



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA



**DETERMINAÇÃO DE BIOMARCADORES OXIGENADOS EM
SEDIMENTOS DO LAGO COARI – AMAZÔNIA CENTRAL**

Renata Galdino Alves Silva Reis

Rio de Janeiro

2013

DETERMINAÇÃO DE MARCADORES OXIGENADOS EM SEDIMENTOS DO LAGO COARI – AMAZÔNIA CENTRAL

Renata Galdino Alves Silva Reis

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)
como requisito parcial para obtenção do diploma de
Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Celeste Yara dos Santos Siqueira

Rio de Janeiro

2013

SILVA, Renata Galdino Alves

Determinação de biomarcadores oxigenados em sedimentos do Lago Coari -
Amazônia Central / Renata Galdino Alves Silva Reis. - Rio de Janeiro: UFRJ/IQ,
2013.

Trabalho de Conclusão de Curso – UFRJ/ Instituto de Química - IQ, 2013.

Orientadora: Celeste Yara dos Santos Siqueira

1. Amazônia
2. Biomarcadores.
3. Esteróis
3. Sedimentos.
4. Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas.

I. Siqueira, Celeste Yara dos Santos

II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química

III. Estudo geoquímico de compostos oxigenados em sedimentos da Amazônia
Central

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por estar sempre presente em todos os momentos da minha vida. E que quando pensei em fraquejar, com Ele tive a força.
- Aos meus pais, que nunca deixaram de acreditar no meu potencial, que me deram força e o amor incondicional em todos os momentos, nunca me deixando desistir dos meus sonhos por mais difícil que pudesse ser.
- Aos meus irmãos, Alessandro, Roberta e Leonardo, que sempre tiveram palavras amigas e de conforto, e um amor sem limite.
- Ao meu marido, Daniel, que esteve sempre ao meu lado me acalmando e confortando. E quando o cansaço batia, sua mão me mostrou a força para seguir em frente.
- Aos meus familiares, por todo o apoio a mim transmitido.
- Aos amigos de faculdade, Bruna, Gabriella, Guilherme, Gustavo, Sarah, Priscilla, Fernanda, Lorena, Natalia e Tatiane, que fizeram a caminhada se tornar menos íngreme e mais prazerosa.
- A minha orientadora, Celeste Yara, por toda a paciência, carinho e credibilidade a mim confiada.
- Aos amigos do LAGEQUIM, Marcela, Bruno e Vlademir, por tornarem esta árdua etapa mais aprazível.
- Aos professores e funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, com quem pude conviver e aprender.

Dedico este trabalho aos meus pais, por toda a renúncia necessária durante a vida para que eu pudesse obter as melhores oportunidades de estudo, conhecimento e trabalho.

Aos meus irmãos, por todo apoio e companheirismo.

Aos meus avós, Irene, Jaime, Maria e Oscar, presentes em todos os momentos da minha vida, mesmo que alguns somente na memória.

Ao meu marido, que sem sua companhia nessa caminhada, tudo seria muito mais difícil.

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: DETERMINAÇÃO DE BIOMARCADORES OXIGENADOS EM SEDIMENTOS DO LAGO COARI – AMAZÔNIA CENTRAL

ALUNA: Renata Galdino Alves Silva Reis

ORIENTADORA: Celeste Yara dos Santos Siqueira, DSc - Instituto de Química - UFRJ

O lago Coari, que se encontra no estado do Amazonas, é o principal meio de escoamento da produção de óleo da província do Urucu até a Refinaria Issac Sabbá (REMAN), conseqüentemente essa é uma área propícia a um acidente ambiental. A Amazônia possui grande relevância mundial devido a sua biodiversidade e reservas de água doce. Com o aumento das atividades industriais e o descobrimento da província petrolífera do Urucu, tornam-se necessárias medidas de prevenção e monitoramento da região para evitar possíveis danos ao ambiente. A análise geoquímica de biomarcadores permite distinguir as contribuições de fontes biogênicas e antropogênicas da matéria orgânica. . O objetivo do presente trabalho é a caracterização da composição da matéria orgânica em um testemunho curto no interior do lago Coari através de marcadores que identifiquem as fontes dos materiais que depositam no lago, através da extração da matéria orgânica por solventes e posterior identificação dos compostos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. O presente trabalho tem como objetivo caracterizar o impacto ambiental de atividades antrópicas no lago Coari através de análises geoquímica de sedimentos superficiais. A amostra de sedimentos do Lago Coari foi extraída com ultrassom, separada por cromatografia líquida e analisada por cromatografia gasosa acoplada a detector por ionização de chama (CG/DIC) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM). Os resultados revelaram que a maior parte dos compostos são oriundos de plantas e fontes biogênicas. Não foi detectado nenhum vestígio de contaminação por petróleo nos sedimentos.

Palavras-chave: Amazônia; biomarcadores; esteróis; essencial; cromatografia gasosa-espectrometria de massas.

ABSTRACT

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: DETERMINATION OF BIOMARKERS OXYGENATED SEDIMENTS OF COARI LAKE – CENTRAL AMAZON

ALUNA: Renata Galdino Alves Silva Reis

ORIENTADORA: Celeste Yara dos Santos Siqueira, DSc - Instituto de Química - UFRJ

The Coari Lake, which lies in the state of Amazon, is the main outlet for oil production Urucu Province to Refinery Issac Sabbá (REMAN) , therefore this is an area provides an environmental accident . The Amazon has great global importance because of its biodiversity and freshwater. With the increase of industrial activities and the discovery of oil Urucu Province become necessary preventive measures and monitoring the area to prevent possible damage to the environment. The geochemical analysis of biomarkers to distinguish the contributions of biogenic and anthropogenic sources of organic matter. The objective of this study is to characterize the composition of organic matter in a short core within the Coari Lake by markers that identify the sources of the materials deposited in the lake, through the extraction of organic matter by solvents and subsequent identification of the compounds by gas chromatography-mass spectrometry. The present work aims to characterize the environmental impact of human activities on the Coari Lake through geochemical analyzes of sediments. The sediment sample from Coari Lake was extracted with ultrasound, separated by liquid chromatography and analyzed by gas chromatography-flame ionization detector (GC/FID) and gas chromatography- mass spectrometry (GC/MS). The results show that most compounds are derived from plants and biogenic sources. Not detect any trace of oil pollution in the sediments.

Keywords: Amazon; biomarkers; sterols; gas chromatography-mass spectrometry.

Introdução	12
Biomarcadores	15
Esteróis	17
Biossíntese dos esteróis	20
Origem dos Esteróis	22
Área de estudo	24
Objetivos	26
Parte Experimental	26
Amostragem	26
Limpeza do material	27
Tratamento dos reagentes	28
Preparação das amostras	28
Extração por ultrassom	28
Fracionamento por Cromatografia Líquida	29
Cromatografia Gasosa (CGAR/DIC)	30
Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CGAR/EM)	31
Identificação dos Compostos	31
Quantificação dos Compostos	31
Resultados e Discussão	33
Esteróis	33
Datação com ^{210}Pb	39
Conclusões	43
Bibliografia	45
Anexos	53

ÍNDICE DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CGAR/DIC	Cromatografia gasosa de alta resolução com detector por ionização em chama
CGAR/EM	Cromatografia gasosa de alta resolução acoplada a espectrometria de massas
MSI	Monitoramento Seletivo de Íons
COP	Coprostanol
COP-ONA	Coprostanona
COL-ONA	Colestanona

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Biossíntese dos esteróis a partir do Esqualeno	89
Figura 2: Estrutura geral de uma molécula de esterol	19
Figura 3: Formação dos 5 β e 5 α estanóis no ambiente natura e no intestino dos animais a partir de seus precursores estenóis	21
Figura 4: Área de estudo no Lago Coari	26
Figura 5: Fluxograma da análise das amostras de sedimentos	30
Figura 6: Distribuição dos compostos pelo número de carbonos	35
Figura 7: Comparação entre a concentração de cada esterol encontrado, em $\mu\text{g/g}$, versus amostra	37
Figura 8: Concentração de coprostanol nos pontos de amostragem	38
Figura 9: Razão entre diferentes esteróis e estanonas utilizadas como parâmetros de avaliação da qualidade dos pontos de amostragem	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Nomenclatura dos esteróis encontrados em sedimentos	20
Tabela 2: Esteróis de fonte biogênica	22
Tabela 3: Identificação das amostras de acordo com a profundidade	27
Tabela 4: Concentração em $\mu\text{g/g}$ dos compostos oxigenados do sedimento do Lago Coari	34
Tabela 5: Critérios e parâmetros de avaliação de contaminação por esgoto utilizando esteróis e estanonas como indicadores de matéria orgânica de origem fecal	41

Introdução

A geoquímica orgânica usa conceitos da química, da geoquímica dos fósseis e dos marcadores biológicos (biomarcadores) para interpretar os resíduos orgânicos preservados em rochas sedimentares, na tentativa de encontrar seus possíveis precursores biológicos (Eglinton & Calvin, 1967). A composição química da matéria orgânica de solos e sedimentos tem sua origem basicamente nas seguintes fontes: fitoplâncton, zooplâncton, bactérias, fungos e plantas superiores, além de uma pequena contribuição animal. Entre as principais classes dos compostos geralmente detectados, os compostos orgânicos destacam-se por apresentar maior resistência à degradação quando comparados às outras classes, além de também fornecer um diagnóstico do material depositado (Mackenzi et al., 1982; Tissot & Welte, 1984; Eglinton & Logan, 1991; Hansel et al., 2008).

A preservação da matéria orgânica em solos é fator preponderante em diversos trabalhos já que a identificação de certas classes de compostos químicos preservados torna possível relatar a história do ambiente de deposição e, assim, demonstrar tanto a transição de diferentes vegetações como também uma possível interferência humana (Hansel et al., 2008).

A exploração de petróleo e gás na Província Petrolífera de Urucu, localizada a cerca de 280 km do município de Coari/AM, acontece em uma das áreas de maior sensibilidade ambiental do planeta: a floresta amazônica. O município de Coari, graças à exploração econômica em seu território, vem experimentando transformações significativas no uso do seu solo (Almeida e Souza, 2008).

O ambiente aquático é o destino final da matéria orgânica, seja de origem natural, seja antrópica. A matéria orgânica de origem antrópica contribui com um importante grupo de contaminantes, que chegam ao ambiente através de muitas fontes e, dependendo de suas características, podem ficar acumulados nos sedimentos, fornecendo a integração temporal dos processos de contaminação atuantes ao longo do tempo (Kennish, 1992).

Uma das principais fontes de contaminação para o ambiente aquático é o esgoto, que introduz ao ambiente compostos de origem doméstica e industrial em proporções variáveis (Cordeiro *et al.*, 2008). Aportes domésticos são constituídos por matéria orgânica fecal e também por detergentes, os quais são carregados pelo esgoto, como os de cozinha, do banho e lavanderia, enquanto que o aporte industrial varia bastante, indo de resíduos de petróleo a processamento de alimentos (Jardé *et al.*, 2005).

Em geral, nas regiões litorâneas do Brasil, os esgotos domésticos recebem como tratamento somente uma simples remoção de sólidos grosseiros (tratamento primário), sendo, muitas vezes, lançados *in natura* no ambiente (Pratt *et al.*, 2008). Como consequência, a contaminação por esgotos domésticos representa um dos principais problemas à preservação e utilização dos recursos hídricos continentais e costeiros brasileiros (Carreira *et al.*, 2001). Estes aportes introduzem elevadas quantidades de matéria orgânica e microrganismos patogênicos, acarretando impactos à biota aquática (alterando a biodiversidade e o equilíbrio do ecossistema) e problemas à saúde pública (Pratt *et al.*, 2008; Jardé *et al.*, 2005).

A qualidade de ecossistemas naturais em relação à contaminação de compostos orgânicos (compostos alifáticos, aromáticos e polares) tem sido desenvolvida continuamente em face de sua presença ubíqua em todo o planeta e ao seu potencial tóxico após a biotransformação. A análise química destes compostos que estão ao longo de testemunho dos sedimentos representam a chave para a interpretação dos eventos que ocorreram na região ao longo do tempo (Hansel et al., 2008).

A introdução destes compostos no meio ambiente pode ocorrer através de processos naturais e/ou antropogênicos, através de despejos e/ou drenagens. Fontes naturais de compostos orgânicos incluem exsudações de óleo e processos biogênicos recentes. Fontes antropogênicas podem ser atribuídas a indústria, queima intencional de florestas, plantações, despejos domésticos, as drenagens pluviais urbanas, os efluentes da indústria petrolífera, os derrames acidentais de óleo e derivados (Oliveira, 2007).

A detecção da contaminação por esgotos no meio ambiente e a detecção de suas fontes é de considerável importância para a saúde do meio ambiente (Kawakami, 1999), pois possibilita ações de manejo ambiental visando à mitigação do problema. Para este fim, diversos métodos que se baseiam na identificação de moléculas como traçadores específicos da contaminação têm sido utilizados.

Desta forma, a caracterização geoquímica das amostras de sedimentos possibilita a determinação das possíveis fontes (biogênicas e antropogênicas) destes compostos. Portanto, o estudo geoquímico em sedimentos permite diagnosticar, sob a ótica do desenvolvimento sustentável, o contexto geral no qual a exploração petrolífera na região (Coari-Manaus-AM) vem acontecendo, desde o

seu início na década de 80 até os dias atuais, e verificar quais foram as principais transformações ocorridas na região, consequência dessa exploração.

Biomarcadores

Marcadores biológicos ou biomarcadores são compostos orgânicos presentes nos sedimentos, rochas e óleos que têm a sua origem nos organismos vivos (Peters *et al.*, 2005). São considerados “fósseis químicos”, pois seu esqueleto molecular apresenta pouca ou nenhuma alteração em relação à estrutura original presente nos organismos vivos (Eglinton & Calvin, 1967; Da Silva, 2007). E, devido a essa resistência aos processos diagenéticos, é possível correlacionar sua estrutura com precursores biológicos, indicando, por exemplo, características do aporte (biogênico e/ou antropogênico) no local.

Assim, os biomarcadores mais eficientes apresentam um número limitado de fontes conhecidas e têm seu esqueleto carbônico preservado diante das mudanças geoquímicas (Brocks & Summons, 2003). A natureza da matéria orgânica depositada nos sedimentos está relacionada com os diferentes tipos de organismos presentes no ambiente (Killops & Killops, 1993). A distribuição dos biomarcadores nos sedimentos é, então, uma importante ferramenta na geoquímica já que contém uma reserva única de informações sobre processos biogeoquímicos no passado geológico e como esses processos responderam a mudanças ambientais (Eglinton *et al.*, 1993; Lourenço, 2003).

Em função de suas estruturas originais, os marcadores moleculares podem fornecer informação altamente específica e inacessível por outras aproximações.

Os marcadores relevantes aos problemas ambientais classificam-se em três categorias: marcadores biogênicos contemporâneos, biomarcadores fósseis e marcadores moleculares antropogênicos (Takada & Eganhouse, 1998). Segundo a definição descrita em Takada & Eganhouse (1998) marcadores biogênicos contemporâneos são usados para identificar fontes biogênicas de matéria orgânica, já os biomarcadores fósseis são compostos encontrados em combustíveis fósseis, onde eles ocorrem como resíduos persistentes de matéria orgânica biogênica e seus produtos diagenéticos, enquanto que a última categoria, marcadores moleculares antropogênicos, são compostos orgânicos introduzidos ao ambiente através de atividades humanas.

Marcadores moleculares do grupo dos esteróides fecais indicam contaminação por fezes de animais de sangue quente, em grande parte associada aos efluentes domésticos, porém, a maioria dos esteróides é encontrada naturalmente no ambiente (Martins, 2001; Grimalt *et al.*, 1990).

A seleção destes compostos se baseou no fato de cada um ser representativo e característico de uma fonte distinta de matéria orgânica. Todos estes marcadores moleculares serão analisados e quantificados por Cromatografia em fase Gasosa equipado com detector por Espectrometria de Massas (CG-EM). Por estes compostos apresentarem baixa solubilidade em água à temperatura ambiente, eles tendem a se associar ao material particulado e também aos sólidos presentes nos esgotos. Podem se acumular nos sedimentos, graças a estabilidade química e baixa degradação (Martins *et al.*, 2008). Os sedimentos podem funcionar como grandes reservatórios e, por este motivo, fonte dessas

substâncias, que após atingi-los, ficam registrados em suas camadas sedimentares fornecendo o histórico da contaminação (Kawakami, 1999).

Esteróis

Os esteróis são compostos orgânicos presentes em todos os organismos e naturalmente presentes nos ecossistemas aquáticos, portanto utilizados na identificação de fontes e sumidouros de carbono em diferentes compartimentos dos ecossistemas. Sua presença e abundância podem ser associadas com grupos específicos de micro-organismos e algas ou ser relacionada a emissões de efluentes domésticos (Wakeham, 1995). Apresentam um esqueleto carbônico constituído de 17 a 30 átomos de carbono e sua classificação é baseada principalmente pela presença de diferentes grupos funcionais em sua estrutura.

