

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
RECURSOS DA AMAZÔNIA

ESTUDO DA PRESENÇA DE HIDROCARBONETOS
ALIFÁTICOS EM SEDIMENTO DE FUNDO DO
RESERVATÓRIO DA HIDRELÉTRICA DE BALBINA.

DANIELLE DE OLIVEIRA VIEIRA

MANAUS
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
RECURSOS DA AMAZÔNIA

DANIELLE DE OLIVEIRA VIEIRA

ESTUDO DA PRESENÇA DE HIDROCARBONETOS
ALIFÁTICOS EM SEDIMENTO DE FUNDO DO
RESERVATÓRIO DA HIDRELÉTRICA DE BALBINA.

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia
dos Recursos da Amazônia da
Universidade Federal do Amazonas,
como parte do requisito para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia dos Recursos da
Amazônia, área de concentração
Água

ORIENTADORA: Prof^ª. Dra. TEREZA CRISTINA SOUZA DE OLIVEIRA.

MANAUS
2014

Ficha Catalográfica
(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

Vieira, Danielle de Oliveira

V657e Estudo da presença de hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos de fundo do reservatório da hidrelétrica de Balbina / Danielle de Oliveira Vieira. – Manaus, 2014.

94f. il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Recursos da Amazônia) – Universidade Federal do Amazonas.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Tereza Cristina Souza de Oliveira

1. Hidrocarbonetos 2. Sedimentos fluviais 3. Hidrelétrica de Balbina
I. Oliveira, Tereza Cristina Souza de (Orient.) II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CDU 2007 628.19(811.3)(043.3)

DANIELLE DE OLIVEIRA VIEIRA

ESTUDO DA PRESENÇA DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS EM
SEDIMENTO DE FUNDO DO RESERVATÓRIO DA HIDRELÉTRICA DE
BALBINA.

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia
dos Recursos da Amazônia como
requisito para obtenção do título de
Mestre em Engenharia dos Recursos
da Amazônia, área de concentração
Água.

Aprovada em 14 de Fevereiro de 2014

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Tereza Cristina Souza de Oliveira – Orientador (a)
Universidade Federal do Amazonas

Prof. Dra. Maria Lúcia Belém Pinheiro – Examinador (a)
Universidade Federal do Amazonas

Prof. Dr. Ézio Sargentini Junior – Examinador (a)
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia

Manaus
2014

Ao meu esposo,
a minha mãe, ao meu pai, a minha irmã e a minha Sofia,
Por me lembrarem sempre o lado bom da vida.

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Tereza Cristina pela orientação, amizade, conselhos e acompanhamento no desenvolvimento deste trabalho. Que Deus a preserve em sua sensatez, educação, compreensão, humildade e inteligência sempre evidentes.

À CAPES, pela bolsa de estudo e pelo suporte financeiro para viabilização desta Pesquisa.

Ao PPG-ENGRAM por todo apoio dado através das solicitações.

A todos os professores do PPG-ENGRAM por ministrarem suas aulas com didática, experimentos e fomento a pesquisa.

Aos secretários Maurício (PPG-ENGRAM) e Márcia (NIEMA) por viabilizarem com competência e assiduidade todos os trâmites necessários a esta pesquisa.

Ao projeto PIRAHIBA que viabilizou nossas estadias em Balbina e no Rio de Janeiro.

Ao ICMBio e a toda equipe de Balbina, especialmente ao Dr. Gilmar e a Rayane Abreu, que possibilitaram o nosso trânsito entre os pontos de coleta, através da disposição das casas de apoio e dos botes.

Aos pilotos Mateus, Benedito e Juliano que contribuíram arduamente no processo de coleta dos sedimentos e deslocamento nos locais de amostragem.

Ao Professor Dr. Ézio Sargentini (INPA), Marcos Bolson (INPA) e Professora Dra. Cláudia (UEA) por disponibilizarem o liofilizador para liofilização das amostras.

Ao Antônio e a Nilda do CPRM por contribuírem ao processo de análise granulométrica do sedimento.

A Professora Dra. Celeste Yara (UFRJ) por disponibilizar o seu laboratório, com aparelhagens, vidrarias e reagentes para o processo de extração na análise de sedimento. Por todo esforço empregado para tornar possível o processo de análise.

Ao meu amado esposo Jonis por ser paciente, dedicado, amoroso e companheiro sempre.

A minha mãe, a minha irmã e ao meu pai pelo apoio e amabilidade de sempre. Por desejarem o melhor pra mim.

Ao Augusto e a Glece, pela amizade sincera. Pela hospitalidade incomparável. Por terem me amado como uma filha, por terem cuidado de mim. Por receberem eu e meu esposo com abraço do Cristo Redentor. Por me definirem o amor amando. Tornaram o Rio de Janeiro um lugar inesquecível pra mim.

Ao amigos que fiz no MUR-AM. Não poderia me esquecer de vocês. Afinal, essa conquista iniciou-se quando ainda nos dedicávamos a missão nas universidades. Obrigada pelas orações. Que esta missão ganhe cada vez mais força! Que este sonho de amor continue a conquistar almas pra Deus.

Ao meu anjo da guarda, zeloso guardador, por todo cuidado em me reger, guardar, governar e iluminar.

À Nossa Senhora das Graças, Mãe Dulcíssima, por sua poderosa intercessão em minha vida.

A Deus não poderia faltar meus agradecimentos. Obrigada Senhor, por cada um destes teus filhos, que ao cruzar meu caminho deixaram Tua marca de bondade.

"O valor das coisas não está no tempo em que elas duram,
mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem
momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e
pessoas incomparáveis".
(Fernando Pessoa)

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| LISTA DE FIGURAS | i |
| LISTA DE TABELAS | iii |
| LISTA DE SIGLAS | iv |
| RESUMO | v |
| ABSTRACT | vi |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJETIVO | 4 |
| 2.1 Objetivo geral | 4 |
| 2.2 Objetivos específicos | 4 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 3.1 Hidrocarbonetos | 5 |
| 3.2 Hidrocarbonetos alifáticos | 6 |
| 3.3 Índices diagnósticos | 8 |
| 3.3.1 Índice Preferencial de Carbono (IPC) | 11 |
| 3.3.2 Razão Terrestre Aquática (RTA) | 12 |
| 3.4 Vias dos hidrocarbonetos para que cheguem até os ambientes aquáticos. | 14 |
| 3.5 Classificação dos hidrocarbonetos quanto a origem | 16 |
| 3.5.1 Hidrocarbonetos biogênicos | 17 |
| 3.5.2 Hidrocarbonetos petrogênicos | 18 |
| 3.5.3 Hidrocarbonetos pirogênico | 18 |
| 3.6 Influência de fatores físicos e químicos na degradação de hidrocarbonetos | 19 |
| 3.6.1 Temperatura | 19 |
| 3.6.2 Oxigênio | 19 |
| 3.6.3 pH | 20 |
| 3.7 Sedimentos | 21 |
| 4. ÁREA DE ESTUDO | 24 |
| 5. MATERIAIS E MÉTODOS | 28 |
| 5.1 Apresentação e descrição de pontos de coleta | 28 |
| 5.2 Amostragem | 34 |
| 5.2.1 Amostragem e determinação da análise física e química da água | 34 |
| 5.2.2 Amostragem e determinação de hidrocarbonetos alifáticos no sedimento. | 38 |

| | |
|---|----|
| 5.3 Extração de hidrocarbonetos alifáticos | 40 |
| 5.3.1 Limpeza e fracionamento da amostra | 45 |
| 5.4 Preparo e análise granulométrica do sedimento | 48 |
| 6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS..... | 50 |
| 6.1 Análise de parâmetros físicos e químicos da água..... | 50 |
| 6.2 Análise granulométrica do sedimento..... | 60 |
| 6.3 Análise de hidrocarbonetos alifáticos no sedimento..... | 62 |
| 6.3.1 Índices de diagnóstico | 69 |
| 7. CONCLUSÃO | 73 |
| 8. REFERÊNCIAS | 75 |
| APÊNDICE 01 | 84 |
| APÊNDICE 02 | 85 |
| APÊNDICE 03 | 86 |
| APÊNDICE 04 | 87 |
| ANEXO 01 | 88 |
| ANEXO 02 | 91 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|--|------|
| Figura 1 | Fórmulas estruturais dos hidrocarbonetos | p.05 |
| Figura 2 | Fluxograma de classificação dos hidrocarbonetos | p.07 |
| Figura 3 | Fórmula estrutural plana do metano | p.07 |
| Figura 4 | Cromatograma com elevação da linha de base conhecida como MCNR monomodal | p.10 |
| Figura 5 | Ciclo biogeoquímico dos hidrocarbonetos | p.15 |
| Figura 6 | Divisão dos Hidrocarbonetos segundo sua origem | p.17 |
| Figura 7 | Estrutura de um exemplo de n-alcano | p.18 |
| Figura 8 | Mapa mostrando o rio Uatumã | p.24 |
| Figura 9 | Pontos amostrais na Usina Hidrelétrica de Balbino no Rio Uatumã, Presidente Figueiredo | p.25 |
| Figura 10 | Área de floresta alagada (cacaiais) no reservatório da UHE- Balbina | p.26 |
| Figura 11 | Ilustração do reservatório da UHE- Balbina. 1-montante da barragem, 2- jusante da barragem, 3- barragem, 4-fauna aquática, 5- cacaiais, 6- sedimento, 7-terra firme, 8- solo do fundo do reservatório e 9- vegetação terrestre | p.27 |
| Figura 12 | Mapa de distribuição espacial dos pontos de amostragem | p.28 |
| Figura 13 | Ilustração do método de coleta de dados e amostragem nos pontos de coleta | p.29 |
| Figura 14 | Fluxograma do processo de amostragem, extração, fracionamento e determinação cromatográfica | p.34 |
| Figura 15 | Amostragem e determinação de parâmetros físico-químicos | p.35 |
| Figura 16 | Análise de cor e turbidez | p.36 |
| Figura 17 | Amostragem, sistema de filtração a vácuo e pesagem de sólidos em suspensão | p.37 |
| Figura 18 | Autoanalisador de carbono Shimadzu TOCv. | p.38 |
| Figura 19 | Ilustração do procedimento de coleta e armazenamento da amostragem de sedimento | p.39 |
| Figura 20 | Tratamento das amostras para análise de hidrocarbonetos. | p.40 |
| Figura 21 | Banho ultrassônico usado na extração dos Hidrocarbonetos. | p.41 |
| Figura 22 | Cobre retirado das amostras após extração | p.42 |
| Figura 23 | Ativação do cobre em ácido clorídrico, acetona e hexano respectivamente. | p.42 |
| Figura 24 | Processo de extração das amostras | p.43 |
| Figura 25 | Soluções do padrão deuterado tetracosano d-50. | p.44 |
| Figura 26 | Pastilha de amostra para fracionamento. | p.44 |
| Figura 27 | Ativação do algodão em diclorometano por Soxhlet. | p.45 |
| Figura 28 | Preparo da coluna de sílica para fracionamento. | p.46 |

| | | |
|-----------|--|------|
| Figura 29 | Transferência das frações para os vials. | p.46 |
| Figura 30 | Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama | p.47 |
| Figura 31 | Procedimento para determinação granulométrica. | p.48 |
| Figura 32 | Gráfico do pH medido nas quatro coletas realizadas. | p.51 |
| Figura 33 | Gráfico da profundidade medida nas quatro coletas realizadas. | p.52 |
| Figura 34 | Gráfico de oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) medidos nas quatro coletas realizadas. | p.53 |
| Figura 35 | Gráfico de sólidos suspensos medidos nas quatro coletas realizadas. | p.55 |
| Figura 36 | Relação entre oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}), COD - carbono orgânico dissolvido (mg.L^{-1}), SS - sólidos suspensos (mg.L^{-1}) e pH obtidos nas quatro coletas de estudo: 1 - setembro de 2011; 2 - janeiro de 2012; 3 - abril de 2012 e 4 - julho de 2012. | p.56 |
| Figura 37 | Gráfico da transparência medida nas quatro coletas realizadas. | p.57 |
| Figura 38 | Gráfico da turbidez medida nas quatro coletas realizadas. | p.57 |
| Figura 39 | Gráfico da temperatura medida nas quatro coletas realizadas. | p.59 |
| Figura 40 | Valores de pH, condutividade elétrica ($\mu\text{S.cm}^{-1}$), cor (mg Pt L^{-1}) e material húmico (M.H) no rio Uatumã (SANTOS e RIBEIRO, 1988). | p.60 |
| Figura 41 | Comparando composição granulométrica dos pontos de amostragem. | p.61 |
| Figura 42 | Concentração de n-alcenos individuais determinados no sedimento coletado em setembro de 2011. | p.64 |
| Figura 43 | Concentração de n-alcenos individuais determinados no sedimento coletado em abril de 2012. | p.66 |
| Figura 44 | Exemplo de cromatograma de ambiente portuário contaminado por combustíveis fósseis com MCNR, elevação da linha de base. | p.67 |
| Figura 45 | Cromatogramas de n-alcenos determinados na amostra de sedimento do ponto dois de setembro (BP2S). | p.68 |
| Figura 46 | Cromatogramas de n-alcenos determinados na amostra de sedimento do ponto três de abril (BP3A). | p.69 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|----------|--|------|
| Tabela 1 | Fórmulas estruturais de hidrocarbonetos alifáticos | p.08 |
| Tabela 2 | Distribuições predominantes de n-alcenos pela presença de bactérias, algas, zooplâncton e plantas terrestre. | p.09 |
| Tabela 3 | Intervalo de concentrações de alifáticos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sedimentos de diversos ambientes aquáticos | p.11 |
| Tabela 4 | Valores de $C_{\text{máx}}$ e IPC para várias fontes de n-alcenos | p.12 |
| Tabela 5 | Índices diagnósticos e somatório de n-alcenos de diferentes ambientes | p.13 |
| Tabela 6 | Coordenadas para a localização dos pontos de amostragem de água e sedimentos. | p.29 |
| Tabela 7 | Soluções padrões deuterados preparadas e injetadas nas amostras de sedimento. | p.44 |
| Tabela 8 | Programação da temperatura GC/FID | p.47 |
| Tabela 9 | Índices de hidrocarbonetos alifáticos calculados para as amostras de sedimento coletada em setembro de 2011 e abril de 2012. | p.70 |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|------------------------|---|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas e Técnicas |
| BP1A | Balbina ponto um mês de abril |
| BP1S | Balbina ponto um mês de setembro |
| BP2A | Balbina ponto dois meses de abril |
| BP2S | Balbina ponto dois meses de setembro |
| BP3A | Balbina ponto três meses de abril |
| BP3S | Balbina ponto três meses de setembro |
| BP4A | Balbina ponto quatro meses de abril |
| BP4S | Balbina ponto quatro meses de setembro |
| BP5A | Balbina ponto cinco meses de abril |
| BP5S | Balbina ponto cinco meses de setembro |
| BP6A | Balbina ponto seis meses de abril |
| BP6S | Balbina ponto seis meses de setembro |
| BP7A | Balbina ponto sete meses de abril |
| BP7S | Balbina ponto sete meses de setembro |
| DCM | Diclorometano |
| F1 | fração da extração contendo os hidrocarbonetos alifáticos |
| F2 | fração da extração contendo os HPAs |
| F3 | fração da extração contendo polares |
| GC-DIC | cromatografia gasosa com detector por ionização de chama |
| HA | Hidrocarbonetos Alifáticos |
| HPA | Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos |
| IUPAC | União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>) |
| IPC | Índice Preferencial de Carbono |
| ND | não detectável |
| RTA | razão terrestre aquática |
| USEPA | Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (<i>United States Environmental Protection Agency</i>) |
| MCNR | Mistura Complexa não-Resolvida (<i>Unresolved Complex Mixture</i>) |
| <i>C_{máx}</i> | Composto mais abundante |

RESUMO

O reservatório da hidrelétrica de Balbina, cujo rio influente é o Uatumã, inundou cerca de 240 mil ha de floresta tropical. Na área inundada ficaram extensas áreas de floresta natural que alagadas, disponibilizaram matéria orgânica ao corpo hídrico contribuindo a acidez das águas e a formação do sedimento de fundo. A caracterização do sedimento é importante no estudo das mudanças que as atividades antrópicas causam no ambiente natural. Os hidrocarbonetos alifáticos estão entre os compostos que formam o sedimento e são indicadores de eventos naturais e antrópicos no ambiente. Por isso, a determinação dos alcanos individuais e dos índices diagnósticos são importantes na identificação de fontes do material depositado no sedimento. Neste estudo, foi realizada amostragem de água e sedimento do reservatório da UHE- Balbina, em sete pontos de coleta devidamente distribuídos, a primeira coleta foi em setembro de 2010 e as seguintes nos meses de janeiro, abril e julho de 2012. Medidas de oxigênio dissolvido (OD), sólidos suspensos (SS), carbono orgânico dissolvido (COD), turbidez, cor, transparência, pH, temperatura e condutividade elétrica da água do reservatório foram estudadas apresentando comportamento próprio de ambiente rico em matéria orgânica depositada. Análise granulométrica do sedimento mostra percentual de frações finas em torno de 77%. Os hidrocarbonetos alifáticos foram extraídos do sedimento com solventes orgânicos em banho ultrassônico, fracionados em micro coluna de vidro preenchida com sílica gel e cobre ativado e eluídos com 10 mL de hexano e submetido a análise cromatográfica. Os cromatogramas resultantes apresentam predominância de carbonos ímpares sobre os pares, com alta concentração de carbonos de maior massa molecular, especificamente os alcanos C_{27} , C_{29} , C_{31} e C_{33} com ausência de mistura complexa não resolvida (MCNR), mostrando ambiente de aporte biogênico com registros de queima onde C_{27} é o composto abundante. A concentração de n-alcanos totais mostra-se próximo dos valores registrados em ambientes onde o aporte biogênico é significativo e bem abaixo dos valores registrados em ambiente contaminado por petróleo. Os valores da razão terrestre e aquática (RTA) foram maior que um, significando predominância de fontes terrígenas sobre fontes aquáticas e o índice preferencial de carbono (IPC) variou de 1,2 a 30 indicando aporte biogênico e registros de queima.

Palavras-chave: hidrelétrica, hidrocarbonetos, n-alcanos e sedimento.

ABSTRACT

The reservoir of the Balbina hydroelectric, whose influential Uatumã river is, flooded about 240 thousand hectares of rain forest. In the flooded area were extensive areas of natural forest wetlands have provided organic matter to the water body contributing acidity of water and formation of the bottom sediment. The characterization of the sediment is important in the study of the changes that human activities have on the natural environment. Aliphatic hydrocarbons are among the compounds, which form sediment and are indicators of natural and anthropogenic environmental events. Therefore, the determination of the individual alkanes and are important diagnostic index in identifying sources of material deposited in the pellet. This study was conducted water sampling and sediment - Balbina hydroelectric reservoir in seven collection points properly distributed, the first collection was in September 2010 and the following months of January, April and July 2012. Measures dissolved oxygen (OD), suspended solids (SS) , dissolved organic carbon (DOC) , turbidity , color, transparency, pH, temperature and conductivity of the water reservoir were studied presenting own behavior environment rich in organic matter deposited . Particle size analysis shows the percentage of fine sediment fraction shows around 77 %. Aliphatic hydrocarbons are extracted from the pellet with organic solvents in ultrasonic bath fractionated micro glass column filled with silica gel, activated copper and eluted with 10 mL hexane, and subjected to gas chromatographic analysis. The resulting chromatograms show a predominance of odd carbon over the pairs with high carbon concentration of higher molecular weight, specifically C₂₇, C₂₉, C₃₁ and C₃₃ with no unresolved complex mixture (MCNR) alkanes, showing biogenic contribution to environmental records burning where C₂₇ is abundant compound. The concentration of total n- alkanes shows up near the amounts recorded in environments where biogenic contribution is significant and well below the values recorded in petroleum - contaminated environment. The values of terrestrial and aquatic ratio (RTA) were greater than one, meaning predominance of terrigenous sources on aquatic sources and preferred carbon content (IPC) ranged from 1.2 to 30 contribution and records indicating biogenic burning .

Keywords: hydroelectric, hydrocarbons, n- alkanes and sediment.

1. INTRODUÇÃO

As transformações ambientais naturais ou antrópicas podem afetar tanto a produção como a preservação da matéria orgânica depositada, estudá-la a partir da determinação de compostos orgânicos pode auxiliar na dedução de muitos fatores sobre o ecossistema e os ambientes passados (LOURENÇO, 2003).

A matéria orgânica faz parte da formação do sedimento, compartimento este também formado por deposições atmosféricas, intemperismo e erosão de rochas, solos e barrancos de rios que são transportados através das águas, por organismos vivos ou degradados no ecossistema aquoso. Os sedimentos por serem susceptíveis ao transporte pelas águas superficiais não se restringem a uma área particular de bacias hidrográficas. Ele, é componente importante no ambiente aquático, formando uma variedade de habitats (NASCIMENTO, 2003).

O estudo do sedimento é importante em pesquisas de contaminação ambiental. Isto porque são reservatórios, transportadores e fontes de contaminantes e nutrientes (ESTEVES, 1998; EMIDIO, 2010). Processos envolvidos na formação do sedimento cooperam na liberação e/ou adição de moléculas e íons no ambiente, que são dependentes da composição química e biológica da água (MANAHAN, 1994). Ele tem sido muito utilizado em estudos de caracterização, identificação e de degradação de marcadores moleculares (PRINCE *et al.*, 1994; SOCLO, *et al.*, 2000; TAM, *et al.*, 2001; MENICONI, *et al.*, 2002; YUNKER e MACDONALD, 2002; GREWOOD e SUMMONS, 2003; OLIVEIRA, 2007).

Marcadores moleculares em evidência são os hidrocarbonetos encontrados no ambiente como uma mistura complexa proveniente de plantas terrestres e/ou aquáticas, bactérias, fungos, zooplâncton entre outros. (YUNKER *et al.*, 2002; COMMENDATORE e ESTEVES, 2004; VOLKAMN, 2005; OLIVEIRA, 2010). São compostos químicos apolares (hidrófobos), o que favorece sua associação a partículas sólidas (CELINO, 2006; EMIDIO, 2010; SÁNEZ, 2013). Determinações de hidrocarbonetos em sedimentos são utilizadas na avaliação das fontes de contaminação e na caracterização de derramamentos de petróleo, além de informar sobre o estágio da degradação do petróleo.

Os hidrocarbonetos podem ser formados na combustão do carvão, do petróleo e da madeira (GRIMER *et al.*, 1983; RIBEIRO, 2005), sendo a pirólise da matéria orgânica considerada principal fonte dos hidrocarbonetos para o ambiente aquático (SUESS, 1976;

NEFF, 1985). Assim, dividem-se em três as fontes de hidrocarbonetos: pirogênicas, petrogênicas e biogênicas (CELINO, 2008).

A distinção entre fontes biogênicas e petrogênicas pode ser realizada através do estudo de n-alcenos, uma classe de hidrocarbonetos alifáticos, os quais oriundos de atividade antropogênica, tornam-se indicativos da presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) no corpo hídrico. Os n-alcenos são usados como biomarcadores por apresentarem diferenças no tamanho e distribuição da cadeia carbônica (CARREIRA *et al.*, 2009; EMIDIO, 2010).

A identificação e a quantificação de hidrocarbonetos alifáticos também é usada na determinação de fontes de contaminação por combustão, grau de degradação de óleo e derivados no ambiente aquático. Tudo isto porque, cada fonte impõe uma característica própria na sua distribuição. (OLIVEIRA, 2007; MEIRE, 2006).

Investigações sobre contaminações em sistemas aquáticos, causadas por substâncias tóxicas persistentes (STP) tem ganhado cada vez mais importância (NEFF, 1984; COLOMBO *et al.*, 2000; WARREN *et al.*, 2003; SÁNEZ, 2013). Isto porque, são resistentes à degradação ambiental, relativamente tóxicas e potencialmente dispersivas, podendo assim atingir regiões distantes de sua origem (UNEP, 2003). Dentre estas substâncias tóxicas estão os HPA, os quais também se inserem entre os poluentes orgânicos persistentes (MEIRE, 2006). O estudo de hidrocarbonetos alifáticos pode indicar a presença destes HPA de origem antrópica.

A comunidade internacional tem alertado para a importância do controle dessas substâncias, determinando a eliminação global através da “Convenção de Estocolmo”. Isto se deve as características de alta estabilidade química e relativa lipofilicidade, que geram entre outros efeitos deletérios, bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia trófica tornando as STP perigosas para a saúde e o ambiente (NEFF, 1984; MACDONALD *et al.*, 2002; MEIRE, 2006).

O reservatório da usina hidrelétrica de Balbina, área de estudo desta pesquisa, localiza-se no Amazonas, região de maior área hidrográfica do Brasil, algo em torno de 70% da água doce disponível no território brasileiro. Contudo, são poucas as informações sobre as características e qualidade das águas desta região, o que se deve, principalmente, às suas dimensões e complexidade (CUNHA, 2006).

A Amazônia, apesar de ser a região de maior floresta tropical, vem sofrendo diminuição de sua vegetação em virtude de desmatamentos e queimadas indiscriminadas. O reservatório da hidrelétrica de Balbina, com aproximadamente 2.400 Km² inundou cerca de 240 mil ha de

floresta tropical, afetando diretamente a biodiversidade terrestre e aquática. Na área inundada ficaram extensões de floresta natural que alagadas, disponibilizaram matéria orgânica e nutrientes ao corpo hídrico (BALDISSERI, 2005).

As plantas que ficam submersas ao morrerem sofrem decomposição, liberam gás carbônico e metano (KEMENES, 2008; FEARNSSIDE, 2008), mas além destes, liberam também compostos orgânicos que se depositam no material em suspensão e no sedimento de fundo do reservatório. Assim, pode-se inferir que é maior a probabilidade de se encontrar neste local hidrocarbonetos provenientes de fonte biogênica.

Identificou-se neste estudo os hidrocarbonetos alifáticos presentes no sedimento de fundo do reservatório da hidroelétrica de Balbina. De forma que, possa servir como referência sobre a presença de marcadores moleculares, os hidrocarbonetos, em ambiente aquático, fornecendo conhecimento sobre diferentes origens de hidrocarbonetos, servindo de comparação junto às inferências sobre contaminação de hidrocarbonetos na Amazônia.

Determinações de parâmetros físicos e químicos da água como pH, oxigênio dissolvido (OD), condutividade, temperatura, carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos suspensos (SS), turbidez e cor também foram realizadas. Realizou-se estas medidas, para complementar o estudo do ambiente hídrico. Também, realizou-se análise granulométrica do sedimento para verificar principalmente o percentual de argila e silte, grãos de maior fixação de hidrocarbonetos.

Desta forma, o presente estudo trata da identificação e caracterização de hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos de fundo do reservatório da hidroelétrica de Balbina, na Amazônia, que somadas a análise física e química da água visa contribuir na construção de banco de dados que agregue conhecimento aos estudos já existentes de hidrocarbonetos em ambientes aquáticos, sobretudo na região Amazônica, onde ainda é escasso o registros desses marcadores orgânicos.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Avaliar a fonte e a distribuição de hidrocarbonetos em sedimento de fundo do reservatório da hidrelétrica de Balbina.

2.2 Objetivos específicos

- Identificar hidrocarbonetos alifáticos (HA), para auxiliar em estudo de diferentes fontes de matéria orgânica em amostras de sedimentos do reservatório hidrelétrico de Balbina;
- Analisar variáveis físicas e químicas, como: pH, condutividade, turbidez, transparência, oxigênio dissolvido, temperatura, carbono orgânico e sólidos suspensos.
- Avaliar o comportamento do nível dos hidrocarbonetos alifáticos no período chuvoso e seco;
- Obter entre os compostos estudados os índices de diagnósticos IPC e RTA para identificar as principais contribuições de hidrocarbonetos;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos naturais são compostos químicos formados somente por átomos de carbono (C) e de hidrogênio (H). A cadeia carbônica podem juntar-se átomos de oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) originando diferentes compostos de outros grupos funcionais (SOLOMONS, 2005) (FIGURA 1). São economicamente importantes por constituírem a maioria dos combustíveis minerais como carvão, petróleo e gás natural, também os biocombustíveis como plástico, ceras, solventes e óleos (MIGUEL, 2008).

São compostos que apresentam uma boa estabilidade química em água e sedimentos. São compostos químicos apolares (hidrófobos), característica que limita a solubilidade na água e aumenta a tendência de associação a partículas sólidas (CELINO, 2006). Há várias fontes desses compostos e sua distribuição varia muito de uma área para outra (LOURENÇO, 2003).

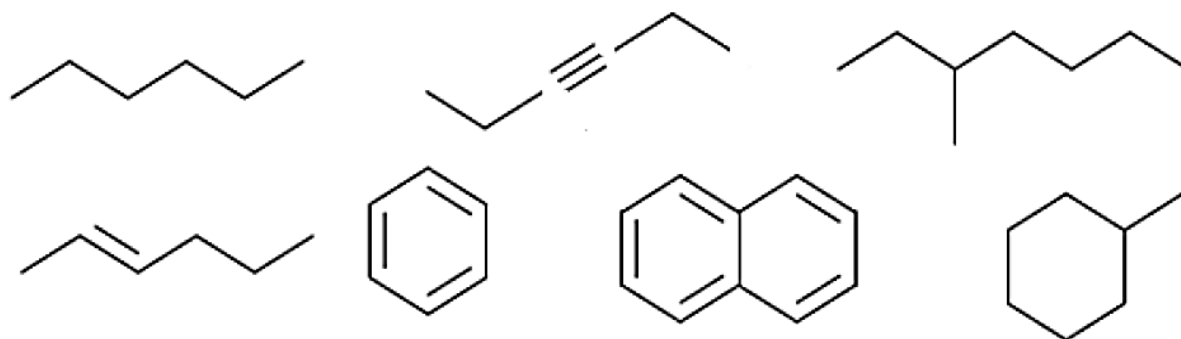


Figura 1 – Fórmulas estruturais dos hidrocarbonetos (LIMA, 2012).

Os hidrocarbonetos normalmente encontrados no ambiente, originam-se de processos naturais ou são introduzidos no ambiente através de atividades antrópicas. Os hidrocarbonetos são compostos químicos presentes na constituição da matéria orgânica de origem vegetal e animal e na composição do petróleo.

Por serem substâncias lipofílicas e de baixa reatividade no ambiente, acumulam-se nos ambientes naturais, especialmente nos sedimentos, onde facilmente se bioconcentram e bioacumulam (SCHWAZENBACH *et al.*, 1995; TOLOSA *et al.*, 2004; FERREIRA, 2010)

A classificação dos hidrocarbonetos baseia-se na organização das cadeias carbônicas, dividindo-se basicamente em hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos e aromáticos (MORRISON & BOYD, 2002; SOLOMONS, 2005).

3.2 Hidrocarbonetos alifáticos

Os hidrocarbonetos mais citados para avaliação ambiental são os alifáticos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Dentre os alifáticos encontram-se os n-alcanos, os quais são compostos de cadeia aberta, em geral, de C₁₀ a C₄₀ utilizados como indicadores na determinação da origem dos hidrocarbonetos (LOPES, 2010)

Os hidrocarbonetos alifáticos são compostos com ligações simples, duplas ou triplas, podendo ser de cadeia linear ou ramificada, e podem ser compostos de cadeia aberta ou de cadeia fechada (FIGURA 2).

1. Hidrocarbonetos alifáticos de cadeia aberta: alcanos (apenas com ligações simples), alcenos (compostos com pelo menos uma ligação dupla) e alcinos (compostos com pelo menos uma ligação tripla).
2. Hidrocarbonetos alifáticos de cadeia fechada: compostos cíclicos como cicloalcanos, cicloalcenos e aromáticos.

Os hidrocarbonetos alifáticos possuem como característica principal a baixa polaridade e estão entre o maior grupo de substâncias presentes no petróleo, classificados em n-alcanos (n-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) e cicloalcanos (naftênicos) (YAMADA, 2006).

Os hidrocarbonetos alifáticos se dividem em: n-alcanos ou parafinas, alcanos ramificados e alcenos. Alcanos são hidrocarbonetos de cadeia aberta e saturada que apresenta somente ligação simples entre os átomos de carbono. O termo parafinas vem do latim parum = pequena + affinis = afinidade, e significa pouco reativas.

