



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

---

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ESTERÓIDES COMO BIOMARCADORES DE CONTAMINAÇÃO  
ORGÂNICA EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS E TESTEMUNHOS DO  
ESTUÁRIO GUAJARÁ-PA**

**Dissertação apresentada por:**

**HEYDE GONÇALVES GOMES**

**Orientador: Prof. Dra. SILVIA KEIKO KAWAKAMI (UFPA)**

**Coorientador: Prof. Dr. PEDRO WALFIR MARTINS E SOUZA FILHO (UFPA)**

---

**BELÉM**

**2012**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

---

G633e Gomes, Heyde Gonçalves

Esteróides como biomarcadores de contaminação orgânica em sedimentos superficiais e testemunhos do Estuário Guajará-PA / Heyde Gonçalves Gomes; Orientadora: Silvia Keiko Kawakami; Coorientador: Pedro Walfir Martins e Souza Filho – 2012

xvi, 53 f.: il.

Dissertação (mestrado em geologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2012.

1. Sedimentos (Geologia) Guajará, Baía de (PA). 2. Biomarcadores. 3. Esteróides. 4. Esgoto. I. Kawakami, Silvia Keiko, *orient.* II. Souza Filho, Pedro Walfir Martins e, *coorient.* III. Universidade Federal do Pará. IV. Título.

CDD 22° ed.: 551.354098115

---



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**ESTERÓIDES COMO BIOMARCADORES DE  
CONTAMINAÇÃO ORGÂNICA EM SEDIMENTOS  
SUPERFICIAIS E TESTEMUNHOS DO ESTUÁRIO  
GUAJARÁ-PA**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR**

**HEYDE GONÇALVES GOMES**

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de  
GEOLOGIA**

**Data de Aprovação: 13 / 06 / 2012**

**Banca Examinadora**

**Prof.ª Dr.ª Silvia Keiko Kawakami**  
(Orientadora-UFPA)

**Prof.ª Dr.ª Rosalinda Carmela Montone**  
(Membro-USP)

**Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa**  
(Membro-UFPA)

Ó Senhor, quão multiformes são as tuas obras!  
Todas elas as fizeste com sabedoria; a terra está  
cheia das tuas riquezas.

Salmos 104:24.

## AGRADECIMENTOS

Ao Deus da minha alma por ser autor e consumidor de tudo e da minha vida; por todo seu cuidado e dedicação em tudo que tenho feito porque bom é render graças a Ti e cantar louvores ao Teu nome, Ó Altíssimo, anunciando de manhã a tua benignidade, e à noite a tua felicidade e misericórdia eterna (Salmos 91:1.2).

Aos meus pais João Gomes e Benilde Gomes, por serem meu grande exemplo de vida, pelos conselhos e dedicação, pelo apoio e incentivo. Amo vocês e grata sou a Deus pela vida de vocês e pelo amor sempre me dado em todos os tempos.

Aos meus irmãos, meus melhores amigos, Maycon, Fábio, Monique e Victor, por serem meus provocadores (em todos os sentidos) em buscar e lutar. Por serem companheiros, e pelo interesse em sempre me ajudar e pelas disputas de conhecimento infundáveis que me faziam amenizar a tensão dos dias.

A minha orientadora Silvia Kawakami, pela grande ajuda me dada, pela paciência e por me dispor uma grande oportunidade de possuir novos conhecimentos e saberes.

Ao meu coorientador Pedro Walfir, pela disponibilidade em me coorientar e pelos ensinamentos sobre geologia e pela ajuda sempre me dada.

A Capes pela bolsa concedida e vinda em boa hora!

Aos meus amigos Gustavo, Diogo e Afonso por terem se disponibilizado a me ajudar e colocar a mão (literalmente) na lama por mim para as coletas feitas das amostras. E também ao Gustavo pela companhia nas análises de granulometria, você foi demais.

Ao Paulo José, por ser um bom amigo, pelos abraços e por sempre me dizer que eu estava passeando e que sempre me fazia rir com as suas brincadeiras. Ajudou-me no arcgis e quando me meti na disciplina de sensoriamento remoto...salvador da minha lavoura,rs.

A Susane, minha colega de sala de estudo, obrigada pelas ajudas, pelas opiniões, pelas risadas, pelos lanches da tarde e pelos ensinamentos quando solicitados.

Ao Rafael Aquino, meu amigão, meu calo, obrigada por me ajudar nas análises de clorofila; por sempre me emprestar o celular pra cronômetro e pelas risadas sempre bem vindas a todo o momento. Torcendo por ti amigo!

A Elma, pela eterna paciência que teve pra me ajudar na análise de carbono e pra qualquer email que eu lhe enviasse ou se ligasse, ela estava lá.

Aos amigos do Liog, conhecer vocês foi maravilhoso. Obrigada pelo acolhimento mesmo eu sendo do LAIT, idas no R.U e pelas grandes risadas que vocês me proporcionavam.

A professora Odete, o meu muito obrigado pelo empréstimo de alguns instrumentos do seu laboratório, pelas ajudas em pequenas coisas e pela paciência.

Aos técnicos Natalino, Lopes e Leila pelas ajudas, pela disposição e pelos empréstimos de água destilada de um laboratório para outro.

A Profa. Dra. Rosalinda Montone pelo acolhimento no Laboratório de Química Orgânica Marinha do Instituto Oceanográfico pela USP, serei sempre grata pela ajuda e acolhimento.

A Satie Taniguchi, não sei como seria se não fosse a ajuda de você para aprender em tão pouco tempo as análises de esteróis. Você foi fundamental nesse novo conhecimento e pela paciência comigo que sem dúvida guardarei pra sempre. Pelo empréstimo do seu computador durante final de semana, pelos livros, pelos lanches da tarde, pela comida japonesa e por ter o prazer de conhecer o seu filho, ele é lindo!! Muito obrigada por tudo mesmo!

Ao grande Lourival que me chamava de Maria Belém, rs. A paciência em me ajudar nas análises de esteróis, pelas piadas feitas, mas sempre muito sério, pela companhia e por sempre me dizer que as dores na costa é velhice chegando!

A todos do Laboratório de Química Orgânica USP que direto e indiretamente sempre me faziam rir, e que não ligavam tanto pro frio quanto eu.

Carol, Suzi, Rose, Dona Lourdes, aos amigos que fiz em São Paulo e os que me receberam na república que fiquei meu muito obrigado. Obrigada pelos passeios na cidade, pelos almoços e por me ajudar a ganhar peso em tão pouco tempo e ficar endividada também, rs.

Ao mestrando Michel pela ajuda e disposição em fornecer água deionizada nas análises de carbono, muito obrigada amigo.

Aos meus amigos de conversa e companheiros de disciplinas, Rafael Reis, Silvana, Ana Paula, Andressa, Olavo, Sérgio, Uibirá, Yuri, Maurício, Michele, Rafaela, o meu muito obrigado a vocês, pois vocês foram excelentes amigos e me ajudaram muito.

Ao geofísico e amigo Boris pela ajuda na imagem do estudo. Meu muito obrigada por me fornecer também o programa novo do Arcgis e pelo carinho e atenção!!

Ao Jorlivan, por sua ajuda, carinho e atenção. Nunca esquecerei o quanto você me ajudou e pelo carinho quando solicitado! Que Deus lhe recompense.

Ao professor Pina, por permitir assistir as aulas da graduação de geologia para que eu pudesse me familiarizar mais neste mundo geológico.

A minha amiga Luiza Reis, meu carinho e agradecimento pela sua companhia nas viagens, nas análises e nos almoços.

Ao meu Pastor Benjamin de Sousa, pela grande ajuda me dada, pelos conselhos e por sempre orar por mim. Que Deus o recompense. Nunca esqueci o que me disseste que 99% é transpiração e 1% é inspiração! Muito obrigada.

A minha igreja amada, Igreja da Itororó, e a todos que nela frequentam meu muito obrigado! A

eleita do Senhor não descansou em oração por mim. Amo vocês demais!

As pessoas que me ajudaram e que por esquecimento não estão aqui, meu muito obrigado.

Grata estou por tudo que aconteceu, pelas pessoas que conheci, pelos professores que passaram pela minha vida, pelas oportunidades, pelas broncas, pelos conselhos e ensinamentos. Que Deus recompense a cada um com grandes vitórias.

Obrigada por tudo!

## RESUMO

A cidade de Belém do Pará, seus arredores e rios estão sujeitos a impactos diversos devidos principalmente ao aumento da população e carência de saneamento básico. Diariamente são lançados efluentes não tratados na Baía do Guajará, o principal receptor hídrico da região, que causam preocupações para a saúde pública e qualidade ambiental. O presente trabalho objetivou a identificação da contaminação orgânica nos sedimentos superficiais e testemunhos do Estuário Guajará utilizando os esteróides como biomarcadores. Os esteróides têm sido usados como traçadores de aportes naturais e antrópicos, servindo para a identificação das fontes de compostos orgânicos no ambiente aquático. No entanto, o estudo de tais biomarcadores na região norte do Brasil é inédito. Dados de outras regiões foram importantes para fins de comparação e melhoria do conhecimento acerca da composição da matéria orgânica na área da Baía do Guajará. As amostragens de sedimentos superficiais e testemunhos (~50 cm) foram realizadas em janeiro de 2011. Os testemunhos foram coletados em Tucunduba e Icoaraci e os sedimentos superficiais em Tamandaré, Porto da Palha, Ver-o-Peso e Miramar. As análises de esteróis foram feitas por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama. Amostras de sedimentos para análises de clorofila, carbono orgânico total e granulometria também foram preparadas. Diversos esteróides foram identificados (coprostanol, colesterol, epicoprostanol, colestanol, colestanona, coprostanona, estigmasterol, brassicasterol,  $\beta$ -sitosterol,  $\beta$ -sitostanol), tanto os provenientes de fontes naturais quanto antrópicas. As concentrações de coprostanol, esterol de origem fecal, variaram nas amostras superficiais de 0,06 a 5,61  $\mu\text{g g}^{-1}$  de sedimento seco e no testemunho do Tucunduba, 0,02 a 11,23  $\mu\text{g g}^{-1}$  e de Icoaraci, de 0,03 a 0,31  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Dentre as amostras superficiais, notou-se contaminação orgânica elevada no Ver-o-Peso, apesar de tais amostras apresentarem predominância de areia. Para os testemunhos observou-se dois perfis distintos, no Tucunduba os esteróides predominantes no topo do testemunho foram coprostanol, coprostanona, colesterol e colestanol, caracterizando aporte recente de esgoto. Para o testemunho de Icoaraci, notou-se predominância de brassicasterol, estigmasterol, sitosterol e sitostanol, esteróides de origem vegetal. A partir dos dados envolvendo as razões entre as concentrações dos esteróis, constatou-se que a maioria dos pontos investigados apresentou um cenário contaminado por esgotos não tratados, o que é confirmado também pelas altas concentrações absolutas de coprostanol.

A avaliação dessas razões para interpretação dos resultados foi importante para minimizar efeitos da dependência da concentração de esteróis pelo carbono orgânico total e granulometria e melhor utilização dos esteróis como biomarcadores.

Palavras-chave: Sedimentos (Geologia) Guajará, Baía de (PA). Biomarcadores. Esteróides. Esgoto.

