, which comprises a study area of the Laboratory of Hydrogeomorphology - LGH of the Department of Geography of the Federal University of Paraná. Soil samples were collected by use and occupation, bottom sediment, and suspended sediment for periods, as well as samples of the present vegetation. The concentrations of n-alkanes extracted from the samples were quantified in GC/MS. The concentrations of TOC, TN, TP, and granulometry were also analyzed in the soil and sediment samples. The results were analyzed by means of indexes and ratios (CPI, ACL, OEP, P_{aq} , P_{wax} , HVI, TOC/TN, TOC/TP, and TN/TP) and statistical analysis (PCA). The concentrations of n-alkanes that were extracted from the sediments and compared to the concentrations present in the soil denoted as being source of terrestrial plants, through the ratios and indices, and through the statistical analysis was directed to areas of the disabled road and Pinus planting. With these results obtained by applying the fingerprinting technique, it was possible to evaluate the distribution of n-alkanes in the soil and sediment, thus identifying the origin of the organic material contained in the sediments, besides serving as an auxiliary tool, in terms of good management of a river basin, with important information on the contributing sources of sediments to the water bodies.

Keywords: Fingerprinting. n-Alkanes. Sediment. *Pinus taeda*.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - CARACTERIZAÇÃO DA CONDIÇÃO DE TRANSPORTE DO SEDIMENTO	21
FIGURA 2 - EXEMPLOS DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS.....	24
FIGURA 3 - PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS DESENVOLVIDOS NESTE ESTUDO.....	30
FIGURA 4 - LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO E PONTOS DE AMOSTRAGEM.....	31
FIGURA 5 - USO E COBERTURA DO SOLO DA ÁREA DE ESTUDO. A) VISÃO PANORÂMICA DA ÁREA COM PREDOMÍNIO DE <i>PINUS TAEDA</i> ; B) FLORESTA NATIVA EM ZONA RIPÁRIA; C) ESTRADA DESATIVADA COM FORMAÇÃO DE RAVINA; D) ESTRADA COM APLICAÇÃO DE CASCALHO E TRÁFEGO EVENTUAL DE VEÍCULOS	32
FIGURA 6 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETAS DE SOLO E SEDIMENTO, E ESTAÇÃO PLUVIOMÉTRICA.....	34
FIGURA 7 - IMAGEM DOS VERTEDORES DE CAPTAÇÃO DO SEDIMENTO.....	35
FIGURA 8 - DESENHO ESQUEMÁTICO ILUSTRATIVO DO AMOSTRADOR UTILIZADO NA CAPTAÇÃO DO SEDIMENTO EM SUSPENSÃO NO DECORRER DO TEMPO (VISTA SUPERIOR).....	36
FIGURA 9 - AMOSTRADOR TIPO INTEGRADOR NO TEMPO USADO NO VERTEDOR V5.	36
FIGURA 10 - PLUVIÔMETRO UTILIZADO PARA O REGISTRO AUTOMÁTICO DA PRECIPITAÇÃO.....	37
FIGURA 11 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE n-ALCANOS NA CERA EPICUTICULAR.	40
FIGURA 12 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE n-ALCANOS NAS AMOSTRAS DE SOLO E SEDIMENTO.....	42
FIGURA 13 – GRANULOMETRIA MÉDIA DAS AMOSTRAS DE SOLO POR USO E OCUPAÇÃO NA BACIA DO RIO SACI	51
FIGURA 14 – GRANULOMETRIA DOS SEDIMENTOS DE FUNDO NOS PONTOS AMOSTRADOS	52
FIGURA 15 – CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE n-ALCANOS NA CERA EPICUTICULAR DE CADA AMOSTRA DE VEGETAÇÃO.....	53

FIGURA 16 – CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE n-ALCANOS OBTIDAS NOS PONTOS DE COLETA DAS AMOSTRAS DE SOLO.....	55
FIGURA 17 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA DOS n-ALCANOS PRESENTES NAS AMOSTRAS DE SOLO.....	58
FIGURA 18 - CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE n-ALCANOS PARA CADA TIPO DE USO E OCUPAÇÃO DO SOLO.....	59
FIGURA 19 - COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE n-ALCANOS ENCONTRADAS NAS AMOSTRAS DE SOLO REFERENTE AO USO E OCUPAÇÃO, COM AS CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE n-ALCANOS PRESENTES NA CERA EPICUTICULAR DE CADA AMOSTRA DE VEGETAÇÃO	60
FIGURA 20 – CONCENTRAÇÕES DE n-ALCANOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE FUNDO.....	61
FIGURA 21 - VALORES DOS ÍNDICES PARA CADA AMOSTRA DE SEDIMENTO COLETADO NO FUNDO DO VERTEDOR.....	63
FIGURA 22 - ANÁLISE DE PCA PARA AS CONCENTRAÇÕES DE n-ALCANOS NAS AMOSTRAS DE SOLO E SEDIMENTO.....	65
FIGURA 23 – CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE n-ALCANOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO EM SUSPENSÃO NO PONTO V5 PARA CADA PERÍODO DE COLETA.	68
FIGURA 24 – PRECIPITAÇÃO OCORRIDA PARA CADA PERÍODO DE AMOSTRAGENS.....	69
FIGURA 25 - CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE COT, NT E PT NAS AMOSTRAS DE SOLO.....	71
FIGURA 26 - RAZÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE COT/NT DAS AMOSTRAS DE SOLO.....	72
FIGURA 27 - RAZÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE COT/PT DAS AMOSTRAS DE SOLO.....	72
FIGURA 28 - RAZÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIA DE NT/PT DAS AMOSTRAS DE SOLO.....	73
FIGURA 29 - CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE COT, NT E PT NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE FUNDO.....	76
FIGURA 30 - RAZÃO COT/NT, NT/PT E COT/PT DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS OBTIDAS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE FUNDO.....	77

FIGURA 31 – COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE COT, NT E PT, E DAS RELAÇÕES DE COT/NT, COT/PT E NT/PT, COM O ÍNDICE PLUVIOMÉTRICO.....	79
---	----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - DESCRIÇÃO DO USO E COBERTURA DO SOLO PARA CADA PUNTO DE COLETA, E DEMAIS COMENTÁRIOS.	34
TABELA 2 - PERÍODOS DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO NO VERTEDOR V5	36
TABELA 3 - PROGRAMA DE TEMPERATURA PARA O FORNO	43

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

~	- aproximado
λ	- comprimento de onda
°C	- graus Celsius
δ	- isótopos
ACL	- Comprimento Médio da Cadeia
Ag	- Prata
C	- Carbono
Cfb	- Clima Temperado Marítimo
Co	- Cobalto
COS	- Carbono Orgânico Do Solo
COT	- Carbono Orgânico Total
CPI	- Índice de Preferência de Carbono
Cu	- Cobre
DCM	- Diclorometano
EDTA	- Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético
Fe	- Ferro
GC/MS	- Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectro de Massa
HCl	- Ácido Clorídrico
HVI	- Índice de Hidrocarbonetos de Vegetação
KHP	- Biftalato de Potássio
LAGEP	- Laboratório de Geoquímica Ambiental e ee Petróleo
LAMIR	- Laboratório de Análises de Minerais e Rochas
LGP	- Laboratório de Hidrogeomorfologia
MeOH	- Metanol
Mn	- Manganês
Mo	- Molibdênio
N	- Nitrogênio

NaOH	- Hidróxido de Sódio
Ni	- Níquel
NT	- Nitrogênio Total
NTS	- Nitrogênio Total do Solo
OEP	- Predominância Ímpar sobre Par
P	- Fósforo
P _{aq}	- Proporção de Componentes Aquáticos
Pb	- Chumbo
PCA	- Análise de Componentes Principais
pH	- Potencial Hidrogeniônico
PT	- Fósforo Total
PTS	- Fósforo Total do Solo
PVC	- Policloreto de Vinila
P _{wax}	- Razão entre Plantas Macrófitas Emergentes e Plantas Terrestres para Hidrocarbonetos Totais
SC	- Santa Catarina
SiO ₂	- Dióxido de Silício (Sílica)
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
Zn	- Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVO	19
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	EROSÃO DO SOLO E SEDIMENTO	20
3.2	<i>FINGERPRINTING</i> DE SEDIMENTO	22
3.3	HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS	24
3.4	CERA EPICUTICULAR E A PRESENÇA DE n-ALCANOS	25
3.5	CARBONO NO SOLO E SEDIMENTO	27
3.6	NITROGÊNIO NO SOLO E SEDIMENTO	28
3.7	FÓSFORO NO SOLO E SEDIMENTO	29
4	METODOLOGIA	30
4.1	ÁREA DE ESTUDO	31
4.2	COLETA DAS AMOSTRAS DE SOLO E SEDIMENTO	33
4.3	DADOS DE PRECIPITAÇÃO	37
4.4	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	38
4.5	COLETA DAS AMOSTRAS DA VEGETAÇÃO	38
4.6	EXTRAÇÃO DE n-ALCANOS	39
4.6.1	Extração de n-alcenos da cera epicuticular	39
4.6.2	Extração de n-alcenos no solo e em sedimento	40
4.7	CROMATOGRAFIA GASOSA (GC/MS)	42
4.8	CARBONO ORGÂNICO TOTAL – COT	43
4.9	NITROGÊNIO TOTAL - NT	44
4.10	FÓSFORO TOTAL - PT	46
4.11	ÍNDICES E RAZÕES	48
4.12	CÁLCULO DA PREDIÇÃO DA ORIGEM DO SEDIMENTO	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA DO SOLO E SEDIMENTO	51
5.2	n-ALCANOS NA CERA EPICUTICULAR	53
5.3	n-ALCANOS NAS AMOSTRAS DE SOLO	54
5.4	n-ALCANOS NOS SEDIMENTOS	61
5.5	ÍNDICES, RAZÕES E ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	62

5.6	n-ALCANOS NO SEDIMENTO EM PERÍODOS DE TEMPO.	68
5.7	CARBONO ORGÂNICO TOTAL, NITROGÊNIO TOTAL E FÓSFORO TOTAL NAS AMOSTRAS DE SOLO E SEDIMENTO.....	71
5.8	INFLUÊNCIA DAS FLORESTAS ARTIFICIAIS NAS BACIAS HIDROGRÁFICAS	80
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	82
	REFERÊNCIAS.....	84

1 INTRODUÇÃO

A erosão do solo em uma bacia hidrográfica, e o consequente transporte de sedimentos ao corpo hídrico receptor (rio, lago, mar, oceano), contendo nutrientes, metais pesados e contaminantes de origem orgânica, podem ocasionar diversos impactos ao corpo hídrico, ao ecossistema presente, à população que se beneficia desta água para suas necessidades básicas, além dos prejuízos sócio-econômicos, quando do seu uso para a geração de energia elétrica, abastecimento público, e demais atividades de benefício humano (PALAZÓN et al., 2016; HADDADCHI et al., 2013; COLLINS et al., 2010).

Estas alterações nas cargas de sedimentos entregues ao sistema fluvial, e que advêm pelos regimes hidrológicos, são consequências de mudanças na paisagem ocasionadas pelo uso e ocupação do solo, assim como as atividades da agricultura e silvicultura. No entanto, a gestão destes processos erosivos é complexa dependendo da escala que ocorrem, mas, fundamentais, pois assim se consegue ter um conhecimento e controle sobre a carga de sedimento que adentra no sistema fluvial, a fim de se tomar medidas eficientes de mitigação (PALAZÓN et al., 2016; WALLING, 2005; COLLINS et al., 2012).

Para que tal gerenciamento seja feito, diversas técnicas são conhecidas e utilizadas, como os métodos tradicionais de medição indireta, utilizando os pinos de erosão, as parcelas do solo, a fotografia aérea, e as estações de medição de sedimento. No entanto, estes três primeiros métodos fornecem informações referentes à mobilização dos sedimentos, mas não sobre a extensão do transporte na jusante de uma bacia hidrográfica, e as estações de medição, fornecendo informações referentes à quantidade de sedimento transportado, e sem discriminar sua origem (VALE et al., 2016; PALAZÓN et al., 2015).

Desta forma, tem-se destacado a técnica direta de medição conhecida como *fingerprinting* (impressão digital) de sedimento. O emprego desta técnica se dá por diversos autores, com variados objetivos, para diversas escalas e na rastreabilidade de diferentes fontes (PALAZÓN et al., 2016; CLARKE e MINELLA, 2016).

A técnica de *fingerprinting* é uma ferramenta que permite identificar as contribuições nos sedimentos, proporcionalmente com as fontes (solo) de origem,

por meio da identificação dos elementos rastreadores, contando com o auxílio de análises químicas e interpretações estatísticas, combinado com técnicas de modelagem (PALAZÓN, 2016; CLARKE e MINELLA, 2016).

Dentre os elementos rastreadores, têm-se os radionuclídeos (ex: ^7Be , ^{10}Be , ^{137}Cs), marcadores geoquímicos (ex.: ácidos graxos e n-alcanos), e por meio da morfologia (forma da partícula) do solo (CHEN, FANG e SHI, 2016; FOUCHER et al., 2015; PALAZÓN et al., 2015)

Os n-alcanos têm sido amplamente utilizados para identificar a origem do material orgânico devido a sua presença nas ceras epicuticulares das folhas das plantas com diversos comprimentos de cadeia carbônica, rotulando naturalmente o solo sobre ao qual estão inseridas (CHEN, FANG e SHI, 2016; WANG et al., 2015ab; SARKAR et al., 2014; SÁNEZ, FOEHNER e FALCÃO, 2013). Além disso, estes compostos são insolúveis em água, com maior resistência das moléculas de hidrocarboneto à decomposição e diagênese, se comparado a outras substâncias orgânicas, como os carboidratos, ácidos graxos, aminoácidos e lignina. Desta forma, o uso dos n-alcanos pode predizer a origem do sedimento em um rio, com base no uso do solo e na vegetação presente sobre uma dada região geológica (CHEN, FANG e SHI, 2016).

Contudo, poucos estudos têm sido desenvolvidos utilizando os n-alcanos individuais, com o objetivo de identificar diretamente a fonte do sedimento. Pois conhecendo a origem do material orgânico, erosão e composição dos sedimentos pode-se usar isso como ferramenta auxiliar na política de gestão de bacias hidrográficas (OWENS e XU, 2011; CHEN, FANG e SHI, 2016; WANG et al., 2015ab).

Desta forma, neste estudo, buscou-se avaliar a distribuição dos n-alcanos no solo e sedimento, para que assim, se possa identificar a fonte da matéria orgânica, além de associar com os processos erosivos. Pois, tendo em vista que o uso e ocupação do solo vêm como um dos principais fatores a influenciar na erosão do mesmo, e assim ocasionar maiores deposições de sedimentos nos corpos hídricos, a região de estudo, uma bacia hidrográfica do rio Saci, localizada no município de Rio Negrinho – SC tem sua ocupação do solo dada pelo plantio de *Pinus taeda*, sendo esta uma atividade que pode vir a exercer significativa participação na erosão do solo e perdas de nutrientes, em virtude de suas atividades de preparo do solo e posterior colheita, além das estradas para o transporte.

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a distribuição de n-alcenos no solo e sedimentos com a finalidade de identificar a fonte do material orgânico e associar com processos erosivos.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estabelecer a distribuição de n-alcenos nas principais espécies de vegetação presentes na área de estudo;

Associar a distribuição de n-alcenos em amostras de sedimento e solo com o tipo de vegetação (origem);

Rastrear a origem do sedimento por razões entre elementos (nitrogênio, carbono e fósforo);

Predizer estatisticamente a origem do sedimento.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 EROSÃO DO SOLO E SEDIMENTO

Segundo Bordas e Semmelmann (2000), erosão é o início do processo de deslocamento das partículas de solo que sofreram desagregação (desprendimento) do meio ao qual faziam parte.

A erosão do solo é um processo que pode ocorrer por ações da força do vento, denominado de erosão eólica; pela remoção em massa, provocado pela gravidade e saturação de água no solo; e pela força das correntes dos rios, conhecida como erosão fluvial. No entanto, é a erosão causada pela precipitação da chuva, conhecida como erosão hídrica, a principal forma de erosão de solo desagregado. Há de se citar também a erosão causada por atividades antrópicas (GUY, 1970; CARVALHO, 1994).

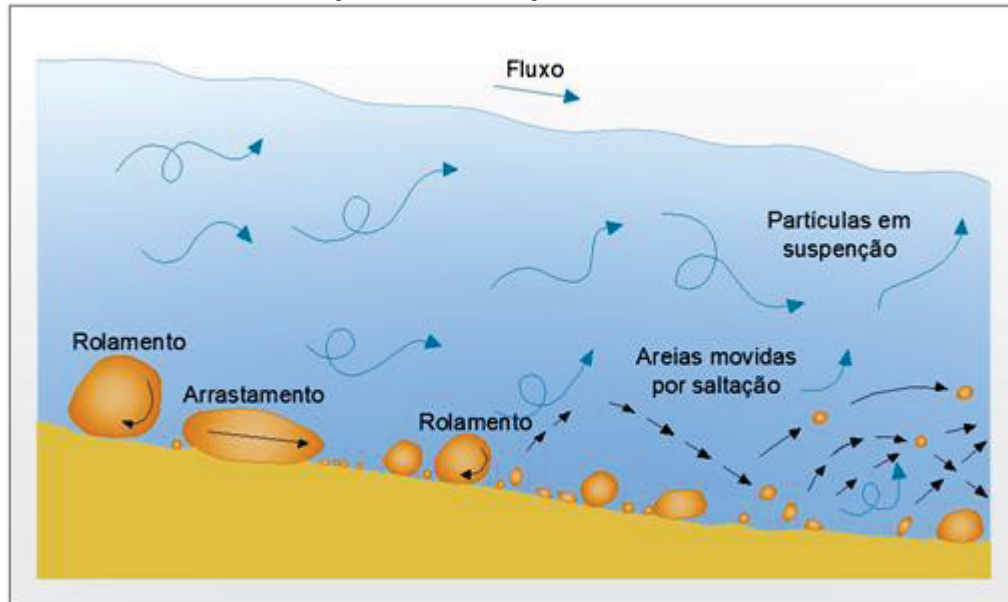
Após o contato da chuva com o solo, ocorre uma ruptura do equilíbrio existente, fazendo com que as partículas de solo sejam desprendidas e erodidas, direcionando-se para a uma altitude menor através das vertentes, entrando em contato com o corpo hídrico e transportado fluvialmente até o exutório da bacia (HSU, CHEN e TASI, 2012; PEREIRA et al., 2003).

Todavia, para que ocorra a erosão do solo, alguns fatores precisam se fazer presente, como a declividade do terreno, estrutura e composição geológica, capacidade de infiltração, cobertura vegetal, e uso e ocupação do solo (PEREIRA, 2003; BERTONI e NETO, 1999).

As formas de transporte de o sedimento erodido vão depender da granulometria e densidade do solo, da velocidade da corrente fluvial, além do regime de escoamento, sendo laminar ou turbulento. Desta forma, o sedimento pode ser classificado como sedimento de leito (ou de arraste) e em suspensão. O sedimento de leito localiza-se no fundo do corpo hídrico, movimentando-se por saltação, rolamento ou deslizamento, e possui maior granulometria e densidade, além de apresentar menor velocidade de deslocamento, sendo composto por areia e cascalho. O sedimento em suspensão está presente na coluna d'água, com menor granulometria e densidade, porém com maior velocidade de escoamento e composto por argila e silte, além de representar de 90% a 95% da totalidade do

sedimento presente no regime fluvial (Figura 1) (SYVITSKI et al., 2003; WALLING e FANG, 2003; CARVALHO, 1994).

FIGURA 1 - CARACTERIZAÇÃO DA CONDIÇÃO DE TRANSPORTE DO SEDIMENTO



FONTE: MARCONDES (2011)

Desta forma, são nas partículas finas (<math><63 \mu\text{m}</math>) que há a maior presença de matéria orgânica, devido a sua maior área superficial, fornecendo uma melhor ligação. No entanto, verifica-se que o uso de uma granulometria maior (<math><2 \text{ mm}</math>), leva em consideração que o material transportado possa sofrer atrito durante o transporte fluvial e a consequente desintegração das partículas maiores, afetando desta forma a comparação entre fontes e sedimentos.

Contudo, nem sempre os sedimentos de maior granulometria encontram-se prioritariamente no fundo do leito, esta condição depende do regime de fluxo presente, pois regimes turbulentos condicionam a ressuspensão do material de fundo até um determinado limite, após isso, ocorre à precipitação do sedimento novamente para o fundo do leito, até a sessão total do movimento (CARVALHO, 1994).

Sobre as causas da erosão de fonte antrópicas em uma bacia hidrográfica, citam-se as práticas agrícolas e de silvicultura incorretas, as alterações no escoamento natural das águas, o movimento de solo e ocupação irregular sobre o mesmo (MOTA, 1995).

Tais processos ocorridos condicionam para o aumento de sedimento no exutório da bacia, e consequentemente prejudicando o corpo hídrico com o aumento

da turbidez e redução da qualidade da água pelo carreamento de agrotóxicos e nutrientes adsorvidos ao sedimento, além do assoreamento, prejudicando barragens, aumentando a área de inundação, alterando o regime fluvial, e atingindo indiretamente a fauna, flora e atividades humanas (da SILVA, SCHULZ e CAMARGO, 2003).

Assim sendo, o entendimento desses processos erosivos, é de grande valia para a compreensão de sua dinâmica em uma bacia hidrográfica e os impactos que pode causar no meio ambiente. Neste enfoque, é por meio do monitoramento da erosão do solo, que é possível compreender a fonte de origem dos sedimentos (SOLER, LATRON e GALLART, 2008).

3.2 FINGERPRINTING DE SEDIMENTO

Os estudos de sedimentos em uma bacia hidrográfica, em sua maioria, condicionam a analisar a forma da distribuição à jusante de sua origem, verificando assim a sua deposição final, e com o conhecimento prévio da fonte, ou a partir da introdução artificial de traçadores, a fim de entender seu movimento no decorrer da bacia (KOITER et al., 2013).

Em contrapartida, o método *fingerprinting* de sedimentos atua de forma oposta, trabalhando à montante da distribuição, tentando identificar a fonte de origem do sedimento, sem conhecimento prévio de tal, apenas de forma inferencial, apoiando-se no conceito de que as propriedades físicas e biogeoquímicas naturais do sedimento predirão sua fonte. Desta forma, as propriedades de interesse na fonte e no sedimento são determinadas, e com o auxílio de índices preditores e/ou de modelos estatístico de não mistura, busca-se conhecer as fontes de origem do sedimento (KOITER et al., 2013).

A aplicação desta técnica pode ser para áreas de estudo menores que 10 m², a até bacias hidrográficas maiores do que 100.000 km²; para a análise de eventos ocorridos a menos de 24 h, ou para registros geológicos superiores há 10.000 anos; e para diferentes uso e ocupação do solo, assim como: floresta, agricultura, meio urbano e etc. Assim sendo, as propriedades geológicas para o estudo dos sedimentos, são divididos em: geoquímicas, bioquímicas e físicas (KOITER et al., 2013).

As propriedades geoquímicas de estudo no solo e sedimento abrangem os elementos inorgânicos (ex.: Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, entre outros), radionuclídeos (ex.: ^7Be , ^{10}Be , ^{137}Cs , ^{210}Pb , ^{239}Pu e ^{240}Pu), e magnetismo mineral. Estas propriedades tem maior número de estudos, em virtude de ser uma técnica mais rápida que as demais, podendo trazer informações de mais de 50 elementos presentes em amostras, conforme o instrumento de análise. Além disso, os elementos inorgânicos contribuem para o estudo, pois apresentam variação espacial da concentração numa área e verticalmente no perfil do solo, e os radionuclídeos tem um tempo de vida longa, onde são absorvidos pelos minerais de argila e pela matéria orgânica. Com isso, alia-se o estudo do magnetismo mineral aos demais, para um estudo de *fingerprinting* composto (MABIT, BENMANSOUR e WALLING et al., 2008; WALLING, 2005).

As propriedades bioquímicas no estudo de solo e sedimento incluem os elementos orgânicos (ex.: C, N, P), isótopos estáveis (ex.: $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$), marcadores geoquímicos (ex.: ligninas, açúcares, ácidos graxos e n-alcanos), e marcadores químicos como os pesticidas. Estes elementos e compostos refletem a disposição da vegetação, comunidade microbiana e o uso e ocupação do solo, denotam assim, maior detalhamento da fonte de origem do sedimento quanto a diferentes tipos de culturas ou espécies. Desta forma, esta propriedade de análise tem ganhado maior atenção, em virtude da maior restrição espacial na sua análise (McCONNACHIE e PETTICREW, 2006; GRANGER et al., 2007; GIBBS, 2008; BLAKE et al., 2012).

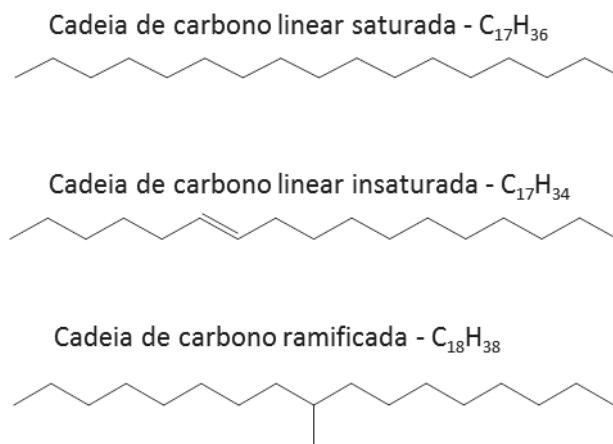
As propriedades físicas do solo e sedimento de estudo, são a forma da partícula (morfologia) e cor. A primeira é estudada a fim da caracterização do solo e sedimento por meio de espectroscopia visível e ultravioleta, e ademais, tende a ser estudada por imagem de partícula, na intenção de qualificar ou quantificar morfologicamente o sedimento (KREIN, PETTICREW e UDELHOVEN, 2003; MARTÍNEZ-CARRERAS et al., 2010).

Contudo, não há normas ou diretrizes informativas para a escolha da propriedade ideal de estudo da fonte do sedimento, busca-se, no entanto, escolher o *fingerprinting* que melhor enquadra-se às condições da bacia de estudo, e do suporte tecnológico disponível, atentando-se também para elementos que venham a ser menos propensos a transformações, conforme condições locais, a fim de se obter resultados mais confiáveis o possível (KOITER et al., 2013).

3.3 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

Os hidrocarbonetos alifáticos são compostos de carbono com cadeia linear, podendo ser saturado ou insaturado, e cadeia de carbono ramificada (FIGURA 2), sendo assim, importantes marcadores lipídicos na reconstrução de situações paleoambientais encontradas na memória da geoquímica orgânica dos sedimentos em corpos hídricos (lagos, rios, mares e oceanos) (PU, WANG e MEYERS, 2017).

FIGURA 2 - EXEMPLOS DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS



FONTE: O autor (2018).

Os hidrocarbonetos alifáticos de cadeia linear saturada, denominados de n-alcenos, apresentam fórmula molecular C_nH_{2n+2} , contendo hidrogênio e carbono em maior proporção em sua estrutura. São utilizados como um indicador geoquímico da origem ambiental quando encontrados em sedimentos (leito e suspensão de corpos hídricos), matéria em suspensão e matéria orgânica, por ser entender que esta sua estrutura molecular é resistente a modificações do ambiente, e apresentar características hidrofóbicas, adsorvendo-se no material particulado (JAFARABADI et al., 2017; BARBOSA et al., 2016; MEDEIROS e BICEGO, 2004).

Assim, é possível informar o ambiente de origem ou *fingerpriting* do sedimento contemporâneo, podendo ser biogênica (ex.: cera de plantas terrestres, zooplâncton, fitoplâncton, bentos e bactérias) e antropogênica (ex.: óleos, petróleo bruto, esgoto urbano e deposição atmosférica oriunda da combustão do petróleo, carvão e madeira) (VAEZZADEH et al., 2017; ROMERO-SARMIENTO et al., 2011; EGLINTON e EGLINTON, 2008; VOLKMAM et al., 1980).

