

# **APLICAÇÃO DE ÍNDICES DE DIAGNÓSTICO DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS NA AVALIAÇÃO DE IMPACTO AMBIENTAL EM UM DOS PRINCIPAIS AFLUENTES DA MARGEM DIREITA DO RIO AMAZONAS**

L. M. de CASTRO<sup>1</sup>, S. D. da ROCHA<sup>1</sup>, L. M. da SILVA<sup>1</sup> e T. C. S. de OLIVEIRA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química  
E-mail para contato: lore.mady@gmail.com

**RESUMO** – A presença de hidrocarbonetos alifáticos em águas superficiais é atribuída ao aporte de substâncias tanto de origem natural como de fontes antropogênicas. Uma ferramenta auxiliar que permite a aferição entre os fatores de aporte dessas substâncias nos recursos hídricos consiste no uso de índices de diagnóstico dos hidrocarbonetos alifáticos quantificados das amostras. O local de amostragem é um trecho do rio Madeira entre os municípios de Porto Velho-RO, Manicoré e Borba-AM. Os n-alcenos ( $n\text{-C}_{12}$  ao  $n\text{-C}_{40}$ ) e os isoprenóides pristano e fitano foram identificados e quantificados, pelo método de padronização interna (padrão interno:  $n\text{-C}_{24}$ ) por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-DIC). Entre os pontos analisados, verificou-se através da presença marcante de MCNR e das razões  $n\text{-C}_{17}$ /pristano e  $n\text{-C}_{18}$ /fitano que o ambiente sofreu contaminação recente de caráter petrogênico apesar das razões  $<n\text{C}_{20}/n\text{C}_{21}>$ , pristano/fitano e do n-alceno mais abundante indicarem que o aporte predominante de n-alcenos nesse ambiente é de origem biogênica.

## **1. INTRODUÇÃO**

O crescimento demográfico expressivo aliado à expansão industrial das grandes metrópoles tem influenciado de forma significativa no aumento da pressão das atividades antrópicas sobre os recursos naturais. Esta realidade tem acarretado em impactos como o comprometimento dos recursos, em alguns casos irreversivelmente, ou na diminuição da oferta destes (Goulart e Callisto, 2003). Os mananciais localizados próximos a zonas urbanas sofrem significativamente com as alterações na superfície terrestre. A exposição dos corpos hídricos a poluição desenfreada resulta na necessidade de conhecer em profundidade o funcionamento dos ecossistemas além dos fatores que atuam sobre eles, no intuito de se obter referenciais que permitam a avaliação da magnitude dos impactos ambientais decorrente das alterações antrópicas (Lougou *et al.*, 2009).

O conhecimento do potencial carcinogênico, mutagênico e tóxico de alguns compostos orgânicos (Aboul-Kassim e Simoneit, 2001) tem resultados em esforços para a verificação da importância destes como indicadores ambientais de poluição dos corpos hídricos. Entre estes compostos destacam-se os hidrocarbonetos alifáticos que são constituídos por uma quantidade vasta de compostos que possuem origem tanto natural (plantas terrestres vasculares, por

exemplo) ou antropogênica. Dentre as fontes antropogênicas podem ser citadas: derrame de petróleo, combustão parcial do petróleo e seus derivados, queimadas que ocorrem em florestas e a degradação diagenética de precursores biogênicos.

Os hidrocarbonetos alifáticos de origem petrogênica aparecem como uma sequência completa de n-alcenos de cadeia longa e curta, enquanto que os originados a partir de plantas vasculares aparecem como uma sequência de n-alcenos ímpares ( $n\text{-C}_{23}$  a  $n\text{-C}_{35}$ , onde  $n\text{-C}_{27}$ ,  $n\text{-C}_{29}$  e  $n\text{-C}_{31}$ ) (Readman *et al.*, 2002; Eglinton e Hamilton, 1967). Carreira *et. al* (2009) afirma que a síntese biogênica acarreta na produção de n-alcenos ímpares, enquanto que os de origem petrogênica resultam na distribuição relativamente uniforme de n-alcenos de cadeias pares e ímpares. A presença de n-alcenos leves, como o  $n\text{-C}_{17}$ , principalmente, indica que o aporte da matéria orgânica é de origem planctônica.