A formação dos esteróis resulta da oxidação enzimática do esqualeno. Seus produtos são o cicloartenol, precursor da maioria dos esteróis de plantas, ou lanosterol (C_{30}) a colesterol (C_{27}) que por sua vez é precursor de todos os demais esteróis animais, por isso são considerados de significância ambiental (Figura 1) (Killops & Killops, 2005).

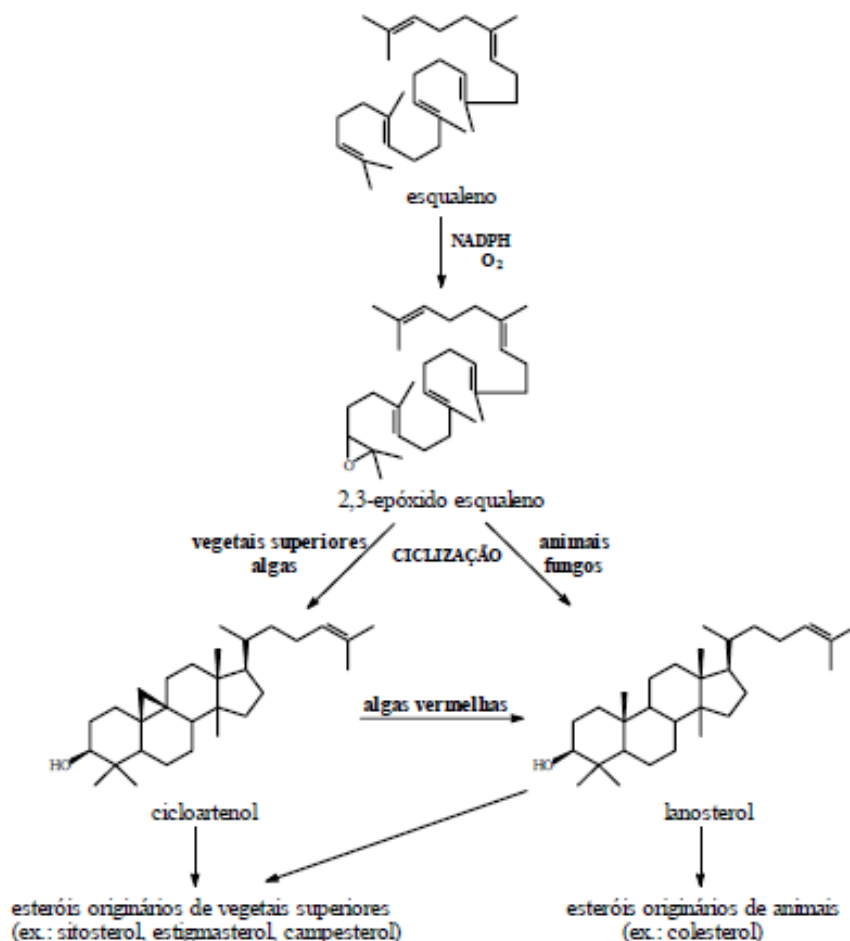


Figura 1: Biossíntese dos esteróis a partir do Esqualeno (Killops & Killops, 2005).

Os esteróis são compostos biomarcadores que pertencem à classe dos triterpanóis tetracíclicos sendo muito utilizados como indicadores da fonte da matéria orgânica em sedimentos. Esses compostos cíclicos possuem um grupo hidroxila na posição três, portanto apresentam propriedades químicas semelhantes aos alcoóis. Em alguns casos, o grupo hidroxila pode ser substituído pelo grupo cetônico, levando à formação de estanonas. Portanto, os esteróis são compostos que constituem de anéis alifáticos em sua estrutura, podendo

apresentar cadeia carbônica lateral na posição C_{17} e grupos metila nas posições C_{10} e C_{13} . A figura 2 mostra a estrutura geral de uma molécula de esterol.

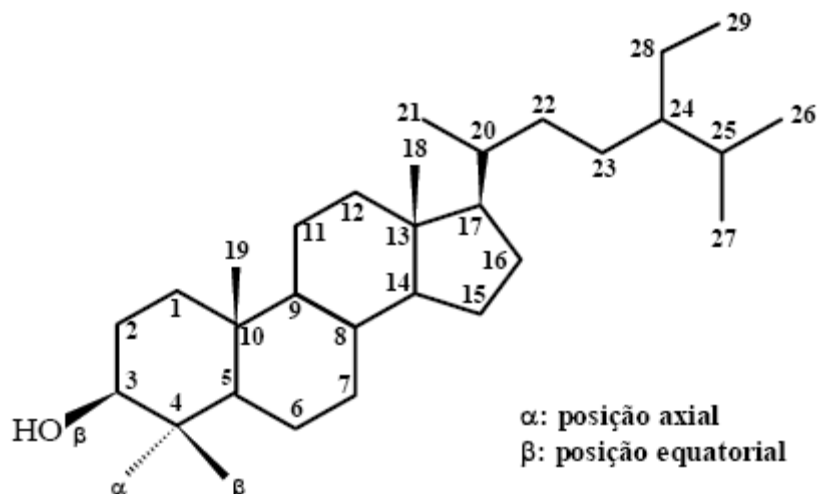


Figura 2: Estrutura geral de uma molécula de esterol

A abundância relativa ou as razões entre os diferentes esteróis têm sido aplicadas para indicar fontes naturais autóctone e alóctone de matéria orgânica (Jaffé *et al.*, 1995 e 1996; Waterson & Canuel, 2008; Volkamn *et al.*, 1998), bem como fontes antrópicas da contaminação do esgoto doméstico (Shah *et al.*, 2007; Isobe *et al.*, 2004).

A classificação desses compostos é feita mediante os principais grupos funcionais presentes em sua estrutura. Os esteróis apresentam o grupo hidroxila da função álcool, e, por sua vez, podem ser subdivididos em estanóis (esteróis saturados, por exemplo coprostanol), estenóis (esteróis mono-insaturados, por exemplo colesterol), di-estenóis (esteróis com duas duplas ligações, por exemplo estigmasterol). Similarmente, os esteróides que apresentam a função cetona são denominados estanonas e também podem conter insaturações (Gagosian *et al.*,

1979).

Tabela 1: Nomenclatura dos esteróis encontrados em sedimentos (Steffens, 2006).

Nomenclatura usual	Nomenclatura IUPAC	Nº de Carbonos	Massa molecular (g/mol)
Epicoprostanol	5 β -colest-3 α -ol	27	388
Coprostanol	5 β -colest-3 β -ol	27	388
Dehidrocolesterol	Colest-5,22-dien-3 β -ol	27	384
Colesterol	Colest-5-en-3 β -ol	27	386
Colestanol	5 α -colest-3 β -ol	27	388
Brassicasterol	24-metilcolest-5,22-dien-3 β -ol	28	398
Brassicastanol	24-metil-5 α -colest-22-en-3 β -ol	28	400
24-metilenocolesterol	24-metilcolest-5,24(28)-dien-3 β -ol	28	398
Campesterol	24-metilcolest-5-en-3 β -ol	28	400
Campestanol	24-metil-5 α -colest-3 β -ol	28	402
Estigmasterol	24-etilcolest-5,22-dien-3 β -ol	29	412
Estigmastanol	24-etil-5 α -colest-22-en-3 β -ol	29	414
Sitosterol	24-etilcolest-5-en-3 β -ol	29	414
23,24-dimetilcolestanol	23,24-dimetil-5 α -colest-3 β -ol	29	416
Sitostanol	24-etil-5 α -colest-3 β -ol	29	416
Dinosterol	4,23,24-trimetil-5 α -colest-22-en-3 β -ol	30	428
Dinostanol	4,23,24-trimetil-5 α -colest-3 β -ol	30	430

Biossíntese dos Estanóis:

Os estanois podem ser encontrados nos sedimentos devido à biotransformação mediada por microorganismos dos esteróis. Estudos recentes têm demonstrado que a conversão do colesterol para coprostanol acontece via oxidação da hidroxila na posição C₃, envolvendo intermediários estanonas, como: colest-5-en-3-ona; coles-4-en-3-ona e 5 β -colest-3-ona (figura 3) (Steffens,

2006). A redução é microbiologicamente mediada por bactérias existentes no intestino de mamíferos, resultado da biohidrogenação da dupla ligação da Δ^5 -estanona formando 5β (H)-estanona como produto majoritário sobre os estereoisômeros 5α (H)-estanona sob condições anaeróbicas.

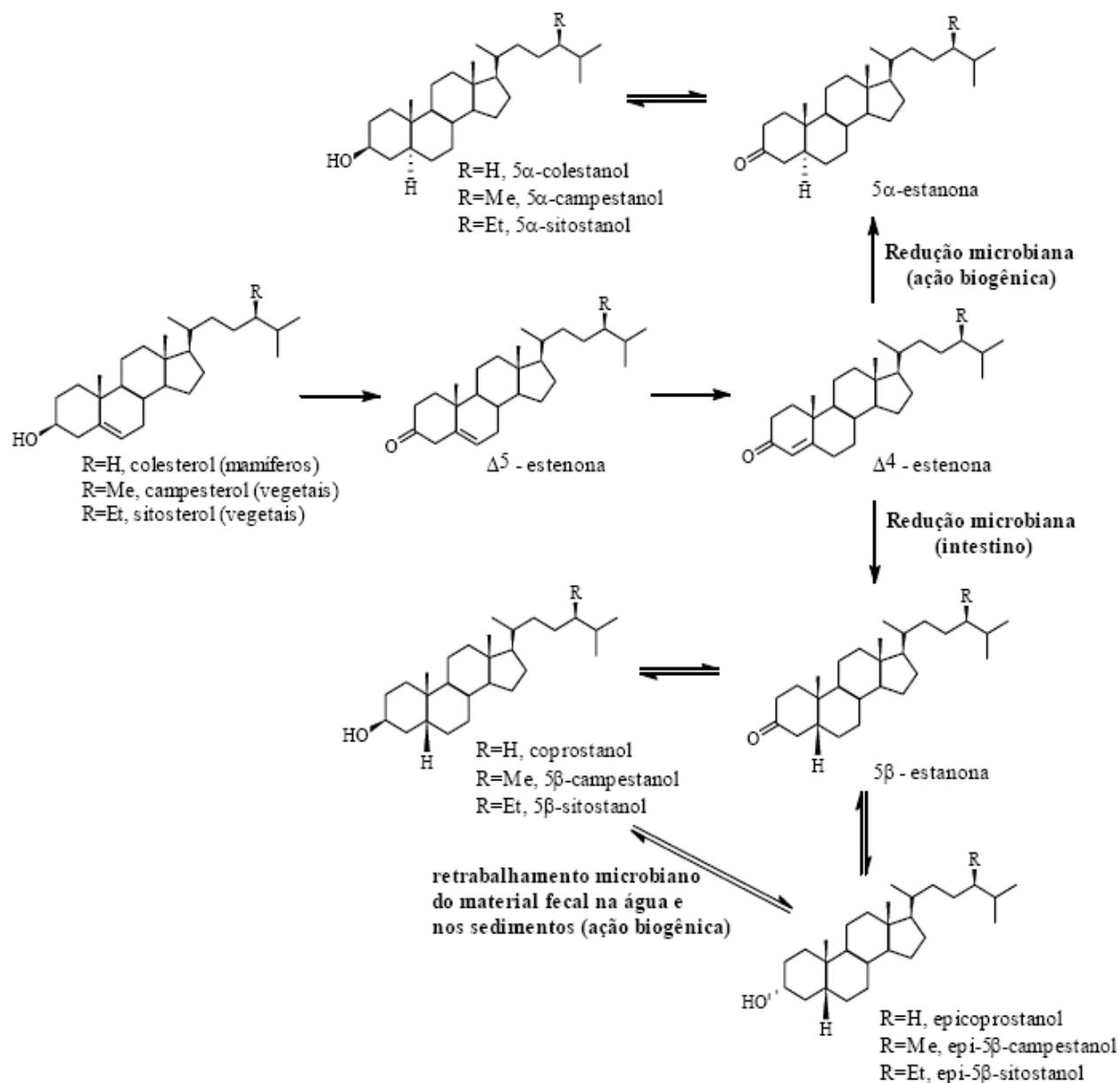


Figura 3: Formação dos 5β e 5α -estanóis no ambiente natural e no intestino de animais a partir de seus precursores estenóis (STEFFENS, 2006)

Origem dos Esteróis

Os esteróis são amplamente utilizados como traçadores de origem de matéria orgânica, tanto biogênica (tabela 2), proveniente de plantas e animais terrestres e aquáticos, quanto de origem antropogênica. A distribuição desses compostos em sedimentos lacustres é dominada por esteróis com C_{29} , como o β -sitosterol e estigmasterol principais esteróis de plantas terrestres. Já o plâncton marinho é caracterizado por esteróis C_{27} e C_{28} (Volkman, 1986; Hernandes, 2009).

Origem	Esteróis
Fitoplâncton (diatomáceas)	Colesterol; Colestanol; Demosterol; Brassicasterol; 24-metilenocolesterol; 24-metilenolcolestanol; dimetildehidrocolestanol (C_{27} e C_{28}).
Zooplâncton	Dehidrocolesterol; Dehidrocolestanol; 24-nordehidrocolesterol; 24-nordehidrocolestanol; Colesterol; Ocelosterol.
Dinoflagelados	Dinosterol; Dehidrodinosterol; 4-metilcolesterol; dimetildehidrocolesterol; Colesterol; Colestanol.
Macroalgas	Fucoesterol; Fucostanol; Isofucostanol; Colesterol; Colestanol.
Vegetais Superiores	Sitosterol; Sitostanol; Campesterol; Estigmaterol; Estigmastanol; $C_{30} \Delta^5$ esteratrienol.

Tabela 2: Esteróis de fontes biogênicas (Steffens, 2006)

Por outro lado, existem esteróis específicos que são muito utilizados como traçadores de fontes de contaminação fecal, em sedimentos e água. Os esteróis mais utilizados para estudos de contaminação por esgoto são o coprostanol e epicoprostanol, que são denominados como esteróis fecais (Venkatesan, 1990; Steffens, 2006).

Para auxiliar na diferenciação de esteróis fecais de origem humana e natura, foram propostas por Grimalt (1990) as razões: $[\text{coprostanol} / (\text{coprostanol} +$

colesterol]] e [coprostanona / (coprostanona + colestanona)]. Valores de razão superiores a 0,7 podem ser atribuídos a áreas contaminadas por efluentes urbanos, e valores inferiores a 0,3 caracterizam amostras não contaminadas. A razão citada anteriormente para estanois são susceptíveis de alteração do aporte direto de colestanol de diversos organismos aeróbicos, incluído fitoplâncton, zooplâncton e macrófitas.

Assim, em locais dominados por produção de fitoesterol, sobretudo em regiões com alta produtividade de algas, torna-se difícil à contaminação fecal. Já a razão de estanonas, é menos influenciada por aporte de algas e oferecem um parâmetro suplementar de identificação de contaminação por esgoto (Hernandes, 2009).

Takada *et al* (1994) propôs a razão [coprostanol/colesterol] para identificar a origem dos esteróis, e inferir se há ou não contaminação antropogênica no local de estudo. Por esta razão, os valores maiores que 1,0 sugerem locais encontrados próximos a descargas de esgoto; enquanto valores inferiores a 1,0 indicam que a contribuição biogênica é predominante, ou seja, local sem contaminação (Hernandes, 2009).

Para a razão [(coprostanol + epicoprostanol) / esteróis totais], valores maiores que 50% sugerem ambientes severamente contaminados (Venkatesan & Kaplan, 1990).

O epicoprostanol, epímero do coprostanol, é formado durante o tratamento de águas residuais e esgoto; por isso, a sua presença em sedimentos indica que o esgoto foi parcialmente tratado ou sofreu tratamento primário insuficiente antes de ser descartado para o ambiente (Reeves, 2001)

Área de estudo

A Amazônia apresenta relevância mundial devido a sua biodiversidade e reservas de água doce. No entanto, o impacto ambiental causado pela ocorrência de queimadas e desmatamentos é cada vez maior. Além de alterarem a química, a física e a biologia dos solos e da vegetação local, as queimadas podem comprometer também a qualidade do ar e dos recursos hídricos afetando a saúde da população.

A Amazônia apresenta características (como a grande biodiversidade e reserva de água doce) que justificam estudos mais detalhados sobre os compostos orgânicos presentes em sedimentos da região (de Oliveira, 2007). Em especial, a região de Coari, que ao longo dos últimos anos sofreu um grande crescimento devido à exploração de óleo e gás.