Os n-alcenos biogênicos são estruturados conforme sua origem, sendo de cadeia curta (C_{15} - C_{20}) os que são produzidos por organismos planctônicos e bentônicos, os de cadeia com tamanhos médios de numeração ímpar, (ex.: C_{21} , C_{23} e C_{25}), presentes na macrófitas aquáticas submersas e emergentes, e os de cadeia longa (C_{26} - C_{35}), produzida em ceras epicuticular de plantas terrestres vasculares, (PU et al., 2017, VAEZZADEH et al., 2017; MÉJANELLE et al, 2017; ZHANG, 2017).

3.4 CERA EPICUTICULAR E A PRESENÇA DE n-ALCANOS

As plantas superiores quando deixaram de viver apenas no ambiente aquático, e migraram para o ambiente terrestre, desenvolveram uma forma de proteção contra as variações do meio ambiente e a perda de água, denominada de cutícula, ou membrana cuticular, sendo esta, uma membrana flexível e hidrofóbica, com espessura de 0,1-10 mm. As cutículas são constituídas principalmente por substâncias lipídicas, revestindo as paredes periclinais externas das células epidérmicas (HEREDIA et al, 1998; KOLATTUKUDY, 1980; EGLINTON e HAMILTON, 1967; EGLINTON et al. 1962).

O revestimento da parede celulósica primária, do interior para o exterior, é composto de cutícula secundária (parede cutinizada), cutícula primária, e a cera epicuticular, na parte mais externa, como revestimento cuticular. A composição química deste revestimento é variada, sendo as cutículas (cutinas) formadas por um biopoliéster insolúvel, entrecruzando com os ácidos graxos hidrolisados de cadeia longa, e a cera, embebida neste polímero, ou anexada no exterior da cera epicuticular, ao qual pode formar camadas finas, dependendo da planta, ou ainda, formar placas ou cristais de formas e tamanhos variados (HEREDIA et al, 1998).

A cera tem como uma de suas funções, formar uma barreira isolante contra ação de patógeno, do ataque de insetos, da radiação solar (luz ultravioleta) e da entrada de produtos químicos e contaminantes, além de atuar principalmente no controle da transpiração excessiva, limitando a perda de água (quando em períodos de estresse hídrico) e de solutos através da cutícula. Este mecanismo de proteção atua desta maneira, em virtude da composição química presente, formando uma

película sobre a superfície da membrana cuticular, e assim, criando uma interfase entre a célula vegetal e o meio (HEREDIA et al, 1998; KOLATTUKUDY, 1980).

A composição e quantidade da cera epicuticular pode variar de acordo com a espécie e também na mesma população, dependendo das condições climáticas e da fenologia da planta, sendo formado por diferentes compostos alifáticos, como álcoois primários (C_{22} - C_{40}) e secundários (C_{21} - C_{35}), aldeídos (C_{24} - C_{36}), ácidos graxos (C_{20} - C_{24}) e cetonas (C_{21} - C_{35}), β -dicetonas, ésteres (C_{36} - C_{60}), e n-alcanos de cadeia carbônica longa (C_{21} - C_{35}), que apresentam maior importância na limitação da transpiração das plantas. Pode ser encontrado ainda triterpenóides, esteróis e flavonóides (GUIMARÃES, 2009; KUNST e SAMUELS, 2003; JEFFREE, 1996; BIANCHI e BIANCHI, 1990).

Os n-alcanos são um dos componentes presentes na cera epicuticular das plantas vasculares, que mais tem sido utilizado em estudos, por serem marcadores quimiotaxômicos de boa comparação em diferentes famílias e plantas, com rápida extração, e podendo ser analisado por cromatografia, além de ser indicado em estudos de variação geográfica de diversas espécies de plantas (MITIC, 2016; CHIBNALL, 1934).

A partir das concentrações de n-alcanos presentes nos solos e sedimentos, para cada comprimento de cadeia carbônica, é possível prever por meio dos índices e razões, a origem dos n-alcanos, podendo ser de plantas terrestres, ou de plantas e organismos aquáticos (WANG, 2015).

Dentre os índices e razões, têm-se o Índice de Preferência de Carbono (CPI), que tem como finalidade descrever a predominância de n-alcanos de cadeia longa com átomos de carbono de número ímpar, sobre os átomos de carbono de número par. Para valores superiores a 5, têm-se um indicativo de n-alcanos de origem de plantas terrestres, que contêm cadeias carbônicas com C_{27} , C_{29} e C_{31} , e valores próximos a 1, o indicativo é de n-alcanos de algas e bactérias (VAEZZADEH, 2017).

Conforme Vaezzadeh et al. (2017), o índice de Comprimento Médio da Cadeia (ACL), é um indicativo da presença do número médio dos átomos de carbono de n-alcanos oriundos das plantas terrestres. O uso da razão de Predominância Ímpar sobre Par (OEP), busca entender a situação dos n-alcanos contidos no solo, quanto a sua preservação (ZECH et al., 2013).

Conforme Ficken et al. (2000), a razão relacionada à Proporção de Componentes Aquáticos (P_{aq}) informa por meio dos dados de n-alcenos, a natureza da planta que adentra o corpo hídrico, podendo ser macrófita aquática emergente ou plantas terrestres. Assim como P_{aq} , a razão entre plantas macrófitas emergentes e plantas terrestres para hidrocarbonetos totais (P_{wax}), citada por Zheng (2007), informa a fonte dos n-alcenos presentes na cera epicuticular das plantas, sendo oriundo de plantas terrestres, ou de macrófitas emergentes. A diferença verificada é que P_{aq} verifica a predominância sobre os n-alcenos C_{23} e C_{25} sobre os demais de C_{23} , C_{25} , C_{29} e C_{31} , no entanto, P_{wax} verifica sobre as cadeias carbônicas maiores de n-alcenos, sendo o C_{27} , C_{29} e C_{31} , sobre C_{23} , C_{25} , C_{27} , C_{29} e C_{31} .

De acordo com Tareq et al. (2005), o Índice de Hidrocarbonetos de Vegetação (HVI), vem a predizer a origem dos n-alcenos presentes nas plantas terrestres, em que valores inferiores a 1 denotam para n-alcenos de gramíneas, e valores superiores são oriundos de árvores. Em razão disto, o cálculo se baseia em trabalhar com os n-alcenos de cadeia carbônica longa de numeração ímpar.

3.5 CARBONO NO SOLO E SEDIMENTO

Na natureza o elemento químico Carbono (C) pode ser encontrado em diferentes formas, como a elementar no carvão e no grafite, a forma inorgânica, a forma de sais de carbonatos (CO_3^{-2}) e bicarbonatos (HCO_3^-), ou ainda dissolvido na água, como dióxido de carbono (CO_2), além da forma de carbono orgânico, quando apresenta-se unido a uma molécula por ligação covalente (SCHUMACHER, 2002)

A presença do C no solo pode ocorrer de diversas formas, pois este é um grande reservatório, podendo ter 2,5 vezes a mais de C no primeiro metro de solo, quando comparado com o C presente na vegetação, e duas vezes mais, quando comparado com C atmosférico. Sua presença ocorre oriunda de diversas fontes, dentre elas, as fontes naturais, como macro e micro-organismos, minerais, e resíduos orgânicos de origem animal e principalmente de origem vegetal, oriundo do processo de decomposição, aumentando o teor de carbono orgânico (CO) do solo. Além das fontes antropogênicas, como os contaminantes químicos e fertilizantes. (AVRAMIDIS, NIKOLAOU e BEKIARI et al., 2015; FARIA, et al.; 2008; LAL, 2002).

O C presente na forma orgânica (CO) corresponde a 58% da massa total de matéria orgânica, podendo ser constituída por polissacarídeos, ácidos graxos,

aminoácidos e polifenóis, além da forma inorgânica, como já supracitada (LAL, 2002; NELSON e SOMMERS, 1996; NELSON e SOMMERS, 1982).

A análise do Carbono Orgânico Total (COT), em solo e sedimento, é de grande importância para a reconstrução do ambiente de deposição sedimentológica, utilizando este parâmetro como marcador na distinção da fonte aquática ou terrestre. Além disto, o sedimento é rico em C, para a comparação com o solo de origem, em virtude da seletividade das partículas finas erodidas pelos resíduos orgânicos (ENDALE, 2017; AVRAMIDIS, 2015).

3.6 NITROGÊNIO NO SOLO E SEDIMENTO

As entradas do nitrogênio (N) em solos de florestas podem ser por resíduos vegetais e de animais, por fixação livre e simbiótica, tal como a deposição do N da atmosfera. Entre as formas de saída do nitrogênio do solo, tem-se a absorção pelas raízes das plantas, a lixiviação do N dissolvido, além da volatilização, desnitrificação e perdas por incêndios florestais (MARTY et al., 2017).

O nitrogênio (N) presente no solo encontra-se na sua grande maioria (95%) na forma orgânica associado ao Carbono Orgânico do Solo (COS) e também presente na forma nítrica e amoniacal. Esta fração orgânica pode ser mineralizada durante a decomposição do COS, por meio de hidrólise enzimática causada por micro-organismos heterotróficos. Os demais (5%) estão presentes na forma inorgânica, como minerais acessíveis às plantas (AITA e GIACOMINI, 2007; GIANELLO et al., 2000; STEVENSON, 1986).

Além disso, a presença do Nitrogênio Total do Solo (NTS) auxilia as plantas no seu crescimento como nutriente, além de fortalecer a estrutura física do mesmo contra as erosões. No entanto, a forma como o solo é utilizado, pode afetar a quantidade de N que adentra neste ambiente, por meio da quantidade de matéria orgânica depositada (WANG et al., 2016).

Conforme Marty et al. (2017), estudos recentes tem demonstrado em ecossistemas terrestres, que o aumento do N no solo, ocasiona um aumento no teor de C nas camadas orgânicas do solo. Desta forma, indicadores como o COS e o NTS, são importantes e estão interligados na predição da qualidade e fertilidade do solo, além de oferecer uma importante avaliação das concentrações presentes especialmente numa bacia hidrográfica, podendo ser intuído como traçador do

material orgânico nos sedimentos em corpos hídricos, quando encontrado no mesmo (ZHANGA et al., 2016; LIU et al., 2016).

3.7 FÓSFORO NO SOLO E SEDIMENTO

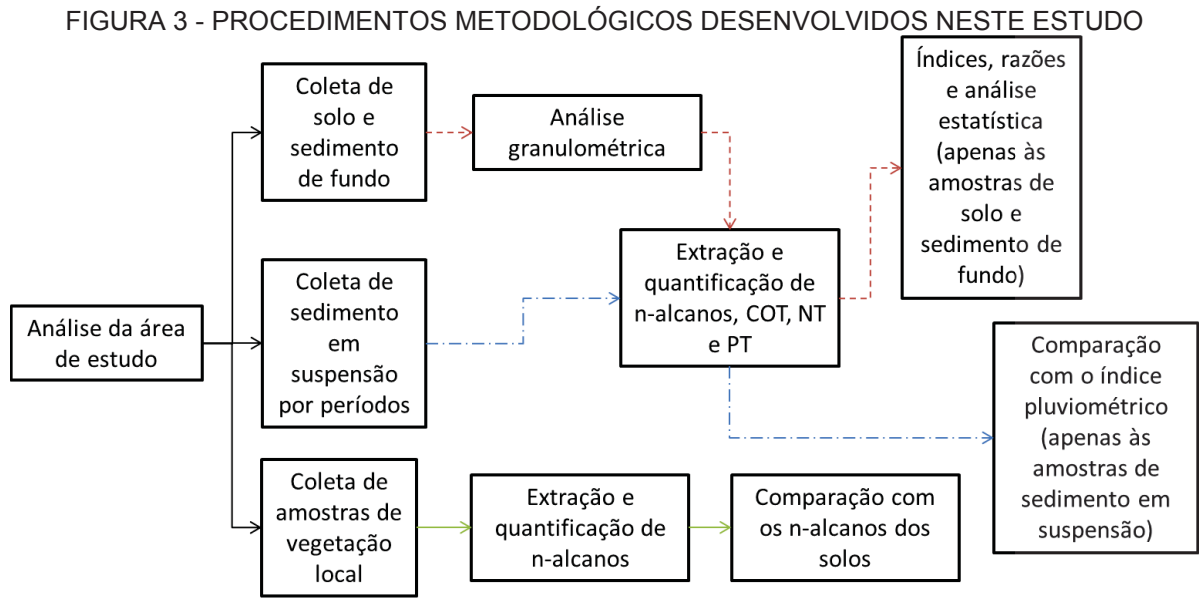
O fósforo (P) está presente em todos os organismos vivos, nas células, fazendo parte dos ácidos nucleicos, servindo de energia na forma de ATP, e como fosfolipídios nas membranas celulares, e nos ossos dos animais (ROSSEL e BUI, 2016).

A presença do fósforo total do solo (PTS) no solo advém principalmente de rochas e cinzas vulcânicas, e apresenta-se de forma orgânica ou de forma inorgânica, podendo estar em solução absorvido por plantas e organismos do solo, ou até na forma imobilizada. Este elemento é essencial na produção de alimentos, sendo limitante para o crescimento e desenvolvimento das plantas, em contrapartida pode causar a eutrofização em corpos hídricos, além de influenciar o ciclo biogeoquímico de outros compostos como o C e o N (ROSSEL e BUI, 2016; HU, 2013; ZHANG e ZHANG, 2017).

Contudo, há fatores que podem afetar a presença do fósforo no solo, dentre eles cita-se o clima, os organismos, e os processos biogeoquímicos presentes, além de outros compostos químicos, e assim, sua distribuição numa área pode variar espacialmente. Além disso, fatores como a intensidade e duração da chuva, e as práticas de manejo do solo, podem contribuir para que ocorra o escoamento superficial do P na forma de partícula de sedimento, através da declividade topográfica presente, mas podendo ser perdido também na forma de solução (CHENG, 2016).

4 METODOLOGIA

Os procedimentos metodológicos desenvolvidos neste estudo foram conforme a Figura 3.



FONTE: O autor (2018).

Inicialmente realizou-se a análise da área de estudo, a fim de se conhecer seus aspectos bióticos e abióticos. Além, iniciaram-se as coletas das amostras de solo e sedimento de fundo, com posterior análise granulométrica, seguida pela extração e quantificação dos n-alcanos presentes. Analisaram-se também as concentrações de COT, NT e PT em todas as amostras. Fez-se a análise dos resultados por meio de índices, razões e análise estatística apenas para os compostos extraídos das amostras de solo e sedimentos de fundo.

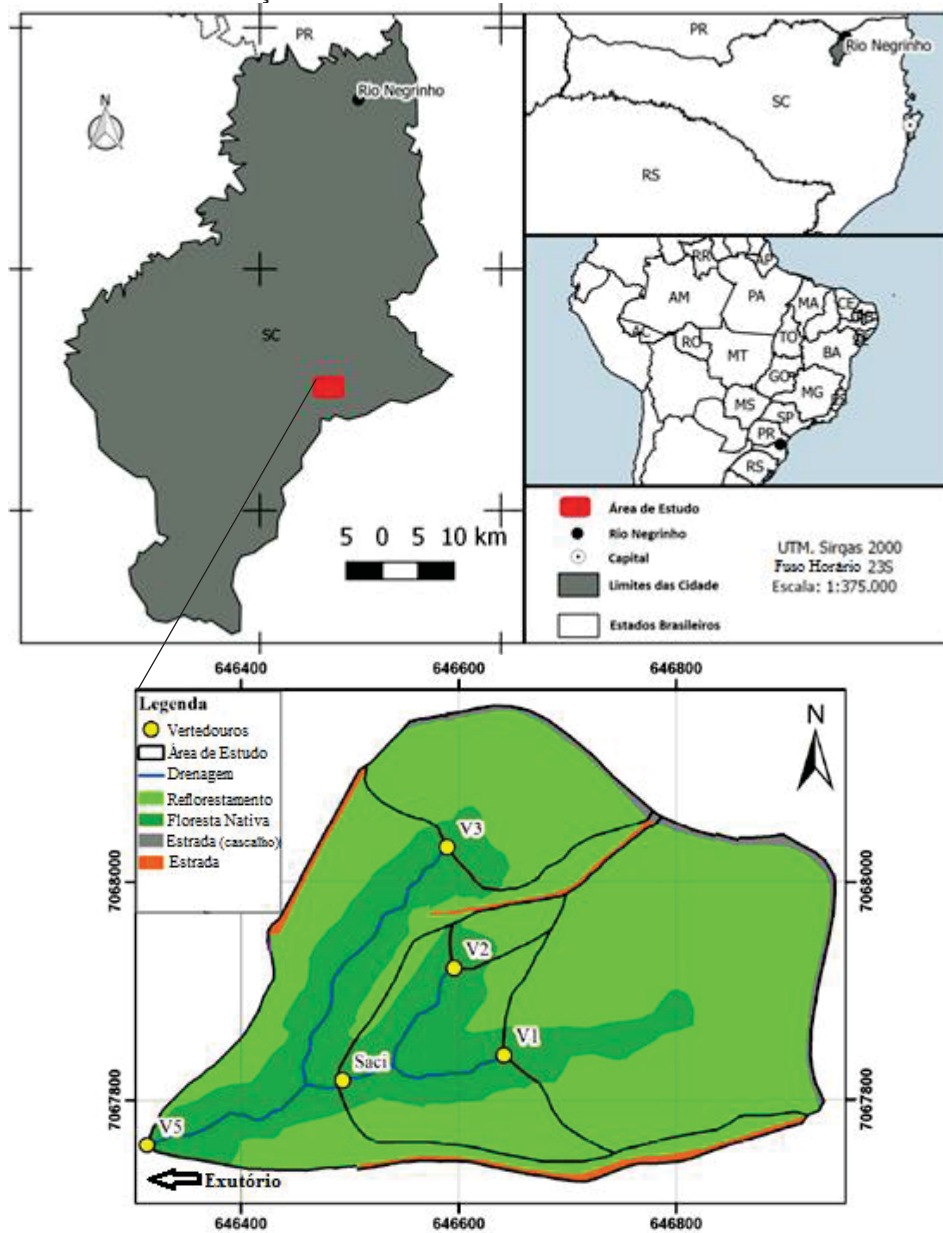
Realizaram-se coletas de sedimentos em suspensão por períodos, com posterior extração e quantificação de n-alcanos, assim como de COT, NT e PT, e seguindo pela comparação com os dados do índice pluviométrico respectivamente para cada período de amostragem.

Amostras de vegetação local foram coletadas, seguindo com a extração e quantificação de n-alcanos da cera epicuticular, e comparando-as com as concentrações de n-alcanos encontrado nos solos por uso e ocupação.

4.1 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo localiza-se no município de Rio Negrinho – SC, Planalto Norte Catarinense, mais precisamente na bacia hidrográfica (experimental) do rio Saci, que compreende uma área de estudo do Laboratório de Hidrogeomorfologia – LGH do Departamento de Geografia da Universidade Federal do Paraná (FIGURA 4) (SANTOS, 2009; DALAGNOL, 2001).

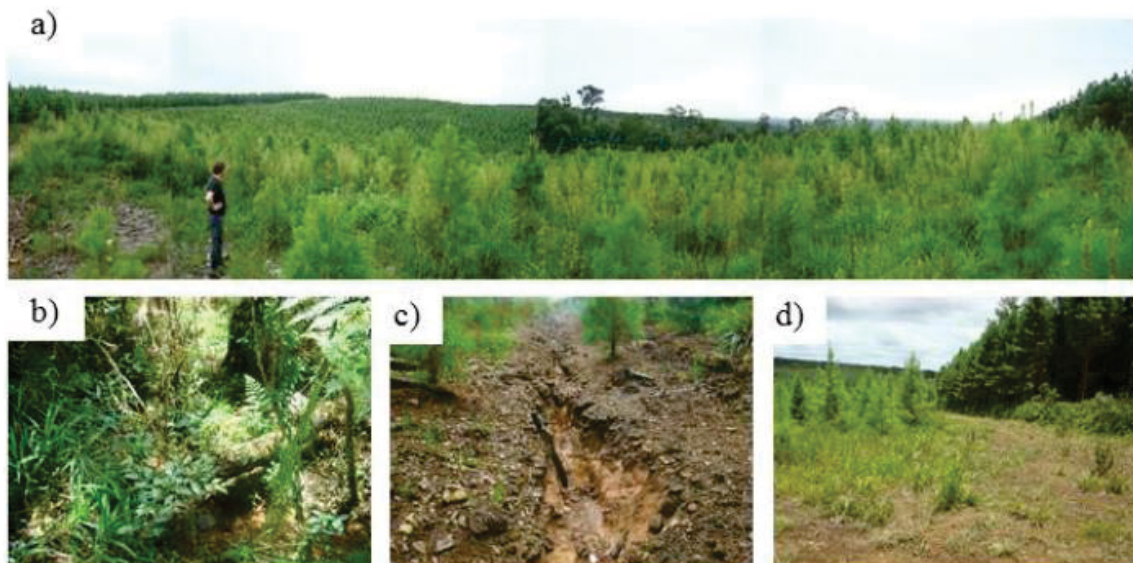
FIGURA 4 - LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO E PONTOS DE AMOSTRAGEM



FONTE: O autor (2018).

A bacia hidrográfica abrange uma área de 38,5 ha, com cobertura vegetal proveniente de reflorestamento de *Pinus taeda* (com 3 anos de idade) nas vertentes (74,8% da área da bacia), e por floresta nativa (21,4% da área da bacia) em zona ripária no decorrer da drenagem nos vales, com característica de floresta secundária e extrato superior composto por várias espécies, além de estradas não pavimentadas localizadas nos divisores das bacias (3,8% da área da bacia), sendo que no limite norte e leste da bacia a estrada tem aplicação de cascalho, e o restante é formada pela modelação do solo local. O piso florestal é formado de gramínea com altura entre 5 e 10 cm, adjunto de *Pinus taeda* (FIGURA 5) (SANTOS, 2009).

FIGURA 5 - USO E COBERTURA DO SOLO DA ÁREA DE ESTUDO. A) VISÃO PANORÂMICA DA ÁREA COM PREDOMÍNIO DE *Pinus taeda*; B) FLORESTA NATIVA EM ZONA RIPÁRIA; C) ESTRADA DESATIVADA COM FORMAÇÃO DE RAVINA; D) ESTRADA COM APLICAÇÃO DE CASCALHO E TRÁFEGO EVENTUAL DE VEÍCULOS



FONTE: Adaptado de Shultz (2017).

O clima predominante na região, conforme a classificação de Köppen é do tipo Cfb, caracterizando-se por ser temperado constantemente úmido, com verão fresco, não havendo estação seca, apresentando médias máximas variando entre 24 a 26,6°C, e médias mínimas entre 10,8 e 11,8°C. O índice pluviométrico total anual varia de 1.360 a 1.670 mm, apresentando de 138 a 164 dias de chuva no ano. A umidade relativa do ar varia de 80 a 86,2 % (EPAGRI/CIRAM, 2017).

A tipologia do solo na região é do tipo Cambissolos, sendo oriundos de rochas sedimentares, havendo pouca fertilidade com teores elevados de matéria

orgânica, apresentando horizonte B incipiente, determinado pelo baixo gradiente textural, e também pela média e alta relação de silte/argila, ou ainda por apresentar minerais primários com fácil decomposição, e podendo apresentar caráter gleico não sendo hidromórfico. Há a presença em menor quantidade de solos do tipo Podzólicos, além dos pertencentes à classe dos Litólicos, Latossolos e Hidromórficos Gleyzados (EMBRAPA, 2004; DALAGNOL, 2001).

A vegetação nativa da região corresponde a espécies constituintes de Floresta Ombrófila Mista e de Floresta Ombrófila Densa, representantes do bioma de Mata Atlântica. No entanto, a predominância na região é de Floresta Ombrófila Mista, apresentando espécies de pinheiro (*Araucaria angustifolia*), na porção superior, e contemplando uma submata formadas por imbuías (*Ocotea porosa*), canela amarela (*Nectandra lanceolata*), sapopemas (*Sloanea guianensis*.), dentre outras espécies. Contudo, a vegetação nativa da região tem sido degradada em prol do modelo econômico exercido na cidade, baseado no reflorestamento de pinus, deixando apenas pequenas porções com floresta nativa (EPAGRI/CIRAM, 2017; VIBRANS, et al., 2013; KLEIN, 1978) .

4.2 COLETA DAS AMOSTRAS DE SOLO E SEDIMENTO

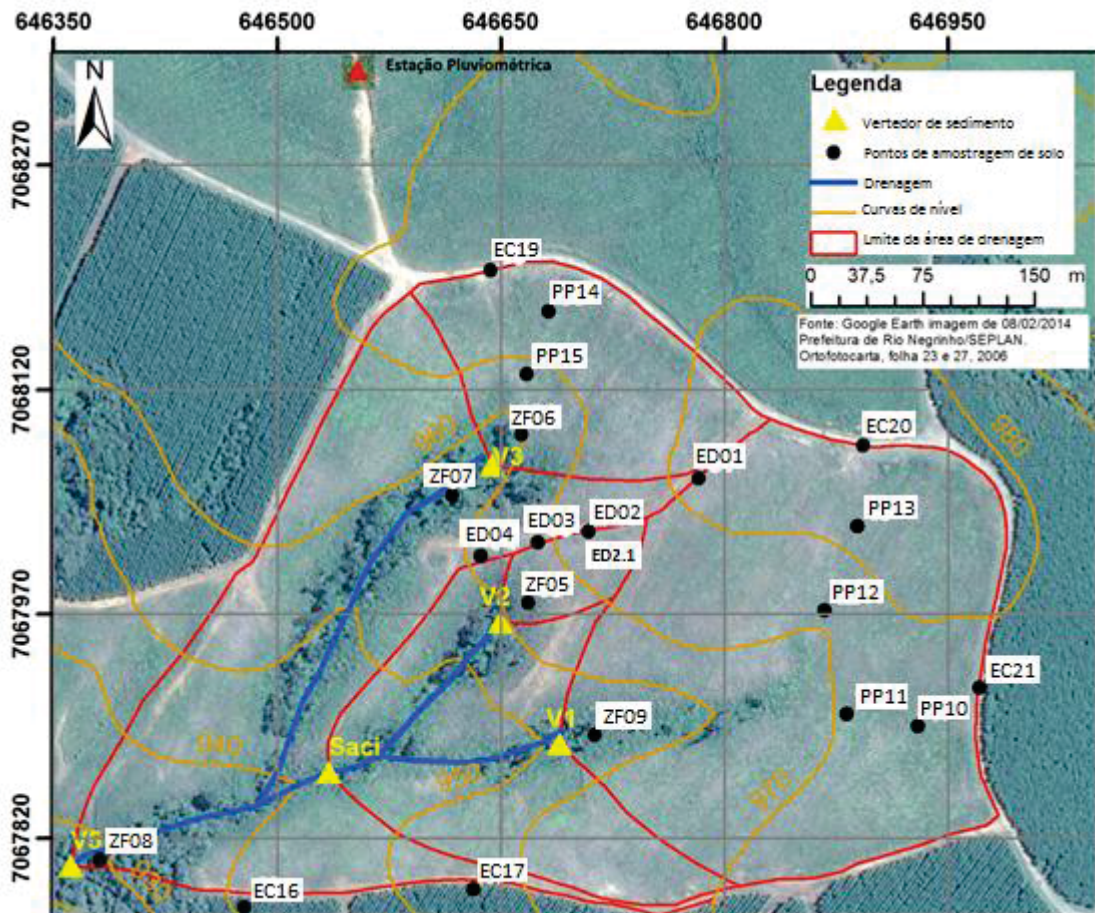
As coletas de solo foram realizadas com o intuito de se obter amostras representativas do material de origem do sedimento. Desta forma, também se coletou amostras de sedimento depositado no fundo dos canais, além do sedimento em suspensão. Todas as amostras de solo e sedimento de fundo e em suspensão foram coletadas pela equipe do LGH - UFPR.

As 21 amostras dos solos foram realizadas com um tubo de PVC com 50 mm de diâmetro, sendo o mesmo inserido no solo, retirando o solo do seu interior. Para cada ponto de coleta, realizou-se cinco sub amostras, uma central, e outras quatro com um raio de distância de 5 m. Todas as coletas foram realizadas a uma profundidade de 5 cm da superfície, em 21 locais (FIGURA 6).

Os tipos de solos coletados foram escolhidos de acordo com o uso e cobertura do solo encontrado na bacia, sendo assim, 5 amostras representativas da estrada desativada com formação de ravina, 5 da estrada com aplicação de cascalho e tráfego eventual de veículos, 5 de floresta nativa em zona ripária e 6 do

plantio de pinus. A descrição sobre o uso e ocupação de solo para cada ponto de coleta e demais comentários, apresentam-se na TABELA 1.