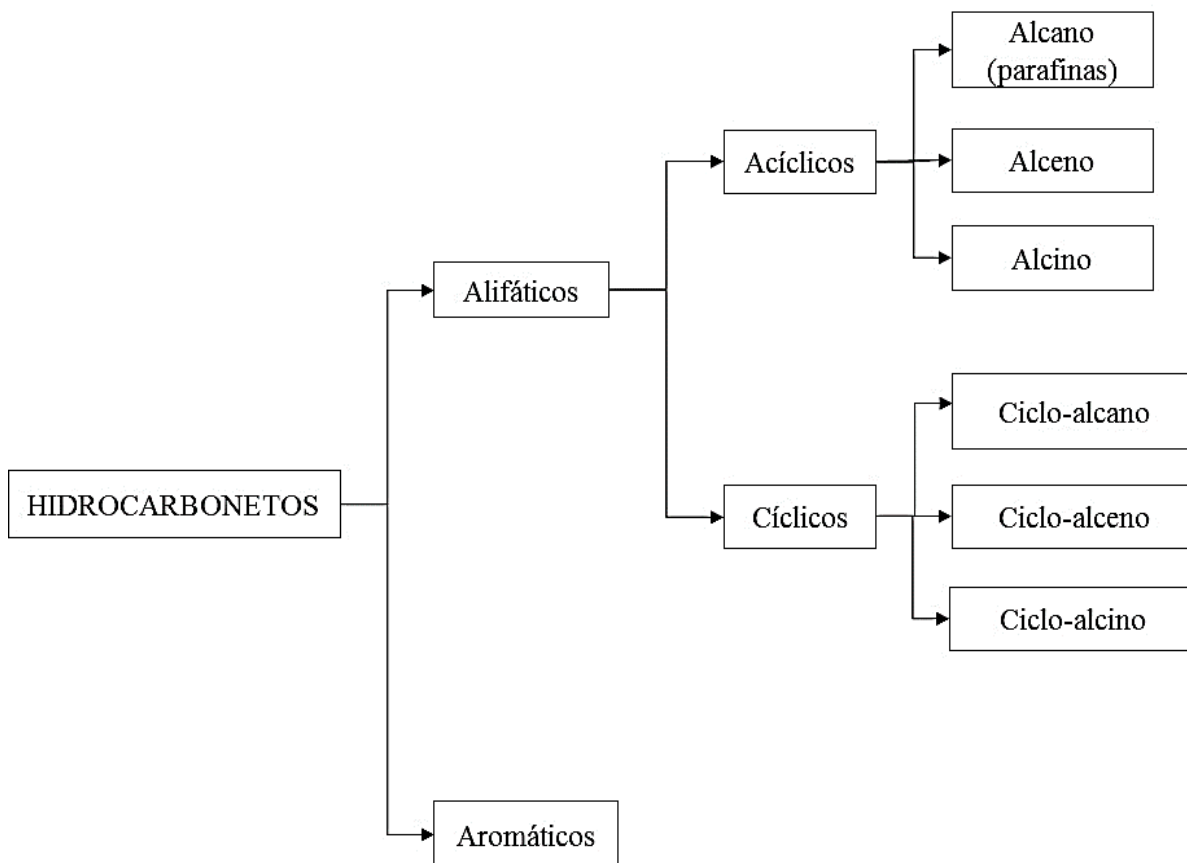


Figura 2. Fluxograma de classificação dos hidrocarbonetos adaptado de Solomons, 2005 e Morrison & Boyd, 2002.

O menor dos alcanos é metano (FIGURA 3). Algumas das propriedades físicas dos alcanos é que a temperatura ambiente (25 °C) até 4 átomos de carbono em cadeia linear estão na forma de gases, o n-alcanos de C₅ até C₁₇ são líquidos e os n-alcanos com mais de 18 átomos de carbono são sólidos (BENTO, 2005).

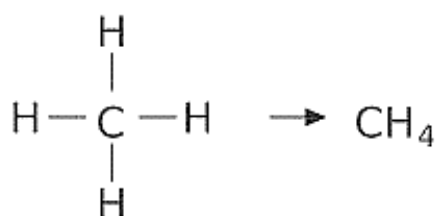


Figura 3 - Fórmula estrutural plana do metano.

Os alcanos normais saturados (parafinas) constituem um grupo de biomarcadores geoquímicos de grande importância na identificação da origem da matéria orgânica presente nos sedimentos (TABELA 1).

Tabela 1- Fórmulas estruturais de hidrocarbonetos alifáticos

| ALCANOS DE CADEIA NORMAL | | |
|---|---------|--------------------------------|
| Fórmula Estrutural | * Nome | * Fórmula Molecular |
| CH ₄ | Metano | CH ₄ |
| H ₃ C-CH ₃ | Etano | C ₂ H ₆ |
| H ₃ C-CH ₂ -CH ₃ | Propano | C ₃ H ₈ |
| H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ | Butano | C ₄ H ₁₀ |
| H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ | Pentano | C ₅ H ₁₂ |
| H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ | Hexano | C ₆ H ₁₄ |
| H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ | Heptano | C ₇ H ₁₆ |

Os n-alcenos são produzidos tanto por organismos terrestres quanto por organismos marinhos (fontes biogênicas), também podem ser produzidos através das erupções vulcânicas e incêndios naturais (fontes pirogênicas), ou serem provenientes do petróleo e combustíveis fósseis (fontes petrogênicas) (PIETZSC *et al.*, 2010).

O uso dos n-alcenos como biomarcadores¹ é possível, devido apresentarem diferenças em relação ao tamanho da cadeia carbônica e a distribuição, o que permite a identificação da origem quando a fonte for autóctones, alóctones ou ainda contaminação petrogênica (CARREIRA *et al.*, 2009).

3.3 Índices diagnósticos

O estudo de hidrocarbonetos alifáticos pode ser focalizado na determinação de fontes naturais ou antrópicas (LOPES, 2010). Maior parte desses compostos é de origem biogênica derivada de fontes biológicas marinhas e terrestres, como plantas vasculares, bactérias e algas (SALIOT, 1981). Exemplos de organismos que contribuem para essa classe de composto orgânico em ambiente pelágico² e em ambiente bêntico³, está na tabela abaixo (TABELA 2).

¹Biomarcadores - compostos orgânicos complexos, que podem ser encontrados em betumes, petróleo e sedimentos, cujas estruturas moleculares apresentam uma ligação inequívoca com compostos naturais presentes em organismos vivos tais como bactérias, fitoplânctons, zooplânctons e vegetais superiores (PETERS *et al.*, 2005; TISSOT *et al.*, 1984; LIMA, 2012).

² Pelágico – ou região límnica é encontrada em quase todos os ecossistemas aquáticos. Suas comunidades características são o plâncton e o nécton. (ESTEVES, 1998), ou seja, refere-se a coluna d'água.

³ Bêntico – ou região profunda é caracterizada pela ausência de organismos fotoautótrofos, causada pela não penetração de luz e por ser uma região totalmente dependente da produção de matéria orgânica na região litorânea e límnica (pelágica). (ESTEVES, 1998)

Tabela 2 - Distribuições predominantes de n-alcenos pela presença de bactérias, algas, zooplâncton e plantas terrestre.

| Organismo | Ambiente | Cadeia carbônica | Composto dominante |
|-------------------------------|----------|-----------------------------------|--|
| bactérias fotossintéticas | pelágico | C ₁₄ a C ₂₉ | C ₁₇ a C ₂₆ |
| bactérias não fotossintéticas | bêntico | C ₁₅ a C ₂₉ | C ₁₇ -C ₂₆ , C ₂₅ |
| cianobactérias | pelágico | C ₁₄ a C ₁₉ | C ₁₇ |
| fitoplâncton | pelágico | C ₁₅ a C ₂₁ | C ₁₇ |
| macroalgas pardas | bêntico | C ₁₃ a C ₂₆ | C ₁₅ |
| macroalgas vermelhas | bêntico | C ₁₄ a C ₂₄ | C ₁₇ |

Fonte: Philp (1985) *apud* Ignácio (2007)

Estudos mostram que quando os hidrocarbonetos são de origem natural por seu processo de formação ocorrer de forma espontânea, ou seja, biogênica há uma preferência de n-alcenos ímpares sobre os pares, destacando-se os n-alcenos n-C₂₇, n-C₂₉ e n-C₃₁ (SIMONEIT *et al.*, 1991). Os hidrocarbonetos originários de algas também contribuem com predominância de número ímpar de carbono n-C₁₇, n-C₁₉ e n-C₂₁ (BIEGER *et al.*, 1997).

Esta preferência natural ocorre se sua origem for aquática (BLUMER *et al.*, 1971) ou terrestre. Sendo que a aquática, deve-se à diagênese de compostos proveniente de organismos, tais como os fitoplânctons e a terrestre devido a decomposição de plantas superiores (VOLKMAN *et al.*, 1992). Mas, quando a origem desses n-alcenos não se dá de maneira natural, ou seja, se a origem for fóssil, não há predominância de n-alcenos pares ou ímpares (MEDEIROS, 2000; MEDEIROS *et al.*, 2005).

A presença de material petrogênico em água ou sedimento é identificada, em média, por predominância de alcanos com até 40 carbonos na cadeia. Destes, os compostos menores que n-C₁₄, em geral, são perdidos por evaporação e o restante se compõe das seguintes características:

1) maior abundância de compostos de menor peso molecular, mas sem predomínio entre compostos de número ímpar e par de carbono;

2) marcante presença de mistura complexa não resolvida (MCNR) que é constituída por centenas de hidrocarbonetos saturados, que contêm ramificações e ciclos, presentes em petróleo e que apresenta relativa resistência à biodegradação, gerando uma MCNR monomodal (apenas uma elevação na linha de base de n-C₁₈ a n-C₃₅, produzida pela presença de degradação de óleo por bactérias) ou MCNR bimodal (contendo uma segunda elevação de n-C₁₆ a n-C₂₂, atribuída à degradação da matéria orgânica por atividade bacteriana);

3) a presença dos isoprenóides, com predominância de fitano em relação a pristano (BLUMER e SASS 1972; WANG, *et al.*, 1999; ABOUL-KASSIM e SIMONEIT, 2001; OLIVEIRA, 2007).

A MCNR apresenta relativa resistência à biodegradação, por isso, sua identificação por cromatografia é verificada pela elevação da linha de base conhecida como MCNR monomodal para n-C₁₈ e n-C₃₅ (FIGURA 4), os quais são compostos produzidos pela presença de degradação de óleo por bactérias. Quando ocorre uma segunda elevação de n-C₁₆ a n-C₂₂, atribuída à degradação da matéria orgânica por atividade bacteriana, denomina-se MCNR bimodal (WU *et al.*, 2001). Deste modo, a presença de MCNR evidencia contaminação por petróleo ou derivados (LOPES, 2010).

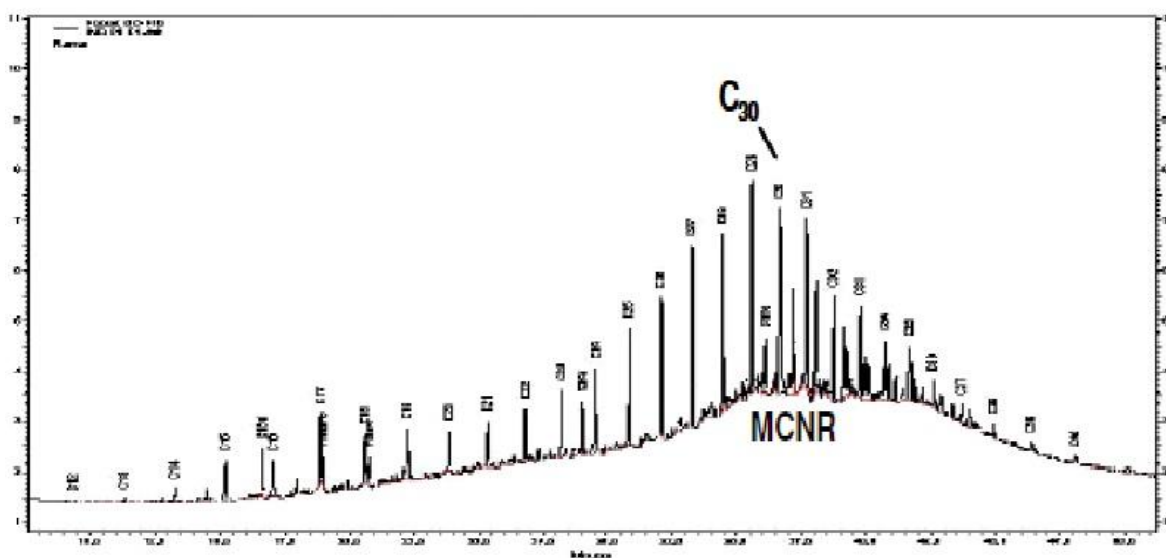


Figura 4 – Cromatograma com elevação da linha de base conhecida como MCNR monomodal.

Os níveis de contaminação por hidrocarbonetos alifáticos está relacionado às suas concentrações no ambiente. Quando a concentração de hidrocarbonetos alifáticos é superior a 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ a fonte desse hidrocarbonetos é considerada petrogênica. Se o teor é inferior a 50 $\mu\text{g.g}^{-1}$ a fonte é antrópica (VOLKMAN *et al.*, 1992; READMAN *et al.*, 2002).

Essas concentrações valem para aqueles locais onde houve derrames de óleos, onde é comum encontrar concentrações excedendo 3.000 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Em áreas portuárias, industriais e urbanas os hidrocarbonetos petrogênicos podem ter concentrações entre 10 e 1.000 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (UNEP, 1992). Porém, é possível observar concentrações inferiores aos valores citados para regiões contaminadas por fontes petrogênicas (TABELA 3):

Tabela 3 - Intervalo de concentrações de alifáticos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sedimentos de diversos ambientes aquáticos.

| Região | Concentração | Referência |
|--------------------------------|------------------|-------------------------------|
| Costa de Alexandria (Egito) | 43,8 – 1533,1 | Aboul-Kassim e Simoneit, 1996 |
| Estuário e Baía de Santos – Ba | 0,2 – 107,8 | Medeiros e Bicego, 2004 |
| Canal de São Sebastião: Norte | 0,006 – 17,7 | Silva, 2005 |
| Canal de São Sebastião: Sul | 0,008 – 12,1 | |
| Canal de São Sebastião: Centro | 0,076 – 25,6 | |
| Represa Ibiripé - BH | 2,9 – 4,9 | Yamada, 2006 |
| Tributário da Represa Ibiripé | 1,3 - 3,6 | |
| Área Industrial, Manaus | 45 - 1060 | Oliveira, 2007 |
| Norte da Baía de Santos - Ba | 1,0 – 5,7 | Celino, et al. 2008 |
| Baía de Sepetiba – Rj | 0,26 – 2,65 | Carreira, et al. 2009 |
| Baía de Guanabara | 0,81 a 21.260,44 | Wagener, 2012 |
| Mar do Leste da China . | 4,73 a 30,25 | Deng, 2013 |
| Orla do Rio Negro - Manaus -AM | 13,4 a 448 | Lopes, 2010 |

Adaptado de Lopes, 2010.

Na diferenciação da origem dos hidrocarbonetos saturados, além das principais características, já citadas, são calculadas razões entre as concentrações dos compostos, estabelecendo-se índices diagnósticos (COLOMBO *et al*, 1989).

3.3.1 Índice Preferencial de Carbono (IPC)

Na avaliação da preferência entre n-alcanos numa série homóloga, utiliza-se o “Índice Preferencial de Carbono (IPC)” (equação 1), uma razão de grandeza adimensional, proposta por Bay e Evans em 1961 (LIMA, 2012). É uma das formas adequadas de diagnosticar a origem de hidrocarbonetos, e é obtido pela razão do somatório dos n-alcanos ímpares sobre o somatório dos n-alcanos pares (CLARK e BLUMER, 1967), conforme descrito pela equação 1:

$$\text{IPC} = 0,5 \frac{\text{C}_{25} + \text{C}_{27} + \text{C}_{29} + \text{C}_{31} + \text{C}_{33}}{\text{C}_{24} + \text{C}_{26} + \text{C}_{28} + \text{C}_{30} + \text{C}_{32}} + \frac{\text{C}_{25} + \text{C}_{27} + \text{C}_{29} + \text{C}_{31} + \text{C}_{33}}{\text{C}_{26} + \text{C}_{28} + \text{C}_{30} + \text{C}_{32} + \text{C}_{34}} \quad (1)$$

Quando os valores de IPC estão entre 4 e 7 pode-se dizer que a origem desses n-alcanos é biogênica (oriundos de plantas terrestres vasculares) e quando os valores estão próximos a 1 indicam contaminação petrogênica (OLIVEIRA, 2007; LOURENÇO, 2003). O mesmo ocorre para os alcanos de origem antropogênica e compostos derivados naturalmente do

petróleo/querogênio e pirólise, nos quais a preferência ímpares/pares não predomina (MADUREIRA *et al.*, 1995; HANSEL, 2000). Valores de IPC e de composto mais abundante ($C_{máx}$) pode ser observado na tabela abaixo:

Tabela 4 – Valores de $C_{máx}$ e IPC para várias fontes de n-alcanos.

| Fonte | $C_{máx}$ | IPC |
|---------------------------------|-------------|-------------|
| Ceras de plantas vascularizadas | 27,29,31,33 | 6 – 30 |
| Queimadas naturais de florestas | 29 e 31 | 10 |
| Queimadas | 28 e 25 | 1,2 - 5,0 |
| Exaustão veicular | 21 e 22 | 0,93 – 1,20 |
| Petróleo cru | 10 | 0,96 – 1,01 |
| Diesel | 19 | - |

Abas & Simoneit (1997).

3.3.2 Razão Terrestre Aquática (RTA)

A Razão Terrestre Aquática (RTA) é outro índice também usado para avaliar a origem da matéria orgânica (equação 2), relacionando os ambiente terrestre e aquático (BOURBONNIERE *et al.*, 1996; CARREIRA *et al.*, 2009). Este índice fornece uma relação entre compostos da mesma família, mas com diferente origen biogênica. Por exemplo, a presença de C_{27} , C_{29} e C_{31} para os alcanos indica a contribuição de ceras epicuticulares de plantas superiores, já os alcanos C_{15} , C_{17} , C_{19} , indica a contribuição de algas (HANSEL, 2000).

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

Este parâmetro também é importante na interpretação da origem dos n-alcanos. Valores de RTA próximos a 1 indicam predomínio de fontes aquáticas sobre as fontes terrígenas. Valores maiores que 1 há predomínio das fontes terrígenas, característica que indica a predominância de n-alcanos de maior peso molecular, especificamente os alcanos n- C_{27} , n- C_{29} e n- C_{31} , sobre os alcanos n- C_{15} , n- C_{17} e n- C_{19} (BOURBONNIERE e MEYERS, 1996;

HANSEL, 2000; LOURENÇO, 2003; LIMA, 2012). Na tabela 5, são apresentados os índices diagnósticos e o somatório de n-alcenos do estudo de diferentes ambientes.

Uma vez no ambiente, o intemperismo gera a perda de compostos leves (principalmente os menores que n-C₁₄) por evaporação e de compostos intermediários e pesados pela biodegradação (UNEP, 1992).

Tabela 5 – Índices diagnósticos e somatório de n-alcenos de diferentes ambientes.

| DESCRIÇÃO | AUTOR | IPC | C _{MÁX} | RTA | Σn-alcenos (µg.g-1) |
|--|----------------------|-------------|---|--------------|---------------------|
| O reservatório de Vossoroca, Guaratuba, parte do Complexo Hidrelétrico Chamine instalada no rio São João, com o município Tijucas do Sul, Estado do Paraná | SÁNEZ, 2013 | 0,84 | C ₂₆ , C ₁₅ e C ₃₁ | 2,034 | 2,725 |
| Mar do Leste da China | DENG, 2013 | 1,25 a 3,11 | - | - | - |
| Lagoa Mundaú - Manguaba no Estado de Alagoas | SILVA, 2012 | 3,7 | C ₃₁ | 2,7 | - |
| Lago Bera, maior lago de água doce, ecossistema natural ainda intocada na Malásia | BAKAR, 2011 | 3,9 - 7,03 | C ₂₉ , C ₃₁ | - | - |
| lago de Vossoroca, reservatório está dentro da Área de Proteção Ambiental de Guaratuba (Paraná) | SOUZA, 2011 | 0,20 a 0,75 | - | - | 0,85 a 2,21 |
| | rio Samauma | 1,2 a 1,5 | C ₂₇ e C ₃₁ | 56,8 e 46,1 | - |
| | Lago Manguaba | 1,1 a 5,9 | C ₂₇ e C ₃₁ | 46,4 a 131,6 | - |
| Lago Mundaú - Manguaba, estuarino, localizado no Estado de Alagoas | Channel MAIOLI, 2011 | 0,9 a 1,4 | C ₂₁ , C ₂₇ e C ₃₂ | 22,2 a 45,3 | - |
| | Lago Mundaú | 1,0 a 1,6 | C ₂₇ , C ₂₉ e C ₃₁ | 20,4 a 134,9 | - |
| | Paraíba do Sul | 0,9 a 1,3 | C ₂₅ , C ₂₆ , C ₂₇ , C ₂₈ , C ₃₀ | 8,3 a 257,5 | - |
| Lagoa Chiquita, lago salino, localizado na " Pampas ", no centro de Argentina, maior lago salino na América do Sul. | SILVA, 2008 | 0,72 | C ₂₁ | 0,91 | 7,54 |
| Lago do nordeste de Taiwan | WOEI, 2003 | 2,49 a 6,06 | - | - | - |
| Campos dos Goitacazes-RJ (água doce) | GOMES, 2003 | 1,41 a 1,96 | C ₂₉ | 0,98 a 190,8 | - |
| Rios Ob e Yenisei são fonte de água doce no Oceano Ártico, mar Kara | FERNANDES, 2000 | 5,0 a 8,2 | - | - | - |

3.4 Vias dos hidrocarbonetos para que cheguem até os ambientes aquáticos.

São diversas as origens de hidrocarbonetos para o ambiente, o que dificulta a avaliação dos impactos das atividades humanas isoladamente. Outro aspecto a ser considerado são as fontes, rotas ou vias para que cheguem até os ambientes aquáticos, a partir de suas origens (GARCIA, 2004).

Determinados processos de distribuição e transformação direcionam os hidrocarbonetos. O comportamento de partição entre água e ar, entre água e sedimento e entre água e a biota são processos importantes na distribuição no ambiente. Esses compostos apresentam alto coeficiente de partição entre solventes orgânicos e água. Isso nos permite prever processos cumulativos em compartimentos como sedimentos e solos (ricos em matéria orgânica adsorvida), assim como na bioacumulação de determinados organismos aquáticos bentônicos, como no caso de invertebrados marinhos (NEFF, 1984).

Na água, os hidrocarbonetos podem estar presentes na forma dissolvida (associados à matéria orgânica dissolvida) ou adsorvidos às partículas ou coloides em suspensão (LOPES, 2010). No sedimento, podem estar adsorvidos sobre partículas ou dissolvidos na água intersticial. Na atmosfera, podem estar na forma gasosa e/ou adsorvido sobre o material particulado atmosférico. O perfil do ambiente e o tempo de contato entre hidrocarbonetos e o compartimento (sedimento por exemplo) também podem influenciar na distribuição individual dos hidrocarbonetos no meio ambiente (MENICONI, 2007).

Os hidrocarbonetos podem chegar até os ambientes através de efluentes domésticos e industriais, aporte atmosférico (através da precipitação de partículas e gases originados da queima de combustíveis fósseis, de florestas e pradarias), derrames de petróleo ou derivados e síntese por organismos (FIGURA 5).

Assim sendo, o aporte destes compostos para o ambiente aquático irá refletir diretamente as atividades humanas desenvolvidas na área.

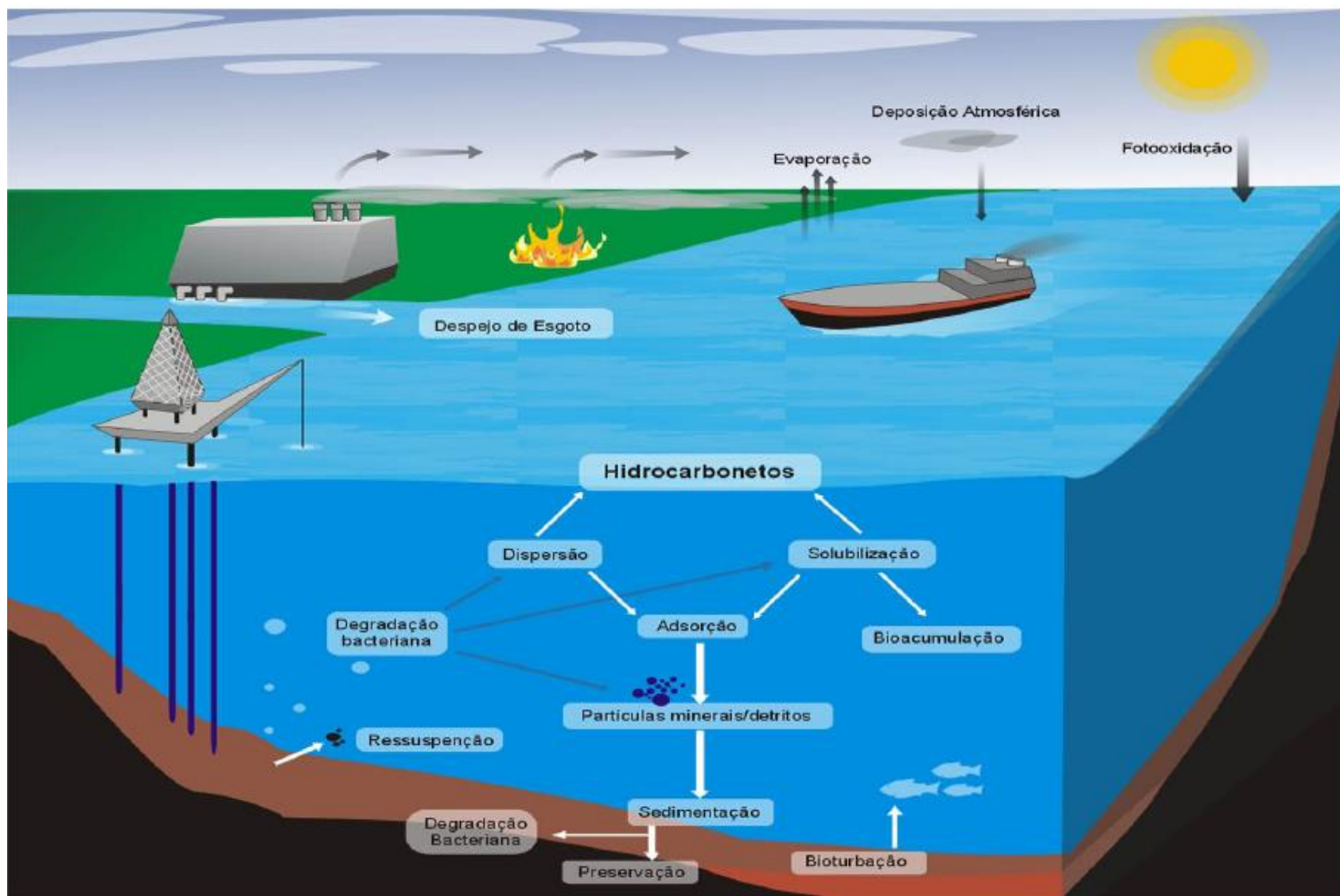


Figura 5 - Ciclo biogeoquímico dos hidrocarbonetos (LIMA, 2001 *apud* NUDI, 2005).

Quantidades substanciais de hidrocarbonetos também podem ser descarregadas via águas de escoamento superficial (*runoff*) e águas subterrâneas (BEDDING *et al.*, 1982; NEFF, 1985). Devido à sua rápida metabolização, não apresentam altos fatores de bioacumulação, cerca de 2 a 3 vezes, em relação à concentração observada nos sedimentos. Apesar disso, o fator de acumulação dos hidrocarbonetos nos organismos em relação à concentração na água é da ordem de centenas a milhares de vezes, devido à baixa solubilidade em água desses compostos (GARCIA, 2004).

A extensa distribuição desses compostos também está relacionada com sua relativa volatilidade, tendo como principal via de transporte o meio atmosférico, sob duas formas principais: forma gasosa ou de vapor e sob a forma particulada associada principalmente ao material particulado fino (CERECEDA-BALIC *et al.*, 2002; BODNÁR *et al.*, 2005).

Dessa forma a poluição atmosférica é um importante fator exógeno que contribui para deposição desses contaminantes em ecossistemas remotos (NIZZETO *et al.*, 2006). Uma vez emitidos na atmosfera, esses poluentes podem ser depositados sob a forma seca (vapor ou particulada) ou úmida (precipitação sob a forma dissolvida ou particulada) em sistemas aquáticos e terrestres (GARBAN *et al.*, 2002).

3.5 Classificação dos hidrocarbonetos quanto a origem

As fontes de origem dos hidrocarbonetos podem ser pirogênicas, petrogênicas e biogênicas (FIGURA 6). Sendo pirogênicas (pirolítica) aquelas provenientes da combustão incompleta da matéria orgânica; petrogênicas aquelas derivada da presença e degradação de petróleo ou derivados e biogênicas as provenientes da degradação de biomassa no ambiente (CELINO, 2006).

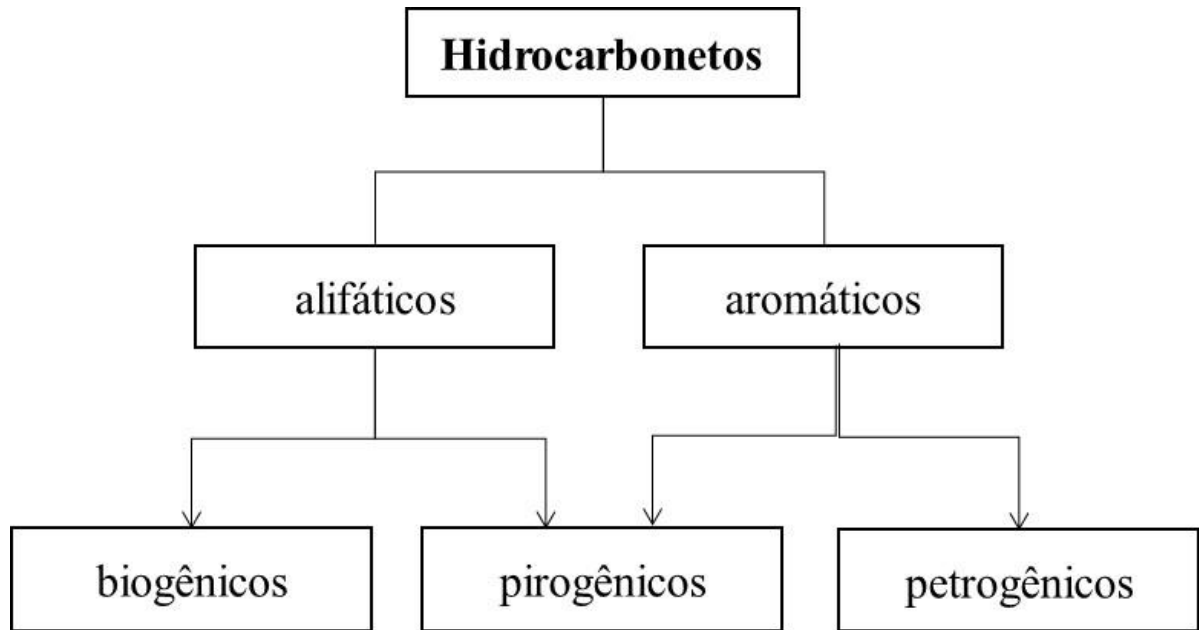


Figura 6. Divisão dos Hidrocarbonetos segundo sua origem.

O nível e a distribuição dos hidrocarbonetos no ambiente pode indicar a origem predominante de seus compostos, como petrogênica, biogênica e pirolítica sendo:

3.5.1 Hidrocarbonetos biogênicos

A maioria dos hidrocarbonetos biogênicos corresponde aos saturados de cadeia linear, conhecidos como n-alcenos (FIGURA 7). Os n-alcenos naturais apresentam cadeias com número ímpar de átomos de carbono. Em algumas bactérias são encontrados n-alcenos contendo 13 a 31 átomos de carbono, sendo que a faixa principal está entre 17 e 20, não havendo predominância entre pares e ímpares (SALIOT, 1981; LOURENÇO, 2003).

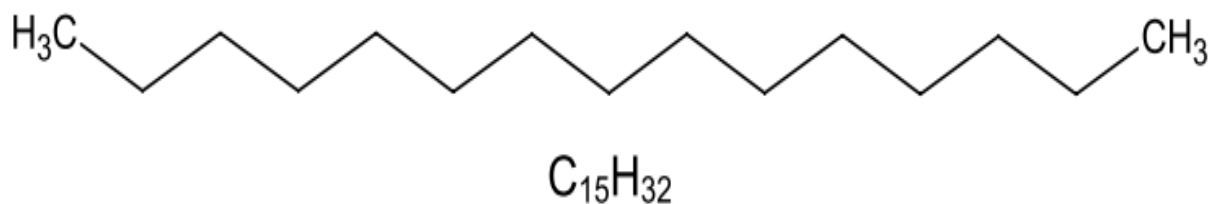


Figura 7. Estrutura de um exemplo de n-alcano.

Em compostos de origem terrestre, associados principalmente às plantas superiores, cujas ceras cuticulares são caracterizadas por n-alcenos com peso molecular mais alto, ocorre também o predomínio de cadeias ímpares entre n-C₂₃ a n-C₃₃ (SALIOT, 1981; VOLKMAN *et al.*, 1992; LOURENÇO, 2003), com destaque aos compostos n-C₂₇, n-C₂₉ e n-C₃₁, mais abundantes, conforme características da vegetação local (EGLITON e HAMILTON, 1967; LOURENÇO, 2003; KILLOPS e KILLOPS 1993; SILVA, 2006).

3.5.2 Hidrocarbonetos petrogênicos

Os hidrocarbonetos compõem o “esqueleto” de inúmeros compostos orgânicos, fazendo parte da constituição da matéria orgânica de origem vegetal e animal, e dos compostos que formam o petróleo, os quais somam mais de 75% do seu peso total (NEFF, 1979). As principais classes de hidrocarbonetos presentes no petróleo são os alifáticos e os cíclicos. O petróleo apresenta cerca de 30% de alcanos, 50% de ciclo alcanos e 15% de aromáticos (UNEP, 1991).

Os n-alcenos de origem fóssil apresentam uma composição variada, conforme sua fonte específica: petróleo bruto e produtos derivados de petróleo. Os diferentes tipos de petróleo apresentam em sua composição uma gama de n-alcenos variando de 1 a 40 átomos de carbono, caracterizados pela ausência de uma dominância par ou ímpar no número de cadeias moleculares (SIMONEIT, 1993; LOURENÇO, 2003).

