

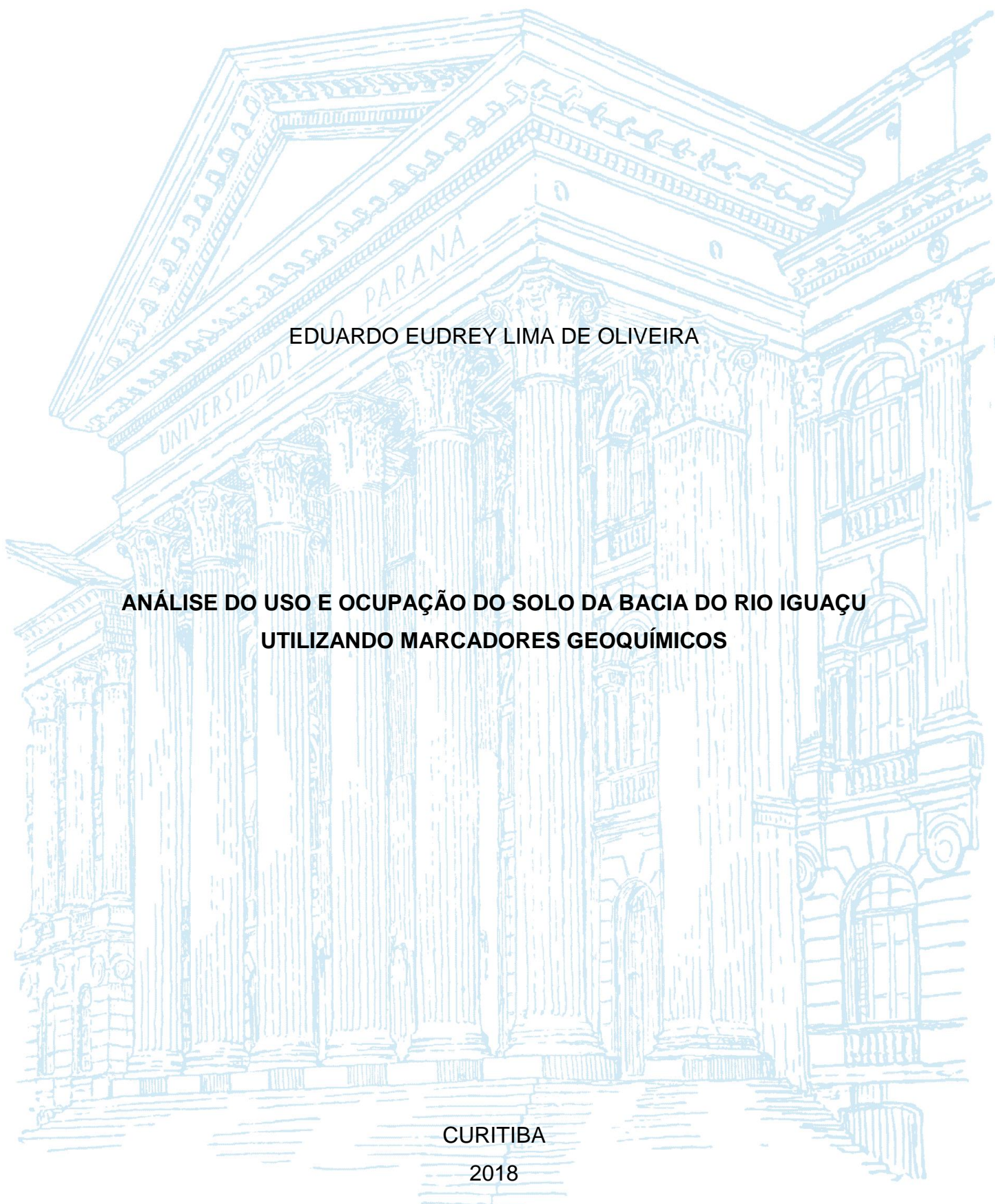
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDUARDO EUDREY LIMA DE OLIVEIRA

**ANÁLISE DO USO E OCUPAÇÃO DO SOLO DA BACIA DO RIO IGUAÇU
UTILIZANDO MARCADORES GEOQUÍMICOS**

CURITIBA

2018



EDUARDO EUDREY LIMA DE OLIVEIRA

**ANÁLISE DO USO E OCUPAÇÃO DO SOLO DA BACIA DO RIO IGUAÇU
UTILIZANDO MARCADORES GEOQUÍMICOS**

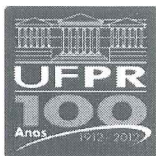
Trabalho apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de bacharel em Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof, Dr. Sandro Froehner

Coorientadora: Aluana A. Schleder

CURITIBA

2018

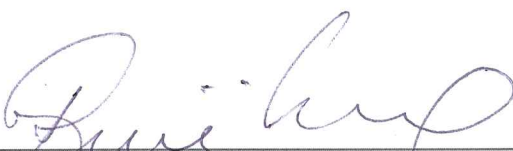


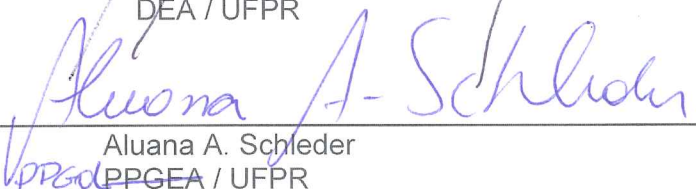
TERMO DE APROVAÇÃO DE PROJETO FINAL

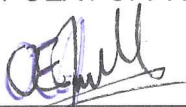
EDUARDO EUDREY LIMA DE OLIVEIRA

ANÁLISE DO USO E OCUPAÇÃO DO SOLO DA BACIA DO RIO IGUAÇU UTILIZANDO MARCADORES GEOQUÍMICOS

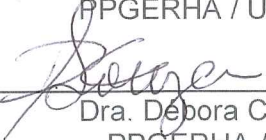
Projeto Final de Curso, aprovado como requisito parcial para a obtenção do Diploma de Bacharel em Engenharia Ambiental no Curso de Graduação em Engenharia Ambiental do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, com nota 5,0, pela seguinte banca examinadora:

Orientador(a): 
Dr. Sandro Froehner
DEA / UFPR

Co-orientador(a): 
Aluana A. Schleder
PPGEA / UFPR

Membro(a) 1: 
Angela Jimenez
PPGEA / UFPR

Membro(a) 2: 
Caroline Kozak
PPGERHA / UFPR

Membro(a) 3: 
Dra. Dépora Cristina de Souza
PPGERHA / UFPR

Curitiba, 03 de julho de 2018

RESUMO

A qualidade das águas da bacia do Alto Iguaçu vem decrescendo rapidamente decorrente das ações antrópicas. Uma forma eficaz de reduzir essa degradação é atuar preventivamente, detectando fontes de poluição. Os Marcadores geoquímicos são ferramentas eficientes para identificar fontes de matéria orgânica, devido sua estrutura química ser ligada a um precursor natural ou antrópico. Para este estudo, os ácidos graxos (AGs) e o metal zinco foram utilizados para identificar possíveis fontes de poluição e associa-las ao uso do solo na bacia do Iguaçu, Paraná, Brasil. Para isso, foram coletadas 8 amostras de sedimento de fundo no rio Iguaçu, 3 no rio Barigui e 1 no rio Iraí, em campanha única realizada em setembro de 2017. Os sedimentos coletados foram analisados quanto à sua composição granulométrica, fósforo total, nitrogênio total, ácidos graxos e zinco. Foi encontrado um total de 28 tipos de ácidos graxos nas amostras. Os ácidos graxos totais variaram entre 14,89 (P2) a 307,29 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (P11). Dentre os ácidos graxos encontrados, houve predomínio dos ácidos graxos palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0), os quais são indicadores de esgoto. Foi possível encontrar indícios de erosão no ponto 6 através de concentrações elevadas de ácidos graxos de cadeia >C22 (C22:0; C22:2 ω 9; C22:1 ω 9; C23:0; C24:1 ω 15; C24:0) que estão relacionados à plantas terrestres. O zinco foi identificado em maiores concentrações nos pontos 3 e 8 apresentando 169,35 e 108,52 mg/kg respectivamente. Altas concentrações de zinco indicam contaminação por esgoto. Os resultados gerais evidenciam o impacto da urbanização nos corpos hídricos.

Palavras-chave: Ácidos graxos, zinco, matéria orgânica, sedimentos, uso do solo

ABSTRACT

The water quality of Alto Iguaçu watershed is increasing fast as a result of anthropic activities. Acting preventively detecting sources of pollution is an effective way of reduce this degradation. Geochemical markers are effective tools to identify sources of organic matter, due to its chemical structure be linked to a natural or anthropic precursor. For the study, fatty acids and zinc metal were used to identify possible sources of pollution and associated them to land use in the Iguaçu basin, Paraná, Brazil. For this purpose, 8 samples of the Iguaçu River, 3 of the Barigui River and 1 of the Iraí River were collected in a single campaign in September 2017. The collected sediments were analyzed according to granulometric composition, total phosphorus, total nitrogen, fatty acids and zinc. A total of 28 types of fatty acids were found in the samples. Total fatty acids ranged from 14.89 (P2) to 307.29 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (P11). Among the fatty acids found, there was a predominance of palmitic (C16: 0) and stearic (C18: 0) fatty acids, which are indicators of sewage. It was possible to find evidence of erosion at point 6 through high concentrations of chain fatty acids >C22 (C22: 0, C22: 2 ω 9, C22: 1 ω 9, C23: 0, C24: 1 ω 15, C24: 0) that are related to terrestrial plants. Zinc was identified in higher concentrations at points 3 and 8 with 169.35 and 108.52 mg/kg respectively. High concentrations of zinc indicate sewage contamination. The general results show the impact of urbanization on water bodies.

Key-words: Fatty acids, zinc, organic matter, sediments, land use

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1- LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO IGUAÇU NO ESTADO DO PARANÁ.....	19
FIGURA 2 - SUB-BACIAS DA BACIA DO IGUAÇU	20
FIGURA 3 - PONTOS DE AMOSTRAGEM.....	21
FIGURA 4 – SOBRENADANTE	22
FIGURA 5 - COLUNA CROMATOGRÁFICA.....	23
FIGURA 6 – AMOSTRAS DE FÓSFORO NA CHAPA DE AQUECIMENTO ...	26
FIGURA 7 - COLORAÇÃO FOSFOMOLIBDATO	27
FIGURA 8 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE FÓSFORO	28
FIGURA 9 - COLUNA DE CD-CU COM EDTA	29
FIGURA 10- CURVA DE CALIBRAÇÃO DE NITROGÊNIO.....	30
FIGURA 11 - DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DO USO DO SOLO NA BACIA DO ALTO IGUAÇU.....	33
FIGURA 12 - COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA	34
FIGURA 13 – PORCENTAGEM DE AG's DE ESGOTO, PLANTAS TERRESTRES E DE BACTÉRIAS NOS PONTOS AMOSTRADOS	40
FIGURA 14 - ANÁLISE DE COMPONENTE PRINCIPAIS PARA ÁCIDOS GRAXOS IDENTIFICADOS	40
FIGURA 15 - DENDROGRAMA OBTIDO PELA ANÁLISE DE CLUSTER EM FUNÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS	42
FIGURA 16 - PONTO 3 E USO DO SOLO NA REGIÃO.....	44

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - NÍVEIS NATURAIS SECUNDÁRIOS DE ZINCO NO MEIO AMBIENTE	17
TABELA 2 - VALORES DE ZINCO E CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS DOCES	18
TABELA 3 - PONTOS DE COLETA DE ESTUDO	21
TABELA 4 - CONDIÇÕES DAS RAMPAS CROMATOGRÁFICAS PARA ANÁLISES DOS ÁCIDOS GRAXOS	24
TABELA 5- CONCENTRAÇÃO PADRÃO DE FÓSFORO E RESPECTIVOS VOLUMES.....	27
TABELA 6 – CONCENTRAÇÃO PADRÃO DE NITROGÊNIO E RESPECTIVOS VOLUMES.....	30
TABELA 7 - VALORES DE NITROGÊNIO TOTAL, FÓSFORO TOTAL E RAZÃO N/P	35
TABELA 8 - CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDOS GRAXOS NOS PONTOS AMOSTRADOS.....	36
TABELA 9 - CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDOS GRAXOS NOS PONTOS AMOSTRADOS CONTINUAÇÃO	37
TABELA 10 - CONCENTRAÇÕES DE SFA, MUFA _s e PUFA _s NAS AMOSTRAS	38
TABELA 11 - CONCENTRAÇÃO DE ZINCO OS PONTOS AMOSTRAIS... Erro! Indicador não definido.	