FIGURA 6 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETAS DE SOLO E SEDIMENTO, E ESTAÇÃO PLUVIOMÉTRICA



FONTE: O autor (2018).

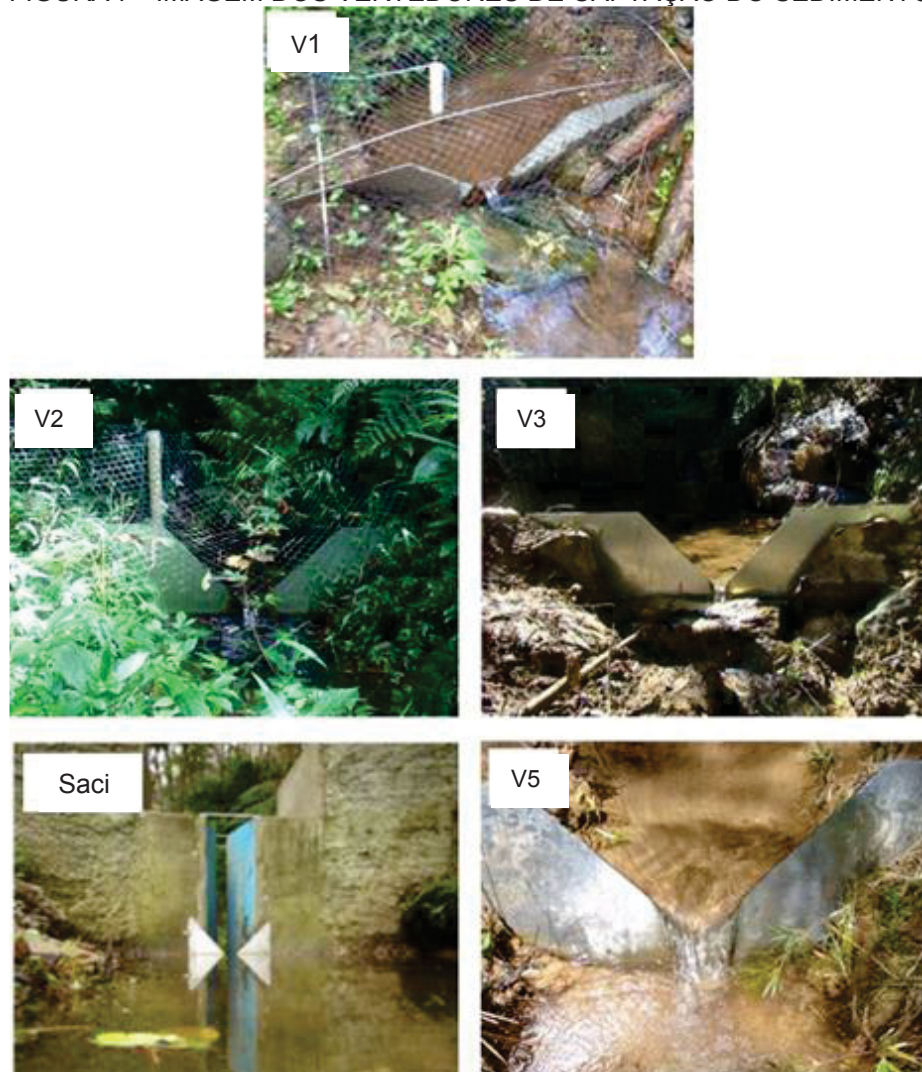
TABELA 1 - DESCRIÇÃO DO USO E COBERTURA DO SOLO PARA CADA PONTO DE COLETA, E DEMAIS COMENTÁRIOS.

Identificação	Uso e cobertura do solo	Comentário
ED01, ED02, ED03 e ED04	Estrada desativada	Utilizada durante colheita e plantio. Ravina na estrada. Amostra coletada na ravina, na mesma localização do ponto ED02.
ED2.1	Estrada desativada	
ZF05, ZF06, ZF07, ZF08 e ZF09	Zona ripária/Floresta nativa	
PP10, PP11, PP12, PP13, PP14 e PP15	Plantio de Pinus	
EC16, EC17, EC19, EC20, e EC21	Estrada com cascalho	Estrada com aplicação de cascalho. Estrada com tráfego eventual de veículos.

FONTE: O autor (2018).

As amostras de sedimento coletadas são referentes, ao material acumulado no fundo dos vertedores, coletadas a sua montante, e denominadas como V1, V2, V3, Saci e V5 (FIGURA 6). Os vertedores V1, V2 e V3, estão localizados em nascentes, o Vertedor Saci encontra-se no exutório da área de drenagem após a junção de V1 e V2, e o Vertedor V5 encontra-se no exutório da bacia rio Saci (FIGURA 7). As amostras foram coletadas com o mesmo instrumento de coleta do solo.

FIGURA 7 - IMAGEM DOS VERTEDORES DE CAPTAÇÃO DO SEDIMENTO

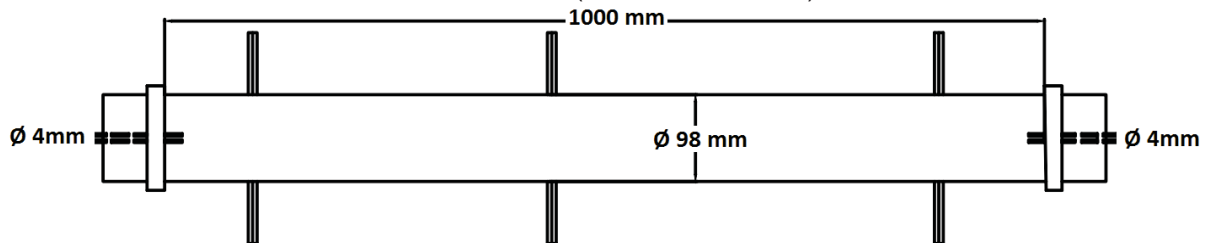


FONTE: Adaptado de Shultz (2017).

Também foram realizadas coletas de sedimento em suspensão acumulados em amostradores do tipo torpedo (1 m de comprimento, 98 mm de largura, com entrada e saída do fluxo, no formato circular de 4 mm de diâmetro) (FIGURA 8 e 9)

instalado no vertedor 5 (V5), representando a acumulação do material em 5 diferentes momentos, conforme os períodos da TABELA 2.

FIGURA 8 - DESENHO ESQUEMÁTICO ILUSTRATIVO DO AMOSTRADOR UTILIZADO NA CAPTAÇÃO DO SEDIMENTO EM SUSPENSÃO NO DECORRER DO TEMPO (VISTA SUPERIOR)



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 9 - AMOSTRADOR TIPO INTEGRADOR NO TEMPO USADO NO VERTEDOR V5



FONTE: SHULTZ (2017)

TABELA 2 - PERÍODOS DE AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO NO VERTEDOR V5

Amostra	Período de amostragem	Quantidade de dias de amostragem
P1	10/07/2016 a 25/07/2016	15
P2	25/07/2016 a 12/10/2016	77
P3	12/10/2016 a 25/11/2016	44
P4	26/11/2016 a 23/12/2016	28
P5	23/12/2016 a 31/01/2017	39

FONTE: O autor (2018).

Os períodos de amostragem de sedimento foram em virtude da sazonalidade pluviométrica do local, além de questões atreladas à logística de remoção do material retido pelo equipamento.

Após coleta, todas as amostras de solo e sedimento (fundo de canal e em suspensão), foram armazenadas em freezer a -20 °C, até o período de análise. Este processo de armazenamento evita que ocorra atividade microbológica na matéria

orgânica e demais composto (como os n-alcanos) que estejam contidos nas amostras, além do mais, conforme menciona a literatura (KILLOPS e KILLOPS, 2005), os n-alcanos tem maior resistência a degradação, devido a sua natureza hidrofóbica, limitando assim a acessibilidade de enzimas extracelulares bacterianas, o que permiti ser armazenado por um maior tempo sem que ocorra danos para os compostos.

Para a análise, todas as amostras (solo e sedimento), foram secas em estufa a 40 °C por 48 h, seguido de peneiramento para obtenção de material com tamanho inferior a 2 mm.

Posteriormente, foram realizadas a extração e determinação de n-alcanos, assim como a determinação do teor de carbono orgânico total, nitrogênio total, e fósforo total.

4.3 DADOS DE PRECIPITAÇÃO

Os dados de precipitação na região foram obtidos com uma estação pluviométrica, contendo um pluviômetro de básculas WATERLOG H-340, com registro automático a cada 10 minutos e resolução de 0,25 mm. A estação está localizada a 280 m da área de estudo (Figura 10).

FIGURA 10 - PLUVIÔMETRO UTILIZADO PARA O REGISTRO AUTOMÁTICO DA PRECIPITAÇÃO



FONTE: SHULTZ (2017)

4.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

As análises da composição granulométrica das amostras de solo e sedimento foram realizadas no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) da UFPR, por meio de uma técnica integrada, peneiramento e difração a laser através do granulômetro Microtrac S3500.

Desta forma, as amostras foram passadas através de um conjunto de peneiras com telas de malha padronizadas (tamanho de malha 8, 14, 42, 80, 170, 250, 400, 500 e 635 mesh). A classificação em areia, silte e argila foram obtidas de acordo com a escala granulométrica de Wentworth (BESLER e RITTER, 2010). Os grãos finos foram coletados e examinados com um analisador de laser que mede o tamanho de grão por meio da detecção do ângulo de difração a partir de uma varredura de luz após passar pela amostra em uma célula óptica (FROEHNER e MARTINS, 2008).

Neste estudo optou-se por utilizar a granulometria menor que 2 mm, e não apenas a granulometria menor que 63 μm , como se verifica em outros estudos de fingerprinting (KOITER et al., 2013; WANG et al., 2015a). A escolha desta granulometria está fundamentada na revisão bibliográfica, além de também ser verificado o uso da granulometria superior a 63 μm em outros trabalhos relacionados a este tipo de estudo (FRANZ et al. 2014; CHARLESWORTH e LESS 2001),

4.5 COLETA DAS AMOSTRAS DA VEGETAÇÃO

Foram coletadas amostras representativas da vegetação presente na bacia hidrográfica, a fim de se analisar os n-alcanos presentes na cera epicuticular. Desta forma, a equipe do LGH – UFPR coletou amostras da floresta nativa (ponto ZF05), da gramínea (ponto PP13), e do *Pinus taeda* (ponto PP13), sendo armazenadas em freezer (-20°C) para posterior análise. Os pontos de coleta informados são referentes aos mesmos de coleta de solo (FIGURA 6).

4.6 EXTRAÇÃO DE n-ALCANOS

4.6.1 Extração de n-alcenos da cera epicuticular

A extração dos n-alcenos da cera epicuticular foi realizada no Laboratório de Geoquímica Ambiental e de Petróleo — LAGEP da Universidade Federal do Paraná – UFPR, seguindo a metodologia desenvolvida por Nikolić et al. (2010), separadamente para todas as espécies coletadas.

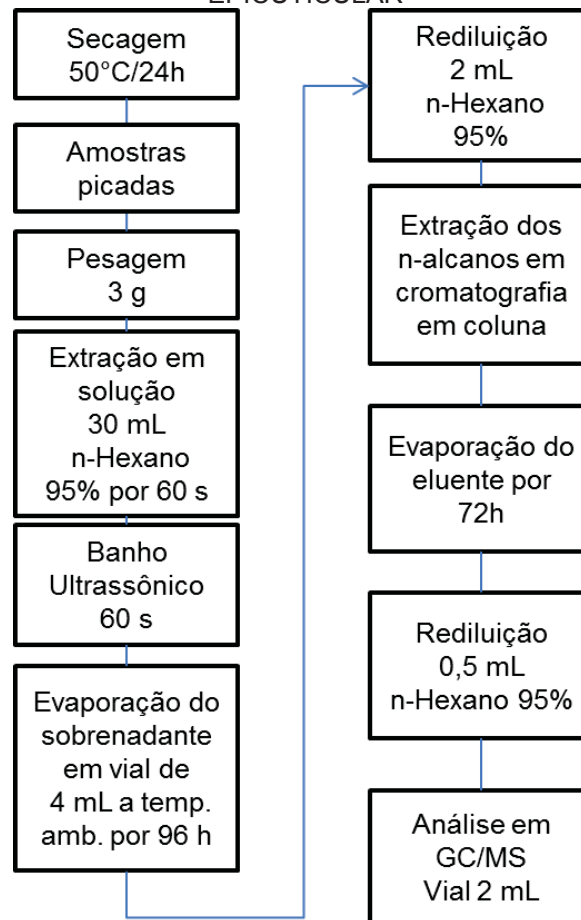
Inicialmente, secou-se as amostras em estufa (ODONTOBRAS) a 50 °C, e pesaram-se três gramas (em balança analítica, BEL Engineering) de cada amostra previamente picadas, colocando-as em mergulho com 30 mL de n-hexano 95%, por um período de 60 s. Posteriormente, colou-se em um ultrassom (Ultra Cleaner 1400 – UNIQUE) por 60 s, para melhor extração, transferindo o sobrenadante para um *vial* de 4 mL, deixando-o a evaporar naturalmente por 96 h em temperatura ambiente.

- ***Clean up***

Após a evaporação da solução de hexano, diluiu-se o material adsorvido na parede dos frascos com 2 mL de Hexano 95%, passando esta solução por uma coluna cromatográfica, construída em pipeta *pasteur* de vidro, contendo lã de vidro, sílica (~ 0,6 g), alumina, sulfato de sódio (todos ativados em estufa a 120°C/24 h), a fim de se obter apenas os n-alcenos presentes. A solução eluente deixou-se evaporar naturalmente por 72 h. Posteriormente, rediluiu-se o material que ficou adsorvido no frasco após a evaporação, com 0,5 mL de n-hexano com 95%, transferindo esta solução para *vial* de 2 mL, para posterior análise cromatográfica acoplada ao espectro de massa (GC/MS).

Na FIGURA 11 demonstra-se o procedimento realizado, citado anteriormente.

FIGURA 11 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE N-ALCANOS NA CERA EPICUTICULAR



FONTE: O autor (2018).

4.6.2 Extração de n-alcenos no solo e em sedimento

A extração dos n-alcenos no solo e sedimento foi realizada no Laboratório de Geoquímica Ambiental e de Petróleo — LAGEP da Universidade Federal do Paraná – UFPR seguindo a metodologia desenvolvida por Chen, Fang e Shi (2016), separadamente para cada amostra.

Os procedimentos de extração dos n-alcenos nas amostras foram validados por meio de amostra controle padrão “*serrogate*”, sendo executada conforme método a seguir, onde se verificou uma precisão na extração dos n-alcenos acima de 85%.

Inicialmente, para cada ponto amostrado, pesou-se 1 g de amostras de solo e sedimento em balança analítica (BEL Engineering), colocando em *vial* com 10 mL de solução de DCM:MeOH (Diclorometano:Metanol) (2:1; v/v). Posteriormente, homogeneizou-se em Vórtex (Biomixer QL-901), e deixou em banho-maria de

ultrassom (Ultra Cleaner 1400 – UNIQUE) por 30 min, seguindo por centrifugação (Daiki L-450) por 5 min a 3000 rpm. O sobrenadante foi retirado e colocado em balões contendo barras de cobre, para a retirada do enxofre que possa haver. Com o solo/sedimento restante, repetiu-se o procedimento a partir da solução de DCM:MeOH, por mais três vezes a fim de melhor extração dos elementos de análise.

Os balões após permanecerem por pelo menos 24 h com as barras de cobre, foram colocadas em um equipamento de rotavapor, com banho-maria a 40 °C (BUCHI SWITZERLAND – Heating Bath B-491) para a evaporação do DCM:MeOH. A evaporação ocorreu até que sobrasse 1 mL de solução nos balões, transferindo este conteúdo para *vials*. A fim de melhor obtenção, adicionou-se 1 mL da solução de DCM:MeOH no balões e o transferiu para os respectivos *vials* de 5 mL. Deixou-se a solução dos *vials*, evaporar a temperatura ambiente por 48 h, ou com o auxílio do bloco de secagem (KASVI) a 40°C com fluxo de nitrogênio.

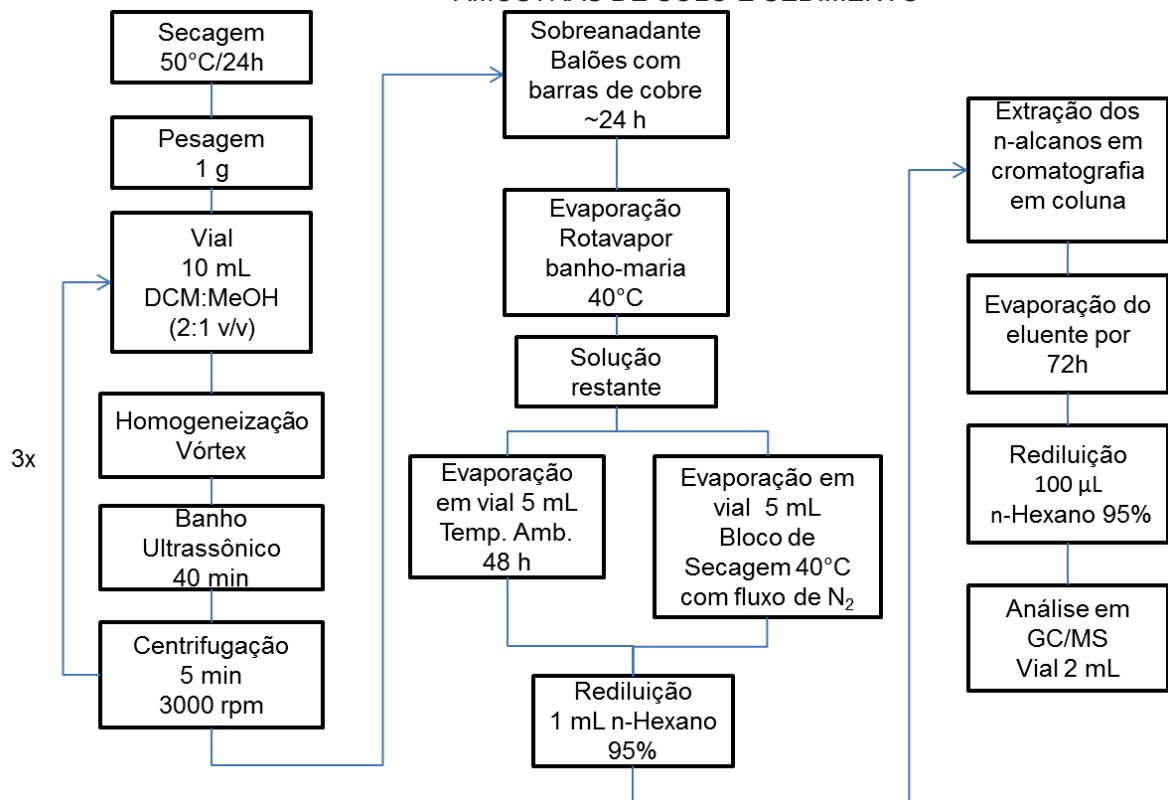
- **Clean up**

Após total secagem, redilui-se com 1 mL de Hexano 95%, o material adsorvido na parede do *vial*, para o posterior fracionamento. A coluna para o fracionamento foi composta de lã de vidro, sílica, alumina e sulfato de sódio anidro (todos ativos a 120°C/24h). Esta composição serve para retirada da umidade presente. Inicialmente, passou-se 4 mL de hexano na coluna para acondicionamento da mesma, descartando o eluente. Posteriormente, adicionou-se 1 mL da amostra, deixando passar pela coluna, seguindo com a passagem de 4 mL de hexano para a retirada dos n-alcenos.

O eluente obtido de cada ponto amostrado, contido nos respectivos *vials*, secou-se naturalmente, sendo rediluído com 100 µL de n-hexano 95%, e adicionado a *vials* de 2 mL com inserts, para posterior análise cromatográfica em GC/MS. Após a análise cromatográfica, obtiveram-se os respectivos cromatogramas com as concentrações dos compostos analisados.

Na FIGURA 12 demonstra-se em formato de fluxograma, o procedimento realizado, para a extração dos n-alcenos nas amostras de solo e sedimento.

FIGURA 12 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE N-ALCANOS NAS AMOSTRAS DE SOLO E SEDIMENTO



FONTE: O autor (2018).

4.7 CROMATOGRAFIA GASOSA (GC/MS)

A fim de quantificar as concentrações de n-alcenos presentes em todas as amostras, inicialmente desenvolveu-se a curva de calibração. Para tal, utilizou-se um mix padrão de n-alcenos para a GC/MS, nas concentrações de 0,2, 0,5, 2, 10, 20, 100, e 200 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, ou seja, detecção de 0,1 – 100 ppm, do padrão n-Alcanos, com abrangência para detecção de compostos C_8 até C_{40} (Sigma – Aldrich)

Desta forma, a partir dos tempos de retenção para cada n-alceno, juntamente com a integração dos picos de sinais representativos, alcançou-se a curva de calibração, com o auxílio do software Varian MS WS Ver. 6.

Com as amostras em *vial* de 2 mL, injetou-se-as para análise no GC/MS (Varian 3800 GC/MS), equipado com uma coluna capilar ZB-5MS de 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, e 0,25 μm da espessura da película.

A operação ocorreu no modo *splitless* (injeção de 1 μl de forma única), com hélio como gás de arraste, com fluxo na coluna de 0,7 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O programa de temperatura para o forno foi conforme a TABELA 3.

TABELA 3 - PROGRAMA DE TEMPERATURA PARA O FORNO

Temp (°C)	Taxa (°C.min ⁻¹)	Total (min)
40	0,0	0,00
60	20,0	1,00
120	12,5	5,40
240	3,5	40,09
315	5,5	65,00

FONTE: O autor (2018).

4.8 CARBONO ORGÂNICO TOTAL – COT

A quantificação do Carbono Orgânico Total – COT foi realizada após pré-tratamento das amostras em solução ácida (HCl 1 mol.L⁻¹) a fim de eliminar toda a fração do carbono inorgânico presente, para posterior análise do COT presente (DOMBROSKI, 2011).

Cada amostra de sedimento e solo seco foi pesada em frasco de vidro, numa balança analítica (BEL Engineering), uma quantia próxima a 2 g. Após a pesagem, adicionou-se em cada frasco, 10 mL de HCl 1 mol.L⁻¹, deixando-os em uma chapa de aquecimento (QUIMIS) numa temperatura entre 150-180°C até a secagem total da solução. Este processo tem como finalidade remover todo o carbono inorgânico da amostra.

Posteriormente, retirou-se de cada amostra tratada contendo apenas COT, uma quantia de aproximadamente 0,2 g (em triplicata), transferindo-as para o forno do amostrador sólido acoplado a um analisador do tipo COT (SHIMADZU TOC-VCPH), sendo submetidas à combustão (1000 °C) e consequente liberação de CO₂, com análise por meio de um detector de infravermelho não dispersivo (NDIR).

Após a combustão, os resultados são obtidos a partir da calibração feita com biftalato de potássio – KHP, para uma faixa de detecção de 0,5 mg.g⁻¹ a 160 mg.g⁻¹. Nesta etapa, quantidades de 0,6 a 5 mg são pesadas e submetidas ao processo de combustão. Para cada área de cada padrão, respectivamente, plotou-se em comparação à quantidade de carbono presente em cada amostra de KHP empregada (ex.: 2,126 g KHP = 1,000g C).

Os resultados das amostras foram obtidos a partir da equação (1).

$$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{ COT} = \left(\frac{\left(\frac{\text{área} - b}{a} \right)}{m \cdot 100} \right) \quad (1)$$

Onde:

- (a) e (b): coeficiente linear e angular, respectivamente, da equação da reta:
 $y = ax + b$.
- m: é a quantidade de sedimento (g) utilizada na etapa de combustão.

4.9 NITROGÊNIO TOTAL - NT

Para a determinação do Nitrogênio Total - NT utilizou-se a metodologia desenvolvida por Smart, Rada e Donnermeyer (1983).

Este método consiste na digestão em autoclave das amostras de solo e sedimento com persulfato de potássio, promovendo a completa oxidação das formas presentes de nitrogênio para a forma de nitrato (N-NO_3^-). Posteriormente as amostras são tamponadas e quantificadas a partir da coluna de Cd-Cu, convertendo desta forma o nitrato a nitrito (N-NO_2^-), segundo o método da sulfanilamida/N-1-naftil.

Foram pesadas em triplicatas, quantidades entre 0,05 a 0,07 g de cada amostra de solo e sedimento seco, em balança analítica (BEL Engineering), colocando-os em tubos de vidro aptos para centrifugação. Posteriormente, adicionou-se 5 mL de solução digestora de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaOH}$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, para cada réplica de cada amostra, com seguinte homogeneização. Realizou-se testes em branco com 2,5 mL de água destilada e 5 mL de solução digestora.

As amostras foram colocadas para digestão em autoclave vertical (Phoenix AV-18) por um período de 25 min após atingir a temperatura de 120°C e pressão de 14 kg.cm^{-2} . Terminado o processo de digestão, retiraram-se os tubos da autoclave e aguardou-se atingir a temperatura ambiente.

Os tubos foram centrifugados por um período de 3 min a 1000 rpm (Daiki L-450), transferindo o sobrenadante para balões volumétricos de 50 mL, e 100 mL para amostras com concentrações superiores a detectável na curva de calibração. Adicionou-se 2 mL de solução tampão de borato e 10 mL da solução diluída de $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{EDTA}$, sendo aferido com água destilada e homogeneizado.

Posteriormente, cada réplica de cada amostra foi passada pela coluna de Cd-Cu, já ativada e calibrada. Os primeiros 20 mL são descartados, sendo coletados os 5 mL seguintes em tubos de centrifugação (tipo falcon) (15 mL), e adicionados ao

mesmo, 0,4 mL da solução reativa para N-NO_2^- , fazendo-se a homogeneização, e esperando 10 min para ativação da cor.

Entre cada réplica, a coluna era limpa com 20 mL de $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{EDTA}$, afim de não haver contaminação entre as mesmas.

A leitura foi realizada em espectrofotômetro (SHIMADZU UV-1601PC) para comprimento de onda para nitrato ($\lambda = 543 \text{ nm}$), obtendo-se a absorbância. Com a calibração obtida para nitrato, os resultados de cada réplica de cada amostra podem ser calculados por meio da equação (2).

$$\mu\text{g. g}^{-1} \text{ nitrogênio total} = \left(\frac{\left(\frac{\left(\frac{\text{absorbância} - b}{a} \right)}{40} \right)}{m} \right) \cdot Fd \quad (2)$$

Onde:

- absorbância: sinal obtido após correção pelo branco.
- (a) e (b): coeficiente linear e angular, respectivamente, da equação da reta:
- $y = ax + b$.
- 20 e 10: fator de correção, considerando o volume final de 50 e 100 mL (respectivamente) no método e que a calibração é dada em μg para 1000 mL ($\mu\text{g.L}^{-1}$).
- m: é a quantidade de sedimento (g) utilizada no procedimento.
- Fd: fator de diluição utilizado (neste método – 10 vezes para volume final de 50 mL, e 20 vezes para volume final de 100 mL).

A curva de calibração para a determinação das concentrações de NT, foi desenvolvida de acordo com o método a cima explicada, para concentrações de 0, 100, 300, 500, 900 e 1500 mg.g^{-1} .

4.10 FÓSFORO TOTAL - PT

O método utilizado para a quantificação do fósforo total nas amostras de sedimento e solo foi o proposto por Andersen (1976), por meio do método de ignição e dissolução com HCl.

Neste método, uma parcela do solo e do sedimento, foi calcinada em forno mufla, a fim da total eliminação da matéria orgânica e conversão do fósforo orgânico em fosforo inorgânico, sendo tratada posteriormente com HCl, a quente, para dissolução do fósforo total, e seguinte quantificação por meio do ácido ascórbico.

Inicialmente foram pesadas aproximadamente 0,2 g de cada amostra de solo e sedimento, ambos secos e em triplicata, em fracos de vidro (10 ml), numa balança analítica (BEL Engineering). Após pesagem, a amostras foram calcinadas em forno mufla (FORNITEC), a temperatura de 550 °C por um período de 1h30min.