## ABSTRACT

The city of Belém of Pará, its surroundings and body waters are subject to environmental impacts due to the increase of local population and poor sanitation conditions. The Guajará bay receives untreated sewage effluents from Belem's catchment area, which is of concern to public health and environmental quality. This study aimed to identify organic contamination in surface sediments and sediment cores of the Guajará estuary using steroids as biomarkers. Steroids have been used since 1960 as tracers of natural and anthropogenic organics in the aquatic environment, however, studies using such compounds in the northern region of Brazil is new. Therefore data from other regions were important for comparison and to improve our knowledge about the composition of organic matter in the Guajará Bay. Samples of surface sediments and sediments cores (~50 cm) were collected in January 2011. The sediments cores were taken from Tucunduba, Icoaraci. Surface sediments were collected in Tamandaré, Porto da Palha, Ver-o-Peso, and Miramar. Steroid analyses were performed using gas chromatography with flame ionization detection. Sediments were sub-sampled for analysis of chlorophyll, total organic carbon and grain size. Several steroids were identified (coprostanol, cholesterol, epicoprostanol, colestanol, colestanona, coprostanona, estigmasterol, brassicasterol,  $\beta$ -sitosterol,  $\beta$ -sitostanol), from both natural and anthropogenic sources. Concentrations of coprostanol, an sterol of fecal origin, in surface samples ranged from 0.06 to 5.61  $\mu\text{g g}^{-1}$  and in the sediments cores of Tucunduba, 0.02 to 11.23  $\mu\text{g g}^{-1}$  and Icoaraci 0.03 to 0.31  $\mu\text{g g}^{-1}$ . For the surface sediment samples, highest coprostanol concentrations were observed at Ver-o-Peso, in contrast to the high sand content of the sediments. For the sediment cores, two different profiles were observed: for Tucunduba the steroids that predominated at high concentrations within the top layers were coprostanol, coprostanona, cholesterol e colestanol, which indicated recent sewage inputs. For Icoaraci, brassicasterol, estigmasterol, sitosterol e sitostanol, steroids of plant sources predominated at higher concentrations. Absolute coprostanol concentrations and steroid concentration ratios indicated that most of the sampling sites were contaminated by untreated sewage. The use of steroid ratios to understand the results was also important to minimize the dependence of the steroids to organic carbon content and granulometry.

Key words: Sediments (Geology) Guajará Bay (PA). Biomarkers. Sterols. Sewage.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura básica de um esteróide. ....	1
Figura 2 - Etapas de transformação do colesterol. ....	4
Figura 3 - Local de estudo, Estuário da Baía do Guajará. ....	10
Figura 4 - Material para coleta de testemunho. A: Tubo PVC. ....	12
Figura 5 - Equipamento utilizado para determinação de parâmetros físico-químicos (A); Determinação de pontos por GPS (B). ....	13
Figura 6 - (A) Montagem de equipamento para fatiamento de testemunho; (B) Testemunho posicionado para fatiamento; (C) Fatiamento realizado com 2 cm de espessura e uma divisão ao meio da fatia; (D) Fatia de 2 cm de sedimento do testemunho. ....	14
Figura 7 - Fluxograma do método para análise de granulometria. ....	16
Figura 8 - Fluxograma do método utilizado para determinação de teor de carbono orgânico em sedimentos. ....	18
Figura 9 - Fluxograma do método para determinação dos esteróis. ....	20
Figura 10 - (A) Extração em Soxhlet por 8 horas; (B) Evaporador Rotativo a Vácuo; (C) Clean-up em coluna; (D) Secura em nitrogênio; (E) Banho; (F) Cromatógrafo a gás; (G) Preparação dos padrões para análise; (H) Mix dos Esteróis e seus padrões internos. ....	21
Figura 11 - (A) Cromatograma do branco das amostras de Tucunduba; (B) Cromatograma dos padrões usados na análise; (C) Cromatograma da amostra de sedimento de Tucunduba (2-4). ....	23
Figura 12 - Diagrama triangular de classificação granulométrica dos valores médios das amostras superficiais. ....	27

Figura 13 - Diagrama triangular de classificação granulométrica das concentrações do testemunho de Icoaraci e Tucunduba. ....	35
Figura 14 - Perfis de concentração de Clorofila a, b e c em função da profundidade do testemunho de Icoaraci (A) e Tucunduba (B). ....	37
Figura 15 - Distribuição vertical de esteróides e estanonas no testemunho de Tucunduba representados em $\mu\text{g g}^{-1}$ COT. ....	40
Figura 16 - Distribuição vertical de esteróis e estanonas no testemunho de Icoaraci representados em $\mu\text{g g}^{-1}$ COT. ....	41

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Informações geoquímicas e analíticas dos esteróides quantificados neste estudo. ...	3
Tabela 2 - Dados da análise de recuperação do padrão interno (5 $\alpha$ -colestano) adicionadas as amostras de testemunho e superficial. ....	25
Tabela 3 - Valores determinado nas análises feitas <i>in situ</i> . ....	26
Tabela 4 - Porcentagem de COT em amostras superficiais. ....	27
Tabela 5 - Concentração de Clorofila em amostras superficiais. ....	28
Tabela 6 - Concentração dos esteróis e estanonas nas amostras superficiais em $\mu\text{g g}^{-1}$ sedimento seco. ....	29
Tabela 7 - Matriz de correlações de Pearson para os componentes dos sedimentos superficiais da Baía do Guajará. Valores em negrito indicam correlações significativas (probabilidade <0,05). ....	30
Tabela 8 - Parâmetros empregados nas amostras superficiais. ....	31
Tabela 9 - Valores das razões baseadas nos parâmetros empregados nas concentrações dos esteróis para confirmação de contaminação nas amostras superficiais. ....	32
Tabela 10 - Granulometria percentual dos sedimentos em termo de areia, silte e argila no testemunho de Icoaraci e Tucunduba. ....	34
Tabela 11 - Porcentagem de carbono orgânico nos testemunhos. ....	36
Tabela 12 - Distribuição das concentrações de esteróides em profundidade do testemunho de Tucunduba representadas em $\mu\text{g g}^{-1}$ sedimento seco. ....	38
Tabela 13 - Distribuição das concentrações de esteróides em profundidade do testemunho de Icoaraci representadas em $\mu\text{g g}^{-1}$ sedimento seco. ....	39

Tabela 14 – Resultado dos parâmetros empregados nos testemunhos de Tucunduba em concentração de $\mu\text{g g}^{-1}$ . .....	43
Tabela 15 – Resultado dos parâmetros empregados nos testemunhos de Icoaraci em concentração de $\mu\text{g g}^{-1}$ . .....	44
Tabela 16 – Matriz de correlações de Pearson para os componentes do testemunho de Icoaraci. Valores em negrito indicam correlação significativa ( $p < 0,05$ ). .....	45
Tabela 17 - Matriz de correlações de Pearson para os componentes do testemunho de Tucunduba. Valores em negrito indicam correlação significativa ( $p < 0,05$ ). .....	45

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>iv</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>v</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>viii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>x</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	<b>xi</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>xiii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 ASPECTOS GERAIS .....	1
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
1.3 OBJETIVOS .....	8
<b>2 ÁREA DE ESTUDO</b> .....	<b>9</b>
2.1 Caracterizações Gerais .....	9
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>12</b>
3.1 PONTOS DE COLETA E AMOSTRAGEM .....	12
3.2 SUB AMOSTRAGEM DE SEDIMENTO .....	14
3.3 ETAPA DE LABORATÓRIO .....	15
3.4 PROCESSAMENTO DE AMOSTRAS .....	15
3.4.1 ANÁLISE DE CLOROFILA A, B e C .....	15
3.4.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA .....	15
3.4.3 ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL .....	17
3.4.4 ANÁLISE DE ESTERÓIS .....	19
3.4.5 CONTROLE DE QUALIDADE DO MÉTODO .....	24
3.4.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....	24
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>26</b>
4.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS .....	26
4.2 ANÁLISE AMOSTRAS SUPERFICIAIS .....	27
4.2.1 GRANULOMETRIA .....	27
4.2.2 CARBONO ORGÂNICO TOTAL .....	27
4.2.3 ANÁLISE DE CLOROFILA A, B e C .....	28
4.2.4 ESTERÓIS NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS .....	28
4.3 ANÁLISE DE AMOSTRAS DE TESTEMUNHOS.....	33
4.3.1 GRANULOMETRIA .....	33
4.3.2 CARBONO ORGÂNICO TOTAL .....	35

4.3.3 CLOROFILA .....	36
4.3.4 ESTERÓIDES NOS SEDIMENTOS DE TESTEMUNHOS .....	37
5 CONCLUSÃO .....	47
REFERÊNCIAS.....	48

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 ASPECTOS GERAIS

Diversos compostos orgânicos tanto naturais quanto os produzidos artificialmente são encontrados na natureza em matrizes como organismos aquáticos, água, solo e sedimentos. Compostos orgânicos de origem específica podem ser utilizados como traçadores e são conhecidos como biomarcadores, marcadores moleculares ou simplesmente marcadores (Eganhouse, 1997).

Eganhouse (1997) divide os biomarcadores em: marcadores biogênicos contemporâneos, biomarcadores fósseis e marcadores antropogênicos.

Os traçadores de aportes naturais e antrópicos como os esteróis tem sido usados desde 1960 (Takada & Eganhouse, 1998) para a identificação das principais fontes de contaminação orgânica em ambientes aquáticos.

A utilização de esteróis como biomarcador de contaminação por esgoto é relevante principalmente para regiões próximas de grandes centros urbanos e industriais, pois torna possível visualizar a presença de fontes de descarga de efluentes que na maioria das vezes recebem apenas tratamento primário (Martins, 2001; Ribeiro, 2002). Tal biomarcador pode funcionar como ferramenta adicional ao uso de coliformes fecais na avaliação da qualidade sanitária, pois tais organismos não resistem a processos de cloração, que é a técnica geralmente empregada no tratamento de esgotos (Gonçalves, 2003).

A figura 1 esquematiza a estrutura química de um esteróide. Quando os esteróides apresentam grupos funcionais, como o álcool ( $-OH$ ) e cetona ( $=O$ ), recebem terminologia referente ao grupo ou função química (por exemplo: esterol, estanona, estenona) (Morrison & Boyd, 1990).

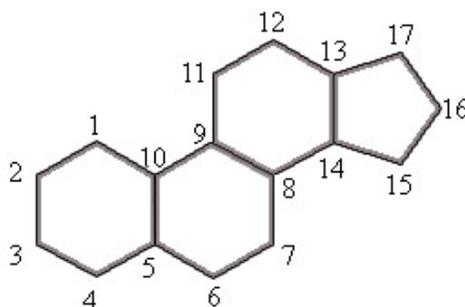


Figura 1- Estrutura básica de um esteróide.  
Fonte: Morrison & Boyd (1990).

Devido à baixa solubilidade dos esteróides em água, há uma tendência desses compostos de se associarem ao material particulado e de se acumularem nos sólidos presentes no esgoto. Uma vez sedimentados, os esteróis podem ser melhor preservados e apresentar maior resistência à degradação em ambientes anóxicos (Nguyen et al.,1995).

Colesterol, campesterol,  $\beta$ -sitosterol,  $\beta$ -sitostanol e colestanol são esteróis provenientes de fontes naturais e estão geralmente presentes em sedimentos marinhos considerados não contaminados por esgoto. Já os sedimentos contaminados por esgoto compreendem todos estes esteróis, além de coprostanol e epicoprostanol em concentrações significativas (Venkatesan & Kaplan, 1990). Estanonas, como as coprostanonas, também podem estar presentes em sedimentos contaminados (Grimalt et al. 1990).

A tabela 1 sumariza informações geoquímicas e analíticas sobre os esteróis comumente utilizados como biomarcadores.

Tabela 1 - Informações geoquímicas e analíticas dos esteróides quantificados neste estudo.

<b>ESTERÓIDES</b>	<b>INFORMAÇÕES GEOQUÍMICAS/ANALÍTICAS</b>	<b>PM</b>	<b>PONTO DE FUSÃO (°C)</b>
<b>Androstanol (5<math>\alpha</math>-androstan-3<math>\beta</math>-ol)</b>	Composto utilizado como padrão interno	276,5	-
<b>Colestano (5<math>\alpha</math>-colestano)</b>	Composto utilizado como padrão interno	372,67	78-80
<b>Colestanol (5<math>\alpha</math>-colestan-3<math>\beta</math>-ol)</b>	Produzido por Dinoflagelados, Diatomáceas (em menores proporções) e redução bacteriana do colesterol	388,67	143-144,5
<b>Colesterol (Coolest-5-en-3<math>\beta</math>-ol)</b>	Produzido por fito e zooplâncton	386,65	148-150
<b>Coprostanol (5<math>\beta</math>-colestan-3<math>\beta</math>-ol)</b>	Principal indicador de contaminação fecal	388,67	105-106
<b>Epicoprostanol (5<math>\beta</math>-colestan-3<math>\alpha</math>-ol)</b>	Presente em esgoto tratado	388,67	112-113
<b>5<math>\alpha</math>-Colestanona (5<math>\alpha</math>-colestan-3-one)</b>	Presente em esgoto degradado, Ambiente óxido	386,65	61-62
<b>Estigmasterol (24-etilcolest-5,22(E)-dien-3<math>\beta</math>-ol)</b>	Produzido por Plantas superiores	412,69	166-168
<b><math>\beta</math>-sitosterol (24-etilcolest-5-en-3<math>\beta</math>-ol)</b>	Produzido por plantas superiores e algumas classes De fitoplâncton	414,71	140-142
<b><math>\beta</math>-sitostanol (24-etil-5<math>\alpha</math>-colestan-3<math>\beta</math>-ol)</b>	Idem ao $\beta$ -sitosterol e também Produto de degradação	-	-
<b>5<math>\beta</math>-Coprostanona (5<math>\beta</math>-colestan-3-one)</b>	Presente em esgoto degradado, Ambiente óxido	386,65	129-130
<b>Brassicasterol (24-metil-colest- 5,22E-dien-3<math>\beta</math>-ol-28<math>\Delta</math><sup>5,22E</sup>)</b>	Produzido por Diatomáceas, Primnesiófitas e Dinoflagelados	-	-

Legenda: PR- Padrão de Recuperação; PI- Padrão Interno; PM- Peso molecular.