LISTA DE SIGLAS

AG's	–	Ácidos Graxos
FAMES	-	Ácido graxo esterificado
GC-MS	-	Cromatografia gasosa com espectrometria de massa
HPA	-	Hidrocarboneto policíclico aromático
MO	-	Matéria orgânica
MUFAs	-	Ácidos graxo monoinsaturados
PM	-	Peso molecular
PUFAs	-	Ácidos graxo poli-insaturado
RMC	-	Região metropolitana de Curitiba
SFA	-	Ácido graxo saturado
SEMA	-	Secretária do Estado e Meio Ambiente
TLE	-	Extrato lipídico total

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. OBJETIVOS.....	14
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1 MATÉRIA ORGÂNICA EM AMBIENTES AQUÁTICOS	15
3.2 MARCADORES GEOQUÍMICOS.....	15
3.3 ÁCIDOS GRAXOS	16
3.4 ZINCO	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1 ÁREA DE ESTUDO.....	19
4.2 AMOSTRAGEM.....	20
4.3 ANÁLISE EXPERIMENTAL.....	22
4.3.1 EXTRAÇÃO DOS LIPÍDIOS TOTAIS (TOTAL LIPIDS EXTRACTION – TLE) 22	
4.3.2 ESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS.....	24
4.3.3 QUANTIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS POR CG-MS	24
4.3.4 FÓSFORO TOTAL.....	25
4.3.5 NITROGÊNIO TOTAL	28
4.3.6 ZINCO	31
4.4 GRANULOMETRIA	31
4.5 USO E OCUPAÇÃO DO SOLO.....	31
4.6 TRATAMENTO DOS DADOS	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1.1 GRANULOMETRIA.....	34
5.1.2 FÓSFORO TOTAL E NITROGÊNIO TOTAL	34
5.1.3 CONCENTRAÇÕES DOS ÁCIDOS GRAXOS NO SEDIMENTO	35

5.1.4	ÁCIDOS GRAXOS ASSOCIADOS COM O USO E OCUPAÇÃO DO SOLO	39
5.1.5	ZINCO.....	42
6.	CONCLUSÕES.....	45
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural indispensável à vida. Possui enorme valor econômico, ambiental e social. O suprimento de água doce de boa qualidade é essencial para a manutenção da diversidade e para a continuidade dos ciclos de vida no planeta (FAGAR, 2011).

As alterações na disponibilidade e qualidade dos recursos hídricos podem ser provocadas por causas naturais e antrópicas (GONÇALVES, 2008). Entre as causas naturais que alteram o clima e, conseqüentemente, a disponibilidade de água, destacam-se as variações sazonais de precipitação com períodos anuais e outras de ciclo médio e de longo prazo como os fenômenos de “El Nino” e períodos glaciais. No Brasil o aparecimento do “El Nino” foi responsável por variações de precipitação, e conseqüências no balanço hídrico (AMBIENTE BRASIL, 2004)

Entre as ações antrópicas que podem alterar o balanço hídrico, destacam-se o desmatamento, o uso do solo, os projetos de irrigação e a construção de barragens (SALATI et al., 2002).

O uso e ocupação do solo da bacia hidrográfica do Alto Iguaçu apresenta intensa atividade humana e industrial, em especial pela presença de um importante componente urbano-industrial, concentrado nas cidades de Curitiba, Araucária e São José dos Pinhais. Em 2010, a população dessa região era de 3,07 milhões de habitantes com densidade demográfica de 509 hab./km², quase 10 vezes maior que a registrada no Paraná, 52,2 hab./km² (IBGE, 2010). A taxa de urbanização média era de 94% (2,89 milhões de pessoas), população rural de apenas 184 mil pessoas (IBGE, 2010).

A qualidade da água da bacia do Alto Iguaçu vem decrescendo rapidamente pela ação antrópica sendo muitas vezes causada por águas residuais não tratadas, pelo uso excessivo de fertilizantes e pesticidas e pela poluição industrial além de estruturas legais e institucionais desatualizadas (CORNELLI, 2016).

Um dos destaques negativos é a introdução de nutrientes no meio pelo uso excessivo de fertilizantes a base de fósforo e nitrogênio, os quais podem ser lixiviados e desencadear o processo de eutrofização (VON SPERLING, 1996). Segundo Smith e Schindler (2009), a eutrofização pode levar à alteração no

sabor, no odor, na turbidez e na cor da água, à redução do oxigênio dissolvido, provocando crescimento excessivo de plantas aquáticas, mortandade de peixes e outras espécies aquáticas, além do comprometimento das condições mínimas para o lazer na água. Um dos impactos mais preocupantes da aceleração do processo de eutrofização é o aumento da presença de alga tóxicas, como as cianobactérias (CAMPOS et al., 2011).

Outro processo que é observado é o acúmulo de detritos, lixo, entulho ou outros materiais no leito dos rios, também conhecido como assoreamento. No fundo dos rios e lagoas, esse acúmulo interfere na topografia de seus leitos impedindo-os de portar todo o seu volume hídrico, provocando transbordamento em épocas de grande quantidade de chuvas (SOUSA, 2012). A remoção da vegetação nas regiões ripárias além de auxiliar na entrada de nutrientes através de lixiviamento, favorece a erosão que intensifica o assoreamento (VON SPERLING, 1996). Na maioria dos casos pode-se associar problemas nos corpos hídricos com o mal uso do solo, seja ele relacionado a práticas de agricultura, na disposição inadequada de resíduos urbanos ou problemas de gestão urbana.

Neste contexto, um dos desafios presentes no monitoramento de bacias hidrográficas é o entendimento das fontes que contribuem para a formação do material orgânico nos corpos hídricos. A identificação das fontes do material orgânico presentes no rio pode ser rastreada pela análise da distribuição de marcadores geoquímicos orgânicos e inorgânicos como ácidos graxos e o zinco.

O material orgânico produzido ou transportado para o corpo hídrico, quando não mineralizado, é incorporado ao sedimento, seja no sedimento em suspensão ou de fundo. Considerando que o material orgânico pode ter diferentes fontes e origens, é importante, identificar e prever o transporte do material orgânico desde sua fonte até o destino final. A introdução de material orgânico e inorgânico afeta de forma significativa a qualidade da água, bem como as características físico-químicas do corpo hídrico, que conseqüentemente alteram os processos biogeoquímicos locais, assim como a produtividade primária pela introdução de nutrientes (LAUREILLARD et al., 1997; ZHANG et al., 2013). Os marcadores geoquímicos apresentam estrutura química ligada intrinsecamente a um precursor natural ou antrópico, sendo ao longo do tempo

preservado no ambiente após processos diagenéticos (KILLOPS & KILLOPS, 1993).

Um importante marcador orgânico é o ácido graxo (AGs). Os AGs são uma classe de lipídios presente em diversos organismos. Nos organismos, são essenciais no metabolismo, e sua limitação tem consequências significativas na cadeia alimentar (BOËCHAT e ADRIAN, 2006). Os AGs receberam maior atenção devido a possibilidade de se associar com fontes aquáticas e terrestres de material orgânico, assim como os processos biogeoquímicos predominantes e a influência do meio em tais processos (LAND, 2009). É sabido que os AGs são consolidados como indicadores da presença de material orgânico de origem algal, também podem ser indicadores dos impactos antrópicos nos corpos hídricos. Tipicamente, os ácidos palmítico e esteárico são indicadores de esgotos domésticos (BOËCHAT et al., 2009). Ácidos graxos com cadeia maior que 20 carbonos tem sido atribuídos à matéria orgânica predominantemente terrestre, e com cadeia inferiores a 20 carbonos a microorganismos aquáticos (VOLKMAN, 1989).

Outro marcador geoquímico são os metais pesados. Trabalhos prévios feitos em sedimentos de fundo em rios, identificaram a presença de metais pesados como o chumbo, cobre, níquel e o zinco, os quais encontram-se distribuídos nos ambientes sob influência antrópica ou não (ALLOWAY, 1995).

A distribuição destes íons no sedimento, pode variar dependendo das condições em que o ambiente se encontra. A mobilidade do zinco (Zn), por exemplo, em ambientes não poluídos, tende a ligar-se a minerais e outros óxidos presentes no sedimento mantendo-se imóvel. Já em ambientes submetidos a ação antrópica, tendem a serem mais móveis, por consequência contribuindo na contaminação dos rios pelo escoamento superficial (RIBEIRO-FILHO et al., 2001).

Assim, neste trabalho será apresentado a distribuição dos marcadores geoquímicos (ácidos graxos e zinco) ao longo da bacia do Alto Iguaçu, além de identificar as fontes de material orgânico presente nos sedimentos de fundo e que possam ser associados com atividades antrópicas bem como o uso e ocupação do solo e processos erosivos. Considerando a introdução de material alóctone, esgoto e nutrientes em especial, espera-se que ocorra mudanças na microbiologia local, as quais poderão ser observadas pela distribuição dos

ácidos graxos nos pontos coletados e associar aos valores das concentrações de zinco ao longo da bacia.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho será analisar a distribuição de ácidos graxos e zinco em sedimentos de fundo da bacia do Alto Iguaçu, a fim de associar com as fontes de poluição e uso e ocupação do solo.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar as principais fontes de contribuição da matéria orgânica;
- Identificar os tipos de ácidos graxos presente nos sedimentos e associar com fonte poluidora e produtividade primária
- Identificar processos de erosão pela distribuição de ácidos graxos.
- Determinar a razão entre Nitrogênio (N) e Fósforo (P).
- Determinar as concentrações do elemento zinco ao longo da bacia, a fim de identificar possíveis fontes de contaminação.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MATÉRIA ORGÂNICA EM AMBIENTES AQUÁTICOS

A matéria orgânica (MO) encontrada em ambientes aquáticos é classificada em autóctone e alóctone. A MO autóctone é aquela proveniente da decomposição de detritos originados no próprio ecossistema, como por exemplo a produção primária que não é consumida ou organismos que morreram (Leal, 2015).

Grande parte da MO alóctone é proveniente da vegetação ripária transportada por meio de sua bacia de drenagem até sua deposição, a qual subsidia estes sistemas com galhos, folhas, acículas, cascas, troncos, frutas, flores, sementes, pólen, detritos de insetos e exsudados (HEDGES et al., 1988; GIMENES, 2010). Se tratando de MO alóctone de origem antropogênica vale destaque para as oriundas do esgoto sanitário descartados de forma inadequada, sua fração orgânica é representada por proteínas, gorduras, hidratos de carbono, fenóis e por uma série de substâncias artificiais, fabricadas pelo homem, como detergentes e defensivos agrícolas. As substâncias minerais mais importantes são nutrientes (nitrogênio e fósforo), enxofre, metais pesados e compostos tóxicos (BDTA, 2017).

Os processos de transporte, produção, acumulação, ciclagem e deposição da matéria orgânica ficam preservados nos sedimentos e podem ser esclarecidos por meio dos marcadores geoquímicos (PORTES, 2010).

3.2 MARCADORES GEOQUÍMICOS

Os marcadores geoquímicos são moléculas orgânicas complexas e estáveis, possuem esqueleto carbônico bem definido e com características próprias devido a especificidade do processo biosintético (BROCKS & SUMMONS, 2003). Estas moléculas mesmo após sofrerem uma série de reações durante os processos diagenéticos, podem ser usadas para indicar seu precursor biológico (VECCHIA, 2009).