Após o período de calcinação e esfriamento do forno, cada réplica de cada amostra foi transferida para erlemeyer (50 mL), respectivamente, sendo adicionado 25 mL de HCl 1 mol.L⁻¹. A fim de total remoção do material presente em cada frasco de vidro (10 mL), utilizou-se 5 mL, dos 25 mL de HCl, para solubilização e total transferência do solo/sedimento para os respectivos erlemeyers. Foram realizados testes de branco em triplicata, adicionando 5 mL de água destilada, mais 25 mL de HCl 1 mol.L⁻¹.

As amostras de sedimento e solo, mais os testes em branco foram mantidos em chapa de aquecimento (150 – 180 °C) (QUIMIS) para evaporação da metade da solução, aproximadamente 1h30min.

Após esfriamento, as amostras e suas respectivas réplicas, foram transferidas para tubos de centrifuga (10 mL), centrifugando por 3 min a 1000 rpm (Daiki L-450). O material sobrenadante dos tubos foi transferido para balões de 50 mL, e avolumados com água destilada.

Posteriormente, realizou-se uma diluição das amostras para quantificação, sendo retirado 1 mL dos 50 mL contidos em balão volumétrico, transferindo-os para tubos de centrifugação (tipo falcon) de 15 mL.

Para não haver precipitado no tubo de centrifugação, é feito neutralização do pH, assim, adiciona-se uma gota de fenolftaleína para dar cor, em seguida adiciona-se gotas de Hidróxido de Sódio (NaOH 5N) até total permanência da cor rosa, e gotas de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄ 5N), até total transparência. Na sequência todos os

tubos de centrifugação foram completados até 10 mL com água destilada, com homogeneização da amostra. Diluindo desta forma, 10 vezes o volume inicial.

Na sequência adicionou-se para cada alíquota de 10 mL, 2 mL de solução reativa combinada (Mix) (5 mL.L^{-1} de H_2SO_4 ; $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,5 \text{ mL.L}^{-1}$ de Tartarato de Antimônio e Potássio; $1,5 \text{ mL.L}^{-1}$ de Molibdato de Amônio; 3 mL.L^{-1} de Ácido Ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)), com posterior homogeneização, aguardando por 10 min, para o desenvolvimento e estabilidade da cor, sendo feito a leitura em espectrofotômetro (SHIMADZU UV-1601PC) em comprimento de onda para fósforo total ($\lambda = 880\text{nm}$), obtendo desta forma a absorbância.

Com a calibração obtida, dispondo assim da equação da reta, os resultados para as amostras foram calculados de acordo com equação (3).

$$\mu\text{g. g}^{-1} \text{ PT} = \left(\frac{\left(\frac{\left(\frac{\text{absorbância} - b}{a} \right)}{20} \right)}{m} \right) \cdot \text{Fd} \quad (3)$$

Onde:

- absorbância: sinal obtido após correção pelo branco;
- a e b: coeficiente linear e angular, respectivamente, da equação da reta: $y = ax+b$.
- 20: fator de correção, considerando o volume final de 50 mL no método e que a calibração é dada em μg para 1000 mL ($\mu\text{g.L}^{-1}$).
- m: é a quantidade de sedimento (g) utilizada no procedimento.
- Fd: fator de diluição utilizado (10x).

A curva de calibração para a determinação das concentrações de PT, foi desenvolvida de acordo com o método a cima explicado, para concentrações de 0, 50, 100, 300, 500 e 800 mg.g^{-1} .

4.11 ÍNDICES E RAZÕES

A fim de poder inferir sobre a origem dos n-alcenos presentes nos sedimentos e identificar a “impressão digital”, adotou-se como ferramenta auxiliar na discriminação dos n-alcenos, os índices, razões e análise estatística. Desta forma, neste estudo, utilizou-se o Índice de Preferência de Carbono (CPI) (ZHANG et al., 2006), o Comprimento Médio da Cadeia (ACL) (ZHANG et al., 2006), a Predominância Ímpar sobre Par (OEP) (ZECH et al., 2013), a Proporção de Componentes Aquáticos (P_{aq}) (FICKEN et al., 2000), a razão entre plantas macrófitas emergentes e plantas terrestres para hidrocarbonetos totais (P_{wax}) (ZHENG et al., 2007) e Índice de Hidrocarbonetos de Vegetação (HVI) (TAREQ et al., 2005), e a parte estatística por meio da Análise de Componentes Principais (PCA).

Os índices e razões foram escolhidos de acordo com o que se verificou ser mais usados em demais estudos referentes à *fingerprinting* de sedimento, utilizando os n-alcenos como biomarcadores geoquímicos, principalmente do estudo desenvolvido por Chen, Fang e Shi (2016).

Para o cálculo do CPI, seguiu-se conforme Zhang et al., (2006), [equação (4)].

$$CPI = 0.5 \left[\left(\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \right) + \left(\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right) \right] \quad (4)$$

O cálculo para o ACL se desenvolveu conforme Zhang et al., (2006) [equação (5)].

$$ACL = \frac{(23 \cdot C_{23}) + (25 \cdot C_{25}) + (27 \cdot C_{27}) + (29 \cdot C_{29}) + (31 \cdot C_{31}) + (33 \cdot C_{33})}{(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})} \quad (5)$$

O cálculo da razão OEP, desenvolveu-se conforme Zech et al., (2013) [equação (6)].

$$OEP = \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \quad (6)$$

Conforme Ficken et al. (2000), a razão P_{aq} foi calculado conforme [equação (7)].

$$P_{aq} = \frac{C_{23} + C_{25}}{C_{23} + C_{25} + C_{29} + C_{31}} \quad (7)$$

O cálculo para a razão P_{wax} foi efetuado foi conforme citada por Zheng (2007) e apresentado na [equação (8)].

$$P_{wax} = \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}} \quad (8)$$

De acordo com Tareq et al. (2005), a razão HVI se demonstra na [equação (9)].

$$HVI = \frac{C_{27} + C_{29}}{C_{31}} \quad (9)$$

4.12 CÁLCULO DA PREDIÇÃO DA ORIGEM DO SEDIMENTO

A fim de prever a origem do sedimento, utilizou-se a técnica das Análises de Componentes Principais (PCA), sendo esta uma técnica de análise multivariada, auxiliando nos estudos com grande número de dados, tendo como ideia fundamental, a redução dos dados a serem analisados, principalmente quando os mesmos são constituídos por muitas variáveis que se inter-relacionam (VICINI, 2005).

Esta redução ocorre com a transformação dos conjuntos de dados das variáveis originais, em um novo conjunto de variáveis, mantendo assim, a variabilidade do conjunto ao máximo, com a menor perda possível das informações. Desta forma, ocorre uma redistribuição da variação das variáveis contidas nos eixos

originais, a fim de se alcançar o conjunto ortogonal de eixos não correlacionados. Ademais, a PCA permite que aja um agrupamento entre os indivíduos similares por meio das dispersões observadas nos gráficos, bi ou tridimensionais, auxiliando na análise visual (REGAZZI, 2001).

Assim sendo, esta análise consiste em definir a posição das amostras em relação a um conjunto de eixos, onde cada um desses eixos é uma combinação linear das variáveis utilizadas centrados em relação a média (μ) e reduzidos em relação ao desvio padrão (σ) para que as variáveis possuam escalas comparáveis e possam efetivamente ser comparadas (VALENTIN, 2000).

Em detalhe, os passos para calcular as componentes principais são (UFF, 2018):

- obter os dados ou as M amostras de vetores de dimensão n;
- calcular a média ou o vetor médio destes dados;
- subtrair a média de todos os itens de dados;
- calcular a matriz de covariância usando todas as subtrações. Ela é o resultado da média do produto de cada subtração por ela mesma e terá dimensão $n \times n$;
- calcular os autovalores e auto vetores da matriz de covariância;
- arranjar a matriz da Transformada de Hotelling (cujas linhas são formadas a partir dos auto vetores da matriz de covariância arranjados de modo que a primeira linha, o elemento (0,0), seja o auto vetor correspondente ao maior autovalor, e assim sucessivamente até que a última linha corresponda ao menor autovalor.

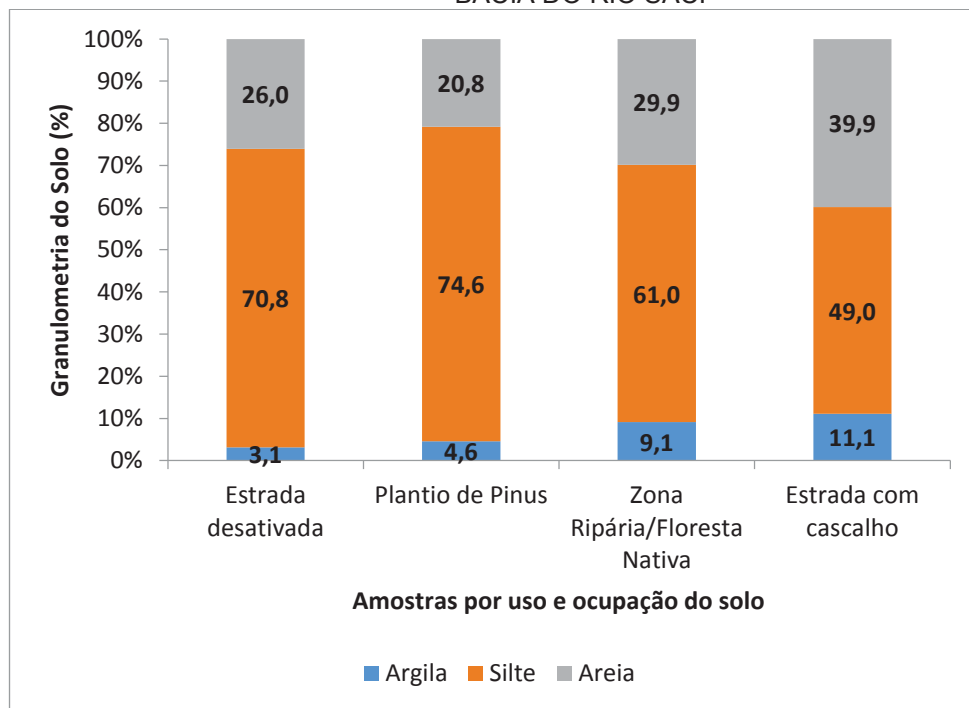
Contudo, a PCA para este estudo foi realizado pelo software STATISTICA 10, tendo como finalidade identificar um padrão significativo de ordenação das amostras em função de suas características, a partir das concentrações de n-alcanos, provendo assim uma forma útil na análise da variância dos conjuntos de dados dos biomarcadores (SMITH e BLAKE, 2014).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA DO SOLO E SEDIMENTO

A caracterização da composição granulométrica do solo e sedimento é de grande importância, uma vez que o comportamento dos compostos químicos está diretamente relacionado a isso. Desta forma, na FIGURA 13, pode ser observado a granulometria média das amostras de solo por uso e ocupação.

FIGURA 13 – GRANULOMETRIA MÉDIA DAS AMOSTRAS DE SOLO POR USO E OCUPAÇÃO NA BACIA DO RIO SACI

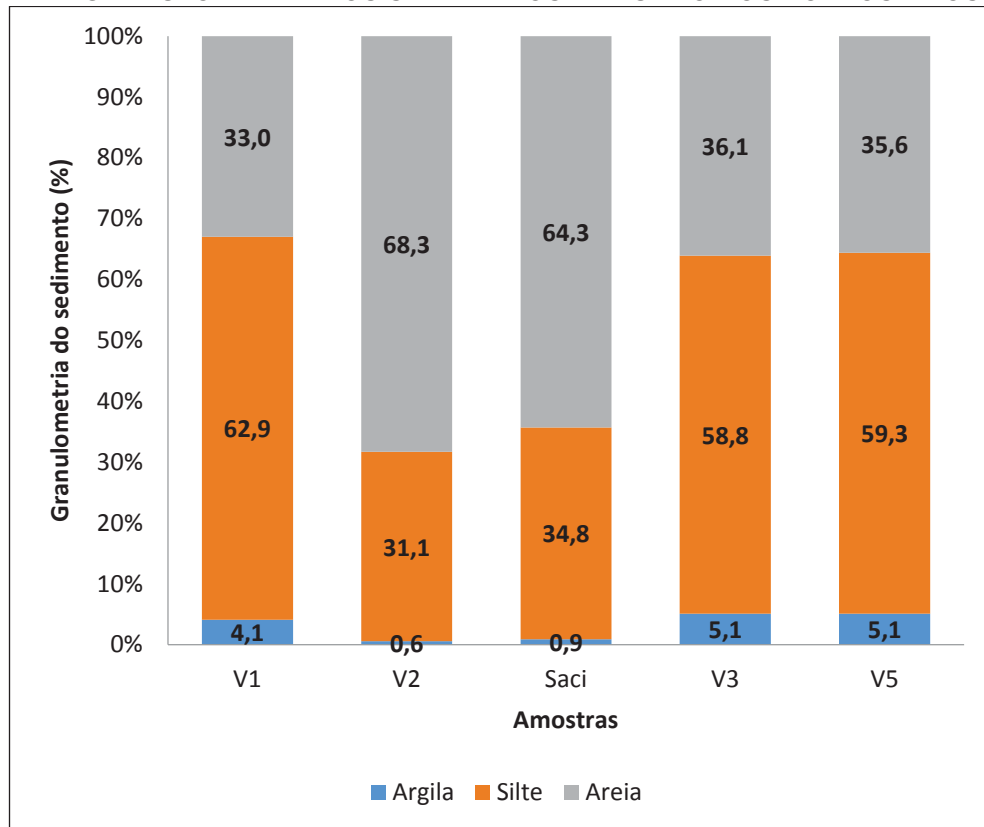


FONTE: O autor (2018)

Os resultados obtidos demonstraram uma maior proporção granulométrica da fração silte para as amostras de solo onde há a ocupação da estrada desativada, assim como para as amostras onde há o Plantio de Pinus e a Zona Ripária contendo a Floresta Nativa. Ademais, verifica-se em menor proporção a fração de areia nas supracitadas amostras, seguida em menor proporção pela fração granulométrica de argila. Nas amostras onde há a ocupação da estrada com cascalho, verifica-se que há a maior predominância da fração de areia, se comparada com as demais amostras, assim como a fração de argila, no entanto, é a fração de silte que se apresenta em maior percentual para estas amostras.

Através da Figura 14, visualiza-se a granulometria dos sedimentos de fundo amostrado nos vertedores (estações de monitoramento de sedimento).

FIGURA 14 – GRANULOMETRIA DOS SEDIMENTOS DE FUNDO NOS PONTOS AMOSTRADOS



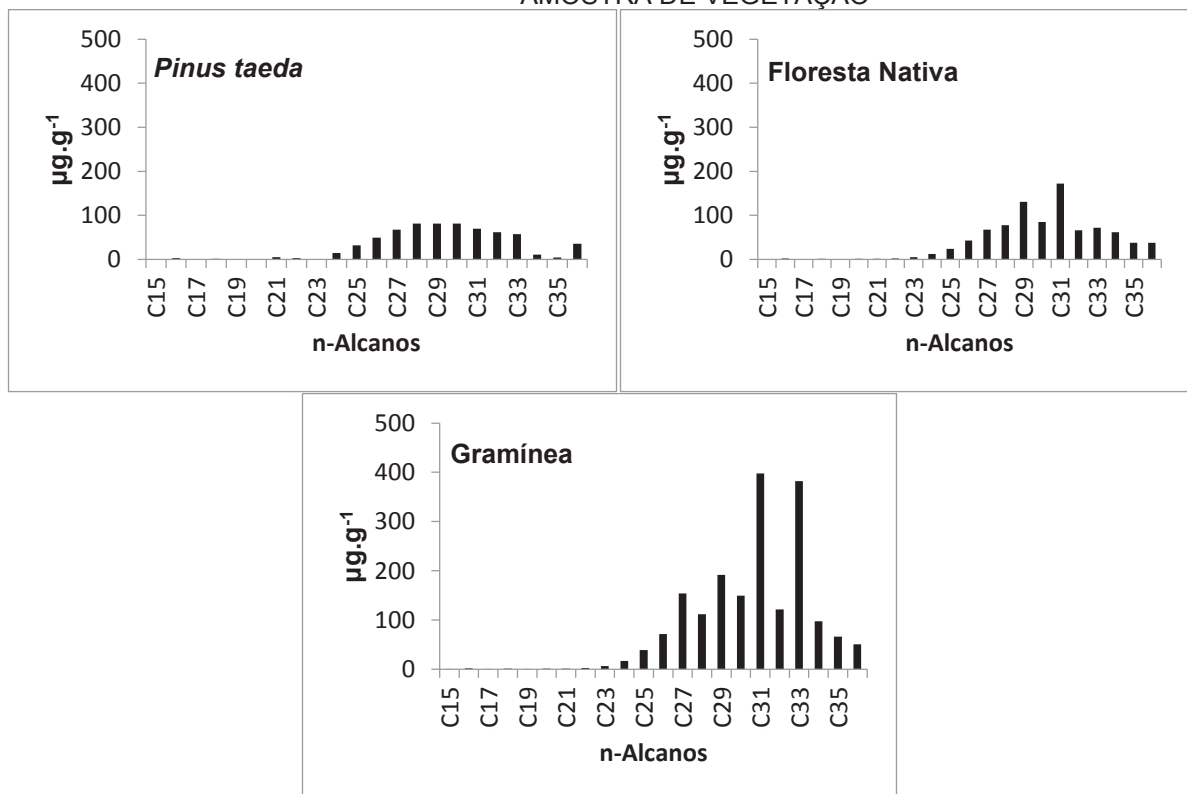
FONTE: O autor (2018).

Os resultados da granulometria mostraram que os sedimentos contidos nas amostras do ponto V1, há maior proporção de silte, seguido de areia. No ponto V2, verifica-se maior quantidade de areia presente, em virtude da maior declividade das áreas a montante do ponto, assim como no ponto Saci. As amostras dos pontos V3 e V5 são similares, com predominância da fração silte, contendo 58,8% e 59,3%, respectivamente, e semelhança granulométrica com os sedimentos contidos nas encostas da zona ripária e plantio de pinus. Apesar do ponto V5 ser um afluente do ponto Saci, verifica-se uma diferença granulométrica quando comparado com o mesmo, podendo ser um indicativo da introdução de sedimentos advindos de outras fontes, como o ponto V3, que apresenta composição granulométrica em maior semelhança, e um longo trecho percorrido até afluir no ponto V5.

5.2 n-ALCANOS NA CERA EPICUTICULAR

A análise dos n-alcenos presentes na cera epicuticular de cada vegetação, demonstrou uma concentração com predominância para cadeias carbônicas longas (C₂₆-C₃₆) (FIGURA 15).

FIGURA 15 – CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE n-ALCANOS NA CERA EPICUTICULAR DE CADA AMOSTRA DE VEGETAÇÃO



FONTE: O autor (2018).

As agulhas (folhas) do *Pinus taeda* demonstraram maiores picos de concentrações de n-alceno, nas respectivas ordens, C₃₀ (81,4 µg.g⁻¹), C₂₈ (81,2 µg.g⁻¹) e C₂₉ (81,0 µg.g⁻¹). Para a serapilheira da floresta nativa, os picos de concentrações apresentaram-se em C₃₁ (172,0 µg.g⁻¹), seguido em menor concentração por C₂₉ (131,0 µg.g⁻¹). O pico de concentração de n-alceno para as amostras de gramínea foi o C₃₁ (397,5 µg.g⁻¹), seguido de C₃₃ (382,3 µg.g⁻¹).

As concentrações de n-alcenos para o *P. taeda* estiveram dentro da faixa esperada de C₂₄-C₃₆, assim como verificado nos estudo de Maffei, Baldino e Bossi (2004). No entanto, estes mesmos autores verificaram que o n-alceno C₃₁ foi o que apresentou o maior pico de concentração para as espécies do gênero *Pinus*, diferentemente do presente estudo, que apresenta o C₃₀ e C₂₈ em maior

concentração, respectivamente. No entanto, uma justificativa para isto pode estar relacionada com a idade da planta estudada (3 anos), sendo ela ainda nova, pois conforme Nikolić et al. (2010) verificaram em seu estudo, com espécies de pinus com dois anos de idade, as maiores concentrações foram para o composto C₂₇. Desta forma, quanto mais envelhecida a planta, maior a tendência da mesma concentrar n-alcenos de maior cadeia carbônica na cera epicuticular, influenciando posteriormente na composição dos n-alcenos encontrados na matéria orgânica que vai para o corpo hídrico (Nikolić et al.; 2010).

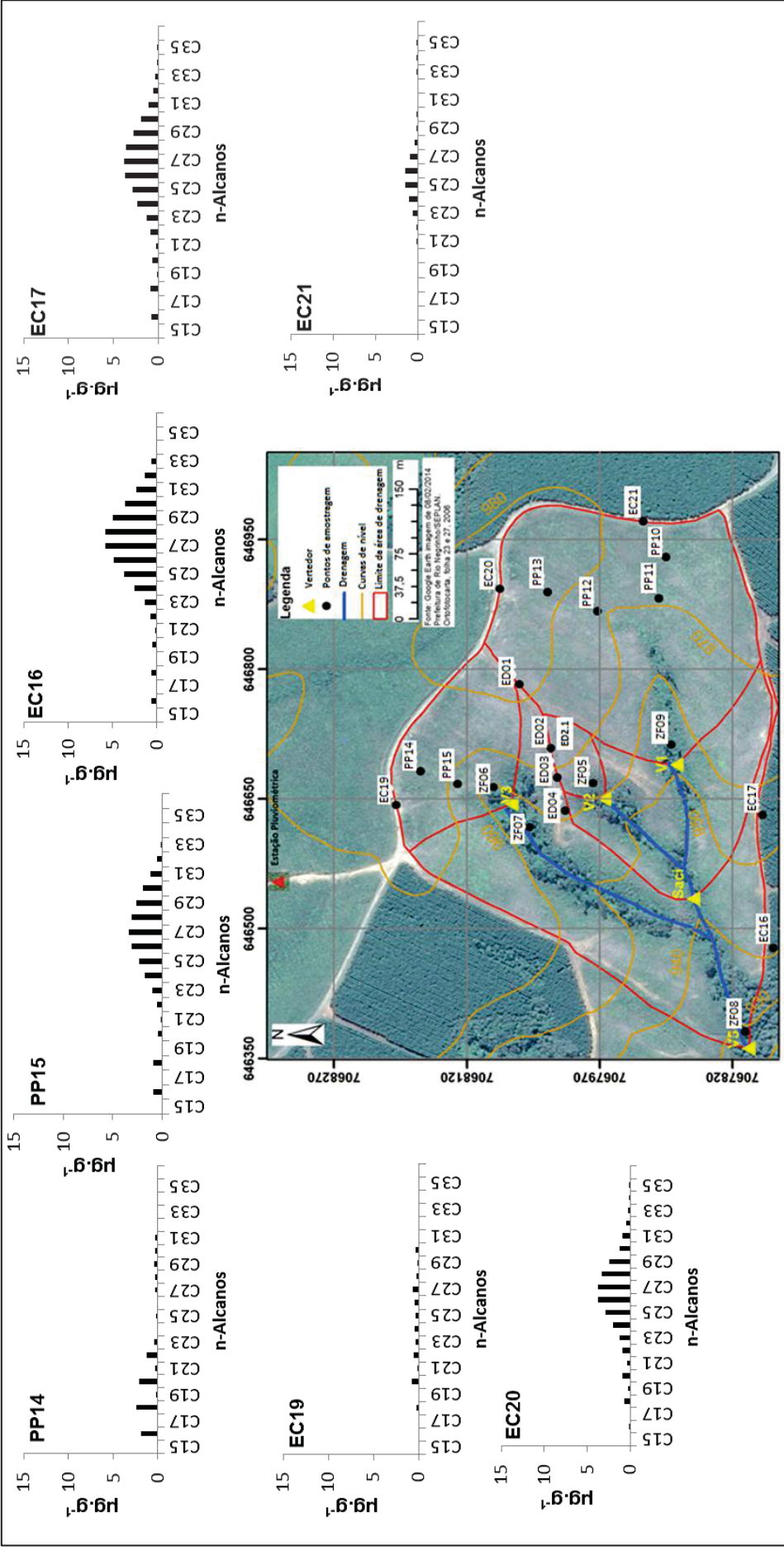
Para as demais vegetações, gramínea e floresta nativa, as concentrações de n-alcenos encontrou-se na faixa que é descrita na literatura (C₂₃-C₃₆) (COLLISTER et al., 1994).

Assim sendo, conforme verificado por Collister et al. (1994), as diferentes espécies de vegetação, tendem a produzir homólogos de n-alcenos em diferentes proporções.

5.3 n-ALCANOS NAS AMOSTRAS DE SOLO.

A partir da FIGURA 16, é possível visualizar as concentrações de n-alcenos obtidas nas amostras de solo.

FIGURA 16 - CONCENTRAÇÕES DE n-ALCANOS OBTIDAS NOS PONTOS DE COLETA DAS AMOSTRAS DE SOLO (Conclusão)



FONTE: O autor (2018).

Observando os resultados das concentrações dos n-alcenos, verifica-se que nos pontos ED01, ED02, ZF05 e ZF06, teve-se a predominância dos n-alcenos de número par da cadeia carbônica média (C_{18} e C_{20}), apesar de verificarem-se concentrações predominantes de cadeia carbônica longa ($C_{26} - C_{36}$) no ponto ED01. No entanto, para as amostras ED2.1 e ED04, as maiores concentrações foram observadas nas cadeias carbônicas longas ($C_{26}-C_{36}$). Para os pontos de coletas supracitados, as concentrações foram inferiores a $4,5 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Contudo, ao analisar as concentrações do ponto de coleta ED03, verifica-se que as concentrações extrapolaram a faixa de concentrações observada em seus vizinhos, estando mais próxima às concentrações das vegetações analisadas. Desta forma, presume-se que as amostras de solo estavam contaminadas com resíduos de material vegetal, e assim, os resultados deste ponto de coleta foram anulados para as análises estatísticas com os dados das concentrações de n-alcenos.

As concentrações observadas nas amostras dos pontos de coleta ZF07, ZF08, ZF09, PP10 e PP11 evidenciam uma distribuição entre os n-alcenos, $C_{15}-C_{25}$ e $C_{26}-C_{36}$. Para o ponto de coleta PP12, verifica-se uma distribuição de cadeias carbônicas longas com pico nos n-alcenos C_{27} e C_{28} . Os pontos de coletas apresentaram concentrações superiores aos pontos anteriormente citados, mas não superiores a $15 \mu\text{g.g}^{-1}$.

As amostras coletadas nos pontos PP13 e PP14 apresentaram maior predominância de n-alcenos C_{18} e C_{20} , e valores consideráveis para os compostos de cadeia longa ($C_{26}-C_{36}$). Verificaram-se concentrações de n-alcenos até $2,5 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Os pontos de coleta PP15, EC16, EC17, demonstraram grande predominância de compostos de cadeia longa, com picos em C_{27} e C_{28} , além de se verificar a presença em menor proporção dos compostos pares: C_{16} , C_{18} e C_{20} . As concentrações não ultrapassaram valores de $6 \mu\text{g.g}^{-1}$.

