

XXIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HIDRÍCOS

AVALIAÇÃO DA DEPOSIÇÃO DOS n-ALCANOS NO SEDIMENTO EM SUSPENSÃO A FIM DE SE IDENTIFICAR A FONTE DA MATÉRIA ORGÂNICA

Carlos Eduardo Galoski¹; Angela Ethelis Jimenez Martines²; Gilson Bauer Schultz³; Irani dos Santos⁴; Sandro Froehner⁵

RESUMO – Os processos erosivos que ocorrem em bacias hidrográficas podem carrear para dentro do corpo d'água, sedimentos contendo nutrientes, metais pesados e contaminantes de origem orgânica podendo prejudicar o ecossistema local, e a população ribeirinha. Deste modo, para o entendimento da origem das fontes de sedimento, e tomadas de decisão, utilizou-se os n-alcenos como elemento traçador, por estar presente na cera epicuticular das plantas, rotulando assim o solo presente, além de ser um composto insolúvel e resistente à degradação. Desta forma, teve-se por objetivo avaliar a deposição dos n-alcenos no sedimento em suspensão, por períodos de amostragem, a fim de se identificar a fonte da matéria orgânica. A área de estudo encontra-se na bacia do rio Saci (Rio Negrinho – SC). Coletaram-se amostras de sedimento em suspensão por períodos. As concentrações de n-alcenos extraídas das amostras foram quantificadas em GC/MS. Os resultados foram analisados por meio de índices. As concentrações de n-alcenos extraídas dos sedimentos denotaram como sendo fonte de plantas terrígenas, oriundas de árvores. Estes resultados servem de ferramenta auxiliar, para uma boa gestão de uma bacia hidrográfica, com importantes informações sobre as fontes contribuintes de sedimentos para os corpos hídricos.

ABSTRACT– Erosive processes occurring in river basins can lead into the body of water, sediments containing nutrients, heavy metals and contaminants of organic origin that may harm the local ecosystem and the riverine population. Thus, for the understanding of the origin of the sediment sources, and decision making, the n-alkanes were used as tracer element, because it is present in the epicuticular wax of the plants, thus labeling the present soil, besides being an insoluble compound and resistant to degradation. The objective of this study was to evaluate the deposition of n-alkanes in suspended sediments, by sampling periods, in order to identify the source of the organic matter. The study area is located in the Saci river basin (Rio Negrinho - Brazil). Sediment samples were collected in suspension for periods. The concentrations of n-alkanes extracted from the samples were quantified in GC/MS. The results were analyzed by means of indices. The concentrations of n-alkanes extracted from the sediments denoted as being source of terrigenous plants, originating from trees. These results serve as an auxiliary tool for good river

1) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Paraná – UFPR, Av. Cel. Francisco H. dos Santos, 100 – Jardim das Américas, Curitiba – PR, 81530-000, (41) 3361-3012, eduardogaloski@hotmail.com

2) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Paraná – UFPR, Av. Cel. Francisco H. dos Santos, 100 - Jardim das Américas, Curitiba - PR, 81530-000, (41) 3361-3012, aethelis90@gmail.com

3) Programa de Pós-Graduação em Geografia da Universidade Federal do Paraná – UFPR, R. Evaristo F. Ferreira da Costa, 384-392 - Jardim das Américas, Curitiba - PR, 82590-300, (41) 3361-3450, gilsonb.schultz@gmail.com

4) Departamento de Geografia da Universidade Federal do Paraná – UFPR, R. Evaristo F. Ferreira da Costa, 384-392 – Jardim das Américas, Curitiba – PR, 82590-300, (41) 3361-3450, irani69@gmail.com

5) Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Paraná – UFPR, Av. Cel. Francisco H dos Santos, 100 – Jardim das Américas, Curitiba – PR, 81530-000, (41) 3361-3012, froehner@ufpr.br

basin management, with important information on the contributing sources of sediment to the water bodies.

Palavras-Chave – n-Alcanos, Sedimento, *Pinus taeda*

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. 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. (Palazón et al., 2016; Haddadchi et al., 2013; Collins et al., 2010).

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). Desta forma, por meio da identificação dos elementos rastreadores, é possível identificar as contribuições nos sedimentos, com as fontes (solo) de origem, contando com o auxílio de análises químicas e índices e razões (Palazón, 2016; Clarke e Minella, 2016).