Fonte: Modificado de Steraloids (2006); NCB (2006).

O coprostanol (5 $\beta$ (H)-colestan-3 $\beta$ -ol) utilizado como indicador de poluição fecal, está associado às fezes de animais superiores. Este composto é resultado da ação microbiana sobre o colesterol. A figura 2 apresenta essas etapas de transformação do colesterol por hidrogenação direta e via os intermediários colesteno e colestano (Grimalt et al., 1990).

O epicoprostanol (5 $\beta$ (H)-coletan-3 $\beta$ -ol), um estereoisômero do coprostanol, não é encontrado em grande concentração nas fezes humanas, porém pode ocorrer a partir de

processos de digestão aeróbica em estação de tratamento de esgoto (LeBlanc et al., 1992).

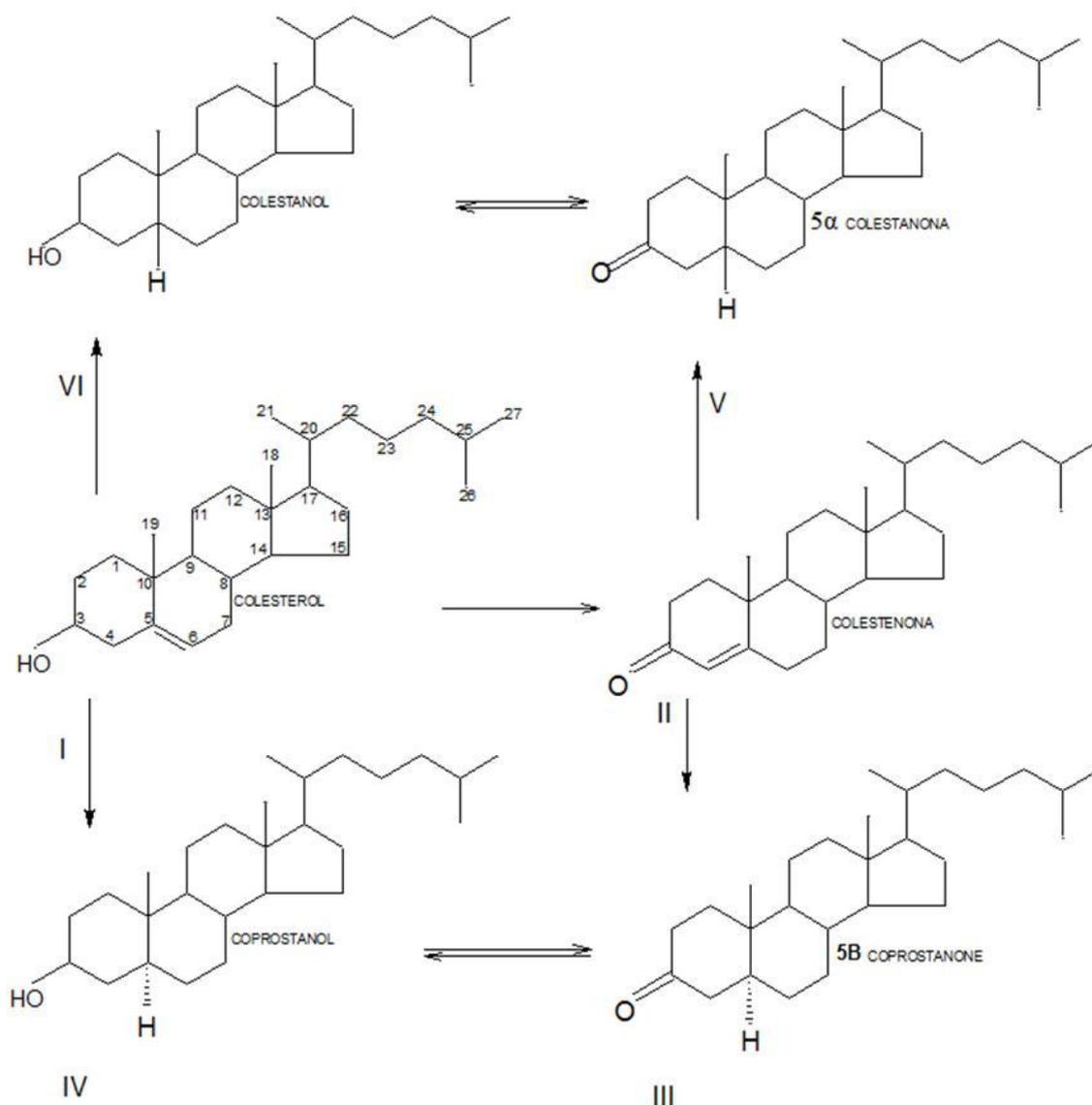


Figura 2 - Etapas de transformação do colesterol.

Fonte: (Grimalt et al., 1990).

A utilização de esteróides como biomarcadores visa contribuir com os conhecimentos a cerca da geoquímica orgânica na região costeira a partir da análise de sedimentos.

Recentemente Koch et al (2011) investigaram a degradação microbiana de triterpenóis e sitosterol sedimentares provenientes de mangue da região de Bragança (Nordeste do Pará) e observaram que tais biomarcadores são adequados para estudos sobre a paleovegetação da região. Até o presente, no entanto, dados sobre as concentrações e distribuição de esteróis nos ambientes estuarinos amazônicos ainda são escassos para avaliar a contribuição antrópica, assim, dados de outras regiões são importantes para fins de comparação e melhoria do

conhecimento acerca do aporte de matéria orgânica para a área de estudo em questão.

## 1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Vários estudos têm sido feitos para avaliar o uso de esteróides como biomarcadores de contaminação no ambiente marinho. Além de ser eficaz em averiguar o “histórico” do impacto de uma área, visto o seu tempo de permanência no sedimento quando acoplado a informações sobre a entrada de esgoto no ambiente ou por ação natural.

Hatcher e McGillivray (1979) utilizaram porcentagem de coprostanol com relação aos esteróis totais. Este método deve ser realizado com o cálculo de vários esteróis para melhor determinação do grau de contaminação por esgoto.

Grimalt et al. (1990) aplicaram as amostras de sedimentos e águas estuarinas no delta do Rio Ebro (Espanha) e determinaram concentrações de coprostanol entre 1.000 e 390.000  $\mu\text{g g}^{-1}$  de sedimento, considerado um dos mais altos registrados no local. Utilizaram índices entre os isômeros derivados do colesterol e colestano, considerando que concentrações elevadas ( $>0,7$ ) são indicadores de contaminação crônica no meio ambiente.

Writer et al. (1995) propôs que concentrações de coprostanol superiores a 0,10  $\mu\text{g g}^{-1}$  está associada com a introdução de esgoto.

Kawakami (1999) utilizou coprostanol como indicador químico em sedimentos marinhos nas praias de São Paulo (Ubatuba, Santos e Baía do Araçá, São Sebastião). As concentrações absolutas de coprostanol ficaram entre 0,02 a 5,91  $\mu\text{g g}^{-1}$  e concluiu que os pontos estudados apresentaram áreas poluídas e que as concentrações de coprostanol foram viáveis como indicadores auxiliares para detecção da contaminação por esgoto urbano.

Azevedo (2003) identificou os esteróis dominantes na cidade de Goytacazes, Rio de Janeiro e obteve relação de carbono orgânico e nitrogênio com os esteróis (colesterol, campesterol,  $\beta$ -sitosterol, estigmasterol) nos sedimentos de sistemas aquáticos. Os esteróis C29 foram mais abundantes, enfatizando a alta contribuição de plantas superiores por matéria orgânica. Já no rio Ururaí, houve predomínio de colesterol, refletindo a contribuição de algas/bactérias, demonstrando contribuição mista de plantas superiores e algas/ zooplâncton.

Na Enseada de Botafogo, Rio de Janeiro, Carreira (2005), comparou a utilização de coprostanol e marcadores biológicos (*E. coli* e coliformes totais) para identificação de contaminação fecal e obteve valores de coprostanol de 1,4 a 105  $\text{mg g}^{-1}$ , que é um indicativo de que a área estudada é altamente contaminada por esgoto.

Martins et al. (2005) utilizaram esteróis totais e coprostanol para avaliar a entrada de esgoto humano na Baía do Almirantado, Antártida. As análises demonstraram que apenas os pontos localizados até 400m desde a saída de esgotos apresentaram contribuições provenientes na estação brasileira. Baixas concentrações de coprostanol ( $0,01$  a  $14,0 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e alta concentração de colesterol ( $0,08$  a  $3,93 \mu\text{g g}^{-1}$ ) em pontos distantes puderam ser atribuídas a fontes naturais, como os mamíferos marinhos e organismos planctônicos.

Martins (2008) utilizou os esteróis como marcadores orgânicos para avaliação de contaminação por esgoto em sedimentos superficiais na Baía de Santos, São Paulo. Sendo o coprostanol o esterol predominante com concentração de  $8,51 \mu\text{g g}^{-1}$  no ponto da desembocadura do emissário de submarino de Santos. Nos demais pontos foram predominantes os esteróis colesterol, estigmasterol e  $\beta$ -sitosterol tendo influência de material terrígeno.

Carreira (2009) verificou valores de coprostanol ( $0,01$  a  $0,43 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e sitosterol ( $5,7$  a  $9,4 \mu\text{g g}^{-1}$ ) como os esteróis predominantes na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro que permitiu avaliar as contribuições de matéria orgânica autóctona e alóctona nos sedimentos, incluindo a influência de atividades antrópicas. Observou que os aportes de origem continental, principalmente de floresta de manguezais, era o principal contribuinte de matéria orgânica nos sedimentos.

Araújo (2011) observou concentração de coprostanol de  $5,65 \mu\text{g g}^{-1}$  nos primeiros centímetros do testemunho coletado em Mandaú-Manguaba, Alagoas, e de colesterol e colestanol com valores na superfície de  $0,65$  a  $17,28 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $0,75$  a  $8,67 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. Concluiu que os sedimentos possuem contaminação moderada em relação há outros existentes da região.

Segundo Martins (2011), no estuário de Paranaguá, Paraná, os valores obtidos de coprostanol foram considerados altos apenas nos locais próximos a cidade com valores de  $0,01$  a  $2,22 \mu\text{g g}^{-1}$ , sendo que esteróis de entrada terrestre foram detectados ( $\beta$ -sitosterol) próximos a áreas de mangue, rios não contaminados e semi-fechados com concentração de  $0,05$  a  $2,74 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Já na região norte do Brasil até o presente momento não há levantamento sobre a distribuição de esteróis como biomarcadores para caracterização dos ambientes.

Pinheiro (1987) detalhou um estudo sedimentológico e hidrodinâmico do estuário do Guajará que pode servir como base para estudos de diluição e dispersão de poluentes.

Cordeiro (1987) realizou um levantamento hidrogeoquímico desde o rio Guamá,

próximo a foz, até Mosqueiro determinando os resultados analíticos em época de estiagem ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) demonstrando concentrações elevadas provenientes de águas oceânicas que sofrem modificação temporariamente em características físico-químicas e hidrogeoquímicas das águas, tendo seus resultados úteis para compreensão do quadro ambiental do estuário e para a questão da poluição.