Estas moléculas têm papel fundamental dentro da geoquímica orgânica, pois contribuem no entendimento dos eventos que ocorreram no passado ou

recentemente e também na extrapolação para diagnósticos que possam ocorrer no futuro (VECCHIA, 2009).

Dentre os indicadores moleculares pode-se citar os n-alcenos, ácidos graxos, hopanos, esteranos, esteróis, HPAs, os quais fazem parte do grupo dos lipídios geralmente preservado no material orgânico. Destes os ácidos graxos saturados são os compostos, frequentemente, mais abundantes em sedimentos recentes (BATAGLION, 2012). Algumas fontes destes compostos são bactérias, algas e plantas superiores, sendo as algas a principal fonte de ácidos graxos em ambientes aquáticos (VOLKMAN et al., 1998).

3.3 ÁCIDOS GRAXOS

Os ácidos graxos são compostos por cadeias carbônicas com um grupamento carboxílico com cadeias curtas e longas (C12 a C36) alquílicas que podem ser divididas em saturadas e insaturadas. Sua origem é proveniente de óleos, gorduras vegetais e animais. A estrutura dessas moléculas apresenta números pares de átomos de carbono. Apresentam 12 a 36 átomos de carbono, sendo saturados nos animais, insaturados ou poli-insaturados nas plantas (KILLOPS & KILLOPS, 1993).

Os ácidos graxos saturados contêm apenas ligações simples ao passo que os insaturados apresentam uma ou mais ligações duplas, normalmente em geometria CIS, que confere a dobra na molécula. Embora os ácidos graxos sejam abundantes nos organismos, eles tendem a degradar no meio aquático e sua resistência é fortemente influenciada pelo grau de insaturação (SEGUEL et al., 2001). Assim, cadeias longas e saturadas são mais estáveis e menos susceptíveis a degradação bacteriana que seus homólogos da mesma série (VOLKMAN et al., 1998; STEFENS, 2006).

As plantas superiores apresentam ácidos graxos com mais de 20 átomos de carbono, enquanto fito e zooplânctons apresentam ácidos graxos com menos de 20 átomos de carbono. Assim nota-se que o comprimento de cadeia é amplamente utilizado como indicador do tipo de fonte, entretanto, informações mais específicas podem ser obtidos de ácidos graxos insaturados, ramificados e hidroxí-ácidos (KILLOPS & KILLOPS, 1993).

3.4 ZINCO

O zinco existe naturalmente no meio ambiente, ele é mobilizado e transportado através de processos naturais de erosão, incêndios de florestas, erupções vulcânicas e atividade biológica. Por outro lado destacam-se as contribuições provenientes de ações antrópicas como mineração, produção de zinco e de metal, corrosão de estruturas galvanizadas, combustão de carvão e combustível, remoção e incineração de lixo, e uso de fertilizantes e agroquímicos que contem zinco (VAN ASSCHE et al., 1996). Na TABELA 1 é possível ver os níveis naturais de zinco no meio ambiente.

TABELA 1 - NÍVEIS NATURAIS SECUNDÁRIOS DE ZINCO NO MEIO AMBIENTE

Mar costeiro	0,5 – 1 µg/l
Rios de vales	5 – 30 µg/l
Rios de montanhas	<10 µg/l
Grandes lagos	0,09 – 0,3 µg/l
Riachos em áreas mineralizadas	>200 µg/l
Ar (rural)	0,01 – 0,2 µg/m ³
Solo	10 – 300 mg/kg
Rochas originais	2 – 1500 mg/kg
Corpos minerais	5 a mais de 15%
Mar aberto	0,001 – 0,06 µg/l

FONTE: Van Assche et al. 1996

O zinco apresenta forte ligação ao solo e capacidade de formar complexos com muitos ligantes orgânicos e inorgânicos, sua deposição geralmente é causada pelo processo de lixiviação (AMBIOS, 2003). A mobilidade do zinco tanto no solo como em ambientes aquáticos é influenciada pela solubilidade de seus compostos, pH e salinidade (CLEMENT, 1985). Em rios ele é principalmente encontrado adsorvido no material particulado suspenso e nos sedimentos em sua forma de oxidação +2. A adsorção ocorre mais rapidamente em meios com pH mais elevado (pH > 7), e sua liberação do sedimento é favorecida com o aumento da salinidade, deslocado por cátions dos metais

alcalinos e alcalinos terrosos. Contaminações mais severas de zinco geralmente são encontradas próximas as fontes de emissão.

Na região do Alto Iguaçu as águas doces são classificadas segundo a resolução 357/2005 do CONAMA, e o zinco encontra-se regulamentado dentre os diversos parâmetros de qualidade das águas, na TABELA 2 é possível ver a quantidade de zinco e a respectiva classificação das águas.

TABELA 2 - VALORES DE ZINCO E CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS DOCES

ÁGUAS DOCES	VALORES DE ZINCO E RESPECTIVA CLASSIFICAÇÃO (357/2015 CONAMA)		
	CLASSE 1	CLASSE 2	CLASSE 3
CONCENTRAÇÃO DE ZINCO (mg/L Zn)	0,18	0,18	5

FONTE: Resolução Nº 357/2005 CONAMA

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ÁREA DE ESTUDO

A bacia hidrográfica do rio Iguaçu, é a maior do Estado do Paraná com 70.800 km². 80,4% desta área está localizada no Paraná, 16,5 % em Santa Catarina e 3% na Argentina (SEMA, 2011). Na região o clima é subtropical com precipitações bem distribuídas durante o ano, a temperatura média anual é abaixo de 20 °C, embora possa apresentar temperaturas máximas próximas de 40 °C na costa oeste (SEMA, 2011). Apresenta diversos tipos de relevo e solos, predominância de latossolos vermelhos e camissolos háplicos no sudeste do estado, solos muito férteis e com textura argilosa no terceiro planalto e arenosos no segundo.

Nas Figuras 1 e 2 é possível observar a região que a bacia hidrográfica ocupa no Estado do Paraná e suas sub-bacias respectivamente.

FIGURA 1- LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO IGUAÇU NO ESTADO DO PARANÁ



Fonte: ADAPTADO SEMA, 2011

FIGURA 2 - SUB-BACIAS DA BACIA DO IGUAÇU



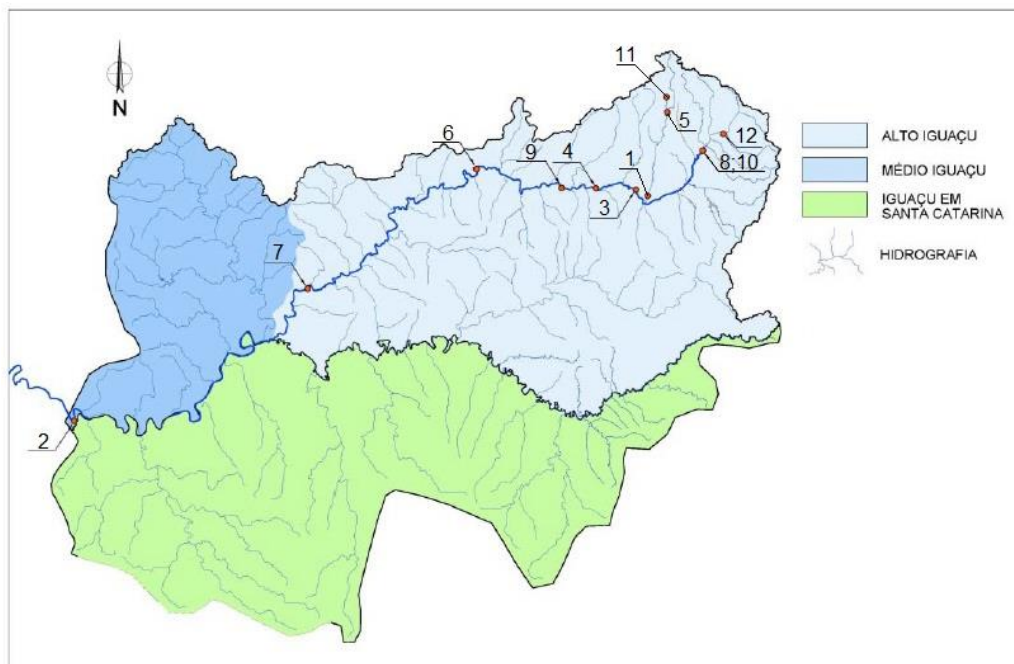
Fonte: LEITHOLD, 2017

4.2 AMOSTRAGEM

Os pontos de coleta foram escolhidos segundo o programa de monitoramento para classificação da qualidade da água e dinâmica da matéria orgânica aquática ao longo da bacia do Alto Iguaçu sendo 3 pontos nos afluentes, Rio Barigui, um ponto na nascente no Rio Iraí e mais 8 pontos no rio principal, totalizando 12 pontos, os pontos 8 e 10 são localizados na região de São José dos Pinhais logo após a confluência entre os rios Iraí e Atuba, sendo uma amostra coletada de cada lado da margem. Os sedimentos de fundo foram coletados com uma draga do tipo Van Veen, colocados em sacos plásticos e acondicionados em caixas térmicas com temperatura interna de até 4 °C e levadas para posterior processamento e análise no Laboratório de Geoquímica Ambiental e do Petróleo da UFPR. No laboratório as amostras foram congeladas e liofilizadas. Os seguintes parâmetros foram analisados: ácidos graxos, fósforo total, nitrogênio total, granulometria e zinco.

A FIGURA 3 apresenta a localização no mapa da área de estudo e na TABELA 3 estão descritos os pontos de amostragem.

FIGURA 3 - PONTOS DE AMOSTRAGEM



Fonte: Adaptado de Leithold, 2017.

TABELA 3 - PONTOS DE COLETA DE ESTUDO

PONTOS DE COLETA	RIO	MUNICÍPIO	ÁREA DE DRENAGEM (km ²)	DISTÂNCIA DA NASCENTE (km)	UTM (m)	
					LATITUDE	LONGITUDE
1	Barigui	Araucária	262,0	32,12	7.166.073,327	665.016,813
2	Iguaçu	União da Vitória	24.500,0	384,43	7.099.293,639	487.354,435
3	Iguaçu	Araucária	2.122,2	65,32	7.167.587,183	660.896,966
4	Iguaçu	Araucária	2.577,8	79,12	7.167.732,331	649.296,458
5	Barigui	Curitiba	107,0	5,6	7.190.693,507	670.547,129
6	Iguaçu	Porto Amazonas	3.662,0	129,48	7.173.883,511	611.572,869
7	Iguaçu	São Mateus do Sul	6.050,0	230,34	7.137.918,390	561.142,424
8;10	Iguaçu	S. J. dos Pinhais	625,5	28,97	7.180.287,792	682.025,920
9	Iguaçu	Balsa Nova	3.048,7	93,64	7.169.311,301	637.420,050
11	Barigui	Curitiba	60,8	1,28	7.199.347,495	671.599,932
12	Iraí	Piraquara	282,9	21,82	7.184.651,350	686.974,225

FONTE: ADAPTADO DE LEITHOLD, 2017

4.3 ANÁLISE EXPERIMENTAL

4.3.1 EXTRAÇÃO DOS LIPÍDIOS TOTAIS (TOTAL LIPIDS EXTRACTION – TLE)

Foram analisadas um total de 12 amostras de sedimentos de fundo do rio Barigui, Iraí e Iguazu quanto a composição lipídica. Os ácidos graxos foram extraídos a partir do extrato lipídico total (TLE) seguindo a metodologia descrita por Bataglioni (2012). Primeiramente, as amostras foram liofilizadas para retirar toda a água. Os extratos secos foram pesados 2 g de amostra em balança analítica e transferidas para tubos de ensaio de 10 mL devidamente identificados. Para a obtenção do TLE, a extração foi feita com 8 mL de Diclorometano:Metanol (2:1), Homogeneizados em vórtex por 1 minuto, e mantidos em banho ultrassom por 30 minutos. Posteriormente, a mistura foi centrifugada por 5 minutos a uma velocidade de 3000 rpm e o extrato lipídico (sobrenadante) foi retirado através do uso de pipeta Pasteur e transferido para balão volumétrico de 50 mL. Este procedimento foi repetido por 3 vezes para garantir a extração de todo o extrato orgânico do sedimento (FIGURA 4).