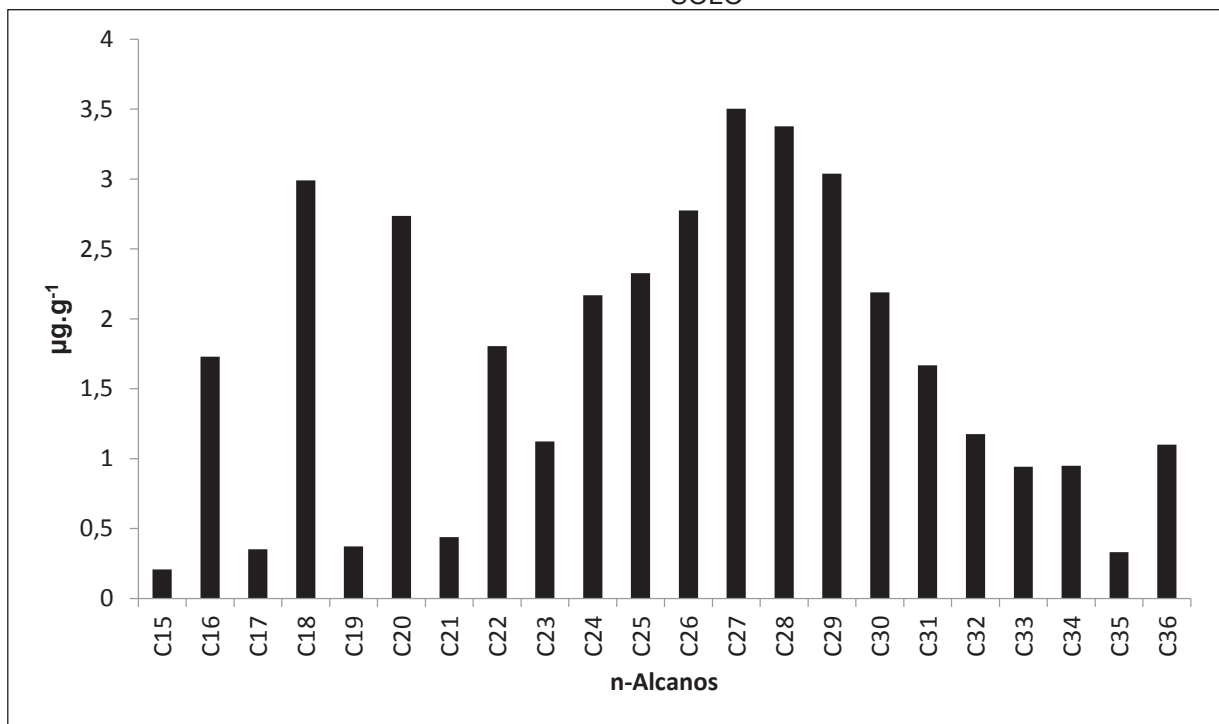
Nos pontos de coleta EC19, EC20 e EC21, visualiza-se um comportamento de predominância entre as cadeias carbônicas médias e longas, mas com pico de maior concentração no composto de cadeia longa: C_{25} , C_{26} e C_{27} .

As amostras com maior concentração de compostos de cadeia carbônica longa ($C_{26}-C_{36}$) demonstram a presença de n-alcenos oriundos da cera epicuticular de plantas terrestres (EGLINTON e HAMILTON, 1963). Desta forma, para as amostras contendo maiores concentrações de cadeia carbônica média ($C_{15}-C_{25}$), há a presença de n-alcenos advindo de macrófitas emergentes, algas, plâncton, além

de bactérias fotossintéticas (CRANWELL, EGLINTON e ROBINSON, 1987; CRANWELL, 1984; ELIAS, SIMONEIT e CARDOSO, 1997)

Após as análises das concentrações de n-alcano para cada ponto amostrado, visualizam-se na Figura 17, as concentrações médias relacionando todos os pontos de coleta, exceto o ponto ED03.

FIGURA 17 – CONCENTRAÇÃO MÉDIA DOS n-ALCANOS PRESENTES NAS AMOSTRAS DE SOLO

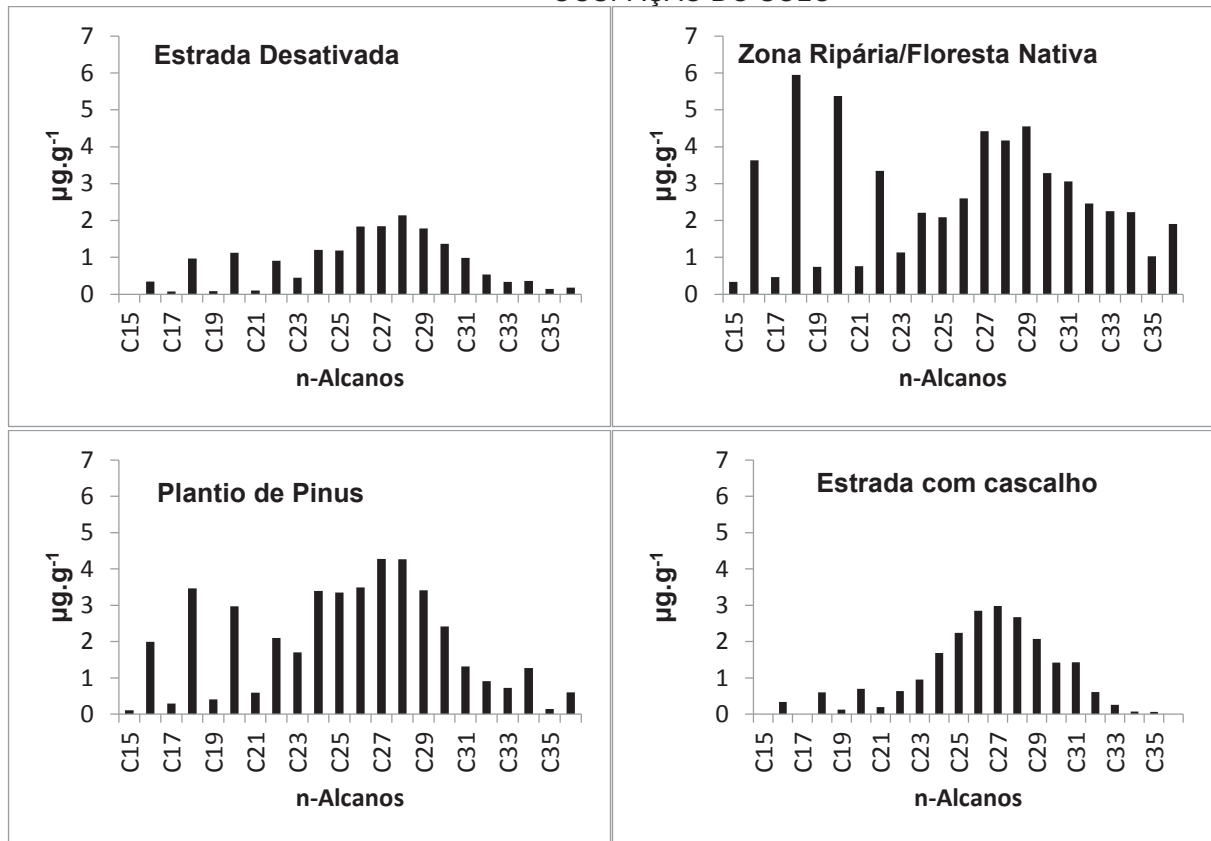


FONTE: O autor (2018).

Para as concentrações médias analisadas, pela origem do uso do solo coletado, verifica-se a predominância de n-alcenos de cadeias longas do tipo, C₂₆, C₂₇, C₂₈ e C₂₉, induzindo por estes resultados a compostos oriundos de plantas terrestres. Contudo, verificaram-se também, maiores concentrações médias, para n-alcenos de cadeias carbônicas como C₁₆, C₁₈, C₂₀, que podem ser de macrófitas emergentes, algas, plâncton, e bactérias fotossintéticas.

Neste contexto, por meio da FIGURA 18, podem-se relacionar as concentrações médias de n-alcenos nos solos para cada tipo de uso e ocupação.

FIGURA 18 - CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE n-ALCANOS PARA CADA TIPO DE USO E OCUPAÇÃO DO SOLO



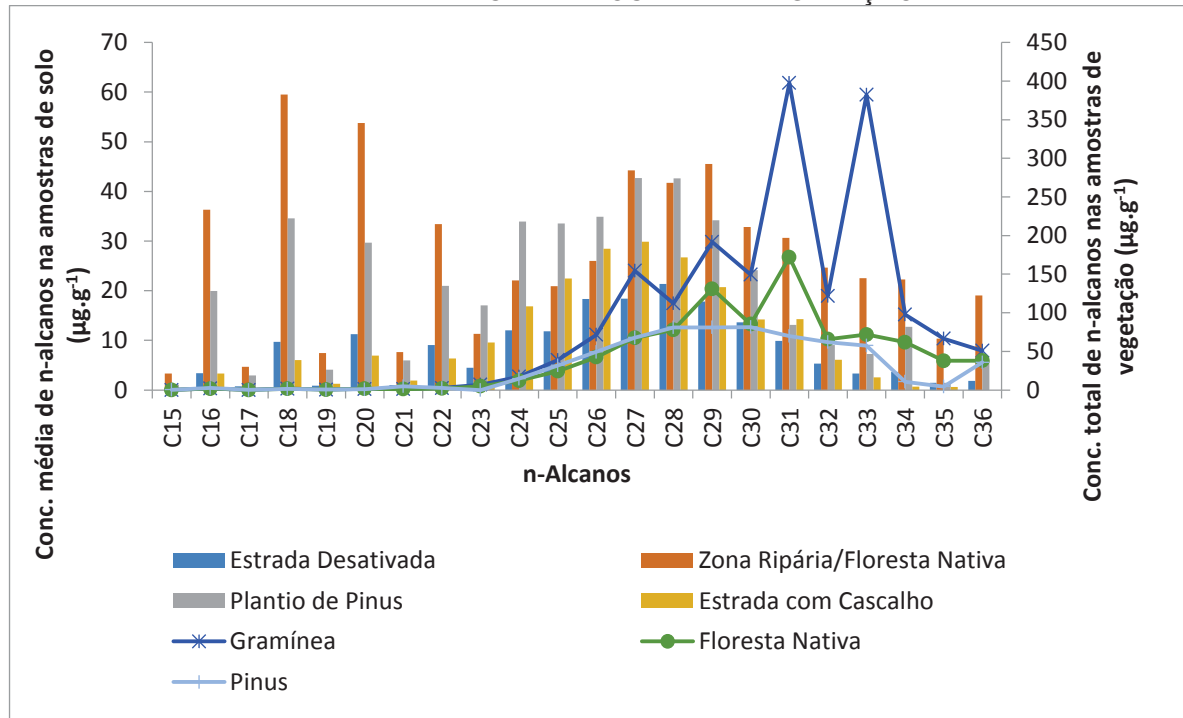
FONTE: O autor (2018).

Verifica-se que os solos, oriundos da estrada desativada apresentaram maior concentração média do n-alcano, C_{28} ($2,1 \mu\text{g.g}^{-1}$). As concentrações médias de maior pico verificado nas amostras da zona ripária, contendo a floresta nativa, foi para n-alcano, C_{18} ($5,9 \mu\text{g.g}^{-1}$). Para as amostras de solo oriundo do plantio de pinus, o pico da concentração média verificada foi em C_{27} ($4,3 \mu\text{g.g}^{-1}$), e C_{28} ($4,3 \mu\text{g.g}^{-1}$). Em amostras de solo oriundas da estrada com cascalho, o pico de concentração média foi verificado em C_{27} ($3,0 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Desta forma, por meio dos resultados, verifica-se que os ambientes analisados, na sua maioria, apresentam concentrações de compostos de cadeias carbônicas longas induzindo assim à origem de n-alcenos advindos de plantas terrestres, com exceção para resultados obtidos nas amostras originárias da zona ripária, que demonstraram maiores concentrações para os n-alcenos C_{18} e C_{20} , que são originárias de macrófitas aquáticas, algas e etc., apesar de também ser verificadas concentrações de C_{26} , C_{27} e C_{28} , originários de plantas terrestres.

Na Figura 19, verifica-se a comparação dos n-alcenos encontrados nas amostras por uso e ocupação do solo, com os presentes na cera epicuticular das amostras de vegetação.

FIGURA 19 - COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE n-ALCANOS ENCONTRADAS NAS AMOSTRAS DE SOLO REFERENTE AO USO E OCUPAÇÃO, COM AS CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE n-ALCANOS PRESENTES NA CERA EPICUTICULAR DE CADA AMOSTRA DE VEGETAÇÃO



FONTE: O autor (2018).

Verifica-se na FIGURA 18, que o comportamento das concentrações de n-alcenos presente nas amostras de solo por uso e ocupação, é semelhante às concentrações encontradas na cera epicuticular das plantas, havendo maior presença das cadeias carbônicas médias a longas (C₂₃–C₃₆). Este resultado também foi encontrado no estudo desenvolvido por Sarkar et al. (2012), onde se verificou que a distribuição dos n-alcenos nos sedimentos do lago em estudo, apresentou padrões semelhantes aos encontrados nas plantas do seu entorno, demonstrando desta forma, que as maiores concentrações de n-alcenos de cadeias carbônicas longas são as principais fontes do citado composto orgânico no sedimento.

Observa-se também maior concentração dos n-alcenos de numeração par C₁₆, C₁₈, C₂₀ e C₂₂, para as amostras de solo ocupado pela zona ripária, podendo ser resultante de macrófitas emergentes, algas e de bactérias fotossintéticas, pois este solo encontra-se as margens dos rios presentes, e assim a variação do nível do rio

pode favorecer para presença destes organismos no solo coletado (WANG, 2015ab).

Assim, a distribuição das concentrações destes n-alcenos tem sido utilizada como indicador para os compostos oriundos das ceras epicuticulares das plantas terrestres superiores (CHENG, FAN e SHI, 2016). Além disso, como mencionado por Sarkar et al. (2012), os biomarcadores lipídicos aquáticos e terrestres são capazes de fornecerem informações referentes à biota presente no corpo hídrico, assim como da bacia hidrográfica.

5.4 n-ALCANOS NOS SEDIMENTOS.

Os resultados obtidos das concentrações de n-alcenos nos sedimentos coletados, em cada ponto de amostragem, podem ser verificados na FIGURA 20.

FIGURA 20 – CONCENTRAÇÕES DE n-ALCANOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE FUNDO (Continua)

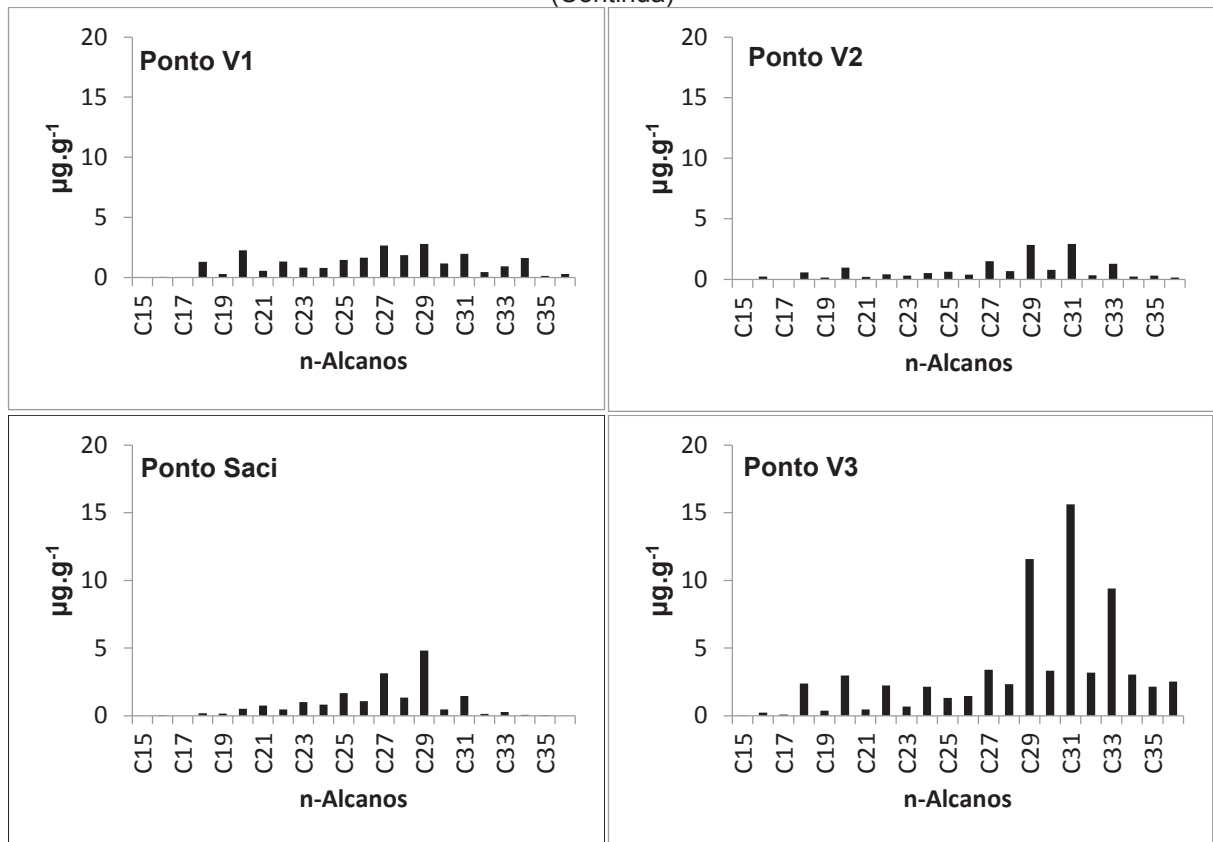
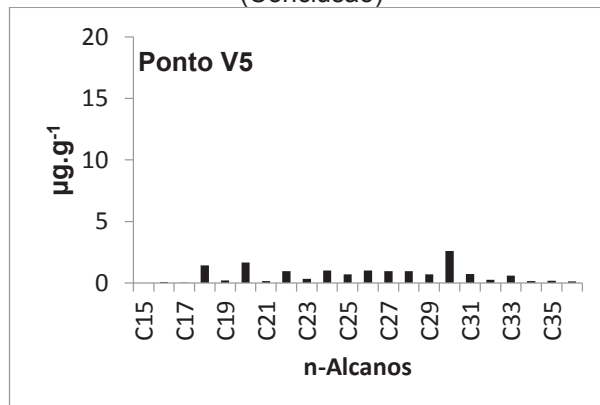


FIGURA 20 – CONCENTRAÇÕES DE n-ALCANOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE FUNDO (Conclusão)



FONTE: O autor (2018).

As concentrações dos n-alcenos obtidas no Ponto V1, demonstraram predominância crescente para as cadeias longas, com picos em C₂₉ (2,8 μg.g⁻¹), seguido do C₂₇ (2,7 μg.g⁻¹), além de se verificar em concentração significativa de C₁₈ (2,3 μg.g⁻¹).

Os valores obtidos no Ponto V2 demonstraram os maiores picos de concentração nos compostos de cadeia longa C₃₁ (2,8 μg.g⁻¹), e C₂₉ (2,8 μg.g⁻¹).

As concentrações resultantes no Ponto Saci têm influência dos fluxos de sedimentos advindos do Ponto V1 e Ponto V2, pois estes dois pontos se juntam no mesmo supracitado. Desta forma, as concentrações foram maiores que os pontos a montante, com maior pico em C₂₇ (3,1 μg.g⁻¹) e C₂₉ (4,8 μg.g⁻¹).

Para o Ponto V3, obteve-se como maior concentração de n-alceno o composto C₃₁ (15,6 μg.g⁻¹), seguindo pelo C₂₉ (11,6 μg.g⁻¹).

O Ponto V5 demonstrou as maiores concentrações para o composto de cadeia longa C₃₀ (2,6 μg.g⁻¹), além de se verificar concentrações significativas para os compostos pares de C₁₈ (1,4 μg.g⁻¹) e C₂₀ (1,7 μg.g⁻¹).

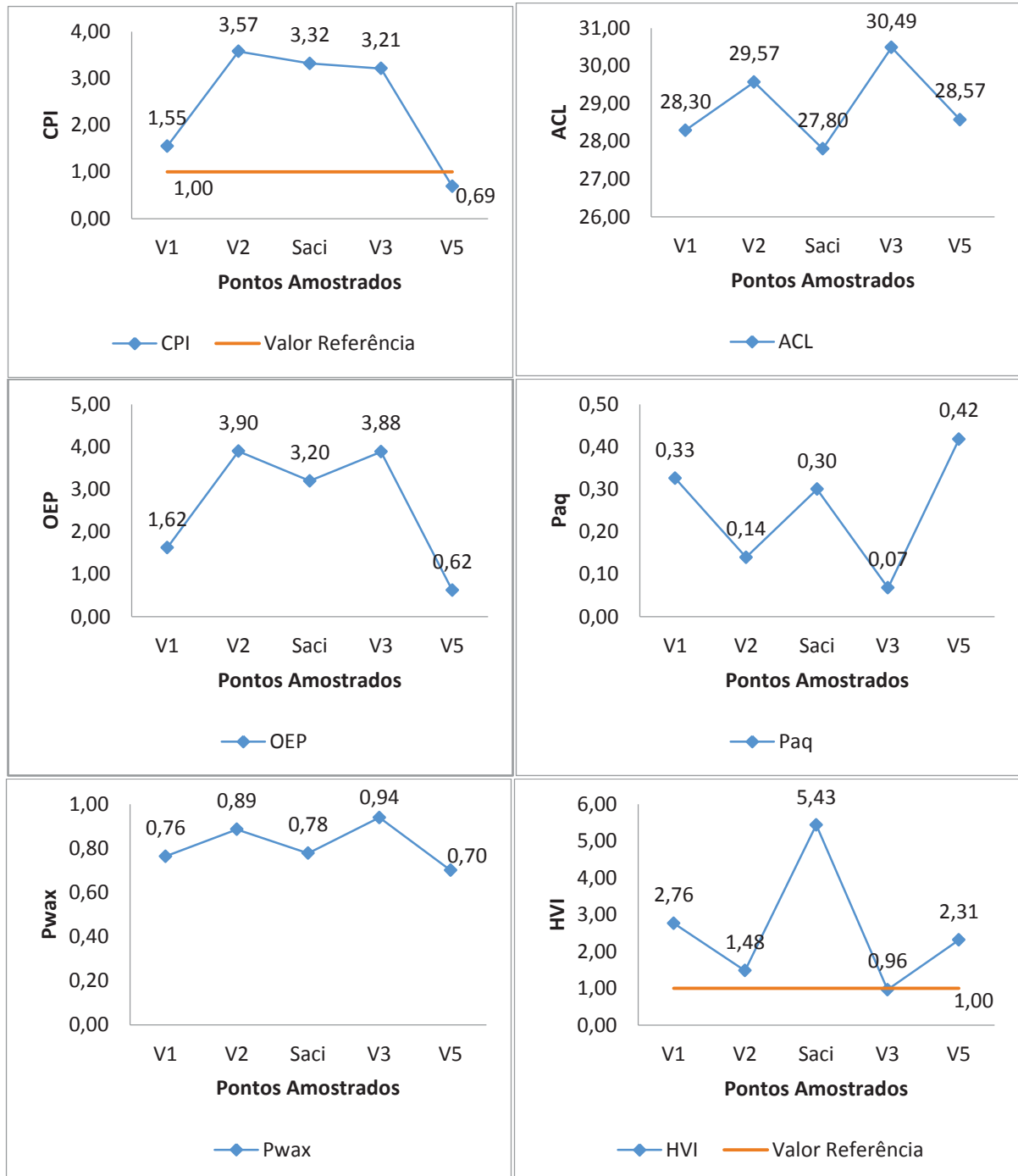
A presença da cadeia carbônica longa (C₂₆ – C₃₆) nas amostras de sedimento é um indicativo de matéria orgânica de origem de plantas terrestres (Wang, 2015).

5.5 ÍNDICES, RAZÕES E ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A partir dos resultados dos n-alcenos nas amostras de solo de sedimentos apresentados nos itens acima, verifica-se a seguir os índices, razões e análise de

componentes principais. Na FIGURA 21, podem-se visualizar os valores dos índices de n-alcenos obtidos para cada ponto de coleta de sedimento de fundo.

FIGURA 21 - VALORES DOS ÍNDICES PARA CADA AMOSTRA DE SEDIMENTO COLETADO NO FUNDO DO VERTEDOR



FONTE: O autor (2018)

O CPI, para as amostras de sedimento apresentaram valores variando de 0,69 a 3,57, com média de 2,47. Estes valores de CPI, superiores a 1, indicam a

predominância de n-alcenos oriundos de fontes biogênicas, como plantas terrestres superiores (WANG et al. 2015a; SANEZ, FROEHNER e FALCÃO, 2013).

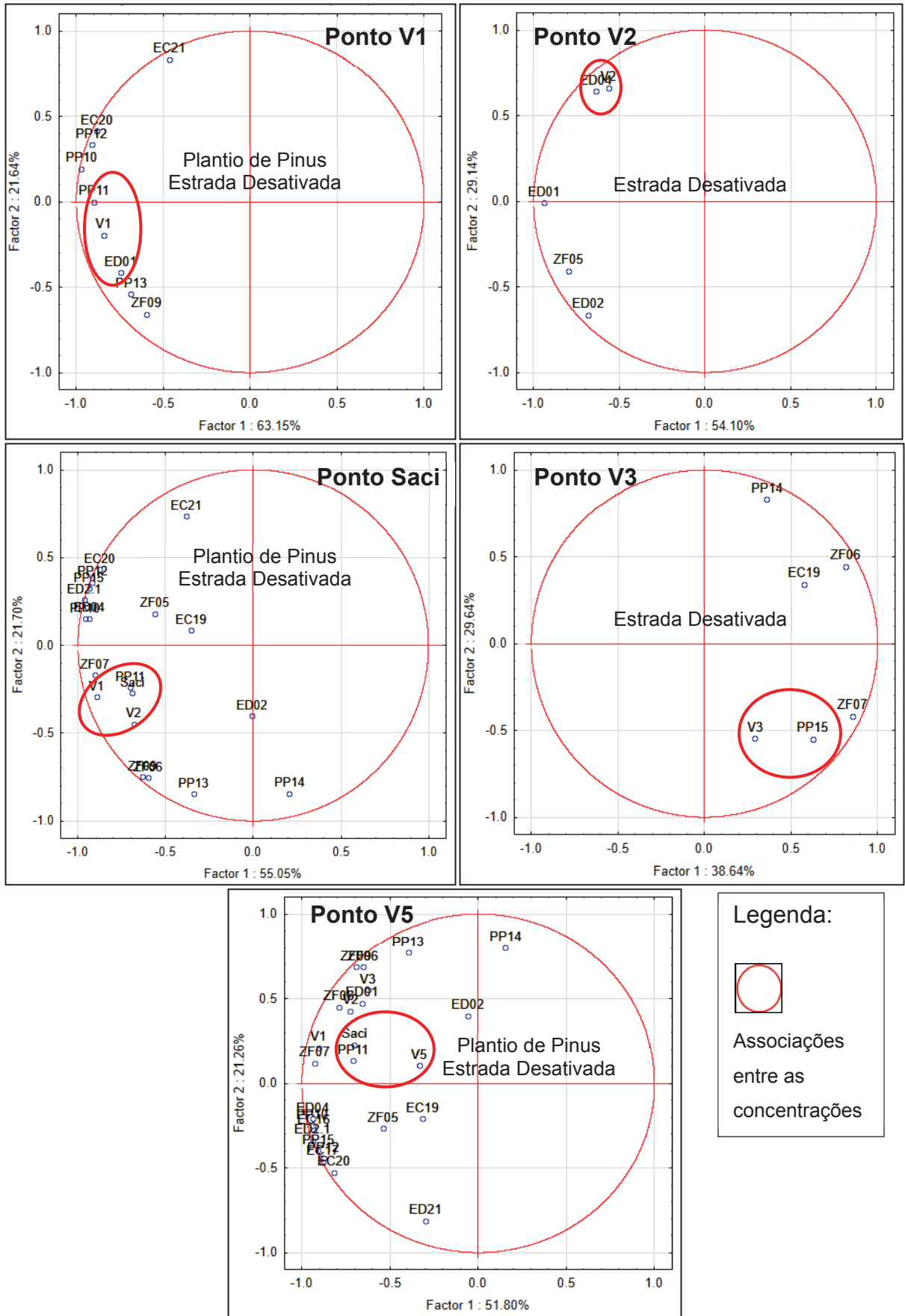
O ACL apresentou para as amostras de sedimento valores variando de 27,80 a 30,49, com média de 28,95. O OEP variou de 0,62 a 3,90, com uma média de 2,64. O indicador P_{aq} , os valores variaram de 0,07 até 0,42 com média de 0,25, e para o indicador P_{wax} , os valores variaram de 0,70 a 0,94, com média de 0,81.

Os valores dos índices CPI, ACL, OEP, além de P_{aq} e P_{wax} , dão substancial suporte na predição da matéria orgânica, apontando à contribuição terrestre de n-alcenos como fonte. A fim de melhorar a predição da origem dos n-alcenos de plantas superiores, o indicador HVI, demonstrou valores entre 0,96 até 5,43, com média de 2,59, o que significa que a origem dos n-alcenos é de árvores, pois apresentam valores superiores a 1 (TAREQ et al., 2005).

Desta forma, os resultados do presente estudo vão de acordo como os resultados obtidos nos estudos de (WANG et al., 2015 a, b), onde os valores dos índices analisados (CPI, ACL, OEP e P_{aq}) também indicaram para as plantas terrestres, como fonte significativa da matéria orgânica contida no sedimento, sendo eles as árvores e os arbustos, vegetações predominantes na área do estudo.

