



Estudo de N-alcanos como indicadores geoquímicos e caracterização físico-química no sedimento da barra do canal São Gonçalo, Pelotas, RS

HOLZ, Fabiana Priebe¹; FABIÃO, Beatriz R. Pedrotti¹; RODRIGUES, Aleccia Macedo²; SANCHES FILHO, Pedro José³; LUZ, Luiza Placidina da³,

¹ Curso Superior em Tecnologia em Gestão Ambiental pelo Instituto Federal Sul-rio-grandense - Campus Pelotas; (fabianaholz@gmail.com; bia_pedrottifabiao@hotmail.com)

² Curso Técnico em química pelo Instituto Federal Sul-rio-grandense

³ Departamento de Química do Instituto Federal Sul-rio-grandense - Campus Pelotas (pjSans@ibest.com.br; luz@cefetrs.tche.br)

Resumo

O Canal São Gonçalo possui importância hídrica para a cidade de Pelotas. Faz a ligação entre a Laguna dos Patos e a Lagoa Mirim e suas águas podem variar de fluxo. A caracterização de sedimentos é importante para a realização de estudos das interferências que as atividades antrópicas causam no ambiente natural. Os n-alcanos são indicadores de eventos naturais e antrópicos no ambiente, sua presença indica através da razão de números de carbono ímpar/par a fonte da ocorrência dos mesmos. Foram amostrados 3 pontos em abril de 2010 na Barra do Canal São Gonçalo. A extração dos compostos, assistida por ultrassom, foi desenvolvida utilizando 50ml de uma mistura de solventes acetona/hexano (1:1), em 3 ciclos de 15 min, para 20g de sedimento. O analito foi fracionado em colunas de sílica e alumina entre camadas de 1g de Na₂SO₄. Para eluição dos compostos saturados utilizamos 20 mL de Hexano. Os extratos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa, em split less, GC-4000 com padrão comparativo para saturados (C10 à C40). Neste estudo também foram avaliados as características físico-químicas do sedimento. Os predomínios de compostos ímpares sobre os pares nos pontos amostrados indicam a origem biogênica como fonte dos n-alcanos no ambiente estudado.

Palavras-chave: Canal São Gonçalo, n-Alcanos, Sedimentos

Área Temática: Recursos Hídricos

Abstract

The São Gonçalo Canal water has importance for the city of Pelotas. It links the Laguna dos Patos and Lagoa Mirim and its waters flow may vary. The characterization of sediments is important for studies of interference that human activities have on the natural environment. The n-alkanes are indicators of natural and man-made environment, indicates its presence by the ratio of carbon numbers odd / even the source of their occurrence. We sampled three points in April 2010 in the Barra do São Gonçalo Channel. The extraction of compounds, assisted by ultrasound, was developed using 50 ml of a solvent mixture of acetone / hexane(1:1), 3 cycles of 15 min to 20 g of sediment. The analyte was fractionated on columns of silica and alumina between layers of 1 g of Na₂SO₄. For elution of the saturated compounds used 20 mL of hexane. The extracts were analyzed by gas chromatography, in split less, GC-4000 with comparative standard for saturated (C10 to C40). This study also evaluated the physico-chemical sediment. The predominance of compounds on the odd couple in the sample points indicate the biogenic origin as a source of n-alkanes in the studied environment.

Key words: São Gonçalo Channel, n-alkanes, Sediments

Theme Area: Water Resource



1 Introdução

O Canal São Gonçalo é um recurso hídrico de grande importância econômica, social e de manutenção da qualidade de vida biológica, na região de Pelotas. Estabelece a ligação entre a Laguna dos patos e a Lagoa Mirim e suas águas sofrem influência de ambas. Dependendo do desnível entre elas e a direção dos ventos, a corrente de fluxo pode variar. Por estar situada na planície costeira do Rio Grande do Sul, é uma área de deposição de sedimentos e seus afluentes são considerados possíveis vias de contaminação devido a proximidade com a área urbana.

Possui extensão de 62km, largura entre 200m e 300m e profundidade média de 6 m. Na região da Barra está situada uma colônia de pescadores e o canal também serve como ligação à região portuária de Pelotas, o que o torna suscetível de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo.