Entretanto, quando se trata de monitoramento, a utilização de hidrocarbonetos como indicadores ambientais pode não ser a melhor escolha, devido alguns destes apresentarem frequentemente concentrações abaixo do limite de detecção das metodologias usualmente adotadas (Dickenson *et al.*, 2011). O uso de índices de diagnóstico, apesar de não minimizar o problema anteriormente citado, tem se mostrado uma ferramenta auxiliar efetiva na aferição das fontes de aporte de hidrocarbonetos nos recursos hídricos. Este estudo averiguará para cada ponto de amostragem a concentração total de n-alcenos de  $n\text{-C}_{12}$  a  $n\text{-C}_{40}$ , a mistura complexa não resolvida (MCNR), a fração total de alifáticos, além das seguintes razões: resolvidos/MCNR,  $\leq C_{20}/C_{21} \geq$ , pristano/fitano,  $n\text{-C}_{17}$ /pristano e  $n\text{-C}_{18}$ /fitano; com o objetivo de verificar quais as fontes predominantes de hidrocarbonetos alifáticos nas águas de um trecho do rio Madeira.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Área de estudo

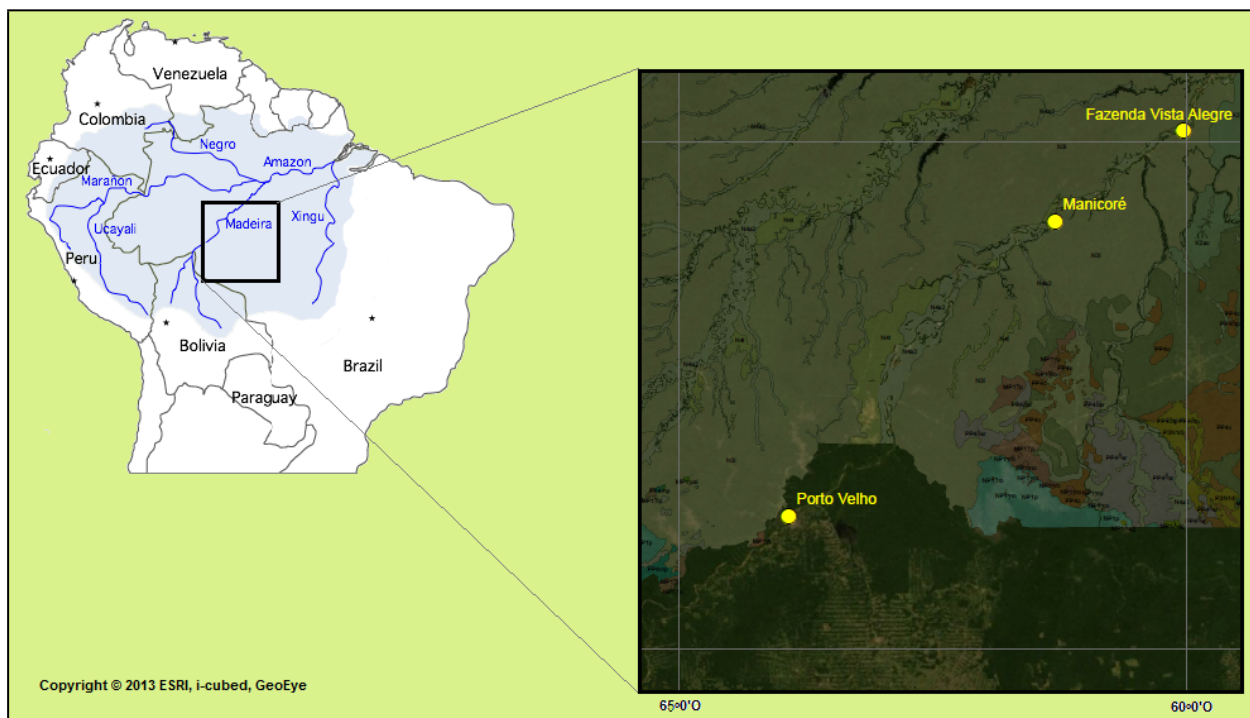
A região de estudo (Figura 1) abrange um trecho do rio Madeira localizado entre os estados de Rondônia e Amazonas em pontos localizados as margens dos municípios de Porto Velho, Manicoré e Borba.

Cada ponto amostrado foi devidamente identificado, georreferenciado e listado na Tabela 1 no ato da coleta.