FIGURA 4 – SOBRENADANTE



Fonte: O Autor (2017)

Os volumes foram reduzidos à aproximadamente 1 mL em um evaporador rotatório. Os volumes com o TLE foram combinados sendo o cobre adicionado para a remoção de enxofre por 24h no mínimo até a etapa seguinte.

A próxima etapa consistiu no fracionamento ou *clean up* para separar os AGs dos demais compostos. Para isso foi confeccionado colunas cromatográficas com pipetas Pasteur preenchidas com lã de vidro, 5 g de sílica gel, 1 g de alumina e por último 1 g de sulfato de sódio (FIGURA 5).

FIGURA 5 - COLUNA CROMATOGRÁFICA



Fonte: O Autor (2017)

As colunas foram previamente ativadas com 5 mL de uma mistura dos solventes acetato de etila (10 mL) + acetato acético 5%. Os ácidos graxos que compõem a fração F4 foi eluída com mistura de 3 mL acetato de etila + ácido acético 5%.

4.3.2 ESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS

Os AGs, foram analisados na forma de metil ésteres (FAMES). Para isto, os ácidos graxos foram esterificados com 100 µL de uma solução de BF₃ dissolvido em metanol. A mistura foi mantida a 60° C por 30 minutos em um bloco de aquecimento. Posteriormente as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e 1 mL de água destilada foi adicionado para a separação das fases. Os fames foram extraídos com 2 mL de diclorometano (DCM) da emulsão formada, sendo este processo, repetido por 3 vezes e secas com sulfato de sódio. Por fim, o solvente foi removido sob fluxo de nitrogênio gasoso (N₂) e os compostos redissolvidos com 100 µL de Hexano em *vials* de 2 mL e mantidas a 20°C até o momento da análise em cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa.

4.3.3 QUANTIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS POR CG-MS

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

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

TABELA 4 - CONDIÇÕES DAS RAMPAS CROMATOGRÁFICAS PARA ANÁLISES DOS ÁCIDOS GRAXOS

Temperatura Inicial (°C)	75
Tempo (min)	5
Rampa1 (°C/min)	5
Temperatura 1 (°C)	310

Total (min) 55

Fonte: O autor (2017)

Os ácidos graxos foram quantificados como FAMES, mas nos resultados são apresentados como ácidos graxos, foi utilizado o seguinte fator para conversão:

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

PM: peso molecular

FAMES: Ácido graxo esterificado

4.3.4 FÓSFORO TOTAL

O método utilizado na quantificação de fósforo total nas amostras de sedimento segue o procedimento analítico proposto por Andersen (1975). As análises foram realizadas em triplicatas. Foi pesado 2 g de cada amostra em balança analítica (precisão $\pm 0,0001$ g), colocadas em frascos tipo ampola de 10 mL e submetidas ao processo de calcinação em forno mufla durante 90 min a uma temperatura de 550 °C para eliminação da matéria orgânica, de modo a converter o fósforo orgânico presente na amostra em fósforo inorgânico. Foi aguardado 12h para retirar as amostras após desligar a mufla, elas foram divididas para serem analisadas em 2 dias, as 6 primeiras e suas réplicas seguiram com o procedimento e as restantes foram transferidas para um dessacador para serem analisadas no dia seguinte. O procedimento seguiu com a transferência das amostras para frascos erlenmeyers (50 mL) onde foi adicionado 25 mL de HCl 1mol.L⁻¹, os frascos foram mantidos em chapa de aquecimento a 150 °C por um período de 120min conforme FIGURA 6, este procedimento realiza a dissolução do fósforo total presente na amostra, onde sua quantificação foi realizada segundo método do ácido ascórbico.

FIGURA 6 – AMOSTRAS DE FÓSFORO NA CHAPA DE AQUECIMENTO

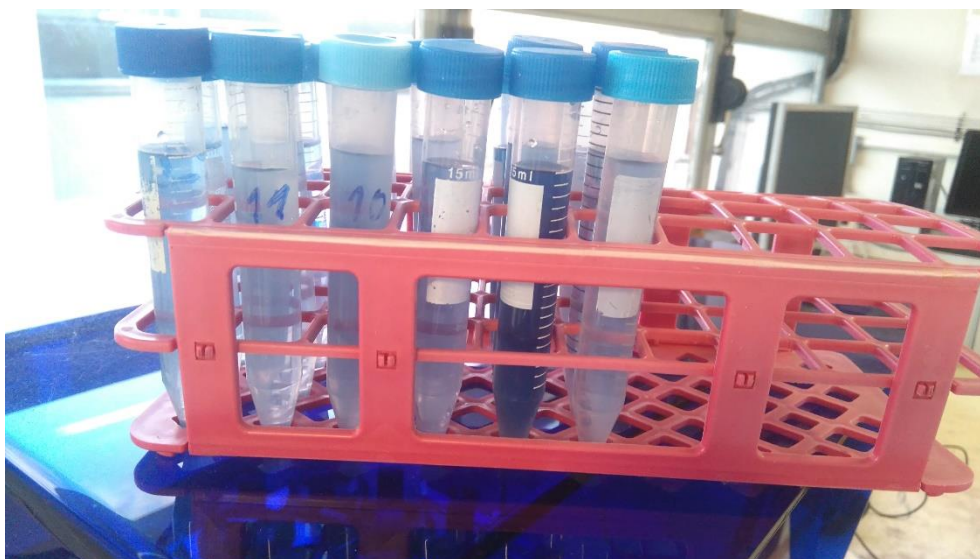


Fonte: O Autor (2018)

Após o período na chapa de aquecimento as amostras e suas réplicas foram transferidas para tubos de ensaio (15 mL) e levadas para centrifuga onde permaneceram por 3 min a uma rotação de 3000 rpm, o sobrenadante de cada tubo foi transferido para balão volumétrico (50 mL) e aferido com água destilada. Foi transferido 2 mL de cada balão volumétrico para tubos Falcon devidamente identificados para cada amostra e suas respectivas réplicas, foi realizado o nivelamento para 6 mL e em seguida foi realizada a neutralização das amostras utilizando fenolftaleína como indicador, NaOH e H₂SO₄ como base e ácido respectivamente e niveladas novamente para 10 mL com água deionizada.

O método seguiu com a adição de 2 mL da solução reativa combinada (Mix): 50 mL de H₂SO₄ 2,5 mol.L⁻¹ + 5 mL de tartarato de antimônio e potássio + 15 mL de molibdato de amônio + 30 mL de ácido ascórbico (volume final de 100 mL). A reação entre molibdato de amônio e antimônio tartarato de potássio em meio ácido (H₂SO₄) com ortofosfato, formam o ácido fosfomolibdico, que em presença de ácido ascórbico é reduzido para fosfomolibdato, composto de coloração azul intensa característica conforme FIGURA 7.

FIGURA 7 - COLORAÇÃO FOSFOMOLIBDATO



Fonte: O Autor (2018)

Cerca de 10min após a adição da solução Mix, foi realizada a leitura das amostras em um espectrofotômetro digital modelo IL-0082-Y-BI marca KASUAKI (faixa UV-visível 190 à 1100 nm) em 880 nm.

A calibração do método foi realizada através de uma solução padrão para fosfato (50 mg.L^{-1}), onde foi adicionado à balões volumétricos de 50 mL os volumes referentes a cada concentração desejada e em seguida completou-se os balões com água destilada.

TABELA 5- CONCENTRAÇÃO PADRÃO DE FÓSFORO E RESPECTIVOS VOLUMES

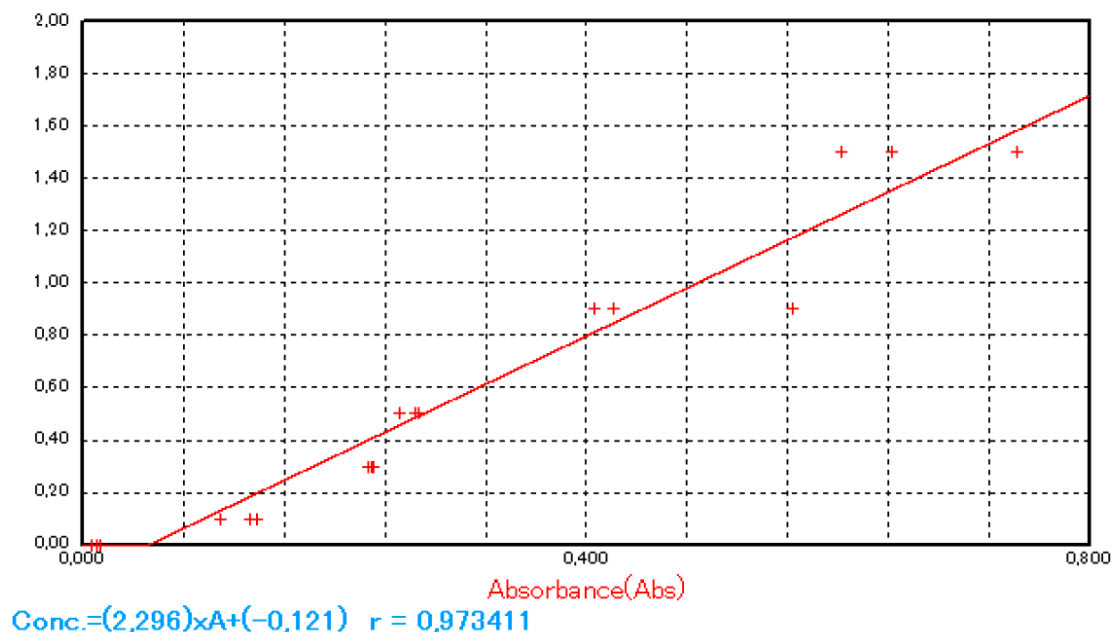
Concentração P- PO_4^{3-} ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Volume P- PO_4^{3-} (mL)
0 (branco)	*
100	0,1
300	0,3
500	0,5
900	0,9
1500	1,5

*10 ml de água destilada

Foi transferido 10 ml para tubos Falcon, adicionado 2 mL da solução Mix e aguardado 10 min para estabilidade da cor, posteriormente foi realizada a

leitura em espectrofotômetro, e obtida a curva de calibração de ortofosfato representada na FIGURA 8.

FIGURA 5 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE FÓSFORO



Fonte: Software espectrofotômetro KASUAKI

4.3.5 NITROGÊNIO TOTAL

A quantificação do nitrogênio total foi obtida através do método adaptado da digestão por persulfato de potássio, procedimento proposto por Smart e colaboradores (1975). O método digere em autoclave uma quantidade de amostra ativada em meio básico, promovendo a oxidação de todas as formas de nitrogênio para a forma de nitrato ($N-NO_3^-$).

Foi pesado em balança analítica (precisão $\pm 0,0001$ g) cerca de 0,07 g de cada amostra e suas respectivas duplicatas, transferidas para frascos de tipo ampola e adicionado 5 ml da solução digestora de $K_2S_2O_8 / NaOH 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, em seguida as amostras foram homogeneizadas e levadas para autoclave onde permaneceram por 15 min após atingir a temperatura de 120 °C e pressão de 14 kg.cm^{-2} , após o resfriamento da autoclave as amostras foram novamente homogeneizadas e levadas para um período de 3 min em centrífuga à uma rotação de 1000 rpm, o sobrenadante foi transferido juntamente com 2 ml da solução tampão de borato para balões volumétricos (25 mL) e aferidos com água

destilada, foi retirado 1 mL da solução utilizando micropipeta e transferida para um segundo balão volumétrico (25 mL) onde foi adicionado 10 mL da solução diluída de NH_4Cl – EDTA e aferido com água destilada.

