

Determinação de N – Alcanos no Rio Barigui por meio de Biofilme

Determination of N – Alkanes in the Barigui River through Biofilm

Gabriel Helmer Baer¹, Bárbara Alves de Lima², Júlio César Rodrigues de Azevedo³

RESUMO

O aumento populacional e a expansão urbana têm agravado os desafios ambientais devido à alta demanda por produtos e à infraestrutura sanitária inadequada nas áreas urbanas. Este cenário contribui para a degradação dos recursos hídricos e ecossistemas aquáticos, se tornando cada vez mais um problema a ser estudado. A qualidade da água pode estar relacionada a doenças humanas, decorrentes de contaminações naturais e poluentes de origem industrial, doméstica ou agrícola, segundo a OMS. Os hidrocarbonetos são uma preocupação devido às suas propriedades tóxicas e carcinogênicas. Os n-alcanos, hidrocarbonetos de cadeias abertas, são compostos hidrofóbicos e degradam-se lentamente. Eles funcionam como biomarcadores e podem identificar fontes de contaminação e distinção entre origens humanas e naturais. O estudo concentrou-se na análise de n-alcanos em amostras de biofilme do Rio Barigui, em Almirante Tamandaré. Com isso, destaca-se a importância e relevância de avaliar e estudar esses compostos em ambientes urbano sem crescimento, com a finalidade de identificar e mensurar os efeitos desses compostos no meio aquático, identificando as possíveis fontes de contaminação e conseguir contribuir para a manutenção e preservação dos rios.

PALAVRAS-CHAVE: biofilme; hidrocarbonetos; n-alcanos;

ABSTRACT

Population growth and urban expansion have worsened environmental challenges due to high demand for products and inadequate health infrastructure in urban areas. This scenario contributes to the degradation of water resources and aquatic ecosystems, increasingly becoming a problem to be studied. Water quality may be related to human diseases, resulting from natural contamination and pollutants of industrial, domestic or agricultural origin, according to the WHO. Hydrocarbons are a concern due to their toxic and carcinogenic properties. N-alkanes, open-chain hydrocarbons, are hydrophobic compounds and degrade slowly. They function as biomarkers and can identify sources of contamination and distinguish between human and natural origins. The study focused on the analysis of n-alkanes in biofilm samples from the Barigui River, in Almirante Tamandaré. Therefore, the importance and relevance of evaluating and studying these compounds in urban environments without growth stands out, with the purpose of identifying and measuring the effects of these compounds in the aquatic environment, identifying possible sources of contamination and being able to contribute to the maintenance and preservation of rivers.

KEYWORDS: biofilm; Hydrocarbons; n-alkanes;

INTRODUÇÃO

Atualmente, o crescimento populacional em conjunto com a expansão urbana em grande escala tem agravado consideravelmente os problemas ambientais. Isso se deve, principalmente, ao aumento da demanda por produtos, somado à infraestrutura sanitária inadequada nas áreas urbanas (BÖGER *et al.*, 2021).

¹ Bolsista Fundação Araucária. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: gabrielhelmer@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 9506296018547749.

² Doutoranda do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental (PPGERHA). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: engbarbaradelima@gmail.com. ID Lattes: 5889805514978098.

³ Docente no Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: jcrazevedo@hotmail.com. ID Lattes: 8987771365126082.



Em decorrência desse crescimento na demanda por água, tanto de forma direta quanto indireta, a degradação dos recursos hídricos e dos ecossistemas aquáticos tornou-se um problema proeminente, exigindo a implementação de tratamentos mais eficazes.

Na extensa lista de poluentes que afetam ecossistemas aquáticos, destacam-se os hidrocarbonetos, que representam significativos poluentes orgânicos e compreendem complexos conjuntos de compostos químicos originados de diversas fontes (ADEDOSU *et al.*, 2012). A preocupação primordial relacionada aos hidrocarbonetos no meio ambiente surge devido às suas propriedades tóxicas, bem como seu potencial mutagênico e carcinogênico (ADEDOSU *et al.*, 2012; HONG *et al.*, 2015).

Os n-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos, o que significa que suas cadeias são lineares e não possuem ramificações. Eles são conhecidos por suas propriedades hidrofóbicas e tendem a degradar-se de forma mais lenta, além de apresentarem uma tendência natural de agregação (SEKI, *et al.*, 2010).

Devido à diversidade de origens possíveis, que podem ser tanto humanas quanto naturais, a análise de hidrocarbonetos alifáticos desempenha um papel crucial na detecção de contaminação orgânica e na avaliação do grau de degradação decorrente de atividades humanas, como vazamentos de óleo, queima de combustíveis fósseis e outros incidentes similares (ADEDOSU *et al.*, 2012; ANKIY *et al.*, 2017).