A caracterização de sedimentos em ambiente hídrico é importante para a realização de estudos que visam o conhecimento das interferências que as atividades antrópicas vêm causando no ambiente natural. Os sedimentos são carreadores e fontes potenciais de contaminantes nos sistemas aquáticos (MURRAY *et al.*, 1999). A análise de poluentes em sedimentos é de suma importância para o estudo da poluição de origem antropogênica da água (SENTEN, 1989).

A caracterização físico-química do sedimento pode indicar a probabilidade que este possui de acumular poluente. Segundo Förstner et.al (1979), os contaminantes, como metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo, podem ser adsorvidos pelo material em suspensão ou pelas partículas de granulometria mais fina associadas aos sedimentos de fundo.

Os sedimentos mais ricos em frações finas possuem mais probabilidade de conter contaminantes. Sedimentos mais grossos, excedendo a 80% de areia, não os retêm. Os espaços vazios entre as partículas são preenchidos com água intersticial que chega a representar 50% do volume do sedimento (CALVA 2005). As propriedades das águas intersticiais (pH, condutividade, alcalinidade e carbono orgânico dissolvido) controlam a solubilidade dos contaminantes.

Segundo Meyers & Ishiwatary (1993) e Meyers (1994; 2003) a razão carbono/nitrogênio (C/N) é um dos marcadores mais confiáveis para indicação de fontes da matéria orgânica para um ecossistema. As fontes biogênicas da matéria orgânica incluem a produção primária, a introdução de material terrestre em bacias hidrográficas por lixiviação e produtos da atividade microbiana em águas e em sedimentos (PEREIRA, 1999). Fontes antropogênicas, como a descarga de efluentes industriais e domésticos, contribuem de forma significativa para alteração na composição da matéria orgânica de rios e lagos.

Segundo Volkman, 1992, os hidrocarbonetos são compostos orgânicos e apresentam boa estabilidade química em água e sedimentos, por isso tem sido muito utilizados como biomarcadores e indicadores de poluição por petróleo. Dentro desses, encontram-se os n-alcanos que são hidrocarbonetos saturados de cadeia alifática que podem ser de origem biogênica ou petrogênica.

Os n-alcanos podem ser utilizados como indicadores de eventos naturais e antrópicos no ambiente, já que sua presença pode indicar através da razão de números de carbono ímpar/par a fonte da ocorrência dos mesmos. A predominância de cadeias ímpares indica uma origem biogênica.

Dessa forma, este trabalho visa caracterizar o sedimento da Barra do canal São Gonçalo quanto a ocorrência de n-alcanos e relacionar com as características físicas e químicas do local. Além disso o trabalho servirá como subsídio para implantação de um plano de monitoramento ambiental que abranja as variações decorrentes da sazonalidade no local.



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

2 Metodologia

A coleta das amostras foi realizada em maio de 2010 na Barra do Canal São Gonçalo e feita em 3 pontos distintos, identificados por GPS, e com auxílio de uma Draga do tipo Van Veen. Os pontos de coleta foram identificados como Pontos 1, 2 e 3. Sendo:

Ponto 1: localizado na barra do canal São Gonçalo, na entrada para a Laguna dos Patos; GPS S31°47'20,4" W52°13'21,6"

Ponto 2: situada frente ao primeiro canal perpendicular ao São Gonçalo; GPS S31°47'11,64" W52°14'2,4"

Ponto 3: localizado mais internamente; GPS S31°47'5,22" W52°14'30,78".

As amostras foram conservadas desde sua coleta a -4°C. Todas as análises foram realizadas em triplicatas para cada um dos três pontos.

As análises da coluna d'água foram feitas com equipamentos apropriados: pH, com pHmetro Lutron; condutividade elétrica, com condutivímetro Instrutherm modelo CD-830; e temperatura.

A análise granulométrica foi feita pelo método padrão de peneira (TAGLIANI, 2003). A matéria orgânica total foi determinada pelo método de calcinação (MIRLEAN, 2003), o carbono orgânico total foi calculado utilizando-se o fator de *Van Bemmelen* (1,724), partiu-se do pressuposto de que 58% da matéria orgânica corresponde ao carbono orgânico. O nitrogênio orgânico foi determinado pelo método de Kjeldhal, utilizando-se HCl (Embrapa, 1997).

2.1 Metodologia para extração e identificação dos n-alcanos

Todos os solventes utilizados para extração, e preparo das amostras, foram destilados como forma de garantir alto teor de pureza, já que os analitos pesquisados encontram-se na concentração de traços.