Através desse procedimento a amostra foi diluída 25x, o que, considerando os valores esperados de nitrogênio total em amostras de sedimento é reprodutível para uma ampla faixa de concentração ($100 \mu\text{g.g}^{-1}$ – $3000 \mu\text{g.g}^{-1}$). O procedimento segue com a passagem da amostra diluída através da coluna de Cd-Cu (FIGURA 9) previamente limpa e ativada, foram coletados em tubos Falcon os 5 mL finais da passagem pela coluna para garantir melhor representatividade de cada amostra, entre a passagem de cada amostra foi deixado passar 20 mL de NH_4Cl – EDTA para limpeza da coluna. Na sequência foi adicionado à cada tubo Falcon 0,4 mL da solução reativa para N-NO_2^- , após um período mínimo de 10 minutos para reação foi realizada a leitura em espectrofotômetro digital ($\lambda = 543 \text{ nm}$) modelo IL-0082-Y-BI marca KASUAKI (faixa UV-visível 190 à 1100nm).

FIGURA 9 - COLUNA DE CD-CU COM EDTA



Fonte: O Autor (2018)

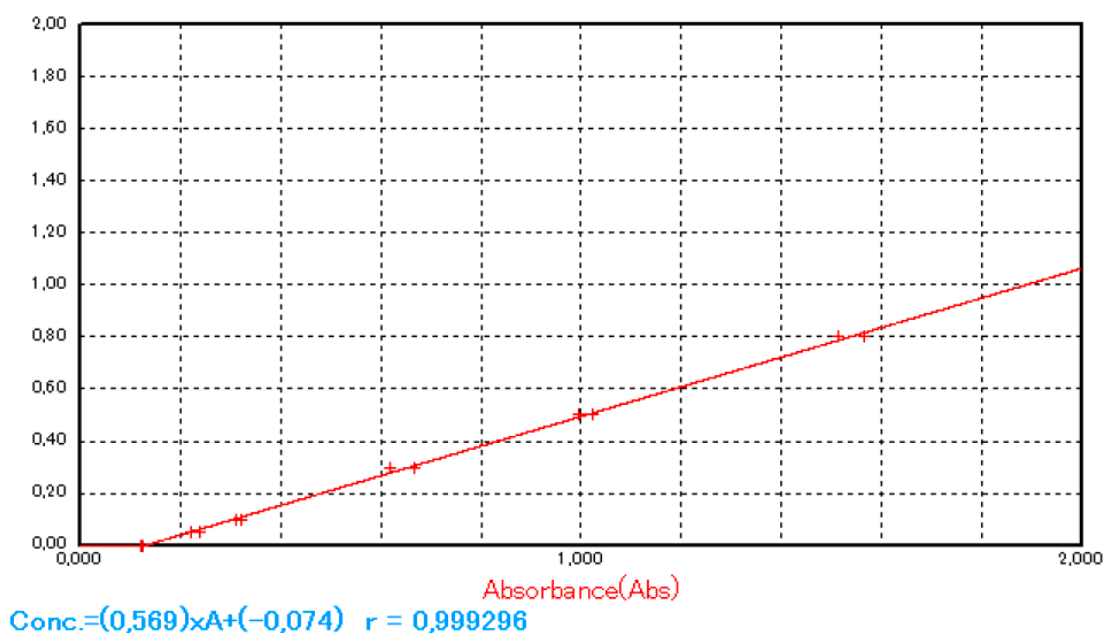
A calibração do método foi feita através de uma solução padrão de N-NO₃⁻ (1 ml = 10 mg.L⁻¹), foi adicionado em balões volumétricos (50 mL) os volumes da solução equivalentes para cada concentração desejada na leitura (TABELA 6) em seguida foi adicionado 10 mL de NH₄ – EDTA e aferidas com água destilada. As soluções padrões passaram pelo mesmo procedimento das amostras, e sua leitura no espectrofotômetro resultou na curva de calibração do método mostrada na FIGURA 10.

TABELA 6 – CONCENTRAÇÃO PADRÃO DE NITROGÊNIO E RESPECTIVOS VOLUMES

Concentração N-NO ₃ ⁻ (µg.L ⁻¹)	Volume N-NO ₃ ⁻ (ml)
0	*
50	0,25
100	0,5
300	1,5
500	2,5
800	4

*10 mL de água destilada (branco)

FIGURA 10 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DE NITROGÊNIO



Fonte: Software espectrofotômetro KAISUAKI

4.3.6 ZINCO

O elemento zinco foi retirado do sedimento através da extração ácida segundo procedimentos descritos por Agemiam e Chau (1976). Cerca de 1 g de sedimento foi pesado em balança analítica (precisão 0,0001) transferido para um erlenmeyer (50 mL) com tampa, adicionado 20 mL de HCl 0,5 N e mantido em agitação mecânica por 24 horas. Após esse período o material foi centrifugado e filtrado em papel de filtro Whatmann 44. Os extratos obtidos foram transferidos para balões volumétricos (25 mL) e aferidos com solução de HCl 0,5M. As leituras foram realizadas no laboratório de análises de combustíveis automotivos (LACAUT), utilizando em espectrofotômetro de absorção atômica, Seguindo o procedimento regulamentar da *Environmental Protection Agency* (EPA,1996).

4.4 GRANULOMETRIA

O ensaio de granulometria de difração a laser foi realizado para classificar a distribuição granulométrica média das partículas do sedimento, as análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) utilizando o equipamento Microtac S3500. A amostra foi diluída em água deionizada e a medição foi realizada por difração a laser (faixa analítica de 0,5 a 400 micras). A técnica mediu as distribuições de tamanho das partículas por medição da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra.

4.5 USO E OCUPAÇÃO DO SOLO

A bacia hidrográfica do Alto Iguaçu que pertence à bacia do Iguaçu é composta por diferentes rios, sendo os principais: Iguaçu, Barigui, Palmital, Atuba, Passaúna, Iraí, Belém, Itaqui, Piraquara e Pequeno (SEMA, 2010). O rio Iguaçu ao longo de sua trajetória pela bacia do Alto Iguaçu recebe as cargas dos rios Belém, Barigui, Atuba, Iraí, Palmital, entre outros, diminuindo consideravelmente a qualidade da água (CASTRO, 2005).

Na região do Alto Iguaçu, onde se situa a região metropolitana de Curitiba (RMC), há uma grande concentração populacional e as atividades industriais, sendo que a principal fonte de contaminação dos rios da região está relacionada com déficit nos processos de captação e tratamento do esgoto doméstico (IBGE, 2008).

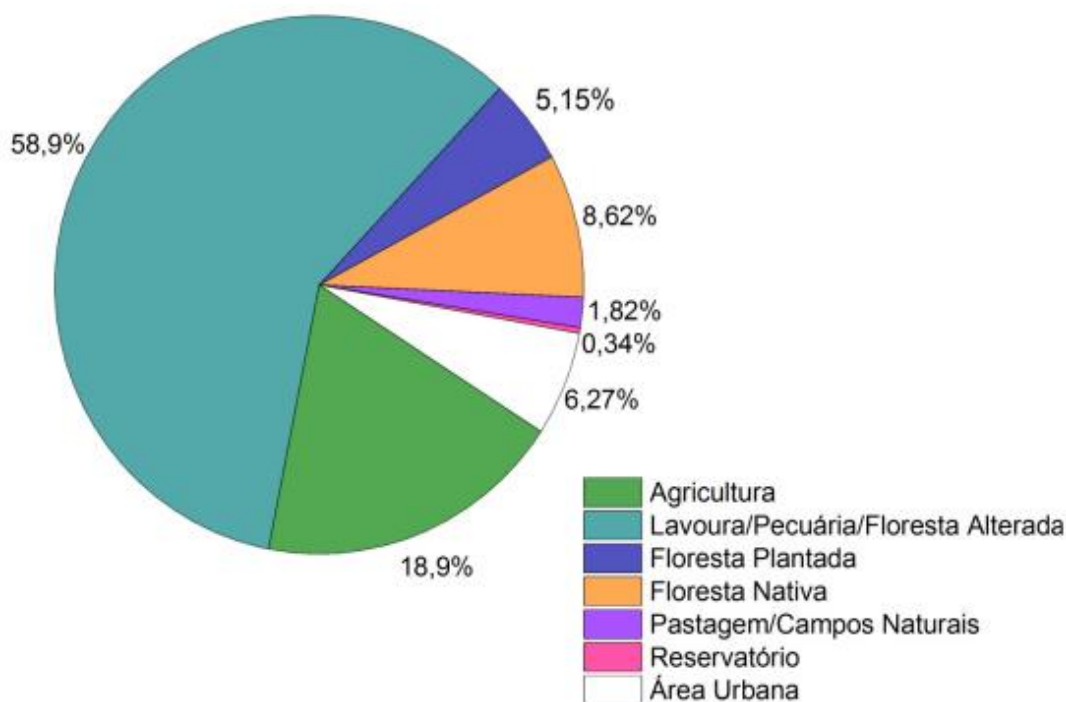
Já na área de estudo há predominância de atividades relacionadas a pecuária com 58,9% do uso total do solo, seguido de atividades agrícolas (18,95%), floresta nativa (8,6%), urbanização (6,27%), floresta secundária (5,15%), pastagens (1,82%) e por último reservatórios com 0,34% do total, conforme gráfico da FIGURA 11.

O serviço de coleta de esgoto não atende a todas as sub-bacias e quando atende apresenta falhas na rede além de não abranger todos os domicílios. Mesmo algumas regiões tendo a rede de coleta de esgoto, muitas casas são ligadas erroneamente na rede de águas pluviais ou ainda diretamente nos rios (YAMAMOTO, 2011). No interior predomina a agropecuária, sendo as culturas de soja e trigo as mais destacadas, havendo ainda pastagens.

As indústrias presentes na região, em sua maioria parte estão ligadas a agropecuária, indústria automobilística, indústria de papel, frigoríficos, laticínios de alimentos, curtumes e abatedouros entre outras.

As cidades mais importantes situadas na bacia são: Curitiba, São José dos Pinhais, Colombo, Cascavel (parcialmente), Guarapuava, Araucária, Pinhais e Francisco Beltrão. A população da bacia do Iguaçu é estimada em 3,9 milhões de habitantes, dos quais cerca de 2,5 milhões vivem na região metropolitana (SEMA,2011).

FIGURA 11 - DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DO USO DO SOLO NA BACIA DO ALTO IGUAÇU



FONTE: LEITHOLD, 2017

4.6 TRATAMENTO DOS DADOS

A interpretação dos dados utilizou de índices calculados para identificar as diferentes fontes de AGs e sua influência nos locais monitorados.