Mesmo que, a avaliação de hidrocarbonetos seja mais comum em ambientes estaurinos e costeiros, nota-se uma necessidade de realizar a avaliação de tais compostos em ambientes urbanos, como por exemplo, os rios urbanos. Com isso, esse estudo teve como intuito analisar as frações originadas da série de n-alcanos do intervalo da cadeia C-15 a C-32, em amostras de biofilme formadas por amostradores no Rio Barigui, na região de Almirante Tamandaré e verificar as possíveis origens das fontes de contaminação.

MATERIAIS E MÉTODOS

O rio Barigui é o curso d'água predominante na Bacia do rio Barigui, com cerca de 65 quilômetros de comprimento, originando-se no município de Almirante Tamandaré e fluindo através das regiões urbanas dos municípios de Curitiba e Araucária. É notável por sua característica de alta urbanização ao longo de suas margens.

Os pontos onde foram realizadas as coletas (Figura 1) se localizavam após uma ETA (estação de tratamento de água) Barigui (BAR1) e após a ETE (Estação de Tratamento de Efluentes) São Jorge (BAR2), devido à importância da área circundante por sua representatividade.

Figura 1 – Local de amostragem dos pontos - BAR1 e BAR2



Fonte: Google Earth (2023), adaptado pelos autores.



AMOSTRAGEM E ANÁLISES

A amostragem de biofilme foi possível pelo uso de amostradores de madeira envoltos com estrutura metálica, com placas de vidro no seu interior em quatro canais, adaptado do modelo utilizado por Reichert *et al.* (2021).

As amostras de biofilme coletadas em campo, retiradas de cada uma das 4 (quatro) lâminas de vidro dos amostradores que ficaram imersos nos pontos escolhidos durante 29 dias consecutivos, foram congeladas e liofilizadas.

Por último, as amostras passaram por uma adaptação das diretrizes do processo de Extração por Fase Sólida (SPE) conforme proposto por Matter *et al.* (2004). Esse procedimento consistiu em uma etapa de imersão em ultrassom, seguida por um processo de purificação em coluna cromatográfica.

Para realizar essa operação, cada amostra de biofilme, pesando 1 grama, foi individualmente colocada em béqueres. Em seguida, passaram por três ciclos de extração consecutivos utilizando solventes e ultrassom, sendo que cada ciclo de sonicação teve duração de 20 minutos. O primeiro solvente empregado foi o hexano (20 ml), seguido por uma mistura (20 ml) de hexano e diclorometano na proporção de 1:1 e, por último, apenas diclorometano (20 ml).

Os líquidos resultantes desse processo de sonicação foram combinados, sujeitos à centrifugação e, posteriormente, evaporados por meio de nitrogênio gasoso. Após a completa evaporação, as amostras foram reconstituídas em 3 ml de acetonitrila e, então, submetidas a uma etapa de purificação em uma coluna cromatográfica de vidro.

A coluna de SPE foi montada com 1 grama de sílica (que foi previamente ativada durante 24 horas a 300°C em uma mufla), 1 grama de alumina e 0,5 grama de sulfato de sódio. Após a montagem da coluna, esta foi devidamente condicionada com 10 ml de hexano antes da passagem das amostras.

Após o condicionamento da coluna, as amostras reconstituídas foram introduzidas nela e, em seguida, o processo de eluição foi realizado. Para tal, empregaram-se 10 ml de hexano para extrair a fração de n-alcenos das amostras. Após essa etapa, cada extrato foi evaporado com o auxílio de nitrogênio gasoso e reconstituído em 1 ml de solvente. Os n-alcenos foram reconstituídos em hexano. As amostras foram armazenadas a aproximadamente -10°C até serem injetadas para análise por cromatografia gasosa.

Para a determinação e quantificação da cadeia de alcanos C-15 a C-32, foi utilizadas técnicas de cromatografia gasosa no equipamento GC-MSMS (Agilent) modelo 7890^a, com coluna capilar de sílica DB-5ms 30mx0.25mmx0.25µm, em sequencial um espectrômetro de massas tipo triplo/quádruplo modelo 7000 com amostrador automático (PAL Sampler).

As amostras foram feitas em duplicata e, após o procedimento de análise, foram realizadas as médias dos valores encontrados, resultando nos dados descritos na Tabela 1.