A extração dos analitos, de 20g de amostra úmida, foi feita em banho de ultra-som, e utilizados como solventes uma mistura de hexano e acetona 1:1 em 3 ciclos de 15 minutos. O filtrado recolhido teve seu volume reduzido para aproximadamente 10 ml, em evaporador rotativo, à vácuo. Após, com o uso de diclorometano (DCM), o volume foi transferido para becker e mantido em dessecador, até completa secagem.

Utilizou-se coluna líquida preparatória para separação dos Hidrocarbonetos Saturados. A coluna foi preparada com camadas seqüenciais de 1g de Na₂SO₄ anidro (ativado por 12 horas em estufa a 50°C), 1 cm de agulhas de cobre, 3,2g de Sílica (5% desativada), 1,8g de Alumina (2% desativada) e nova camada de 1g de Na₂SO₄. A fase móvel utilizada para a extração dos Hidrocarbonetos saturados foi 20 ml de hexano.

A identificação dos Hidrocarbonetos Saturados foi feita por cromatografia gasosa, em Cromatógrafo East & West Analytical Instruments, Inc, modelo GC-4000, com coluna HP5 (30m x 0,25mm x 0,25μm) e o padrão comparativo para saturados (C10 à C40) em concentração 50mg/L em n-heptano da Fluka Analytical. As amostras foram dissolvidas em 500μL de Diclorometano (DMC), e injetados 2μL em split-less, no cromatógrafo.

O método programado foi definido com temperatura inicial da coluna em 50°C mantido durante 5 minutos e rampa com elevação de 8°C a cada 5 minutos. O tempo total de corrida foi estabelecido em 70 minutos.

3 Caracterização físico-química

Os valores de pH e temperatura (Tabela 1), não obtiveram diferenças significativas, sendo que a alta condutividade elétrica pode indicar uma maior presença de sais existentes na coluna d'água. Esse parâmetro obteve pequena elevação no Ponto 1, podendo indicar



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

influencia de águas salinas na dinâmica estuarina do local, o que pode favorecer a floculação de minerais argilosos em suspensão na água.

Tabela 1 - Características físico-químicas da coluna d'água no momento da Coleta

Parâmetros	Pontos de Coleta		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Temperatura(°C)	18	18	18
pH	8,05	8,25	8,08
C.E (µS/cm)	168,8	131,8	132,8

Analisando-se a distribuição granulométrica dos sedimentos nota-se o predomínio das partículas finas (areia muito fina e fundo) sobre as grosseiras (areias grossa, média e fina) nos três pontos estudados (Tabela 2). As frações areia muito fina e fundo são representativas nos 3 pontos estudados, tendo destaque o ponto 1 que possuiu 33,64% de fundo.

Tabela 2. Distribuição percentual das diferentes frações granulométricas do sedimento da barra do Saco do laranjal

	Areia Muito Grossa (%)	Areia Grossa (%)	Areia Média (%)	Areia Fina (%)	Areia Muito Fina (%)	Fundo (%)
Ponto 1	5,43	6,93	19,41	16,91	17,68	33,64
Ponto 2	2,71	7,64	10,29	29,34	20,51	28,68
Ponto 3	3,47	9,83	9,26	21,77	29,71	25,47

A tabela 3 representa as análises físico-químicas dos pontos amostrados. Os valores encontrados para matéria orgânica variaram de 4,5% a 12,76% (Tab. 3), sendo que as maiores concentrações apresentaram-se no Ponto 1, que também apresentou uma maior teor de finos.

Meyers (1997) sugeriu uma razão C:N entre 4 e 10 para algas marinhas, enquanto valores maiores que 20 são típicos de plantas terrestres. Não obstante, Thornton & McManus (1994) definiram razões C:N entre 9 e 19 como sendo indicadoras de condições mistas de matéria orgânica de origem terrestre e marinha. Os valores entre 20 e 200 apontam para origem continental da matéria orgânica. Levando em consideração os autores, pode-se classificar os Pontos amostrados com matéria orgânica de origem continental.

Tabela 3 – Teores de Matéria Orgânica(%MO), Carbono Orgânico (%CO), Nitrogênio Total (%N), Razão (C:N), seguidos de seus desvios padrão.