A maioria dos estudos conduzidos no estuário do Guajará sobre poluição de sedimentos e águas superficiais, por exemplo, são sobre a distribuição de metais pesados (Mazzeo, 1991).

Ribeiro (1992) avaliou a qualidade da água dos lagos Bolonha e Água Preta que abastecem Belém e também as concentrações de metais pesados dos lagos e dos rios Guamá e Aurá, e concluiu que as situações gerais dos mananciais necessitam de ação imediata para minimizar o impacto ocasionado por lançamento de efluentes em seus arredores.

Nascimento (1995) avaliou a distribuição de poluentes metálicos e orgânicos (hidrocarbonetos poli-aromáticos (PAH) e derivados de combustão natural e antrópica) em sedimentos de fundo dos canais Una, Reduto, Tamandaré, Quintino e obteve valores elevados de concentração das frações granulométricas dos sedimentos e das fases geoquímicas.

Pereira (2001) avaliou o grau de contaminação dos sedimentos da Baía do Guajará em análises químicas (matéria orgânica, metais pesados, nitrogênio total, fósforo e carbono orgânico) e mineralógicas em 2 áreas localizadas na margem direita da baía e na porção sul do estuário, chegando a conclusão que valores de fósforo (816 mg/kg) e carbono orgânico com média de 1,15% peso da amostra, demonstraram influência dos efluentes domésticos no estuário.

Carvalho (2002) estudou a influência do lançamento de esgoto sobre a qualidade dos sedimentos da orla da baía do Guajará. Sendo que na área entre o canal do Una e o distrito de Icoaraci obteve média de 2,6% em peso de matéria orgânica, tendo como conclusão a forte ação antropogênica na qualidade dos sedimentos do estuário.

Segundo Pereira e Mendes (2003), o tratamento e a distribuição de água na grande Belém ainda sofre bastante prejuízo. As redes coletoras do bairro da Cidade Velha lançam esgoto no Canal do Tamandaré, enquanto os bairros centrais (Centro, Reduto, Umarizal e Nazaré) são interligados com a estação elevatória do Una, que destina este material residual para a Baía do Guajará, sendo um dos fatores para contaminação do ambiente.

Nascimento (2006) relata que a rede de drenagem da região de Belém lança diretamente no estuário guajarino, resíduos líquidos e sólidos provenientes de esgoto

domésticos e industriais, sendo eles, gasolina, lixo, metais pesados e etc.

Oliveira (2009) utilizou a metodologia de Pb em microinvertebrados sugerindo ser utilizados como bioindicadores em monitoramento ambiental na Baía do Guajará.

Dentro deste contexto, a determinação de esteróis em sedimentos será utilizada para se compreender o grau de contaminação no estuário guajarino e identificar as fontes naturais e antrópicas de matéria orgânica.

### 1.3 OBJETIVOS

- O presente trabalho objetiva avaliar a contaminação orgânica em sedimentos superficiais e testemunhos da Baía do Guajará através do uso de esteróis como biomarcadores.

Os objetivos específicos:

- Avaliar a concentração de esteróis em sedimentos e caracterizar os pontos críticos de maior ou menor impacto por esgoto, baseado no tipo de ocupação das margens do estuário;
- Identificar e Fornecer linha de base sobre a matéria orgânica antrópica e natural utilizando esteróis naturais (material fecal e efluente doméstico) e antropogênicos (marinha e/ou terrestre).

## 2 ÁREA DE ESTUDO

### 2.1 CARACTERIZAÇÕES GERAIS

A Baía do Guajará (Figura 3) possui uma área total de 87.400 km<sup>2</sup> estando localizada a sudeste da foz do rio Amazonas, aproximadamente a 100 km de distância do Oceano Atlântico, na margem direita do rio Pará. Na margem leste da baía, localiza-se a cidade de Belém, capital do estado do Pará. A margem oeste é composta por um conjunto insular cuja maioria das ilhas integra a área do município de Belém (Gregório & Mendes, 2009).

Nos setores oeste e leste do estuário, Corrêa (2005) caracterizou diferenças marcantes na dinâmica sedimentar e de circulação. Ambas as áreas são fortemente modeladas por correntes de maré e fluviais.

No período chuvoso as altas descargas fluviais impedem a penetração das águas salobras, enquanto que no período seco a maré salina é capaz de penetrar nas porções mais internas do estuário, principalmente durante as marés de sizígia (Pinheiro, 1987).

No caso da Baía do Guajará, uma importante fonte de contaminação orgânica é proveniente do esgoto diariamente lançado nas águas. Segundo IBGE (2002), a cidade de Belém lança um volume de 5.925 m<sup>3</sup>/dia de esgoto *in natura* na Baía do Guajará e rio Guamá, isto caracteriza a ocupação territorial desenfreada e carência dos serviços básicos, aliada a falta de infraestrutura de coleta, tratamento e desestruturização dos sistemas de saneamento, facilitando a disseminação e a proliferação de doenças e degradação ambiental.

Tal despejo diário se dá pelo crescimento populacional intensificado nos anos 80. A extensão das ocupações urbanas em áreas alagadas provocou o desmatamento das margens, a erosão e o consequente assoreamento dos rios. Isso diminuiu a profundidade e a capacidade de contenção do volume d'água transportado pelos rios, ameaçando a saúde humana quando aumenta a vazão e intensificando o problema da drenagem (Aguiar & Ferreira, 1995).

A partir de 1993 foi iniciada a implantação das unidades de coleta e tratamento de esgotos do Programa de Recuperação da Bacia do Una, do Programa de Ação Social em Saneamento (Prosanear), que serviu para atenuar a falta de infraestrutura do sistema de Belém, no entanto, até os dias de hoje esta obra não é suficiente para atender a população (Barbosa e Silva, 2002).

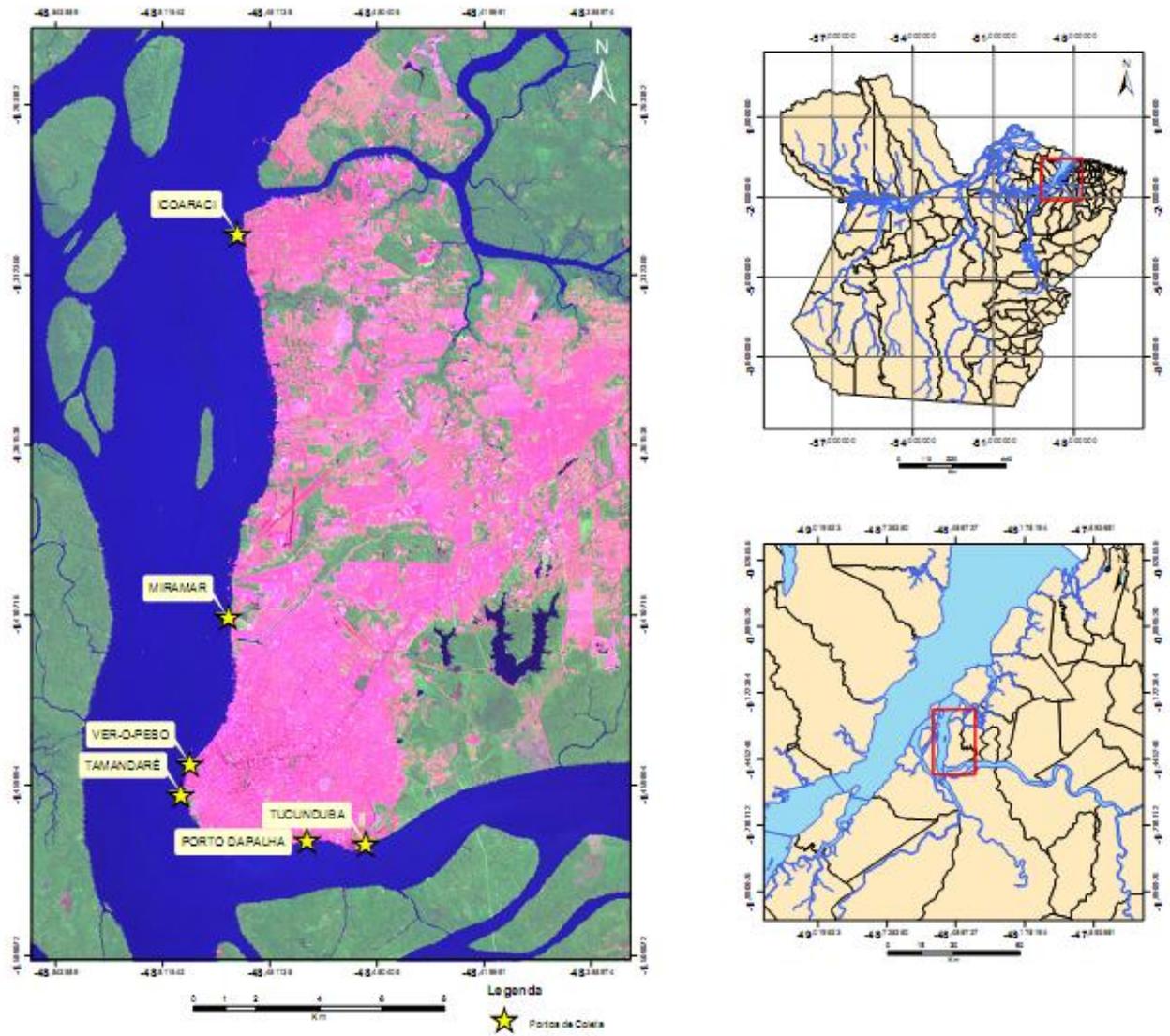


Figura 3- Local do estudo, Estuário da Baía do Guajará.

A sua vegetação é caracterizada por ser interligada aos fatores geomorfológicos, caracterizados em três aspectos: floresta densa sendo associada aos terrenos mais elevados ditos de terra firme; vegetação de várzea relacionada pela elevação de maré ocasionando inundações tendo deposições de argila ricas em matéria orgânica (Gonçalves, 2005); e florestas secundárias que são as áreas desmatadas que ocupam boa parte da região (Jupiassú e Filho, 1974).

Segundo Lima (1956) nas várzeas muito baixas, associadas à áreas de deposição recente de sedimentos, predomina espécies de vegetação como: **Aninga** (*Montrichardiaarborescensschott*), **Mururé** (*Eichhorniaazureakunth*), **Canarana** (*Panicumelephantipes*) e outras espécies. E nos terrenos mais altos, ocorrem as florestas densas, que por sua vez compõem uma grande diversidade e predominância de dicotiledôneas.

Quanto à condição climática de Belém, se distingue de regiões do Estado mais distantes da baía e da planura até o oceano. É quente e úmido, sendo próximo do Af de Köppen, com temperaturas de 23 a 32°C, mas normalmente com variações diárias pequenas de 2 a 3 graus e com umidade relativa do ar média de 85%. O período mais chuvoso é de dezembro a maio, sendo o mais seco de junho a novembro. A precipitação pluviométrica anual está entre 2.500 e 3.000 mm (Ramos, 2004).

Mesmo em condições de ventos fracos, a dinâmica da água superficial da baía do Guajará é considerada relativamente agitada, pois além da ação das marés, conta-se com a presença de ondulações irregulares, definindo um fluxo turbulento, ocasionando a mistura das águas e a ressuspensão quase que constante dos sedimentos de fundo e margens (Pinheiro, 1987).

De uma maneira geral, a poluição das águas do estuário do Guajará tem origem variada, mas um dos principais responsáveis é o lançamento direto, sem qualquer tratamento de esgoto proveniente das residências e indústrias (Carvalho, 2002).

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 PONTOS DE COLETA E AMOSTRAGEM

A etapa de amostragem foi realizada no período chuvoso do mês de janeiro de 2011 nos dias 20 e 21, nos pontos de Icoaraci, Miramar, Tamandaré, Tucunduba, Ver-o-Peso e Porto da Palha (Figura 3), localizados na parte sul do estuário.

As amostras de testemunho foram coletadas manualmente, utilizando-se de tubos de PVC rígido, com diâmetro de 16", que foram introduzidos no substrato, com uma altura de aproximadamente 50 cm de profundidade. A figura 4 mostra os componentes para coleta de testemunho contendo o tubo de PVC, para fatiamento e sub-amostragem.