3.5.3 Hidrocarbonetos pirogênico

Surgem pela combustão incompleta da matéria orgânica, podendo surgir naturalmente, através de incêndios acidentais das florestas e erupções vulcânicas; ou podem ter influência

antrópica, por combustão incompleta de óleo ou de combustíveis fósseis, incineração de resíduos, emissões dos veículos e queima de florestas (MCVEETY e HITES, 1988);

3.6 Influência de fatores físicos e químicos na degradação de hidrocarbonetos

3.6.1 Temperatura

A temperatura afeta a biodegradação de hidrocarbonetos alifáticos pelo seu efeito sobre a natureza física, composição química do petróleo e derivados, sobre a taxa metabólica e composição da comunidade microbiana (LEAHY e COLWELL, 1990). A biodisponibilidade e solubilidade dos hidrocarbonetos menos solúveis, como os alifáticos e HPA, está condicionada à temperatura.

O aumento da temperatura leva à diminuição da viscosidade, comprometendo o grau de distribuição e elevando as taxas de difusão de compostos orgânicos, ao inverso, a diminuição da temperatura gera um efeito contrário. Somado a isso, o aumento da temperatura eleva a ocorrência de reações, dado o aumento da fluidez das membranas celulares (MIRANDA, 2008).

A biodegradação de hidrocarbonetos alifáticos tem sido estudada em uma variedade de ambientes de baixas temperaturas, abarcando ambientes aquáticos e terrestres de regiões Árticas e Antárticas (DELILLE *et al.*, 1998; ERIKSSON *et al.*, 2003; RUBERTO *et al.*, 2005; COULON *et al.*, 2005; COULON *et al.*, 2006), além de solos das altas montanhas (MARGESIN, 2000).

Entretanto, após a Guerra do Golfo, apareceram relatos de microrganismos que habitam as regiões desérticas poluídas na região do Golfo Árabe, os quais são capazes de degradar hidrocarbonetos, onde a temperatura pode exceder a 50°C (SORKHOH *et al.*, 1993).

A temperatura pode influenciar nas reações químicas e bioquímicas que ocorrem na água. Temperaturas elevadas colaboram para diminuição do oxigênio dissolvido diminuindo a solubilidade (OLIVEIRA, 2010).

3.6.2 Oxigênio

As condições limitantes de oxigênio normalmente não ocorrem na região mais superficial da coluna d'água de ambientes marinhos e de água doce. No entanto, sedimentos

aquáticos apresentam condições de anoxia, com exceção de uma pequena camada na porção superficial dos sedimentos (LEAHY e COLWELL, 1990).

Determinar o oxigênio dissolvido (OD) é importantíssimo à avaliação das condições naturais da água e à detecção dos impactos ambientais como a eutrofização e a poluição orgânica. Medir o oxigênio dissolvido é de fundamental importância, devido ser vital à maioria dos organismos que habitam o corpo hídrico.

Na maioria das vezes o OD se reduz ou desaparece, quando grandes quantidades de substâncias orgânicas poluentes são inseridas na água. Os resíduos orgânicos despejados no meio aquático são decompostos por microrganismos aeróbicos. Desta forma, quanto maior for a carga de matéria orgânica, maior será o número de microrganismos e, conseqüentemente, maior o consumo de oxigênio.

A morte de peixes em rios poluídos por resíduos orgânicos se deve, portanto, à ausência de oxigênio e não à presença desses compostos. Mesmo em áreas sem influência antropogênica é possível valores baixos de oxigênio, como $3,48 \text{ mgL}^{-1}$, registrado em estudo do Rio Negro (MANAHAN, 1994; OLIVEIRA, 2010; SILVA, 2012).

A instalação de condições anóxicas em ambientes aquáticos é consequência da alta taxa de sedimentação e produtividade planctônica, tal como de uma circulação deficiente das camadas de água mais profundas. Desta forma, a sedimentação de grandes quantidades de material orgânico oxidável ocasionará um grande consumo de oxigênio dissolvido gerando condições anóxicas (KILLOPS e KILLOPS, 1993; SILVA, 2006).

Na Região Amazônica pesquisas registram altas temperaturas e baixas concentrações de oxigênio dissolvido em lagos como o Jacaretinga e Cristalino (TUNDISI, 1984), lago Camaleão (SHÁNCHEZ-BOTERO *et al.*, 2003), lago Tupé (APRILE e DARWICH, 2009) e rios como o Purus (SILVA *et al.*, 2008) e o Rio Negro (SILVA, L.M., 2012).

3.6.3 pH

A mineralização de HC é favorecida em valores de pH próximos à neutralidade. Contudo, existem relatos de processos de biodegradação em aquíferos com pH de 4,5 a 5,0 e de organismos capazes de degradar HC em solos ácidos de florestas tropicais, com pH variando de 4,0 a 6,0 (AMADI *et al.*, 1996).

3.7 Sedimentos

O sedimento é formado de matéria orgânica depositada, deposições atmosféricas, intemperismo e erosão de rochas, solos e barrancos de rios que são transportados através das águas, por organismos vivos ou degradados no ecossistema aquoso.

São susceptíveis ao transporte pelas águas superficiais o que os impede de restringir-se a uma área particular das bacias hidrográficas. O sedimento é componente importante no ambiente aquático, formando uma variedade de habitats (NASCIMENTO, 2003).

Os sedimentos compõem o compartimento ambiental que está em contato permanente com a água, por isso sua compreensão é essencial para o entendimento dos ciclos biogeoquímicos do ecossistema aquático. O contato da coluna d'água de um corpo hídrico e o sedimento favorece a realização de várias interações que são responsáveis pela composição química dos sistemas hídricos em geral (ESTEVES, 1988; MANAHAN, 1994).

Os sedimentos são importantes devido sua capacidade de incorporar, acumular e liberar contaminantes orgânicos e metálicos nos diferentes compartimentos ambientais, cumprindo papel fundamental no comportamento e disponibilidade biológica destas substâncias (BAIRD, 1999).

O aporte de contaminantes no ambiente aquático pode dar-se através dos processos naturais de transporte de espécies químicas como: a precipitação atmosférica seca ou úmida, lixiviação e drenagem promovida pelas águas pluviais, ou ainda por influência antrópica sucedida dos lançamentos de efluentes e águas residuais. Quando estes poluentes alcançam os sistemas aquáticos, as espécies químicas podem ser adsorvidas ao material particulado em suspensão, e finalmente se acumular no compartimento sedimentar (BAIRD, 2002; VIGANÒ *et al.*, 2003; WOLSKA *et al.*, 2003; LEITE, 2008).

Os contaminantes, uma vez incorporados aos sedimentos, podem sofrer modificações químicas e biológicas que os disponibilizam à biota, que acaba por aumentar seus efeitos nocivos. A liberação dos poluentes está sujeita as eventuais perturbações naturais (difusão ou ressuspensão de sedimentos pelo vento ou tormentas) e antrópicas (atividades de dragagem). Pequenas alterações no sistema, como variações de pH e concentração de agentes orgânicos quelantes, também são fatores que podem provocar a liberação dos contaminantes para a coluna d'água (FRONZA, 2006; FERREIRA, 2010).

Os compostos orgânicos e inorgânicos são acumulados nos sedimentos especialmente por processos de decantação, devido a sua capacidade em adsorver e/ou absorver esses

compostos. Tal propriedade permite considerar este compartimento como um dos mais importantes na avaliação do nível de contaminação aquática (MEDEIROS *et al.*, 2005).

A importância dos sedimentos como “depósitos” de hidrocarbonetos tem sido amplamente documentada na literatura (BUDZINSKI *et al.*, 1999; YUNKER *et al.*, 2000; LEITE, 2008; LOPES, 2010; OLIVEIRA, 2010), sendo este compartimento considerado como o mais adequado para o estudo de avaliação da presença de hidrocarbonetos (MENICONI, 2007). Isto ocorre porque são substâncias lipofílicas e de baixa reatividade no ambiente, o que favorece o acúmulo nos ambientes naturais, especialmente nos sedimentos, onde podem se bioconcentrar e bioacumular (SCHWARZENBACH e GSCHWEND, 1995; TOLOSA *et al.*, 2004).

O lançamento de compostos gerados pelo homem altera as propriedades físicas, químicas e biológicas dos sedimentos. Pode-se citar como exemplo os metais, os compostos organoclorados, compostos de nitrogênio e fósforo, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, etc. (BAIRD, 2002). A associação entre hidrocarbonetos e metais tornou-se uma das ferramentas mais utilizadas para indicar a poluição, sobretudo em relação à combustão de biomassa e combustão de petróleo no ambiente (LOPES, 2010).

A granulometria e a quantidade de carbono orgânico também são variáveis importantes no estudo da persistência dessas substâncias no corpo hídrico. Dentre os critérios de avaliação estão as frações finas do sedimento (silte e argila), geralmente ricas em hidrocarbonetos e metais. Em tais frações as cargas superficiais dos argilominerais são mais efetivas, proporcionando maior capacidade de retenção de matéria orgânica e íons metálicos e, portanto, dos contaminantes (DALING *et al.*, 2002).

As interações apresentam significado em termos de retenção de hidrocarbonetos e metais, apenas quando a granulometria excede 20% de frações finas. Na maioria das vezes a retenção é diretamente proporcional ao aumento da área de superfície do argilomineral contido nos sedimentos (LAUENSTEIN *et al.*, 2002; LOPES, 2010).

Os hidrocarbonetos presentes na coluna d'água estão sujeitos a processos de adsorção ao material particulado e são depositados no sedimento, onde são preservados por longos períodos devido a sua estabilidade química e resistência aos processos de degradação no ambiente (STEINHAEUER e BOEHM, 1992; SANTOS, 2011).

Nas condições ambientais, os hidrocarbonetos exibem alta afinidade de adsorção em superfícies, estando frequentemente associados à partículas sólidas. Em meio aquático tendem a estar mais concentrados nas partículas do material em suspensão do que na fase líquida e,

por isso, apresentam tendência a sedimentar. As concentrações no sedimento podem ser de 100 a 10.000 vezes as concentrações da água (ONUSKA, 1989).

Quando os hidrocarbonetos saturados de origem biogênica ou petrogênica passam pela queima (combustão de biomassa ou de combustível fóssil), as identidades características de cada origem são encontradas em material particulado na atmosfera ou no sedimento, após deposição atmosférica (PETERS *et al.*, 2004).

4. ÁREA DE ESTUDO

A bacia do rio Uatumã, afluente da margem esquerda do rio Amazonas (FIGURA 8), está localizada no estado do Amazonas, cerca de 140 Km a nordeste da cidade de Manaus, entre as latitudes 0°15' S e 2°48' S e longitudes 58° 34' W e 60° 54' W. As cabeceiras do Uatumã são formadas principalmente pelos igarapés Santo Antônio do Abonari e Taquari, sendo seus principais afluentes os rios Pitinga e Jatapu (em sua margem esquerda) (BALDISSERI, 2005).

Nesta região também fica a Reserva Biológica de Uatumã (ReBio), cuja unidade foi criada no intuito de preservar a diversidade biológica do ecossistema de floresta tropical densa da bacia do rio Uatumã/Jatapu e os ecossistemas lacustre e insular, formados junto com o barramento do rio Uatumã, além de proteger as espécies endêmicas, vulneráveis ou ameaçadas de extinção (CUNHA, 2006).



Figura 8 – Mapa mostrando o rio Uatumã (Fonte: AHIMOC - Administração das Hidrovias da Amazônia Ocidental/PETCON - Planejamento em Transporte e Consultoria Ltda, 2002 *apud* CUNHA, 2006).

A hidrelétrica de Balbina, está situada no Km 318, no município de Presidente Figueiredo, localizada no rio Uatumã cuja extensão é de 512 Km o qual serve de eixo à barragem da Usina e onde estão distribuídos os pontos amostrais deste estudo (FIGURA 9). A área total da bacia do Uatumã, incluindo o rio Jatapu, é de cerca de 70.600 Km², dos quais,

18.862 Km representam a bacia de contribuição da UHE Balbina. Em todo o seu curso o rio Uatumã é bastante sinuoso e a bacia é densamente coberta por florestas (ELETRONORTE, 1979).

A construção da UHE Balbina foi iniciada em 1985 e o término em 1989. A formação do lago aconteceu a partir de 1987, vindo a formar cerca de 3.300 ilhas. Resultou disto as margens dendríticas, em função do relevo, e grande quantidade de “paliteiros” (árvores afogadas) devido somente cerca de 8 a 10% da mata nativa ter sido previamente retirada. Foram alagados 2.360 km² de área (BERMANN, 2004).

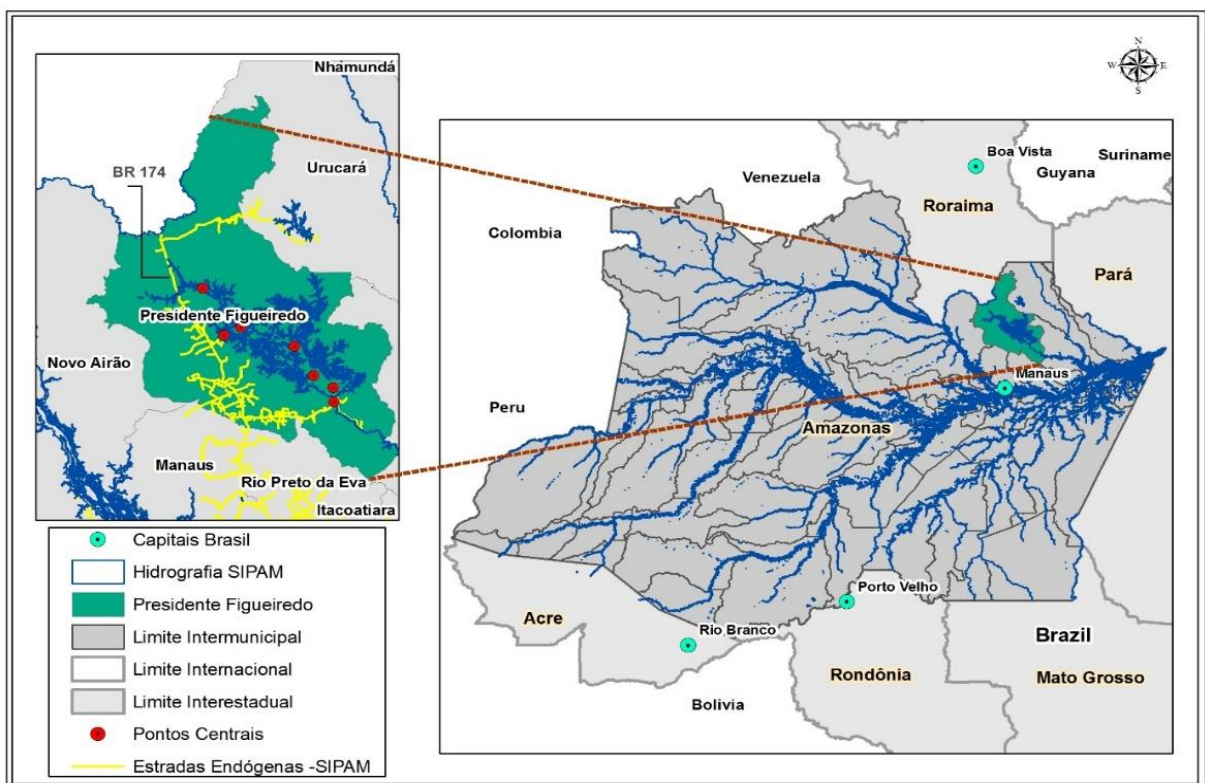


Figura 9 – Pontos amostrais na Usina Hidrelétrica de Balbina, no rio Uatumã, Presidente Figueiredo. (imagens de satélite do Projeto PRODES/INPE).

O clima da área é o tropical chuvoso, com elevadas temperaturas locais, produzidas pelo forte aquecimento solar e altas taxas de umidade atmosférica e de evapotranspiração, ocasionando alto índice pluviométrico anual. As temperaturas variam entre 32,2°C e 20°C; a pluviosidade anual é de cerca de 2200 mm, divididos irregularmente ao longo dos meses (BALDISSERI, 2005).

O Uatumã é um rio de águas pretas, ácidas e pobres em nutrientes (CUNHA, 2006), características dos rios que nascem no Escudo das Guianas ou nos sedimentos Terciários da

Bacia Amazônica, cujo relevo é suave. Desta forma, apresenta valores baixos de condutividade elétrica e de sólidos suspensos, mas valores altos de matéria orgânica a qual deve-se sua coloração escura (SANTOS e RIBEIRO, 1988).

A presença de florestas inundáveis e imensos areas de captação desses rios contribuem para a produção de substâncias húmicas que, aliadas à falta de cálcio e magnésio, conferem o caráter ácido às águas (SIOLI, 1985). O represamento dos rios, para gerar energia elétrica, aumentou muito as áreas alagadas no mundo. De modo geral, os reservatórios das hidrelétricas alagam vastas áreas com vegetação terrestre (KEMENES *et al*, 2008).

A fundação de uma hidrelétrica gera alterações físico-químico-biológicas decorrentes da implantação e operação, e da sua interação com as características ambientais do seu “locus” de construção (por exemplo, alteração do regime hidrológico; assoreamento; emissões e gases estufa a partir da decomposição orgânica no reservatório; entre outros).

Segundo Baldisseri (2005), o reservatório de Balbina alagou cerca de 240 mil ha de floresta tropical, devido ao não desmatamento, configurando-se assim como uma enorme área de árvores secas e mortas, chamadas de cacaia ou paliteiras, paisagem típica decorrente de desequilíbrios ambientais (FIGURA 10).



Figura 10 – Área de floresta alagada (cacaiais) no reservatório da UHE- Balbina.

Na área inundada ficaram grandes extensões de floresta natural que, uma vez alagadas, disponibilizaram uma grande quantidade de matéria orgânica e de nutrientes. As plantas que ficam submersas ao morrerem sofrem decomposição e liberam além de gás carbônico e metano, compostos orgânicos que se depositam no material em suspensão e no sedimento de fundo do reservatório.

Devido a tais características do reservatório hidrelétrico de Balbina (FIGURA 11), torna-se interessante a identificação da fonte de hidrocarbonetos preponderante neste ambiente, estudo este que pode corroborar com os estudos desenvolvidos em outros ambientes amazônicos, como lagos de várzea e rios (OLIVEIRA, 2007; LOPES, 2010).

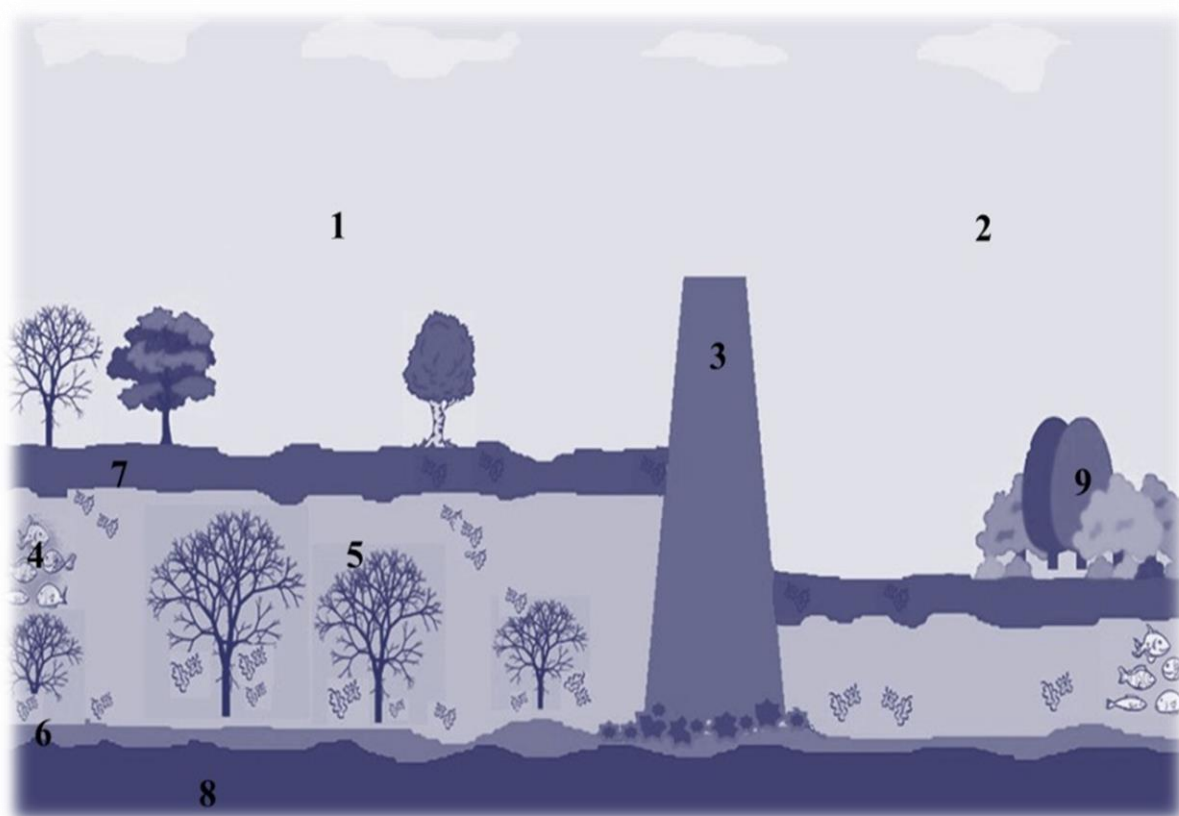


Figura 11 – Ilustração do reservatório da UHE- Balbina. 1-montante da barragem, 2- jusante da barragem, 3- barragem, 4-fauna aquática, 5- cacaiais, 6- sedimento, 7-terra firme, 8- solo do fundo do reservatório e 9- vegetação terrestre.

A escassez de estudos de hidrocarbonetos em hidrelétrica torna este estudo um dos pioneiros na Região Amazônica, podendo somar-se a estudos brasileiros de biomarcadores em reservatório (SOUZA, 2011; SÁNEZ, 2013) e a estudos de outros países (FAN, 2010; LI, 2012 e VANE, 2013).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Apresentação e descrição de pontos de coleta

No reservatório da hidrelétrica de Balbina foram selecionados sete pontos para determinação dos parâmetros físicos e químicos da água, assim como para a coleta de sedimento. Dentre os sete pontos, seis encontram-se a montante e um a jusante da barragem hidrelétrica. Dos sete pontos selecionados para este estudo, três pontos se encontram em área de influência antropogênica, ou seja, localizam-se próximos a comunidades que também foram adotadas como ponto de referência (FIGURA 12).

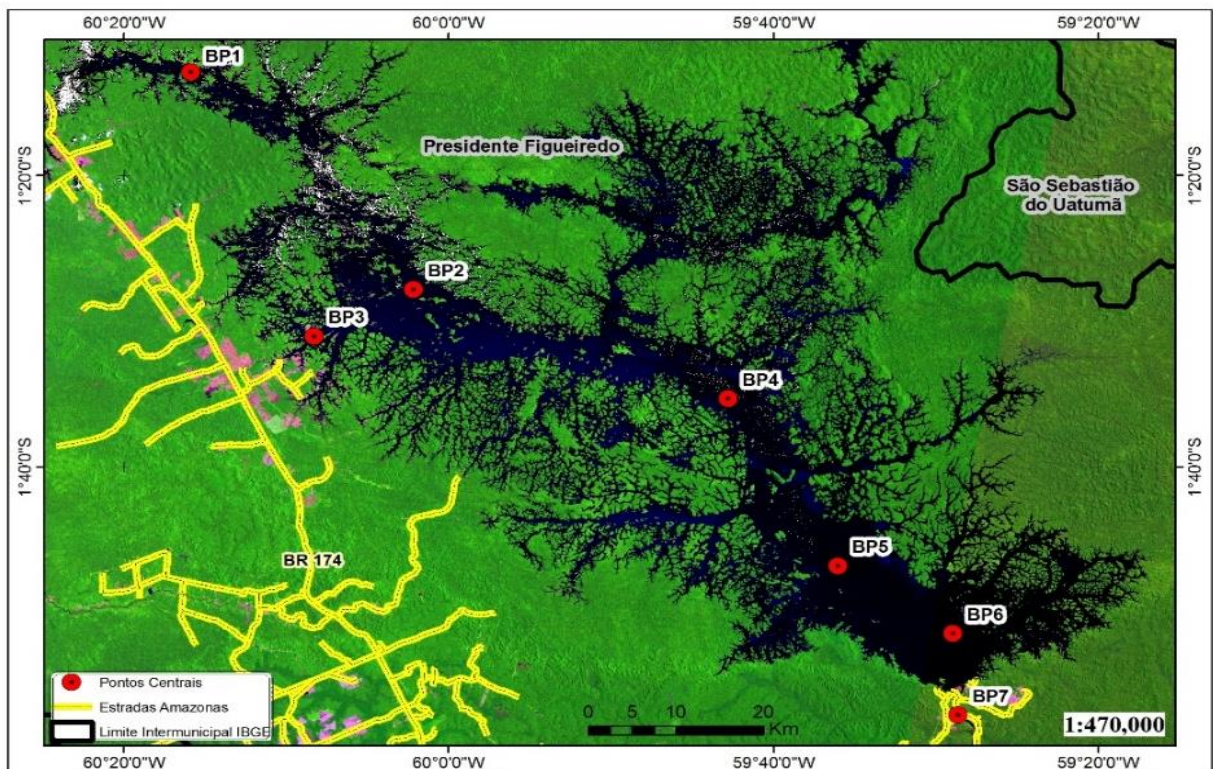


Figura 12 - Mapa de distribuição espacial dos pontos de amostragem (imagens de satélite do Projeto PRODES/INPE).

O estudo foi dividido em quatro excursões, a primeira realizou-se no mês de setembro de 2011, a segunda em janeiro de 2012, a terceira em abril e a última em julho de 2012. As determinações físicas e químicas da água foram realizadas nas quatro excursões. As coletas de sedimento de fundo do rio Uatumã, foram realizadas apenas no mês de setembro de 2011 e no mês de abril de 2012, visto que a observância de mudança no sedimento se torna notável no prazo mínimo de seis meses.

O traslado entre os pontos de coleta no reservatório da UHE-Balbina, foi viabilizado através das embarcações cedidas pelo ICMBio (Instituto Chico Mendes de Pesquisa) que as disponibilizou por meio de protocolos de cooperação pré-estabelecidos entre o PIRAHIBA e aquela instituição.

A identificação dos pontos foi feita por abreviação, tendo inicial B de Balbina, P de ponto, numeração correspondente ao ponto e em seguida inicial do mês de referência. Nos pontos de estudo realizou-se registros dos dados físicos e químicos, tal como a coleta de sedimento para granulometria e hidrocarbonetos, na margem esquerda, na margem direita e na parte central do rio (FIGURA 13).

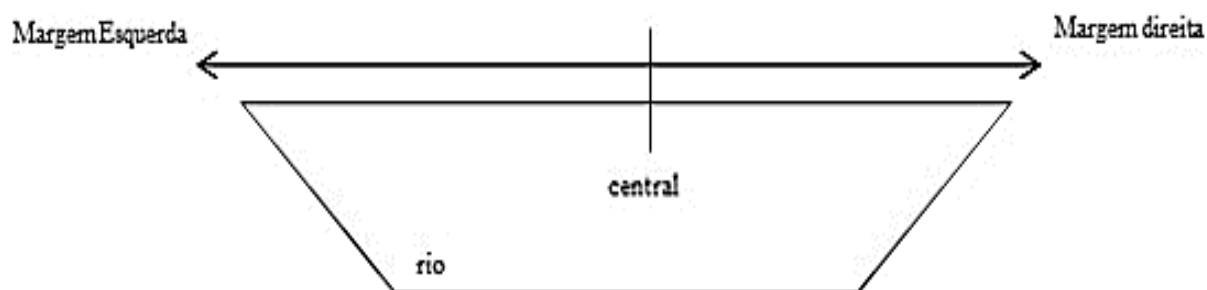


Figura 13 – Ilustração do método de coleta de dados e amostragem nos pontos de coleta.

Os pontos de coleta foram devidamente georreferenciados em cada excursão, com o auxílio de um aparelho GPS (modelo Garmin & Trex) com precisão de ± 15 m. Assim, registrou-se as coordenadas do centro e das margens do rio correspondentes aos pontos (TABELA 6).

Tabela 6 - Coordenadas para a localização dos pontos de amostragem de água e sedimentos.

| Ponto | Latitude | Longitude | Latitude | Longitude | Latitude | Longitude |
|-------|---------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| | Central | | Margem esquerda | | Margem direita | |
| BP1 | S 01°12'50,9" | W 060°15'54,1" | S 01°12'40,2" | W 060°15'56,9" | S 01°12'57,1" | W 060°16'01,6" |
| BP2 | S 01°27'50,2" | W 060°02'10,3" | S 01°27'37,6" | W 060°02'08,0" | S 01°27'37,6" | W 060°02'08,0" |
| BP3 | S 01°31'01,0" | W 060°08'17,0" | S 01°30'54,8" | W 060°08'26,3" | S 01°31'12,8" | W 060°08'15,5" |
| BP4 | S 01°35'18,8" | W 059°42'45,9" | S 01°35'00,8" | W 059°42'42,4" | S 01°35'23,1" | W 059°43'04,8" |
| BP5 | S 01°46'47,6" | W 059°36'01,5" | S 01°46'35,6" | W 059°35'50,1" | S 01°46'55,6" | W 059°36'12,5" |
| BP6 | S 01°51'28,6" | W 059°28'57,9" | S 01°51'21,0" | W 059°28'40,5" | S 01°57'11,7" | W 059°28'32,2" |
| BP7 | S 01°57'02,4" | W 059°28'38,9" | S 01°57'00,7" | W 059°28'36,2" | S 01°57'11,7" | W 059°28'32,2" |

Nas excursões realizou-se o registro fotográfico do ambiente para cada ponto de coleta, de forma a facilitar a descrição visual dos pontos. Assim, descreve-se:

- a) BP1 - Balbina ponto um em setembro de 2011, cabeceira do reservatório da UHE-Balbina, em área de controle para o estudo e sem influência antropogênica.



- b) BP2 – Balbina ponto dois em janeiro de 2012, central no reservatório na UHE-Balbina.



- c) BP3 – Balbina ponto três em setembro de 2011, próximo à influência antropogênica, localizado no igarapé Santo Antônio, canal de acesso à comunidade Rumo Certo.



- d) BP4 – Balbina ponto quatro em setembro de 2011, central no reservatório, próximo ao canal chamado Furo do Mão Branca.



- e) BP5 – Balbina ponto cinco em janeiro de 2012, central no reservatório na UHE-Balbina.
*Água com fitoplâncton e coloração esverdeada.



- f) BP6 – Balbina ponto seis em setembro de 2011, a montante da barragem, próximo à influência antropogênica e a vila de Balbina. *Água com fitoplâncton e coloração esverdeada.



- g) BP7 – Balbina ponto sete em abril de 2012, a jusante da barragem e próximo à

comunidade Cachoeira Morena.



5.2 Amostragem

As etapas principais do procedimento experimental e analítico são apresentadas no fluxograma (FIGURA 14).

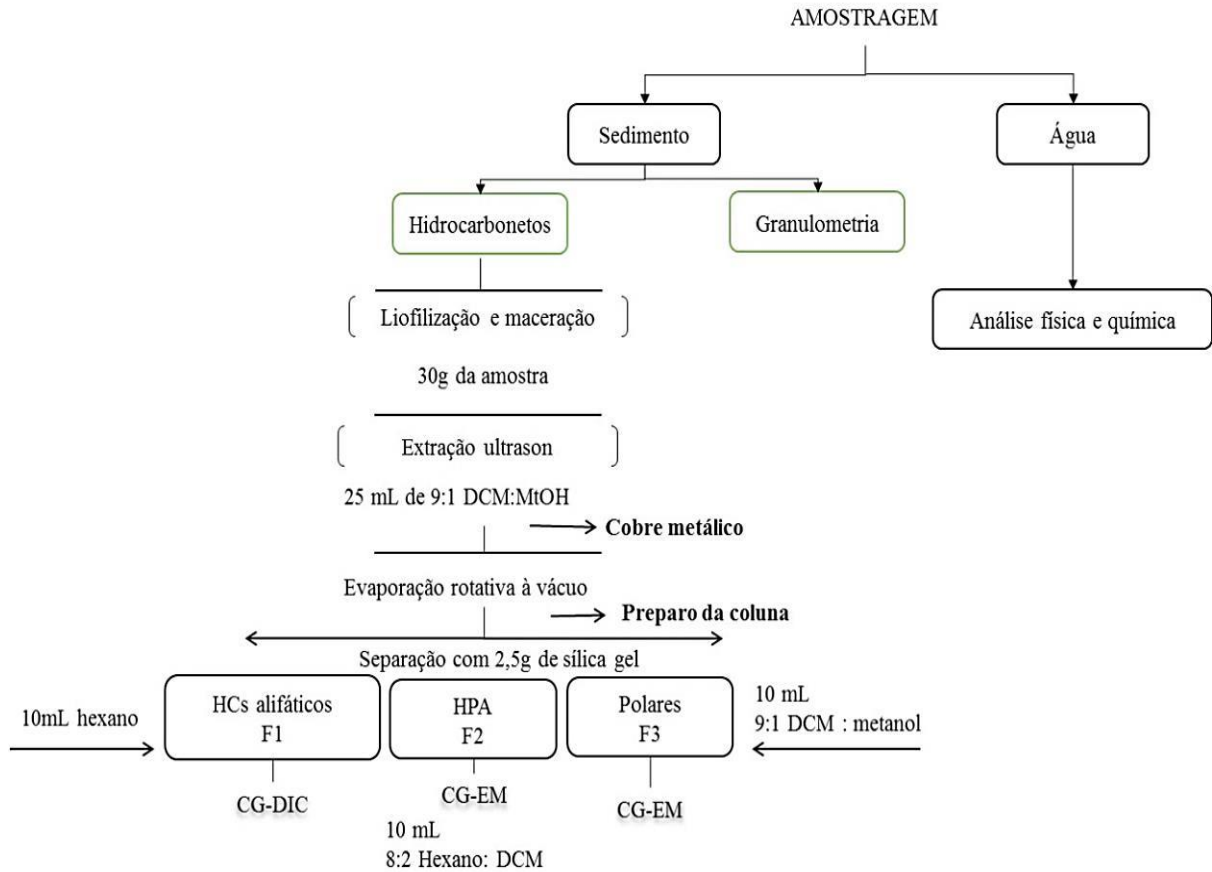


Figura 14 – Fluxograma do processo de amostragem, extração, fracionamento e determinação cromatográfica.