Dentre os elementos rastreadores, 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 et al., 2016; Wang et al., 2015; Sarkar et al., 2014; Sáñez et al., 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 (Chen et al., 2016).

Desta forma, neste estudo, buscou-se avaliar a deposição dos n-alcanos no sedimento em suspensão, por períodos de amostragem, para que assim, se possa identificar a fonte da matéria orgânica.

2. METODOLOGIA

2.1. Área de estudo

A área de estudo localiza-se no município de Rio Negrinho – SC, Planalto Norte Catarinense, mais precisamente na bacia hidrográfica do rio Saci, que 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 além de estradas não pavimentadas localizadas nos divisores das bacias (3,8% da área da bacia). O piso florestal é formado de gramínea com altura entre 5 e 10 cm, adjunto de *Pinus taeda*.

2.2. Coleta das amostras de sedimento em suspensão e dados de precipitação

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 1), representando a acumulação do material em 5 diferentes momentos, conforme os períodos pré-estabelecidos (Tabela 1). O amostrador foi colocado no exutório da bacia hidrográfica do rio Saci.

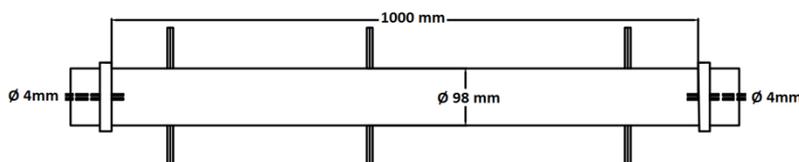


Figura 1 - Desenho esquemático ilustrativo do amostrador utilizado na captação do sedimento em suspensão no decorrer do tempo (vista superior).

Tabela 1 - 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

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 sedimento, foram armazenadas em freezer a -20 °C, até o período de análise. Para a análise, todas as amostras foram secas em estufa a 40 °C por 48 h, seguido de peneiramento para obtenção de material com tamanho inferior a 2 mm.

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, localizada a 280 m da área de estudo.

2.2. Extração de n-alcenos

Os n-alcenos foram extraídos e separados com a seguinte metodologia: primeiro, o extrato lipídico foi extraído com 10 mL de DCM:MeOH 2:1 (v/v). A mistura foi sonificada durante 30 minutos (4x). O extrato foi concentrado e seco com fluxo de nitrogênio. Os n-alcenos foram extraídos do extrato lipídico utilizando uma coluna cromatográfica com sílica e sulfato de sódio, utilizando como solvente n-hexano. Os n-alcenos foram quantificados em um cromatógrafo gasoso (GC 430 Varian) acoplado a um detector de massa (MS-220 Varian).

2.3. Análises de dados

Utilizou-se o Índice de Preferência de Carbono (CPI) (Zhang et al., 2006) e Índice de Hidrocarbonetos de Vegetação (HVI) (Tareq et al., 2005). Tais índices foram utilizados como ferramenta auxiliar para discriminar a origem dos n-alcenos presentes nos sedimentos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da Figura 2, verificam-se as concentrações de n-alceno nos sedimentos em suspensão, e na Figura 3 verifica-se a precipitação ocorrida, ambos para os respectivos períodos de amostragem.

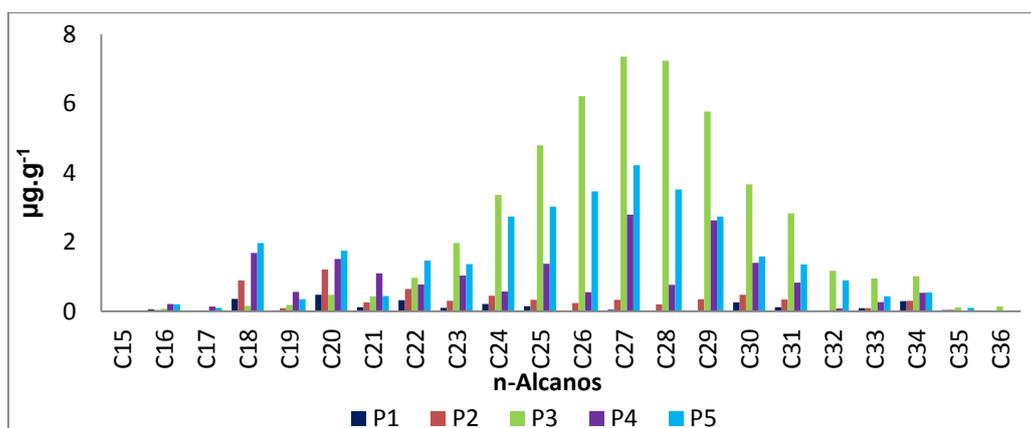


Figura 2 – Concentrações totais de n-alcenos nas amostras de sedimento em suspensão para cada período de coleta.