O Lago Coari situa-se no município de Coari, estado do Amazonas, onde a produção de petróleo e gás natural é umas das principais atividades. O município de Coari abrange uma área de 57.529,70 km² (Almeida & Souza, 2008).

Coari é o sétimo município em volume acumulativo de *royaltes* de petróleo no período de 1999 a 2005. Sua importância é mais evidenciada quando se observa que é o único município não localizado nos estados do Rio de Janeiro e São Paulo incluído na lista dos 10 municípios que mais acumularam *royaltes* nesse período (Postali, 2009).

A produção de gás e óleo na base Urucu, localizada a 661 km de Manaus em um afluente do rio Solimões, teve início nos anos 80 (Casey *et al.*, 2008). O óleo e o gás provenientes da província petrolífera de Urucu são transportados até a cidade de Coari (Urucu-Coari, 279km), através de um gasoduto, onde se

encontra um terminal da Petrobras (TESOL). A partir desse terminal o óleo e o gás são, então, transportados para a Refinaria Isaac Sabbá (REMAN) localizada na cidade de Manaus (de Oliveira, 2007).

O gasoduto Urucu-Coari-Manaus permite dispor ao mercado o gás natural produzido na Bacia do Solimões, a segunda maior reserva do país, estimada em 52,8 bilhões de m³, atrás apenas do Rio de Janeiro (144,8 bilhões de m³). Até então, a produção era reinjetada por falta de infraestrutura de transporte, sendo esse volume de gás natural suficiente para abastecer os estados do Pará, Amazonas, Rondônia, Maranhão, Tocantins, Acre, Amapá e parte do nordeste. (<http://www.petrobras.com.br/pt/noticias/gasoduto-urucu-coari-manaus-mais-energia-para-o-brasil/>).

Segundo modelagem numérica computacional de dispersão de óleo que foi realizada ao longo do trecho em estudo, onde foi simulado um derrame de óleo nas proximidades do Terminal de Solimões (TESOL), dependendo das condições climáticas existe a possibilidade de que o poluente também se disperse ao longo do Lago Coari (Assad, *et al.*, 2005 a e b).

As amostras analisadas foram coletadas no Lago Coari (S04'08", W63'14" – ponto P5). A Figura 4 mostra o ponto onde foram coletadas as amostras.



Figura 4: Área de estudo no Lago Coari

Objetivos

O presente trabalho tem como objetivos:

- Caracterizar os marcadores oxigenados no sedimento do Lago Coari;
- Correlacionar os marcadores geoquímicos encontrados com as possíveis fontes de contribuição do local;
- Estudar geocronologicamente a evolução de compostos oxigenados no testemunho analisado do Lago Coari;

Parte Experimental

Amostragem

As amostras de sedimentos estudadas foram coletadas no trecho Coari-Manaus no ano de 2008 pelas professoras Celeste Yara dos Santos Siqueira e Tereza Cristina Souza de Oliveira. Foi coletado um testemunho sedimentar com tubo de metal, totalizando dez amostras coletadas.

Todas as amostras foram armazenadas em marmitas de alumínio descontaminadas e posteriormente congeladas em freezer a -20 °C.

A Tabela 3 apresenta a profundidade, a espessura, suas respectivas identificações e a correlação com os períodos de formação dos sedimentos para cada amostra analisada. Para a avaliação da distribuição geocronológica foi utilizado o valor da taxa de sedimentação descrita por Oliveira, (2007) para um local próximo ao Lago Coari. Assim, segundo a literatura (Oliveira, 2007), a taxa de sedimentação do local é de 0,55 cm/ano.

Tabela 3: Identificação das amostras de acordo com a profundidade.

Amostra	Profundidade (cm)	Espessura (cm)	Identificação	Datação por ^{210}Pb
1	0	3	A1	2008-2003
2	3	3	A2	2003-1997
3	6	3	A3	1997-1992
4	9	3	A4	1992-1986
5	12	5	A5	1986-1977
6	17	5	A6	1977-1968
7	22	5	A7	1968-1959
8	27	5	A8	1959-1950
9	32	5	A9	1950-1941
10	37	5	A10	1941-1932

Limpeza do material

Toda a vidraria utilizada foi lavada com água e detergente comum, sendo posteriormente lavada em solução de Detertec-13 10 % (Vetec) por 24 horas a fim de eliminar qualquer resíduo orgânico. Em seguida o material foi exaustivamente enxaguado com água corrente e finalmente com água destilada. O material foi

seco em estufa a aproximadamente 105 °C, com exceção do material volumétrico, que foi seco a temperatura ambiente, e devidamente armazenado.

Tratamento dos reagentes

A análise de compostos orgânicos em sedimentos, tratando-se de análise de traços, necessita de determinados cuidados como a utilização de solventes com alto grau de pureza. Além disso, o material usado durante o fracionamento dos compostos na coluna (algodão e sílica) foi purificado. O algodão foi previamente tratado por extração em Soxhlet com diclorometano por 72 horas. Antes de ser utilizada, a sílica (sílica gel 60; 0,063-0,200 mm; Merck) foi ativada em estufa a 120 °C por 12 horas. Após o resfriamento a sílica foi armazenada em dessecador.

Preparação das amostras

Extração por ultrassom

A extração foi realizada pesando-se previamente cerca de 30 g de cada amostra de sedimento seco que foram extraídas com 50 mL de solução de diclorometano:metanol (9:1) em ultrassom por 20 minutos a temperatura ambiente. Esse procedimento foi repetido mais três vezes. Os extratos foram concentrados em um rotavapor sob pressão reduzida.

As condições de extração foram avaliadas em estudos prévios (Da Silva, 2007).

Fracionamento por Cromatografia Líquida (Cromatografia em coluna)

Os extratos obtidos na etapa anterior foram fracionados em coluna de gel de sílica. Uma suspensão de 2,5g de sílica (previamente ativada por 24 h a 120°C) em 10 mL *n*-hexano foi adicionada à coluna de vidro (16 cm X 1,4 cm). Foram recolhidas três frações: hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos oxigenados. A fração de hidrocarbonetos saturados foi eluída com 10 mL de *n*-hexano, aromáticos foi eluída com 10 mL de *n*-hexano:diclorometano (8:2) e os compostos oxigenados foram eluídos com 10 mL de diclorometano:metanol (9:1). As frações foram concentradas em rotavapor sob pressão reduzida. As frações foram analisadas por CGAR/DIC e CGAR/EM.

Um fluxograma de todo o processo realizado para as análises das amostras encontra-se na Figura 5.

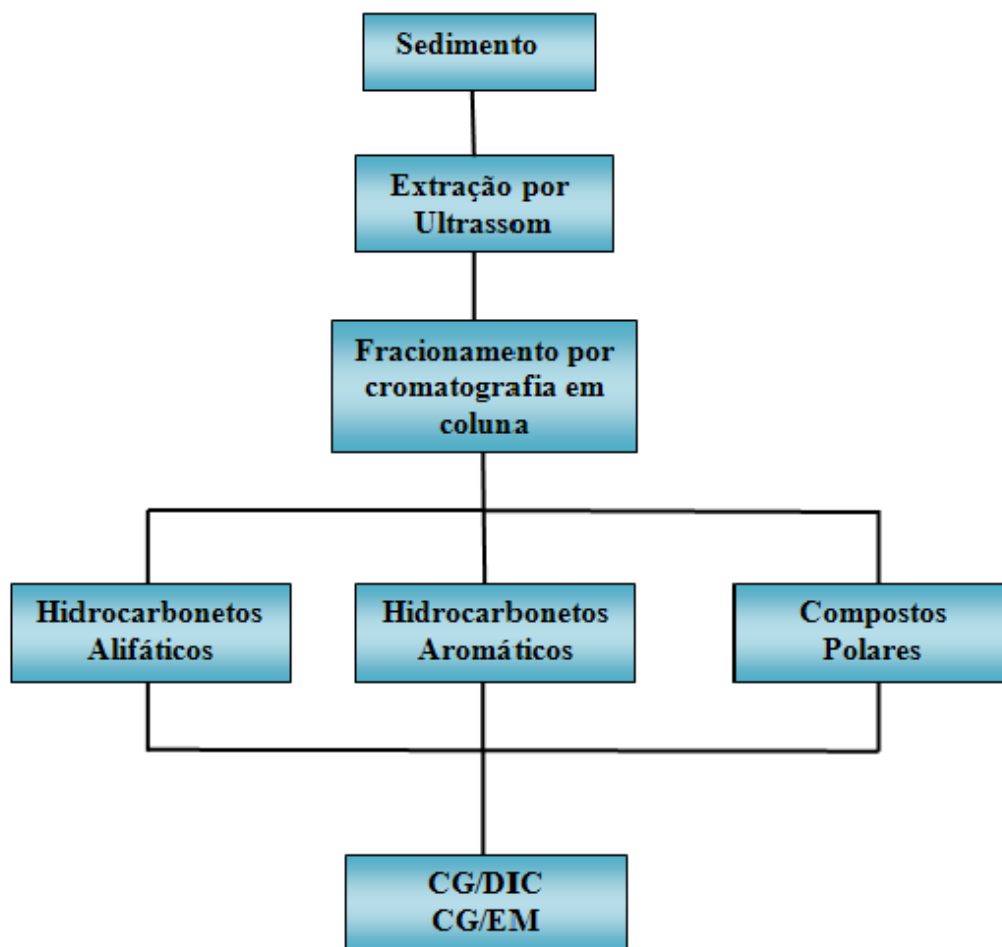


Figura 5: Fluxograma da análise das amostras de sedimentos.

Cromatografia Gasosa (CGAR/DIC)

As frações obtidas a partir da cromatografia em coluna foram analisadas por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama de hidrogênio (CGAR-DIC) em um cromatógrafo a gás de fabricação Agilent Technologies modelo 7890A. As análises foram realizadas com coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária HP-5MS, Agilent Technologies, USA (J & W, 60 m x 0,25 mm d.i, df = 0,25 µm). As condições analíticas utilizadas foram 40 °C a 150 °C, 15 °C/min, 150 °C a 325 °C, 3,0 °C/min. O injetor apresentava temperatura de 320 °C

e o detector de 340 °C, sendo usado hidrogênio como gás de arraste e injeção sem divisão de fluxo de 1 µL de amostra.

Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CGAR/EM)

As frações obtidas a partir da cromatografia em coluna também foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CGAR/EM) em um cromatógrafo a gás de fabricação Agilent Technologies modelo 6890 e Espectrômetro de Massas de fabricação Agilent Technologies modelo 5973. As análises foram realizadas com coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária HP-5MS, Agilent Technologies, USA (J & W, 30 m x 0,25 mm d.i, df = 0,25 µm). As condições analíticas utilizadas foram 40 °C a 150 °C, 15 °C/min, 150 °C a 325 °C, 3,0 °C/min. O injetor apresentava temperatura de 320 °C e o detector de 340 °C, sendo usado hélio como gás de arraste e injeção sem divisão de fluxo de 1 µL de amostra. As amostras foram analisadas por varredura total (SCAN) com ionização por elétrons a 70 eV. As amostras também foram analisadas por monitoramento seletivo de íons (MSI).

Identificação dos Compostos

A identificação dos compostos foi realizada por comparação do espectro de massas obtido com o espectro de referência (Biblioteca eletrônica Wiley 275), dados da literatura e espectro de massas de padrões autênticos.

Quantificação dos Compostos

A quantificação foi obtida por comparação da área do pico do padrão

interno deuterado tolueno d-8 (Sigma-Aldrich, USA) com o dos compostos de interesse. O padrão interno foi adicionado na amostra antes da análise por CGAR e CGAR-EM. A quantificação da fração de hidrocarbonetos alifáticos foi realizada por CGAR-DIC usando um fator de resposta igual a 1.

Resultados e Discussão

Esteróis

Na fração de compostos oxigenados foram identificados vários compostos orgânicos: isoprenóides, triterpenóides e compostos esteróides. Os triterpenóides encontrados foram: β -amirina, 3α -Lup-20(29)-en-ol, Lupan-3-ona, Friedelan-3-ona e Friedelan-7-ona. Tendo como o mais abundante, o Friedelan-3-ona com concentrações variando de 174,46 $\mu\text{g/g}$ a 2187,24 $\mu\text{g/g}$. Todos estes triterpenóides tem sua origem nas plantas superiores e são relatados na região amazônica (BOOT *et al.*, 2006). O γ -Tocoferol é componente interno de plantas; e a β -Amirina também é um composto onipresente no reino das plantas.

Foram identificados 11 esteróides saturados e insaturados, sendo 3 esteróis e 8 estanonas.

A concentração total de todos os compostos esteróides nos sedimentos variou entre 64,68 $\mu\text{g/g}$ a 9809,97 $\mu\text{g/g}$ de sedimento seco. Já os valores de esteróis totais (sem incluir as estanonas e estenonas) variaram de 173,45 $\mu\text{g/g}$ a 1752,38 $\mu\text{g/g}$ (Tabela 4). Os maiores valores de esteroides foram encontrados nos pontos A6 e A7 indicando diferentes fontes (fitoplâncton ou zooplâncton), tabela 4.

Tabela 4: Concentração (µg/g) dos compostos oxigenados do sedimento do Lago Coari.

Nº	Nome IUPAC	Nome Usual	Nº de Carbono	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
1	Colesta-3,5-dien-7-ona	Colesta-3,5-dien-7-ona	C27	nd	162,90	nd	81,33	nd	426,18	nd	nd	nd	nd
2	5-α-Colestan-3β-ona	Colestanona	C27	nd	nd	nd	171,76	nd	nd	nd	nd	nd	nd
3	Colest-5-en-3β-ol	Colesterol	C27	178,94	nd	nd	245,94	85,88	nd	nd	nd	nd	217,61
4	5β-colestan-3β-ol	Coprostanol	C27	324,89	246,03	nd	nd	173,45	889,95	1404,34	298,19	nd	157,70
5	5β-colestan-3β-ona	Coprostanona	C27	237,52	346,64	190,94	301,38	280,95	2351,67	3060,76	242,16	nd	194,08
6	Colesta-5,22-dien-3-ol	Dehidrocolesterol	C27	nd	nd	nd	nd	nd	497,59	348,04	nd	nd	83,42
7	γ-Tocoferol	γ-Tocoferol	C28	nd	nd	nd	nd	nd	681,67	nd	nd	nd	nd
8	5α-campestan-3-ona	Dehidrocampesterol	C29	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	686,00	nd	nd
9	5-α-Estigmastan-3-ona	Sitostanona	C29	432,61	963,48	297,94	247,88	236,66	2509,74	4097,12	nd	nd	293,85
10	Estigmast-4-en-3-one	Sitostenona	C29	nd	374,17	175,65	270,88	93,98	nd	nd	nd	nd	nd
11	3α-Lup-20(29)-en-ol	3α-Lupeol	C30	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	466,77	nd	nd
12	Friedelan-3-ona	Friedelan-3-ona	C30	nd	378,85	1939,23	211,44	174,46	2187,24	2129,61	2022,46	285,20	1490,99
13	Friedelan-7-ona	Friedelan-7-ona	C30	nd	nd	nd	nd	1606,40	nd	nd	nd	nd	nd
14	Hop-22(29)-en-3-ona	Hop-22(29)-en-3-ona	C30	nd	nd	72,80	nd	288,24	1878,85	898,81	nd	64,68	359,03
15	Lupan-3-ona	Lupan-3-ona	C30	213,12	nd	965,34	800,32	467,05	2298,27	2122,02	nd	nd	434,58
16	Olean-12-en-3-ona	Olean-12-en-3-ona	C30	nd	nd	166,80	nd	nd	nd	nd	nd	nd	190,33
17	β-Amirina	β-Amirina	C30	848,93	nd	229,31	131,37	nd	nd	nd	nd	nd	139,41
Esteróis totais				503,83	246,03	nd	245,94	173,45	1387,54	1752,38	984,19	nd	458,73
Estanonas totais				670,13	1847,19	904,13	1073,23	899,83	7166,44	8056,69	242,16	64,68	1037,29
Isoprenóides				nd	nd	nd	nd	nd	681,67	nd	nd	nd	nd
Triterpenóides				1062,05	378,85	3133,88	1143,13	2247,91	4485,51	4251,63	2489,23	285,20	2064,98
Total de compostos esteróides				1173,96	2093,22	904,13	1319,17	1073,28	8553,98	9809,07	1226,35	64,68	1496,02

Os esteróis existentes em ambientes aquáticos contêm principalmente de 27 a 29 átomos de carbonos, podendo ser agrupados em relação ao número de átomos na sua cadeia para inferir sobre sua origem. No fitoplâncton há o predomínio de compostos de cadeia C28, no zooplâncton, compostos com cadeia C27 e nas plantas superiores há predomínio de cadeias C29 (VOLKMAN *et al*, 1994). De acordo com os dados obtidos (Figura 6), foram observados nos sedimentos uma mistura de esteróis de diferentes origens com predominância de esteróis com 27 átomos de carbonos que contribuíram com 54,22 a 91,73% do total de esteróis, indicando maior predominância de esteróis de origem aquática, provindos de fontes autóctones, isto é fonte formada no local onde é encontrado (fito e zooplâncton).