Tabela 1 – Descrição e códigos dos pontos de amostragem e suas respectivas coordenadas geográficas

Código da amostra	Coordenadas		Município
	Latitude	Longitude	
Rio Madeira VII	8°41'17.91''S	63°55'7.10''O	Porto Velho
Rio Madeira IX	5°47'10.25''S	61°17'28.65''O	Manicoré
Rio Madeira X	4°53'34.37''S	60°1'24.59''O	Borba/Fazenda Vista Alegre

Figura 1 – Região da bacia Amazônica abrangida neste estudo



## 2.2. Amostragem e procedimentos analíticos

As amostras de água foram coletadas com o auxílio de garrafa van Dorn submersa à 30cm abaixo da lâmina d'água e, em seguida, direcionadas para garrafas de vidro de 1000mL. As duplicatas das amostras foram misturadas para a realização da extração conforme a metodologia da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – EPA 3510. A extração líquido-líquido ocorreu após adição de 3 porções de 100mL de diclorometano seguida de agitação vigorosa para posterior recolhimento da fase orgânica em frasco de vidro. Antes desta etapa, são adicionados na mistura os padrões deuterados:  $n\text{-C}_{30}\text{D}_{62}$  (2500ng) para controle da fração alifática. O volume do extrato foi reduzido em Turbo Vapp para posterior separação da fração saturada.

Os hidrocarbonetos alifáticos foram extraídos por cromatografia líquida em coluna de sílica/alumina (10,0g de sílica + 7,0g de alumina + 1,0g de sulfato de sódio). A coluna foi eluída com 60mL de hexano, onde o extrato obtido é concentrado em sistema TurboVap®, completado para 1mL e foram adicionados os padrões internos de quantificação. Estes foram identificados e quantificados pelo método de padronização interna, onde o padrão interno utilizado foi o  $n\text{-C}_{24}$  e a concentração da mistura complexa não-resolvida foi obtida com detector de ionização por chama (CG-DIC) segundo a metodologia EPA-8015B. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo Thermo Finnigan, modelo Focus GC com detector DIC. A coluna foi do tipo J&W DB 5 (30 m x 0,32mm x 0,25 $\mu$ m). O gás de arraste utilizado foi o hélio a um fluxo de 2mL.min<sup>-1</sup>. Os limites de detecção e quantificação foram de 0,011 $\mu$ g.L<sup>-1</sup> e 0,022 $\mu$ g.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, os hidrocarbonetos foram caracterizados em relação ao somatório total de n-alcenos, de hidrocarbonetos resolvidos, da mistura complexa não-resolvida (MCNR) e de alifáticos para cada ponto de coleta. Segundo Carreira *et. al* (2009), a presença de n-alcenos de cadeia longa com número ímpar indica que a possível fonte da matéria orgânica são as ceras epicuticulares oriundas de plantas superiores o que é observado nos pontos Rio Madeira IX e X.

A MCNR é considerada por ser uma mistura de muitos isômeros de estrutura complexa e homólogos de hidrocarbonetos cíclicos e ramificados. De forma geral, a presença de MCNR nos cromatogramas é associada a resíduos de petróleo degradados ou resistentes (Readman *et al.*, 2002). No ponto Rio Madeira VII (Porto Velho-RO) verifica-se que o valor de MCNR (Tabela 2) se apresentou bem mais alto que nos demais pontos. Aboul-Kassim & Simoneit (2001)

Tabela 2 – Resultados do somatório de hidrocarbonetos alifáticos das amostras

	Rio Madeira VII	Rio Madeira IX	Rio Madeira X
Hidrocarbonetos resolvidos	750,35	0,07	0,52
MCNR	1571,15	1,861	1,861
Total de alifáticos	2321,49	0,07	0,52
Recuperação (%)	52,6	46,14	95,76

Os isoprenóides pristano e o fitano não são componentes primários da biota terrestre, sendo constituídos pela alteração geológica do fitol, onde, caso o pristano apresente maior abundância em relação ao fitano, a fonte de hidrocarbonetos predominante é de origem petrogênica (Wang *et al.*, 1999, Wu *et al.*, 2001). Apenas o ponto Rio Madeira VII apresentou a razão pristano/fitano (Tabela 3) ligeiramente  $> 1$  e o hidrocarboneto mais abundante foi  $C_{17}$  indicando que o aporte de hidrocarbonetos é predominantemente de fonte biogênica. Em complemento a essa afirmação, para o mesmo ponto verifica-se que a razão  $\leq C_{20}/C_{21} \geq$  apresentou valor  $> 1$  e, segundo Commendatore & Esteves (2004), esta ocorrência indica a entrada de hidrocarbonetos oriundos de plantas e algas. Segundo o mesmo autor, os hidrocarbonetos provenientes da degradação bacteriana, de plantas vasculares e da remobilização sedimentar resultam em baixos valores da razão  $\leq C_{20}/C_{21} \geq$ , resultado este observado nos pontos Rio Madeira IX (0,5526) e Rio Madeira X (0,2756), indicando que estes ambientes se mantêm relativamente conservados em relação a estes parâmetros.