	CO(%)	NT(%)	MO(%)	C/N
Ponto 1	6,28 ±0,44	0,1829 ±0,0095	10,83 ±0,76	34,772 ±2,619
Ponto 2	3,09 ±0,33	0,1321 ±0,00480	5,33 ±0,58	23,651 ±2,970
Ponto 3	2,61 ±0,29	0,122 ±0,0002	4,5 ±0,5	21,393 ±2,377

O ponto 1, caracteriza-se por apresentar mais finos e teor de matéria orgânica relativamente alta, e isso pode ser explicado por estar situado na barra do canal São Gonçalo, região favorecida geograficamente para o acúmulo de poluentes. À medida que os pontos foram adentrando pelo canal a



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

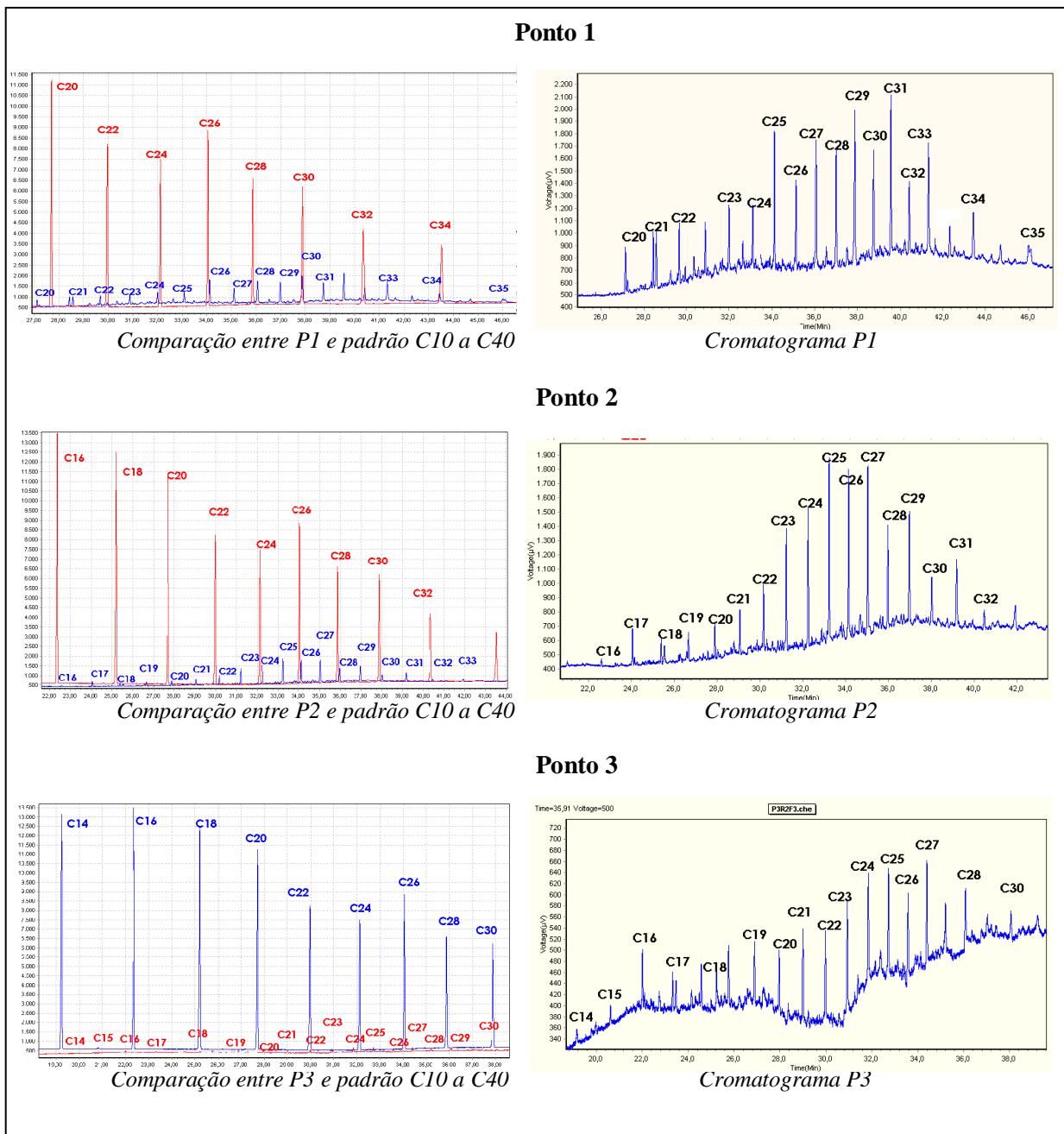
Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

probabilidade de encontrar indícios de poluição foi diminuído, mas ainda é relativamente significativa.