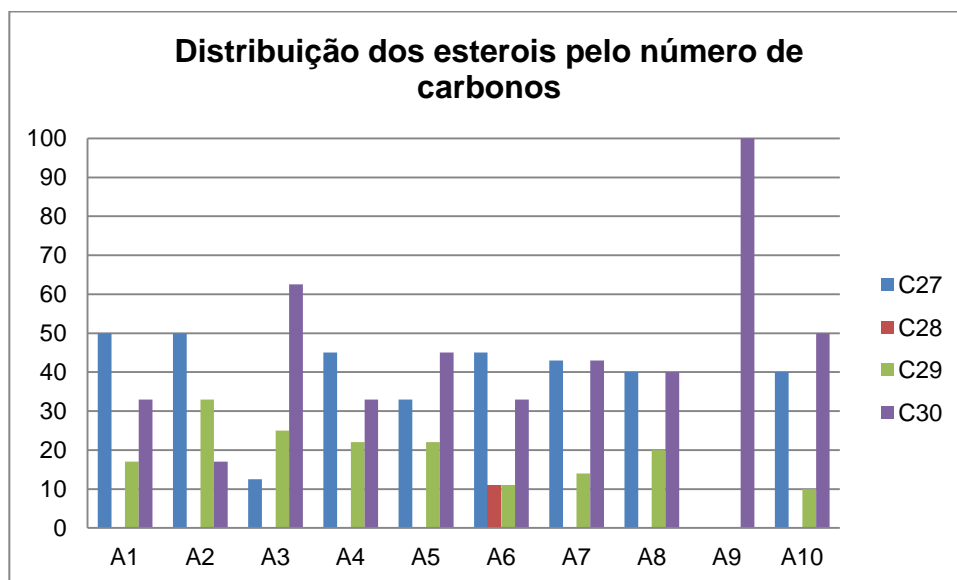


Figura 6: Distribuição dos compostos pelo número de carbonos.

O colesterol só foi detectado nas amostras do rio Solimões, no lago Coari ficaram abaixo do limite de detecção. A presença de colesterol nesses

sedimentos está associado a fontes naturais de matéria orgânica de origem terrígena (MARTINS *et al.*, 2008; HERNANDES, 2009). Fitoplâncton e zooplâncton contribuem para a produção de colesterol (STEFENS, 2006), que também pode ser gerado a partir de detritos de plantas (ROGGE *et al.*, 2007).

A concentração do dehidrocolesterol variou de 83,42 ng/g a 497,59 ng/g, sendo este composto gerado a partir de zooplâncton, diatomáceas ou fitoplâncton (VOLKMAN, 1986; DACHS *et al.*, 1999; RIBEIRO, 2008). Já o campestanol é um composto obtido a partir da degradação do campesterol que tem sua origem nas plantas superiores, diatomáceas e clorofíceas (HERNANDES, 2009). Além destes, foi encontrado também o esteróide fecal (coprostanol) e intermediários que são gerados pela conversão do colesterol em coprostanol como: coprostanona, colest-3,5-dien-7-ona e colestanona.

A figura 7 apresenta o comparativo entre a concentração de esterol encontrada em todas os pontos de amostragem.

Concentração de esteróis ($\mu\text{g/g}$) versus Amostra

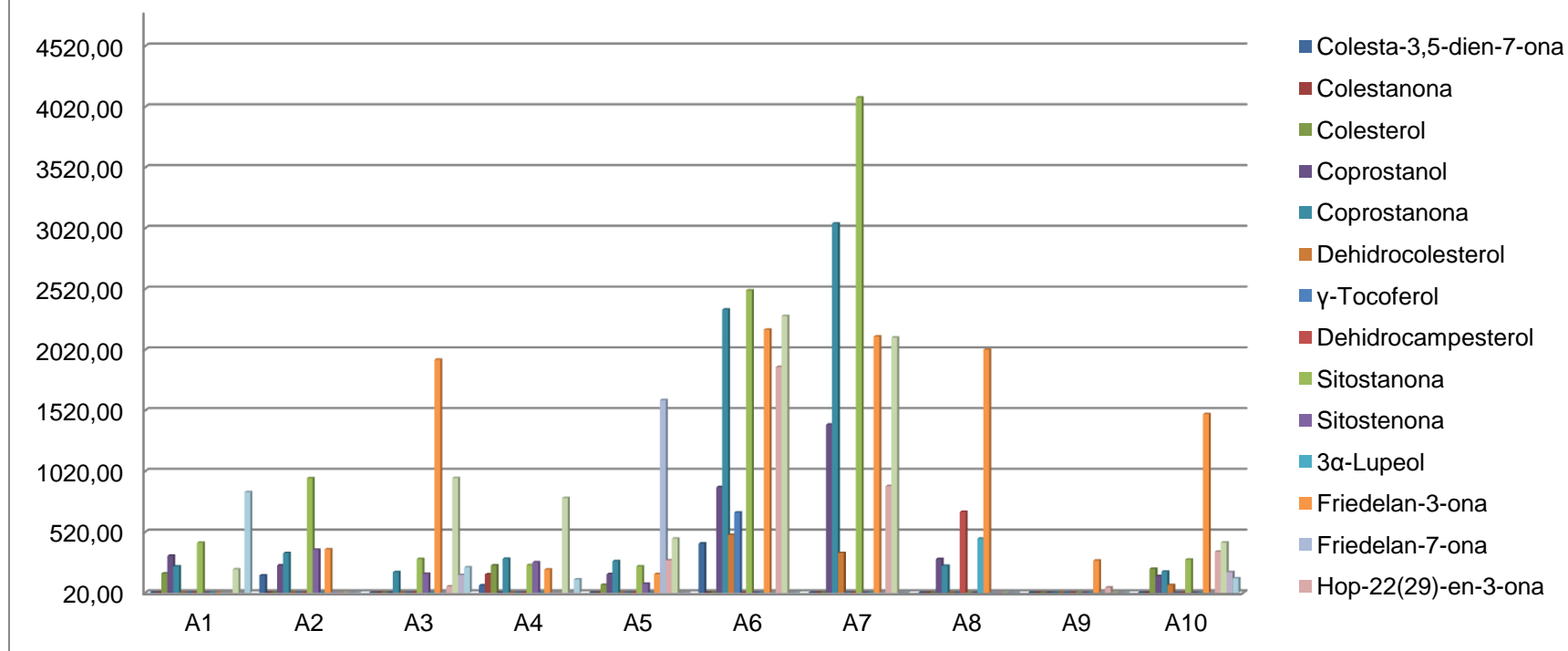


Figura 7: Cromatograma da fração contendo esteróis e estanonas obtidas a partir da amostra A10.

O pontos A9 apresentaram resultados negativos para o aporte fecal em todas as análises, onde, neste período (1941 a 1950) a região tinha como base uma pequena população indígena (Figura 7).

As maiores concentrações de coprostanol foram encontradas nos pontos A6 e A7 onde, para ambas as amostras, encontram-se o período de pesquisa da Província de Urucu na região do Coari. (Figura 8).

Writer et al. (1995), propuseram que concentrações de coprostanol superiores a $0,10\mu\text{g/g}$ são associadas com a introdução de esgoto. Gonzalez-Oreja e Saiz-Salinas sugeriram um limite ($>0,5\mu\text{g/g}$) como valor indicador de contaminação fecal. Em geral, a presença de concentrações superiores a $1,0\mu\text{g/g}$ de coprostanol e a proximidade com uma fonte potencial são suficiente para uma avaliação preliminar sobre a contaminação de esgoto. Desta forma, somente as amostras A3, A4 e A9 apresentaram aporte fecal negativo (Figura 8).

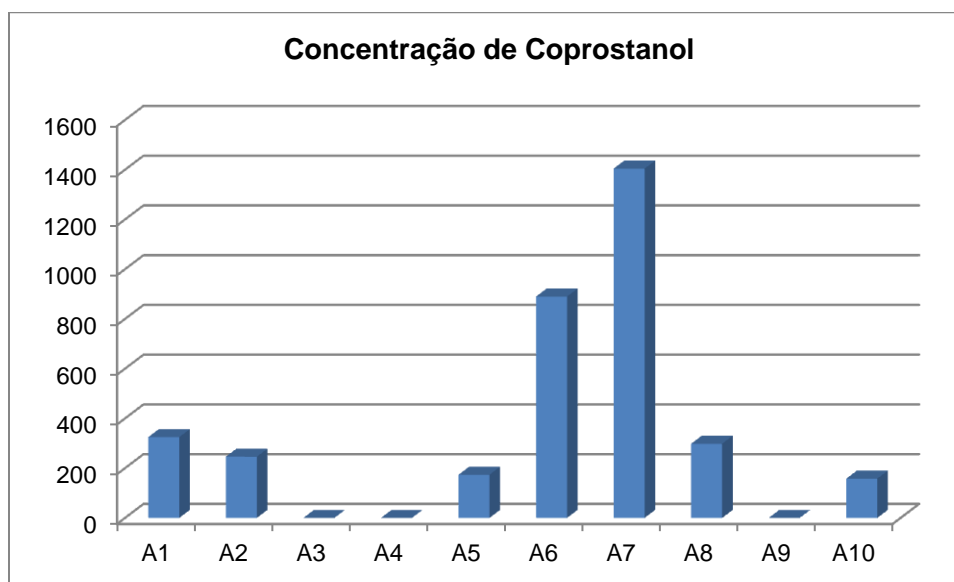


Figura 8: Concentração de Coprostanol nos pontos de amostragem

A razão copostanol/colesterol pode indicar se a área é afetada por esgoto ou não (Mudge, 1997). Para valores elevados desta razão, superiores a 1,00, estão associados à contribuição por esgoto (Jeng, 1994). Os critérios e parâmetros de avaliação se encontram na tabela 5. Os maiores valores desta razão foram encontrados nos pontos A1 e A5 (Figura 8).

Datação com ^{210}Pb

Para a avaliação da distribuição geocronológica foi utilizado o valor de taxa de sedimentação de 0,55 cm/ano para um local próximo ao Lago Coari (de Oliveira, 2007).

De acordo com o descrito na Tabela 2, o testemunho coletado permitiu avaliar um pouco mais de 100 anos de sedimentação no Lago Coari. Inclusive, abrangendo anos anteriores ao crescimento e urbanização da região do Lago Coari, especialmente relacionado a exploração petrolífera na região que teve início na década de 80 até os dias atuais.

Com base na datação por ^{210}Pb , a amostra A1 apresenta um período de 2003 a 2008, onde neste período foi concluída a implementação do gasoduto. Desta forma, o contingente populacional foi crescente neste período, sendo assim, passível de uma maior contaminação. De mesmo modo, a amostra A5 é datada do período de descoberta pela Petrobras da Província do Urucu, período inicial de exploração do petróleo, apresentando desta forma o início do aumento populacional na região. Sendo esta amostra, a que possui a maior razão coprostanol/colesterol.

(http://www.ipaam.am.gov.br/arquivos/download/argeditor/RIMA_Jurua-Urucu.pdf)

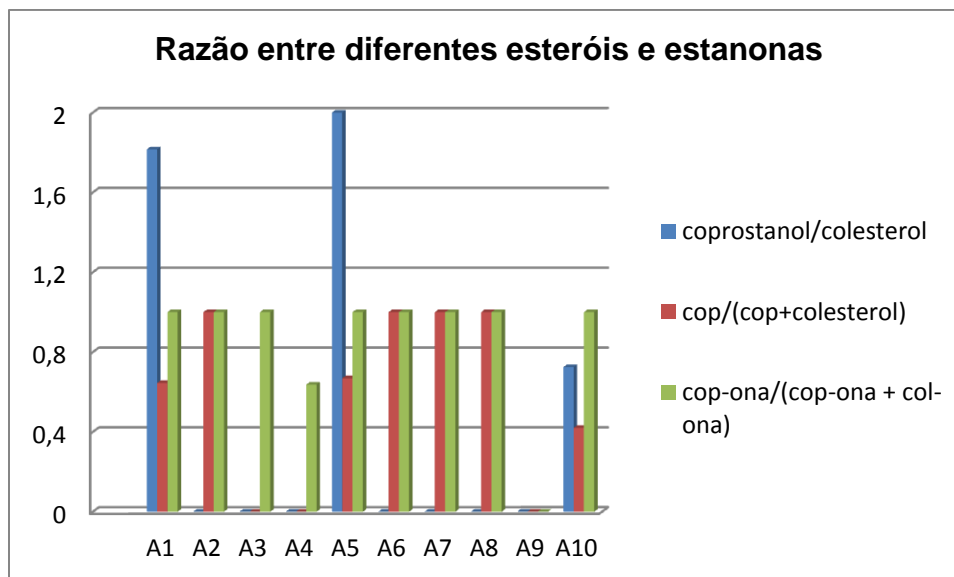


Figura 9: Razão entre diferentes esteróis e estanonas, utilizadas como parâmetros de avaliação da qualidade dos pontos de amostragem.

Altas porcentagens de epicoprostanol em relação ao total de esteróis fecais indicam eficiência no tratamento de efluentes, pois este esterol é formado em grandes quantidades apenas se o tratamento realizado for eficiente. Desta forma, a utilização da razão epicoprostanol/coprostanol permite estimar o grau de tratamento do efluente descartado em uma área. Valores desta razão entre 0,30 e 0,70 indicam que a contaminação foi feita por efluentes não tratados. E valores superiores a 0,70 indica contaminação por contribuição fecal (Mudge, 1999).

Neste caso, não foi possível fazer o cálculo para esta razão, pois em nenhum ponto de amostragem foi detectado o epicoprostanol.

A razão entre coprostanol e colesterol (cop/cop+colesterol) é uma ferramenta de avaliação da origem de contaminação fecal. Os isômeros 5 β (por exemplo, coprostanol) são mais associados com o trato intestinal de mamíferos superiores, enquanto o composto 5 α (por exemplo, colesterol) são produtos

termodinâmicos formados por processos bacterianos nos sedimentos. Assim valores inferiores a 0,30 são característicos de ambientes não poluídos, onde o predomínio de colesterol é associado a fontes naturais. Valores superiores a 0,70 são verificados em sedimentos contaminados por esgoto (Tabela 5) (Grimalt, 1990).

Parâmetros de avaliação	Critérios	Pontos vs Critérios
concentração de coprostanol	>0,50 → contaminado	A1, A2, A5, A6, A7, A8, A10
coprostanol/colesterol	>1,00 → contaminado	A1, A5, A10
cop/(cop+colesterol)	> 0,70 → contaminado por contribuição fecal	A2, A6, A7, A8 contaminado por contribuição fecal
	0,30 - 0,70 → contaminado por efluente não tratado	A1, A5, A10 contaminado efluente não tratado
cop-ona/(cop-ona + col-ona)	< 0,30 → não contaminado	A1, A2, A3, A5, A6, A7, A8, A10 contaminado por contribuição fecal
		A4 contaminado efluente não tratado

Tabela 5: Critérios e parâmetros de avaliação de contaminação por esgoto utilizando esteróis e estanonas como indicadores de matéria orgânica de origem fecal.

Os pontos A2, A6, A7, A8 apresentaram valores superiores a 0,70 para a razão $\text{cop}/(\text{cop}+\text{colesterol})$ portanto, indicando contaminação por contribuição fecal; Isto pode ter ocorrido devido ao crescimento populacional entre os períodos 1950 a 1977. Já os pontos A1, A5, A10 apresentaram valores entre 0,30 e 0,70 para a razão $\text{cop}/(\text{cop}+\text{colesterol})$ sendo assim, encontram-se contaminados efluente não tratado. (Tabelas 3 e 5).

A razão entre as estanonas ($\text{cop-ona}/(\text{cop-ona}+\text{col-ona})$) complementa o uso da razão dos esteróis 5α e 5β . A cetona coprostanona está presente em fezes humanas e a colestanona pode ser encontrada em sedimentos, como produto de

transformações termodinâmicas entre os isômeros $5\beta \rightarrow 5\alpha$, de modo que os valores superiores a 0,70 indicam área contaminada (Grimalt, 1990).

Os resultados obtidos através deste índice mostram que os pontos A1, A2, A3, A5, A6, A7, A8, A10 encontram-se contaminados por efluente não tratado. Nos pontos A1, A2 E A3, possivelmente devido a instalação do terminal da Petrobrás, onde vários postos de gasolina flutuantes foram instalados e também devido ao aumento da população ribeirinha no entorno do Lago. (Tabela 5).