O preparo de amostras e realização de análises químicas foram realizadas no Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA) e Laboratório Multiusuários de Equipamentos e Análises Ambientais (LAMEAA), localizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Curitiba (UTFPR – CT).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O rio Barigui é conhecido por ser um rio urbano em que a qualidade da água decresce conforme há o afastamento da nascente do rio, por consequência do agravamento da mancha urbana no seu leito. Neste sentido, estudos pretéritos acerca do

rio Barigui já quantificaram micropoluentes em diversas faixas de concentração tanto na água, quanto no sedimento. A exemplo, Machado e colaboradores (2014) encontraram esteróis fecais como colesterol e coprostanol, variando de 50 à 170 ng.g⁻¹ em sedimento, Froehner *et al.* (2008) quantificaram até 196 µg.g⁻¹. Estes mesmos estudos também encontraram a presença de esteróis de origem vegetal no sedimento, proveniente da biomassa vegetal dos rios (FROEHNER *et al.*, 2008; MACHADO *et al.*, 2014). Estes dados da literatura apontam para o contexto de poluição mista a que este recurso hídrico, como um todo está submetido.

Os biofilmes também já foram preteritamente estudados neste rio, embora muito precariamente. Assim como no sedimento, compostos orgânicos como colesterol, estísterol e coprostanol (até 23.160 ng.g⁻¹) foram quantificados em biofilme (FROHNER e SÂNEZ, 2013). Em termos de hidrocarbonetos, os HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) também foram encontrados em biofilmes da região nas concentrações próximas a 45.847 ng.g⁻¹ sendo que, os valores indicaram fontes mistas de poluição advindas do petróleo bruto, bem como, de atividades humanas (FROEHNER *et al.*, 2012).

No presente trabalho, após a coleta e análise do biofilme coletado, constatou-se a presença de n-alcenos com a presença das caceias n-C15 a n-C32, como mostra a Tabela 1:

Tabela 1 – Concentração de n-Alcanos em Biofilme nos pontos de amostragem

| Ponto | LMW (mg.Kg ⁻¹) | HMW (mg.Kg ⁻¹) | Total (mg.Kg ⁻¹) |
|---------|----------------------------|----------------------------|------------------------------|
| BAR - 1 | 14,52 | 22,52 | 37,04 |
| BAR - 2 | 120,79 | 79,17 | 199,96 |

Fonte: O autor, 2023.

Onde:

LMW – Low Molecular Weight (baixo peso molecular)

HMW – High Molecular Weight (alto peso molecular)

No ponto de amostragem BAR1 a concentração de alcanos totais em biofilme foi de 37,04 mg.Kg⁻¹. Destes, 14,52 mg.Kg⁻¹ foram classificados como LHW (baixo peso molecular), indicando estas concentrações estão concentradas abaixo da cadeia n-C20, enquanto os 22,52 mg.Kg⁻¹ restantes foram classificados como HMW (alto peso molecular).

A predominância de n-alcenos de alto peso molecular em BAR1 sugere que a origem desses compostos pode estar relacionada à presença de plantas vasculares e bactérias sedimentares (WANG *et al.*, 2006). Embora fontes industriais e urbanas também possam contribuir, neste ponto foi mais evidente que a influência do ambiente natural desempenha um papel significativo nesse contexto.

Já no ponto de amostragem BAR2, a concentração total de n-alcenos foi de 199,96 mg.Kg⁻¹, dos quais, 120,79 mg.Kg⁻¹ foram classificados como LHW (baixo peso molecular), e 79,17 mg.Kg⁻¹ como HMW (alto peso molecular).

Neste local (BAR2), a predominância de n-alcenos de baixo peso molecular indica possível fonte originária petrogênica, relacionada aos derivados do petróleo e emissões provenientes de queimas na região, ou ainda, advinda de derramamentos de óleos recentes (GEARING *et al.*, 1976; COMMENDATORE *et al.*, 2000).

A concentração mais elevada de alcanos no trecho BAR2 pode estar relacionada ao uso e ocupação do solo nas proximidades, combinada com a contribuição da bacia a montante, que também afeta o ponto BAR1. Essas influências sugerem a transição de

uma área com maior perímetro natural para uma área mais urbanizada e com atividades industriais mais representativas.

Os trechos investigados exibem duas características distintas em seu entorno. Em uma delas, a preservação da vegetação natural se destaca, mas também há a influência de esgoto sanitário descartado irregularmente, assim como, atividades agrícolas que podem contribuir com a deposição de compostos no ambiente, através do escoamento. No segundo ponto, observa-se a influência da Estação de Tratamento de Efluentes, bem como, contribuições industriais da área circundante. Além disso, esse local recebe o escoamento da rodovia adjacente ao rio Barigui (Rodovia dos Minérios), o que também pode introduzir n-alcanos no corpo d'água e influenciar a dinâmica de poluição dos biofilmes. Esses fatores sugerem a oportunidade para investigações mais aprofundadas no futuro.

Conclusão

Com base nas análises realizadas nos pontos de amostragem BAR1 e BAR2, pode-se a inferir a presença de n-alcanos no biofilme do rio Barigui e ainda, que estes micropoluentes podem advir de múltiplas origens, sendo elas naturais ou antrópicas.