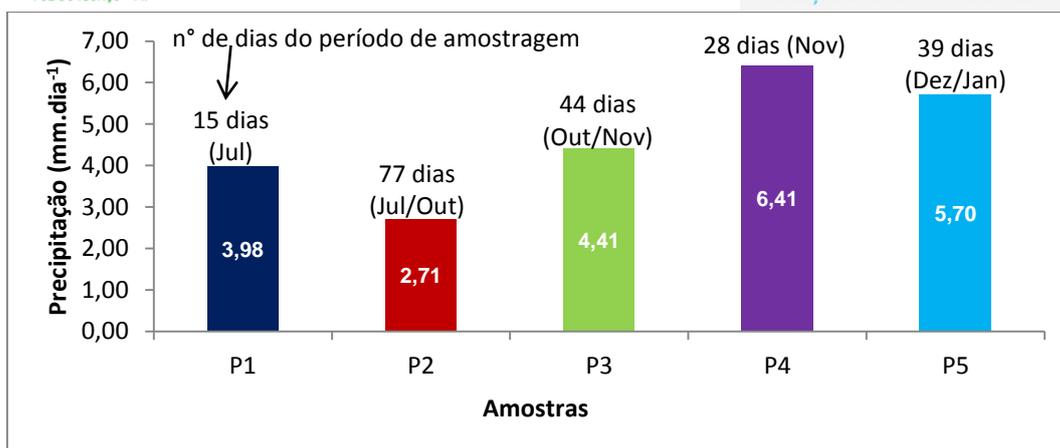


Figura 3 – Precipitação ocorrida para cada período de amostragens.

As análises das concentrações de n-alcenos nos sedimentos para o período 1 (P1) demonstraram possuir a menor concentração de n-alcenos em comparação aos outros períodos de amostragem, com predominância de n-alcenos de cadeia média de numeração par (C18, C20, C22), com maior pico para C20 (0,5 µg.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 outros organismos aquáticos, 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, C18, C20 e C22, com pico para C20 (1,2 µg.g⁻¹), no entanto, também se verificou concentrações para a cadeia carbônica longa de C26 até C35. 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 C18, e continuando nas cadeias carbônicas longas, até C36, com pico presente nas cadeias carbônicas C27 (7,3 µg.g⁻¹) e C28 (7,2 µg.g⁻¹). 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, há a presença de concentrações de n-alcenos de cadeias carbônicas médias, como cadeias carbônicas longas, mas com pico de concentração para C27 (2,8 µg.g⁻¹), seguido de C29 (2,6 µg.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 oriunda 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 C27 (4,2 µg.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 *posteriori*, no decorrer da estação ou estação seguinte (Antoneli e Francisquini, 2015).

Na Figura 4, podem-se visualizar os valores dos índices de n-alcenos obtidos para cada período de coleta de sedimento em suspensão.

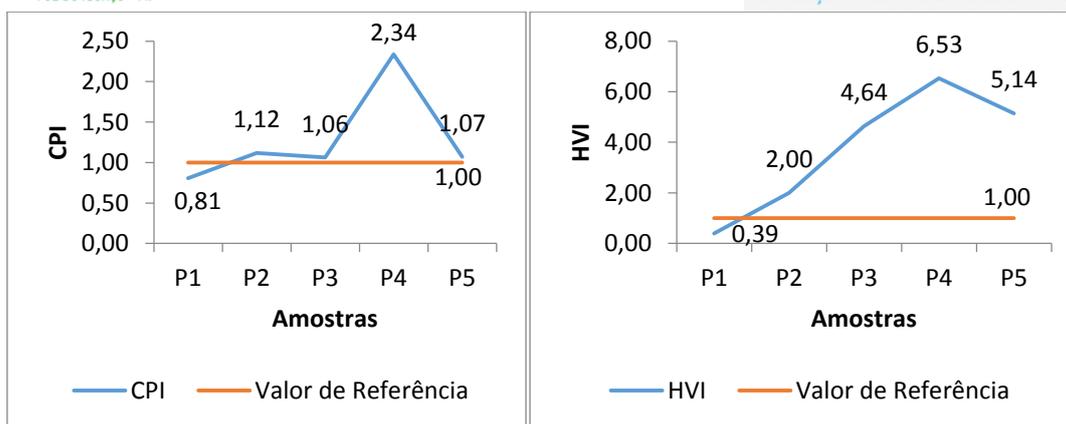


Figura 4 - Valores dos índices para cada período de amostragem de sedimento em suspensão.