Figura 4 - Material para coleta de testemunho.

A : Tubo PVC.

O material coletado foi utilizado para análises sedimentológicas e químicas e a localização dos pontos foram feitas pelo sistema de posicionamento global por satélite (GPS), marca GARMIN, modelo GPSMAP 76csx.

Em cada amostra superficial foi necessário da ajuda de uma colher de inox para auxiliar na coleta do sedimento superficial, tendo cada amostragem a sua profundidade variando de 1 a 3 cm. As amostras superficiais e de testemunhos foram armazenadas em isopor e conservadas em gelo até chegada à UFPA e remanejados para o freezer para seu

condicionamento em bandejas de alumínio de aproximadamente 300g de capacidade, previamente mufladas e posteriormente congeladas para análise. Dados de temperatura, salinidade, condutividade e potencial redox foram determinados *in situ* na água superficial com equipamento portátil modelo FIELD LAB PH (Figura 5).



Figura 5- Equipamento utilizado para determinação de parâmetros físico-químicos (A); Determinação de pontos por GPS (B).

### 3.2 SUBAMOSTRAGEM DE SEDIMENTO

Em laboratório os 2 testemunhos de 16 polegadas (16'') foram fatiados em intervalos de 2 cm, a partir de um controle manual de espessura das fatias. Após o fatiamento, as amostras foram divididas em 50% para análise geoquímica e 50% para análises de granulometria. E em cada etapa de divisão era lavada a espátula e as amostras eram armazenadas em bandejas de alumínio para posterior análise, como visto na figura 6 abaixo.



Figura 6- (A) Montagem de equipamento para fatiamento de testemunho; (B) Testemunho posicionado para fatiamento; (C) Fatiamento realizado com 2 cm de espessura e uma divisão ao meio da fatia; (D) Fatia de 2 cm de sedimento do testemunho.

### 3.3 ETAPA DE LABORATÓRIO

A preparação das amostras de sedimento consiste na secagem, desagregação em almofariz e pistilo (de porcelana), quarteamento e pesagem para início das análises de granulometria e de geoquímica.

### 3.4 PROCESSAMENTO DE AMOSTRAS

#### 3.4.1 ANÁLISE DE CLOROFILA (A,B,C1+C2)

Este método fornece um procedimento para determinação de clorofila (A, B, C1+C2) determinada por espectrofotometria de acordo com o método tricômico de Jeffrey e Humphrey (1975) e equações monocromáticas de Lorenzen, descrito por Arar (1997), utilizando acetona 90% como extrator orgânico.

As amostras foram transferidas para tubos de centrifugação e devidamente pesadas em balança analítica com valores de 3 a 4 g e estocadas no freezer a uma temperatura de -20°C até o momento de sua extração.

A extração foi realizada com 90% de acetona com pipeta volumétrica de 10 mL e colocada em Ultrassom por 15 minutos. Logo em seguida é mantido no freezer por 2 horas e levada para centrifugação por 15 minutos e analisada no espectrofotômetro.

Valores de absorbância da amostra foram medidos em quatro comprimentos de onda (630, 647, 664 e 750 nm) que foram utilizados nas equações tricômicas. Para a concentração de feofitina, os valores de absorbância foram medidos de 665 a 750 nm com e sem acidificação nas amostras.

#### 3.4.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Em laboratório foi feito o tratamento inicial que consistia em secagem das amostras e sub-amostragem de sedimento em saco plástico.

A amostra de sedimento foi imersa em água destilada para retirada de sal. A amostra não apresentou vestígios de sal e nem de excesso de espuma ou floculação. Cada amostra foi deixada em descanso depois de agitação com bastão de vidro e levada a secura a 50°C em estufa.

Após a secura, é necessário desagregar, quartear e pesar 3 gramas de sedimento em

balança analítica de precisão para remoção de matéria orgânica (método químico de oxidação) utilizando Peróxido de Hidrogênio ( $H_2O_2$ ) de acordo com Jorge (1980), figura 7.

Primeiramente é umedecido com água destilada (32 mL) o sedimento e adicionado 8 mL de  $H_2O_2$  na amostra para reação e deixado em repouso até o desaparecimento total da reação.

A adição da aplicação de  $H_2O_2$  foi repetida até cessar a reação por espuma ou efervescência. Na segunda aplicação de peróxido foi colocado mais 8 mL e 15 mL na última até cessar a queima de matéria orgânica. Adicionou-se água destilada logo em seguida para lavagem do sobrenadante de  $H_2O_2$  até obtenção de cor transparente e sem odor.

A amostra foi levado a secar a temperatura de  $50^\circ C$ , e em seguida, adicionou-se 6 mL de dispersante químico- solução de Pirofosfato de Sódio (Concentração  $44,6 \text{ g L}^{-1}$ ), sendo realizado 24 horas antes de levar para o granulômetro.

A amostra foi colocada em ultrassom por 15 minutos encaminhada para granulômetro a Laser (marca FRITSCH, modelo AnalyseTT 22 MicroTec Plus) com faixa de varredura de nm a 2 mm (argila a areia muito grossa).

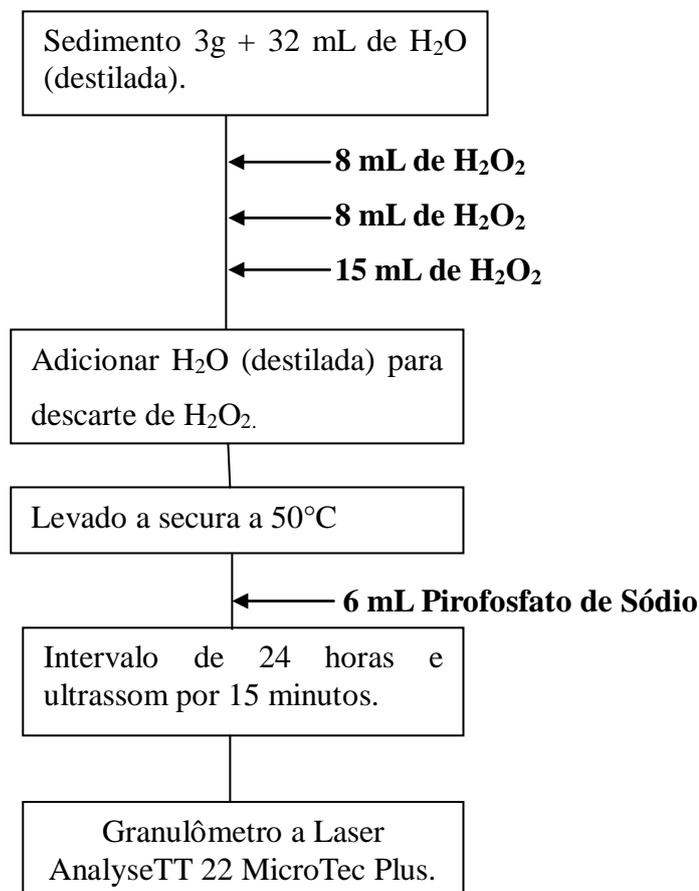


Figura 7- Fluxograma do método para análise de granulometria.

### 3.4.3 ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

A metodologia empregada para determinação de carbono orgânico total foi adaptada de Gaudette et al. (1974). Este método é aplicável a sedimentos recentes caracterizados por um conteúdo com 58% de matéria orgânica oxidável. A figura 8 esquematiza o método empregado.

Foi necessário realizar um tratamento preliminar, utilizando para cada amostra bandeja de alumínio submetido à secagem por estufa a 50°C. Posteriormente, o sedimento foi peneirado em malhas de Nylon de 350 mesh.

Adicionou-se 10 mL de solução de dicromato ( $K_2Cr_2O_7$  1N) e 20 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado em uma quantidade de 0,3 g de sedimento (seca e peneirada), sob agitação constante durante 30 minutos em uma chapa de aquecimento. Em seguida fez-se diluição com água deionizada para um volume aproximado de 200 mL, adicionando 10 mL de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$  85%) e deixando a solução esfriar a temperatura ambiente.

A titulação do excesso de dicromato ( $K_2Cr_2O_7$ ) foi feita com solução de sulfato ferroso amoniacal,  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (0,5N), em presença de 15 gotas de defnilamina (difenilaminossulfonato de bário) como indicador para teor de carbono orgânico (a coloração se altera de verde para cinza-azulado e finalizando com verde brilhante).

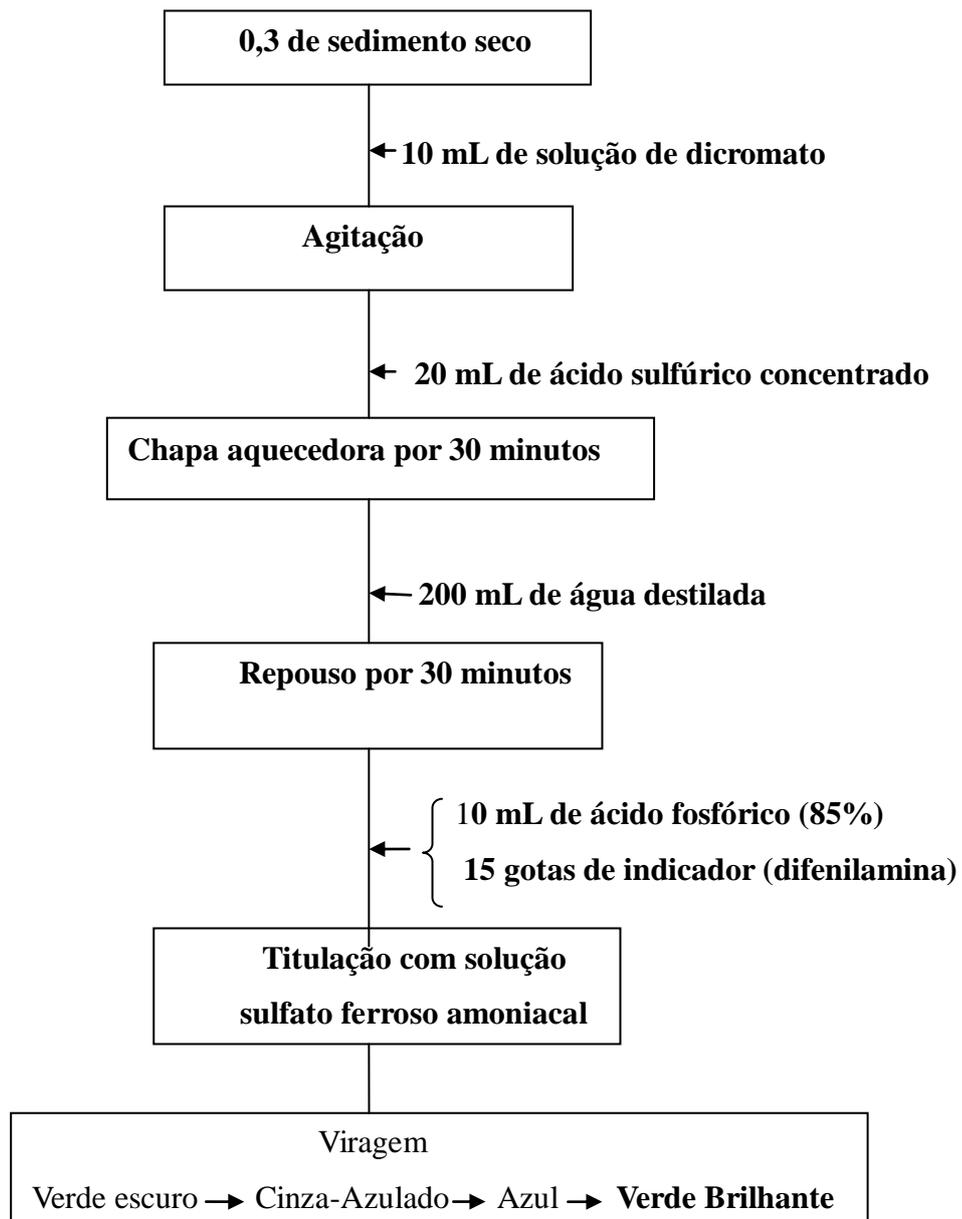


Figura 8- Fluxograma do método utilizado para determinação de teor de carbono orgânico em sedimentos.