5.2.1 Amostragem e determinação da análise física e química da água

A coleta de água para análise física e química era realizada com auxílio de garrafa de Van Dorn. Lançava-se a garrafa e obtinha-se água a 50 cm da superfície aquática. Desta, separava-se 1 L para análise de sólidos suspensos (SS), carbono orgânico dissolvido (COD), turbidez e cor. Outra parte da água era transferida a um recipiente plástico onde eram medidos os parâmetros físicos (FIGURA 15).

1. Amostragem com Van Dorn



2. Medições



Figura 15 – Amostragem e determinação de parâmetros físicos e químicos.

As determinações de pH, condutividade, temperatura, oxigênio dissolvido (OD), saturação, turbidez, cor, sólidos suspensos (SS), carbono orgânico dissolvido (COD), transparência e profundidade da água, foram realizadas nas quatro excursões. Para cada parâmetro, foram registrados cinco medições e calculados a média e o desvio padrão (APÊNDICE 01 e APÊNDICE 02).

A cor verdadeira representa a água livre de turbidez, em vista disto as amostras foram previamente filtradas, com filtros de fibra de vidro Wathman GF/F com porosidade $0,7 \mu\text{m}$, e analisadas em cubetas de 5 cm de caminho ótico a 450 nm por espectrofotometria, segundo APHA (2005). A turbidez foi medida por turbidímetro digital da marca HANNA instruments (FIGURA 16), e os valores expressos em NTU (unidades nefelométricas de turbidez).

1. Cor



1.2 amostras



2. Turbidez



2.1 amostras



Figura 16 – Análise da cor e turbidez.

Realizou-se a determinação de sólidos suspensos a partir de 1 L de água superficial filtrada a vácuo, com filtros de fibra de vidro *WATHMAN GF/F*, após a filtração, os filtros foram submetidos à análise gravimétrica de acordo com a norma ABNT, 1989 (FIGURA 17).

1. Coleta



2. Filtração a vácuo



3. Pesagem dos filtros



Figura 17 – Amostragem, sistema de filtração a vácuo e pesagem de sólidos em suspensão.

Determinou-se o carbono orgânico dissolvido (COD) por autoanalisador Shimadzu TOCv (FIGURA 18), com método de oxidação por combustão catalítica em alta temperatura (680 °C), após a filtração da amostra com filtro de fibra de vidro Wathman GF/F 25 mm de diâmetro e preservação das amostras com cloreto de mercúrio (HgCl_2).



Figura 18. Autoanalisador de carbono Shimadzu TOCV.

5.2.2 Amostragem e determinação de hidrocarbonetos alifáticos no sedimento.

Realizou-se amostragem do sedimento nos meses de setembro de 2011 e abril de 2012. Com auxílio de uma draga confeccionada em aço, da marca Petersen (FIGURA 19), coletou-se 5 cm de sedimento do fundo do reservatório, na área central e nas margens do rio. Após coletados despejava-se os sedimentos em bandeja de alumínio⁴ e transferia-se com espátula metálica para marmita de alumínio. O procedimento de retirada do material do fundo do leito foi repetido ao menos 5 vezes em cada ponto de amostragem, em locais não coincidentes.

O material em contato com as bordas do amostrador e a camada superior do sedimento foi descartada. As marmitas com amostra, foram identificadas e mantidas em caixa de isopor com gelo, até serem conduzidos ao laboratório. Os sedimentos foram resfriados (-4°C) até posterior processamento. Outra parte foi transferida com espátula de plástico a recipientes plásticos para posterior análise granulométrica.

⁴ O material metálico utilizado na coleta do sedimento, foi aquecido em mufla à 500 °C por 4 horas antes das excursões.

1. Coleta



2. Hidrocarbonetos



3. Granulometria



4. Armazenamento



Figura 19 – Ilustração do procedimento de coleta e armazenamento da amostragem de sedimento.

Os sedimentos resfriados (-4°C) foram submetidos ao processo de desidratação no liofilizador, para preservação dos compostos de interesse. Após liofilizadas, foram maceradas em almofariz de porcelana e pistilo retirando-se sujeiras como galhos e raízes (FIGURA 20). E, por peneiramento retirou-se do sedimento as sujeiras remanescentes (SILVA, 2006).



Figura 20 – Tratamento das amostras para análise de hidrocarbonetos.

5.3 Extração de hidrocarbonetos alifáticos

A extração dos analitos desejados é uma etapa importantíssima no estudo deste ambiente (FIGURA 21). Há diferentes técnicas de extração de compostos orgânicos em matrizes sólidas que usam solventes orgânicos, dentre elas o soxhlet, ultrassom e agitação mecânica (CALVACANTE, *et al.*, 2008).

Neste estudo, optou-se pela extração por ultrassom (método 3550 da USEPA) para agitar a amostra imersa em solvente orgânico e assim ajudar a transferir os analitos da amostra para o solvente (FERREIRA, 2010) (FIGURA 21). A escolha desta técnica de extração baseou-se nos seguintes critérios: maior rapidez na extração; menor quantidade de solvente extrator e eficiência comprovada na extração de hidrocarbonetos (LIMA, 2012; FERREIRA, 2010; SANTOS, 2011; SILVA *et al.*, 2006).



Figura 21 - Banho ultrassônico usado na extração dos Hidrocarbonetos.

A vidraria utilizada na extração foi imersa em solução EXTRAN 10% m.a neutro, por 24 h, enxaguados com água e secos em estufa a 105°C (exceção do material volumétrico, seco à temperatura ambiente) de forma a garantir ausência de resíduo orgânico.

O enxofre elementar foi previamente removido das amostras de sedimentos antes de serem injetadas no cromatógrafo gasoso, para que não comprometesse a fase estacionária da coluna. O enxofre presente no sedimento é retido sobre grânulos de cobre, através da formação de sulfeto de cobre (SANTOS, 2007; LUZ, 2010).

O cobre metálico previamente ativado para remoção de compostos de enxofre, apresentava-se brilhante, mas após o processo de extração observou-se em todos a presença de enxofre, sendo que os pontos 2, 4 e 6 apresentaram um elevado teor desta substância, verificado pela coloração escura no cobre (FIGURA 22).

Cobre com enxofre – Sulfeto de cobre (CuS)



Figura 22 – Cobre retirado das amostras após extração.

Assim, neste processo foram usados raspas de cobre metálico com diâmetro médio de 1 mm, os quais foram previamente tratadas (FIGURA 23) de acordo com o seguinte procedimento: A um béquer contendo as raspas de cobre (com diâmetro médio de 1 mm) adicionou-se ácido clorídrico concentrado até que todo cobre ficasse imerso. Após alguns segundos de agitação, deixou-se o béquer em repouso por um minuto, descartando-se seguidamente o ácido.

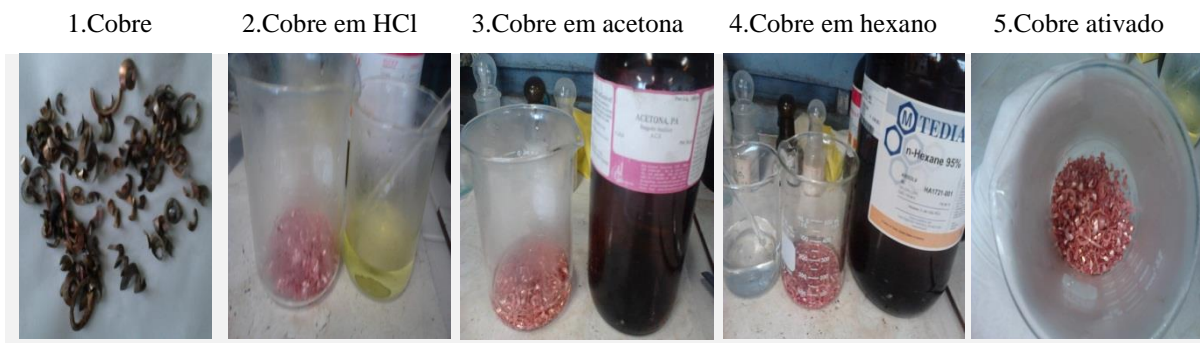


Figura 23 – Ativação do cobre em ácido clorídrico, acetona e hexano respectivamente.

Repetiu-se esta operação até que o cobre tomasse aspecto brilhante. Adicionou-se acetona até cobrir o cobre e agitou-se por um minuto. Retirou-se a acetona e realizou-se mais duas lavagens com acetona e com hexano. Então, deixou-se o cobre em repouso com hexano no congelador (LOCATELLI, 2006; LIMA, 2012).

Iniciou-se a extração das amostras com pesagem de 30 g do sedimento seco em tubo tipo Falcom. Adicionou-se aproximadamente 0,5 g do cobre ativado e para a observação da

eficiência do método para a análise dos hidrocarbonetos alifáticos $C_{16} - C_{35}$ foi adicionado $500 \mu\text{L}$ de padrão deuterado tetracosano d-50 (FIGURA 24).



Figura 24 – Processo de extração das amostras

Adicionou-se 25 mL de solução 9:1 diclorometano: metanol e extraiu-se com solventes orgânicos em banho ultrassônico (40 kHz) por 20 minutos. Centrifugou-se por 5 minutos a 2000 RPM; Pesou-se um balão de 250 mL vazio e transferiu-se o sobrenadante para o balão de 250 mL.



Figura 25 - Soluções do padrão deuterado tetracosano d-50.

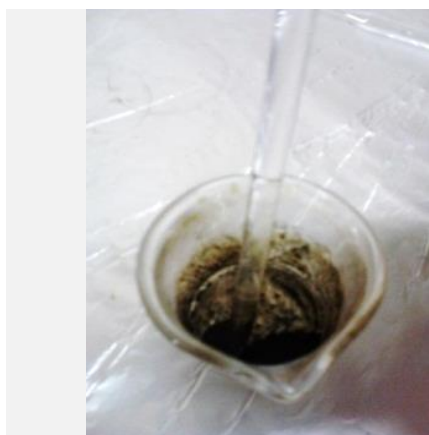
As soluções preparadas e suas respectivas concentrações estão descritas na tabela 7. Nesta, destaca-se também as respectivas áreas obtidas nos cromatogramas resultantes da injeção no CG-DIC (Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama).

Tabela 7 – Soluções padrões deuterados preparadas e injetas nas amostras de sedimento.

| Tetracosano – C ₂₄ D ₅₀ | |
|---|-------------|
| Concentração | Área obtida |
| 36 ng/ μL | 6386,45 |
| 66 ng/ μL | 8450,46 |

Repetiu-se três vezes este procedimento. Seguidamente, concentrava-se a amostra em rotaevaporador (TABELA 23). Esta amostra concentrada transformava-se em pastilha a ser depositada na micro coluna para fracionamento (FIGURA 26).

1.Pastilha secando



2.Pastilha na coluna



Figura 26 – Pastilha de amostra para fracionamento.

Realizou-se o preparo da pastilha em um béquer com diclorometano, adicionando-se 0,15 g de sílica previamente ativada (120 °C por 24 horas) e atritando-a com um bastão de vidro até que todo o diclorometano fosse evaporado (formando um pó fino).

5.3.1 Limpeza e fracionamento da amostra

Realizou-se o processo de limpeza e fracionamento das amostras em microcoluna de cromatografia líquida de vidro com 16 cm de comprimento e 1,4 cm de diâmetro Preparou-se a coluna inserindo-se o algodão, previamente tratado com diclorometano (DCM) no Soxhlet por 72 horas, em uma coluna de vidro (FIGURA 27). Em seguida, pesou-se 2,5 grama de sílica ativada (sem resíduos de água) e solubilizou-se-á em 10 mL de hexano. Transferindo-a seguidamente para a coluna (FIGURA 26).

Algodão sendo ativado



Figura 27 – Ativação do algodão em diclorometano por Soxhlet.

A microcoluna de vidro era preenchida com o eluente antes mesmo da eluição da amostra, evitando-se desta forma a retenção de bolhas (FIGURA 28). Adicionava-se a amostra seca, quando o solvente estava a cerca de 1 mm acima do adsorvente. Assim, iniciava-se o processo de fracionamento adicionando os solventes e recolhendo as respectivas frações: 10 mL de hexano (fração F1 - hidrocarbonetos alifáticos), 10 ml de uma mistura de hexano/DCM (8:2, v/v; fração F2- hidrocarbonetos aromáticos) e 10 ml de uma mistura de DCM/metanol (9:1, v/v; F3- hidrocarbonetos polares).

Mas, apesar de recolhidas as três frações somente a fração um (F1) tornou-se objeto deste estudo. As frações F2 e F3 foram armazenadas para posteriores análises e futuros estudos, e a fração F1 das amostras foi direcionada às etapas seguintes como objeto deste estudo.

1. Algodão

2. Sílica ativada

3. Amostra eluindo

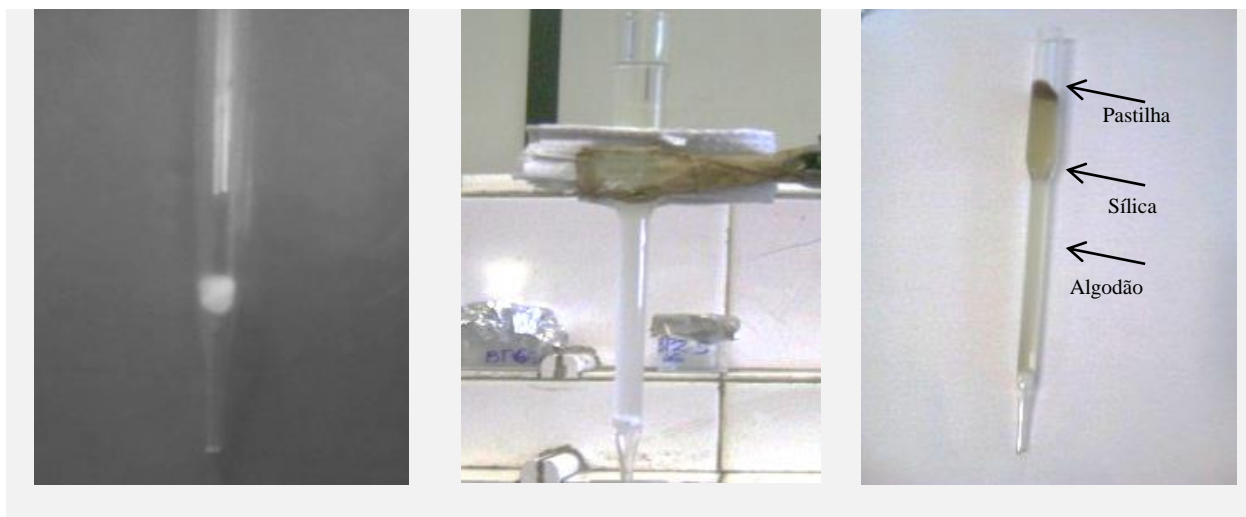


Figura 28 – Preparo da coluna de sílica para fracionamento.

As frações recolhidas foram secas naturalmente. Seguidamente realizou-se a transferência das frações para os vials (FIGURA 29).

1. Rotaevaporando

2. Transferencia aos vials

3. Amostra no vials

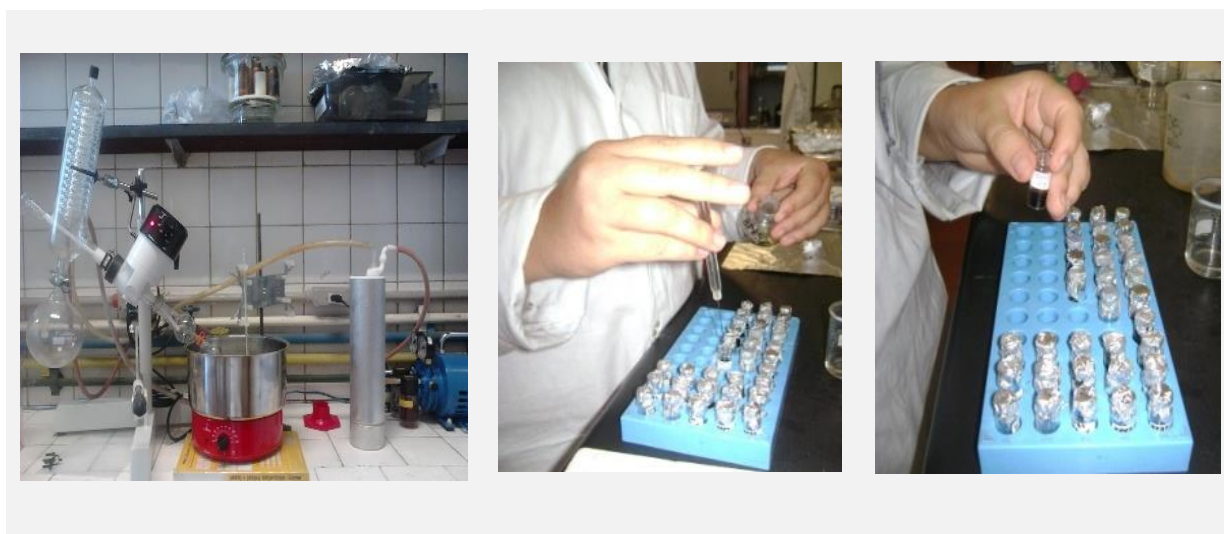


Figura 29 - Transferência das frações para os vials.

O extrato fracionado forneceu a fração de alifáticos (fração F1), da qual obteve-se alíquota de 2 μL imersas em vials e submetida a análise cromatográfica utilizando-se o sistema de cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização de chama - CG/DIC (Aparelho Marca: Hewelet Packad; Série II Modelo: 5890; Gás carreador: H_2) utilizando coluna capilar HP5 (30 m x 0,250 mm, 0,25 μm) (FIGURA 30).



Figura 30 - Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC).

Os parâmetros utilizados no CG-DIC, para realização satisfatória da análise cromatográfica estão abaixo descritos (TABELA 8).

Tabela 8 - Programação da temperatura GC/FID

| | |
|---|----------|
| Tempo de Splitless | 1 min |
| Temperatura do injetor | 300°C |
| Temperatura Inicial do Forno | 40°C |
| Tempo Isotherma a 40°C | 1 min |
| Taxa de aquecimento entre 40°C e 150°C | 15°C/min |
| Tempo de Isotherma a 150°C | 1 min |
| Taxa de aquecimento entre 150°C e 310°C | 3°C/min |
| Tempo de isoterma a 310°C | 1 min |

Realizou-se a identificação dos hidrocarbonetos comparando-se o espectro resultante da análise cromatográfica com a área do pico do padrão tetracosano deuterado e com os dados da literatura. Os resultados das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos obtidos foram com

base no fator de resposta relativo $RRF = (Ac/A_{pi}) \times (C_{pi}/C_c)$, em que Ac é a área do pico do analito, A_{pi} é a área do pico do padrão interno, C_{pi} é a concentração conhecida do padrão interno, e C_c , a concentração do composto analítico (APÊNDICE 04). A eficiência do método foi acompanhada através da observação da recuperação dos padrões.

5.4 Preparo e análise granulométrica do sedimento

As amostras de sedimento para análise granulométrica foram coletadas, tal como as de hidrocarboneto, diferenciando-se o armazenamento realizado em temperatura ambiente para preservação dos grãos. No laboratório, foram secas ao ar e passadas em peneira de 0,02 mm para retirada de pedregulhos e folhas (EMBRAPA, 1999) (FIGURA 31).



Figura 31 – Procedimento para determinação granulométrica.

A determinação granulométrica dos sedimentos foi iniciada com o quarteamento das amostras para melhor homogeneização dos grãos. Em seguida, eliminou-se a matéria orgânica, através do tratamento com peróxido de hidrogênio 30v até não se observar mais a liberação de gás.

As amostras foram lavadas várias vezes com água destilada e secas em estufa a 50°C – 60°C. Após tratamento foram pesados 20 g de solo em copo plástico de 250 mL. Adicionou-se 100mL de água e 10 mL de solução normal de hidróxido de sódio, agitou-se com bastão de vidro e deixou-se em repouso durante uma noite, cobrindo o copo com vidro de relógio.

As amostras foram deixadas em agitação por 15 min e passadas através de peneiras de 500 μm , 250 μm e 60 μm sucessivamente. Lavou-se o material retido nas peneira com água destilada, recolhendo-se o material menor que 60 μm em Becker de 1000mL. As frações retidas nas peneiras referentes respectivamente a areia grossa, média e fina foram secas e pesadas.

As frações recolhidas no Becker de 1000 mL, referente a argila e silte foram quantificadas em um analisador por difração de laser Malvern Instruments e resultados analisados pelo programa Mastersizer 2000, versão 5.6. Os dados serão apresentados nas classes de tamanho de areia ($> 63 \mu\text{m}$), silte (entre 2 μm e 63 μm) e argila ($< 2 \mu\text{m}$).

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As amostras de sedimento de fundo do reservatório da UHE-Balbina, nos sete pontos de coleta estudados, foram utilizadas para o estudo de hidrocarbonetos alifáticos com o intuito de observar a presença de fontes de matéria orgânica acumuladas neste compartimento do corpo hídrico. Seus resultados estão apresentados no item 7.3.

Para melhor conhecimento do ambiente estudado e possíveis relações com os hidrocarbonetos alifáticos determinados, foram observados outros indicadores ambientais, como: a análise granulométrica, apresentada no item 7.2, determinando o fracionamento dos sedimentos, sendo importante, pois a matéria orgânica fica associada predominantemente na fração de finos nos sedimentos; e parâmetros físicos e químicos foram determinados em amostras de água coletadas nos primeiros 50 cm da coluna d'água.

Primeiramente, no item 7.1, os parâmetros físicos e químicos serão apresentados como resultados obtidos neste estudo, com o intuito de mostrar as condições do ambiente aquático do reservatório da UHE-Balbina: pH, oxigênio dissolvido, condutividade, temperatura, sólidos suspensos, carbono orgânico, turbidez e cor. As determinações de cada parâmetro foram realizadas com cinco medições consecutivas com as quais realizou-se cálculos das médias e do desvio padrão (APÊNDICE 01 e APÊNDICE 02).

6.1 Análise de parâmetros físicos e químicos da água

O registro dos dados físicos e químicos da água foi realizado nas quatro excursões: sendo a primeira realizada em setembro de 2011 e as outras três em janeiro, abril e julho de 2012. Enquanto que, a amostragem do sedimento foi realizada em duas coletas: sendo a primeira amostragem realizada na coleta de setembro de 2011 e a segunda seis meses após, na coleta de abril de 2012. Os valores dos parâmetros físicos e químicos medidos na água, no período de estudo, foram organizados em ordem de coleta e apresentados em tabelas (APÊNDICE 01 e APÊNDICE 02).

A) pH

O Rio Uatumã sendo um rio de águas pretas, apresenta características ácidas cujo pH relatado por CUNHA *et al* (2006) varia entre 3,8 e 4,9. Este estudo registrou no reservatório hidrelétrico abastecido pela bacia hidrográfica do rio Uatumã pH com médias entre 5,17 a 7,14 em todos os períodos de coleta em estudo (APÊNDICE 01) e (FIGURA 32).

Esta variação de pH está dentro da faixa considerada ideal para que se conserve a vida aquática (ESTEVES, 1998), mas os que estão abaixo de seis discordam dos valores de referência, pH de 6 a 9, padronizado pela Resolução CONAMA 357/05. No entanto, correspondem às características ambientais naturais dos corpos hídricos amazônicos (SEYLER e BOAVENTURA, 2003; CUNHA, 2006; SILVA, 2012).

Esses valores são próximos aos encontrados em outros estudos do Rio Uatumã (SANTOS e RIBEIRO, 1988; CUNHA, 2006; HORBE, 2008), onde Santos *et al* (1988) encontrou pH igual a 5,85; Cunha (2006), cita pH 5,90 e Horbe (2008), expõe pH igual a 5,30 como média dos valores encontrados em alguns trabalhos. Tais valores de pH estão dentro dos característicos para este tipo de água (JUNK, 1983; SIOLI, 1985; FORSBERG *et al*, 1999; KUCHLER, 2000; SILVA, L.M, 2012). Isto se deve principalmente a ácidos orgânicos, segundo LEENHEER (1980 *apud* SILVA, 2012) 52% do carbono orgânico dissolvido em águas pretas correspondem a ácidos húmicos e fúlvicos.

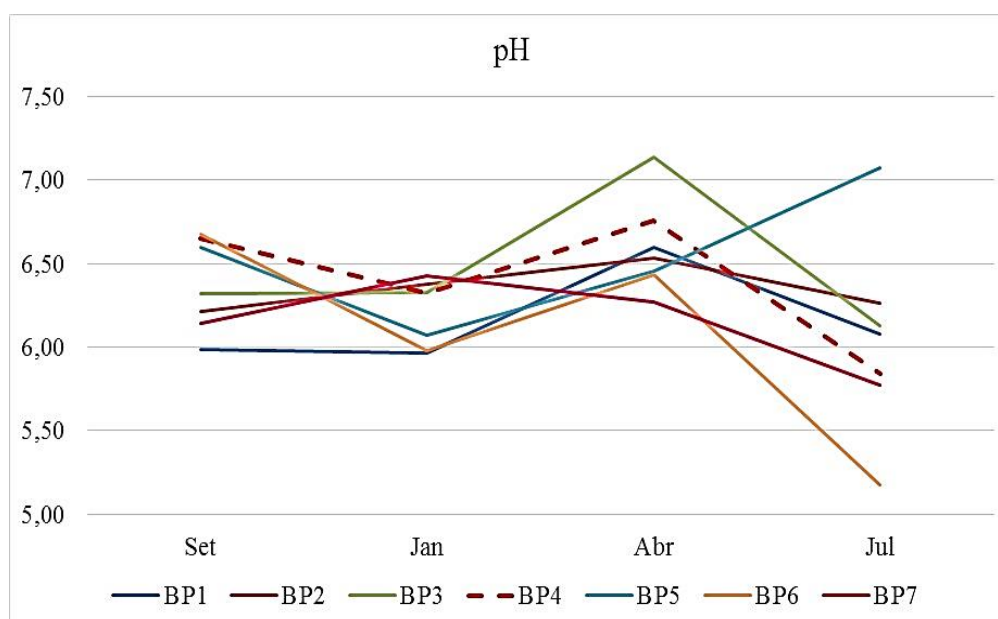


Figura 32 – Gráfico do pH medido nas quatro coletas realizadas.

Alguns valores aproximaram-se da neutralidade. O ponto três de abril e o ponto cinco de julho, apresentam pH igual a 7,14 e a 7,08, respectivamente. Em períodos de cheia dos rios a matéria orgânica tende a ser de origem alóctone (SUHETT *et al*, 2006 ; SILVA, L.M, 2012), em razão da inundação dos rios da região Amazônica, motivo pelo qual contém valores altos de ácidos orgânicos (LEENHEER, 1980 *apud* SILVA, L.M, 2012). Por isso, a medida que aumenta a profundidade de setembro a julho (FIGURA 31), a acidez da água também tende a aumentar em todos os pontos.

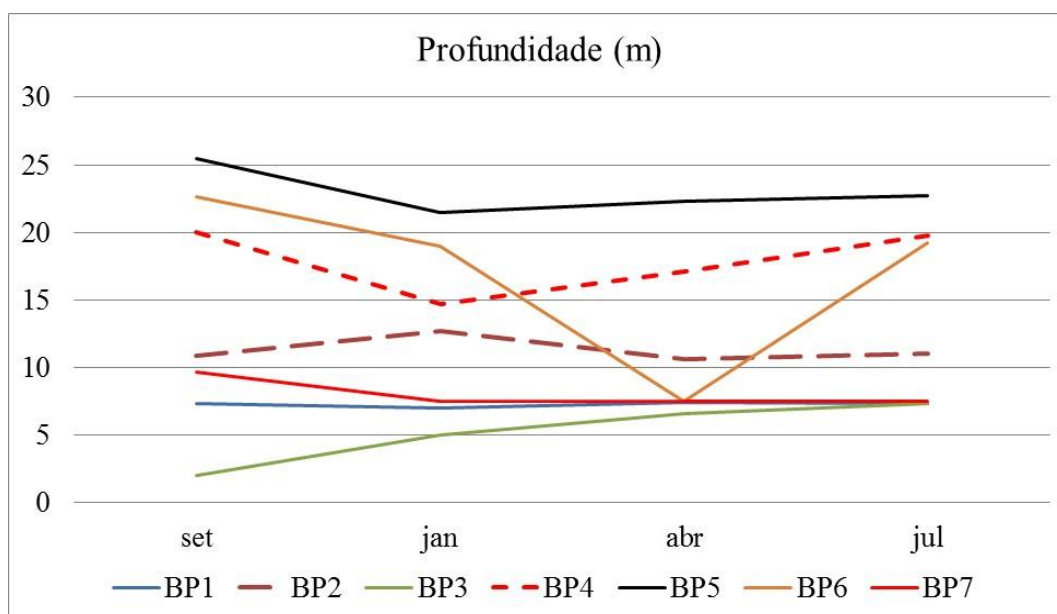


Figura 33 – Gráfico da profundidade medida nas quatro coletas realizadas.

A matéria orgânica tende a acidificar a água, enquanto que a geologia e os sedimentos em suspensão contribuem para manter o pH próximo a neutralidade, pois a dissolução dos silicatos por hidrólise consome íons H^+ e eleva o pH das águas (QUEIROZ, 2009).

B) Oxigênio dissolvido (OD)

As concentrações de oxigênio dissolvido mostram que a água superficial, primeiros 50 cm da coluna d'água, apresenta boa oxigenação na maioria dos pontos com variação de 5,26 $mg.L^{-1}$ a 11,15 $mg.L^{-1}$ nos períodos amostrados (FIGURA 34). Excetuando-se os pontos um (BP1) e dois (BP2) de setembro, com 4,36 $mg.L^{-1}$ e 4,14 $mg.L^{-1}$, tal como ponto quatro (BP4), cinco (BP5), seis (BP6) e sete (BP7) de janeiro com 4,66 $mg.L^{-1}$, $mg.L^{-1}$, 3,83 $mg.L^{-1}$ e 4,96 $mg.L^{-1}$ de oxigênio dissolvido, respectivamente.

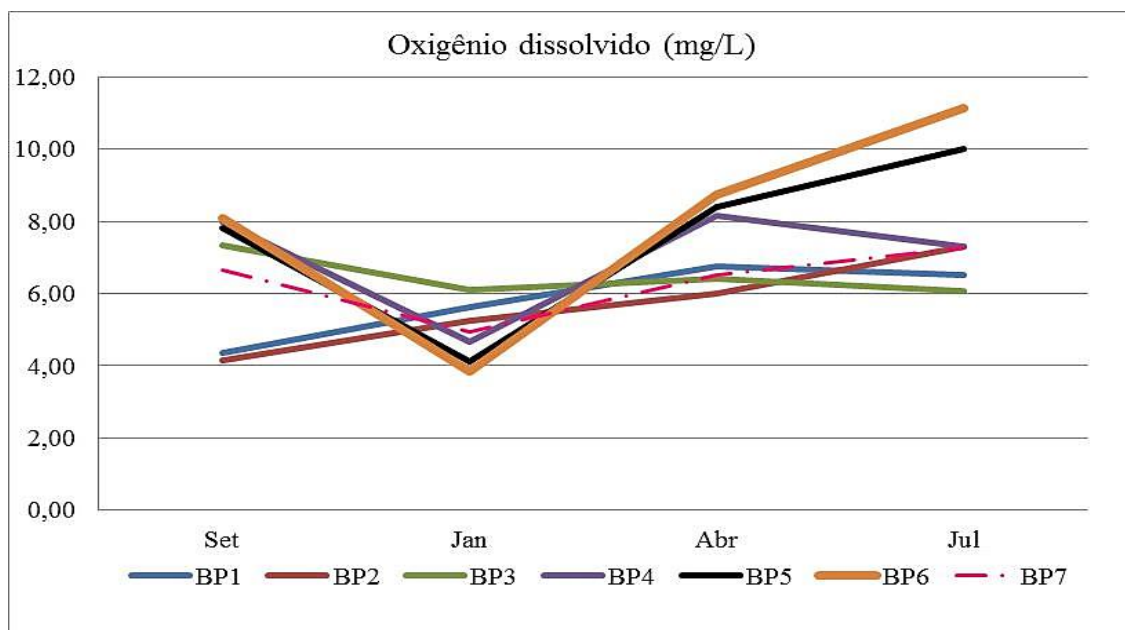


Figura 34 – Gráfico de oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}) medidos nas quatro coletas realizadas.