O CPI, para as amostras de sedimento apresentaram valores variando de 0,81 a 2,34, com média de 1,28. Estes valores de CPI, superiores a 1, indicam a predominância de n-alcenos oriundos de fontes biogênicas, como plantas terrestres superiores, e os inferiores a 1, são oriundos de plantas e organismos aquáticos (Wang et al., 2015; Sáñez et al., 2013). O indicador HVI, demonstrou valores entre 0,39 até 6,53, com média de 3,74, o que significa que a origem dos n-alcenos é de árvores, pois apresentam valores superiores a 1. Valores inferiores a 1 denotam origem de gramíneas (Tareq et al., 2005).

A partir dos valores apresentados, pode-se observar que nos períodos de maior incidência pluviométrica (P3, P4 e P5), os n-alcenos verificados nos sedimentos tinham como origem as plantas terrestres, mais precisamente as árvores, como fonte de origem, e por a área de estudo apresentar o plantio de pinus em sua maioria (74,8% da área da bacia), entende-se que as principais fontes de sedimentos sejam oriundas deste tipo de uso e ocupação do solo, tal qual foi predito por meio dos índices, e corroborado pela análise dos n-alcenos, apresentando compostos de cadeia carbônica longa (C25-C36), que são encontrados nas plantas terrestres, além disso, a análise do índice pluviométrico demonstrou ser um processo erosivo de grande participação no carreamento de material orgânico para o corpo hídrico.

Desta forma, os resultados deste estudo mostra 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 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)

Assim sendo, conforme mencionado pelo Wang et al. (2015), os processos que se desenvolvem numa bacia hidrográfica decorrente das atividades humanas, fazendo uma ligação da economia com a natureza, vem por este meio, mesmo que sem dolo, interferir no ecossistema natural, ocasionando assim, modificações ambientais na bacia hidrográfica explorada, desta maneira, é de suma importância o emprego de medidas mitigadoras para os efeitos adversos.

4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados, conclui-se que a análise de sedimento suspenso por períodos mostrou haver maior concentração de n-alcanos 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.

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 de contribuir para empresas do ramo de silvicultura, no tange 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

- ANTONELI, V., FRANCISQUINI, V. (2015). *“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.
- CHEN, F., FANG, N., SHI, Z. (2016). *“Using biomarkers as fingerprint properties to identify sediment sources in a small catchment”*. Science of the Total Environment. v.557–558, p. 123–133.
- CLARKE, R.T., MINELLA, J.P.G. (2016). *“Evaluating sampling efficiency when estimating sediment source contributions to suspended sediment in rivers by fingerprinting”*. Hydrological Processes. v.30, p. 3408–3419.
- COLLINS, A.L., WALLING, D.E., WEBB, L., KING, P. (2010). *“Apportioning catchment scale sediment sources using a modified composite fingerprinting technique incorporating property weightings and prior information”*. Geoderma. v.155, p. 249–261.

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

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

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

PALAZÓN, L., LATORRE, B., GASPAS, L., BLAKE, W.H., SMITH, H.G., NAVAS, A. (2016). “*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.

SÁNEZ, J., FROEHNER, S., FALCÃO, F. (2013). “*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.

SARKAR, S., WILKES, H., PRASAD, S., BRAUER, A., RIEDEL, N., STEBICH, M., BASAVAIAH, N., SACHSE, D. (2014). “*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.

SCHULLER, P., WALLING, D.E., IROUMÉ, A., QUILODRÁN, C., CASTILLO, A., NAVAS, A. (2013). “*Using ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb 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.

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

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

WANG, Y., YANG, H., ZHANG, J., XUA, M., WUA, C. (2015). “*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.

ZHANG, Z., ZHAO, M., EGLITON, G., LU, H., HUANG, C.Y. (2006). “*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.