Assim sendo a partir da FIGURA 22, é possível visualizar os resultados da análise estatística por PCA, para a comparação dos resultados de n-alcenos nos solos e sedimentos.

FIGURA 22 - ANÁLISE DE PCA PARA AS CONCENTRAÇÕES DE n-ALCANOS NAS AMOSTRAS DE SOLO E SEDIMENTO



FONTE: O autor (2018).

Os resultados obtidos das análises de PCA informam qual o grupo das concentrações de n-alcenos do solo se assemelham com as concentrações de n-alcenos presentes nos sedimentos. Desta forma, correlacionou-se os pontos de amostragem do solo que pudessem ter maior relação com os pontos de amostragem do sedimento, observando também, os caminhos de carreamento do solo erodido no mapa da bacia hidrográfica.

A análise feita com as concentrações de n-alcenos do sedimento do ponto V1, com as possíveis fontes (pontos ED01, ZF09, PP10, PP11, PP12, PP13, EC20 e EC21) demonstrou maior proximidade com as amostras de solo para o ponto PP11 e ED01, sendo estes pontos oriundos do plantio de pinus e da estrada desativada, respectivamente.

As concentrações de n-alcenos do ponto V2 foram comparadas com as concentrações encontradas nos pontos ED01, ED02, ED2.1, ED04 e ZF05, sendo assim, o ponto ED04, foi o que apresentou as concentrações de n-alcenos mais próximos com as concentrações do sedimento, sendo este ponto localizado na estrada desativada.

As concentrações do ponto Saci foram analisadas com todos os pontos a montante, demonstrando assim, maior proximidade pelas análises com os pontos PP11, V2 e V1. Este resultado é plausível, pois o ponto Saci localiza-se a jusante da junção dos córregos advindos dos pontos V1 e V2, além disso, verificou-se que as concentrações presentes no sedimento do ponto V1 tem correlação com o ponto PP11.

O ponto V3 foi analisado juntamente com os pontos ZF06, ZF07, PP14, PP15 e EC19, desta forma, a análise direcionou a uma proximidade das concentrações de n-alcenos contida na amostra do ponto PP15, seguido do ponto ZF07, porém este último ponto encontra-se a jusante do ponto de coleta no vertedor V3, sendo pouco provável que algum material venha a se depositar ali. Desta forma, a contribuição de acordo com a PCA, denota para o plantio de pinus.

As análises feitas com o ponto V5, ponto localizado no exutório da bacia de estudo, abrangeu uma comparação com todos os pontos analisados, solo e sedimento. O resultado demonstrou que houve maior proximidade com o ponto EC19, no entanto, este ponto localiza-se muito distante, sendo pouco provável o carreamento de solo até o mesmo, sendo assim o próximo ponto seria o ponto Saci,

o que faz sentido, pois o mesmo aflui para o ponto V5, o que faz carrear sedimento para tal local.

Desta forma, os resultados de PCA demonstram que o plantio de pinus está diretamente relacionado com a erosão do solo, assim como as estradas desativadas, carreando deste modo, sedimentos para dentro dos córregos.

Os resultados também vão de acordo com o estudo desenvolvido por Schuller et al. (2013), sendo este realizado em áreas com características semelhantes ao presente estudo, contendo plantio de *Pinus radiata* e de *Eucalyptus nitens*, além de estradas utilizadas para o período de colheita. Desta forma, o estudo conseguiu verificar que as fontes de sedimentos em maior concentração, são decorrentes das atividades do plantio, quando comparado com as florestas das encostas. Verificou-se também que no período de colheita, havendo maior tráfego de veículos nas estradas, há um crescimento das quantidades de sedimentos advindo principalmente das estradas.

Desta forma, os resultados destes estudos mostram como as fontes para potencial produção de sedimentos são muito sensíveis aos distúrbios que ocorrem no meio onde estão inseridas. Além disso, os resultados são reflexos sobre o uso e ocupação do solo, trazendo informações necessárias dos locais mais susceptíveis de erosão. Ademais, para as áreas de plantio, o desenvolvimento de práticas de manejo florestal melhoradas é essencial na redução da perda do solo por erosão, além de se tomar medidas que protejam as encostas e as estradas, a fim de minimizar o carreamento de material erodido para dentro dos corpos hídricos (SCHULLER et al., 2013)

Entretanto, os resultados da PCA não apontaram como fonte potencial de sedimento os solos da zona ripária contendo a floresta nativa, apesar de os mesmos estarem mais próximos aos corpos hídricos. Este fato é relato no estudo de Fu et al. (2003), onde se verificou que a medida que as florestas nativas vão crescendo, há uma diminuição gradual da erosão do solo, por conta do enraizamento das plantas no solo e assim, maior fortalecimento do mesmo, minimizando desta forma as taxas de erosão. Portanto, os solos presentes nas áreas de florestas nativas não representam uma fonte de sedimento para os corpos hídricos (WALLING et al., 1999). As amostras das estradas com cascalho não apresentaram comparação com as concentrações dos sedimentos por meio da PCA, podendo se justificar este

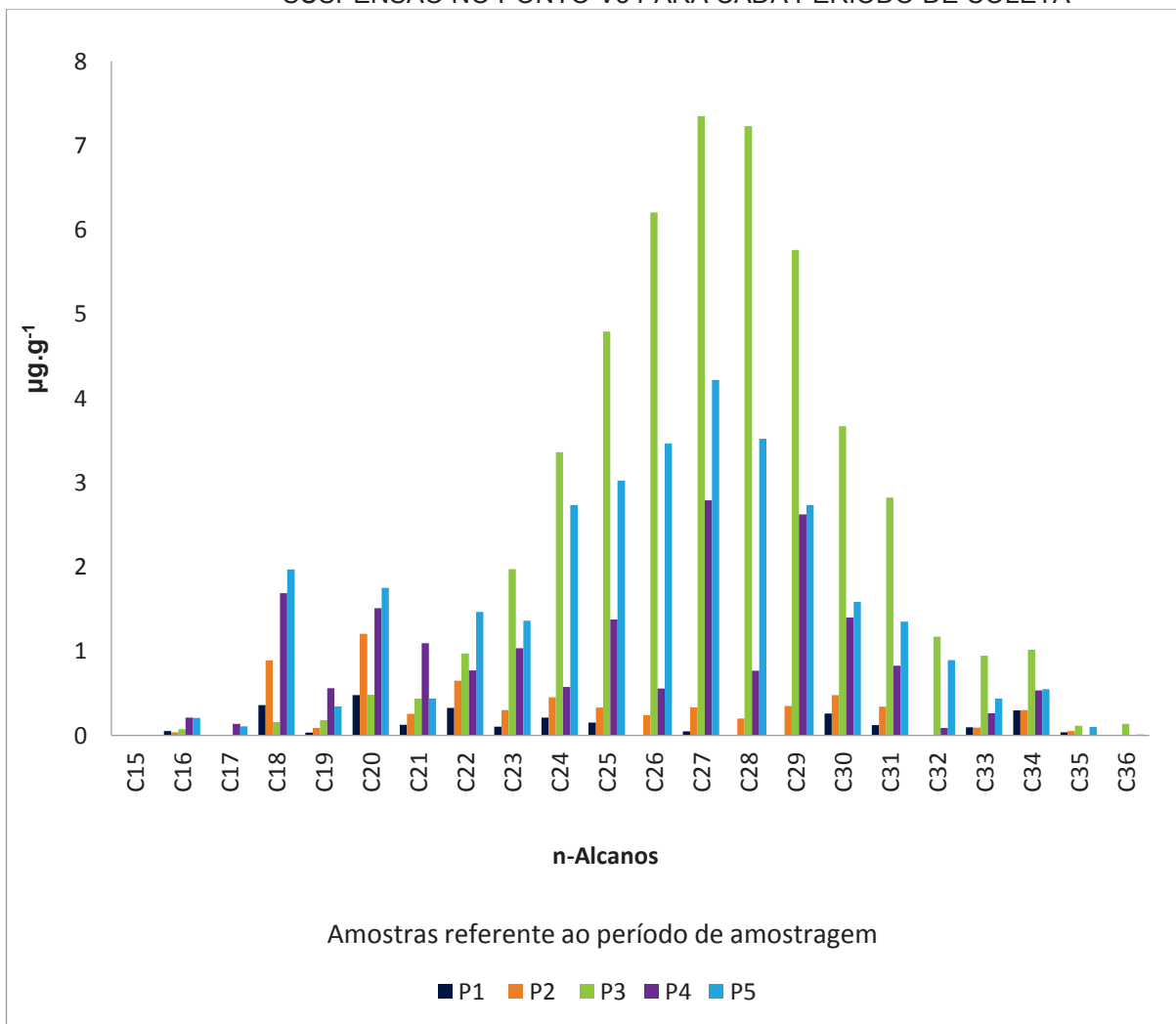
resultado pelo fato de que este solo estar mais compacto, auxiliado pelo cascalho presente, e por não ter uma movimentação de veículos no período de amostragem.

A partir dos resultados supracitados, verifica-se que os solos das estradas desativadas, e o plantio de Pinus, contribuem para uma maior desagregação e consequente erosão, chegando ao corpo hídrico receptor mais próximo.

5.6 n-ALCANOS NO SEDIMENTO EM PERÍODOS DE TEMPO

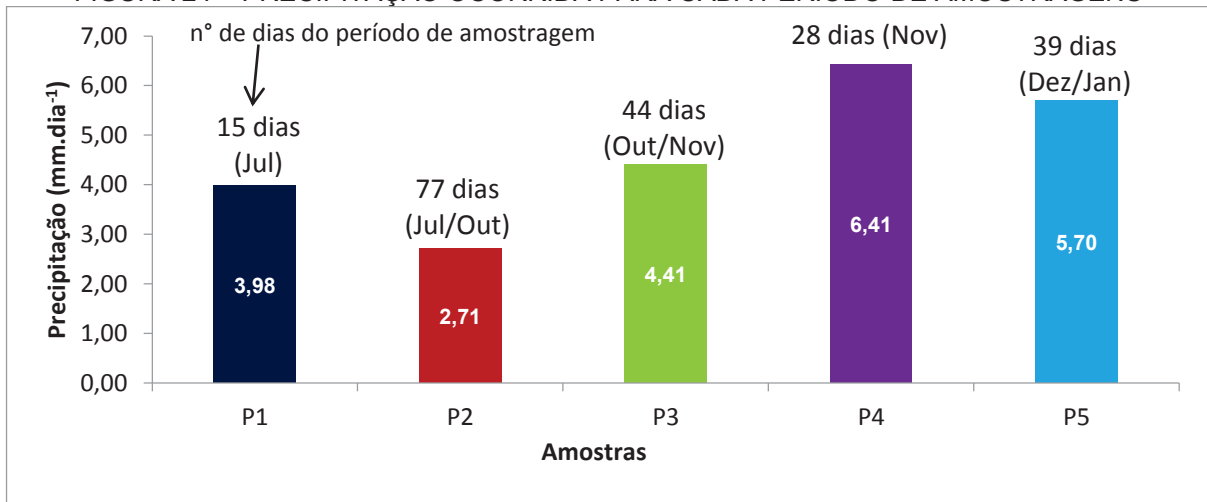
Através da FIGURA 23, verificam-se as concentrações de n-alcano nos sedimentos em suspensão coletado do Ponto V5, e na FIGURA 24 verifica-se a precipitação ocorrida, ambos para os respectivos períodos de amostragem.

FIGURA 23 – CONCENTRAÇÕES TOTAIS DE n-ALCANOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO EM SUSPENSÃO NO PONTO V5 PARA CADA PERÍODO DE COLETA



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 24 – PRECIPITAÇÃO OCORRIDA PARA CADA PERÍODO DE AMOSTRAGENS



FONTE: O autor (2018).

As análises das concentrações de n-alcenos nos sedimentos do vertedor 5 para o período 1 (P1), demonstrou-se haver a menor concentração de n-alcenos em comparação aos outros períodos de amostragem, com predominância de n-alcenos de cadeia média de numeração par (C_{18} , C_{20} , C_{22}), com maior pico para C_{20} ($0,5 \mu\text{g.g}^{-1}$). A precipitação para o período encontra-se em uma época com menor incidência pluviométrica, sendo assim, com menor carreamento de sedimento, o que pode denotar a menor concentração de n-alcenos, com maior presença dos compostos oriundos de macrófitas, algas e etc., e pouquíssima presença de carbonos de cadeia longa, oriundos de plantas terrestres.

Nas amostras de sedimentos coletados no período 2 (P2), as concentrações de n-alcenos apresentaram maiores picos para, C_{18} , C_{20} e C_{22} , com pico para C_{20} ($1,2 \mu\text{g.g}^{-1}$), no entanto, também se verificou concentrações para a cadeia carbônica longa de C_{26} até C_{35} . Desta forma, assim como no período anterior, as amostragens são do período de menor pluviosidade, e assim, com menor carreamento de sedimentos, apresentando maiores concentrações para n-alcenos oriundos do ambiente aquáticos.

Na amostra coletada no período 3 (P3), observa-se que há uma evidente distribuição iniciando em C_{18} , e continuando nas cadeias carbônicas longas, até C_{36} , com pico presente nas cadeias carbônicas C_{27} ($7,3 \mu\text{g.g}^{-1}$) e C_{28} ($7,2 \mu\text{g.g}^{-1}$). No entanto, verifica-se que as amostras deste período apresentaram as maiores concentrações oriundas de plantas terrestres, apesar de este não ser o período com

maior pluviosidade verificada, e estar num período de menor incidência pluviométrica.

Para a amostra coletada no período 4, verifica-se tanto a presença de concentrações de n-alcenos de cadeias carbônicas médias, como cadeias carbônicas longas, mas com pico de concentração para C_{27} ($2,8 \mu\text{g.g}^{-1}$), seguido de C_{29} ($2,6 \mu\text{g.g}^{-1}$), sendo assim, maiores concentrações nas cadeias carbônicas longas com numeração ímpar. Estas amostragens foram obtidas num período com maior incidência pluviométrica, denotando o maior carreamento de sedimento oriundo da bacia hidrográfica, e deste modo, maior concentração de n-alcenos oriundos de plantas terrestres.

Os sedimentos coletados no período 5, demonstraram uma predominância das concentrações de n-alcenos para cadeia longas, com pico em C_{27} ($4,2 \mu\text{g.g}^{-1}$). Assim como nas amostragens do P4, estas amostras são de um período com maior incidência pluviométrica, assim sendo, contém maior concentração de n-alceno oriundo das plantas terrestres. Da mesma forma, no estudo de Lamba, Karthikeyan e Thompson (2015a), também foi verificado que os eventos com maior precipitação contribuíram para um maior arraste de sedimentos.

Verifica-se que no período 3 houve a maior concentração de n-alcenos nos sedimentos, e isto se deve pelo fato de que este período de maior precipitação ocorreu posteriormente a um período de menor precipitação (P2), e desta forma, houve maior acúmulo dos compostos no solo. Posteriormente os próximos períodos analisados de precipitação (P4 e P5), sendo estes de maior intensidade pluviométrica, auxiliaram num maior carreamento de sedimento contendo concentrações dos compostos de n-alcenos.

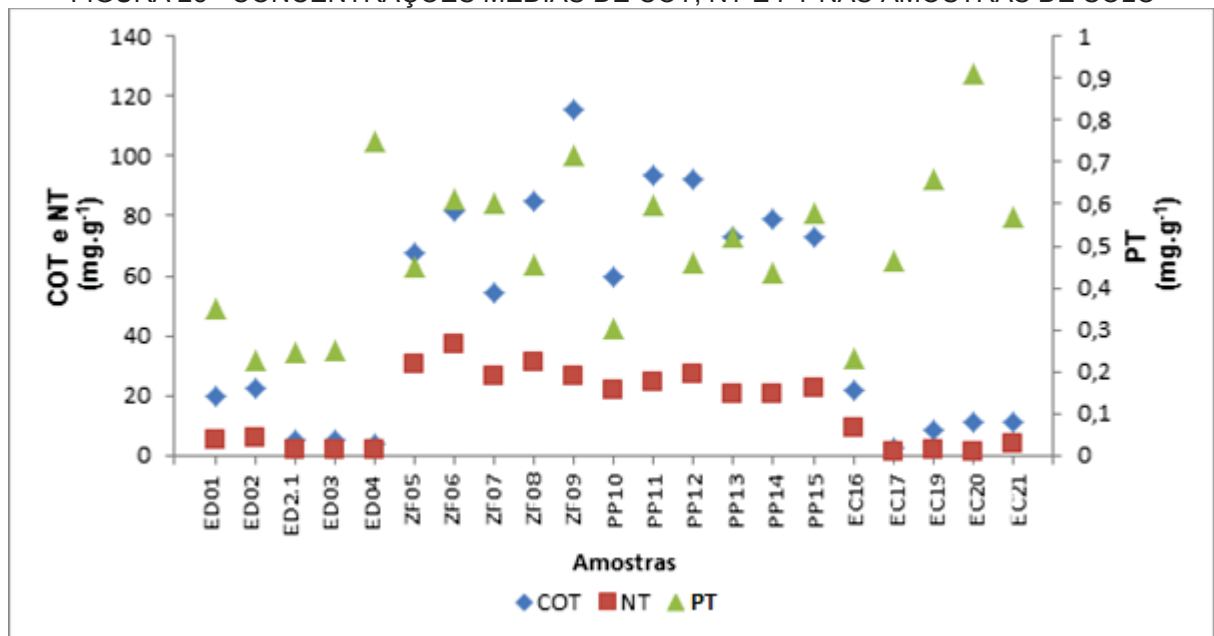
Além disso, os períodos P3, P4 e P5, encontram-se na estação da primavera e verão, que conforme verificado pelo estudo de Antoneli e Francisquini (2015), são estações que apresentaram a maior deposição de folhas, em comparação com as outras estações, aumentando assim o volume de serapilheira e contribuindo para um maior aporte de matéria orgânica e conseqüentemente maior concentrações de n-alcenos no solo. Igualmente, as maiores concentrações podem ser explicadas por razões das variações climáticas e deposicionais de serapilheira, que podem ocorrer mais tardiamente, ou seja, a deposição de serapilheira pode ocorrer não imediatamente às mudanças climáticas das trocas de estações (início da primavera),

mas sim, a posteriore, no decorrer da estação ou estação seguinte (ANTONELI e FRANCISQUINI, 2015).

5.7 CARBONO ORGÂNICO TOTAL, NITROGÊNIO TOTAL E FÓSFORO TOTAL NAS AMOSTRAS DE SOLO E SEDIMENTO

A FIGURA 25 demonstra os resultados obtidos para as concentrações de COT, NT e PT nas amostras de solo.

FIGURA 25 - CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE COT, NT E PT NAS AMOSTRAS DE SOLO

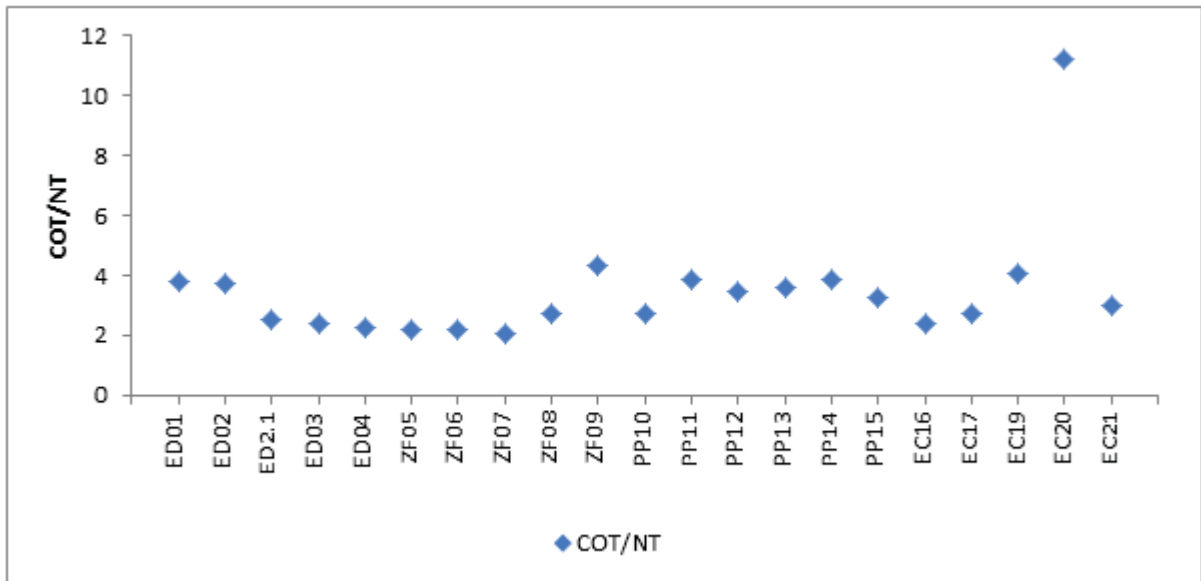


FONTE: O autor (2018).

Os resultados de COT demonstraram uma grande variação entre as amostras de solo, com um mínimo de 2,4 mg.g⁻¹ (ponto EC17), até 115,31 mg.g⁻¹ (ponto EC09), como valor máximo. As concentrações médias para as triplicatas de NT em cada amostra de solo tiveram uma grande variação, de 0,9 mg.g⁻¹ até 37,1 mg.g⁻¹. No entanto, às concentrações médias de PT apresentaram menor variação, indo de 0,2 mg.g⁻¹ até 0,9 mg.g⁻¹.

Na FIGURA 26 é possível observar a relação de COT sobre NT nas amostras de solo para a bacia Saci.

FIGURA 26 - RAZÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE COT/NT DAS AMOSTRAS DE SOLO

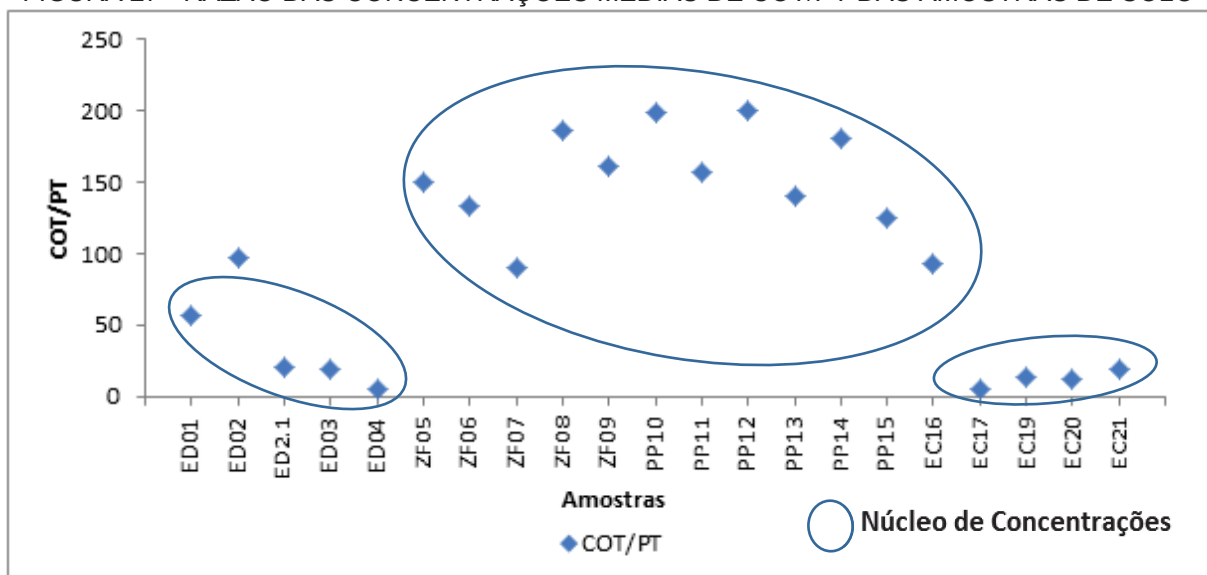


FONTE: O autor (2018).

A razão COT/NT demonstrou uma predominância dos valores variando de 2,07 até 4,34, com exceção do ponto EC20, que apresentou o maior valor (11,20), por haver menor concentração de NT em comparação ao COT. Desta forma, verifica-se a pouca variação desta relação como um todo, e isso ocorre em razão das concentrações destes compostos variarem semelhantemente nos pontos amostrados.

A partir da FIGURA 27, visualiza-se a razão COT/PT para as concentrações médias das amostras de solo.

FIGURA 27 - RAZÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE COT/PT DAS AMOSTRAS DE SOLO

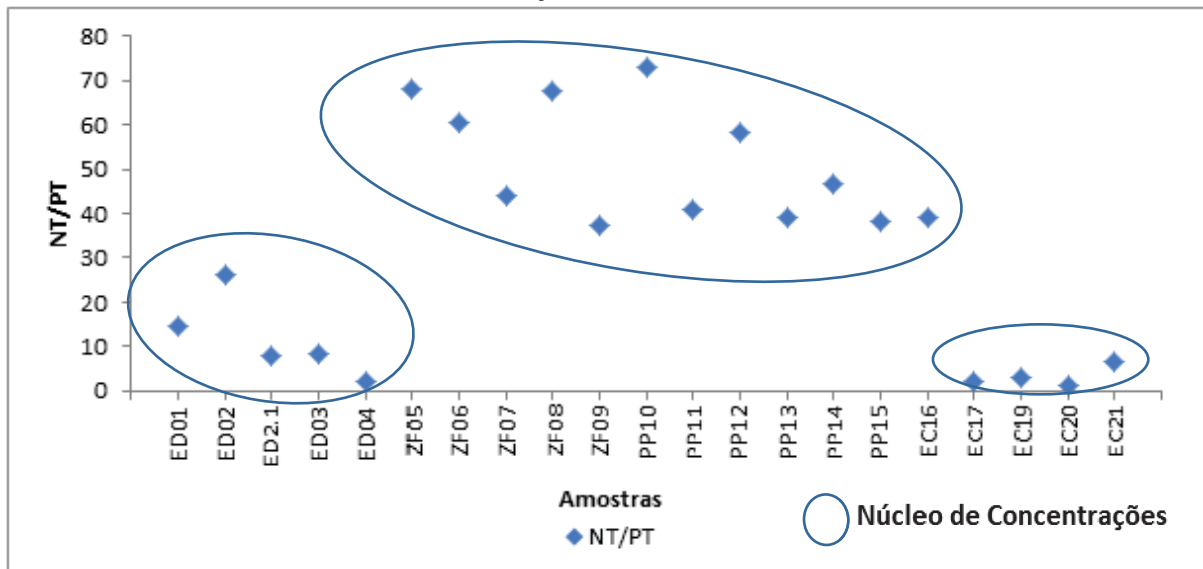


FONTE: O autor (2018).

Os valores obtidos da razão COT/PT variaram de 5,01 a 200,17. Verifica-se por estes resultados que na região de maior vegetação (zona ripária e plantio de pinus) que abrange as amostras ZF05 a EC16, há um núcleo de concentração com maior valor para COT/PT e as demais amostras, oriundas das estradas, os valores são menores, sendo outro núcleo de concentração. Salvo a amostra ED02 que detém valor semelhante às amostras de vegetação, apresentando menor concentração de PT em relação a COT.

Com a FIGURA 28, verifica-se a relação que há do NT sobre o PT, para as amostras de solo.

FIGURA 28 - RAZÃO DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIA DE NT/PT DAS AMOSTRAS DE SOLO



FONTE: O autor (2018).

Com os dados das relações de NT/PT, verifica-se uma nítida distribuição de três núcleos, sendo um entre as amostras de ED01 a ED04 (2,25 – 25,97), o outro de ZF05 a EC16 (37,12 – 72,80), e o terceiro de 17 até 21 (1,09 – 8,00). Os núcleos com os menores valores são referentes às amostras obtidas nas estradas (com solo natural e coberto com cascalho), e os maiores valores são referentes a solos com cobertura e ocupação por plantio de pinus e zona ripária.

O comportamento das concentrações de COT e NT para as amostras de solo foram semelhantes, apresentando menores concentrações nas amostras de solo oriundas da estrada, tanto de solo natural como as contendo cascalho, e maiores concentrações nas amostras de fontes com cobertura e uso do solo pela zona ripária e plantio de pinus.