Estes valores estão abaixo do estabelecido pela resolução CONAMA 357/05 que considera ideal valores a partir de 5 mg.L^{-1} de oxigênio dissolvido. Teores próximos aos registrados neste estudo, foram encontrados em medidas de águas pretas com concentrações de $2,94 \text{ mg.L}^{-1}$ na cheia a $4,80 \text{ mg.L}^{-1}$ na seca, mostrando-se também abaixo do recomendado pela resolução (SILVA, 2012). É importante considerar que valores baixos de oxigênio dissolvido para rios de águas pretas são característicos da região Amazônica, por possuírem maior quantidade de material orgânico dissolvido (SIOLI e KLINGE, 1962).

Os maiores valores de oxigênio dissolvido refletem os ambientes centrais no reservatório de maior abertura e que recebem a drenagem de corpos hídricos contribuintes ao reservatório, são eles os pontos quatro (BP4) com $7,98 \text{ mg.L}^{-1}$; $8,16 \text{ mg.L}^{-1}$ e $7,30 \text{ mg.L}^{-1}$; cinco (BP5) com $7,83 \text{ mg.L}^{-1}$; $8,39 \text{ mg.L}^{-1}$ e $9,99 \text{ mg.L}^{-1}$ assim como ponto seis (BP6) com $8,08 \text{ mg.L}^{-1}$; $8,74 \text{ mg.L}^{-1}$ e $11,15 \text{ mg.L}^{-1}$ nos meses de setembro, abril e julho, respectivamente. No Rio Preto da Eva – Amazonas também foi registrado valores de concentração $8,75 \text{ mg.L}^{-1}$ de oxigênio (SILVA, 2012).

Observou-se visualmente a presença e produção de algas, que podem ser espécies produtoras de oxigênio no reservatório.

Na coleta de janeiro, os pontos quatro, cinco, seis e sete, apresentaram valores inferiores a 5 mg.L^{-1} , mínimo determinado pela resolução CONAMA 357/05 para águas doces de classe 2. Mas, o ponto três sendo um ponto de influência antrópica registrou $6,10 \text{ mg.L}^{-1}$ de O_2

dissolvido. Estes valores se assemelham aos encontrados em ambiente de influência antrópica, com concentração entre $5,9 \text{ mg.L}^{-1}$ e 7 mg.L^{-1} no Rio Negro – Amazonas (PINTO, 2004).

Os pontos próximos a influência antrópica quatro, cinco, seis e sete, apresentaram teores de oxigênio superficial maiores que 5 mg.L^{-1} , exceto na coleta de Janeiro. Os pontos um e dois apresentaram valores inferiores a 5 mg.L^{-1} na coleta de setembro. O ponto três apresentou valores de oxigênio dissolvido acima de 5 mg.L^{-1} em todos os períodos. Valores de oxigênio menor que 5 mg/L também é mostrado em estudos do Rio Negro com variação entre $4,46 - 4,88 \text{ mg.L}^{-1}$ (HIBAM, 2005).

Observa-se que os níveis de concentração de oxigênio dissolvido é variável entre os pontos de coleta e períodos coletados, mas é importante ressaltar que a presença de concentrações abaixo do limite de referência de qualidade ambiental, de 5 mg.L^{-1} , é decorrente de variações naturais do ambiente, como maiores temperaturas, a maior concentração de sólidos suspensos e turbidez, com acúmulo de matéria orgânica proveniente de vegetação, no período amostrado. Não há presença de habitações em quantidade significativa que represente impacto por esgoto doméstico e que chegue a influenciar a concentração de oxigênio dissolvido nos pontos amostrados.

C) Sólidos suspensos

Os sólidos suspensos apresentaram valores oscilando entre $0,46 \text{ mg.L}^{-1}$ e $11,38 \text{ mg.L}^{-1}$. Os pontos amostrados, apresentam concentração de sólidos suspensos maior em janeiro, exceto o ponto quatro. Enquanto que, registrou-se os menores valores para o ponto um, dois, três e quatro da coleta realizada em julho (FIGURA 35). Estudo em rios de água preta do Amazonas, registraram sólidos suspensos variando de $1,4$ a $11,8 \text{ mg L}^{-1}$ (SILVA, 2012).

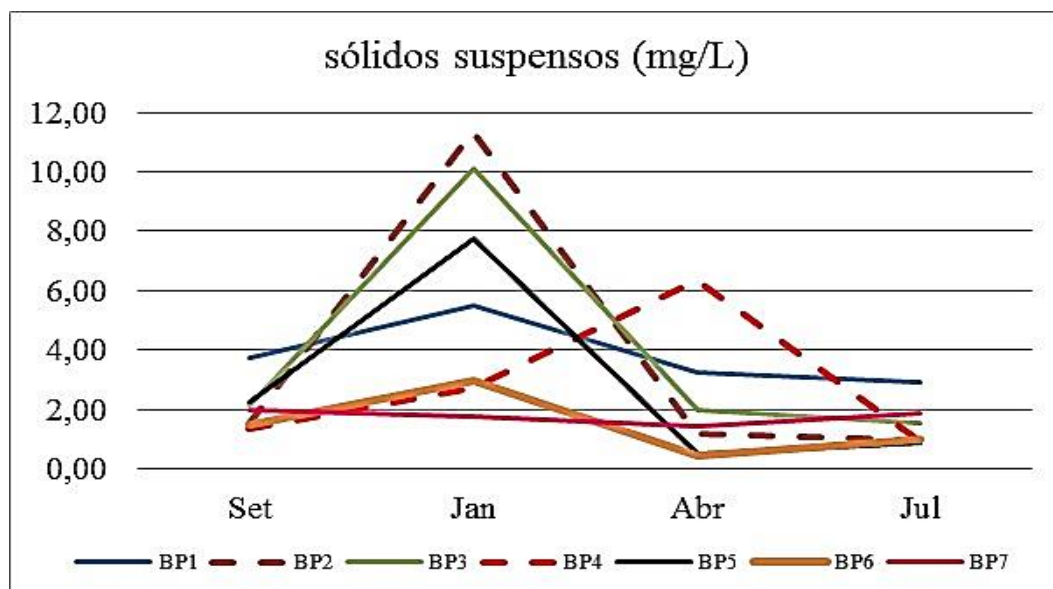


Figura 35 – Gráfico de sólidos suspensos medidos nas quatro coletas realizadas.

D) Carbono orgânico dissolvido (COD)

A análise do carbono orgânico dissolvido (COD) serve como representação direta da matéria orgânica no corpo hídrico por caracterizá-la em matéria orgânica dissolvida em água natural (BAIRD, 2002). Os rios de água preta são ricos em substâncias húmicas dissolvidas, isto se deve ao tipo de solo sobre os quais são formados e também à baixa quantidade de nutrientes, o que os faz acumular carga orgânica (LEENHEER, 1980 *apud* SILVA, 2012), causa da coloração escura de suas águas.

O reservatório da UHE Balbina apresentou médias de $0,62 \text{ mg.L}^{-1}$ para COD no ponto quatro coletado em julho e $28,06 \text{ mg.L}^{-1}$ no ponto seis coletado em setembro (APÊNDICE 02). No Lago do Tupé no Amazonas, foi observada variação nas concentrações de COD entre os períodos de seca e cheia, com valores entre $5,6$ e $8,1 \text{ mg.L}^{-1}$ respectivamente; no rio Negro foi encontrada variação de $7,3$ a $8,6 \text{ mg.L}^{-1}$ (AMARAL, 2010)

Pode-se observar que o COD tende a aumentar de setembro a julho, tal como a profundidade aumenta (FIGURA 36). Estudos mostram que a concentração de COD no Rio Negro no Amazonas, tende a aumentar no período de cheia, média de $11,7 \text{ mg.L}^{-1}$, onde também registram-se os menores valores de OD com uma média de $3,48 \text{ mg.L}^{-1}$ (RICHEY *et al* 1990; SILVA, 2012). Este fenômeno possivelmente combina-se ao processo de inundação que ocorre neste período, o qual aumenta a quantidade de matéria orgânica proveniente da vegetação oriunda das florestas.

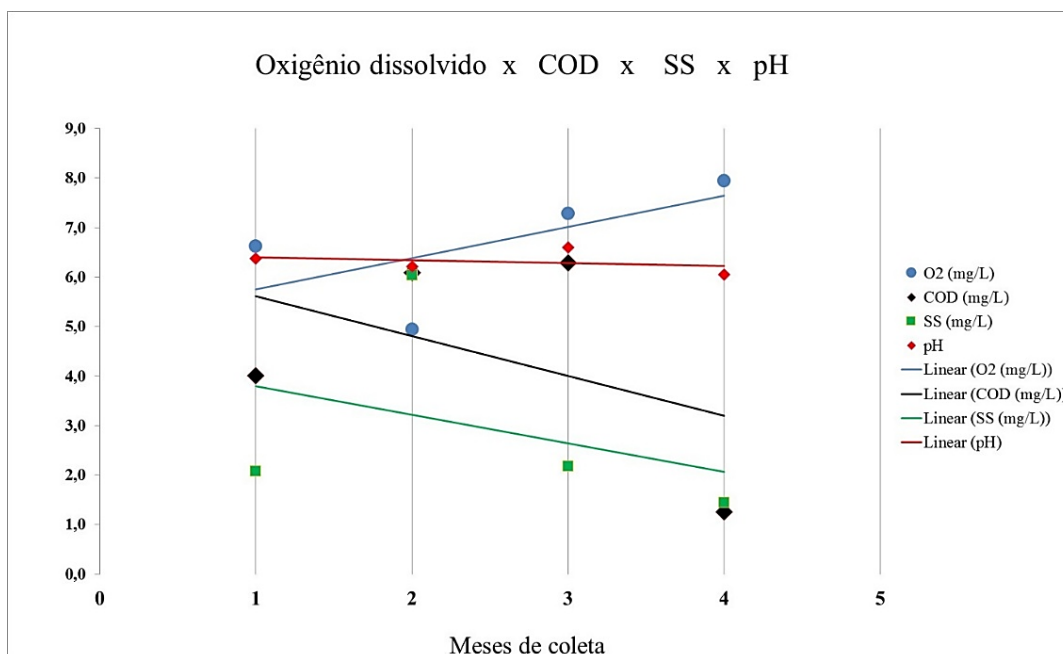


Figura 36 – Relação entre oxigênio dissolvido (mg.L^{-1}), COD - carbono orgânico dissolvido (mg.L^{-1}), SS - sólidos suspensos (mg.L^{-1}) e pH obtidos nas quatro coletas de estudo: 1 - setembro de 2011; 2 - janeiro de 2012; 3 - abril de 2012 e 4 - julho de 2012.

Observa-se que à medida que os valores de carbono orgânico dissolvido aumentam (FIGURA 36), os teores de oxigênio dissolvido tendem a diminuir, podendo se observar uma correlação negativa entre tais parâmetros, $r = -0,63$, tal como registrado no Rio Negro e em Rio Preto da Eva (SILVA, 2012). Observa-se correlação positiva com $r = 0,60$ entre os parâmetros COD e SS, assim como nota-se correlação positiva entre COD e pH com $r = 0,72$ (FIGURA 31). Silva (2012), também encontrou correlação significativa entre o pH e o COD, $r = -0,52$, isto porque na cheia dos rios a matéria orgânica é principalmente de origem alóctone, devido ao processo de inundação que concentram os ácidos orgânicos (LEENHEER, 1980; SUHETT *et al*, 2006).

E) Transparência

Os resultados de transparência (FIGURA 37) evidenciam que a água apresentara-se relativamente transparente ao longo dos períodos amostrais em todos os pontos. Valores estes também encontrados no reservatório hidrelétrico de Samuel (NASCIMENTO, 2009).

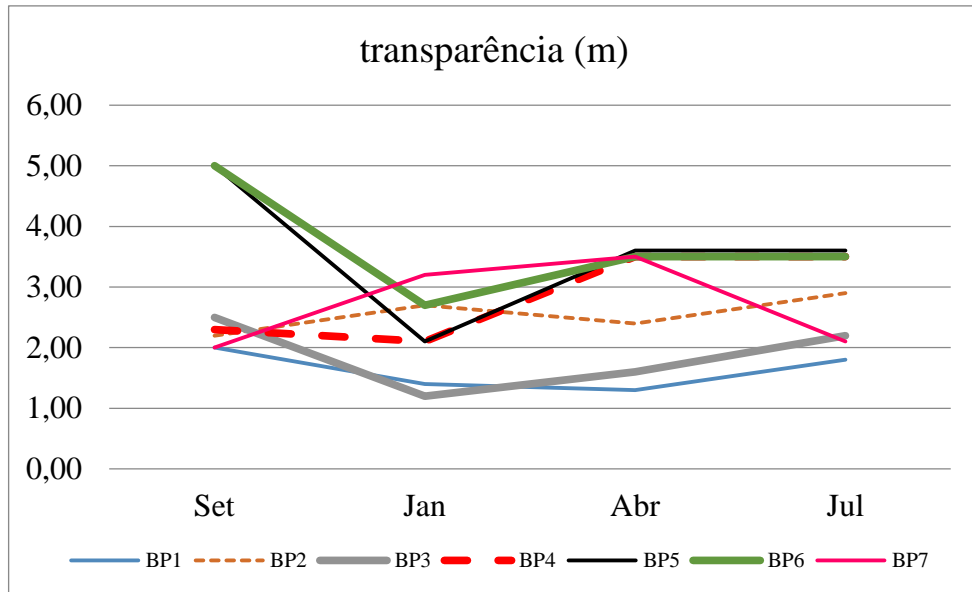


Figura 37 – Gráfico da transparência medida nas quatro coletas realizadas.

A água apresenta-se mais transparente no ponto cinco e seis na coleta de setembro e menos transparente no ponto três na coleta de janeiro e no ponto um de abril.

F) Turbidez

Os valores de turbidez foram semelhantes ao obtido em outros ambientes de água preta da Amazônia (QUEIROZ, 2009; SILVA, 2012), variando de 1,64 a 23,10 FTU (FIGURA 38). A turbidez se mostra maior em janeiro de 2012, exceto para os pontos cinco, seis e sete (APÊNDICE 01).

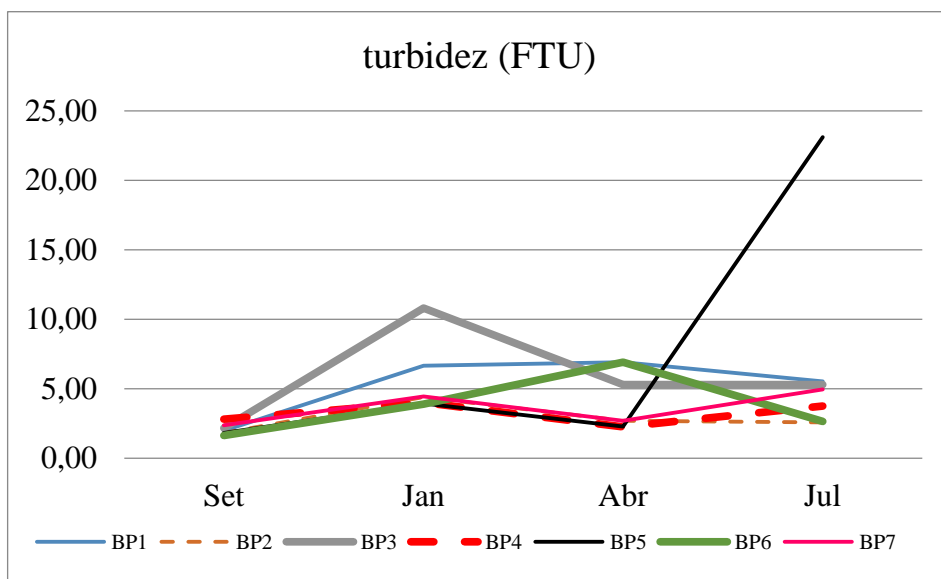


Figura 38 – Gráfico da turbidez medida nas quatro coletas realizadas.

Todos os valores de turbidez encontrados se mostraram inferiores ao máximo de 100 determinado pelo CONAMA 357/05.

G) Cor

A cor natural do ambiente hídrico amazônico se deve a presença de substâncias orgânicas de origem vegetal, de estrutura química altamente complexa, as quais são lixiviadas das florestas para o corpo hídrico durante processo de humificação, além de metais dissolvidos que podem emitir cor, como a presença de ferro e manganês, pela presença da fase geoquímica (RIMA, 2008; SILVA, 2012). A cor variou de 26,0 mg Pt L⁻¹ a 112 mg Pt L⁻¹ (APÊNDICE 02) no ponto três da coleta de abril e da de julho, respectivamente. Os valores se aproximam dos encontrados no rio Preto da Eva, 53,86 mg Pt L⁻¹ e no rio Negro, 140,99 mg Pt L⁻¹ (SILVA, 2012).

A resolução CONAMA 357/05 determina que a cor verdadeira para corpos de água de classe II deva ser de até 75 mg Pt L⁻¹, os pontos um de abril, três de julho e quatro de janeiro, apresentaram valores superiores ao da resolução, 86 mg Pt L⁻¹, 112 mg Pt L⁻¹ e 106 mg Pt L⁻¹, respectivamente. Valores de cor tendem a ser maior na seca, em razão da maior concentração das substâncias dissolvidas, já que o volume de água é menor, enquanto que na cheia há diluição das substâncias devido ao maior volume de água dos rios (SILVA, 2012).

H) Temperatura

A temperatura foi elevada durante todo período nos pontos amostrados, com mínima de 28,42°C no ponto um de abril (BP1A) e máxima de 32,99°C no ponto três de setembro (BP3S), concentrando-se em setembro os valores mais altos, com exceção do ponto quatro (FIGURA 37).

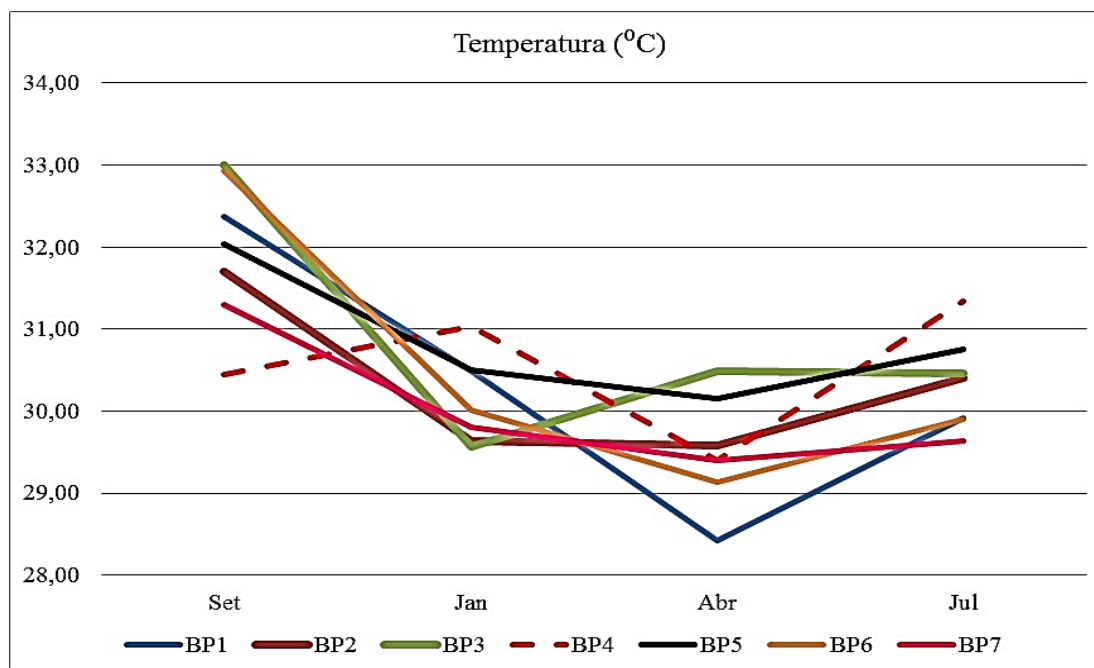


Figura 39 – Gráfico da temperatura medida nas quatro coletas realizadas.

Significativa relação pode ser observada entre o aumento dos valores de temperatura, oxigênio dissolvido e condutividade elétrica (APÊNDICE 01). Segundo Carvalho *et al.* (2000), isto pode ocorrer a partir de reações desencadeadas na fauna aquática devido a aquecimento da água.

A concentração de oxigênio dissolvido (APÊNDICE 01) comporta-se inversamente proporcional a temperatura, isto porque o oxigênio dissolvido tende a diminuir com aumento da temperatura (MAIER, 1987). A concentração de OD na água depende da temperatura da água e da pressão atmosférica. Quanto maior a pressão, maior a dissolução e quanto menor a temperatura, menor a dissolução desse gás (MAIER, 1987; ESTEVES, 1998; TUNDISI e MATSUMURA-TUNDISI, 2008).

I) Condutividade elétrica

A condutividade elétrica apresentou-se entre $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $11,67 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, abaixo do encontrado por Horbe (2008) no estudo da Bacia do Uatumã, com variação de 12,20 a $18,20 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Esses valores de condutividade, uma vez que se tratam de medida indireta da quantidade de íons dissolvidos presentes na água, indicam aporte de soluções concentradas em elementos solúveis, provavelmente originado das rochas ígneas por onde percolam (HORBE, 2008).

Valores de condutividade aproximados foram registrados em outros rios de águas pretas da região, no Rio Negro $14,08 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e no Rio Preto da Eva, $7,05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (SILVA, 2012). Dados de pH e condutividade deste estudo, aproximaram-se dos determinados por Santos e Ribeiro (1988), no Rio Uatumã (FIGURA 40):

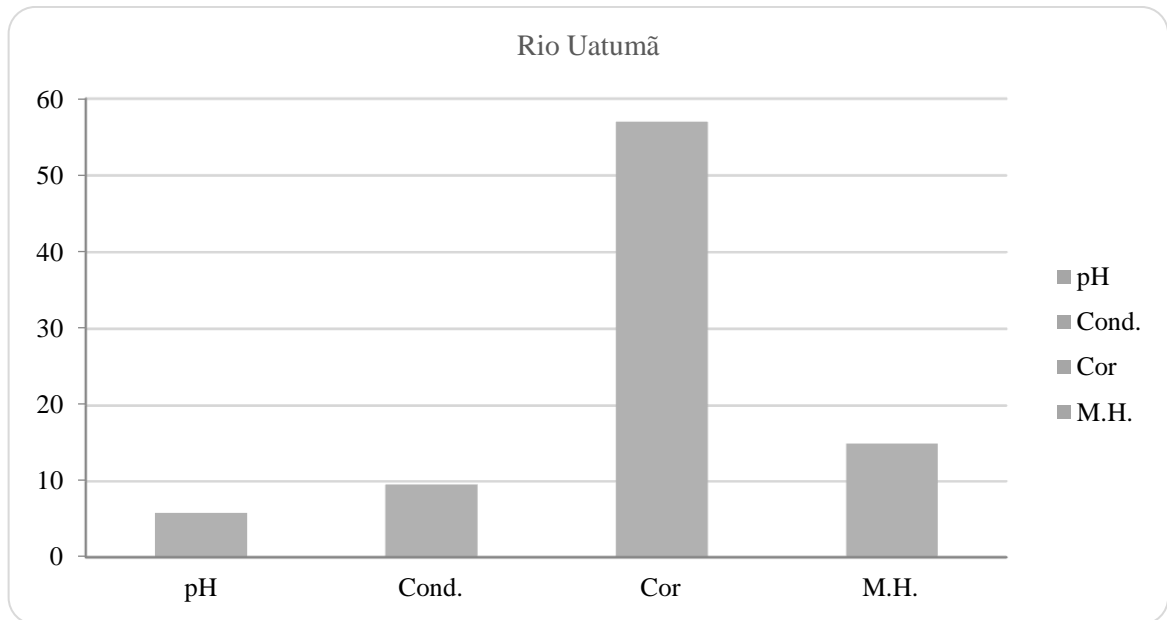


Figura 40 - Valores de pH, condutividade elétrica ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), cor (mg Pt L^{-1}) e material húmico (M.H) no rio Uatumã (SANTOS e RIBEIRO, 1988).

Diante do exposto, verifica-se que os dados físicos e químicos registrados neste estudo assemelham-se aos encontrados em estudos de águas naturais da região Amazônica (CUNHA, 2006; HORBE, 2008; SILVA, 2008), mostrando que estas determinações físicas e químicas da água do reservatório da UHE-Balbina, apresentam comportamento característico de ambiente rico em material orgânico.

6.2 Análise granulométrica do sedimento

A granulometria do sedimento auxilia na classificação do tamanho dos grãos, ou na porcentagem em peso que cada fração possui em relação ao total de amostra em análise. Também é importante devido à facilidade dos compostos orgânicos se encontrarem preferencialmente adsorvidos em determinadas espécies minerais (ALEXANDRE *et al.*, 2006; LIMA, 2012).

A análise granulométrica dos sedimentos permite avaliar a contaminação por compostos orgânicos, uma vez que a fixação desses poluentes pode ser condicionada à presença de sedimentos finos (JESUS, 2008; LOPES, 2010), isto porque apresentam maior área de superfície e tendem a apresentar maior afinidade com hidrocarbonetos (FÖRSTNER e SALOMONS, 1980) principalmente os compostos de maior massa molar (MENICONI, 2007). Os valores obtidos na determinação granulométrica do sedimento coletado em setembro de 2011 e abril de 2012 foram organizados e expostos em um gráfico (FIGURA 41).

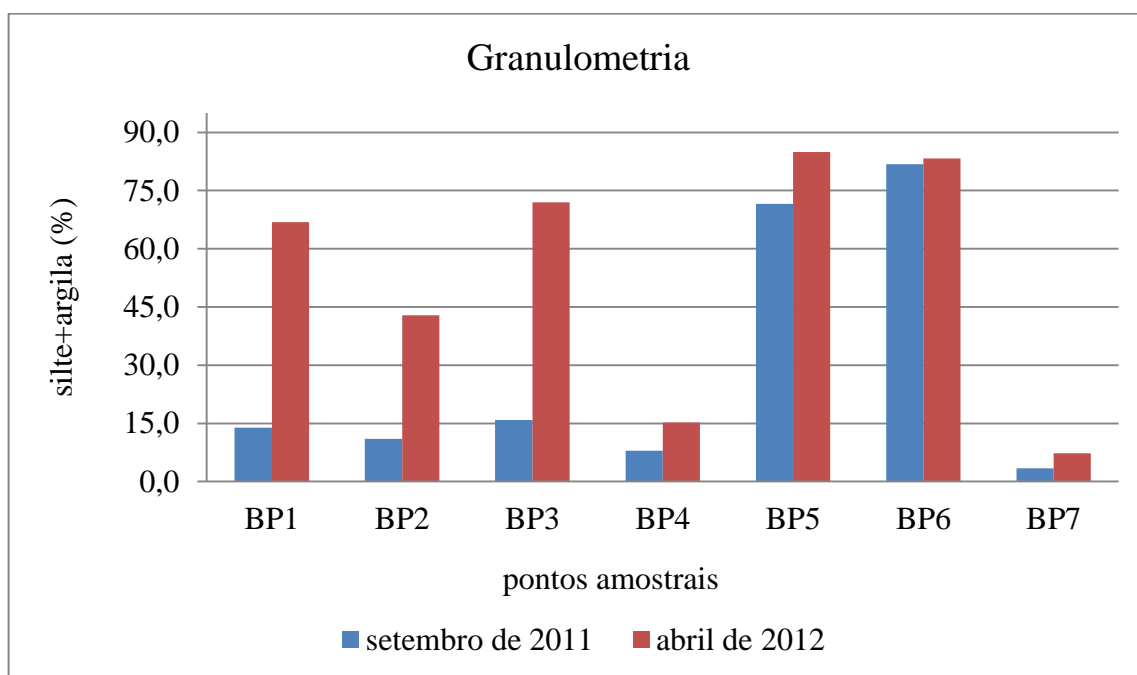


Figura 41 - Comparando composição granulométrica dos pontos de amostragem.

Observando-se os resultados obtidos, verifica-se comportamento tendencioso a presença de hidrocarbonetos alifáticos nas amostras cinco e seis de setembro de 2011, assim como nas amostras um, dois, três, cinco e seis de abril de 2012. Isto porque os sedimentos analisados caracterizam-se em granulometria com finos, a qual foi obtida somando-se as frações de silte mais as frações de argila. Estes pontos apresentam predominância de silte e argila, com soma de finos entre 42,87 e 84,96% e baixo teor de areia, percentual entre 12,73 e 40,49% conforme mostrado (FIGURA 41).

Os percentuais de finos ao longo dos sete pontos foram reprodutivos nas duas coletas, concentrando-se no mês de abril os valores mais altos (APÊNDICE 03). Percebe-se diferenças significativas entre os dois meses nos pontos um, dois e três. Os pontos quatro e sete apresentaram os menores valores de finos nas duas coletas.

O resultado de finos obtido em setembro para os pontos seis (montante) e sete (jusante) não difere significativamente do obtido em abril. Apesar de apresentarem, entre si, acentuada diferença no teor de finos nos dois meses. Os pontos cinco e seis apresentaram o maior percentual de finos nos dois meses, uma vez que são pontos centrais no reservatório podem estar recebendo maior acúmulo de sedimentos, ocasionando também preservação do fundo do rio.

É importante observar que no período de seis meses ocorre aumento significativo das frações de finos, evidenciando o tempo necessário para se perceber mudança no compartimento sedimentar.

6.3 Análise de hidrocarbonetos alifáticos no sedimento

Hidrocarbonetos alifáticos de cadeias longas como os *n*-alcanos estão entre os componentes majoritários provenientes das ceras epicuticulares das folhas de plantas vascularizadas. São resistentes à degradação o que os torna ideais no uso como biomarcadores de plantas superiores (PANCOST e BOOT, 2004, OLIVEIRA, 2010). Assim, realizou-se a identificação de *n*-alcanos, as quais corroboram na determinação de parâmetros que auxiliam na identificação das fontes dos hidrocarbonetos.

Os resultados obtidos pela determinação dos hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos coletados no reservatório da UHE-Balbina foram: concentrações dos *n*-alcanos individuais, de $n\text{-C}_{16}$ a $n\text{-C}_{35}$, e indicadores de origem de matéria orgânica como os compostos mais abundante ($C_{\text{máx}}$), índice preferencial de carbono (IPC) e razão entre material terrígeno e aquático (RTA) (APÊNDICE 04).

A quantificação dos *n*-alcanos foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização de chama (CG-DIC), usando um fator de resposta igual a 1. Os resultados da quantificação foram obtidos comparando-se a área do pico do padrão deuterado tetracosano com os dos compostos de interesse.

A determinação de *n*-alcanos totais, encontrada nas amostras de sedimento variou de 0,11 a 10,34 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (APÊNDICE 04). Tais valores mostram-se próximos aos *n*-alcanos totais do reservatório de Vossoroca, com somatório de *n*-alcanos igual a 2,72 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (SÁNEZ, 2013) e de 0,076 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a 25,6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ encontrado no canal de São Sebastião (SILVA, 2005). Mas, encontra-se abaixo dos valores registrados no mar Leste da China entre 4,73 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a 30,25

$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (DENG, 2013), em um estuário na Bahia com variação de $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a $107,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (MEDEIROS, 2004) e bem abaixo de $13,4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a $448 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ encontrados na orla do Rio Negro – Amazonas (LOPES, 2010). Vale salientar que é a primeira vez que se estuda determinação de hidrocarbonetos no reservatório da UHE-Balbina.

Esses valores foram próximos aos encontrados no estudo da represa de Ibiripé – MG, que mostra valores de $1,3 \mu\text{g g}^{-1}$ e $4,87 \mu\text{g g}^{-1}$ e também em seus tributários com registro de $1,30 \mu\text{g g}^{-1}$ a $3,60 \mu\text{g g}^{-1}$, local influenciado pela presença de uma refinaria de petróleo (YAMADA, 2006) e dos registrados na Bacia de Campos, onde foi perfurado um poço de petróleo, a concentração de n-alcenos totais variou de $0,15$ a $23,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (POZEBON et al., 2009). Além do Porto Visakhapatnam na Índia que apresentou variações de $0,2$ a $23 \mu\text{g g}^{-1}$ (PINYU, *et al.* 2013).

No entanto, é importante considerar que nestes estudos não foram observados predominância de número ímpar ou par de carbono e apresentaram MCNR, características de ambiente com contaminação por petróleo. Enquanto que, neste estudo se destacam os compostos de maior peso molecular, C_{23} a C_{33} , com predominância de números ímpar de carbono o que é próprio de marcadores biogênicos (VASCONCELLOS, 1998).

Observando a distribuição dos n-alcenos individuais as maiores concentrações foram $2,95 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e $3,40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para o C_{29} e C_{31} conforme as concentrações obtidas na coleta de setembro de 2011 (FIGURA 42) e na coleta de abril de 2012 (FIGURA 43). Na maioria dos pontos, a concentração de n-alcenos ímpares foi maior que a de n-alcenos pares. Isto remete a predominância de compostos de origem biogênica (SALIOT, 1981; SIMONEIT, *et al.* 1991).