Fonte: Martins, 2001.

### 3.4.4 ANÁLISE DE ESTERÓIS

A metodologia empregada para as análises de sedimentos está descrita em Kawakami & Montone (2002). O procedimento analítico foi realizado no Laboratório de Química Orgânica Marinha do Instituto Oceanográfico pela USP. O fluxograma da figura 9 resume o método empregado.

As amostras de sedimentos foram secas em estufa a 50°C. Após secagem, as amostras foram homogeneizadas em almofariz com pistilo e acondicionadas em bandejas de alumínio e protegidas com papel alumínio até o momento da análise. As amostras foram transferidas para cartucho de vidro com placa porosa de 30 mL do aparelho Soxhlet e o manuseio foi feito com pinça e papel alumínio para que não houvesse interferência com problemas de contaminação.

Para cada análise, partiu-se de 10 g de sedimento que foi extraído com 80 mL etanol destilado, em extrator Soxhlet durante 8 horas. Adicionou-se 100 µL de 5α-colestano como padrão interno para cada amostra. O extrato obtido foi concentrado a aproximadamente 1,0 mL em evaporador rotativo a vácuo a 50-65° C.

Os padrões utilizados foram 5α-colestano (padrão interno 50 ng µL<sup>-1</sup>), e o mix de esteróides coprostanol, coprostanona, colestanona, colesterol, colestanol, campesterol, estigmasterol, β-sitosterol (50 ng µL<sup>-1</sup>, mix-OLS1) e brassicasterol, ergosterol, ergostanol e β-sitosterol (50 ng µL<sup>-1</sup>, mix-OLS2).

O extrato concentrado foi submetido à cromatografia de absorção (clean-up) em uma coluna com placa porosa contendo 2 g de alumina (5% desativada) e sulfato de sódio, eluído em 15 mL de etanol.

O eluído foi levado ao evaporador rotativo a vácuo para secar, ressuspendido com diclorometano e transferido para frascos afunilados com tampas esmerilhadas. Em seguida, foram adicionados 40 µL do reagente trimetil-sílico (BSTFA+TMCS, 99:1) para reação de derivatização. Esta reação transforma os esteróis em compostos mais voláteis para a análise por cromatografia a gás. As misturas assim formadas foram aquecidas por 1,5 hora em banho de 65-70°C. O excesso de reagente foi levado à secar sob fluxo de nitrogênio e seus resíduos foram redissolvidos com 100 µL de 5α androstanol (50 ng µL<sup>-1</sup>) + 90 µL de n-hexano transferidos para vials.

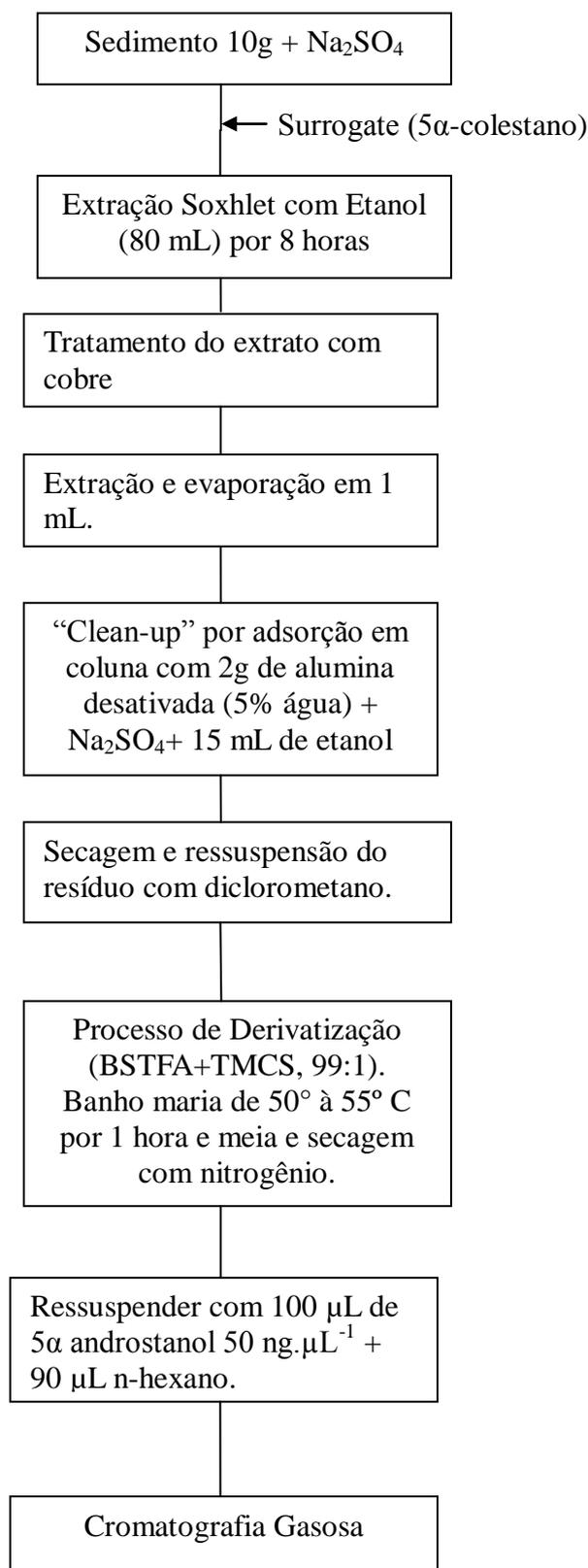


Figura 9 - Fluxograma do método para determinação dos esteróis.

Os materiais e as condições gerais do laboratório estão ilustrados na figura 10.

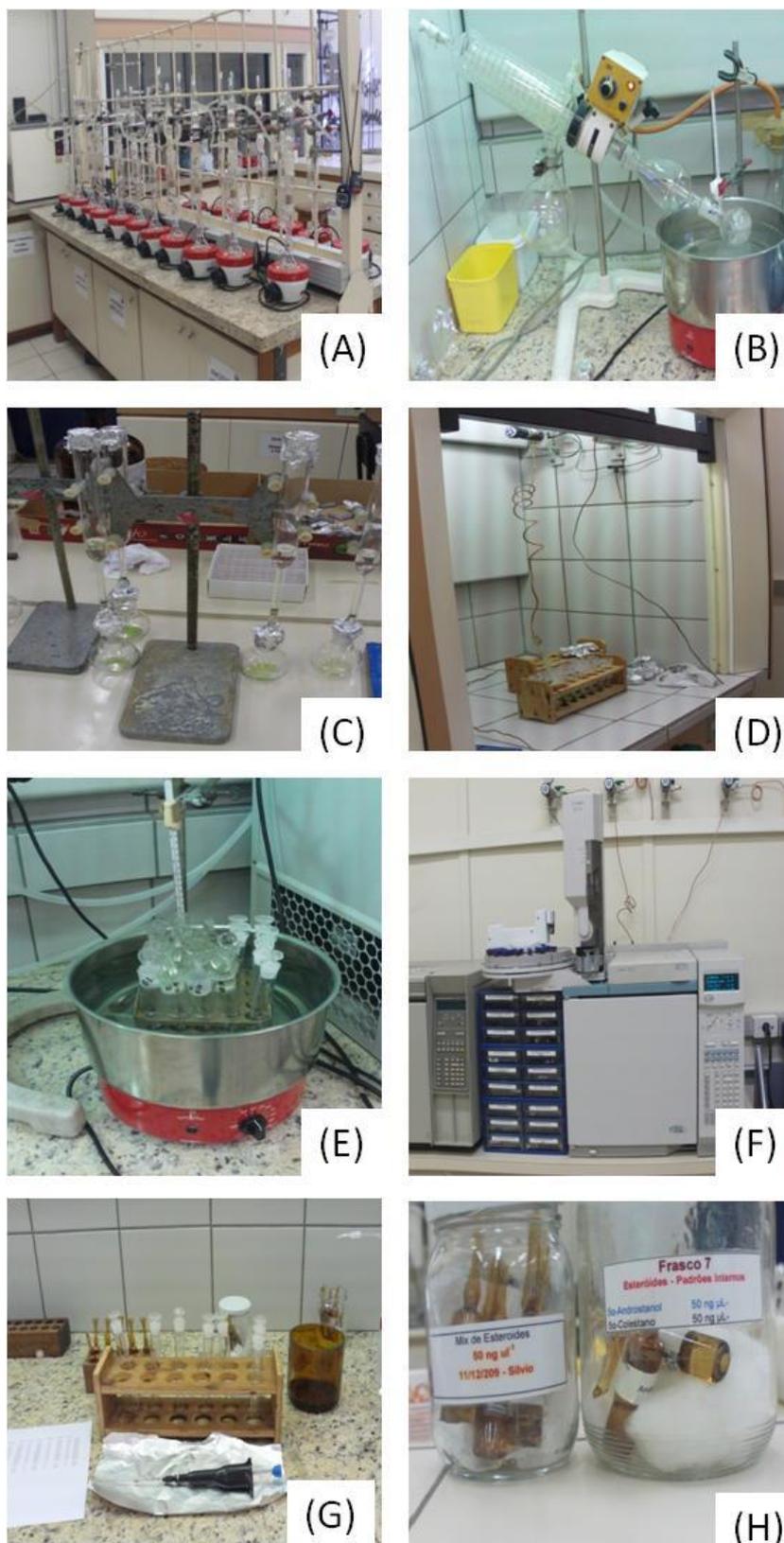


Figura 10 - (A) Extração em Soxhlet por 8 horas; (B) Evaporador Rotativo a Vácuo; (C) Clean-up em coluna; (D) Secura em nitrogênio; (E) Banho; (F) Cromatógrafo a gás; (G) Preparação dos padrões para análise; (H) Mix dos Esteróis e seus padrões internos.

A amostra foi injetada em um cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama, marca Agilent 19091J-015 HP-5, modelo 6890 Series GC System. Os dados de condições cromatográficas encontram-se abaixo:

- Volume da injeção: 1,0  $\mu\text{L}$
- Modo de injeção: Splitless/ $\text{H}_2$
- Temperatura do injetor: 280°C
- Pressão: 4.91 psi.
- Fluxo total 507 mL/min.
- Gás Complementar: 20 mL por 2 minutos
- Temperatura do detector: 325°C
- Fluxo dos gases do detector:
  - 40 mL de  $\text{H}_2$  por minuto
  - 45 mL de  $\text{N}_2$  por minuto
- Fase estacionária de 5% fenil-metil-silicona
- Coluna capilar de dimensões 50,0 m X 320  $\mu\text{m}$  X 0,17  $\mu\text{m}$  nominal.

O programa HPCHEM, foi utilizado na quantificação das amostras, feito através da comparação dos fatores de resposta entre cada composto, padrão interno (5 $\alpha$ -colestano) e curva de calibração. A calibração para cada análise foi feita utilizando padrão dos esteróis em intervalo de concentração (0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 ng  $\mu\text{L}^{-1}$ ).

A figura 11 ilustra os cromatogramas em que são identificados os picos dos esteróis para o branco, padrões e amostras de sedimento. As concentrações de esteróis presentes no branco foram descontadas das amostras de sedimento.