4 Caracterização da presença de n-alcanos

Os n-alcanos encontrados no sedimento do Ponto 1 apresentam cadeias carbônicas que variam no intervalo e do C20 ao C35, apresentando-se com maiores áreas entre o C25 e o C33. O Ponto 2 apresenta um intervalo de número de carbonos que vai do C16 ao C33, como predominância do intervalo entre o C25 e o C33. O ponto 3 apresentou cadeias carbônicas que vão do C14 ao C30 (Figura 1).

Figura 1 – Cromatogramas dos Pontos Amostrados



Todos os pontos a predominância foi de n-alcanos com número ímpar de carbono, porém é perceptível que o ponto 1 apresentou uma área maior que o ponto 2 e assim gradativamente para o ponto 3. Esse aspecto pode ser diretamente relacionado ao teor de matéria orgânica , nitrogênio e



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

carbono orgânico que foram maiores no ponto 1, seguidos respectivamente do 2 e 3. O maior número de finos obteve o mesmo comportamento.

5 Conclusão

Foi constatado um gradiente da influência marinha na coluna d'água do local amostrado, bem como uma forte relação entre os parâmetros analisados, uma maior concentração de nitrogênio, aliada a menor granulometria, maior teor de matéria orgânica e alta relação C/N indicam o ponto 1 como prioritário para o estudo de acúmulo de poluentes.

Os predomínios de compostos ímpares sobre os pares nos pontos amostrados indicam a origem biogênica como fonte principal dos n-alcanos no ambiente estudado. O trabalho servirá de base para a análise quantitativa dos compostos no ambiente, bem como a análise da evolução da presença de n-alcanos na barra do Canal São Gonçalo.

Referências

- BARCELLOS, R. L. 2005. **Distribuição da matéria orgânica sedimentar e o processo sedimentar atual no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape(SP).** Instituto Oceanográfico. São Paulo, Universidade de São Paulo. Tese de Doutorado 2v.
- CALVA, Laura Georgina. BOTELLO, Alfonso V. VÉLEZ, Guadalupe Ponce. Composición de hidrocarburos alifáticos en sedimentos de la Laguna Sontecomapan, VER., México *Hidrobiológica*, junio, año 2005, vol. 15, número 001 Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa Distrito Federal, México pp. 97-
- CARMOUZE, R. J. O Metabolismo dos Ecossistemas Aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas. ed. EDGARD BLUCUER LTDA, São Paulo. **1994**
- FONZA, Lice. Capacidade de Liberação de Hidrocarbonetos dos Sedimentos de Áreas Contaminadas do Estuário da Lagoa dos Patos – RS. Agosto de 2006. Dissertação de mestrado em Fundação Universidade federal de Rio Grande, departamento de Geociênciа, Rio grande-RS, agosto de **2006**.
- FRAGA, A. C. 2002. **Caracterização da qualidade da água, dos sedimentos e dos efluentes gerados pela atividade de carcinicultura marinha, em duas fazendas do Estado de Santa Catarina – Brasil.** Departamento de Aqüicultura. Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina. Dissertação de Mestrado.
- LOURENÇO, R.A Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos – **Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos, Esteróis e Alquemonas.** Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de oceanografia da USP. São Paulo, 2003
- MEDEIROS, Patricia Matheus. BÍCEGO, Márcia Caruso. CASTELAO, Renato Menezes. DEL ROSSO, Clarissa. FILLMANN, Gilberto. ZAMBONI, Ademilson Josemar. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil *Environment International*, Volume 31, Issue 1, January 2005, Pages 77-87.



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

MIRLEAN Nicolai. ANDRUS, Vlad E. BAISCH, Paulo. Mercury pollution sources in sediments of Patos Lagoon Estuary, Southern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, Volume 46, Issue 3, March 2003, Pages 331-334.

SILVEIRA, T. Análise Físico-química da Água da Bacia do Rio Cabelo- João Pessoa- PB. *II Jornada Nacional da Produção Científica em Educação Profissional e Tecnológica*. São Luis - MA – 2007.