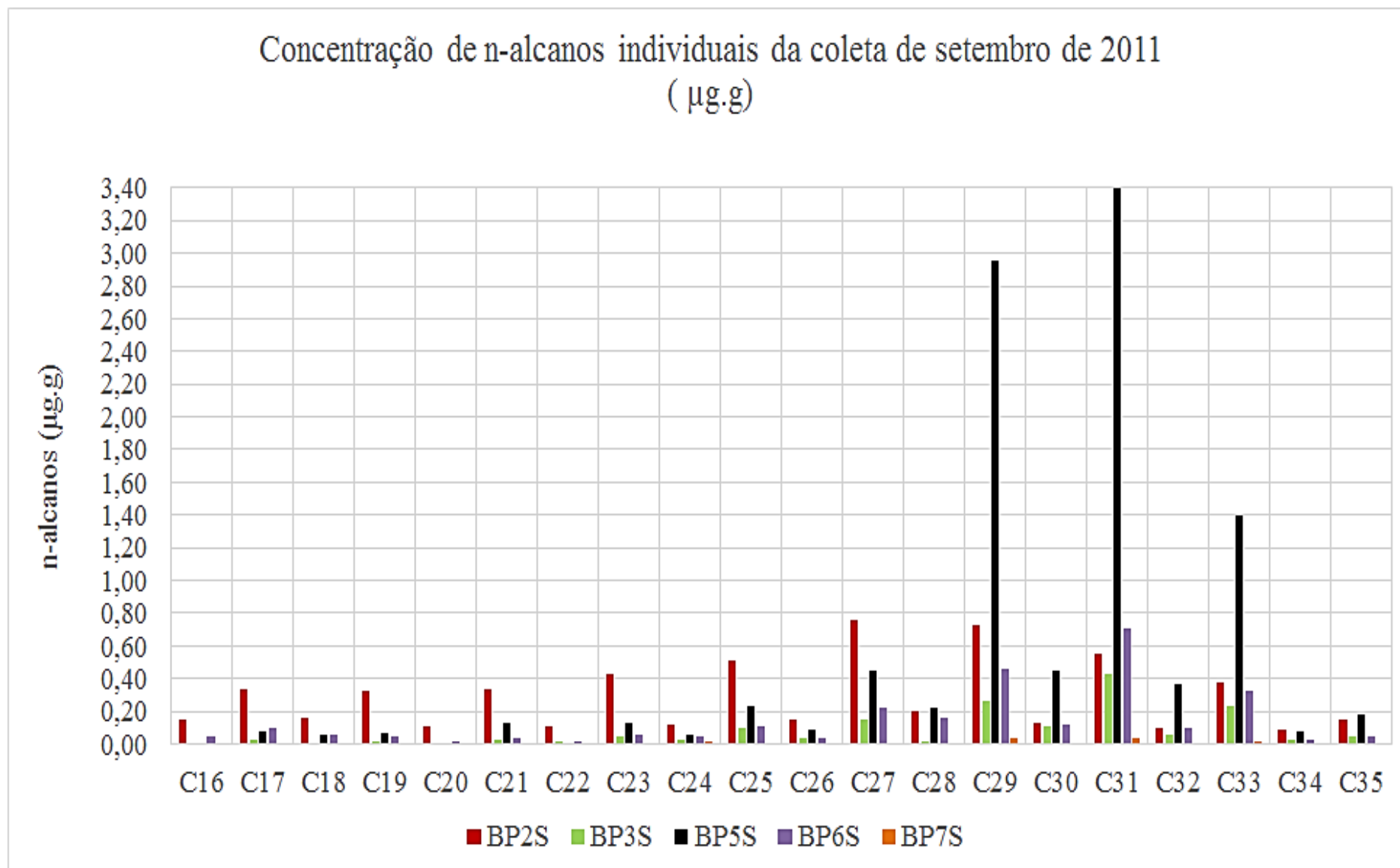


Figura 42– Concentração de n-alcenos individuais determinados no sedimento coletado em setembro de 2011.

Ao contrário dos pontos a montante, o ponto sete a jusante da barragem, apresentou valores baixos de n-alcenos nas duas coletas, sendo $0,11 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em setembro e $0,22 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ em abril. No entanto, os compostos abundantes foram, C_{29} , C_{31} e C_{33} em setembro e C_{27} , C_{29} e C_{31} em abril, destes o C_{31} da coleta de setembro e C_{29} da coleta de abril apresentaram as maiores concentrações, $0,04 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e $0,02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Tais valores se mostram maior aos registrados no canal de São Sebastião: $0,006 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $0,008 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e $0,076 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ local de estudo de contaminação por petróleo (SILVA, 2005).

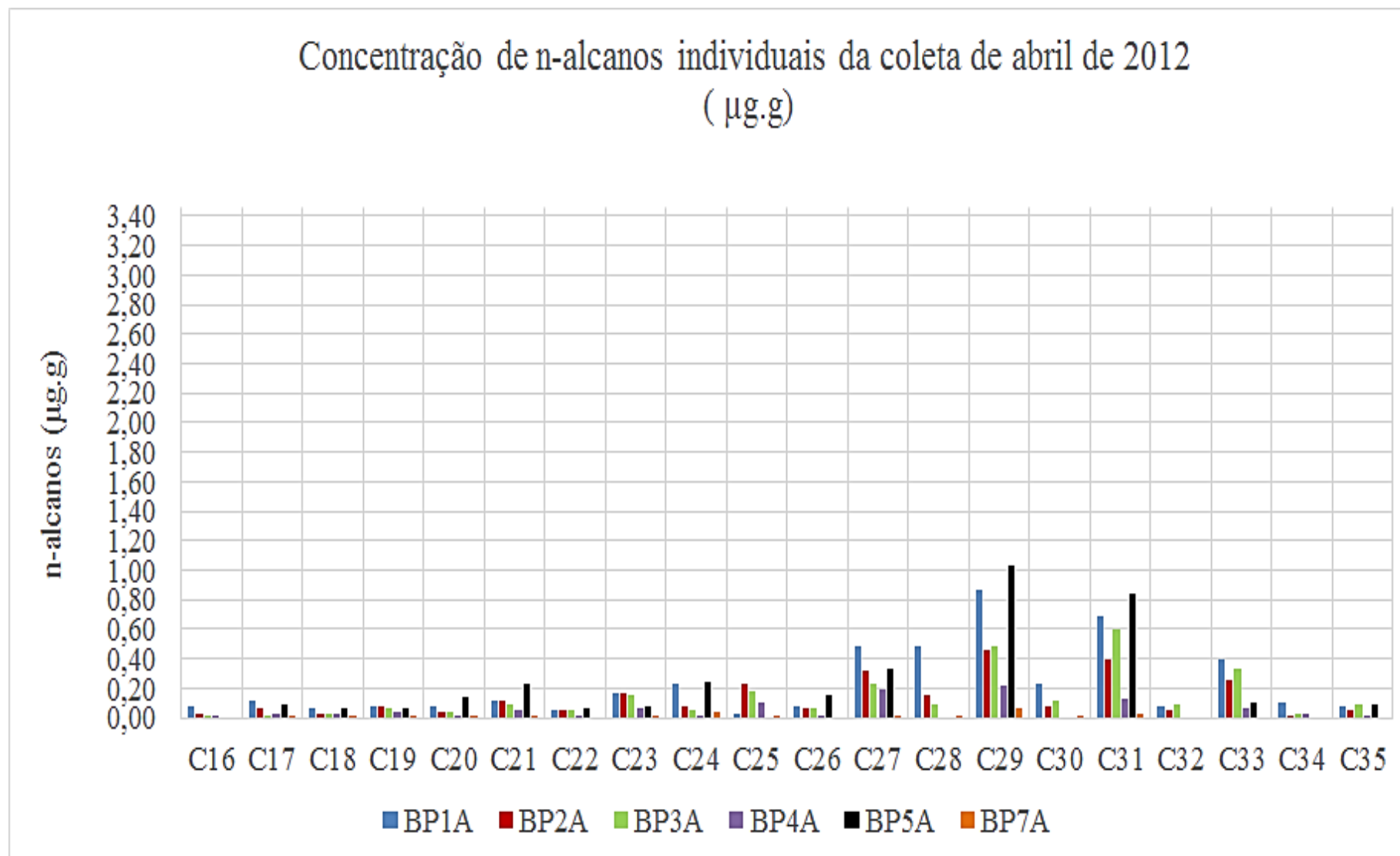


Figura 43 – Concentração de n-alcenos individuais determinados no sedimento coletado em abril de 2012.

O estudo dos compostos de maior abundância da coleta de setembro e abril mostra que os n-alcenos C_{27} , C_{29} , C_{31} e C_{33} são os mais abundantes na maioria dos pontos, tal como a maioria dos alcanos ímpares. Isto evidencia que há presença significativa de compostos derivados de plantas vascularizadas, ou seja, de traçadores biogênicos.

Os cromatogramas obtidos no estudo do sedimento coletado em setembro de 2011 (ANEXO 1), assim como os obtidos no estudo da coleta de abril de 2012 (ANEXO 2) não apresentam elevação da linha de base, que caracterize mistura complexa não resolvida (MCNR), sempre presente em cromatogramas de ambiente contaminado por petróleo (FIGURA 44). Esta ausência de MCNR evidencia ambiente com maior aporte biogênico e sem contaminação petrogênica.

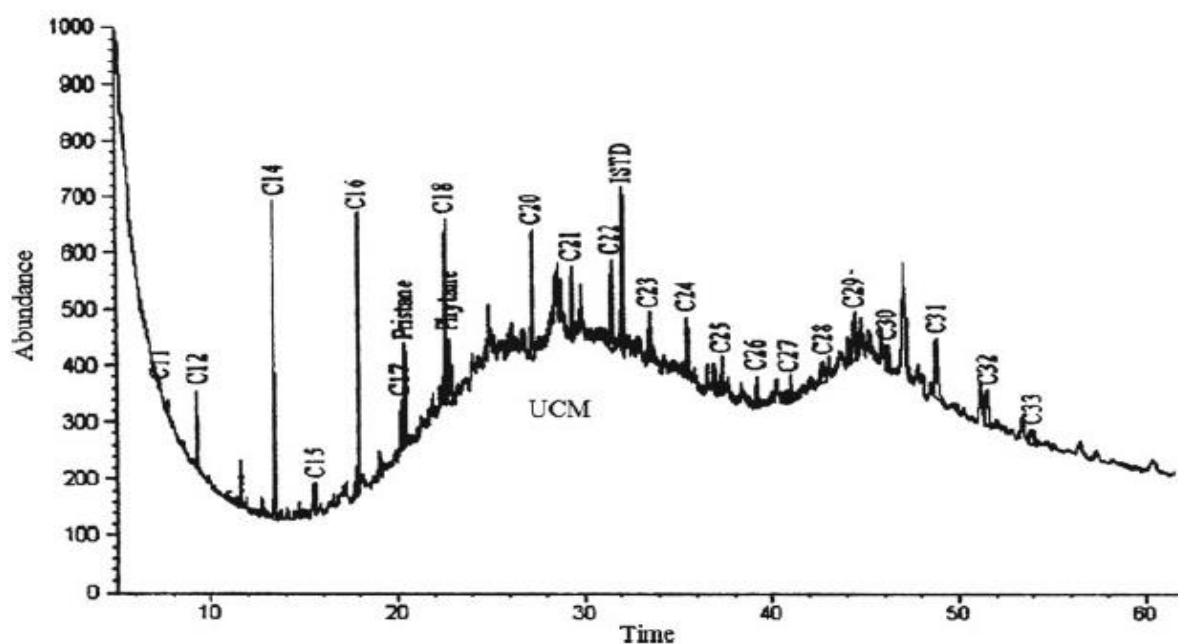


Figura 44 – Exemplo de cromatograma de ambiente portuário contaminado por combustíveis fósseis com MCNR, elevação da linha de base. (PUNYU, *et al.* 2013).

O cromatograma do ponto dois de setembro (BP2S) mostra os n-alcenos ímpares destacando-se sobre os n-alcenos pares, com os C_{27} , C_{29} , C_{31} entre os mais abundantes (FIGURA 45). Evidenciando presença significativa de fonte biogênica (SALIOT, 1981; SIMONEIT, *et al.*, 1991). A presença de carbonos de número maior que C_{24} refletem uma contribuição significativa de alcanos provenientes de cera epicuticulares de superfícies foliares (KOLATTUKUDY, 1976; SIMONEIT, 1989).

Os alcanos C_{27} , C_{29} e C_{31} são biogênicos, mas são registrados em estudos de aerossóis atmosféricos como marcadores de queimada (BRODIN *et al.*,1980; VASCONCELLOS, 1998; SIMONEIT, 2002 e SANTOS, 2004). É importante destacar a presença do alcano C_{27} , marcador orgânico mais abundante no cromatograma do ponto dois de setembro (BP2S) indicando queimadas nesta região (FIGURA 45).

O n-alcano C_{27} foi encontrado como composto mais abundante em estudos de aerossóis mostrando-se importante indicador de queimadas florestais, tal como o C_{31} (SIMONEIT, 2002; SANTOS, 2004). Sendo que, o C_{27} foi encontrado como composto mais abundante no estudo de aerossóis de queimada do grupo de plantas coníferas e angiospermas, enquanto que o C_{31} como característico de queimada de gramíneas (SIMONEIT, 2002). O C_{29} também foi encontrado como mais abundante e apontado como oriundo de queimada de plantas em estudo de aerossóis (SANTOS, 2004).

A distribuição de séries homólogas com mais de 23 carbonos e com predominância dos homólogos com número ímpar de carbono também é apontada em outros estudos como derivadas de cêras de plantas, que na queima continuam com alcanos ímpares em evidência (BRODIN *et al.*,1980; VASCONCELLOS, 1998),

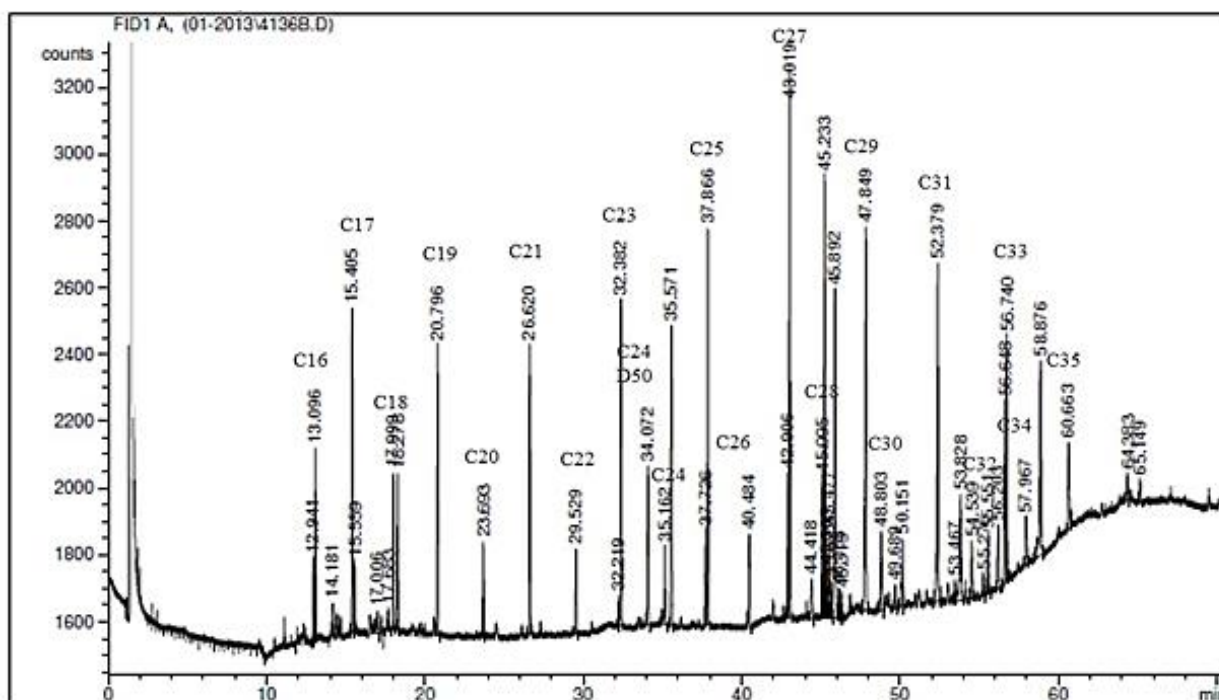


Figura 45 – Cromatogramas de n-alcanos determinados na amostra de sedimento do ponto dois de setembro (BP2S).

O cromatograma do ponto três de abril (BP3A), mostra que os n-alcenos variaram de C₁₆ a C₃₅, apresentando maior abundância de C₂₇, C₂₉, C₃₁ evidenciando fonte biogênica (FIGURA 46), tal como nos pontos um (BP1A), dois (BP2A), três (BP3A), quatro (BP4A) e cinco (BP5A) da coleta de abril e dois (BP2S), três (BP3S), cinco (BP5S) e seis (BP6S) da coleta de setembro.

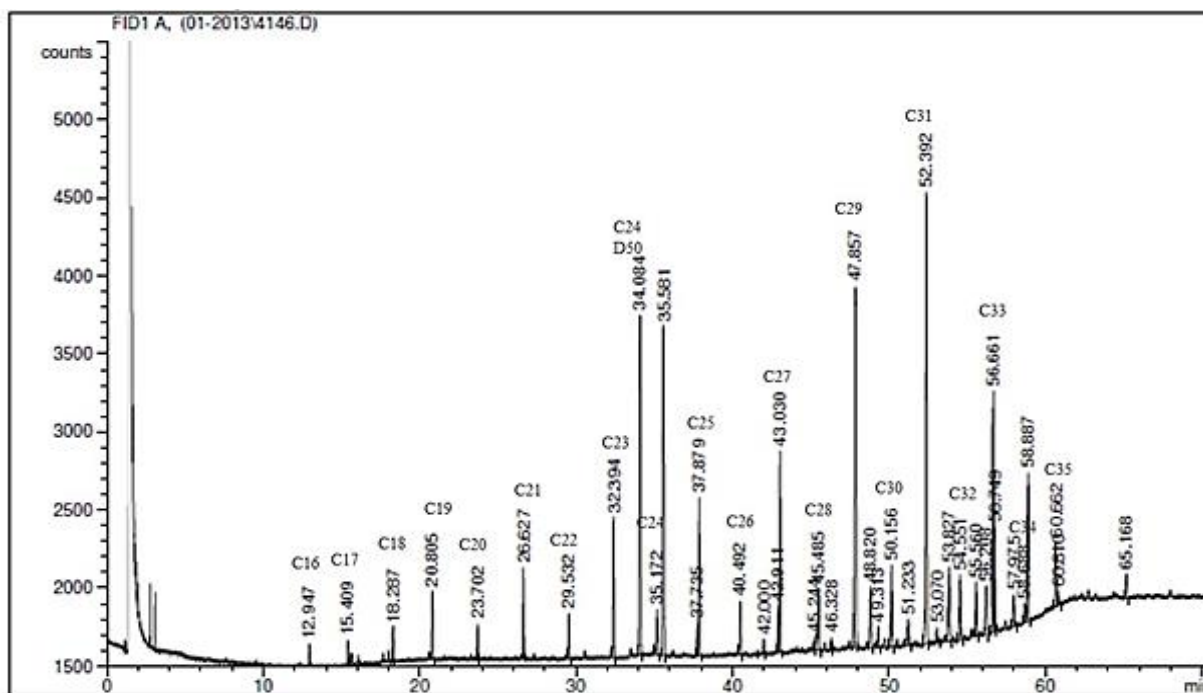


Figura 46 – Cromatogramas de n-alcenos determinados na amostra de sedimento do ponto três de abril (BP3A).

Distribuições de n-alcenos semelhantes aos encontrados nesta pesquisa, foram encontradas em estudos de amostras de aerossóis ambientais, mostrando variação de C₁₆ a C₄₀, com C_{max} igual a 29 ou 31 e valores alto de IPC, como o IPC igual a 11,8 (MAZUREK e SIMONEIT, 1984; SIMONEIT, 1989).

6.3.1 Índices de diagnóstico

Devido à alta concentração de matéria orgânica proveniente das árvores submersas e da mata ciliar há predominância de compostos de origem biogênica, o que é confirmado pela presença dos n-alcenos ímpares que se destacam C₂₇, C₂₉, C₃₁ e C₃₃. Segundo HANSEL (2000) a presença de alcanos C₂₇, C₂₉ e C₃₁ indica a contribuição de ceras epicuticulares de

plantas superiores (EGLINTON e HAMILTON, 1967; LOURENÇO, 2003; KILLOPS e KILLOPS 1993; SILVA, 2006).

Isto se confirma com os $C_{m\acute{a}x}$ C_{27} , C_{29} e C_{31} (TABELA 9) que segundo literatura indicam fonte de plantas vascularizadas (ABAS e SIMONEIT, 1997). Tais valores de $C_{m\acute{a}x}$ também foram encontrados em um lago na Malásia (BAKAR, 2011) e no lago Mandaú em Alagoas (MAIOLI, 2011).

Tabela 9 - Índices de hidrocarbonetos alifáticos calculados para as amostras de sedimento coletada em setembro de 2011 e abril de 2012.

| Coleta | setembro de 2011 | | | | | abril de 2012 | | | | | |
|-------------------|------------------|-------|-------|-------|------|---------------|------|-------|-------|-------|------|
| Amostra | BP2S | BP3S | BP5S | BP6S | BP7S | BP1A | BP2A | BP3A | BP4A | BP5A | BP7A |
| $C_{m\acute{a}x}$ | C27 | C31 | C31 | C31 | C31 | C29 | C31 | C31 | C29 | C31 | C29 |
| IPC | 4,70 | 5,05 | 7,29 | 4,72 | nd | 2,52 | 4,38 | 4,70 | 28,66 | 10,32 | 3,27 |
| RTA | 3,08 | 17,24 | 46,85 | 10,03 | nd | 10,33 | 8,47 | 16,25 | 9,03 | 14,14 | 4,82 |

Onde: $C_{m\acute{a}x}$: n-alcano de maior concentração; IPC: Índice preferencial de carbono; RTA: razão terrestre e aquática; B = Balbina; P = ponto; S = setembro e A = abril; nd = não detectado.

Os valores de IPC (TABELA, 9) variaram de 2,5 a 28,7 sendo o menor valor para ponto um de abril (BP1A) e o maior valor para o ponto quatro de abril (BP4A). Uma vez que, o ponto quatro de abril apresentou IPC maior que 10, pode-se dizer que se deve a maior incidência de plantas vascularizadas no local ainda preservado (ABAS e SIMONEIT, 1997).

Valores de IPC entre 1,2 e 5,0 que significam presença de marcadores de queimadas naturais (ABAS e SIMONEIT, 1997), podem ser observados em sete pontos dos onze pontos amostrados deste estudo. Estes valores que caracterizam n-alcanos provenientes de queimadas, podem estar relacionados a queimada das cacaiais realizadas próximo a estes pontos de coleta.

Valores de IPC próximos aos registrados neste estudo foram encontrados do mar do leste da China, com IPC entre 1,25 e 3,11 (DENG, 2013) e em dois estudos do lago Mundaú em Alagoas-Brasil com IPC igual 3,7 (SILVA, 2012) e IPC de 1 a 1,6 (MAIOLI, 2011). Valores de IPC maiores que deste estudo, na faixa de 5,3 a 9,6, foram encontradas em regiões contaminadas por combustíveis fósseis além de apresentarem presença de MCNR e concentrações de alifáticos totais bem maiores, entre 0,81 e 21.260,44 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (ABOUL-KASSIM e SIMONEIT, 1996; OLIVEIRA, 2007; LOPES, 2010; WAGENER, *et al.* 2012; PUNYU, *et al.* 2013).

O ponto cinco de abril apresentou IPC igual a 10,3 valor correspondente a n-alcenos provenientes de queimadas naturais de florestas (ABAS & SIMONEIT, 1997). Os pontos cinco de setembro (BP5S) com IPC igual a 7,3 e quatro de abril (BP4A) com IPC igual 28,7, apresentaram valores de IPC entre 6 e 30, específicos de n-alcenos de ceras de plantas vascularizadas (ABAS e SIMONEIT,1997). O valor de IPC igual a 7,3 do ponto cinco de setembro está dentro da faixa encontrada no estudo do Rio Yenisei, fonte de água doce para o Oceano Ártico, Mar Kara, com valor de IPC de 5,0 a 8,2 (FERNANDES, 2000).

A razão terrestre e aquática (RTA) também foi utilizada para avaliar a origem da matéria orgânica, uma vez que relaciona compostos de mesma família, mas com diferente origem biogênica (BOURBONNIERE *et al*, 1996; CARREIRA, *et al*, 2009). Ressaltando que a presença de C_{27} , C_{29} e C_{31} indicam a contribuição de ceras epicuticulares de plantas superiores e o C_{15} , C_{17} e C_{19} apontam contribuição de algas (HANSEL, 2000).

Quanto aos valores de RTA variaram de 3,1 a 46,9, indicando predominância das fontes terrestres em relação às fontes aquáticas em todos os pontos de amostragem. Isto porque são valores maiores que um, o que mostra predomínio de fontes terrígenas, indicando predominância de n-alcenos de maior peso molecular, especificamente os alcanos C_{27} , C_{29} e C_{31} sobre C_{15} , C_{17} e C_{19} (BOURBONNIERE *et al*, 1996; HANSEL, 2000; LOURENÇO, 2003; LIMA, 2012).

O valor de RTA igual a 3,1 no ponto dois de setembro (BP2S) e de 4,8 no ponto sete de abril (BP7A), são os mais se aproximam do encontrado no estudo do reservatório de Vossoroça, RTA igual a 2,03 (SÁNEZ, 2013) e de RTA igual 2,7 da lagoa Mundaú em Alagoas (SILVA, 2012). Os valores de RTA se mostram bem menor que os encontrados no estudo em Campos do Goitacazes – RJ, com RTA de 0,98 a 190,8 (GOMES, 2003), e no lago Mundaú em Alagoas, com RTA variando de 20,4 a 134,9 (MAIOLI, 2011), regiões estas influenciadas por contaminação de petróleo.

O ponto cinco de setembro (BP5S), além de apresentar valor de IPC igual a 7,3, de RTA igual a 46,9 e $C_{máx}$ igual a 31, exibe maior concentração dos n-alcenos totais, com evidência de C_{29} , C_{31} e C_{33} (TABELA 9). Comportamento semelhante pode ser observado no mesmo ponto na coleta de abril (BP5A) com IPC igual a 10,3, RTA igual a 14,1 e $C_{máx}$ igual C_{31} . Comportamento semelhante apresenta o ponto três nas duas coletas de estudo: em setembro com IPC igual a 5,0, RTA igual 17,2 e $C_{máx}$ igual a C_{31} e no mês de abril IPC igual a 4,7, RTA igual a 16,2 e $C_{máx}$ igual a C_{31} .

O ponto sete dos dois meses de coleta (BP7S e BP7A) apresentou a menor percentagem de finos e alto teor de areia (APÊNDICE 03), o que dificulta a adsorção de matéria orgânica e consequentemente de compostos orgânicos como hidrocarbonetos. Isto também pode justificar a baixa concentração de somatório de n-alcenos neste ponto. No entanto, pode-se verificar na tabela de concentração (APÊNDICE 03) que as maiores concentrações neste ponto foram dos alcanos C_{27} , C_{29} e C_{31} , o que significa aporte biogênico (BRODIN *et al.*, 1980; ABAS e SIMONEIT, 1997 e VASCONCELLOS, 1998).

As amostras de sedimento do ponto cinco (BP5S) e seis (BP6S) de setembro, assim como as amostras um (BP1A), três (BP3A) e cinco (BP5A) de abril, mostram as maiores concentrações de n-alcenos, com evidência dos alcanos C_{27} , C_{29} , C_{31} e C_{33} . A maior adsorção destes alcanos nestes pontos pode ser associada a maior percentagem de finos para estes pontos, uma vez que as frações finas possuem maior capacidade de retenção de matéria orgânica e assim de contaminantes (IAEA, 1989; LAUENSTEIN *et al.*, 2002; DALING *et al.*, 2002; LOPES, 2010).

Não foi possível calcular a concentração de n-alcenos, IPC e RTA para os pontos um (BP1S) e quatro (BP4S) de setembro e os índices IPC e RTA para o ponto sete de setembro (BP7S).

7. CONCLUSÃO

O estudo do reservatório da UHE-Balbina sobre caracterização química avaliando parâmetros físicos e químicos da água, sendo auxílio ao conhecimento investigado sobre a presença de hidrocarbonetos alifáticos mostra-se ambiente de importante aporte biogênico com presença significativa de hidrocarbonetos alifáticos de predominância biogênica e de registros de queima, com ausência de mistura complexa não resolvida.

Os resultados obtidos mostram que os valores de pH, condutividade elétrica, turbidez e sólidos em suspensão corroboram com os da literatura, demonstrando preservação em relação às características naturais do rio Uatumã e caracterizam um ambiente rico em matéria orgânica. Alguns valores de pH, cor e oxigênio dissolvido apresentaram-se fora dos padrões de referência estabelecidos na resolução CONAMA 357/05, esses valores são influenciados por processos naturais, principalmente devido à presença de matéria orgânica natural proveniente da degradação de vegetação. O carbono orgânico apresentou correlação positiva com o pH, com r igual a 0,72, caracterizando ambiente rico em ácidos orgânicos proveniente da material orgânico depositado.

A análise granulométrica dos sedimentos, demonstra que as amostras são de granulometria de finos, ou seja, possuem maior percentagem de silte e argila em relação a areia. Exceção do ponto a jusante da barragem, ponto sete, o qual apresentou 3,45 % e 7,33% de finos e 66,25 e 96,42% de areia, o que deve ter dificultado a adsorção de n-alcenos, mas possibilitando identificar os alcanos C_{27} , C_{29} e C_{31} , característicos de plantas terrestres. Aumento significativo de percentual de finos foi observado no período de seis meses, evidenciando tempo necessário para observar mudança na composição do sedimento. Os pontos de maior granulometria de finos, os pontos cinco e seis, também apresentaram maior concentração de n-alcenos.

As amostras de sedimento analisadas apresentaram predominância de n-alcenos ímpares em relação a n-alcenos pares n- C_{27} , n- C_{29} e n- C_{31} , com predominância dos compostos com maior massa molecular indica contribuição de n-alcenos de plantas superiores. A evidência do alcano C_{27} nos cromatogramas mostrou ambiente com registro de queima o que pode ser observado nas ilustrações dos sete pontos de coleta.

Nas amostras analisadas não foi observada a presença de MCNR (Mistura Complexa Não Resolvida), o que indica ausência de aporte petrogênico no reservatório da UHE-Balbina. Os valores de n-alcenos totais encontrados entre 2,80 a 9,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (APÊNDICE 03), valores

estes que estão bem abaixo daqueles obtidos em estudos de ambientes contaminados por combustíveis fósseis.

A predominância de compostos de origem biogênica, pode estar relacionado a alta concentração de matéria orgânica proveniente das árvores submersas e da mata ciliar. O registro dos marcadores moleculares será referencial para diagnosticar diferenças de poluição ambiental provenientes de óleo e derivados do petróleo e sua combustão.

Assim, o estudo das variáveis físicas e químicas da água somados a determinação de hidrocarbonetos alifáticos no sedimento de fundo do reservatório hidrelétrico de Balbina, mostra comportamento característico de ambiente rico em matéria orgânica e com aporte significativo de alcanos biogênicos com índices expressivos de queimadas na região e de área ausente de contaminação petrogênica.

8. REFERÊNCIAS

- ABAS, M.R.B., SIMONEIT, B.R.T., 1997. Gas chromatographic and gas chromatographic-mass spectrometric characterization of biogenic and petrogenic organic matter in the atmosphere. *Malaysian Journal of Analytical Science* 3 (10), 9-23.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Água. NBR 10664/89. Determinação de resíduos (sólidos) - Método gravimétrico - Método de ensaio. 1989.
- _____. Resíduos Sólidos – Classificação – NBR 10.004. Rio de Janeiro: ABNT, 63p. 1987.
- ALEXANDRE, M.R.; HUANG, Y.; MADUREIRA, L. A. S.; Avaliação de compostos orgânicos em sedimentos superficiais da baía de Babitonga, Santa Catarina, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 20(2)208-218, 2006.
- AMARAL, J. H. F. Fotodegradação e degradação microbiana da matéria orgânica dissolvida no baixo Rio Negro, Amazônia Central. Dissertação (mestrado)-- INPA, Manaus, 2010.
- APRILE, F. M.; DARWICH, A.J. Regime térmico e a dinâmica do oxigênio em um lago meromítico de águas pretas da região Amazônica. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*. v. 13. p. 37-43, 2009.
- BAIRD, C. Environmental Chemistry. 2^a ed., New York: W. H. Freeman, 557p. 1999.
- BAIRD, C. Química Ambiental. 2^a ed., Trad. RECIO, Maria Angeles L. e CARRERA, Luiz Carlos M. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BENTO, D. M. Análise Química da Degradação dos Hidrocarbonetos de Óleo Diesel no Estuário da Lagoa dos Patos. Mar/2005. 112f. Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande, 2005.
- BERMANN, C. Exportando a nossa natureza - produtos intensivos em energia: implicações sociais e ambientais. Rio de Janeiro: FASE, 2004.
- BIEGER, T.; ABRAJANO, A.; HELLOU, J. Generation of biogenic hydrocarbons during a spring bloom in Newfoundland coastal (NW Atlantic) waters. *Organic Geochemistry*, 1997, 26: 207–208.
- BLUMER, M.; GUILLARD, R.R.L.; CHASE, T. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biology*, v.8: p.183-189, 1971.
- BOFFETTA, P.; JOURENKOVA, N. & GUSTAVSSON, P. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Causes & Control*, v.8: p.444-472. 1997.
- BOURBONNIERE, R.A., MEYERS, P.A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie *Limnology and Oceanography*. v.41, p.352-359. 1996.
- BUDZINSKI, H., LETELLIER, M., GARRIGUES, P., MENACH, K. LE. Optimization of the microwave-assisted extraction in open cell of polycyclic aromatic hydrocarbons

from soils and sediments Study of moisture effect. *Journal of Chromatography A*, n. 837, p.187-200, 1999.

BALDISSERI, D.H. As transformações espaciais e os impactos ambientais na bacia do rio Uatumã – Am, Brasil. *Anais do X Encontro de Geógrafos da América Latina – Universidade de São Paulo*, 2005.