A relação a  $n-C_{17}$ /Pristano e  $n-C_{18}$ /Fitano para o ponto Rio Madeira VII apresentou valor  $> 1$  indicando a ocorrência de emissão recente de óleo nessa localidade, sendo esta informação complementada pelo valor de MCNR mostrado na Tabela 3. Entretanto, a razão Resolvidos/MCNR indica que esse óleo recentemente introduzido se encontra em processo de degradação.

Tabela 3 – Índices de diagnóstico dos n-alcenos analisados

	Rio Madeira VII	Rio Madeira IX	Rio Madeira X
Máximo	C <sub>17</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>27</sub>
Resolvidos/MCNR	0,4776	0,0376	0,2794
$\leq C_{20}/C_{21} \geq$	3,4691	0,5526	0,2756
Pristano/fitano	1,2140	1	1
n-C <sub>17</sub> /pristano	2,0090	1	1
n-C <sub>18</sub> /fitano	2,2299	1	1

Segundo ANA (2013), a porcentagem da população do estado de Rondônia não atendida por rede de esgoto é de 98%, sendo que o município de Porto Velho – RO é um dos principais responsáveis pelos maiores valores de carga orgânica doméstica remanescente (14,8 t DBO/dia) entre os afluentes da margem direita da Bacia Amazônica (ANA, 2011). Contudo, através da análise do valor de MCNR e das razões nC<sub>17</sub>/pristano e nC<sub>18</sub>/fitano, verificou-se que ambiente sofreu contaminação recente de origem petrogênica. Estudos como o de Elcimar e Mariangela (2007) verificaram a contaminação dos aquíferos de Porto Velho ocasionada por vazamentos de tanques de armazenamento em postos de abastecimento, comprometendo a qualidade das águas dessa região, o que seria uma hipótese para o aporte dessas espécies de hidrocarbonetos nas águas às margens deste município.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso de índices de diagnóstico na aferição das fontes de aporte de hidrocarbonetos em águas superficiais mostrou-se uma técnica eficaz na averiguação do impacto ambiental de recursos hídricos. Dentre os pontos amostrados ao longo do trecho do rio Madeira apenas o ponto em frente ao Município de Porto Velho-RO apresentou ocorrência de contaminação recente de fonte petrogênica. No entanto este ponto também apresentou predominância de hidrocarbonetos de origem biogênica. Tendo por finalidade a tomada de iniciativas para o uso de tecnologias limpas para a remoção destes contaminantes que prejudicam a saúde e a qualidade de vida da população local.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUL-KASSIM, T.S.T.; SIMONEIT, B.R.T. Organic pollutants in aqueous-solid phase environments: types, analyses and characterizations. *The hand. of envir. chem.*, v. 5, 105p, 2001.
- ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS; *Plano estratégico de recursos hídricos dos afluentes da margem direita do rio Amazonas*. Vol. 1, Brasília: ANA, 2011.
- ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS; *Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil*. Brasília: ANA, 432p., 2013.
- CARREIRA, R. S.; RIBEIRO, P. V.; SILVA, C. E. M.; FARIAS, C. O. Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. *Química Nova*, 2009, v. 7, p. 1805 - 1811, 2009.

- COMMENDATORE, M.G.; ESTEVES, J.L. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). *Marine Pol. Bul.* V. 48, p.910-918, 2004.
- DICKENSON, E. R. V.; A SNYDER, S.; SEDLAK, D. L.; DREWES, J. E.; Indicator compounds for assessment of wastewater effluent contributions to flow and water quality., *Water Res.*, V. 45, p. 1199–212, 2011.
- EGLINTON, G.; HAMILTON, R. J.; .Leaf epicuticular waxes. *Science*, V. 156, p. 1322–1334, 1967.
- FORTE, E. J.; AZEVEDO, M. S.; DE OLIVEIRA, R. C.; DE ALMEIDA, R.; Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: Estudo de caso na vila tupi, Porto Velho - Rondônia, *Quim. Nova*, V. 30, p. 1539–1544, 2007.
- GOULART, M. D. C.; CASTILHO, M.; Bioindicadores de qualidade de água como ferramenta em estudos de impacto ambiental. *Rev. da FAPAM*, V. 9, 2003.
- LOUGON, M. S.; LOUZADA, F. L. R. O; ROCHA, S. A.; GARCIA, G. O.; SANTOS, A. R.; Diagnóstico ambiental da sub-bacia hidrográfica do córrego amarelo, abordando o uso e ocupação do solo e a qualidade da água. *Eng. Ambiental*, V. 6, p. 350-367, 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. *M. Pollution Bul.*, V. 44, p. 48–62, 2002.
- WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D.S. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A*, V. 843, p. 369-411, 1999.
- 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*, V. 76, p. 1–15, 2001.