Conclusão:

As técnicas de cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização de chama (CG/DIC) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) se mostraram eficientes na identificação e quantificação dos compostos extraídos das amostras do lago Coari.

A partir da análise de esteróis e estanonas em sedimentos do Lago Coari, foi possível caracterizar a área de estudo com relação à contaminação fecal.

Através da concentração de coprostanol e parâmetros de avaliação associando esteróis fecais, não fecais e estanonas foi possível verificar que apenas o ponto A9 (profundidade entre 32-37 cm) não se encontra contaminado. O que se torna coerente, pois para essa profundidade, o período é de 1932 a 1941, sendo a província de Coari descoberta em 1986. Ou seja, a base populacional era muito pequena para que houvesse contaminação. O ponto A4 apresentou contaminação por efluente não tratado, e os demais pontos (A1, A2, A3, A5, A6, A7, A8 e A10) apresentaram, todos, contaminação por contribuição fecal.

Uma possível contribuição proveniente do descarte irregular de esgoto, e devido ao crescimento populacional ocasionado na região a partir da implementação da Petrobras. A cidade, em 1980, era ocupada por 14.787 habitantes, mas a partir das primeiras atividades relacionadas à extração de petróleo e gás, sua população residente aumentou consideravelmente, atingindo, em 2005, 49.633 habitantes, o que significa um crescimento superior a 300% em apenas 25 anos. Vale ressaltar que o percentual de crescimento populacional como um todo (cidade e campo) foi de 9% no período de 1980-1991 (antes do

projeto); e de 73% de 1991 para 2000 (inclui o período das obras do gasoduto). No período 2000/2005 o crescimento foi de 26% (período intermediário entre a construção dos gasodutos Urucu-Coari e Coari-Manaus). Os dados levam ao entendimento de que o incremento populacional da última década esteve diretamente relacionado à intensificação das atividades da Petrobras com a construção do gasoduto Urucu-Coari.

A avaliação dos biomarcadores das amostras permitiu inferir sobre a origem da matéria orgânica presente nos sedimentos avaliados. A maior parte dos compostos oxigenados são de origem biogênica oriundos de ceras de vegetais vascularizados, porém os compostos esteróideais tiveram uma interpretação um pouco mais complexa. Houve predominância de esteróis de origem autóctone (C27) derivado do fito e zooplâncton que pode ser atribuído ao grande aporte de algas presente no lago. Este fato pode ter influenciado nos resultados das razões de esteróis para verificar aporte fecal. Portanto, de uma forma geral, pode-se dizer que a maioria dos pontos encontram-se contaminados por esgoto ou foi moderadamente afetada.

Bibliografia

Almeida, W.S.; Souza, N.M.; 2008. Coari: petróleo e sustentabilidade – um exemplo amazônico. *Desenvolvimento e Meio Ambiente* 17, 69-92.

Assad, L.P.F; Mehdi, N.; Torres Júnior, A. R.; Landau, L.; 2005 a. Modelagem hidrodinâmica e de dispersão de óleo na plataforma continental amazônica e região oceânica adjacente. I Congresso Internacional do PIATAM: Ambiente, Homem, Gás e Petróleo, Manaus, Brasil.

Assad, L.P.F; Mehdi, N.; Torres Júnior, A. R.; Landau, L.; 2005 b. Modelagem hidrodinâmica no Rio Solimões. I Congresso Internacional do PIATAM: Ambiente, Homem, Gás e Petróleo, Manaus, Brasil.

Brocks J. J.; Summons R. E.; 2003. Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life In *Treatise on Geochemistry* , Vol. 8 - Biogeochemistry (ed. H. D. Holland and K. K. Turekian), pp. 63-115. Elsevier.

Cordeiro, L.G.S.M., Carreira, R., and Wagener, A.L.R., 2008. Geochemistry of fecal sterols in a contaminated estuary in southeastern Brazil. *Organic Geochemistry* 39, 1097-1103.

Da Silva, L.S.V., 2007. Aplicação do uso de biomarcadores em estudo paleoambiental do Lago Mar Chiquita, Argentina. Tese de Doutorado, UFRJ, Brasil, pp 122.

DACHS, J., BAYONA, J. M., FILLAUX, J., SALIOT, A., ALBAIGES, J., "Evaluation of Anthropogenic and Biogenic Inputs into the Western Mediterranean Using Molecular Markers", *Marine Chemistry*, v.65, n.3-4, pp.195-210, 1999.

De Oliveira, T.C.S., 2007. Caracterização de marcadores moleculares e uso de diferentes proxies para estudo do registro de combustão em sedimento na Amazônia Central (Coari-Manaus). Tese de Doutorado, PUC-Rio, Brasil, pp 193.

Eglinton, G.; Calvin, M.; 1967. Chemical fossils. *Scientific American* 216, 32-43.

Eglinton, G.; Logan, G.A.; 1991. Molecular preservation [and discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B* 333, 315-328.

Eglinton, G.; Parker, R.J.; Zhao, M.; 1993. Lipid biomarkers in biogeochemistry: Future roles? *Marine Geology* 113, 141-145.

Esteves, F.A.; 1998. *Fundamentos de Limnologia*. 2ed. Rio de Janeiro: Interciência.

Gagosian, R., Lee, C., and Meinzer, F. (1979). Process controlling the stanol/stenol ratio in Black Sea seawater and sediment. *Nature* **280**, 574-576.

Gonzalez-Oreja, J. A.; Saiz-Salinas, J. I.; *Mar. Pollut. Bull.* 1998, 36, 868.

Grimalt, J.O., Fernández, P., Bayona, p., and Albaiges, J. (1990). Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environmental Science & Technology* 357-363.

Hansel, F.A.; Fossari, T.D.; Madureira, L.A.S.; 2008. Lipídios em sedimentos arqueológicos – resultados preliminares do sítio arqueológico rio do meio, ilha de Santa Catarina (SC). Revista Brasileira de Ciência do Solo 32, 133-140.

<http://www.petrobras.com.br/pt/noticias/gasoduto-urucu-coari-manaus-mais-energia-para-o-brasil/> Acessado em 29 de Agosto de 2013.

http://www.ipaam.am.gov.br/arquivos/download/arqeditor/RIMA_Jurua-Urucu.pdf

Acessado em 20 de Agosto de 2013.

HERNANDES, J.C., 2009, Determinação de Marcadores Orgânicos no Perfil Sedimentar do Complexo Estuarino de Paranaguá (PR) por CG-EM. Dissertação M.Sc., Universidade Federal do Rio Grande - FURG, Rio Grande, Brasil.

ISOBE, K. O.; TARAO, M.; CHIEM, N. H.; MIN, L. Y.; TAKADA, H., 2004 “Applied and Environmental Microbiology, 70, 814.

Jardè, E., Mansuy, L., and Faure, P., 2005. Organic marks in the lipidic fraction of sewage sludges. Water Research 39, 1215-1232.

Jaffé, R.; Elismé, T.; Cabrera, A.C.; 1996. Organic geochemistry of seasonally flooded rain forest soils: molecular composition and early diagenesis of lipid compounds. Organic Geochemistry, 25, 9-17.

Kawakami, S.K. (1999). Coprostanol como um indicador químico de contaminação

Jeng, W. L.; Han, B. C.; mar. Pollut Bull. 1994, 28, 494.

Kawakami, S.K. (1999). Coprostanol como um indicador químico de contaminação por esgoto urbano em algumas regiões do litoral de São Paulo.

Kennish, M. J. 1992. Ecology of estuaries: Anthropogenic to organic geochemistry, England: Longman Scientific & Technical.

Killops S.D.; Killops, V.J.; 1993. An introduction to organic geochemistry, England: Longman Scientific & Technical.

Lourenço, R.A., 2003. Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos – Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos, Esteróis e Alquenonas. Dissertação de Mestrado, USP, Brasil, pp 101.

Mackenzi, A.S.; Brassel, S.C.; Eglinton, G., Maxwell, J.R.; 1982. Chemical fossils: The geological fate of steroids. Science 217, 491-217.

Martins, C.C. (2001). Avaliação da introdução de Esteróis Fecais e Hidrocarbonetos Marcadores Geoquímicos em Sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica. Universidade de São Paulo, 116 p.

Martins, C.C., Gomes, F.B.A., Ferreira, J.A., and Montone, R.C. (2008). Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da baía de Santos, São Paulo. *Química Nova* **31**, 1008-1014.

Meyers, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. Organic Geochemistry, v.27, n.5-6, p.213-250, 1997.

Meyers, P. A.; Ishiwatari, R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Chemistry*, v.20, n.7, p.867-900, 1993.

Mudge, S. M.; Bebianno, M. J.; *Mar. Pollut. Bull.* 1997, 34, 163

Mudge, S. M.; Seguel, C. G.; *Mar. Pollut. Bull.* 1999, 38, 1011.

NISHIMURA, M. 1982, "5 β -isomers of stanols and stanones as potential markers of sedimentary organic quality and depositional paleoenvironments". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 46 pp. 611-627.

Pratt, C., Warnken, J., Leeming, R., Arthur, M.J., and Grice, D.I., 208. Degradation and responses of coprostanol and selected sterol biomarkers in sediments to a subtropical estuarine conditions. *Organic Geochemistry*, 39, 353-369.

Peters, K.E.; Moldowan, J.M.; 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

Peters, K.E.; Walters, C.C.; Moldowan, J.M.; 2005. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, Vol.1. Cambridge University Press, Cambridge.

Peters, K.E.; Walters, C.C.; Moldowan, J.M.; 2005. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History, Vol.2. Cambridge University Press, Cambridge.

Postali, F.A.S.; 2009. Petroleum royalties and regional development in Brazil: The economic growth of recipient towns. *Resources Policy* 34, 205-213.

RIBEIRO, M.A.T.S.B, 2008, Determinação da Origem da Matéria Orgânica Sedimentar Através de Marcadores Moleculares Lipídicos (Álcoois Lineares e Esteróis) no Sistema Lagunar Mundaú-Manguaba – Al. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal Fluminense – UFF, Niterói, RJ, Brasil.

ROGGE, W.F., MEDEIROS, P.M., SIMONEIT, B.R.T., “Organic Marker Compounds in Surface Soils of Crop Fields from the San Joaquin Valley Fugitive Dust Characterization Study”, *Atmospheric Environment*, v.41, pp. 8183-8204, 2007.

SALIOT, A., 1994, *Marine Organic Biogeochemistry*, Oceanis.

SHAH, V.G., DUNSTAN, R.H., GEARY, P.M., COOMBES, P., ROBERTS, T.K. and VON NAGY FELSOBUKY, E. , 2007, “Evaluating potential applications of faecal sterols in distinguishing sources of faecal contamination from mixed faecal samples”. *Water Research: Special issue on Identifying Sources of Fecal Contamination*, v.41, pp. 3691-3700.

Stefens, J.L., 2006. Caracterização molecular de compostos biogênicos e antropogênicos em sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ). Dissertação de Mestrado, UFRGS, Brasil, pp 127.

Takada, H. and Eganhouse, R.P. (1998). Molecular markers of anthropogenic. In: R.A. Meyers (eds.), Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation. New York. pp. 2883-2940.

Takada, H., Farrington, J.W., Botner, M.H., Johnson, C.G., and Tripp, B.W. (1994). Transport of sludge-derived organic pollutants to deep-sea sediments at Deep Water Dump Site 106. Environmental Science & Technology 28, 1062-1072.

Takada, H., Isobe, K.O., Zakaria, M.P., Chiem, N.H., Minh, L.Y., Prudente, M., Boonyatumanond, R., Saha, M., and Sarkar, S. (2004). Distribution of linear alkylbenzenes (LABs) in riverine and coastal environments in South and Southeast Asia. Water Research **38**, 2449-2459.

Tissot, B.P.; Welte, D.H.; 1984. Petroleum formation and occurrence. 2.ed. Berlin, Springer-Verlag.

VENKATESAN, M.I., KAPLAN, I.R., "Sedimentary Coprostanol as an Index of Sewage Addition in Santa Monica Basin, Southern California", Environmental Science & Technology, v. 24, n. 2, pp. 208-214, 1990.

Volkman, J.K.; 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. Organic Geochemistry 9, 83-100.

VOLKMAN, J.K., BARRET, S.M., BLACKBURN, S.I., MANSOUR, M.P., SIKES, E.L., GELIN, F., 1998, "Sterol biomarkers: a review of recent research developments". *Organic Geochemistry*, v.29, pp.1163-1179.

WAKEHAN, S.G., 1995, Lipid biomarkers for heterotrophic alteration of suspended particulate organic matter in oxygenated anoxic water columns of the ocean. *Deep-Sea Research*, v.42, pp.1749-1771.

WATERSON, E.J. CANUEL, E.A., 2008, "Sources of sedimentary organic matter in the Mississippi River and adjacent Gulf of Mexico as revealed by lipid biomarker and $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ analyses". *Org. Geochem.* v. 39, pp. 422-439.

Writer, J. H.; Leenheer, J. A.; Barber, L. B.; Amy, G. L.; Chapra, S. C.; *Water Res.* 1995, 29, 1427.

Anexos

Cromatogramas dos pontos de amostragem da fração de compostos oxigenados caracterizado por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas (CGAR-EM):