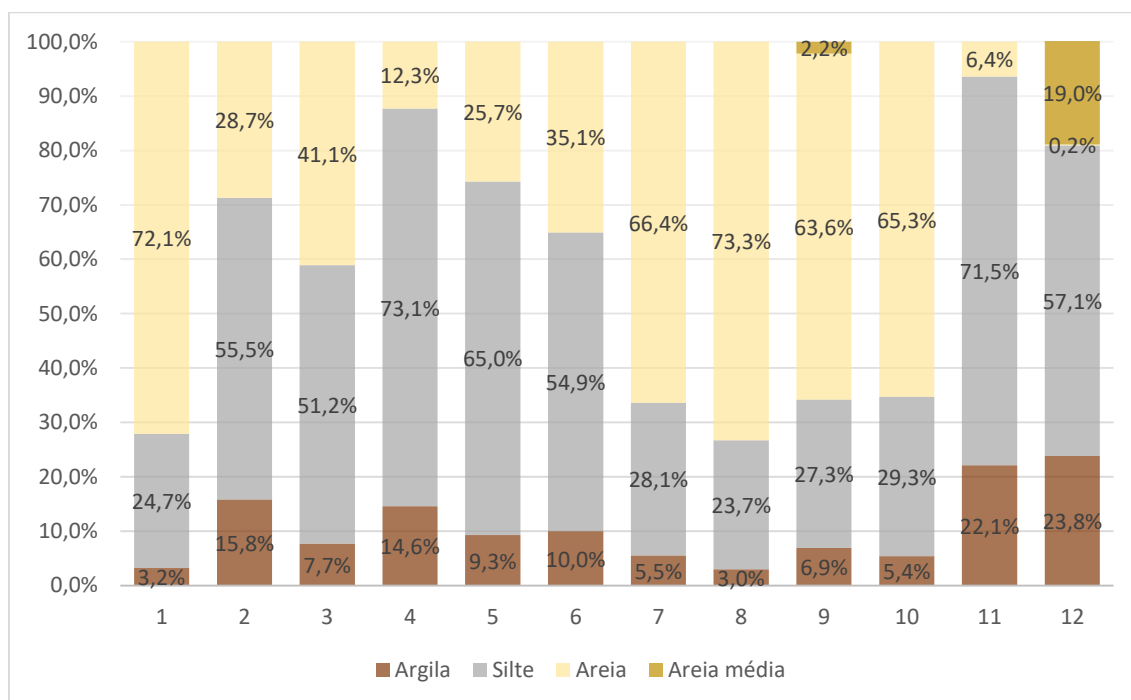
A análise estatística incluiu a análise de componentes principais (ACP) com o objetivo de correlacionar um conjunto de dados, reduzindo a sua dimensão em componentes principais que expliquem sem prejuízo as informações originais. De forma a complementar, os dados foram agrupados pela semelhança dos resultados através da análise de Cluster com o método de Ward e distancia euclidiana quadrática. Foram utilizados os softwares: Excel, SPSS e STATISTICA.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.1 GRANULOMETRIA

Os resultados da composição granulométrica estão apresentados no gráfico de barras da FIGURA 12. Os pontos 2 (55,5%), 3 (51,2%), 4 (73,1%), 5 (65%), 6 (54,9%), 11 (71,5%) e 12 (57,1%) apresentaram maior concentração de silte. Já os sedimentos de granulometria arenosa também se destacaram nos pontos 1, 7, 8, 9 e 10. A granulometria pode influenciar na concentração de compostos orgânicos no sedimento devido a capacidade de adsorção ser influenciada pelo tamanho das partículas. Partículas menores apresentam maior área superficial total, favorecendo a adsorção de compostos orgânicos (PRESS et al.,2006).

FIGURA 6 - COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA



Fonte: O Autor (2018)

5.1.2 FÓSFORO TOTAL E NITROGÊNIO TOTAL

Os resultados apresentaram nos pontos amostrados uma média de 0,0421 mg.g⁻¹ e 0,1466 mg.g⁻¹, para fósforo total e nitrogênio total

respectivamente, com valor máximo para fósforo e nitrogênio no ponto 8 localizado no rio Iguaçu logo após a confluência dos rios Atuba e Iraí ($P_{\max} = 0,1304 \text{ mg.g}^{-1}$; $N_{\max} = 0,4101 \text{ mg.g}^{-1}$), evidenciando as altas cargas que o rio Iguaçu recebe de seus afluentes. O valor médio mínimo para nitrogênio e fósforo foi $0,0329 \text{ mg.g}^{-1}$ e $0,0175 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivamente, e foi encontrado no ponto 11 localizado na RMC, local com menor densidade populacional em relação a capital, possibilitando menor carga de lançamentos no rio.

Pela razão N/P foi possível observar que o fósforo é o nutriente limitante da capacidade de produção primária do corpo hídrico em todos os pontos amostrados, fato comum se tratando de rios, o nitrogênio geralmente limita a produção em águas salinas (Chapra, 1997).

TABELA 7 - VALORES DE NITROGÊNIO TOTAL, FÓSFORO TOTAL E RAZÃO N/P

Pontos amostrais	[N] (mg.g^{-1})	[P] (mg.g^{-1})	N/P
1	0,0796	0,0176	4,5079
2	0,1855	0,0389	4,7724
3	0,2666	0,0892	2,9899
4	0,1133	0,0321	3,5230
5	0,1527	0,0349	4,3766
6	0,1316	0,0202	6,5291
7	0,0748	0,0331	2,2583
8	0,4101	0,1304	3,1446
9	0,0766	0,0214	3,5755
10	0,1220	0,0294	4,1497
11	0,0329	0,0175	1,8848
12	0,1138	0,0401	2,8391

Fonte: O Autor (2018)

5.1.3 CONCENTRAÇÕES DOS ÁCIDOS GRAXOS NO SEDIMENTO

Entre os pontos analisados foram encontrados um total de 28 tipos de ácidos graxos, 17 saturados (SFA), 7 monoinsaturados (MUFAs) e 4 poli-insaturados (PUFAs), os valores das concentrações estão descritos na TABELA 8 e 9.

TABELA 8 - CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDOS GRAXOS NOS PONTOS AMOSTRADOS, CONTINUA

FAMES	Nomeclatura	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6
Ácido Butírico	C4:0	0,044	0,105	6,279	0,119	0,000	0,000
Ácido hexanoico	C6:0	11,160	5,378	0,000	5,596	5,010	4,642
Ácido octanoico	C8:0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ácido decanoico	C10:0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ácido undecanoico	C11:0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ácido dodecanoico	C12:0	0,000	0,000	0,000	0,567	0,467	0,000
Ácido tridecanoico	C13:0	0,000	0,000	0,000	0,054	0,000	0,000
Ácido tetradecanoico	C14:0	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000
Ácido cis-9 tetradecenoico	C14:1 ω 9	0,000	0,182	0,000	2,442	1,724	0,748
Ácido cis-10 pentadecenoico	C15:1 ω 10	0,000	0,000	0,088	0,000	0,000	0,000
Ácido pentadecanoico	C15:0	0,000	0,137	0,000	0,832	0,664	0,372
Ácido cis-9-hexadecenoico	C16:1 ω 9	0,000	0,000	1,886	0,000	0,846	0,000
Ácido Hexadecanoico (palmítico)	C16:0	1,990	4,724	0,000	11,881	8,912	4,979
Ácido heptadecanoico	C17:0	0,000	0,000	0,000	0,744	0,732	0,186
Ácido linoleico	C18:2 ω 9,12	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ácido cis-6,9,12 octadetrienoico	C18:3 ω 6,9,12	0,000	0,000	0,000	0,000	0,364	0,000
Ácido Oleico	C18:1 ω 9	0,000	0,000	1,364	0,173	0,378	0,000
Ácido octadecanoico (estearico)	C18:0	1,901	3,109	0,000	7,243	5,539	2,583
cis-11,14-Eicosadienoic acid	C20:2 ω 11,14	0,249	0,000	0,425	0,000	0,000	0,000
Ácido cis 11-ecosenoico	C20:1 ω 11	0,000	0,000	0,000	0,000	0,581	1,893
Ácido eicosanoico	C20:0	0,000	0,000	0,000	0,414	0,256	0,013
Ácido henecosanoico	C21:0	0,000	0,000	0,344	0,000	0,003	0,000
cis-13,16-Docosadienoic acid	C22:2 ω 13,16	0,636	0,145	2,511	0,000	0,521	1,670
Ácido erucico	C22:1 ω 9	2,238	0,306	0,000	0,000	0,000	6,861
Ácido docosanoico	C22:0	5,650	0,000	0,000	0,843	0,742	0,387
Ácidotricosanoico	C23:0	0,000	0,000	4,515	0,246	0,159	0,145
Cis 15-tetracosenoico	C24:1 ω 15	0,000	0,798	0,047	0,000	2,017	13,770

TABELA 9 - CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDOS GRAXOS NOS PONTOS AMOSTRADOS
CONCLUSÃO

FAMES	Nomeclatura	Ponto 7	Ponto 8	Ponto 9	Ponto 10	Ponto 11	Ponto 12
Ácido Butírico	C4:0	0,0907	0,3979	0,0285	0,2407	0,2938	0,3407
Ácido hexanoico	C6:0	4,9606	2,0679	0,6175	8,1746	9,5326	8,3498
Ácido octanoico	C8:0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0830	0,0000	2,7083
Ácido decanoico	C10:0	0,0000	0,0000	0,0000	0,2943	0,9480	5,6386
Ácido undecanoico	C11:0	0,0000	0,0000	0,0000	0,2486	0,2934	0,5352
Ácido dodecanoico	C12:0	0,9054	2,2109	0,4245	6,1005	10,2307	14,8648
Ácido tridecanoico	C13:0	0,0863	0,4547	0,0084	1,4754	1,1901	1,7639
Ácido tetradecanoico	C14:0	0,0000	0,1042	0,0000	0,0000	0,1350	0,3485
Ácido cis-9 tetradecenoico	C14:1 ω 9	4,3691	8,8392	2,0701	16,5644	25,9350	39,0276
Ácido cis-10 pentadecenoico	C15:1 ω 10	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido pentadecanoico	C15:0	1,5137	3,5858	0,6281	6,4096	7,3143	15,2513
Ácido cis-9-hexadecenoico	C16:1 ω 9	0,0000	4,4184	0,1576	5,8427	16,7243	13,5605
Ácido Hexadecanoico (palmítico)	C16:0	23,0656	36,6418	14,5491	46,2163	81,8439	50,2788
Ácido heptadecanoico	C17:0	1,8791	3,6976	0,9020	6,8912	9,6253	24,7025
Ácido linoleico	C18:2 ω 9,12	0,0000	0,2660	0,0000	0,0000	4,9201	1,3747
Ácido cis-6,9,12 octadetrienoico	C18:3 ω 6,9,12	0,0000	1,2097	0,1043	0,7409	11,5737	10,6046
Ácido Oleico	C18:1 ω 9	0,3668	1,9171	0,4242	3,0043	15,5977	19,4421
Ácido octadecanoico (estearico)	C18:0	17,1567	29,0367	8,3933	38,1316	65,7227	62,4190
cis-11,14-Eicosadienoic acid	C20:2 ω 11,14	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido cis 11-ecosenoico	C20:1 ω 11	0,0000	0,0000	0,7530	1,4733	4,2949	0,0000
Ácido eicosanoico	C20:0	1,2593	3,1805	0,2784	6,5687	9,9888	0,0000
Ácido henecosanoico	C21:0	0,0791	0,4353	0,0000	1,1773	1,2297	0,0000
cis-13,16-Docosadienoic acid	C22:2 ω 13,16	0,0000	0,0000	0,6224	0,7425	0,7310	0,0000
Ácido erucico	C22:1 ω 9	0,0000	0,0000	2,7588	0,0000	0,0000	0,0000
Ácido docosanoico	C22:0	1,5776	6,0594	0,6819	11,3353	13,4735	15,0874
Ácidotricosanoico	C23:0	0,5242	1,8363	0,2701	3,1508	3,1220	3,4905
Cis 15-tetracosenoico	C24:1 ω 15	0,0000	0,0000	3,3020	2,9648	0,0000	0,0000
Ácido tetracosanoico	C24:0	2,0241	7,8185	1,1939	11,9561	12,5700	12,4512

Fonte: O Autor (2018)

As concentrações de ácidos totais variaram entre 14,89 (P2) a 307,29 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (P11) conforme TABELA 10, além disso no ponto 11 também foi encontrado a maior concentração de ácido palmítico (C16:0) 81,94 $\mu\text{g.g}^{-1}$, que como o ácido esteárico (C18:0), são SFA utilizados como indicador de esgoto doméstico (BOËCHAT, 2014), ambos indicadores de esgoto foram dominantes em praticamente todas as amostras, não sendo encontrados apenas no ponto 3, localizado no rio Iguazu na região de Araucária à jusante de uma estação de esgoto (ETE) da Sanepar.

Os SFA foram predominantes nos sedimentos amostrados, com valores inferiores apenas no ponto 6 que teve maior concentração de MUFAs relativa aos outros tipos (TABELA 10), com destaque para o ácido erucico (C22:1 ω 9) que apresentou seu maior valor neste ponto 6,86 $\mu\text{g g}^{-1}$, ácido que segundo KILLOPS & KILLOPS, 1993, é indicador de plantas superiores. As MUFAs variaram entre 1,28 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 72,03 $\mu\text{g.g}^{-1}$, já as PUFA's apresentaram valores máximos de 17,22 $\mu\text{g g}^{-1}$.