CARREIRA, Renato S.; RIBEIRO, Patrícia V.; SILVA, Carlos E. M. & FARIAS, Cassia O. Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. *Química Nova*, v.. 32, n. 7. Rio de Janeiro, 2009.

CARVALHO, A.R.; Schlittler, F.H.M.; Tornisielo, V.L. 2000. Relações da atividade agropecuária com parâmetros físicos químicos da água. *Química Nova*, 23(5): 618-622.

CELINO, J. J.; VEIGA, I.G.; TRIGÜIS, J.A. & QUEIROZ, A.F.S. Fonte e distribuição de hidrocarbonetos do petróleo nos sedimentos da baía de todos os santos, Bahia. *Braz. J. Aquat. Sci. Technol. Bahia*, 2008.

CELINO, Joil J.; QUEIROZ, A.F.S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. *Braz. J. Aquat. Sci. Technol. Bahia*, 2006.

CERECEDA-BALIC, F.; KLEIST, E.; PRAST, H.; SCHLIMPER, H.; ENGEL, H.; GUNTHER K. Description and evaluation of a sampling system for long-time monitoring of PAHs wet deposition. *Chemosphere*. n.49: p.331–340. 2002.

COLOMBO, J.C.; C. BILOS; M.R. LENICOV, D.; COLAUTTI, P.; LANDONI, C.; BROCHU. 2000. Detritivorous fish contamination in the Río de la Plata estuary: a critical accumulation pathway in the cycle of anthropogenic compounds. *Canadian journal of fisheries and aquatic sciences*. n.57: p.1139-1150.

COMMENDATORE, M.G., ESTEVES, J.L. 2004. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). *Marine Pollution Bullution*. N.48, p.910-918.

CONAMA Nº 357/2005 - "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências."- Data da legislação: 17/03/2005 - Publicação DOU: 18/03/2005.

COULON, F.; MCKEW, B. A.; OSBORN, A. M.; T. MCGENITY J. & TIMMIS, K. N., 2006. Effects of temperature and biostimulation on oil-degrading microbial communities in temperate estuarine waters. *Environmental Microbiology*. v.9, n.1: p.177-186.

_____; PELLETIER, E.; GOURHANT, L & DELLILE, D. , 2005. Effects of nutrient and temperature on degradation of petroleum hydrocarbons in contaminated sub-Antarctic soil. *Chemosphere*. n.58: p.1434-1448.

DALING, P. S.; FAKSNESS, L.G.; HANSEN, A.B.; STOUT, S.A. Improved and standardized methodology for oil spill fingerprinting. *Environmental Forensics*, v.3: p.263-278, 2002.

DELILLE, D.; BASSÈRES, A. & DESSOMMESS, A. (1998) Effectiveness of bioremediation for oil-polluted Antarctic seawater. *Polar Biology*. V.19: p.237-241.

DENG, W.; LI, X. G.; LI, S. Y.; MA, Y.; ZHANG, H. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment of mud areas in the East China Sea using diagnostic ratios and factor analysis

EGLITON, G. & R.J. HAMILTON, 1967. Leaf Epicuticular Waxes. *Science*, v.156: p.1322-1334.

ELETRONORTE/MONASA/ENGE-RIO (1979). Usina Hidrelétrica de Balbina – Projeto Básico – Informe Preliminar Revisado, BAL-10B-9602-RE. Centrais Elétricas do Norte do Brasil SA (eletronorte), Brasília.

ELETRONORTE/MONASA/ENGE-RIO (1979). Usina Hidrelétrica de Balbina – Projeto Básico – Informe Preliminar Revisado, BAL-10B-9621-RE, volumes I, II e III. Centrais Elétricas do Norte do Brasil SA (ELETRONORTE), MONASA Consultoria e Projetos Ltda., ENGE-RIO Engenharia e Consultoria SA, Brasília.

EMBRAPA. Manual de Métodos de Análises de Solo e Planta. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa do Solo, p.212, 1999.

ERIKSSON, M.; SODERSTEN, E.; YU, Z.; DALHAMMER, G. & MOHN, W. W., 2003. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons at low temperature under aerobic and nitrate-reducing conditions in enrichment cultures from Northern soils. *Applied and Environmental Microbiology*. v.69: p.275-284.

ESTEVEZ, F.A. Fundamentos da Limnologia, ed. Interciência, Rio de Janeiro. 1998.

FAN, C., YANG, T. Shuh-Ji Kao Characteristics of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the subtropical Feitsui Reservoir, Taiwan, 2010.

FEARNSIDE, P. M. Hidrelétricas como “fábricas de metano”: o papel dos reservatórios em áreas de floresta tropical na emissão de gases de efeito estufa. *Oecol. Bras.* 2008.

FERREIRA, V.R. Otimização de protocolo analítico para extração e fracionamento de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos em sedimentos. Universidade Federal do Paraná Curitiba. 60 f. 2010.

FÖRSTNER, U.; SOLOMONS, W. Trace-Metal Analysis on Polluted Sediments. 1. Assessment of Source and Intensities. *Environmental Technology Letters*, 1980, 1 (11): 494-505.

FRONZA, L. Capacidade de liberação de hidrocarbonetos dos sedimentos de áreas contaminadas do estuário da Lagoa dos Patos – RS. Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Departamento de Geociências, Rio Grande, 2006.

GARBAN, B.; BLANCHOU, H.; MOTALAY-MASSÉ, A.; CHEVREUIL, M.; OLLIVON, D. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment*. v.36: p.5395-5403. 2002.

HANSEL, F. A. Análise de biomarcadores lipídicos em sedimentos de manguezais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 94 f.. 2000.

HIBAM-Dinâmica hidrológica e Geoquímica da bacia Amazônica. Campanha de medições nos rios Amazonas, Negro, Solimões, Trombetas e na várzea do lago Grande Curai. 20p, 2005.

IAEA. Measurements of radionuclides in food and the environment: A Guidebook. Technical Reports Series, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria. n.295, 69p, 1989.

IGNÁCIO, G. M.; Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos em água, sedimento e ostras do complexo estuarino da Baía de Paranaguá (Paraná – Brasil). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte/FURG, Rio Grande-RS, 2007, 91p.

JESUS, T. Avaliação do histórico de impactos antrópicos na bacia de drenagem do lago das Garças (São Paulo-SP), durante o século XX, com base nos estudos de nutrientes, metais pesados e compostos orgânicos em sedimento lacustre. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo/USP, 2008. 224p.

KEMENES, A.; FORSBERG, B.; MELACK, J. As hidrelétricas e o aquecimento global. Política energética. Ciência hoje.v. 41. n.245. 2008.

KILLOPS, S.D., KILLOPS, V.J. An Introduction to Organic Geochemistry, 1 ed., Editora Longman Scientific Technical, New York, 1993.

KOLATTUKUDY P.E. (Ed.), 1976.Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes. Elsevier, Amsterdam (459 pp.).

KOPLICK, A. J. and P. C. WAILES, Fuel, v.62, p.1161, (1983).

LAUENSTEIN, G.G.; CANTILLO, A.Y.; O'CONNOR, T.P. The status and trends of trace element and organic contaminants in oysters, *Crassostrea virginica*, in the waters of the Carolinas, USA. The Science of the Total Environment. v.285: p.79-87, 2002.

LEAHY, J. G. & COLWELL, R. R. (1990). Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. Microbiological Reviews. v.54, n.3: p.305-315.

LEITE, N. F., ZAMORA, P. G. P., GRASSI, M.T. Multifactorial optimization approach for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments by gas chromatography - quadrupole ion trap selected ion storage mass spectrometry. Journal of Chromatography A, n.1192, p.273–281, 2008.

LI, W.; TIAN, Y.; SHI, G.; GUO, C.; LI, X.; FENG, Y.. Concentrations and sources of PAH s in surface sediments of the Fenhe reservoir and watershed, China, 2012.

LIMA, M. B. Distribuição e quantificação de hidrocarbonetos em sedimentos do estuário do Rio Sergipe. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, p.76, 2012.

LOCATELLI, F., A., M. Investigação sobre a emissão e caracterização dos Hidrocarbonetos aromáticos na bacia do rio Atibaía. Universidade Estadual de Campinas, 71 f. 2006.

LOPES, A. P. Estudo de hidrocarbonetos e metais em sedimentos de fundo do rio negro na orla urbana de Manaus. Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 98 f. 2010.

- LOURENÇO, R. A. Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos – hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, esteróis e alquenonas. Universidade de São Paulo São Paulo, 101 f. 2003.
- LUZ, L. P. Estudo da viabilidade de uso da técnica de cromatografia gasosa bidimensional abrangente (gc×gc) no estudo de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) em sedimentos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 112 f., 2010.
- MACDONALD, R.; MACKAY, D.; HICKIE, B. 2002. Contamination amplification in the environment. *Environmental science & technology*. (A): p.457-462.
- MADUREIRA, L. A. S.; CONTE, M.H. & EGLITON, G. (1995). Early diagenesis of lipid biomarker compounds in North Atlantic sediment. *Paleoceanography*, v. 10., p. 627 - 642.
- MAIER, M.H. 1987. Ecologia da bacia do rio Jacaré Pepira (47°55' – 48°55'W; 22°30' – 21°55'S – Brasil): qualidade da água do rio principal. *Ciência e Cultura*, 39(2): 164-185
- MANAHAN, S.E. 1994. *Environmental Chemistry Sixth Edition*, CRC Press, Inc. 50, 470.
- MAZUREK, M.A., SIMONEIT, B.R.T., 1984. Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas. In: Keith, L.H. (Ed.), *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Air*, ACS Symposium. Ann Arbor Science/Butterworth, Woburn, MA, pp. 353–370.
- MCVEETY, B.D; HITES, R.A. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: A mass balance approach. *Atmospheric Environment*, 1988,22: 511-536.
- MEDEIROS, P. M. 2000. Avaliação da origem de hidrocarbonetos marinhos em Santos e São Sebastião, utilizando-se marcadores geoquímicos. Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo. 121p.
- _____; BICEGO M. C.; CASTELAO, R. M.; DEL ROSSO, C.; FILLMAN, G.; ZAMBONI, A. J. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environment International*. v.31, p.77– 87. 2005.
- MEIRE, Rodrigo O. Avaliação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em áreas de proteção permanente no sudeste brasileiro. *Oecol. Bras.*, v.11, n.2. Rio de Janeiro, 2006.
- MIRANDA, V.J.M. Degradação de fenantreno, naftaleno, benzo(a)pireno em solos e sedimentos de ambientes costeiros, oceânicos e antárticos. Viçosa: Minas Gerais, 2008.
- MENICONI, M., F., G. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixes. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 192 f., 2007.
- NEFF, J.M. 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Sources, fates and biological effects. London, Applied Science. 262p.
- _____. Polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Rand, G. M.; Petrocelli, S. R. *Fundamentals of aquatic toxicology*, New York, Hemisphere Publishing Company. p. 416-454. 1985.
- _____. Bioaccumulation of organic micropollutants from sediments and suspended particulates by aquatic animals. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. v.319: p.132-136. 1984.

NIZZETO, L.; CASSANI, C.; DI GUARDO, A. Deposition of PCBs in mountains: The forest filter effect of different forest ecosystem types. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v.63, n.1: p.75-83. 2006.

OLIVEIRA, C.R. Determinação de biomarcadores e compostos organoestânicos em amostras de sedimentos superficiais de três regiões portuárias do Estado de Santa Catarina, Brasil. Universidade Federal de Santa Catarina, 131 f., 2010.

OLIVEIRA, L.M.; MENDONÇA, Eduardo de S.; JHAM, G.; SCHAEFER, Carlos E. G. R.; SILVA, Ivo R. & ALBUQUERQUE, Miriam A. Hidrocarbonetos e sedimentos do entorno da estação Antártica Brasileira Comandante Ferraz. *Oecol. Brasileira*. Minas Gerais, 2007.

OLIVEIRA, T. C. S. Caracterização de marcadores moleculares e uso de diferentes proxies para o estudo do registro de combustão em sedimento na Amazônia Central (Coari-Manaus). Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Rio de Janeiro, 193 f. 2007.

ONUSKA, F. I. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. In: Afghan, B. K.; Chau, A. S. Y. (ed.). *Analysis of trace organics in the environment*. Boca Raton: CRC Press, 346 p. 1989.

PIETZSC, R., PATCHINEELAM, R. S., TORRES, M. P. J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments from a subtropical estuary in Brazil. *Marine Chemistry*, v.118, p.56-66, 2010.

PINTO, A.G.N. Geoquímica dos sedimentos do rio negro na orla de Manaus/Am. 2004. Dissertação (Mestrado em geociências na área de geologia ambiental) – Instituto de Ciências exatas. Departamento de Geologia. Universidade Federal do Amazonas, Manaus.

POZEBON, D.; SANTOS, J. H. Z.; PERALBA, M.C.R.; MAIA, S.M.; BARRIONUEVO, S.; PIZZOLATO, T.M. Metals, arsenic and hydrocarbons monitoring in marine sediment during drilling activities using NAFs. *Deep-Sea Research II*, 2009, 56: 22–31.

PRINCE, R.C.; LUTE, J.R.; HSU, C.S.; HALTH, C.E.; SENIUS, J.D.; DECHERT. G.J.; DOUGLAS, G.S.; BUTLER, E.L.; 1994. 17 α (H), 21 β (H)-Hopane as a Conserved Internal Marker for Estimating the Biodegradation of Crude Oil. *Environmental Science and Technology*, v.28, p.142-145.

PUNYU, V R ; HARJI, R R; BHOSLE, N B; SAWANT, S. S. and KVENKAT. n-Alkanes in surficial sediments of Visakhapatnam harbour, east coast of India, 2013.

QUEIROZ, M. M. A.; HORBE, A. M. C.; SEYLER, P.; MOURA, C. A. V. Hidroquímica do rio Solimões entre Manacapuru e Alvarães – Amazonas – Brasil. *Acta Amazonica*. v. 39 (4). p. 943-952, 2009.

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

RIBEIRO, Fabiana A. L. & FERREIRA, Márcia M. C. Análise de componentes principais como ferramenta para a investigação de contaminação ambiental: Um estudo de caso. *Tecnol.óg.*, v.9, n.1. São Paulo, 2005.

- RICHEY, J. E.; HEDGES, J. I.; DEVOL, A. H.; QUAY, P. D. Biogeochemistry of carbon in the Amazon river. *Limnology and oceanography*, v. 35, p. 352-372, 1990.
- RIMA-Relatório de impactos ambientais. Revitalização do Igarapé do Mindu. p. 86. 2008.
- RUBERTO, L. A.M.; VAZQUEZ, S.; LOBALBO, A. & MAC CORMACK, W.P. (2005). Psychrotolerant hydrocarbon-degrading Rhodococcus strains isolated from polluted Antarctic soils. *Antarctic Science*. v.17, n.1: p. 47-56.
- SALIOT, A., 1981. Natural hydrocarbons in seawater. In: Duursma, E.K. & Dawson, R. eds. *Marine Organic Chemistry: Evolution, composition, interaction and chemistry of organic matter in seawater*. Amsterdam, Elsevier. p. 327-374.
- SÁNEZ, J.; FROEHNER, S.; FALCÃO, F. Use of biomarkers índices in a sediment core to evaluate potential pollution sources in a subtropical reservoir in Brazil, 2013.
- SANTOS, J. F. C.; SATO, R. M.; DIAS, R. J. S., et al. Caracterização de hidrocarbonetos naturais e antrópicos no estuário de Santos e São Vicente. Simpósio Brasileiro - Oceanografia e Políticas Públicas Santos, SP-2011.
- SEYLER, P.T.; BOAVENTURA, G.R. Distribution and partition of trace metals in the Amazon basin. *Hidrological Processes*. v. 17. p. 1345-1361, 2003.
- SHANCHEZ-BOTERO, J. I.; FARIAS, M. L.; PIEDADE, M. T., et al. Ictiofauna associada às macrófitas aquáticas *Eichhornia auzerea* (SW.) Kunth. e *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms. no lago Camaleão, Amazônia central, Brasil. *Acta Scientiarum. Biological Sciences*. v.25(2). p. 369-375, 2003.
- SILVA, C. A. Identificação de biomarcadores lipídicos em amostras de sedimentos no manguezal do Itacorubi, Ilha de Santa Catarina. Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis-SC, 84 f. 2006.
- SILVA, A. E. P.; ANGELIS, C. F.; MACHADO, L. A. T.; WAICHAMAN, A. V. Influência da precipitação na qualidade da água do rio Purus. *Acta Amazônica*, v.38, p.733-742, 2008.
- SILVA, D. A. M. Avaliação da Contaminação por Petróleo no Canal de São Sebastião, São Paulo: Marcadores Geoquímicos e Metabólitos de Compostos Aromáticos. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo/USP. 2005. 154p.
- SILVA, L.M. Estudo da correlação entre o oxigênio dissolvido e a matéria orgânica em diferentes ambientes aquáticos da região amazônica. Manaus, AM : UFAM, 2012.
- SILVERTEIN, R. M., Identification of Organic Compounds, John Wiley, 5 ed., New York, 387p, 1991.
- SIMONEIT, B.R.T., 1993. Hidrotermal alteration of organic matter in marine and terrestrial systems in organic geochemistry – Principles and applications (M.H. Engel & S.A. Macho, eds); Topics in geobiology 11, Plenum Press, N.Y. p. 397-418
- _____. Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, (1977) v.41 : p.463-476.

_____. Cardoso, J.N.; Robinson, N. 1991. An assessment of terrestrial higher molecular weight lipid compounds in aerosol particulate matter over the South Atlantic from about 30-70 °S. *Chemosphere*, 23(4) 447-465.

SIOLI, H.; KLINGE, H. Solos, tipos de vegetação e águas na Amazônia. *Boletim eográfico*. v.79. p. 23-39. 1962.

_____. Amazônia: Fundamentos da Ecologia da Maior Região de Florestas Tropicais. Editora Vozes, Petrópolis. 1985.

SOCLO, H.H.; GARRIGUES, P.H.; EWALD, M. 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin*, v.40, n.5, p.387-396.

SORKHOH, N. A.; IBRAHIM, A. S.; GHANNOUM, M. A. & RADWAN, S. S. (1993). High-temperature hydrocarbon degradation by *Bacillus stearothermophilus* from oil-polluted Kuwait desert. *Applied Environmental Microbiology*. v.39: p.123-126.

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

SUESS, M. J. The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons. *The science of the total environment*, v.6, p.239-250. 1976.

SUHETT, A. L.; AMADO, A. M.; BOZELLI, R. L.; ESTEVES, F. A.; FARJALLA, V. F. O papel da foto-degradação do carbono orgânico dissolvido (COD) nos ecossistemas aquáticos. v.10 (2). p.186-204, 2006.

TISSOT, B.P., WELTE, D.H. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, Berlin. 1984.

TOLOSA, I., Mora, S., SHEIKHOESLAMI, M. R., VILLENEUVE, J., BARTOCCI, J, Cattini, C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, v.48, p.44-60, 2004.

TUNDISI, J. G.; FORSBERG, B. R.; DEVOL, A. H.; ZARET, T. M.; TUNDISI, T. M.; SANTOS, A.; RIBEIRO, J. S.; HARDY, E. R. Mixing patterns in amazon lakes. *Hidrobiologia*. v. 108. p. 3-15, 1984.

_____. MATSUMURA-TUNDISI, T. *Limnologia*. São Paulo: Oficina de Textos. 632 p. 2008.

UNEP - United Nations Environmental Programme, 2003. Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. Global Report. UNEP-Chemicals, Geneva, Switzerland, 207 pp.

_____. Determinations of petroleum hydrocarbons in sediment, reference methods for marine pollution studies. 97p. 1991.

UNEP/IOC/IAEA. 1992. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Methods for Marine Pollution Studies. United Nations Environment Programme,

Intergovernmental Oceanographic Commission and International Atomic Energy Agency. 75 pp.

VANE H.; RAWLINS Barry G. ; W. KIM Alexander, et al. Sedimentary transport and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from managed burning of moorland vegetation on a blanket peat, South Yorkshire, UK, 2013.

VASCONCELLOS, P.C.; ARTAXO, P.E.; CICCIOLO, P.; et al. Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera amazônica. *Química Nova*, 21(4), 385-393. 1998.

VIGANÒ, L.; ARILLO, A.; BUFFAGNI, A., et al. Quality assessment of bed sediments of the Po River (Italy). *Water Research*, 37, 501-518, 2003.

VOLKMAN, J.K.; HOLDSWORTH, G.H.; NEILI, G.P.; BAVOR, H.J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Sci. Total Environment*, v.112: p.203 – 219, 1992.

_____. Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways. *Organic Geochemistry*. v.36, p.139–159. 2005.

WARREN, N.; ALLAN, I.J.; CARTER, J.E., et al. Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments – a review. *Applied Geochemistry*. v.18: p.159-194. 2003.

WOLSKA, L.; GALER, K.; NAMIESNIK, J. Transport and speciation of PAHs and PCBs in a river ecosystem. *Polish J. Environ. Studies*, v. 12, n. 1, p. 105-110, 2003.

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

YAMADA, T. M. Determinação de fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos de ambientes aquáticos. Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, 86 f., 2006.

YUNKER, M.B., MACDONALD, R.W, VINGARZAN, R., MITCHELL, R.H., GOYETTE, D., SYLVESTRE, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH sources and composition. *Organic Geochemistry*.v.33, p. 489-515, 2002.

APÊNDICE 01 – Resultados de pH, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica (CE), temperatura da água (°C) e turbidez medidos nos períodos de setembro, janeiro, abril e julho e, os respectivos valores recomendados pela resolução CONAMA 357/05.

| Parâmetro | Coleta | BP1 | | BP2 | | BP3 | | BP4 | | BP5 | | BP6 | | BP7 | | Resolução CONAMA 357/05 |
|-----------------------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|---------|--------|--------|-------|--------|-------------------------------|
| | | *X | **DV | *X | **DV | *X | **DV | *X | **DV | *X | **DV | *X | **DV | *X | **DV | |
| pH | Set | 5,99 | ± 0,10 | 6,21 | ± 0,10 | 6,32 | ± 0,07 | 6,65 | ± 0,24 | 6,59 | ± 0,10 | 6,68 | ± 0,05 | 6,14 | ± 0,18 | 6,0 a 9,0 |
| | Jan | 5,96 | ± 0,10 | 6,38 | ± 0,23 | 6,33 | ± 0,03 | 6,32 | ± 0,24 | 6,07 | ± 0,02 | 5,98 | ± 0,07 | 6,43 | ± 0,04 | |
| | Abr | 6,60 | ± 0,16 | 6,53 | ± 0,27 | 7,14 | ± 1,43 | 6,76 | ± 0,49 | 6,46 | ± 0,29 | 6,44 | ± 0,37 | 6,27 | ± 0,18 | |
| | Jul | 6,08 | ± 0,00 | 6,26 | ± 0,00 | 6,13 | ± 0,00 | 5,84 | ± 0,50 | 7,08 | ± 0,45 | 5,17 | ± 0,00 | 5,77 | ± 0,08 | |
| oxigênio (mg/L) | Set | 4,36 | ± 0,24 | 4,14 | ± 0,39 | 7,32 | ± 0,15 | 7,98 | ± 0,54 | 7,83 | ± 0,31 | 8,08 | ± 0,07 | 6,67 | ± 0,10 | ≥ 5 mg/L |
| | Jan | 5,64 | ± 0,03 | 5,26 | ± 0,12 | 6,10 | ± 0,03 | 4,66 | ± 0,35 | 4,11 | ± 0,72 | 3,83 | ± 0,43 | 4,96 | ± 0,02 | |
| | Abr | 6,75 | ± 0,11 | 6,00 | ± 0,13 | 6,43 | ± 0,43 | 8,16 | ± 0,05 | 8,39 | ± 0,31 | 8,74 | ± 0,16 | 6,52 | ± 0,17 | |
| | Jul | 6,51 | ± 0,14 | 7,31 | ± 0,25 | 6,07 | ± 0,26 | 7,30 | ± 0,34 | 9,99 | ± 0,17 | 11,15 | ± 0,15 | 7,28 | ± 0,44 | |
| saturação (%) | Set | 58,13 | ± 3,20 | 56,90 | ± 5,15 | 105,16 | ± 1,51 | 109,20 | ± 11,41 | 109,82 | ± 5,20 | 114,10 | ± 1,08 | 92,00 | ± 1,62 | - |
| | Jan | 76,90 | ± 0,58 | 70,11 | ± 2,05 | 82,10 | ± 0,39 | 63,89 | ± 4,72 | 81,35 | ± 41,71 | 51,10 | ± 6,21 | 66,60 | ± 0,34 | |
| | Abr | 89,14 | ± 1,79 | 80,26 | ± 1,86 | 86,10 | ± 5,91 | 109,01 | ± 0,86 | 114,13 | ± 2,64 | 112,09 | ± 7,46 | 94,88 | ± 7,20 | |
| | Jul | 88,07 | ± 2,18 | 98,78 | ± 2,37 | 82,82 | ± 3,28 | 101,06 | ± 3,76 | 136,67 | ± 2,13 | 150,37 | ± 0,90 | 96,81 | ± 5,19 | |
| condutividade (µS) | Set | 3,67 | ± 1,15 | 4,67 | ± 1,15 | 7,22 | ± 1,35 | 5,86 | ± 3,21 | 3,47 | ± 1,32 | 3,67 | ± 0,58 | 7,17 | ± 0,29 | - |
| | Jan | 8,50 | ± 0,22 | 9,36 | ± 0,46 | 10,62 | ± 0,33 | 11,16 | ± 0,24 | 11,67 | ± 1,38 | 14,52 | ± 5,75 | 10,50 | ± 0,44 | |
| | Abr | 8,54 | ± 0,35 | 8,38 | ± 0,06 | 10,48 | ± 0,11 | 9,00 | ± 0,00 | 8,39 | ± 0,03 | 8,71 | ± 0,05 | 8,81 | ± 0,29 | |
| | Jul | 2,16 | ± 0,67 | 2,17 | ± 0,58 | 5,86 | ± 0,25 | 2,60 | ± 0,17 | 2,35 | ± 0,48 | 2,00 | ± 0,50 | 5,78 | ± 0,38 | |
| temperatura (°C) | Set | 32,37 | ± 0,25 | 31,70 | ± 0,61 | 32,99 | ± 0,43 | 30,45 | ± 0,09 | 32,03 | ± 0,15 | 32,93 | ± 0,38 | 31,30 | ± 0,20 | - |
| | Jan | 30,49 | ± 0,17 | 29,63 | ± 0,15 | 29,56 | ± 0,16 | 31,03 | ± 0,18 | 30,50 | ± 0,32 | 30,01 | ± 1,58 | 29,80 | ± 0,00 | |
| | Abr | 28,42 | ± 0,25 | 29,58 | ± 0,13 | 30,49 | ± 0,17 | 29,40 | ± 0,00 | 30,16 | ± 0,34 | 29,13 | ± 0,06 | 29,40 | ± 1,06 | |
| | Jul | 29,92 | ± 0,10 | 30,40 | ± 0,20 | 30,46 | ± 0,07 | 31,33 | ± 0,25 | 30,75 | ± 0,33 | 29,90 | ± 0,00 | 29,63 | ± 0,06 | |
| turbidez (NTU) | Set | 1,97 | ± 0,03 | 1,81 | ± 0,02 | 2,16 | ± 0,03 | 2,79 | ± 0,06 | 1,81 | ± 0,02 | 1,64 | ± 0,03 | 2,36 | ± 0,02 | Máx. 100 |
| | Jan | 7,13 | ± 0,28 | 3,48 | ± 0,46 | 10,50 | ± 0,31 | 4,06 | ± 0,19 | 3,96 | ± 0,21 | 3,83 | ± 0,17 | 4,74 | ± 0,23 | |
| | Abr | 6,90 | ± 0,57 | 2,69 | ± 0,06 | 5,28 | ± 0,12 | 2,24 | ± 0,18 | 2,28 | ± 0,07 | 6,90 | ± 0,07 | 2,69 | ± 0,31 | |
| | Jul | 5,52 | ± 0,05 | 2,58 | ± 0,13 | 5,28 | ± 1,08 | 3,75 | ± 0,37 | 23,10 | ± 4,96 | 2,64 | ± 0,06 | 4,95 | ± 0,20 | |

*X = média **DV= desvio padrão

APÊNDICE 02 – Resultados de sólidos em suspensão (STS), carbono orgânico dissolvido (COD), cor, transparência e profundidade medidos nos períodos de setembro, janeiro, abril e julho e, os respectivos valores recomendados pela resolução CONAMA357/05.

| Parâmetro | Coleta | BP1 | | BP2 | | BP3 | | BP4 | | BP5 | | BP6 | | BP7 | | Resolução CONAMA 357/05 |
|-----------------------------------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|---------|-------|--------|-------|--------|-------|---------|-------|--------|-------------------------------|
| | | | | | | | | | | | | | | | | |
| sólidos em suspensão (mg/L) | Set | 3,75 | ± 0,54 | 1,50 | ± 0,58 | 2,15 | ± 0,31 | 1,38 | ± 0,48 | 2,25 | ± 1,26 | 1,50 | ± 0,00 | 2,00 | ± 0,71 | - |
| | Jan | 5,50 | ± 3,54 | 11,38 | ± 3,36 | 10,13 | ± 6,89 | 2,75 | ± 0,35 | 7,75 | ± 2,47 | 3,00 | ± 3,89 | 1,75 | ± 1,06 | |
| | Abr | 3,26 | ± 0,17 | 1,20 | ± 0,57 | 1,99 | ± 0,83 | 6,36 | ± 0,34 | 0,52 | ± 0,31 | 0,46 | ± 0,52 | 1,42 | ± 1,14 | |
| | Jul | 2,94 | ± 0,10 | 0,94 | ± 0,82 | 1,57 | ± 0,90 | 0,91 | ± 0,81 | 0,87 | ± 0,14 | 0,99 | ± 0,25 | 1,85 | ± 0,61 | |
| DOC (mg/L) | Set | 4,89 | ± 0,28 | 4,02 | ± 0,22 | 3,70 | ± 0,83 | 3,12 | ± 0,22 | 3,40 | ± 0,64 | 28,06 | ± 0,49 | 4,87 | ± 3,60 | - |
| | Jan | 6,35 | ± 0,20 | 4,55 | ± 0,78 | 5,06 | ± 2,08 | 10,05 | ± 6,51 | 4,14 | ± 1,29 | 9,29 | ± 8,24 | 3,15 | ± 0,02 | |
| | Abr | 8,44 | ± 0,47 | 6,83 | ± 0,11 | 6,02 | ± 0,32 | 5,26 | ± 0,49 | 5,74 | ± 1,01 | 3,18 | ± 0,95 | 8,48 | ± 5,08 | |
| | Jul | 0,86 | ± 0,31 | 1,16 | ± 0,53 | 2,09 | ± 0,76 | 0,62 | ± 0,08 | 1,38 | ± 1,11 | 1,78 | ± 1,08 | 0,90 | ± 0,22 | |
| Cor (mg Pt L-1) | Set | 60,00 | ± 8,16 | 64,00 | ± 5,48 | 46,00 | ± 11,40 | 40,00 | ± 7,07 | 30,00 | ± 0,00 | 32,50 | ± 5,00 | 44,00 | ± 8,94 | Máx.75 |
| | Jan | 60,00 | ± 0,00 | 60,00 | ± 7,07 | 46,00 | ± 5,48 | 86,00 | ± 5,48 | 64,00 | ± 5,48 | 62,00 | ± 4,47 | 26,00 | ± 5,48 | |
| | Abr | 106,00 | ± 5,48 | 56,00 | ± 5,48 | 26,00 | ± 5,48 | 36,00 | ± 8,94 | 28,00 | ± 4,47 | 28,00 | ± 10,95 | 34,00 | ± 5,48 | |
| | Jul | 58,00 | ± 4,47 | 22,00 | ± 4,47 | 112,00 | ± 4,47 | 36,00 | ± 5,48 | 20,00 | ± 7,07 | 10,00 | ± 0,00 | 10,00 | ± 0,00 | |
| transparência (m) | Set | 2,03 | ± 0,06 | 2,03 | ± 0,15 | 2,60 | ± 0,17 | 0,77 | ± 1,33 | 3,83 | ± 1,26 | 4,60 | ± 0,36 | 1,50 | ± 0,50 | - |
| | Jan | 1,37 | ± 0,06 | 2,63 | ± 0,31 | 1,20 | ± 0,00 | 1,93 | ± 0,21 | 1,65 | ± 0,64 | 2,67 | ± 0,25 | 3,03 | ± 0,21 | |
| | Abr | 1,37 | ± 0,06 | 2,47 | ± 0,12 | 1,57 | ± 0,06 | 3,27 | ± 0,25 | 3,70 | ± 0,26 | 3,17 | ± 0,29 | 3,17 | ± 0,29 | |
| | Jul | 1,77 | ± 0,15 | 2,73 | ± 0,15 | 2,30 | ± 0,10 | 3,37 | ± 0,12 | 3,70 | ± 0,10 | 3,53 | ± 0,25 | 2,20 | ± 0,10 | |
| profundidade (m) | set | 7,33 | ± 4,93 | 10,83 | ± 4,31 | 2,00 | ± 3,46 | 20,00 | ± 6,00 | 25,50 | ± 4,82 | 22,67 | ± 5,77 | 9,67 | ± 1,44 | - |
| | jan | 7,00 | ± 4,50 | 12,67 | ± 5,86 | 5,00 | ± 0,87 | 14,67 | ± 5,69 | 21,50 | ± 4,95 | 19,00 | ± 0,00 | 7,50 | ± 1,50 | |
| | abr | 7,40 | ± 3,82 | 10,63 | ± 4,06 | 6,57 | ± 0,06 | 17,10 | ± 3,10 | 22,27 | ± 1,80 | 7,50 | ± 1,00 | 7,50 | ± 1,00 | |
| | jul | 7,33 | ± 2,02 | 11,00 | ± 2,82 | 7,30 | ± 0,75 | 19,80 | ± 3,98 | 22,73 | ± 2,00 | 19,23 | ± 9,05 | 7,47 | ± 1,50 | |