A maior concentração de COT nas áreas de zona ripária com floresta nativa e plantio de pinus pode estar relacionada ao maior aporte de material orgânico oriundo das plantas, na forma de folhas e galhos, além de demais fragmentos orgânicos e da decomposição das raízes, assim como a boa ciclagem de nutrientes que há nessas áreas (RANGEL e SILVA, 2007). Além disso, conforme discutido por, da SILVA et al. (2012), a presença das gramíneas e serapilheira auxiliam num maior aporte de carbono para o solo, devido a sua fisiologia, e a maior atividade microbiana, que conseqüentemente degradam o material vegetal e incorporam maiores concentrações de COT ao solo.

Contudo, em áreas de reflorestamento, como no caso do plantio do pinus, o maior aporte de COT no solo pode estar também relacionado à maior densidade do solo presente e a uma degradação mais lenta das agulhas das coníferas, quando comparada às folhas de árvores decíduas, auxiliando deste modo na maior armazenagem de carbono no solo (WANG et al., 2017). No entanto, conforme mencionado por Rangel e Silva (2007) e Caldeira et al. (2003) as concentrações de COT em solos sobre a ocupação por plantio de pinus pode ser menor do que em áreas de floresta nativa. Entretanto, estes resultados divergentes podem estar associados às variabilidades das condições locais, como o clima local, o preparo e manejo do solo, a idade das árvores de plantio, a decomposição do material orgânico depositado sobre o solo, além da forma de amostragem do solo (WANG et al., 2017).

Em contrapartida, nas áreas de estrada com cascalho e estrada desativada, a menor concentração de COT pode estar relacionada à menor adição de resíduos orgânicos, que em consequência disso acaba por gerar maior erosão, como é o caso das ravinas encontradas nas estradas desativadas (BARRETO et al., 2008).

Conforme Marty et al. (2017), as concentrações de NT fizeram-se presentes em maiores concentrações nas áreas ocupadas pelas florestas nativa e plantio de pinus, devido ao maior aporte de material vegetal, como a serapilheira, e conseqüente decomposição por micro-organismos.

Desta forma, assim como no estudo desenvolvido por Tesfaye et al., (2016), verifica-se que as concentrações de COT e NT foram amplamente influenciados pelo uso e ocupação do solo, sendo este um fator determinante no estoque destes compostos. Aliado a isto, a presença de solo com característica predominante de silte e argila, é outro fator auxiliar para que haja maiores concentrações dos

compostos citados, pois assim haverá uma maior área superficial de contato do composto ao mineral, quando comparado com um solo que haja uma textura mais grossa (areia), causando com isso uma maior estabilidade de sorção (ZHANG et al., 2016). Contudo, a localização da área de estudo, estando em maiores altitudes, proporciona uma decomposição mais lenta da matéria orgânica, devido as menores temperaturas observadas no local, condicionando para um maior acúmulo de matéria orgânica, e assim maior concentração dos compostos orgânicos analisados (WANG et al., 2017).

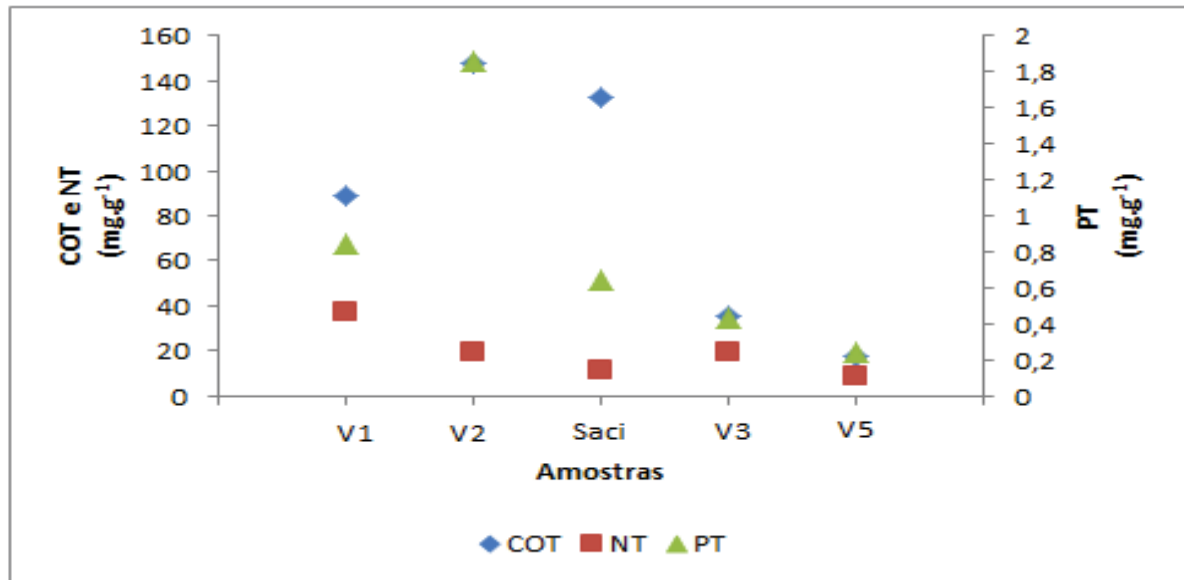
Assim sendo, como analisado nos outros compostos (COT e NT), o PT também pode ser influenciado por diversos fatores, como o uso e ocupação do solo, relevo do terreno, e aporte de material orgânico, no entanto, estes fatores podem diferir em regiões variadas, denotando para concentrações variadas. Apesar disso, verifica-se por meio da FIGURA 25, que as concentrações de PT ($0,49 \pm 0,18 \text{ mg.g}^{-1}$) não apresentaram grande variação em comparação ao uso e ocupação do solo, ao contrário do que foi analisado nos estudos desenvolvidos por Wang et al. (2009) e Araújo et al. (2014), que analisaram as concentrações deste composto em diferentes gradientes de altitude e inclinação, e tipos de solo. Assim sendo, estas diversas interposições podem influenciar na distribuição espacial destes nutrientes no solo conforme a localização (LIU et al., 2016).

Em suma, verifica-se que há uma heterogeneidade na distribuição destes compostos, quando comparado às concentrações de COT e NT dos solos oriundos das estradas como os solos ocupados pela floresta nativa e plantio de pinus na bacia hidrográfica de estudo.

Portanto, é de substancial importância o conhecimento destas concentrações de elementos orgânicos analisados, a fim de poder entender a situação local presente, e ademais, estabelecer um sistema de manejo adequado, que possibilitem manter os serviços ecossistêmicos, dispondo assim de fertilidade do solo, qualidade da água, e mitigação do clima (ENDALE et al., 2017). Contudo, vale salientar que estas áreas que sofrem processos de manejo constantemente com o passar dos anos, acabam por apresentar um balanço de carbono (orientado pelas entradas provenientes do aporte de resíduos orgânico, e pelas saídas oriundas da decomposição da matéria orgânica) diferente das áreas de floresta nativa, comprometendo assim a produtividade do solo em longo prazo (BARRETO et al., 2008; TESFAYE et al., 2016).

A seguir, por meio da FIGURA 29, verificam-se os resultados das concentrações médias de COT, NT e PT nos sedimentos de fundo.

FIGURA 29 - CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE COT, NT E PT NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE FUNDO



FONTE: O autor (2018).

As concentrações médias de COT apresentaram valores variando de 17,9 mg.g⁻¹ a 147,5 mg.g⁻¹, e os valores de NT para amostras de sedimento variaram de 9,0 mg.g⁻¹ a 37,0 mg.g⁻¹, e PT variaram de 0,2 mg.g⁻¹ a 1,9 mg.g⁻¹.

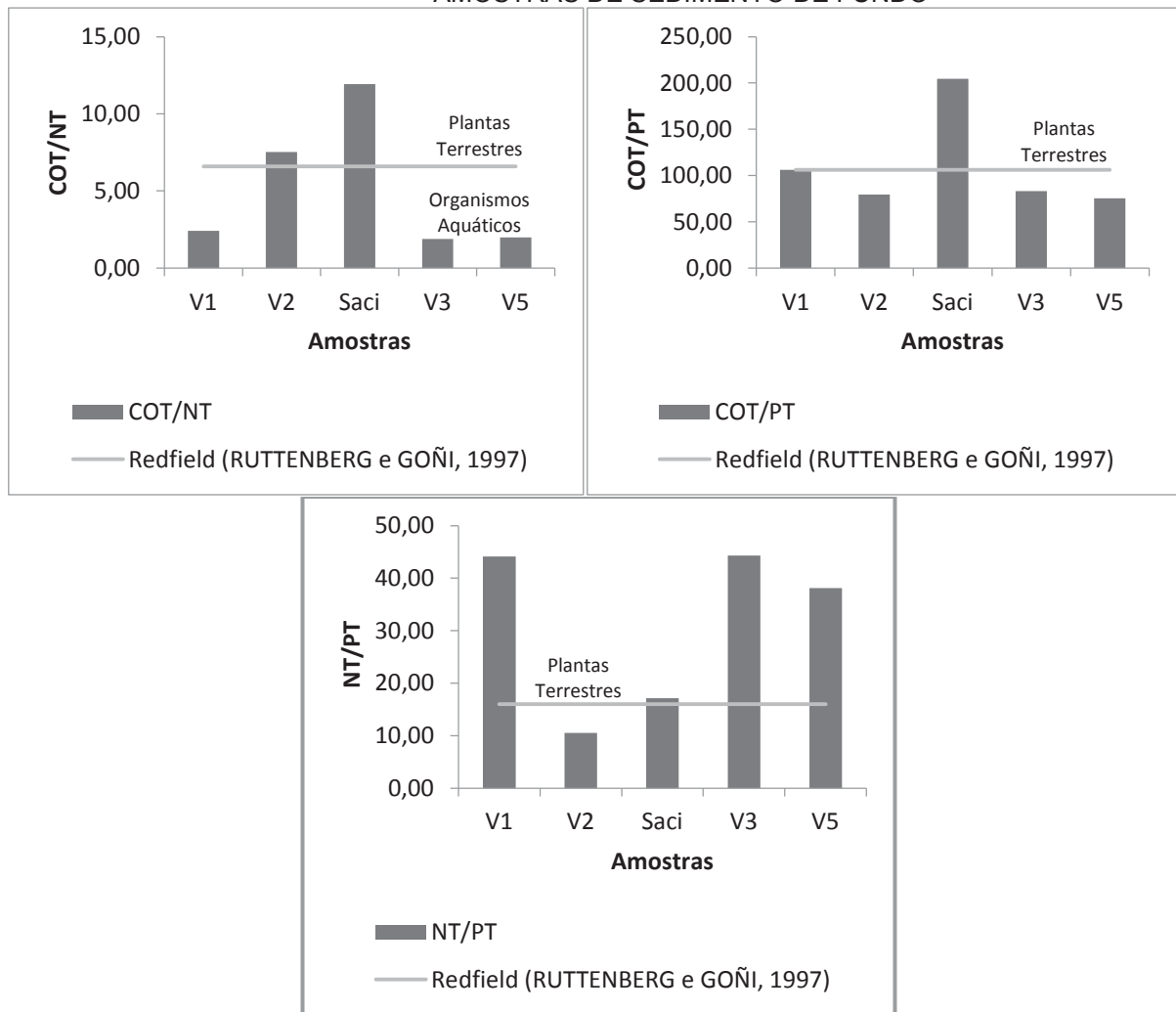
Os resultados dispostos na FIGURA 29 demonstram certo grau de variabilidade dos elementos orgânicos analisados, e desta forma, conforme mencionado por Endale et al. (2017), esta variabilidade é um reflexo dos períodos de chuva com maior ou menor intensidade e quantidade, da taxa e quantidade de sedimentos que adentra no corpo hídrico, além das condições presente do solo, e de seu uso e ocupação.

Conforme citado por Lamba, Karthikeyan e Thompson (2015a), as concentrações obtidas nos sedimentos refletem as concentrações presentes nas fontes dominantes. Nos entanto, as maiores concentrações de COT, NT e PT nos sedimentos (média de 84,50 mg.g⁻¹, 19,15 mg.g⁻¹, 0,80 mg.g⁻¹, respectivamente) quando comparado para as amostras de solo (média de 46,93 mg.g⁻¹, 15,31 mg.g⁻¹, 0,49 mg.g⁻¹, respectivamente), apontam para um enriquecimento destes compostos nas amostras de sedimentos. Tal enriquecimento pode estar relacionado com a

maior área superficial dos sedimentos, ou da presença dos compostos na água corrente (Lamba, Karthikeyan e Thompsom, 2015b).

A FIGURA 30 demonstra a relação de COT/NT, NT/PT e COT/PT para as amostras de sedimento.

FIGURA 30 - RAZÃO COT/NT, NT/PT E COT/PT DAS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS OBTIDAS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE FUNDO



FONTE: O autor (2018).

Para a razão COT/NT os valores variaram de 1,88 até 11,92, com a razão Redfield de 6,6, demonstrando que a maioria dos pontos amostrados de sedimento está a baixo da razão de referência. Os valores da relação COT/PT variaram de 75,40 a 204,39, demonstrando que a maioria das amostras de sedimento de fundo encontrava-se abaixo da razão Redfield que é de 106. Para as amostras analisadas perante a razão NT/PT verifica-se que os valores encontravam-se na faixa de 10,55 a 44,30, com maioria superior a razão Redfield de 16.

Verifica-se que as amostras de sedimento, contêm matéria orgânica com maior proporção de nitrogênio quando comparado com fósforo, exceto para as amostras V2, que apresenta baixo valor da razão NT/PT, e a amostra Saci que se encontra muito próximo da razão de Redfield, estando em equilíbrio.

O uso das razões tem como função, a identificação da matéria orgânica presente no sedimento, podendo ser de organismos aquáticos, como o fitoplâncton, comunidade microbiana e bactéria fotossintética, ou plantas terrestres. Deste modo, valores altos para esta razão, a cima da razão de Redfield, indica o aporte de plantas terrestres. No entanto um decréscimo abaixo desta razão pode ocorrer em virtude da imobilização microbiana do material nitrogenado, ou a presença de fitoplâncton misturado ao material terrestre conduzindo a valores menores das razões supracitadas, além da presença de matéria orgânica rica em nitrogênio e/ou fósforo. Outro fator que pode influenciar na mudança dos valores em comparação a razão Redfield, está relacionado ao processo diagenético que pode ocorrer nos sedimentos, ou ainda a diminuição devido à liberação de produtos de degradação, como o gás carbônico (CO_2), metano (CH_4) e óxido nitroso (N_2O) (FROEHNER e MARTINS, 2008; RUTTENBERG e GOÑI, 1997, WANG et al., 2015b).

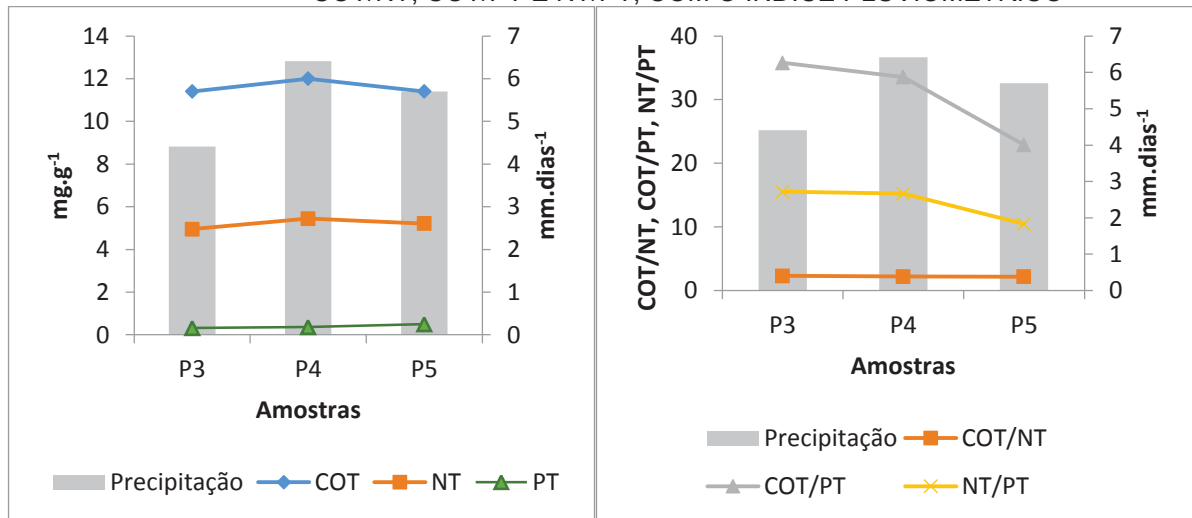
Nas amostras com valores menores que a razão de referência, pode-se relacionar também que a presença de areia contendo a sílica (SiO_2), vem a influenciar no resultado das relações, pois a sílica compete com o fósforo presente no solo, podendo haver maior absorção da sílica pelas plantas para sua nutrição, do que o fósforo, acarretando em um acúmulo do fósforo no solo, e com isso, diminuindo o valor das razões de COT/PT, NT/PT (CARVALHO et al., 2001).

Resultados semelhantes para COT/NT também foram observados nos estudos de Wang et al., (2016), onde se verificou que os valores, induziram tanto para fontes de origem plantas terrestres como de origem aquática.

A ocorrência dos altos resultados se dá em virtude das plantas terrestres serem pobres em nitrogênio e fósforo, assim sendo, apresentam valores de COT/PO a partir de 300, e razão COT/NO a partir de 10. Desta forma, as razões para a comunidade microbiana vão de 7 a 80 para COT/PO, e de 4 a 6 para COT/NO (RUTTENBERG e GOÑI, 1997).

A partir da Figura 31, pode-se verificar a comparação das concentrações de COT, NT e PT, e das relações de COT/NT, COT/PT e NT/PT, com o índice pluviométrico, respectivamente para cada amostra.

FIGURA 31 – COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE COT, NT E PT, E DAS RELAÇÕES DE COT/NT, COT/PT E NT/PT, COM O ÍNDICE PLUVIOMÉTRICO



Fonte: O autor (2018).

Verifica-se que as concentrações de COT, NT e PT, não apresentaram grande variação ($11,60 \pm 0,28$; $5,20 \pm 0,20$ e $0,39 \pm 0,08 \text{ mg.g}^{-1}$; respectivamente) quando comparado com a precipitação incidente para os três períodos analisados, denotando uma concentração semelhante no sedimento transportado, independente da precipitação. Contudo, o pequeno aumento nas concentrações de PT (P3=0,32 mg.g^{-1} ; P4=0,36 mg.g^{-1} ; e P5=0,49 mg.g^{-1}) fizeram com que as relações COT/PT e NT/PT diminuíssem ($30,74 \pm 5,63$ e $13,73 \pm 2,32$, respectivamente), e desta forma, verifica-se que o aumento da pluviosidade ocorrido acarretou no maior transporte de PT para o corpo hídrico, por meio de sedimento.

Contudo, estes resultados das razões COT/NT, COT/PT E NT/PT, não são conclusivos, a fim de informar a origem do sedimento (se autóctone ou alóctone ao corpo hídrico), pois conforme mencionado por Lamba, Karthikeyan e Thompsom (2015b), as amostragens quando feitas apenas em alguns períodos de precipitação, podem resultar na incompleta avaliação sobre as fontes de sedimentos em suspensão, demonstrando a pouca variabilidade de fontes de sedimento, ainda mais se a carga de sedimento transportada pelo fluxo for muito baixa durante este período.

5.8 INFLUÊNCIA DAS FLORESTAS ARTIFICIAIS NAS BACIAS HIDROGRÁFICAS

A partir dos resultados obtidos, observa-se que as florestas artificiais tem um grande papel na contribuição para a erosão em uma bacia hidrográfica, no entanto, a exploração de grandes áreas para a silvicultura ocorre em virtude de o pinus ser uma espécie de árvore com grande valor econômico para a indústria de celulose e moveleira no Brasil, além disso, esta monocultura ocasiona o que se conhece como “deserto verde”, pois seu plantio necessita de uma grande área, ao qual precisará ser desmatada, caso seja uma área florestada (MEIRELLES e CALAZANS, 2006).

Outra questão de grande importância referente ao plantio de Pinus está relacionada às nascentes e corpos hídricos próximos, pois o mesmo consome grandes volumes de água contida no solo por meio da absorção, e assim, pode vir a secar as nascentes e diminuir o fluxo dos corpos hídricos que estejam nos seus arredores (MEIRELLES e CALAZANS, 2006).

Desta forma, a influência das florestas artificiais está relacionada à dessecação do solo, em virtude do esgotamento da água contida neste ambiente, para uso de seu crescimento, tornando-o mais seco e propenso à erosão. Além disso, outro fator de consequência atrelada ao seu plantio está relacionado às demais plantas de menor porte, que poderão apresentar problemas com o crescimento, por não conseguir a quantidade de água necessária para tal finalidade, além de sofrerem com os períodos mais secos, de menor incidência pluviométrica, e assim, menor infiltração de água no solo, prejudicando as plantas que obtêm água por suas raízes (CHEN, FANG e SHI, 2016).

Portanto, ao prejudicar o crescimento das plantas nativas maiores, indiretamente ocorre um prejuízo para a sucessão natural das demais plantas nativas, como a vegetação herbácea (ex: gramíneas, ervas e arbustos). Além disto, as alterações no clima local, e mudanças hidrológicas, podem vir a influenciar no desenvolvimento sustentável da monocultura e resultar também no aumento da aridez e do escoamento superficial (CHEN et al., 2016, EVRARD et al. 2013).

Entretanto, as empresas do setor alegam que o consumo de água pelo plantio é semelhante à de uma floresta nativa, e que, além disso, estas florestas atuam de forma benéfica ao meio ambiente, atuando como “sequestradores de carbono”,

removendo desta forma os gases do efeito estufa, e auxiliando na mitigação para o aquecimento global (MEIRELLES e CALAZANS, 2006).

Todavia, outra questão a ser analisada é referente a etapa de colheita e desenvolvimento do plantio seguinte, pois esse é um período delicado ao solo, podendo haver erosão do mesmo em razão da pela preparação mecânica, ocasionando no revolvimento do solo e retirada da serapilheira, e concomitantemente, a erosão hídrica, causada pelas enxurradas das chuvas que podem se agravar conforme a declividade do terreno, pois após o corte, o solo encontra-se mais exposto, e assim poderá haver um maior arraste do material desagregado. Além disso, as estradas que são abandonadas no meio deste plantio tornam-se um local apropriado para o desenvolvimento de ravinas, e assim a erosão do solo auxiliada pelas águas de chuva (CONSTANTINI e LOCH 2002; FERNÁNDEZ et al., 2004; OLARIETA et al., 1999).

Para que tal situação seja minimizada, práticas adequadas do manejo florestal devem ser adotadas, a fim de evitar a remoção de resíduos, e conseqüentemente a erosão. Além do mais, um solo com uma camada de húmus é essencial como reserva de nutrientes para o período de desenvolvimento florestal, além de contribuir na sua regulação de umidade e temperatura, alterando desta forma, as propriedades físicas do solo, como a condutividade hidráulica, que representa a velocidade de infiltração de água no solo, pois solos mais compactados favorecem ao maior transporte laminar da chuva, mesmo com pouca intensidade, e assim menor erosão (MERINO e EDESO, 1999; GHUMAN e LAL, 1992).

Contudo, em longo prazo, e sobre um plantio constante, o solo que cerceia o mesmo, poderá ter a perda da sua produtividade, ocasionado pelos processos de compactação, lixiviação, erosão, e perda da matéria orgânica, além da volatilização dos nutrientes, esgotando-se assim as suas reservas e tornando-se assim num solo sem produtividade. (PYE e VITOUSEK, 1985)

Assim sendo, conforme mencionado pelo Wang et al. (2015a), os processos que se desenvolvem numa bacia hidrográfica decorrente das atividades humanas, fazendo assim uma ligação da economia com a natureza, e acabam por interferir no ecossistema natural, ocasionando desta maneira, em intervenções ambientais para a bacia hidrográfica explorada, mas que para isso, é de suma importância o emprego de medidas mitigadoras para os efeitos adversos.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados, conclui-se que foi possível avaliar a distribuição de n-alcenos no solo e sedimento e identificar a fonte do material orgânico. Os resultados demonstraram que as origens dos sedimentos presentes nos vertedores são da estrada desativada além também da plantação de pinus. Estes resultados obtidos pela PCA estão corroborados com os resultados dos índices e razões, que mostram a presença de n-alcenos de cadeia longa proveniente de plantas terrestres. Os resultados das razões entre as concentrações de COT, NT e PT, demonstraram também que a fonte de sedimentos denota para a origem terrígena.

A análise de sedimento suspenso por períodos mostrou haver maior concentração de n-alcenos nos períodos de maior índice pluviométrico, exceto para as amostras P3, e assim, demonstram como o índice pluviométrico é um processo erosivo de grande participação no carreamento de material orgânico para o corpo hídrico, salvo para as análises de COT, NT e PT, que demonstraram não haver grande variação das concentrações, com relação ao índice pluviométrico, para os períodos de análises.

Contudo, para pesquisas futuras, recomenda-se realizar análises dos compostos estudados em amostras coletadas em maior frequência e períodos, para que assim, por meio das análises estatísticas, se possa saber percentualmente a origem do sedimento, de acordo com o uso e ocupação, conectando assim os sedimentos às suas fontes.

Desta forma, no que tange para a aplicação da técnica de *fingerprinting* na predição da origem do sedimento, a mesma tem boa aplicação, principalmente quando trabalhado com compostos orgânicos que conseguem predizer a origem do sedimento com maior exatidão e apresenta maior resistência à degradação no meio ambiente, como são os n-alcenos. No entanto, a predição por meio apenas da análise estatística (ex.: PCA), sem o uso da modelagem, deve ser feita com maior atenção, buscando analisar os resultados estatísticos com os possíveis caminhos de carreamento dentro da bacia hidrográfica, a fim de se obter maior precisão no resultado final. Em se tratando dos custos, esta técnica deve levar em consideração os custos relacionados com todo o equipamento utilizado para amostragem em *in loco*, além dos equipamentos, solventes e reagentes de laboratórios, principalmente o cromatógrafo gasoso, que faz a parte final com a quantificação da concentração

de n-alcenos extraída das amostras. A esses custos deve-se adicionar também, todo o custo de mão-de-obra envolvida em todos os processos.

Em suma, no que se refere aos resultados apresentados por este estudo, verifica-se que os mesmos demonstram importantes informações sobre as fontes de contribuição de sedimentos para os corpos hídricos, servindo de ferramentas auxiliares na gestão ambiental de uma bacia hidrográfica, além disso, esta técnica pode auxiliar empresas do ramo de silvicultura, contribuindo para uma boa gestão ambiental de sua produção, por meio de medidas mitigatórias que poderão ser tomadas a fim de se diminuir a erosão do solo e o conseqüentemente assoreamento dos córregos, como o melhoramento do manejo das áreas de terras produtivas e das quais por elas se faz o devido transporte da produção obtida. Desta forma, com estas atitudes, o resultado do estudo obtido vem a contribuir para a gestão da bacia hidrográfica, aliado com o desenvolvimento socioeconômico da região.