TABELA 10 - CONCENTRAÇÕES DE SFA, MUFAs e PUFA's NAS AMOSTRAS

	Σ ácidos graxos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Σ SFA ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Σ MUFAs ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Σ PUFA's ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Ponto 1	23,87	20,75	2,24	0,89
Ponto 2	14,89	13,46	1,29	0,14
Ponto 3	17,46	11,14	3,39	2,94
Ponto 4	32,23	29,62	2,61	0,00
Ponto 5	30,19	23,76	5,55	0,88
Ponto 6	39,27	14,33	23,27	1,67
Ponto 7	59,86	55,12	4,74	0,00
Ponto 8	114,18	97,53	15,17	1,48
Ponto 9	38,17	27,98	9,47	0,73
Ponto 10	179,79	148,45	29,85	1,48
Ponto 11	307,29	227,51	62,55	17,22
Ponto 12	302,24	218,23	72,03	11,98

Fonte: O Autor (2018)

5.1.4 ÁCIDOS GRAXOS ASSOCIADOS COM O USO E OCUPAÇÃO DO SOLO

Alguns índices entre ácidos graxos são propostos para indicar as principais fontes do material orgânico nos sedimentos. Ácidos graxos com cadeias superiores a 20 átomos de carbono são provenientes de plantas terrestres (KILLOPS & KILLOPS, 1993), ácido palmítico, esteárico e oleico são indicadores de esgoto em corpos hídricos (JIMÉNEZ MARTÍNEZ, 2017; BOËCHAT et al., 2014), e ácidos C13:0, C15:0 e C17:0 indicam a presença de bactérias (VOLKMAN et al., 1998).

Os resultados mostraram um domínio de ácidos indicadores de esgoto doméstico os quais predominaram na bacia do alto Iguaçu. O $\Sigma(\text{C16:0; C18:0; C18:1}\omega 9)$ variaram de $1,36 \mu\text{g g}^{-1}$ no ponto 3 e $163,16 \mu\text{g g}^{-1}$ no ponto 11. O ponto 11 não tem uma alta densidade populacional, o alto valor encontrado talvez possa indicar algum lançamento de esgoto irregular específico, ou talvez pelo fato dos SFA serem mais estáveis no sedimentos, somado a baixa dinâmica do local, posso ter ocorrido um acúmulo.

Já os ácidos graxos cuja a fonte predominante são plantas terrestres, ácidos de cadeias longas $>\text{C22}$, tiveram destaque no ponto 6, localizado no município de Porto Amazonas, apresentando um somatório de concentrações de $23,85 \mu\text{g g}^{-1}$. A presença destes ácidos indicadores de plantas terrestres em sedimentos de fundo de rio pode indicar processos de erosão (BOËCHAT, 2014).

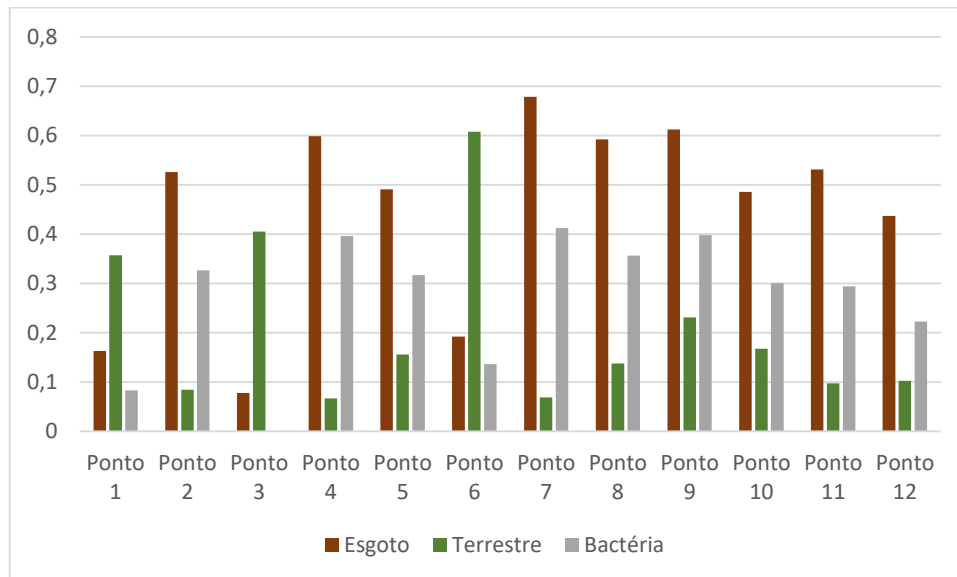
Foi calculado uma proporção de cada indicador em relação a amostra total para cada ponto amostrado, conforme gráfico da FIGURA 13.

$$\text{Esgoto: } \frac{\Sigma(\text{C16:0; C18:0; C18:1}\omega 9)}{\Sigma(\text{AGs})}$$

$$\text{Terrestre: } \frac{\Sigma(\text{C22:0; C22:2}\omega 9; \text{C22:1}\omega 9; \text{C23:0; C24:1}\omega 15; \text{C24:0})}{\Sigma(\text{AGs})}$$

$$\text{Bactérias: } \frac{\Sigma(\text{C13:0; C15:0; C17:0})}{\Sigma(\text{AGs})}$$

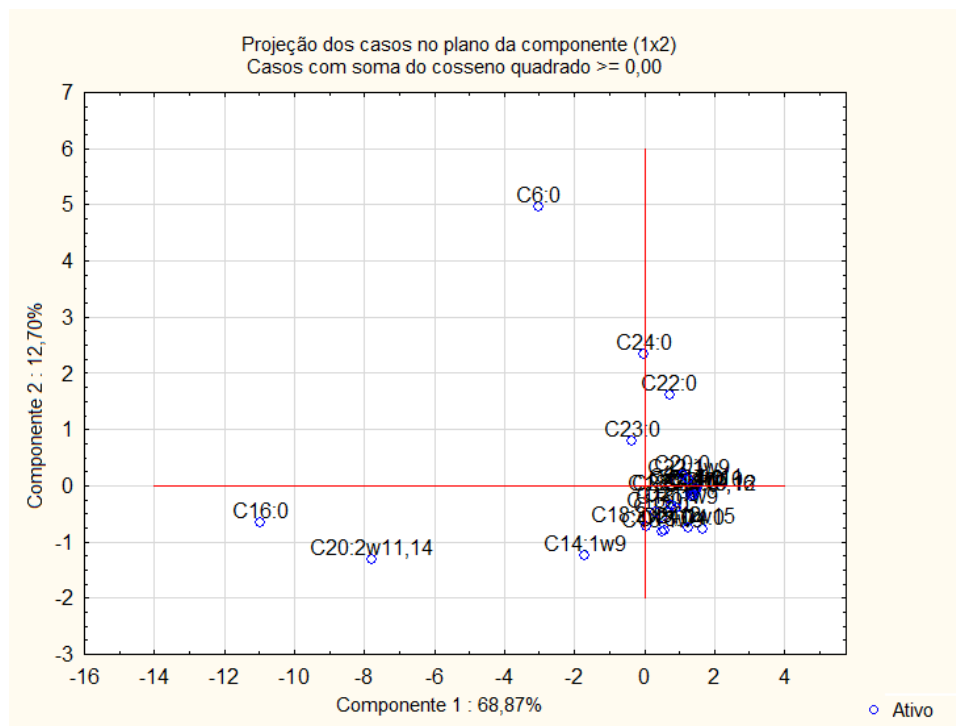
FIGURA 13 – PORCENTAGEM DE AG's DE ESGOTO, PLANTAS TERRESTRE E BACTÉRIAS PRESENTE NOS PONTOS DE AMOSTRADOS



Fonte: O Autor (2018)

A análise de componentes principais (PCA) explicou um total cumulativo de 81,57% dos dados, sendo explicado 68,87% com a componente 1 e 12,70% com a componente 2.

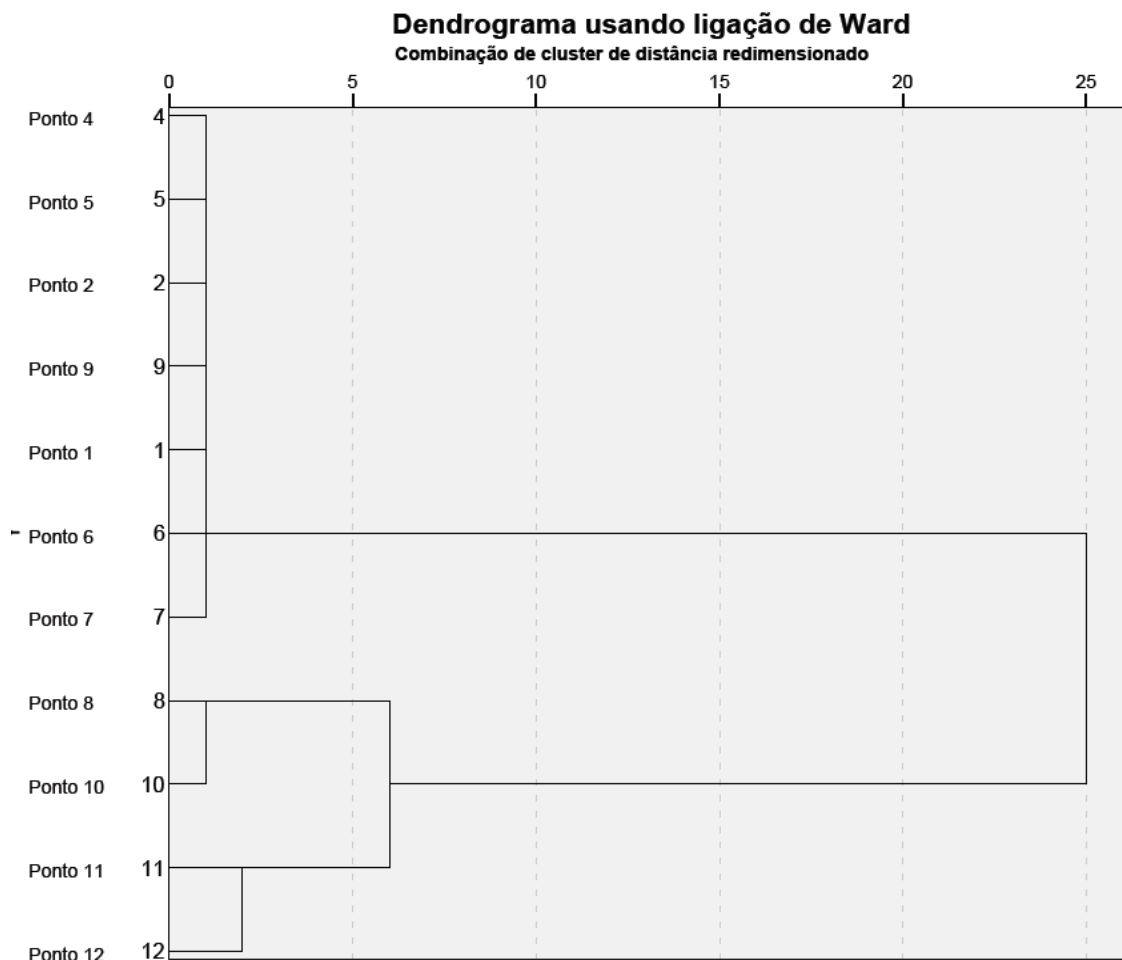
Figura 14 - ANÁLISE DE COMPONENTE PRINCIPAIS PARA ÁCIDOS GRAXOS IDENTIFICADOS



Fonte: O Autor (2018)

Foi realizada a análise de Cluster com objetivo de agrupar os pontos similares em função dos ácidos graxos encontrados em cada ponto, o método utilizado foi o de variância mínima ou Ward. A amostra do ponto 3 não encontrou nenhuma similaridade com outra amostra na análise de Cluster, um fator importante para esta observação é que não foi identificado ácido palmítico (C16:0) e tampouco esteárico (C18:0), indicadores de esgoto identificado em todos os outros pontos. As amostras 8 e 10 ficaram no mesmo grupo hierárquico como já era esperado pelo fato delas se encontrarem na mesma localização, estando somente em margens opostas. Os pontos 11 e 12 ficaram no mesmo grupo hierárquico por se tratar de áreas com menor influência antropogênica.