*X = média **DV= desvio padrão

APÊNDICE 03 – Análise granulométrica do sedimento coletado nos sete pontos de amostragem na coleta de setembro de 2011 e abril de 2012.

| Ponto | areia grossa | areia média | areia fina | areia | argila | silte | soma de finos |
|-------|--------------|-------------|------------|-------|--------|-------|---------------|
| | % | | | | | | |
| BP1S | 50,02 | 26,97 | 7,60 | 84,59 | 5,59 | 8,28 | 13,87 |
| BP2S | 21,79 | 34,14 | 23,76 | 79,69 | 2,41 | 8,60 | 11,02 |
| BP3S | 10,02 | 20,87 | 49,10 | 79,99 | 3,95 | 11,94 | 15,89 |
| BP4S | 65,20 | 19,06 | 6,87 | 91,14 | 2,41 | 5,53 | 7,94 |
| BP5S | 3,03 | 2,95 | 12,98 | 18,96 | 21,51 | 50,02 | 71,53 |
| BP6S | 2,64 | 3,10 | 9,09 | 14,84 | 25,76 | 56,01 | 81,76 |
| BP7S | 28,97 | 12,29 | 55,16 | 96,42 | 1,35 | 2,10 | 3,45 |
| BP1A | 7,75 | 8,40 | 12,09 | 28,24 | 21,72 | 45,12 | 66,83 |
| BP2A | 16,05 | 10,32 | 14,12 | 40,49 | 10,70 | 32,17 | 42,87 |
| BP3A | 2,82 | 4,50 | 15,09 | 22,41 | 14,78 | 57,22 | 72,00 |
| BP4A | 40,98 | 17,04 | 11,42 | 69,43 | 3,95 | 11,25 | 15,19 |
| BP5A | 4,89 | 4,44 | 3,40 | 12,73 | 19,97 | 64,99 | 84,96 |
| BP6A | 2,79 | 4,95 | 4,99 | 12,73 | 12,16 | 71,08 | 83,24 |
| BP7A | 42,86 | 10,38 | 13,01 | 66,25 | 3,16 | 4,17 | 7,33 |

*B= Balbina; P= ponto; A= mês de abril; S= mês de setembro

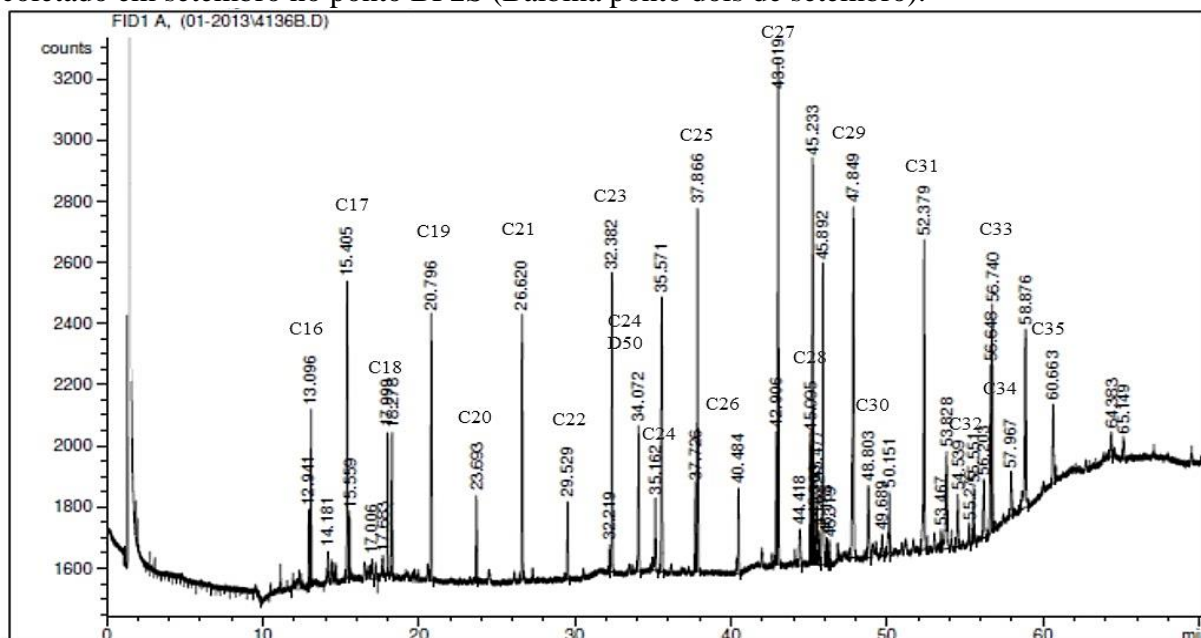
APÊNDICE 04 - Concentração dos hidrocarbonetos alifáticos encontrados nas amostras de sedimento de fundo do reservatório da UHE-BALBINA ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na coleta realizada em setembro de 2011 e na coleta de abril de 2012.

| Coleta | Setembro de 2011 | | | | | Abril de 2012 | | | | | | |
|------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|---------------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|
| | Pontos | BP2S | BP3S | BP5S | BP6S | BP7S | BP1A | BP2A | BP3A | BP4A | BP5A | BP7A |
| C16 | | 0,15 | 0,00 | 0,00 | 0,05 | 0,00 | 0,08 | 0,03 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| C17 | | 0,33 | 0,03 | 0,08 | 0,09 | 0,00 | 0,11 | 0,06 | 0,02 | 0,03 | 0,09 | 0,01 |
| C18 | | 0,16 | 0,00 | 0,06 | 0,06 | 0,00 | 0,06 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,07 | 0,01 |
| C19 | | 0,33 | 0,02 | 0,07 | 0,05 | 0,00 | 0,08 | 0,08 | 0,06 | 0,04 | 0,07 | 0,02 |
| C20 | | 0,11 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,07 | 0,04 | 0,03 | 0,01 | 0,15 | 0,01 |
| C21 | | 0,34 | 0,03 | 0,13 | 0,04 | 0,00 | 0,11 | 0,12 | 0,09 | 0,05 | 0,23 | 0,01 |
| C22 | | 0,11 | 0,01 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,02 | 0,07 | 0,00 |
| C23 | | 0,43 | 0,05 | 0,13 | 0,06 | 0,00 | 0,17 | 0,17 | 0,15 | 0,07 | 0,08 | 0,01 |
| C24 | | 0,12 | 0,02 | 0,06 | 0,05 | 0,02 | 0,23 | 0,08 | 0,05 | 0,02 | 0,25 | 0,03 |
| C25 | | 0,51 | 0,09 | 0,23 | 0,10 | 0,00 | 0,03 | 0,24 | 0,18 | 0,10 | 0,00 | 0,01 |
| C26 | | 0,15 | 0,04 | 0,09 | 0,04 | 0,00 | 0,08 | 0,06 | 0,06 | 0,02 | 0,15 | 0,00 |
| C27 | | 0,76 | 0,15 | 0,45 | 0,22 | 0,00 | 0,48 | 0,32 | 0,24 | 0,20 | 0,34 | 0,02 |
| C28 | | 0,20 | 0,02 | 0,22 | 0,16 | 0,00 | 0,48 | 0,16 | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 0,02 |
| C29 | | 0,72 | 0,27 | 2,95 | 0,46 | 0,03 | 0,87 | 0,46 | 0,49 | 0,22 | 1,03 | 0,07 |
| C30 | | 0,12 | 0,11 | 0,45 | 0,12 | 0,00 | 0,23 | 0,07 | 0,11 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| C31 | | 0,55 | 0,42 | 3,40 | 0,71 | 0,04 | 0,68 | 0,39 | 0,59 | 0,13 | 0,84 | 0,02 |
| C32 | | 0,10 | 0,06 | 0,37 | 0,10 | 0,00 | 0,08 | 0,06 | 0,10 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| C33 | | 0,38 | 0,23 | 1,40 | 0,33 | 0,02 | 0,39 | 0,26 | 0,33 | 0,07 | 0,10 | 0,00 |
| C34 | | 0,08 | 0,03 | 0,08 | 0,02 | 0,00 | 0,10 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,00 | 0,00 |
| C35 | | 0,15 | 0,04 | 0,18 | 0,05 | 0,00 | 0,08 | 0,05 | 0,10 | 0,02 | 0,09 | 0,00 |
| n-alcenos totais | | 5,81 | 1,62 | 10,34 | 2,74 | 0,11 | 4,49 | 2,73 | 2,83 | 1,03 | 3,56 | 0,22 |
| recuperação (%) | | 33,52 | 82,22 | 19,92 | 84,93 | 83,49 | 58,71 | 123,71 | 128,86 | 231,56 | 25,94 | 268,78 |
| IPC | | 4,7 | 5,0 | 7,3 | 4,7 | nd | 2,5 | 4,4 | 4,7 | 28,7 | 10,3 | 3,3 |
| RTA | | 3,1 | 17,2 | 46,9 | 10,0 | nd | 10,3 | 8,5 | 16,2 | 9,0 | 14,1 | 4,8 |
| C _{máx} | | C27 | C31 | C31 | C31 | C31 | C29 | C31 | C31 | C29 | C31 | C29 |

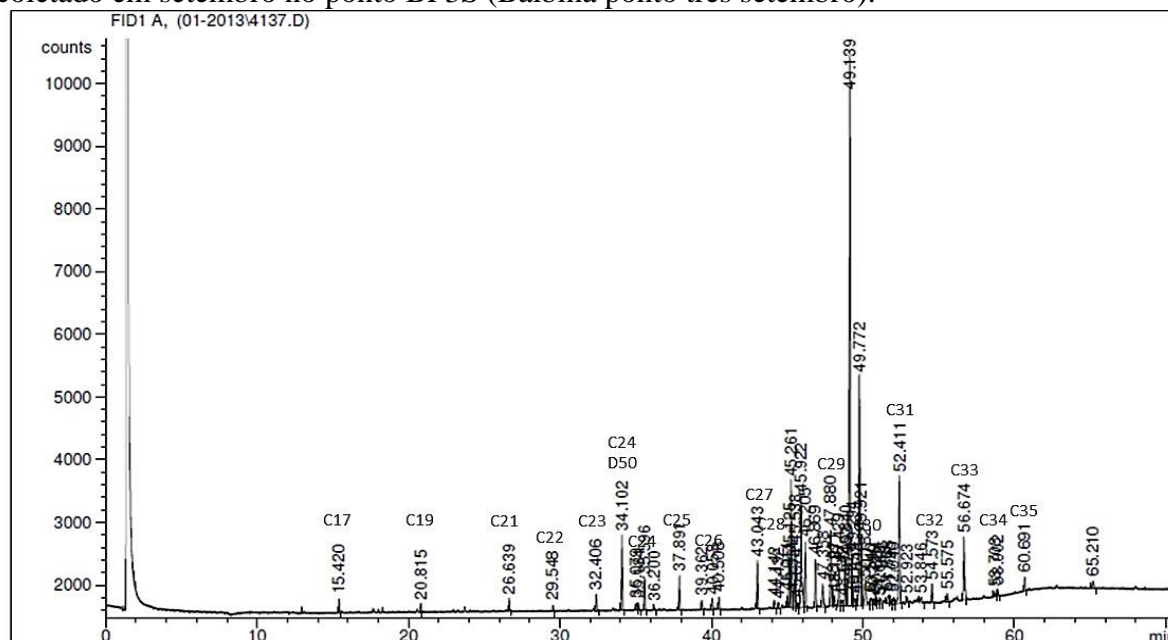
Onde: n-alcenos totais: n-alcenos C₁₆-C₃₅;

ANEXO 01 – Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos, n-alcenos, determinados no sedimento de fundo do reservatório da UHE-BALBINA coletado em setembro de 2011.

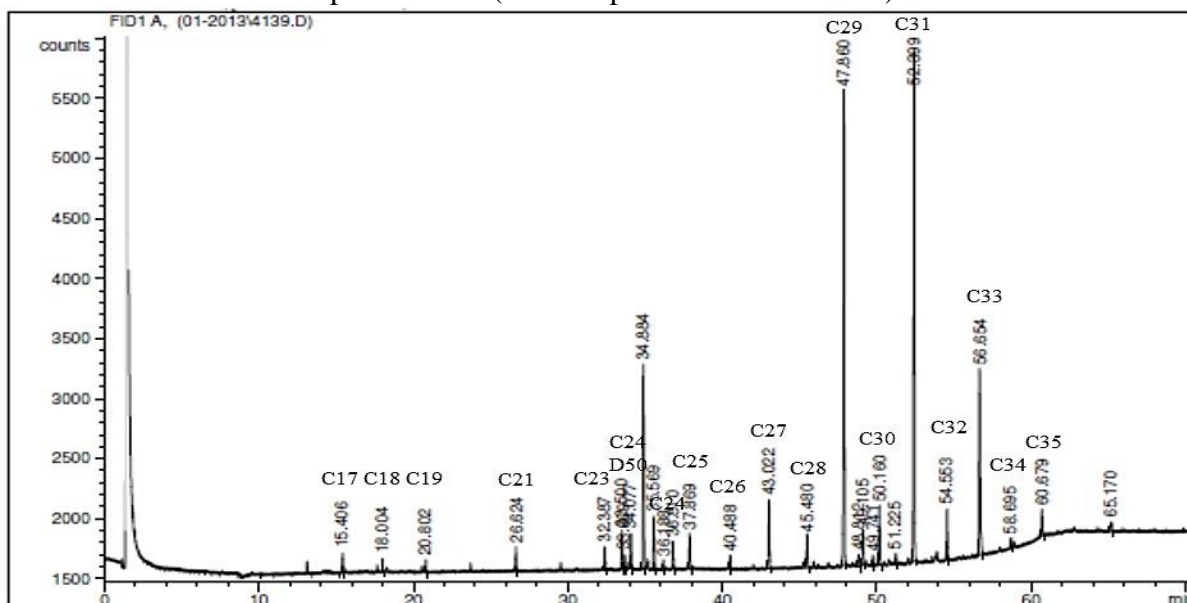
a) Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos n-alcenos determinados no sedimento coletado em setembro no ponto BP2S (Balbina ponto dois de setembro).



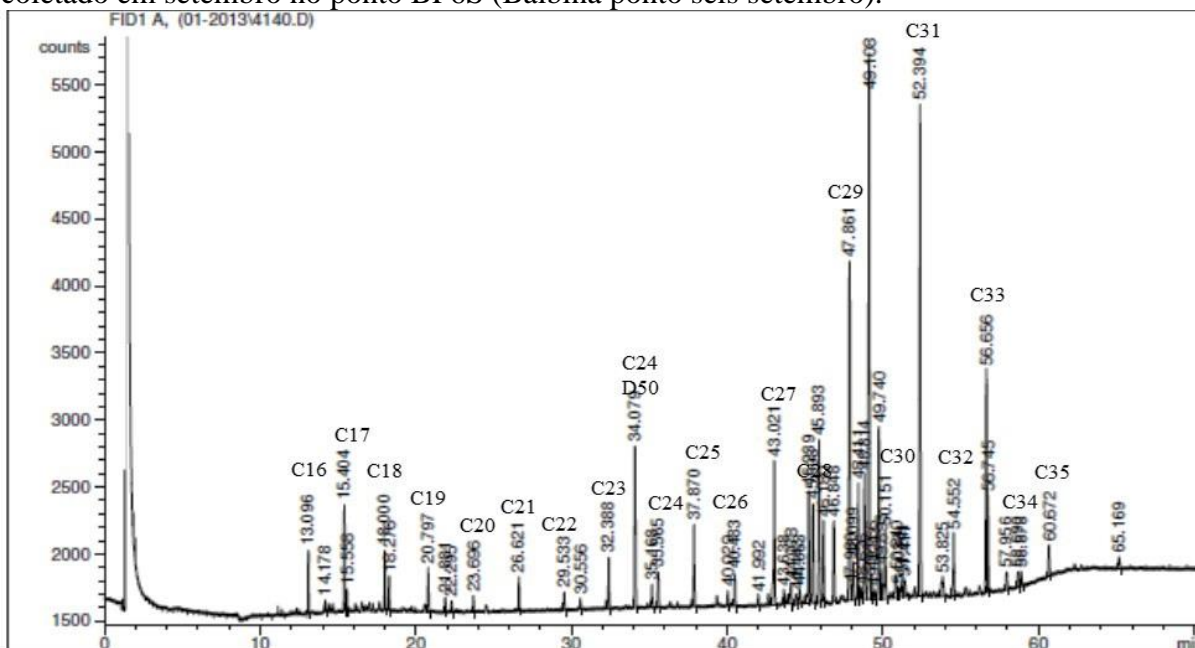
b) Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos n-alcenos determinados no sedimento coletado em setembro no ponto BP3S (Balbina ponto três de setembro).



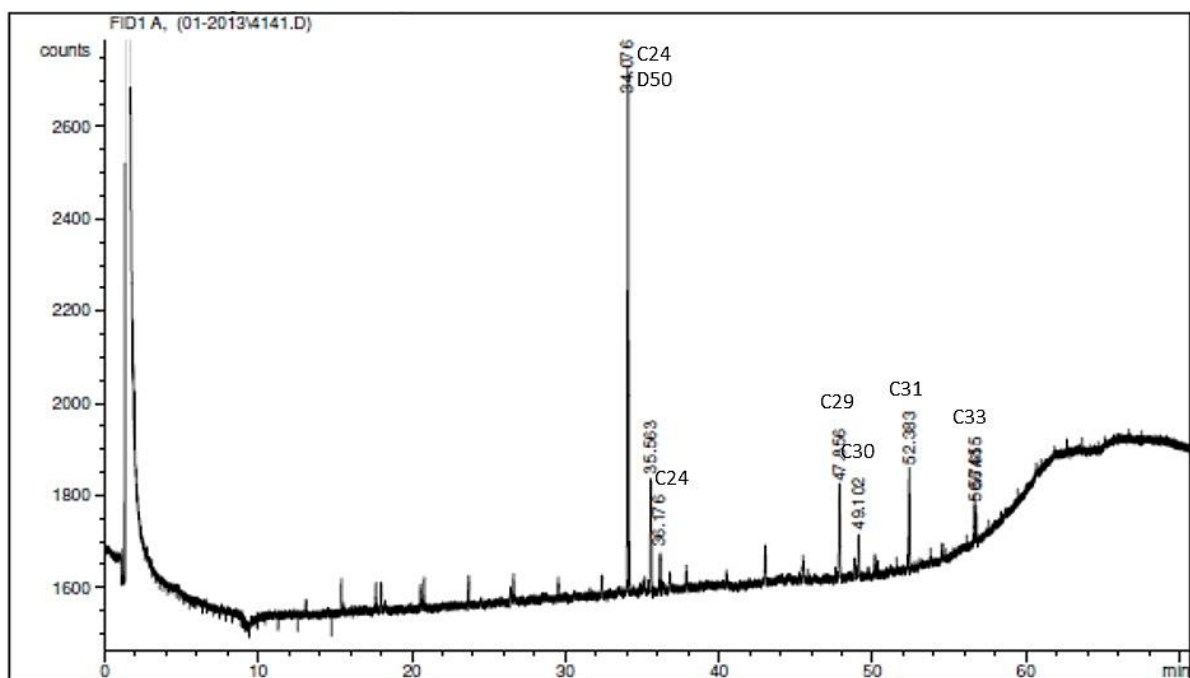
d) Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos n-alcenos determinados no sedimento coletado em setembro no ponto BP5S (Balbina ponto cinco setembro).



e) Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos n-alcenos determinados no sedimento coletado em setembro no ponto BP6S (Balbina ponto seis setembro).

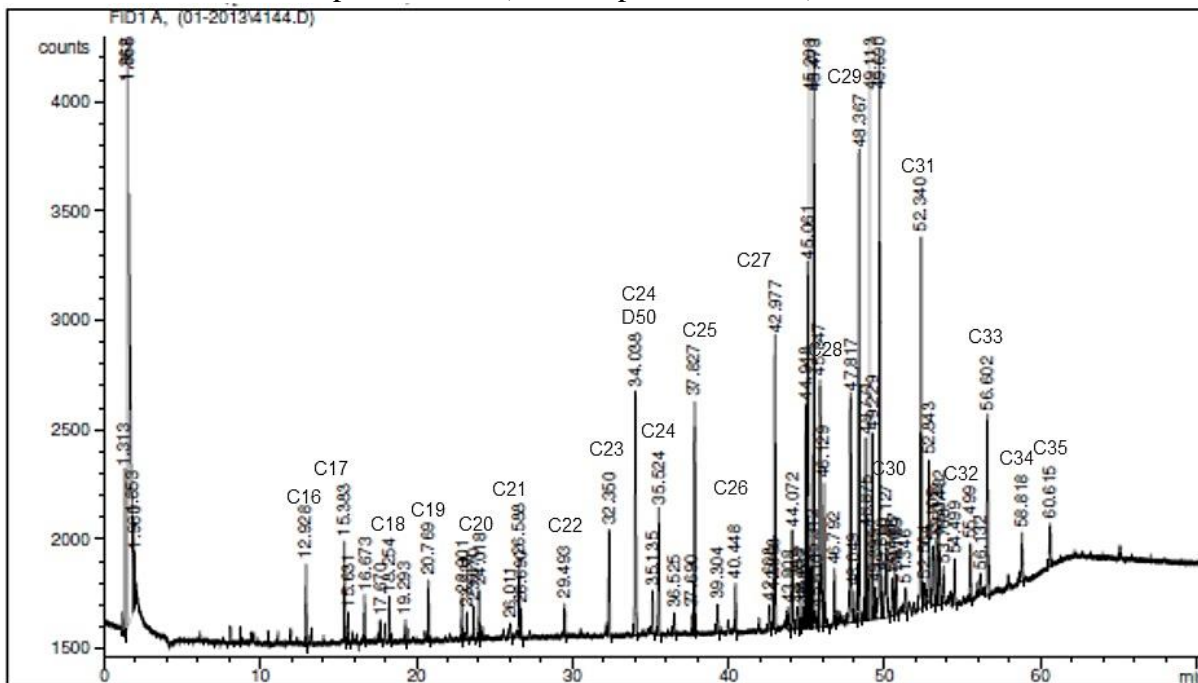


f) Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos n-alcenos determinados no sedimento coletado em setembro no ponto BP7S (Balbina ponto sete setembro).

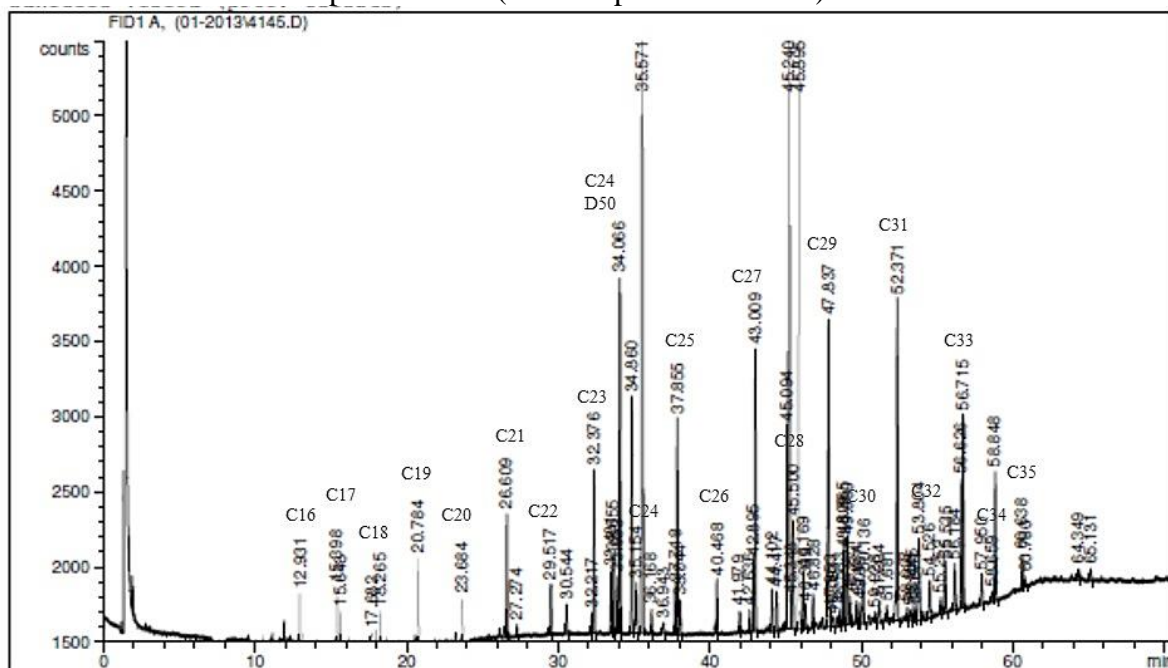


ANEXO 02 – Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos, n-alcenos, determinados no sedimento de fundo do reservatório da UHE-BALBINA coletado em abril de 2012.

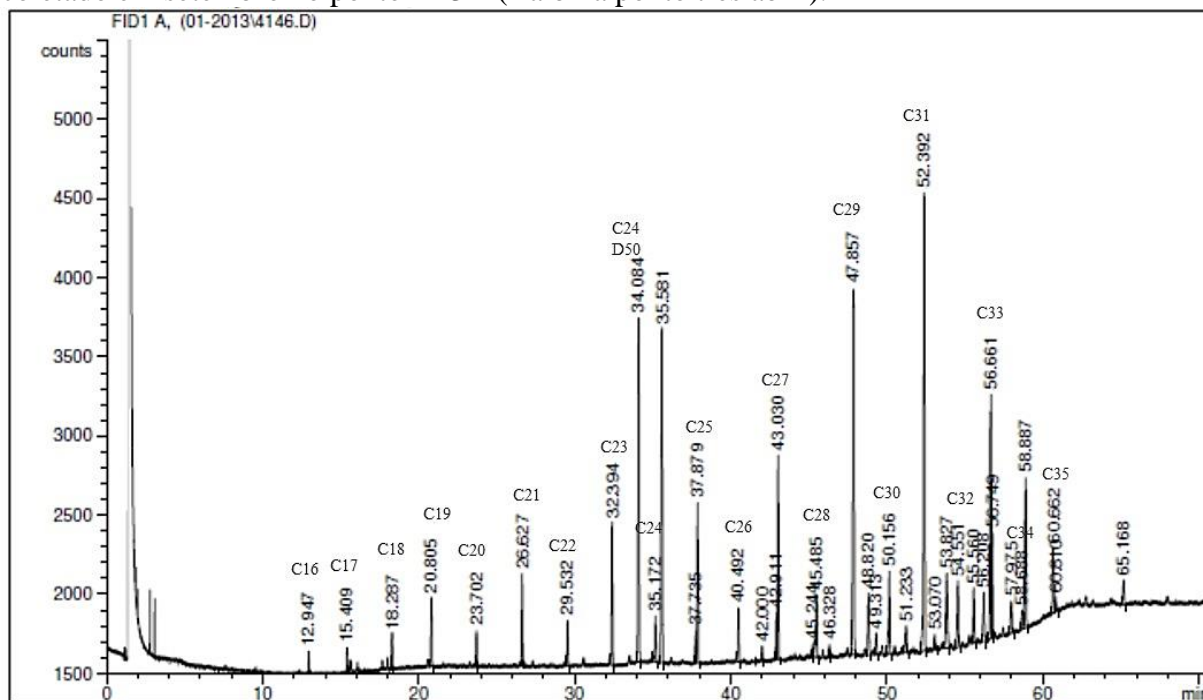
- g) Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos n-alcenos determinados no sedimento coletado em setembro no ponto BP1A (Balbina ponto um abril).



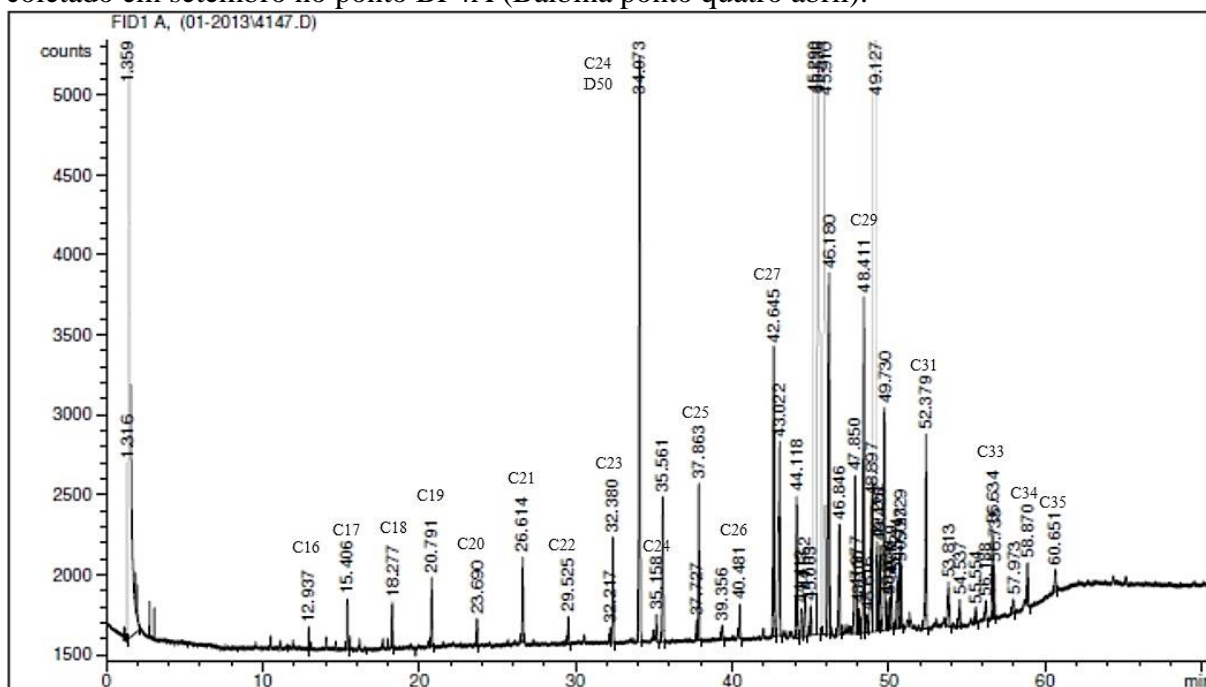
- h) Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos n-alcenos determinados no sedimento coletado em setembro no ponto BP2A (Balbina ponto dois abril).



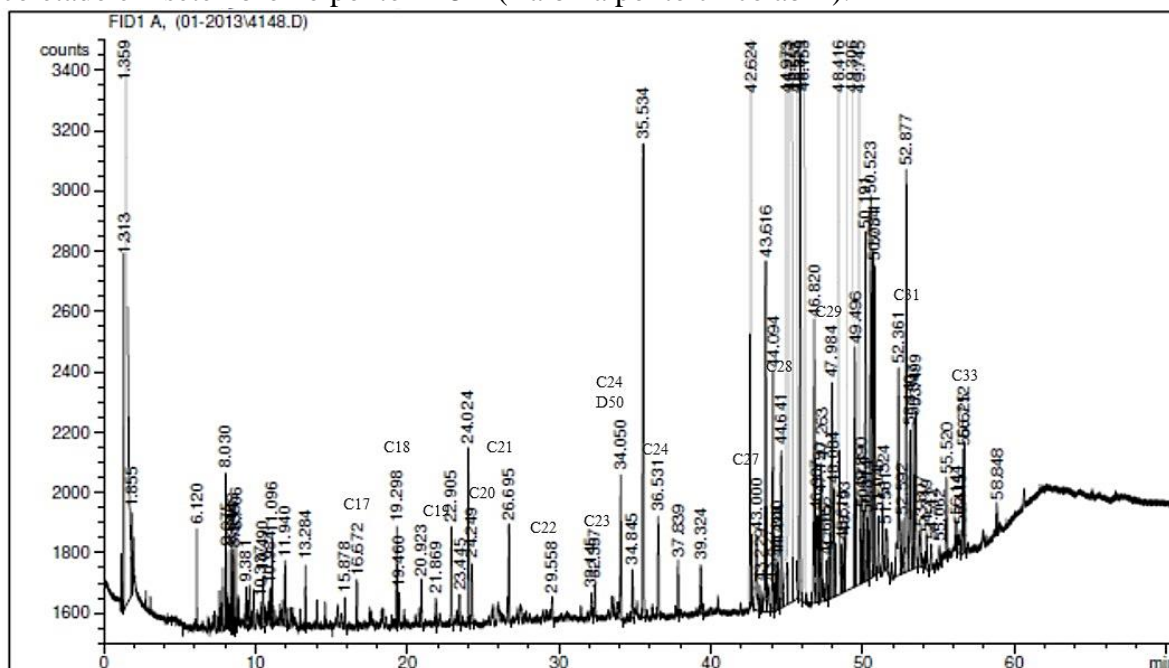
- i) Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos n-alcenos determinados no sedimento coletado em setembro no ponto BP3A (Balbina ponto três abril).



- j) Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos n-alcenos determinados no sedimento coletado em setembro no ponto BP4A (Balbina ponto quatro abril).



- k) Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos n-alcenos determinados no sedimento coletado em setembro no ponto BP5A (Balbina ponto cinco abril).



- l) Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos n-alcenos determinados no sedimento coletado em setembro no ponto BP7A (Balbina ponto sete abril).