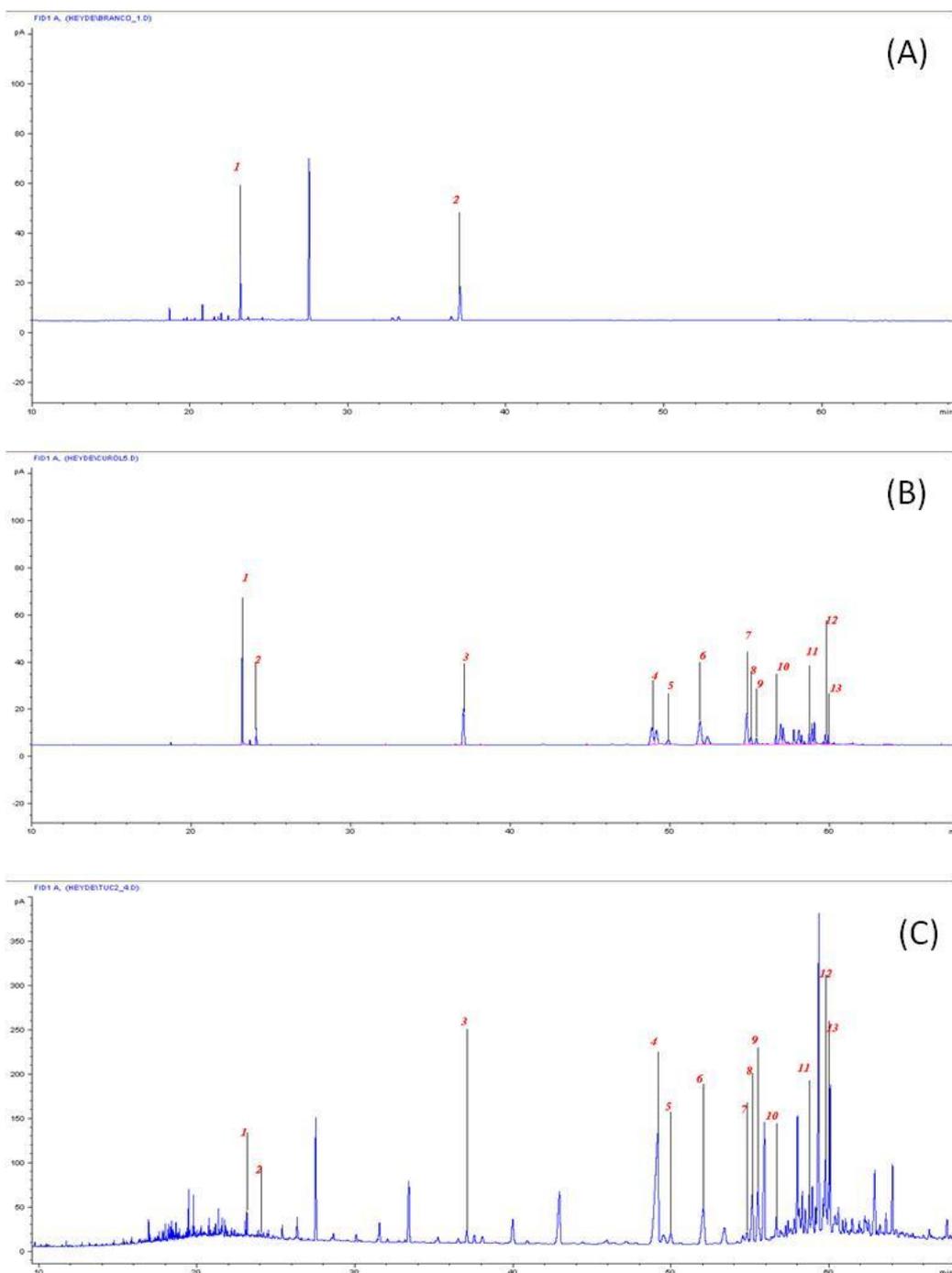


Figura 11 - (A) Cromatograma do branco das amostras de Tucunduba; (B) Cromatograma dos padrões usados na análise; (C) Cromatograma da amostra de sedimento de Tucunduba (2-4). \*1- androstanol não derivatizado; 2- androstanol derivatizado; 3- 5 $\alpha$  colestano; 4- coprostanol; 5- epicoprostanol; 6- coprostanona; 7- colestanona; 8- colesterol; 9- colestanol; 10- brassicasterol; 11- estigmasterol; 12-  $\beta$ -sitosterol; 13-  $\beta$ -sitostanol.

### 3.4.5 CONTROLE DE QUALIDADE DO MÉTODO

Para garantir a qualidade dos resultados foi feita análise de branco, branco fortificado, duplicatas de amostra e duplicata fortificada a cada 17 amostras e nas etapas de extração. Além disso, padrões internos e externos cromatográficos são necessários para avaliar a perda ou ganhos durante os procedimentos analíticos empregados.

Os valores aceitáveis para recuperação de cada composto devem possuir um limite entre 50 a 120% de recuperação para que a análise seja considerada eficiente (Leonel, 2007).

Valores de recuperação das amostras superficiais, testemunhos e pontos de controle da análise, estão representados na tabela 2.

### 3.4.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Para a interpretação dos resultados utilizou-se o software livre PAST versão 2.07. Os coeficientes de correlação  $r$  significativos foram verificados para probabilidade de erro  $< 5\%$ .

Tabela 2 - Dados da análise de recuperação do padrão interno ( $5\alpha$ -colestano) adicionadas as amostras de testemunho e superficial.

ICOARACI	REC.	TUCUNDUBA	REC.	SUPERFICIAL	REC.
0-2	80	0-2	103	PORTO DA PALHA	118
2-4	97	2-4	73	VER-O-PESO	78
4-6	81	4-6	83	TAMANDARÉ	86
6-8	84	6-8	84	MIRAMAR	110
8-10	96	8-10	78		
10-12	95	10-12	73	CONTROLE	REC.
12-14	114	12-14	71	BRANCO 1	79
14-16	76	14-16	76	BRANCO 2	70
16-18	119	16-18	69	BRANCO 3 FORTIFICADO	53
18-20	111	18-20	73		
20-22	61	20-22	85		
22-24	91	22-24	77		
24-26	80	24-26	94		
26-28	92	26-28	87		
28-30	83	28-30	100		
30-32	113	30-32	79		
32-34	74	32-34	78		
34-36	68	34-36	71		
36-38	106	36-38	104		
38-40	70	38-40	88		
40-42	105				
42-44	82				
44-46	80				
46-48	67				
46-48 (duplicata fortificada)	65				
46-48 (duplicata)	56				

REC= Recuperação do padrão interno ( $5\alpha$ -colestano).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Os valores de temperatura, salinidade, condutividade, sólidos totais dissolvidos (STD), pH variaram, respectivamente, entre 28,7° a 29,5°C; 0,1‰ ; 68,3µS/cm a 108,2µS/cm; 32 mg/L a 51 mg/L; 6,23 a 6,67 e suas coordenadas foram feitas *in situ*, como indicadas na tabela 3.

Os valores de temperatura da água são típicos para o período do dia amostrado. A salinidade praticamente nula também é um parâmetro comum para as regiões estudadas, visto que o efeito fluvial supera o marinho. Os valores de pH, condutividade e STD encontrados eram esperados para as amostras e confirmaram a influência da drenagem amazônica sobre a região do Guajará (Tundisi & Tundisi, 2008).

Tabela 3 - Valores determinado nas análises feitas *in situ*.

LOCALIZAÇÃO LATITUDE E LONGITUDE DATA/HORA	TEMPERATURA (°C)	SALINIDADE (‰)	CONDUTIVIDADE (µS/cm)	STD (mg/l)	Ph
<b>ICOARACI</b> S 01°18'01.3" e W 048° 29'25.8" 20/01/11- 08:00	29.5	0.1	108.2	51	6.67
<b>TUCUNDUBA</b> S 01°28'36.0" e W 048° 27'12.8" 21/01/11- 08:00	28.9	0.0	87.8	41	6.57
<b>PORTO DA PALHA</b> S 01°28'33.0" e W 048° 28'14.1" 21/01/11- 09:00	29.5	0.0	68.3	32	6.26
<b>TAMANDARÉ</b> S 01°27'44.7" e W 048° 30'23.1" 21/01/11- 09:30	28.7	0.0	96.5	45	6.64
<b>VER-O-PESO</b> S 01°27'12.7" e W 048° 30'14.6" 21/01/11- 09:45	29.1	0.0	83.2	39	6.23
<b>MIRAMAR</b> S 01°24'40.5" e W 048° 29'35.4" 21/01/11- 10:20	29.2	0.0	95.5	45	6.43

## 4.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS SUPERFICIAIS

### 4.2.1 GRANULOMETRIA

O resultado da análise granulométrica dos sedimentos superficiais é mostrado na figura 12.

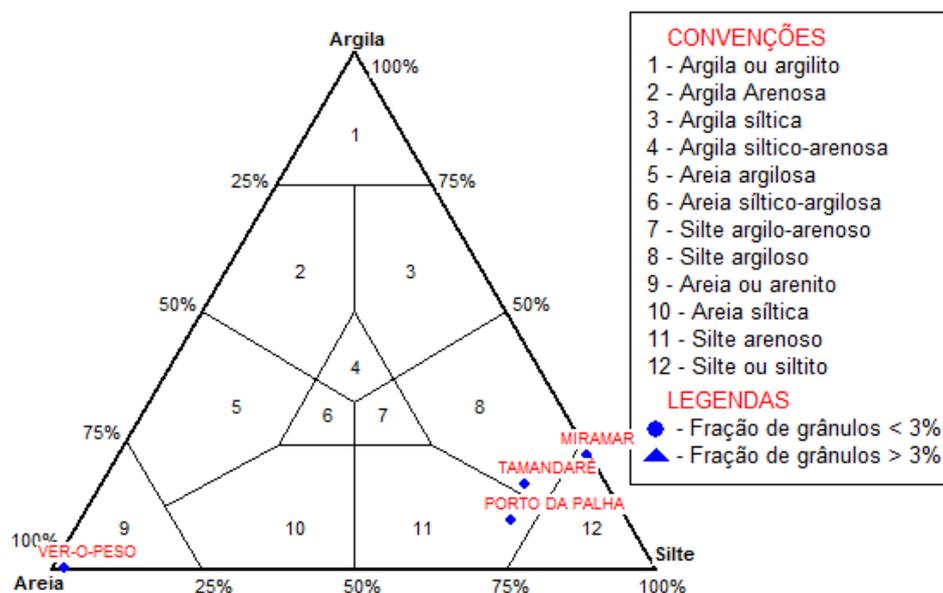


Figura 12 - Diagrama triangular de classificação granulométrica dos valores médios das amostras superficiais.

A predominância de silte argiloso e silte arenoso nas amostras de Miramar, Tamandaré e Porto da Palha favorece o acúmulo de carbono orgânico. Em contraste, Ver-o-Peso apresentou sedimentos predominantemente arenosos.

### 4.2.2 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

As porcentagens de COT para as amostras superficiais encontram-se na tabela 4.

Tabela 4 - Porcentagem de COT em amostras superficiais.

Amostra Superficial	COT (%)
PORTO DA PALHA	4,04
TAMANDARÉ	2,97
VER-O-PESO	0,01
MIRAMAR	3,53

Carvalho (2002) obteve teores de carbono orgânico que variaram de 0,67% a 2,60% em sedimentos superficiais de fundo na Baía do Guajará, na orla de Belém. Já Pereira (2001) obteve valor de 0,93% no estuário guajarino. Holanda (2010) verificou que no canal do Una, Miramar e Terminal de Sotave, valores de COT foram observados entre 0,15% a 3,25% por apresentar influência de lançamento de efluentes no estuário.

Claramente, como demonstrado na figura 12 e tabela 4, as maiores concentrações de carbono orgânico se deram nas amostras cuja composição é dominada por silte e argila, no caso Porto da Palha, Tamandaré e Miramar, já na amostra de Ver-o-Peso sua concentração apresentou baixo teor de carbono orgânico por possuir composição alta em areia.

#### 4.2.3 ANÁLISE DE CLOROFILA A, B e C

As concentrações de clorofila (a, b e c) nos sedimentos superficiais estão apresentadas na Tabela 5, considerados baixos.

Tabela 5: Concentração de Clorofila em amostras superficiais.

<b>Amostra Superficial</b>	<b>Clorofila-a (mg/g)</b>	<b>Clorofila-b (mg/g)</b>	<b>Clorofila-c (mg/g)</b>
<b>PORTO DA PALHA</b>	2,41	0,4	0,9
<b>TAMANDARÉ</b>	1,07	0	0
<b>VER-O-PESO</b>	0	0,01	0
<b>MIRAMAR</b>	0,43	0,17	0,14

#### 4.2.4 ESTERÓIS NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS

As concentrações dos esteróis presentes nos sedimentos superficiais encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Concentração dos esteróis e estanonas nas amostras superficiais em  $\mu\text{g g}^{-1}$  sedimento seco.