FIGURA 15 - DENDROGRAMA OBTIDO PELA ANÁLISE DE CLUSTER EM FUNÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS



Fonte: O Autor (2018)

5.1.5 ZINCO

Os resultados da análise de zinco nas amostras dos pontos 11 e 3 apresentaram concentrações que variam de $6,65 \text{ mg kg}^{-1}$ e $169,35 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente (TABELA 11). Van Assche et al. 1996 encontraram valores inferiores, contudo não indicando contaminação, sendo que a presença do zinco representou a composição mineralógica do local. Neste trabalho o zinco encontra-se em concentrações elevadas caracterizado como um contaminante de origem antropogênica, possivelmente relacionado à urbanização e despejos de esgoto no corpo hídrico. O ponto 3 que apresentou valores máximos de zinco,

ele é localizado a jusante de uma ETE conforme FIGURA X, essa estação recebe o esgoto de toda a área hachurada em magenta. Os sistemas de tratamento convencionais e suas etapas primária e secundária são eficientes prioritariamente para remoção de matéria orgânica (Von Sperling, 1996), o que vai conforme a ausência dos ácidos indicadores de matéria orgânica proveniente de esgoto. Contudo os sistemas são pouco eficientes na remoção de metais pesados, gerando um acúmulo de zinco no local.

Amostra	mg/kg
1	80,89
2	25,86
3	169,35
4	18,84
5	26,13
6	19,98
7	20,04
8	108,52
9	*
10	74,15
11	6,65
12	11,49

*A amostra nº 9 de zinco quebrou na análise e não foi possível quantificar

Fonte: O Autor (2018)

FIGURA 16 – PONTO 3 E USO DO SOLO NA REGIÃO



6. CONCLUSÕES

Através da análise de ácidos graxos e zinco foi possível identificar regiões que sofrem maior influência de matéria orgânica de origem antropogênica. Foi identificado na maioria dos pontos de monitoramento grande contribuição de ácido palmítico (C16:0) e ácido esteárico (C18:0) indicadores de esgoto doméstico.

A análise de zinco auxiliou na detecção de fontes poluidoras, devido a altas concentrações do composto no ambiente ser justificada por ações antrópicas.

Foi possível identificar possível processo de erosão no ponto 6, através da proporção de ácidos graxos presente em plantas terrestres na amostra total.

Embora a urbanização não seja predominante no uso do solo da bacia do Alto Iguaçu em geral, seu impacto é percebido em grande parte do rio Iguaçu, através das cargas de esgoto emitidas em seus afluentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alloway, B. J., **Heavy metals in soils**. Blackie Academic & Professional, p 368, 1995.

Ambiente Brasil, **Variações da Quantidade e da Qualidade dos Recursos Hídricos**, Disponível em: <http://ambientes.ambientebrasil.com.br/agua/artigos_agua_doce/variacoes_da_quantidade_e_da_qualidade_dos_recursos_hidricos.html>, Acessado em: 10/10/2017.

AMBIOS ENGENHARIA E PROCESSOS LTDA. **Avaliação de risco à saúde humana por metais pesados em santo amaro da purificação, Bahia**. 2003. Relatório técnico.

Atkins, Peter; Jones, Loretta. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre, 2001. Editora Bookmam.

Barreto, L.V. **Eutrofização em rios brasileiros**, Enciclopédia biosfera, Centro Científico Conhecer, Goiania, 2013.

Bataglion, G.A; Puhl, P; Rau, M; Damatto,S.R; Madureira, L.A.S. **Avaliação de Compostos Lipídicos em Ambiente Anóxico da Lagoa da Conceição, Ilha de Santa Catarina, Brasil, Artigo**. Revista Virtual de Química, V 4, N 4, Florianópolis-SC, 2012.

Bataglion, G.A, **Determinação de biomarcadores geoquímicos em ambiente anóxico da lagoa da conceição (sc)**, Dissertação (Pós-Graduação Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2012.

BDTA – Biblioteca Digital de Tecnologias Ambientais - UNICAMP, **CARACTERÍSTICAS DO ESGOTO SANITÁRIO**, Disponível em: <<http://www.fec.unicamp.br/~bdta/esgoto/esgotocaracteristicas.htm>>, Acessado em: 23/11/2017.

Berg, M.M. **Análise geoquímica de biomarcadores em sedimentos na região de coari – Amazonas, Brasil**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Bem, C.C; Dombroski, L.F. **Manual de procedimento de parâmetros associados a qualidade da água em corpos aquáticos**, Laboratório de Engenharia Ambiental Professor Francisco Borsari Netto, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

Boëchat, I.G.; Adrian, R. **Biochemical composition of algivorous freshwater ciliates: you are not what you eat**, FEMS microbiology ecology 53 (3), 2006.

Boëchat, I.G.; Guecker, B.; Giani, A. **Impacts of agricultural land use on ecosystem structure and whole-stream metabolism of tropical Cerrado streams**, Freshwater Biology 54 (10), 2009.

Boëchat, I.G; KRUGER,A; CHAVES,R.C.; GRAEBER,D;GUCKER,B. **Land-use impacts on fatty acid profiles of suspended particulate organic matter along a larger tropical river**. Science of the Total Environment, 2014.

Brocks, J. J., Summons, R. E. **Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. Tratise on Geochemistry**, v. 8, p. 63-115, 2003.

Campos, F.M., Duarte, L.M., **Cianobactérias: um panorama geral**. Disponível em: <<https://www.ecodebate.com.br/2011/10/28/cianobacterias-um-panorama-geral-artigo-de-fernanda-de-matos-campos-e-lourdes-maria-duarte/>>. Acessado em: 29/10/2017.

Chapra, S. C. **Surface water-quality modeling**. WCB/McGraw-Hill. New York. 1997.

Clement, R. **Tolerance to zinc and cadmium and accumulation of zinc by gram-negative marine-bacteria - relationship to their respiration type**. CANADIAN JOURNAL OF MICROBIOLOGY, v. 31, n. 9, p. 793-798, 1985

Collina, E.K., **A contribuição dos biomarcadores na geoquímica marinha**, Monografia (Graduação Oceanografia), Fundação Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande, 2011.

Cornelli, R.; Schneider, V.E.; Bortolin, T.A.; Cemin, G.; Dos Santos, G.M. **Análise da Influência do Uso e Ocupação do Solo na Qualidade da Água de Duas Sub-Bacias Hidrográficas do Município de Caxias do Sul**, SCIENTIA CUM INDUSTRIA (SCI. CUM IND.), v.4, N. 1, 2016.

Ewing, Galen W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. São Paulo, 2002. Editora Edgar Blücher.

Fagar - Faro gestão de água e resíduos. **Importância da água**. Disponível em: <http://www.fagar.pt/index.php?option=com_content&view=article&id=52&Itemid=76>. Acessado em: 15/10/2017.

Gongalves, G.W.P.S. **Urbanização e qualidade da água: monitoramento em lagos urbanos de Londrina-PR**, Dissertação (Pós-Graduação em Geografia), Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

Hedges, J.I.; Clark, W.A.; Cowie, G.L. **Organic Matter Sources to the Column and Surficial Sediments of a Marine Bay**, Limnology and Oceanography, v.33, 1988.

ICZ - Instituto de metais não ferrosos. **Zinco e Meio Ambiente**. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/zinco-meio-ambiente.php>>. Acessado em 18/02/2018.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2010). **Censo Demográfico – 2010: Resultados Preliminares**. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 28/10/2017.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2008). **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (2008)**. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 21/03/2018.

Killops, S.D.; Killops, V.J. **An Introduction to Organic Geochemistry**; John Wiley New York, (1993).

Kramer, R.D. **Bacia hidrográfica do alto Iguaçu: Caracterização física e química e determinação de diclofenaco ibuprofeno e paracetamol**,

Dissertação (Mestrado), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

Laureillard, J.; Pinturier, L; Fillaux, J; Saliot, A. **Organic geochemistry of marine sediments of the Subantarctic Indian Ocean sector: Lipid classes-sources and fate**, Deep-Sea Research II, 44, 1997.

Leal, J. **O que sustenta os ecossistemas aquáticos?** Laboratório de Limnologia/UFRJ, Disponível em: <<https://limnonews.wordpress.com/2015/05/09/o-que-sustenta-os-ecossistemas-aquaticos>>. Acessado em 20/11/2017.

Leithold, J. **Variabilidade espacial e temporal da matéria orgânica no ecossistema aquático nas bacias hidrográficas do alto e médio Iguazu**. Dissertação (Pós-Graduação). Universidade Federal do Paraná, 2017.

Jiménez Martínez, A.E. **Utilização de ácidos graxos como traçador de fontes de material orgânico em sedimentos em suspensão do rio Barigui**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, PR, 2017.

Marzzoco, A.; Torres, B.B. **Bioquímica Básica**. 4.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2015. p.92-95.

Nelson, D. L; Cox, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 5o ed. Porto Alegre, 2011.

Neto, R.R.; Madureira, L.A.S. **Caracterização de Biomarcadores nos Sedimentos da Lagoa do Peri, Ilha de Santa Catarina, SC**. Rio Claro – SP, Acta Limnologica Brasiliensis, 12, 2000.

Peixoto, A.L.C. **Ozonização catalítica do chorume proveniente do antigo aterro controlado da cidade de Guaratinguetá-SP utilizando os íons Fe²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ e Cr³⁺**. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

Press, F.; Siever, R.; Grotzinger, J.; Jordan, T.H.; **Para entender a terra**. 4ª Edição, Estados Unidos, 2006.

Portes, E. V. S. **Marcadores Geoquímicos em Amostras de Sedimentos do Lago Coari, AM, Brasil**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro– UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, 2010.

Ribeiro-filho, M.R.; Siqueira, J.O. & Simão, J.B.P. **Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos**. R. Bras. Ci. Solo, 25:495-507, 2001.

Seguel, C.G.; Mudge, S.M.; Salgado, C.; Toledo, M. **Tracing Sewage in the Marine Environment: Altered Signatures in Conception Bay, Chile**, Water Research, v.35, pp. 4166-4174, 2001.

Silveira, S. **Paraná história e geografia**. Disponível em: <<http://sanderlei.com.br/PT/Ensino-Fundamental/Educacao-Index>>. Acessado 15/11/2017.

Sousa, M. E.; Santos Filho, N. E. da S.; Pereira, L. A.; Lyra, L. H. B. **Diagnóstico e monitoramento do assoreamento no rio São Francisco entre Petrolina-PE**

e Juazeiro-BA, Revista da Casa da Geografia de Sobral (RCGS), v.15, n.1, 2012.

Salati, E.; Lemos, H. M.; Salati, E. **Água e o desenvolvimento sustentável**. Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação. 2.ed, São Paulo, 2002.

Stefens, J.L., **Caracterização Molecular de Compostos Biogênicos e Antropogênicos em Sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ)**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. ,2006.

Vecchia, I.D., **Uso de Biomarcadores geoquímicos na avaliação da contaminação antropogênica na enseada de porto belo, sc**, Relatório (estágio), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2009.

Volkman, J.K.; Barret, S.M.; Blackburn, S.L; Mansour, M.P.; Sikes, E.L.; Gelin, F. **Microalgal Biomarkers: A Review of Recent Research Developments**, Organic Geochemistry, v. 29, 1998.

Von Sperling, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Departamento de Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais. 1996.

Yamamoto, C.R.G. **Wetlands na região metropolitana de Curitiba-PR: diagnóstico, conflitos socioeconômicos e desafios de gestão**. 2011. 197 (Doutorado). Programa de pós graduação em geografia, Universidade Federal Do Paraná, Curitiba.