Nota-se que, através da quantificação de poluentes em biofilme, foi possível verificar a diferença entre a poluição dos pontos e perceber a possível influência do uso e ocupação do solo na contribuição de poluentes.

Neste sentido, percebe-se que o rio Barigui é atingido pela poluição em diversos compartimentos ambientais, inclusive no biofilme. Ainda, percebeu-se que as concentrações de poluentes podem derivar da própria atividade biológica do meio natural, entretanto, em alguns pontos, há o agravamento das concentrações de micropoluentes devido às atividades antropogênicas. Ressalta-se, entretanto, que a dinâmica de poluição nos biofilmes necessita de aprofundamento e ampliação.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a Fundação Araucária (FUNTEF) pelo fomento da bolsa, a Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), ao Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA), ao Laboratório Multiusuário de Equipamentos e Análises Ambientais (LAMEAA), a toda equipe que auxiliou nas coletas e ao orientador Júlio César Rodrigues de Azevedo, além dos amigos e entes que estiveram nessa jornada juntos.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

BÖGER, et al. (2021). Occurrence of antibiotics and antibiotic resistant bacteria in subtropical urban rivers in Brazil. *Journal Of Hazardous Materials*, [S.L.], v. 402, p. 123448.

CELINO, J.J. et al. (2008). Fonte e distribuição de hidrocarbonetos do petróleo nos sedimentos da Baía de Todos os Santos, Bahia. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*, Itajaí, v. 12, n. 1, p. 31-38. ISSN 1983-9057

WHO – World Health Organization. *Guidance on Sanitation and Health*. Geneva. 2018. Licença: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. Disponível em: .

ADEDOSU, et al. (2012). N-Alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) profile of soil from some polluted sites in Niger Delta, Nigeria. *Environmental Earth Sciences*, 68(8), 2139–2144. doi:10.1007/s12665-012-1897-3.

ANKIT, et al. (2017). Molecular distribution and carbon isotope of n -alkanes from Ashtamudi Estuary, South India: Assessment of organic matter sources and paleoclimatic implications. *Marine Chemistry*, 196, 62–70. doi:10.1016/j.marchem.2017.08.002

SEKI, O, et al. (2010). A compoundspecific n-alkane $\delta^{13}\text{C}$ and δD approach for assessing source and delivery processes of terrestrial organic matter within a forested watershed in northern Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, p. 599-613.

HONG, et al. (2015). Significant spatial variability of bioavailable PAHs in water column and sediment porewater in the Gulf of Mexico 1 year after the Deepwater Horizon oil spill. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(10).doi:10.1007/s10661-015-4867-x.

UNEP (United Environmental Programme). (1991). Determinations of petroleum hydrocarbons in sediment, reference, methods for marine pollution studies, 97p.

ABOUL-KASSIM, T. A. T., & SIMONEIT, B. R. T. (1995). Petroleum hydrocarbon fingerprinting and sediment transport assessed by molecular biomarker and multivariate statistical analyses in the Eastern Harbour of Alexandria, Egypt. *Marine Pollution Bulletin*, 30(1), 63–73. doi:10.1016/0025-326x(94)00102-f

FROEHNER, Sandro; SÁNEZ, Juan. Evaluation of potential sewage contamination by fecal sterol biomarkers adsorbed in natural biofilms. *Environmental Science: Processes & Impacts*, [S.L.], v. 15, n. 11, p. 2080, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3em00025g>.

FROEHNER, S.; MACHADO, K. S.; DOMBROSKI, L. F.; NUNES, A. C.; KISHI, R. T.; BLENINGER, T.; SANEZ, J.. Natural Biofilms in Freshwater Ecosystem: indicators of the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Water, Air, & Soil Pollution*, [S.L.], v. 223, n. 7, p. 3965-3973, 17 abr. 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-012-1164-y>

MACHADO, K. S.; FROEHNER, S.; SÁNEZ, J.; FIGUEIRA, R. C.L.; FERREIRA, P. A.L.. Assessment of historical fecal contamination in Curitiba, Brazil, in the last 400 years using fecal sterols. *Science Of The Total Environment*, [S.L.], v. 493, p. 1065-1072, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.104>.

WANG X. C.; SUN, S.; MA, H. Q.; LIU, Y. (2006). Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Marine Pollution Bulletin*. V. 52, p.129–138, 2006. doi:10.1016/j.marpolbul.2005.08.010.

GEARING, P.; GEARING, J.; LYTLE, T. F.; LYTLE, J. (1976). Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. v. 40, p. 1005–1017.

COMMENDATORE, M.G.; ESTEVES, J.I.; COLOMBOS, J.C. (2000). Hydrocarbons in coastal Sediments of Patagonia, Argentina: Levels and probable sources. *Marine Pollution Bulletin*. V. 40, p.989–998.