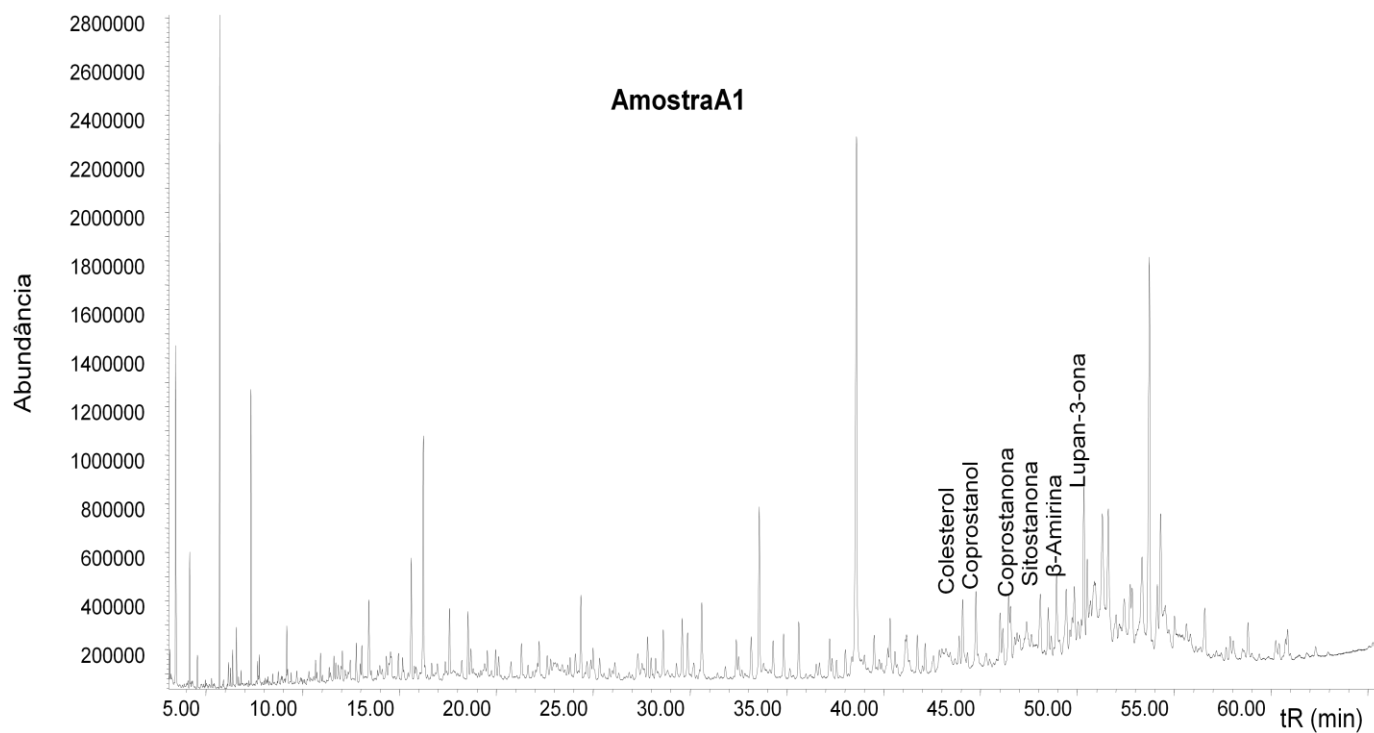


Figura 1: Cromatograma dos esteróis na amostra A1

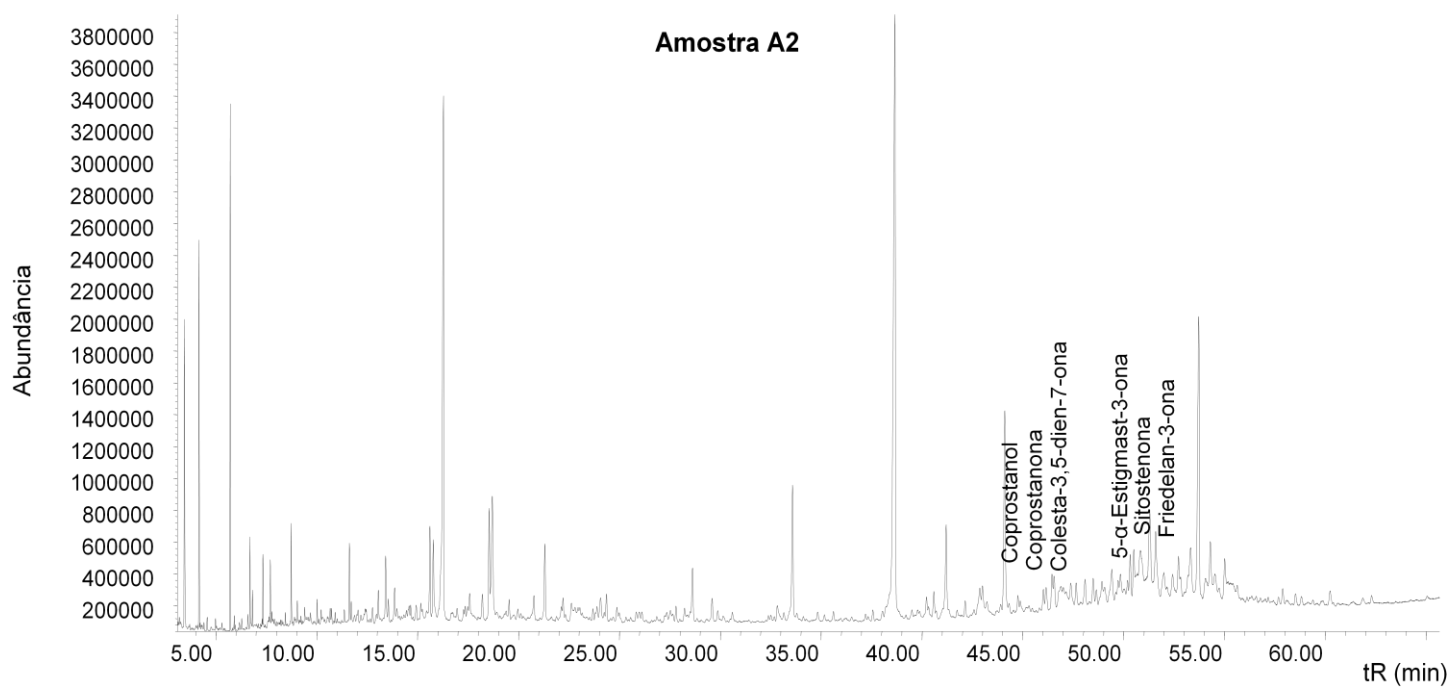


Figura 2: Cromatograma dos esteróis na amostra A2

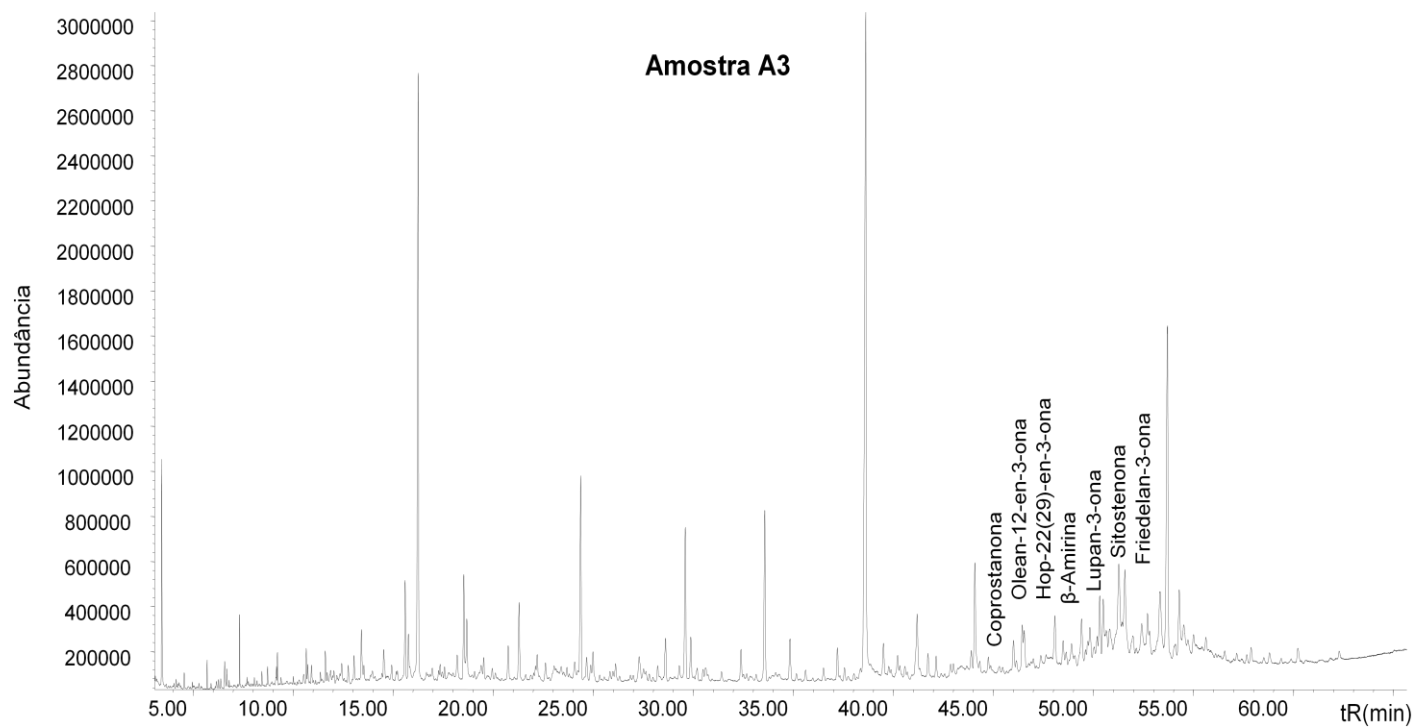


Figura 3: Cromatograma dos esteróis na amostra A3

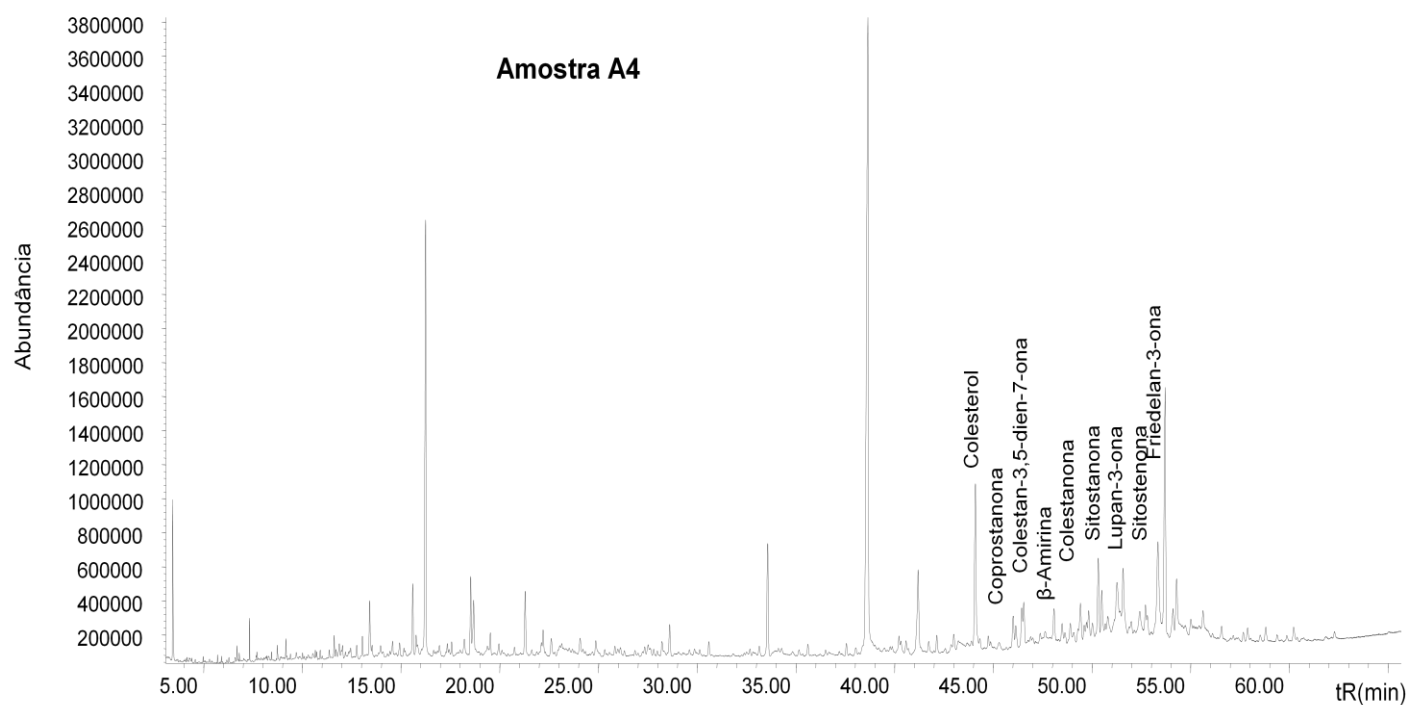


Figura 4: Cromatograma dos esteróis na amostra A4

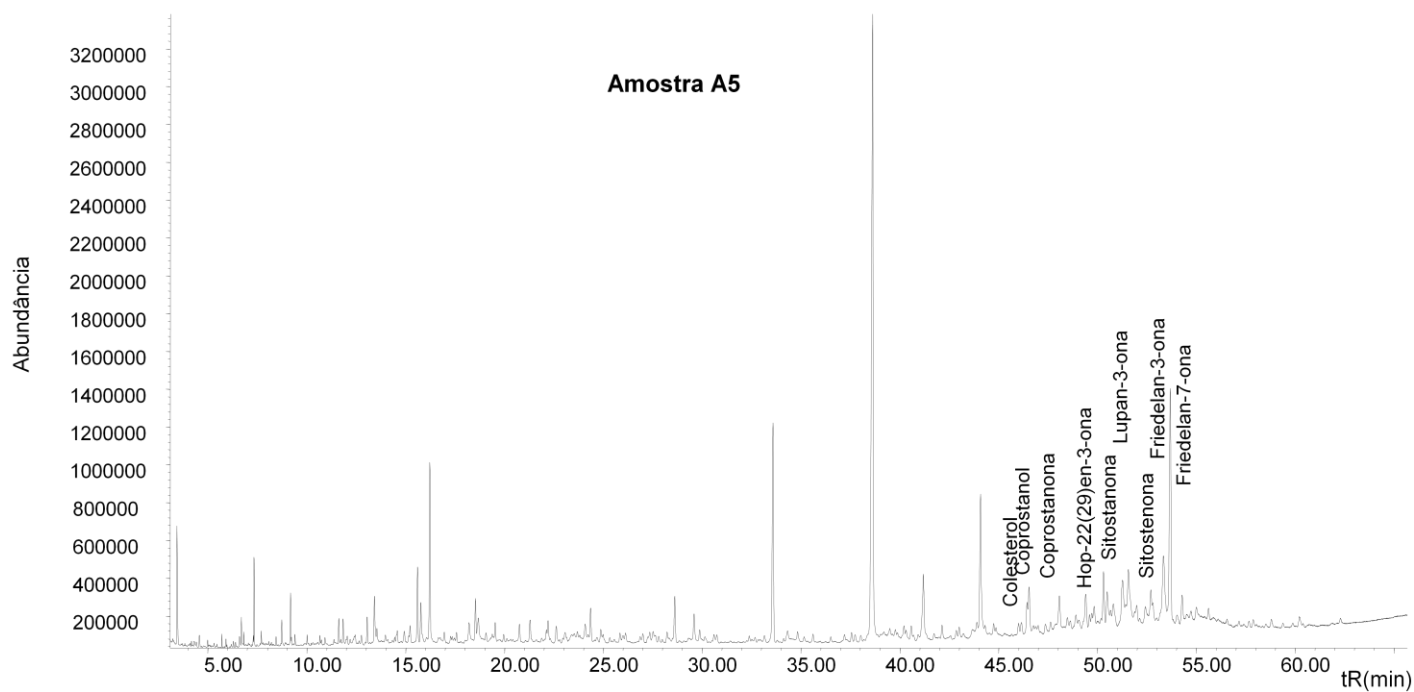


Figura 5: Cromatograma dos esteróis na amostra A5

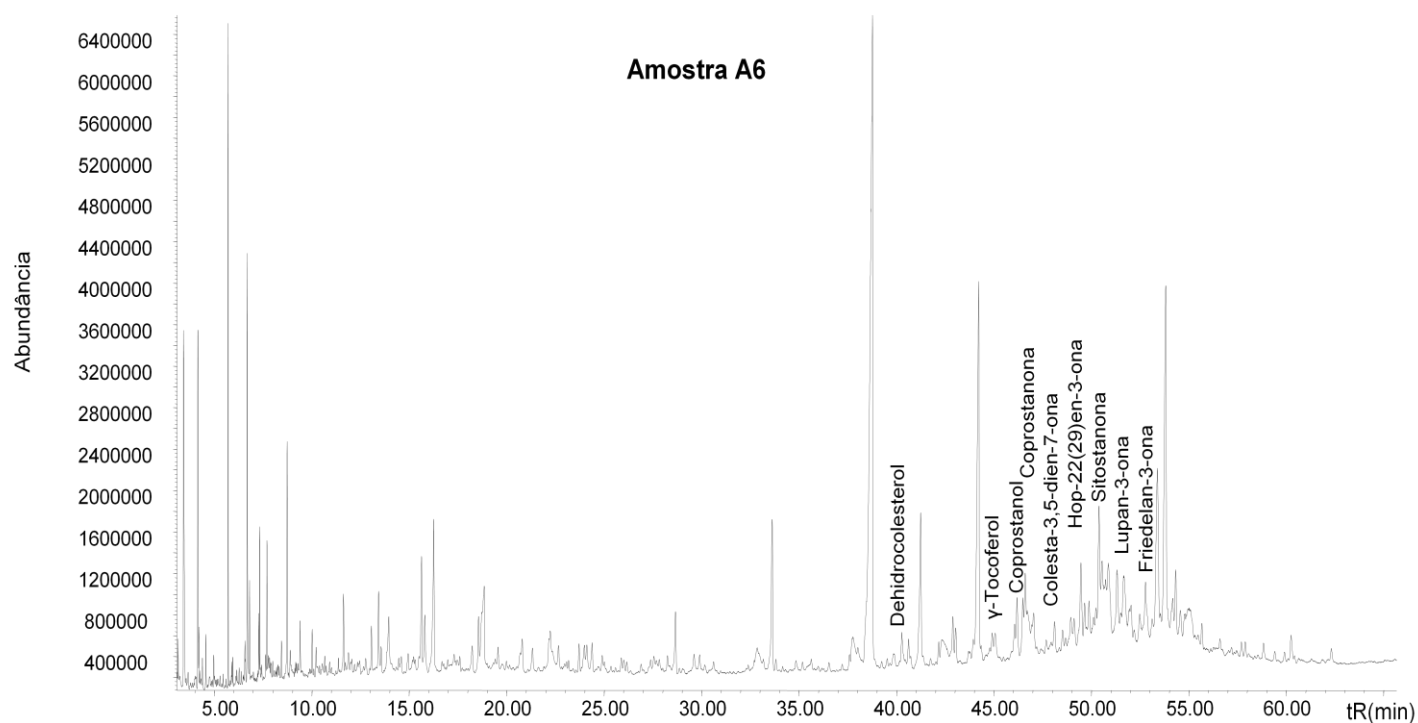


Figura 6: Cromatograma dos esteróis na amostra A6

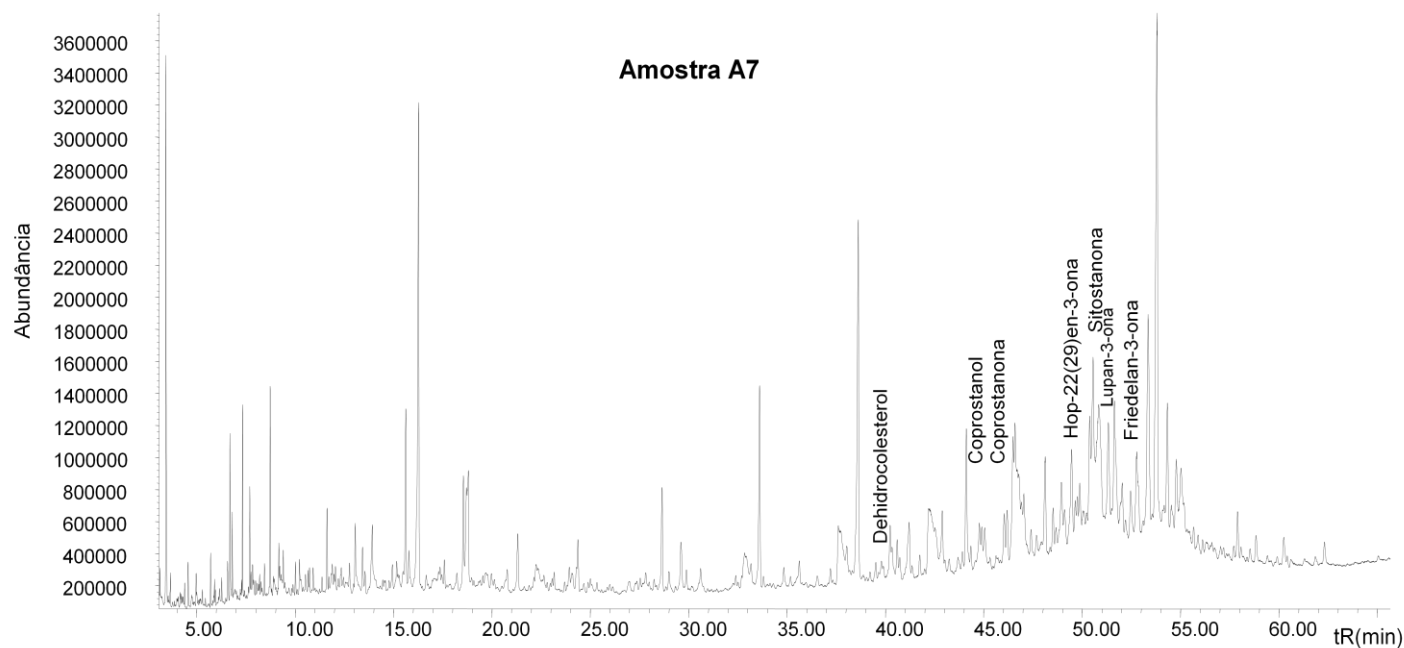


Figura 7: Cromatograma dos esteróis na amostra A7