REFERÊNCIAS

- AITA, C.; GIACOMINI, S. J. Matéria orgânica do solo, nitrogênio e enxofre nos diversos sistemas de exploração agrícola. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S.; VITTI, G. C. (Org.). **Nitrogênio e enxofre na agricultura brasileira**. Piracicaba: IPNI, p.1-42. 2007.
- ANDERSEN, J. M. An Ignition Method for Determination of Total Phosphorus in Lake Sediments. **Water Research**, v.10, p. 329-331, 1976.
- ANTONELI, V.; FRANCISQUINI, V. Influência de alguns elementos climáticos na produção de serrapilheira em um reflorestamento de *pinus* na FLONA (Floresta Nacional) de Irati- PR. **Caderno de Geografia**, v. 25, n. 44, p. 176-190, 2015.
- ARAÚJO, M. S. B.; SCHAEFER, C. E. R.; SAMPAIO, E. V. S. B. Soil phosphorus fractions from Toposequences of semi-arid Latosols and Luvisols in northeastern Brazil. **Geoderma**, v. 119, p. 309–321, 2004.
- AVRAMIDIS, P; NIKOLAOU, K; BEKIARI, V. Total Organic Carbon and Total Nitrogen in sediments and soils: A comparison of the wet oxidation – Titration method with the combustion-infrared method. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 4, p. 425-430, 2015.
- BARBOSA, J. C. S.; SANTOS, L. G .G. V.; SANT'ANNA, M. V. S.; SOUZA, M. R. R.; DAMASCENO, F. C.; ALEXANDRE, M. R. Seasonal distribution of aliphatic hydrocarbons in the Vaza Barris Estuarine System, Sergipe, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. v. 104, p. 343–346, 2016.
- BARRETO, A. C.; FREIRE, M. B. G. S.; NACIF, P. G. S.; ARAÚJO, Q. R.; FREIRE, F. J.; INÁCIO, E. S. B. Fracionamento químico e físico do carbono orgânico total em um solo de mata submetido a diferentes usos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 4, p. 1471-1478, 2008.
- BERTONI, J.; NETO, L. F. **Conservação do solo**. 4ª edição. São Paulo: Ícone, 355 p., 1999.
- BESLER, H.; RITTER, M. A note on granulometric sand types and the Wentworth classification. **Zeitschrift für Geomorphologie**, v. 54, p. 443-454, 2010.
- BIANCHI, A.; BIANCHI, G. Surface lipid composition of C₃ and C₄ plants. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 18, n. 7/8, p. 533-537, 1990.
- BLAKE, W. H., FICKEN, K. J., TAYLOR, P., RUSSELL, M. A., WALLING, D. E. Tracing crop-specific sediment sources in agricultural catchments. **Geomorphology**, v. 140, p. 322–329, 2012.
- BORDAS, M. P.; SEMMELMANN, F. R. Elementos de engenharia de sedimentos. In: TUCCI, C. E. M. **Hidrologia: Ciência e Aplicação**. 2ª ed. Porto Alegre: Editora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (ABRH), p. 915-943, 2000.

CALDEIRA, M. V. W.; SCHUMACHER M. V.; BARICHELO, L. R.; VOGEL, H. L. M. Determination of organic carbon in stands of *Acacia mearnsii* de Wild. planted in the state Rio Grande do Sul. **Revista Acadêmica: ciências agrárias e ambientais**, v.1, n.2, p. 47-54, 2003.

CARVALHO, N. O. **Hidrossedimentologia prática**. Rio de Janeiro: CPRM, 372 p., 1994.

CARVALHO, R.; NETO, A. E. F.; SANTOS, C. D.; FERNANDES, L. A.; CURTI, N.; RODRIGUES, D. C. Interações silício-fósforo em solos cultivados com eucalipto em casa de vegetação. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 3, p. 557-565, 2001.

CHARLESWORTH, S. M., LEES, J. A. The application of some mineral magnetic measurements and heavy metal analysis for characterising fine sediments in an urban catchment, Coventry, UK. **Journal of Applied Geophysics**, v. 48, p. 113–125, 2001.

CHEN, F.; FANG, N.; SHI, Z. Using biomarkers as fingerprint properties to identify sediment sources in a small catchment. **Science of the Total Environment**, v. 557–558, p. 123–133, 2016.

CHENG, Y.; LI, P.; XU, G.; LI, Z.; CHENG, S.; GAO H. Spatial distribution of soil total phosphorus in Yingwugou watershed of the Dan River, China. **Catena**, v. 136, p.175–181, 2016.

CHIBNALL, A. C.; PIPER, S. H.; POLLARD, A.; WILLIAMS, E. F.; SAHAI, P. N. The constitution of the primary alcohols, fatty acids and paraffins present in plant and insect waxes. **The Biochemical Journal**, v. 28 p.2189–2208, 1934.

CLARKE, R.T.; MINELLA, J. P. G. Evaluating sampling efficiency when estimating sediment source contributions to suspended sediment in rivers by fingerprinting. **Hydrological Processes**, v. 30, p. 3408–3419, 2016.

COLLINS, A. L.; ZHANG, Y.; MCCHESENEY, D.; WALLING, D. E.; HALEY, S. M.; SMITH, P. Sediment source tracing in a lowland agricultural catchment in southern England using a modified procedure combining statistical analysis and numerical modelling. **Science of the Total Environment**, v. 414, p. 301–317. 2012.

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

COLLISTER, J. W.; RIELEY, G.; STERN, B.; EGLINTON, G.; FRY, B. Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. **Organic Geochemistry**, v. 21, n. 6/7, p. 619-627, 1994.

CONSTANTINI, A.; R. J. LOCK. Effects of site preparation on runoff, erosion, and nutrients losses from *Pinus* plantations established on the coastal lowlands of south

– east Queensland, Australia. **Australian Journal of Soil Research**, v. 40, n. 8 p. 1287-1302, 2002.

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

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

da SILVA, C. F.; PEREIRA, M. G.; MIGUEL, D. L.; FEITORA, J. C. F.; LOSS, A.; MENEZES, C. E. G.; da SILVA, E. M. R. Carbono orgânico total, biomassa microbiana e atividade enzimática do solo de áreas agrícolas, florestais e pastagem no médio vale do Paraíba do Sul (RJ). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, p.1680-1689, 2012.

da SILVA, A. M. da; SCHULZ, H. E.; CAMARGO, P. B. de. **Erosão e hidrossedimentologia em bacias hidrográficas**. São Carlos: RiMa, 320 p., 2003.

DALAGNOL, E.F.N. **Subsídios para o zoneamento da APA do Rio dos Bugres, Rio Negrinho – SC, com vistas ao aproveitamento de água para abastecimento público**. Florianópolis, 166 p. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2001.

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

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

EGLINTON, G.; EGLINTON, T. I.; Molecular proxies for paleoclimatology. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 275, p.1–16, 2008.

EGLINTON, G.; HAMILTON, R. J.; RAPHEL, R. A.; GONZALEZ, A. G Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves: a taxonomic survey. **Nature**, v.193, n. 4817, p. 739–742, 1962.

EGLINTON, G.; HAMILTON, R.J. **The distribution of alkanes**. In: Swaine, T. (Ed.), *Chemical Plant Taxonomy*. Academic Press, London/New York, p. 87–217, 1963.

ELIAS, V. O.; SIMONEIT, B. R. T.; CARDOSO, J. N. Even n-alkane predominances on the Amazon Shelf and Northeast Pacific hydrothermal system. **Naturwissenschaften**, v. 84, p. 415–420, 1997.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária: Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Solos do Estado de Santa Catarina**. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento n°46. Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 2004.

ENDALE, D. M.; POTTER, T. L.; STRICKLAND, T. C.; BOSCH, D. D. Sediment-bound total organic carbon and total organic nitrogen losses from conventional and strip tillage cropping systems. **Soil & Tillage Research**, v. 171, p. 25–34, 2017.

EPAGRI/CIRAM, Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina S.A./ Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina. Serviços. **Zoneamento Agroecológico**. Zoneamento Agroecológico e Socioeconômico do Estado de Santa Catarina. Disponível em <<http://www.ciram.epagri.sc.gov.br/images/documentos/ZonAgroecoMapas.pdf>>. Acessado em 14 de setembro de 2017.

EVARD, O.; POULENARD, J.; NÉMERY, J.; AYRAULT, S.; GRATIOT, N.; DUVERT, C., PRAT, C.; LEFÈVRE, I.; BONTÉ, P.; ESTEVES, M. Tracing sediment sources in a tropical highland catchment of central Mexico by using conventional and alternative fingerprinting methods. **Hydrological Processes**, v. 27, p. 911–922, 2013.

FARIA, G.E.; BARROS, N. F.; NOVAIS, R. F.; SILVA, I. R.; NEVES, J. C. L. Carbono orgânico total e frações da matéria orgânica do solo em diferentes distâncias do tronco de eucalipto. **Scientia Forestalis**, v. 36, n. 80, p. 265-277, 2008.

FERNANDEZ, C.; VEJA, J.A.; GRAS, J.M.; CUIÑAS, P.; ALONSO, M. Soil erosion after Eucalyptus globulus clearcutting : differences between logging slash disposal treatments. **Forest Ecology and Management**, v.195, p.85-95. 2004.

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**, v. 31, p 745-749, 2000.

FOUCHER, A.; LACEBY, P. J.; SALVADOR-BLANES, S.; EVARD, O.; LE GALL, M.; LEFÈVRE, I.; CERDAN, O.; RAJKUMAR, V.; DESMET, M. Quantifying the dominant sources of sediment in a drained lowland agricultural catchment: The application of a thorium-based particle size correction in sediment fingerprinting. **Geomorphology**, v. 250, p. 271–281, 2015.

FRANZ, C. MAKESCHIN, F., WEI, H., LORZ, C. Sediments in urban river basins: Identification of sediment sources within the Lago Paranoá catchment, Brasília DF, Brazil—using the fingerprint approach. **Science of the Total Environment**, v. 466–467, p. 513–523, 2014.

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

FU, B. J.; WANG, J.; CHEN, L. D.; QIU, Y. The effects of land use on soil moisture variation in the Danangou catchment of the Loess Plateau, China. **Catena**, v.54, p.197–213, 2003

GIANELLO, C.; CAMARGO, F. A. O.; REICHMANN, E.; TEDESCO, M. J. Avaliação da disponibilidade do Nitrogênio do solo estimada por métodos químicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p.93-101, 2000.

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

GHUMAN, B. S.; LAL, R. Effects of soil wetness at the time of lands clearing on physical properties and crop response on and utisol in Southern Nigeria. **Soil & Tillage Research**, v. 22, p. 1-11, Amsterdam, 1992.

GRANGER, S. J., BOL, R., BUTLER, P. J., HAYGARTH, P. M., NADEN, P., OLD, G., OWENS, P. N., SMITH, P. Processes affecting transfer of sediment and colloids, with associated phosphorus, from intensively farmed grasslands: tracing sediment and organic matter. **Hydrological Processes**, v. 21, p. 417–422, 2007.

GUIMARÃES, A. A.; FERREIRA, E. A.; VARGAS, L.; SILVA, A. A.; VIANA, R. G.; DEMUNER, A. J.; CONCENÇO, G.; ASPIAZU, I.; GALON, L.; REIS, M. R.; SILVA, A. F. Composição química da cera epicuticular de biótipos de Azevém resistente e suscetível ao Glyphosate. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 27, n. 1, p. 149-154, 2009.

GUY, H. P. "Fluvial Sediment Concepts". In: Applications of hydraulics. USGS. **Techniques of Water Resources Investigations of the United States Geological Survey** . TWRI 3 - C1. Arlington. VA. 55 p, 1970.

HADDADCHI, A.; RYDER, D. S.; EVRARD, O.; OLLEY, J. Sediment fingerprinting in fluvial systems: review of tracers, sediment sources and mixing models. **International Journal of Sediment Research**, v. 28, p. 560–578. 2013.

HEREDIA, A.; CASADO, C.G.; LAGUNA, L.; REINA, J.J.; SERRANO, J.M.; DOMINGUEZ, E. La cutícula vegetal: estructura y funciones. **Ecologia**, v. 12, p. 293-305, 1998.

HSU, P.; CHEN, C.; TASI, C. Real-time prediction of the peak suspended sediment concentration and sediment yield of the Lao-Nung River during storms. **International Journal of Sediment Research**, v. 26, n. 2, p. 163-180, 2012.

HU X. Y. Application of Visible/Near-Infrared Spectra in Modeling of Soil Total Phosphorus. **Pedosphere**, v. 23, n. 4, p. 417–421, 2013.

JAFARABADI, A. R.; BAKHTIARI, A. R.; ALIABADIAN, M; TOOSI, A. S. Spatial distribution and composition of aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in superficial sediments of the coral reefs of the Persian Gulf, Iran. **Environmental Pollution**, v. 224, p.195-223, 2017.

JEFFREE, C. E. Structure and ontogeny of plant cuticles. In: KERSTIENS, G. **Plant cuticle: an integrated functional approach**. Bios Scientific Publishers, Oxford, 33-82, 1996.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to organic geochemistry**, ed. 2., EUA: Blackwell Publishing, 2005.

KLEIN, R.M. **Mapa Fitogeográfico do Estado de Santa Catarina**. Flora Ilustrada Catarinense. V Parte. 1978.

KOITER, A. J.; LOBB, D. A.; OWENS, P. N.; PETTICREW, E. L.; TIESSEN, K. H. D.; LI, S. Investigating the role of connectivity and scale in assessing the sources of sediment in an agricultural watershed in the Canadian prairies using sediment source fingerprinting. **Journal of Soils and Sediments**, v. 13, p. 1676-1691, 2013.

KOITER, A. J.; OWENS, P. N.; PETTICREW, E. L.; LOBB, D. A. The behavioural characteristics of sediment properties and their implications for sediment fingerprinting as an approach for identifying sediment sources in river basins. **Earth-Science Reviews**, v. 125, p. 24–42, 2013.

KOLATTUKUDY, P. E; Cutin suberin and waxes. In: Stumpf, P.K. **The biochemistry of plants**, v.4, p. 571-654, 1980.

KREIN, A., PETTICREW, E. L., UDELHOVEN, T. The use of fine sediment fractal dimensions and colour to determine sediment sources in a small watershed. **Catena**, v. 53, p.165–179, 2003.

KUNST, L.; SAMUELS, A. L. Review: Biosynthesis and secretion of plant cuticular wax. **Progress in Lipid Research**, v. 42, p. 51–80, 2003.

LAL, R. The potential of soils of the tropics to sequester carbon and mitigate the greenhouse effect. **Advances in Agronomy**, v. 76; p. 155-192, 2002.

LAMBA, J.; KARTHIKEYAN, K. G.; THOMPSON, A. M. Apportionment of suspended sediment sources in an agricultural watershed using sediment fingerprinting, **Geoderma**, v. 239-240, p. 25-33, 2015b.

LAMBA, J.; KARTHIKEYAN, K. G.; THOMPSON, A. M. Using radiometric fingerprinting and phosphorus to elucidate sediment transport dynamics in an agricultural watershed, **Hydrological Processes**, v. 29, p. 2681–2693, 2015a.

LIU, Y.; GAO, P.; ZHANG, L.; NIU, X.; WANG, B. Spatial heterogeneity distribution of soil total nitrogen and total phosphorus in the Yaoxiang watershed in a hilly area of northern China based on geographic information system and geostatistics. **Ecology and Evolution**, v. 6, p. 6807–6816, 2016.

MABIT, L., BENMANSOUR, M., WALLING, D. E., Comparative advantages and limitations of the fallout radionuclides ^{137}Cs , ^{210}Pb and ^7Be for assessing soil erosion and sedimentation. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 99, p. 1799–1807, 2008.

MAFFEI, M.; BADINO, S.; ROSSI, S. Chemotaxonomic significance of leaf wax n - alkanes in the Pinales (Coniferales). **Journal of Biological Research-Thessaloniki**, v. 1, p. 3–19, 2004.

MARCONDES, C. R. **Estudo de Descarga Sólida em Suspensão nos Cursos D'Água da Bacia Hidrográfica do Rio Sapucaí**. Itajubá, Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia da Energia) – Universidade Federal de Itajubá. 2011.

MARTÍNEZ-CARRERAS, N., KREIN, A., GALLART, F., IFFLY, J.F., PFISTER, L., HOFFMANN, L., OWENS, P.N., Assessment of different colour parameters for discriminating potential suspended sediment sources and provenance: a multi-scale study in Luxembourg. **Geomorphology**, v. 118, p. 118–129, 2010.

MARTY, C.; HOULE, D.; GAGNON, C.; COURCHESNE, F. The relationships of soil total nitrogen concentrations, pools and C:N ratios with climate, vegetation types and nitrate deposition in temperate and boreal forests of eastern Canada. **Catena**, v. 152, p. 163–172, 2017.

McCONNACHIE, J., PETTICREW, E. L. Tracing organic matter sources in riverine suspended sediment: implications for fine sediment transfers. **Geomorphology**. 79, 13–26. 2006.

MEDEIROS, P. M.; BICEGO, M. C.; Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP—Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, p. 761–769, 2004.

MEIRELLES, D.; CALAZANS, M. **H2O para celulose x água para todas as línguas**. Vitória: FASE, 2006.

MÉJANELLE, A, L.; RIVIÈREA, B.; PINTURIERB, L.; KHRIPOUNOFFC, A.; BAUDIND F.; DACHSE, J. Aliphatic hydrocarbons and triterpenes of the Congo deep-sea fan. **Deep–Sea Research Part II**, v.142, p.109–124, 2017.

MERINO A.; EDESO, J.M. Soil fertility rehabilitation in Young *Pinus radiata*, D. Don. plantations from northern Spain after intensive site preparation. **Forest Ecology and Management**. n. 116, p. 83-91, 1999.

MITIC, Z. S.; ZLATKOVICA, B. K.; JOVANOVIC , S. C.; STOJANOVIC, G. S.; MARINC, P. D. Geographically related variation in epicuticular wax traits of *Pinus nigra* populations from southern carpathians and central balkans – Taxonomic considerations. **Chemistry & Biodiversity**, v. 13, p. 931–942, 2016.

MOTA, S. **Preservação e conservação de recursos hídricos**. Rio de Janeiro: ABES, 200 p., 1995.

NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E. Total Carbon, Organic Carbon And Organic Matter. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.R., ed. **Methods of soil Analysis: Chemical and microbiological properties. Part 2**. Madison, Soil Science Society Of America, p.539-579, 1982.

NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: BLACK, C.A., ed. **Methods of soil analysis: Chemical methods. Part 3**. Madison, Soil Science of America and American Society of Agronomy, p. 961-1010, 1996.

NIKOLIĆ, B.; TEŠEVIĆ, V.; ĐORĐEVIĆ, I.; JADRANIN, M.; TODOSIJEVIĆ, M.; BOJOVIĆ, S.; MARIN, P. D. n-alkanes in needle waxes of *Pinus heldreichii* var. pančići. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 75, n.10,. p. 1337 – 1346, 2010.

OLARIETA, J.R.; BESGA, G.; RODRIGUEZ, R.; USÓN, A.; PINTO, M.; VIRGEL, S. Sediment enrichment ratios after mechanical site preparation for *Pinus radiata* plantation in the Basque Country. Spain. **Geoderma**, v. 93, p.255-267, 1999.

OWENS, P. N.; XU, Z.; Recent advances and future directions in soils and sediments research. **Journal of Soils and Sediments**, v. 11, p. 875–888, 2011.

PALAZÓN, L.; LATORRE, B.; GASPAR, L.; BLAKE, W. H.; SMITH, H. G.; NAVAS, A. Combining catchment modelling and sediment fingerprinting to assess sediment dynamics in a Spanish Pyrenean river system. **Science of the Total Environment**, v. 569-570, p. 1136-1148, 2016.

PALAZÓN, L.; LATORRE, B.; GASPAR, L.; BLAKE, W. H.; SMITH, H. G.; NAVAS, A. Comparing catchment sediment fingerprinting procedures using an auto-evaluation approach with virtual sample mixtures. **Science of the Total Environment**, v. 532, p. 456–466, 2015.

PEREIRA, S. B.; PRUSKI, F. F.; da SILVA, D. D.; MATOS, A. T. de. Desprendimento e arraste do solo pelo escoamento superficial. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.7, p.423-429, 2003.

PU, Y.; WANG, C.; MEYERS, P. A. Origins of biomarker aliphatic hydrocarbons in sediments of alpine Lake Ximencuo, China. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 475, p.106–114, 2017.

PYE, J.M.; VITOUSEK, P.M.; Soil and nutrients removals by erosion and windrowing at a Southeastern, U.S. Piedmont site. **Forest Ecology and Management**, v. 11, p. 145-155, 1985.

RANGEL, O. J. P.; SILVA, C. A. Estoques de carbono e nitrogênio e frações orgânicas de latossolo submetido a diferentes sistemas de uso e manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 1609-1623, 2007.

REGAZZI, A. J. INF 766 - **Análise multivariada**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. Departamento de Informática, 2001. 166p. Apostila de disciplina.

ROMERO-SARMIENTO, M.; RIBOULLEAU, A., VECOLI, M., LAGGOUN-DÉFARGE, F.; VERSTEEGH, G. J. M. Aliphatic and aromatic biomarkers from Carboniferous coal deposits at Dunbar (East Lothian, Scotland): Palaeobotanical and palaeoenvironmental significance. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 309, p. 309–326, 2011.

ROSSEL, R. A. V.; BUI, E. N. A new detailed map of total phosphorus stocks in Australian soil. **Science of the Total Environment**, v. 542, p.1040–1049, 2016.

RUTTENBERG, K. C.; GOÑI, 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**, v. 139, p. 123-145, 1997.

SÁNEZ, J.; FROEHNER, S.; FALCÃO, F. Use of biomarkers indices in a sediment core to evaluate potential pollution sources in a subtropical reservoir in Brazil. **Chemie der Erde**, v. 73, p. 555–563, 2013.

SANTOS, I. **Monitoramento e modelagem de processos hidrogeomorfológicos: mecanismos de geração de escoamento e conectividade hidrológica**. Florianópolis, 167 p. Tese (Doutorado em Geografia) – Centro de Filosofia e Ciências Humanas. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.

SARKAR, S.; WILKES, H.; PRASAD, S.; BRAUER, A.; RIEDEL, N.; STEBICH, M.; BASAVIAH, N.; SACHSE, D. Spatial heterogeneity in lipid biomarker distributions in the catchment and sediments of a crater lake in central India. **Organic Geochemistry**, v. 66, p. 125–136, 2014.

SCHULLER, P.; WALLING, D. E.; IROUMÉ, A.; QUILODRÁN, C.; CASTILLO, A.; NAVAS, A. Using ^{137}Cs and $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ and other sediment source fingerprints to document suspended sediment sources in small forested catchments in south-central Chile. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 124, p. 147-159, 2013.

SCHULTZ, G. B. **Conectividade hidrossedimentológica em bacias experimentais embutidas**. Curitiba, 100 p. Tese (Doutorado em Geografia). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

SCHUMACHER, B.A. **Methods for determination of Total Organic Carbon (TOC) in soils and sediments**. Las Vegas: US. Environmental Protection Agency, 2002.

SMART, M. M., RADA, R. G., DONNERMEYER, G. N. Determination of Total Nitrogen in Sediments and Plants Using Persulfate Digestion. **Water Research**, v.17, p. 1207-1211, 1983.

SMITH, H. G.; BLAKE, W. H. Sediment fingerprinting in agricultural catchments: A critical re-examination of source discrimination and data corrections. **Geomorphology**, v. 204, p. 177–191, 2014.

SOLER, M.; LATRON, J.; GALLART, F. Relationships between suspended sediment concentrations and discharge in two small research basins in a mountainous Mediterranean area (Vallcebre, Eastern Pyrenees). **Geomorphology**, v. 98, n. 1-2, p. 143-152, 2008.

STEVENSON, F.J. **Cycles of soil: Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients**. New York: J. Wiley, 380 p., 1986.

SYVITSKI, J. P.; PECKHAM, S. D.; HILBERMAN, R.; MULDER, T. Predicting the terrestrial flux of sediment to the global ocean: a planetary perspective. **Sedimentary Geology**, v. 162, n. 1-2, p. 5-24, 2003.

TAREQ, S. M.; TANOUE, F.; TSUJI, H.; TANAKA, N.; OHTA, K. Hydrocarbon and elemental carbon signatures in a tropical wetland: Biogeochemical evidence of forest fire and vegetation changes. **Chemosphere**, v. 59, p. 1655–1665, 2005.

TESFAYE, M. A.; BRAVO, F.; RUIZ-PEINADO, R.; PANDO, V.; BRAVO-OVIEDO, A. Impact of changes in land use, species and elevation on soil organic carbon and total nitrogen in Ethiopian Central Highlands. **Geoderma**, v. 261, p. 70–79, 2016.

UFF - UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE. **Análise de Componentes Principais (PCA)**. Disponível em :<<http://www2.ic.uff.br/~aconci/PCA-ACP.pdf>>. Acesso em: 18 jun. 2018.

VAEZZADEHA, V.; ZAKARIAA, M. P., BONGA, C. W. Aliphatic hydrocarbons and triterpane biomarkers in mangrove oyster (*Crassostrea belcheri*) from the west coast of Peninsular Malaysia. **Marine Pollution Bulletin**, 2017.

VALE, S. S.; FULLER, I. C.; PROCTER, J. N.; BASHER, L.R.; SMITH, I. E. Application of a confluence-based sediment-fingerprinting approach to a dynamic sedimentary catchment, New Zealand. **Hydrological Processes**, v. 30, p. 812–829, 2016.

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

VIBRANS, A. C.; SEVEGNANI, L.; GASPER, A. L.; LINGNER, D. V.; **Floresta Ombrófila Mista: Inventário Florístico Florestal de Santa Catarina**. v. 3, p. 440, Blumenau: Edifurb, 2013.

VICINI, L. **Análise multivariada da teoria à prática**. Santa Maria: UFSM, 2005. 215 p.

VOLKMAN, J. K.; JOHNS, R. B.; GILLAN, F. T.; PERRY, G. J.. Microbial lipids of an intertidal sediment-I. Fatty acids and hydrocarbons. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 44, p. 1133-1143, 1980.

WALLING, D. E. Tracing suspended sediment sources in catchments and river systems. **Science of the Total Environment**, v. 344, p.159–184. 2005.

WALLING, D. E.; FANG, D. Recent trends in the suspended sediment loads of the world's rivers. **Global and Planetary Change**, v. 39, n. 1-2, p. 111-126, 2003.

WALLING, D. E.; OWENS, P. N.; LEEKS, G. J. Fingerprinting suspended sediment sources in the catchment of the River Ouse, Yorkshire, UK. **Hydrological Processes**, v. 13, p. 955–975, 1999.

WANG, T.; KANG, F.; CHENG, X.; HAN, H.; JI, W. Soil organic carbon and total nitrogen stocks under different land uses in a hilly ecological restoration area of North China. **Soil & Tillage Research**, v. 163, p. 176–184, 2016.

WANG, T.; KANG, F.; CHENG, X.; HAN, H.; BAI, Y.; MA, J. Spatial variability of organic carbon and total nitrogen in the soils of a subalpine forested catchment at Mt. Taiyue, China. **Catena**, v. 155, p. 41–52, 2017.

WANG, Y.; YANG, H.; ZHANG J.; GAO, W.; HUANG, C.; XIE, B. Characterization of n-alkanes and their carbon isotopic composition in sediments from a small catchment of the Dianchi watershed. **Chemosphere**, v. 119, p. 1346–1352, 2015b.

WANG, Y.; YANG, H.; ZHANG, J.; XUA, M.; WUA, C. Biomarker and stable carbon isotopic signatures for 100–200 year sediment record in the Chaihe catchment in southwest China. **Science of the Total Environment**, v. 502, p. 266–275, 2015a.

WANG, Y.Q.; ZHANG, X.C.; HUANG, C.Q. Spatial variability of soil total nitrogen and soil total phosphorus under different land uses in a small watershed on the Loess Plateau, China. **Geoderma**, v. 150, p. 141–149, 2009.

ZECH, M.; KRAUSE, T.; MESZNER, S.; FAUST, D.; Incorrect when uncorrected: Reconstructing vegetation history using n-alkane biomarkers in loess-paleosol sequences - A case study from the Saxonian loess region, Germany. **Quaternary International**, v. 296, p.108-116, 2013.

ZHANG, H.; WU, P.; YIN, A.; YANG, X.; ZHANG, X; ZHANG, M.; GAO, C.; Organic carbon and total nitrogen dynamics of reclaimed soils following intensive agricultural use in eastern China. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 235, p. 193–203, 2016.

ZHANG, L.; ZHANG, R. Effect of Soil Moisture and Particle Size on Soil Total Phosphorus Estimation by Near-Infrared Spectroscopy. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 26, n. 1, p. 395-401, 2017.

ZHANG, Y; SUA, Y.; LIUA, Z.; YUA, J.; JIN, M. Lipid biomarker evidence for determining the origin and distribution of organic matter in surface sediments of Lake Taihu, Eastern China. **Ecological Indicators**, v. 77, p. 397–408, 2017.

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

ZHANGA, H.; WUA, P.; YINB, A.; YANGA, X.; ZHANGA, X.; ZHANGC, M.; GAOA, C. Organic carbon and total nitrogen dynamics of reclaimed soils following intensive agricultural use in eastern China. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 235, p. 193–203, 2016.

ZHENG, Y, ZHOU, W.; MEYERS, P. A.; XIE, S. Lipid biomarkers in the Zoige-Hongyuan peat deposit: Indicators of Holocene climate changes in West China. **Organic Geochemistry**, v. 38, p. 1927–1940, 2007.)