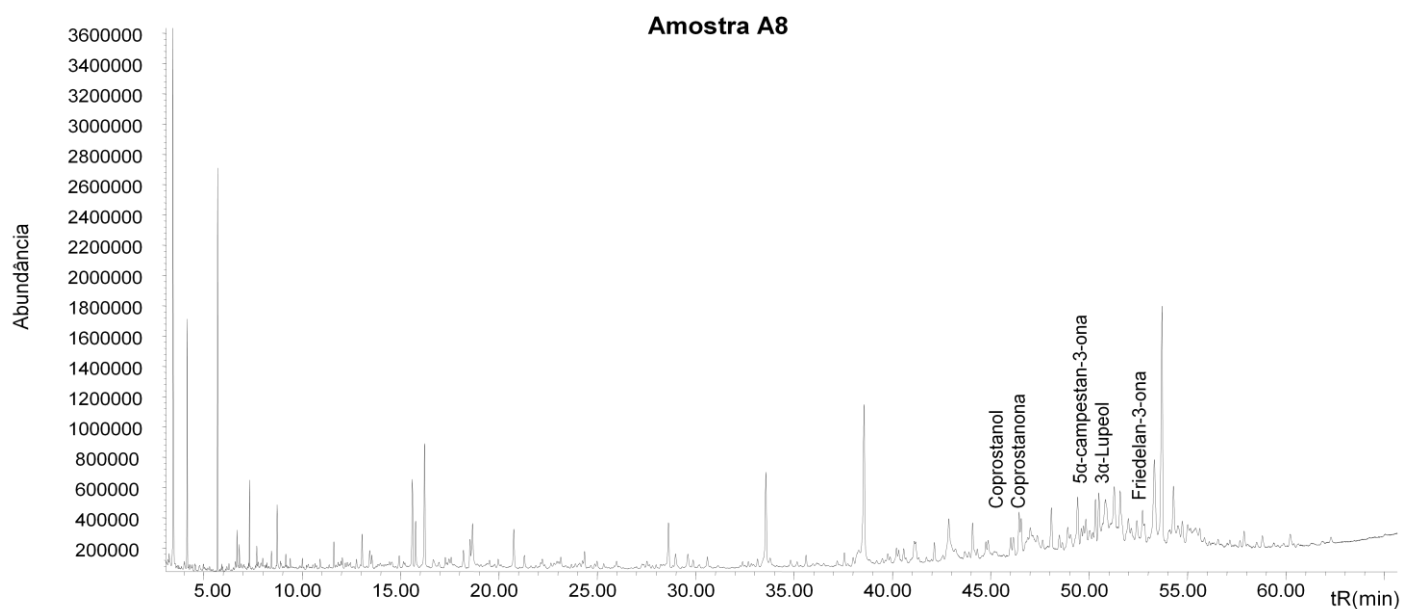


Figura 8: Cromatograma dos esteróis na amostra A8

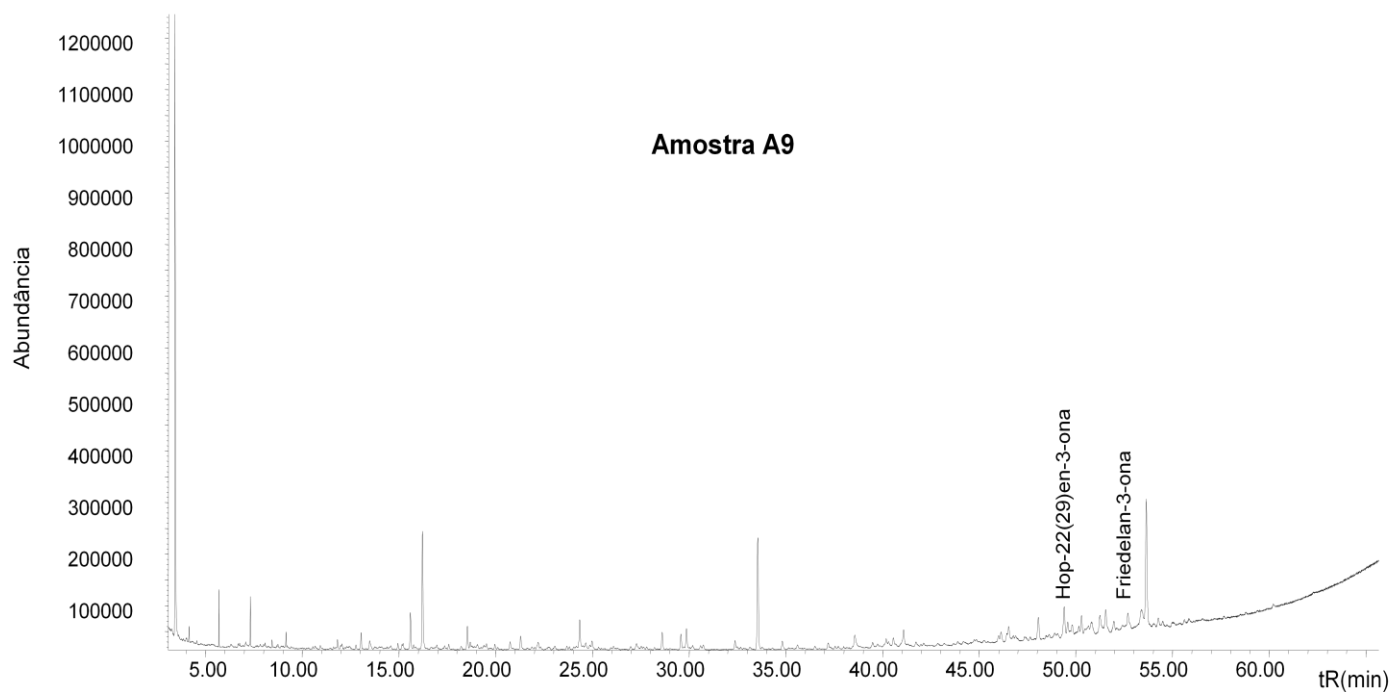


Figura 9: Cromatograma dos esteróis na amostra A9

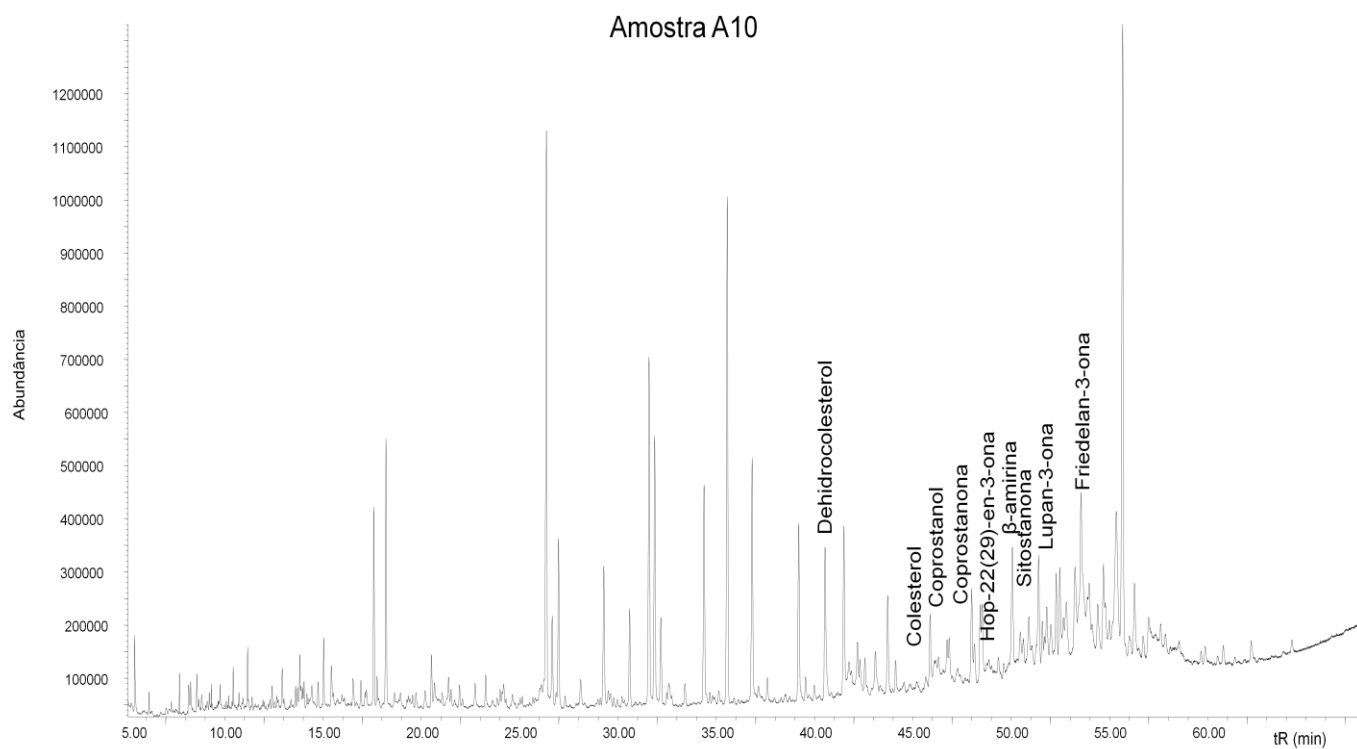


Figura 10: Cromatograma dos esteróis na amostra A10

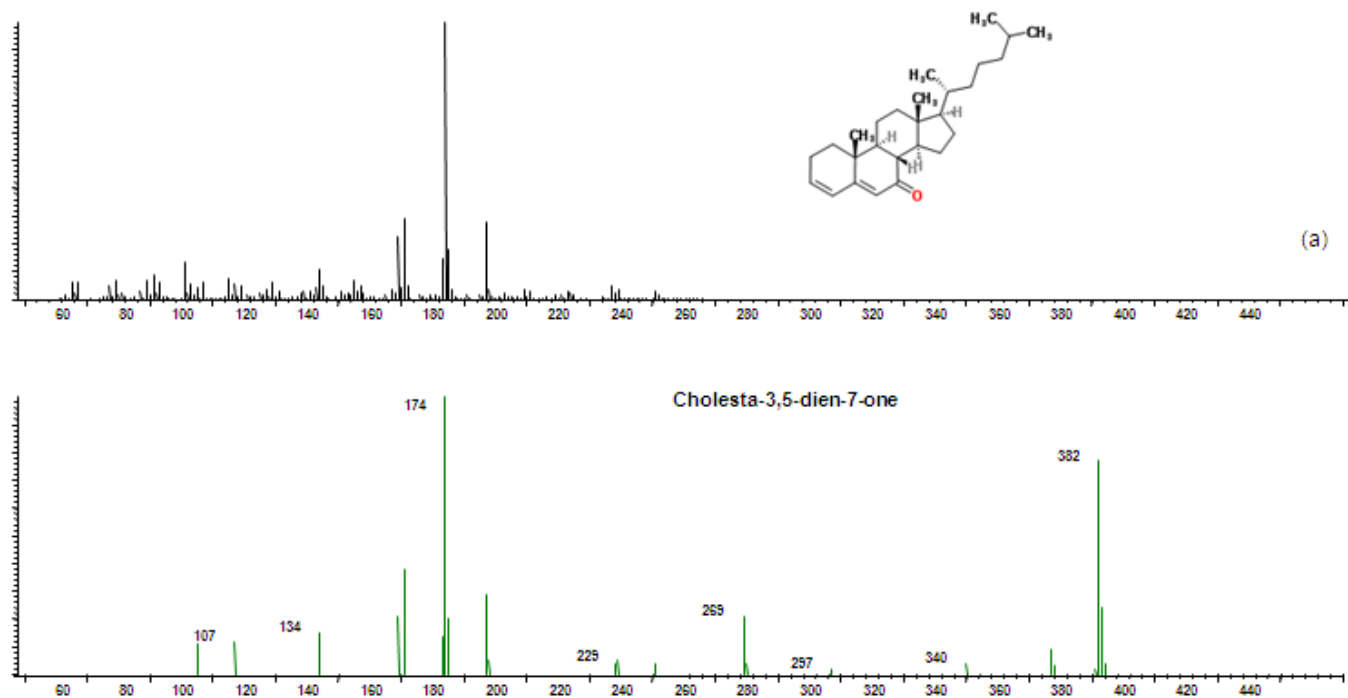


Figura 11: Espectro de massas característico do Colesta-3,5-dien-7-ona (a) da amostra (b) da biblioteca consultada (NIST 02)

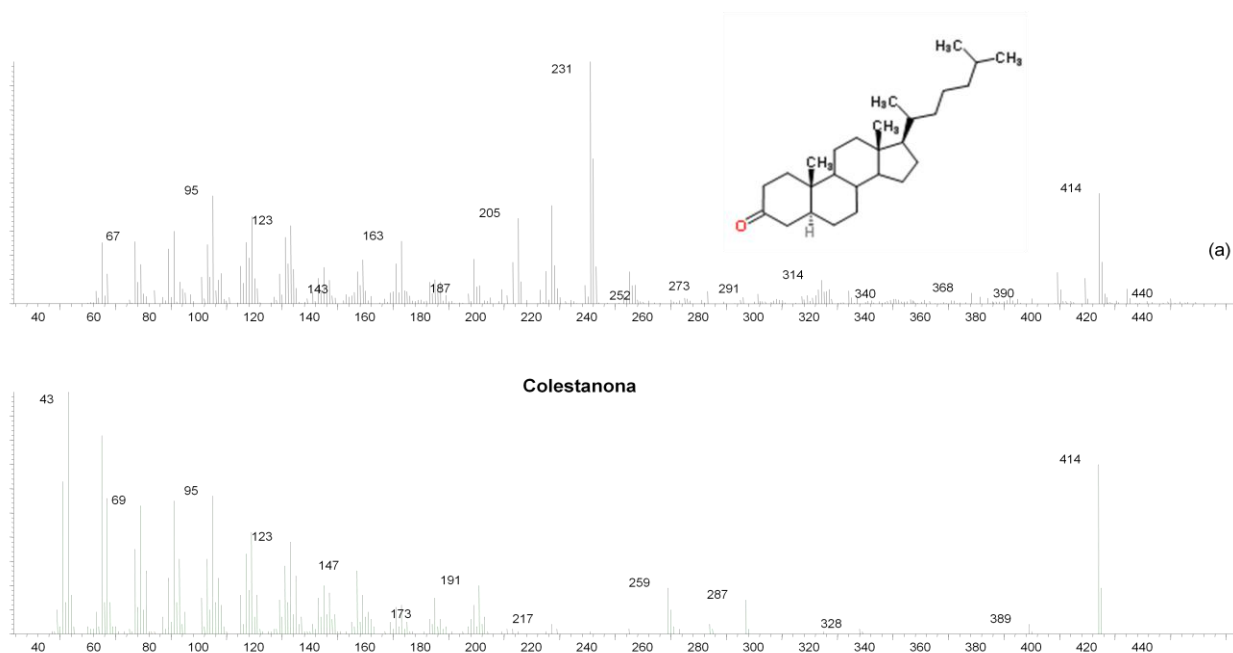


Figura 12: Espectro de massas característico do Colestanona (a) da amostra (b) da biblioteca consultada (NIST 02)

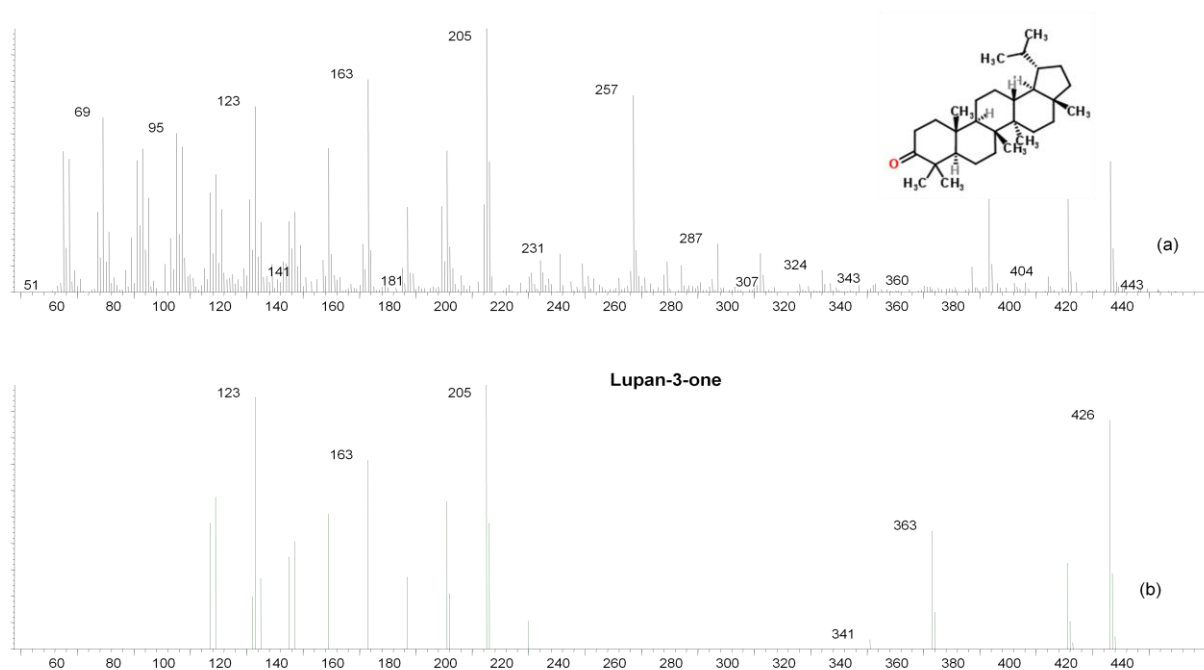


Figura 13: Espectro de massas característico do Lupan-3-ona (a) da amostra (b) da biblioteca consultada (NIST 02)

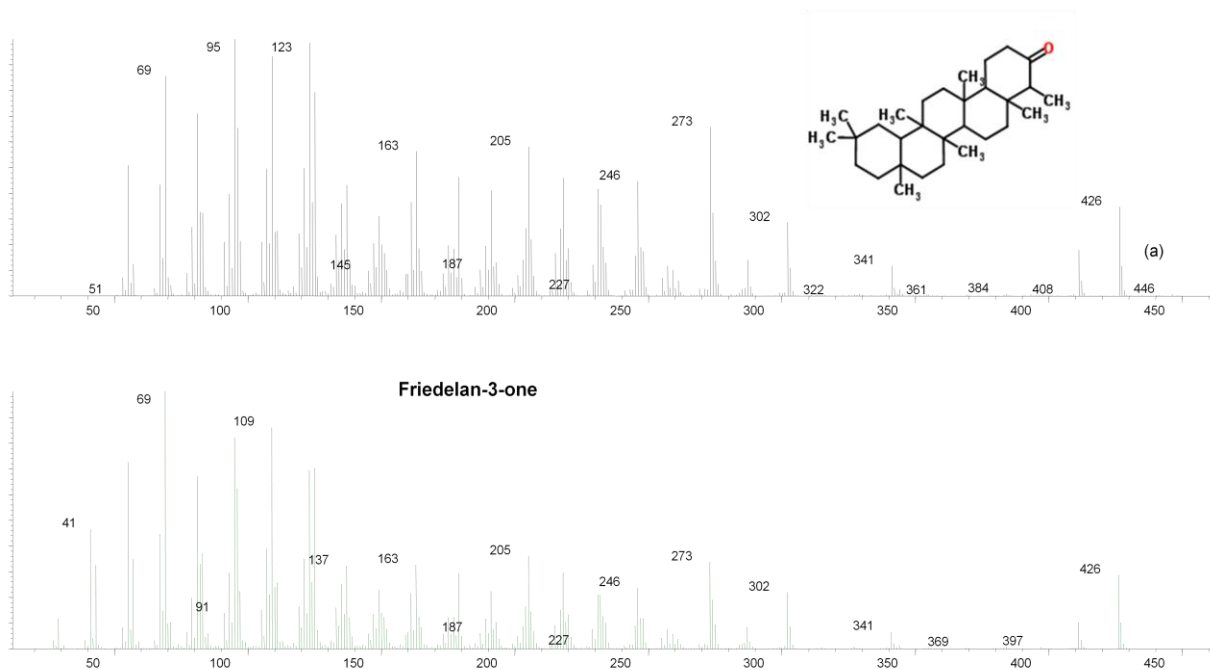


Figura 14: Espectro de massas característico do Friedelan-3-ona (a) da amostra (b) da biblioteca consultada (NIST 02)

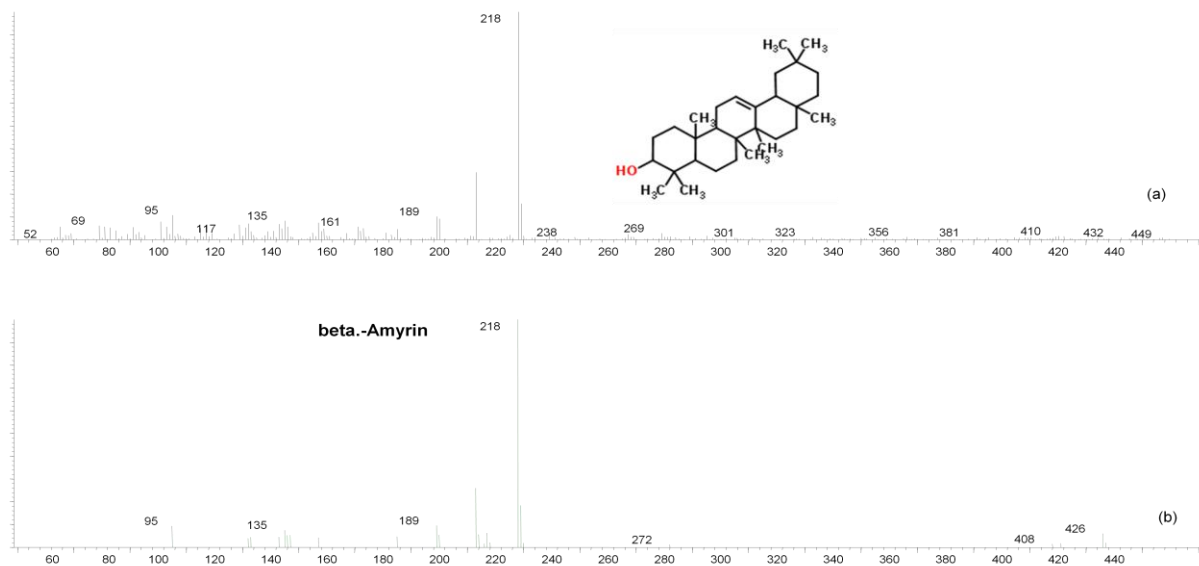


Figura 15: Espectro de massas característico do β -Amirina (a) da amostra (b) da biblioteca consultada (NIST 02)

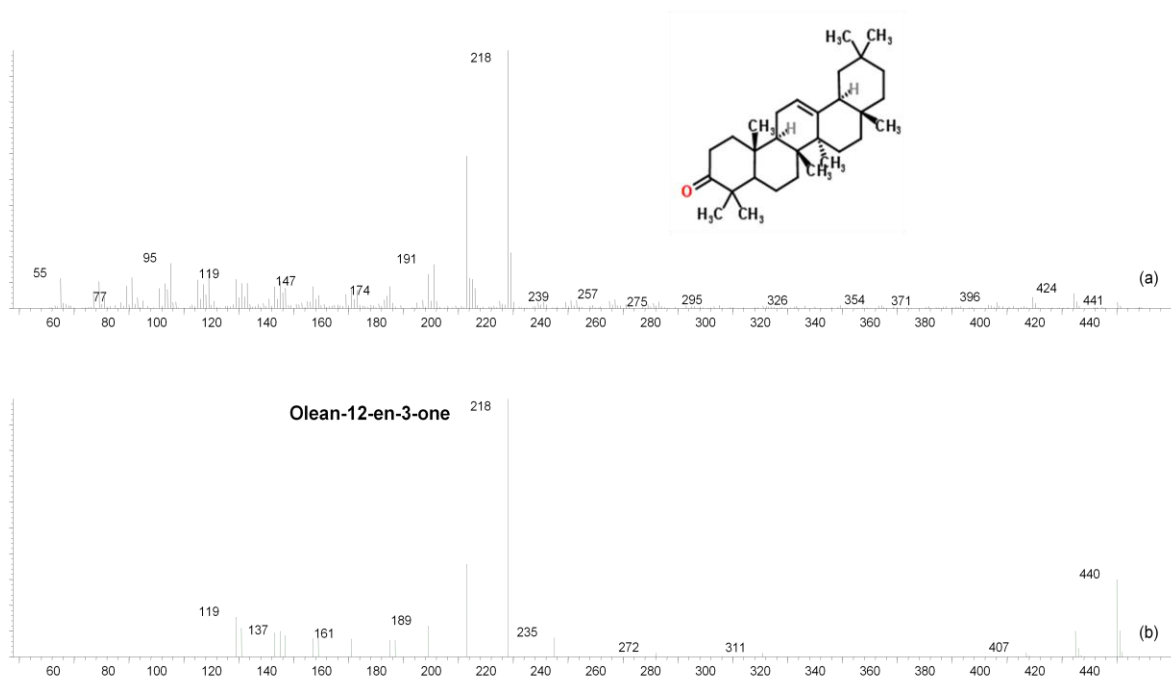


Figura 16: Espectro de massas característico do Olean-12-en-3-ona (a) da amostra (b) da biblioteca consultada (NIST 02)

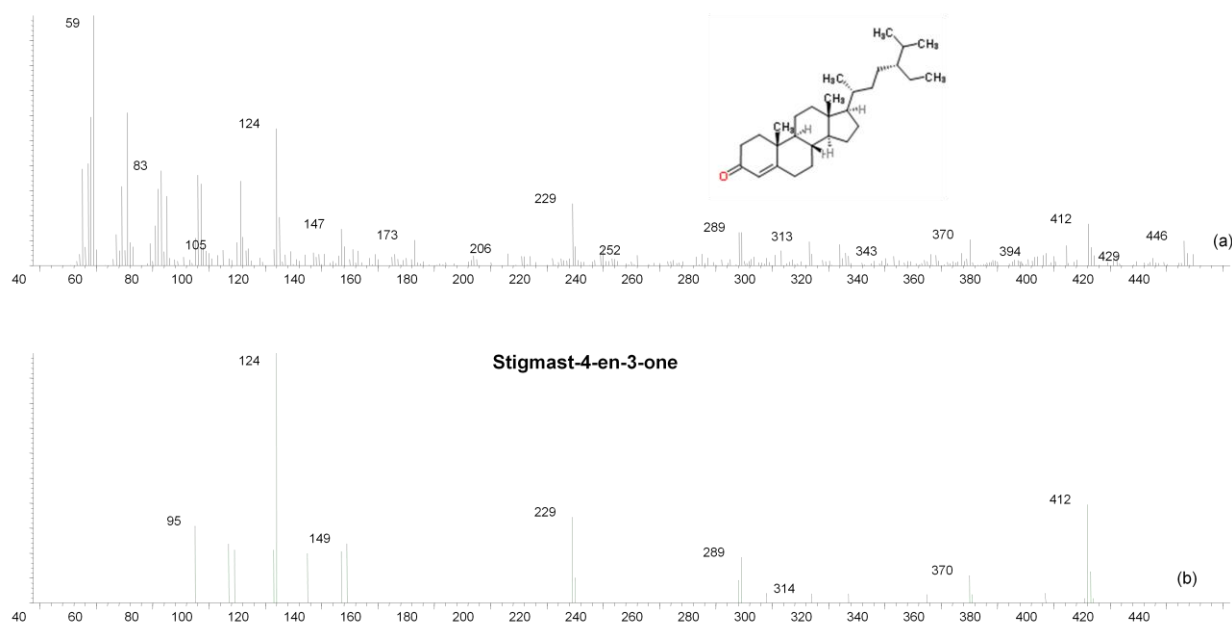


Figura 17: Espectro de massas característico do Estigmast-3-ona (a) da amostra (b) da biblioteca consultada (NIST 02)

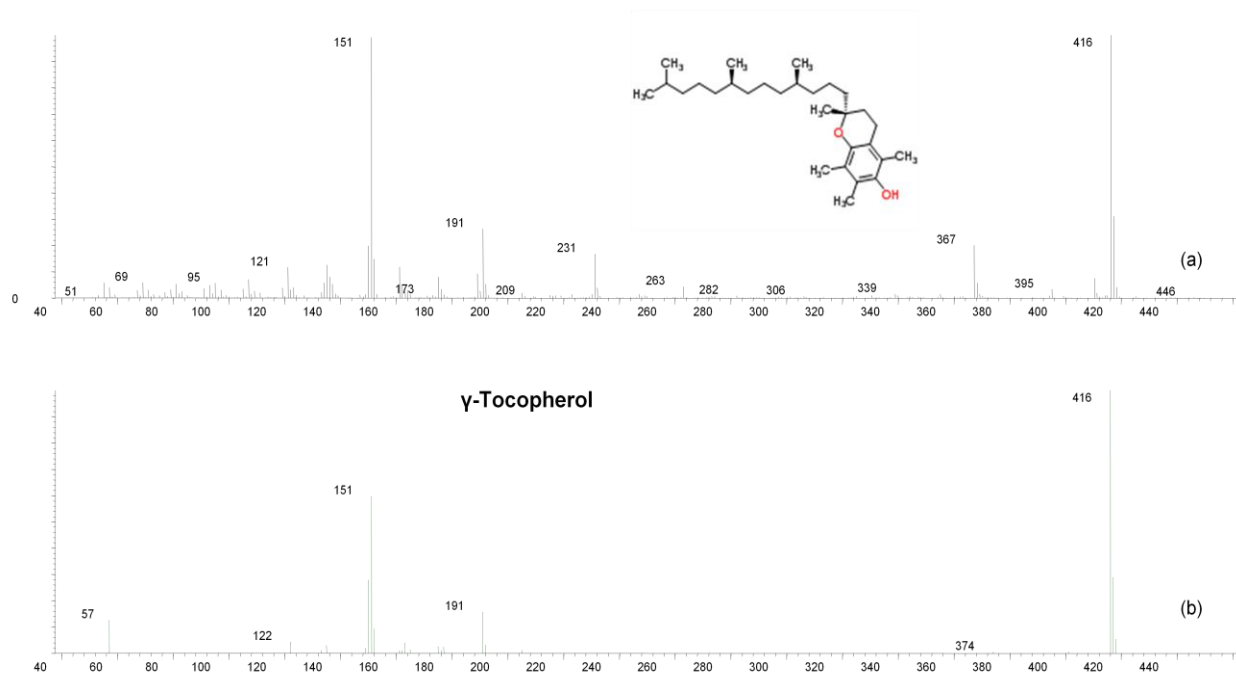


Figura 18: Espectro de massas característico do γ -Tocoferol (a) da amostra (b) da biblioteca consultada (NIST 02)