COMPOSTOS	PORTO DA PALHA	TAMANDARÉ	VER-O-PESO	MIRAMAR
COPROSTANOL	1,37	1,03	5,61	0,06
EPICOPROSTANOL	1,92	0,15	3,65	0,05
COPROSTANONA	11,0	0,46	3,53	0,16
COLESTANONA	5,16	0,13	1,19	0,02
COLESTEROL	5,82	0,71	16,9	0,54
COLESTANOL	6,50	0,88	9,17	1,53
BRASSICASTEROL	3,06	0,19	3,01	0,32
ESTIGMASTEROL	5,25	0,29	5,96	2,89
$\beta$ -SITOSTEROL	3,10	1,37	3,07	6,84
$\beta$ -SITOSTANOL	2,89	1,79	5,17	16,45

Apesar de todos os pontos amostrados apresentarem alguma fonte de contaminação por esgoto por estarem situados na orla urbanizada, concentrações elevadas de coprostanol, epicoprostanol e coprostanona, esteróis fecais, destacaram-se no Ver-o-Peso. Esses valores revelam contaminação fecal intensa se comparados com outras regiões costeiras urbanizadas (Kawakami 1999; Martins et al. 2008). Tal contaminação é concordante com o fato do Ver-o-Peso estar sujeito a ação antrópica intensa. O Ver-o-Peso recebe constantemente embarcações de pescadores e é o local da maior feira de pescado do país.

Colesterol e colestanol são esteróis que também podem ser encontrados em altas concentrações em esgotos urbanos (Shah et al. 2007). Porém, por serem compostos de origem natural, não indicam contribuição específica por esgotos.

Concentrações elevadas dos compostos  $5\alpha$ -colestanone,  $5\beta$ -coprostanona, colesterol, estigmasterol, brassicasterol,  $\beta$ -sitosterol e  $\beta$ -sitostanol foram observadas nas amostras do Porto da Palha enquanto nas amostras de Miramar, destacaram-se  $\beta$ -sitosterol e  $\beta$ -sitostanol. A  $5\beta$ -coprostanona, como já enfatizado, também está relacionada com contaminação fecal, enquanto os demais esteróis indicam predominância vegetal. Estigmasterol e brassicasterol podem ser provenientes também de cianobactérias e primnesófitas (Volkman et al., 1998).

Tamandaré e Miramar apresentaram as menores concentrações de coprostanol em relação aos outros pontos de estudo.

A tabela 7 apresenta os valores das correlações de Pearson para todos os parâmetros investigados nas amostras de sedimentos superficiais.

Tabela 7 - Matriz de correlações de Pearson para os componentes dos sedimentos superficiais da Baía do Guajará. Valores em negrito indicam correlações significativas (probabilidade < 0,05).

	COPROSTANOL	EPICOPROSTANOL	COPROSTANONA	COLESTANONA	COLESTEROL	COLESTANOL	BRASSICASTEROL	ESTIGMASTEROL	B-SITOSTEROL	B-SITOSTANOL	CLOROFILA-A	%LAMA	%COT	ESTERÓIDES TOTAIS
COPROSTANOL	x													
EPICOPROSTANOL	0,33	X												
COPROSTANONA	-0,14	0,41	x											
COLESTANONA	-0,24	0,37	1,00	x										
COLESTEROL	<b>0,44</b>	<b>0,96</b>	0,14	0,09	x									
COLESTANOL	<b>0,57</b>	<b>0,92</b>	<b>0,53</b>	<b>0,46</b>	<b>0,85</b>	x								
BRASSICASTEROL	0,06	<b>0,84</b>	<b>0,84</b>	<b>0,82</b>	<b>0,64</b>	<b>0,84</b>	x							
ESTIGMASTEROL	<b>-0,77</b>	0,35	0,35	0,42	0,22	0,02	<b>0,46</b>	x						
B-SITOSTEROL	-0,10	<b>-0,95</b>	-	-	<b>0,64</b>	<b>0,62</b>	<b>-0,83</b>	<b>-0,87</b>	<b>0,95</b>	<b>-0,52</b>	x			
B-SITOSTANOL	-0,10	<b>-0,95</b>	<b>0,64</b>	<b>0,62</b>	<b>-0,83</b>	<b>-0,87</b>	<b>0,95</b>	<b>-0,52</b>	<b>1,00</b>	x				
CLOROFILA-A	-0,18	0,00	<b>0,90</b>	<b>0,90</b>	-0,28	0,21	<b>0,53</b>	0,10	-0,25	-0,25	x			
%LAMA	-0,30	<b>-0,67</b>	0,38	0,40	<b>-0,84</b>	<b>-0,44</b>	0,18	-0,21	<b>0,46</b>	<b>0,46</b>	<b>0,74</b>	x		
%COT	<b>-0,47</b>	<b>-0,70</b>	0,36	0,40	<b>-0,87</b>	<b>-0,53</b>	0,19	-0,06	<b>0,46</b>	<b>0,46</b>	<b>0,71</b>	<b>0,98</b>	x	
ESTERÓIDES TOTAIS	-0,36	0,75	0,33	0,36	<b>0,67</b>	<b>0,44</b>	<b>0,67</b>	<b>0,87</b>	<b>-0,81</b>	<b>-0,81</b>	0,07	-	<b>0,49</b>	x

Observa-se uma elevada correlação positiva entre colesterol, colestanol e  $\beta$ -sitosterol para as amostras de sedimentos superficiais. Tal resultado, no entanto, não é esclarecedor, pois como mencionado anteriormente, em regiões próximas a despejos de esgotos esses esteróis podem estar relacionados tanto com fontes biogênicas quanto antrópicas.

A baixa correlação entre %lama e esteróis fecais sugere que, apesar da fração fina reter mais eficientemente a matéria orgânica, não houve acúmulo significativo dos compostos nos sedimentos devido à granulometria. Provavelmente, isto se deve ao fato da introdução de esgotos ser recente ou crônica nos locais estudados, o que é independente da composição dos sedimentos.

Também não se observou boa correlação entre %COT com a maioria dos esteróis, o que pode implicar uma influência de fontes múltiplas de matéria orgânica para os ambientes investigados. Situação semelhante foi constatada por Martins et al. (2008) para sedimentos superficiais da baía de Santos; tal baía recebe aporte de esgotos com baixo grau de tratamento

e de despejos clandestinos, além da contribuição de COT da própria vegetação de mangue.

Pelas concentrações dos esteróides e outros parâmetros percebe-se que a identificação da fonte e comportamento da matéria orgânica podem ser errôneos. Deste modo, vários critérios têm sido sugeridos para a avaliação da contaminação dos sedimentos com base nas concentrações relativas dos esteróis e seus derivados. Grimalt et al. (1990) foram um dos primeiros a propor razões entre as concentrações dos esteróis e estanoanas para eliminar a dependência pelo conteúdo de carbono orgânico total e a da granulometria. A tabela 8 resume as relações entre os esteróis e estanoanas para classificar os sedimentos em contaminados ou não contaminados por esgotos.

Tabela 8 - Parâmetros empregados nas amostras superficiais.

PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO	CRITÉRIOS	REFERÊNCIA
coprostanol	> 0,1 µg g <sup>-1</sup> contaminado	GRIMALT et al. 1990
cop / (cop + colestanol)	< 0,30 – não contaminado > 0,70 - contaminado	GRIMALT et al. 1990
coprostanona/(coprostanona + colestanoana)	0,1 a 0,4 – não contaminado 0,5 a 1,0 - contaminado	GRIMALT et al. 1990
%(cop+e-cop)/Ols-totais	>50% - fortemente contaminado	VENKATESAN e KAPLAN, 1990
cop / colesterol	>1,0 - contaminado	VENKATESAN e KAPLAN, 1990
cop / (colestanol + colesterol)	>0,06 – grande influência de esgoto	WRITER et al. 1995
e-cop / cop	< 0,2 efluente não tratado > 0,8 efluente tratado	MUDGE e SEGUEL, 1999
colestanol/colesterol	> 1,73- redução microbiana	CARREIRA & WAGENER, 2003; JEN & HAN, 1996

A tabela 9 apresenta os valores das razões entre as concentrações dos esteróis para as amostras superficiais dos sedimentos com base nos critérios da Tabela 8. As relações evidenciam que as amostras superficiais de Tamandaré, Ver-o-Peso e Porto da Palha são provenientes de lugares poluídos por esgotos.

Tabela 9 - Valores das razões baseadas nos parâmetros empregados nas concentrações dos esteróis para confirmação de contaminação nas amostras superficiais.

RAZÕES ESTERÓIS	PORTO DA PALHA	TAMANDARÉ	VER-O-PESO	MIRAMAR
coprostanol	1,37	1,03	5,61	0,06
cop / (cop + colestanol)	0,17	0,53	0,38	0,03
coprostanona/(coprostanona + colestanona)	0,20	0,78	0,75	0,89
%(cop+e-cop)/OLs-totais	7,15	16,75	16,16	0,39
cop / colesterol	0,24	1,45	0,33	0,11
cop / (colestanol + colesterol)	0,11	0,65	0,21	0,03
e-cop / cop	1,40	0,14	0,65	0,83
colestanol/colesterol	1,12	1,24	0,54	2,83

Pela razão (cop/cop+colestanol) tem-se que valores inferiores a 0,30 são característicos de ambiente não poluído, onde a abundância de colestanol está associada a fontes naturais. Valores superiores a 0,70 são indicativos de sedimentos contaminados por esgoto (Grimalt, 1990). Com exceção de Tamandaré, todos os pontos apresentaram valores abaixo de 0,30, ou seja, não contaminado por esse índice. No entanto, como colestanol pode estar presente em esgotos, deve-se levar em consideração a razão entre as coprostanonas (Grimalt et al. 1990).

A coprostanona, que é encontrada em fezes humanas como um dos produtos da degradação do colesterol, e a colestanona, que é produto de transformação termodinâmica da forma  $5\beta$  em  $5\alpha$  em sedimentos, foram sugeridas como auxiliares na avaliação da contaminação fecal (Grimalt et al. 1990). Quando a razão entre as estanonas (coprostanona/coprostanona+colestanona) assume valor acima de 0,5, tem-se que a área está contaminada. Assim sendo, os resultados para esse índice revelam que os pontos de Tamandaré, Ver-o-Peso e Miramar estão contaminados por esgoto.

A relação [%(cop+e-cop)/OLs-totais] permite avaliar se a área estudada recebe elevadas descargas de esgoto, sendo o valor acima de 50% considerado como um ambiente fortemente contaminado (Venkatesan et al. 1990).

Para a razão (coprostanol/colesterol) que atinge valor acima de 1,0, tem-se um indicativo de um ambiente contaminado por esgoto, como exemplificado para o caso de Tamandaré. Para a outra razão que também envolve colesterol, (cop/(colestanol+colesterol), valores superiores a 0,06 indicam contribuição de esgotos no ambiente. Deste modo, Porto da Palha, Tamandaré e Ver-o-Peso recebem grande descarga de esgotos. É importante

considerar, no entanto, que o colesterol pode ser encontrado nos esgotos, além ser produzido por organismos (Volkman et al. ) de modo que os valores das razões podem ser mascarados.

Os valores encontrados na razão epicoprostanol/coprostanol acima de 0,8 permitem estimar o grau de tratamento do efluente descartado de um ambiente, ou seja, sugere que os sedimentos recebem descarga de esgoto com algum tipo de tratamento (Mudge & Seguel, 1999). Somente em Porto da Palha e Miramar foi verificado que o ambiente que recebe descarga de efluentes, mas com tratamento ineficiente.

Para a razão colestanol/colesterol somente em Miramar apontou redução microbiana de esteróis a estanois e transformações diagenéticas a partir do colesterol.

### 4.3 ANÁLISE DE AMOSTRAS DE TESTEMUNHOS

#### 4.3.1 GRANULOMETRIA

As análises de granulometria são representadas na forma de porcentagem das frações de areia, silte e argila para cada amostra de testemunho, onde se encontra as médias, desvio padrão, máximos e mínimos de cada fração granulométrica. A tabela 10 apresenta a distribuição granulométrica dos testemunhos de Icoaraci e Tucunduba, respectivamente.

Tabela 10 - Granulometria percentual dos sedimentos em termo de areia, silte e argila no testemunho de Icoaraci e Tucunduba.

ICOARACI				TUCUNDUBA			
PROFUNDIDADE	% AREIA	% SILTE	% ARGILA	PROFUNDIDADE	% AREIA	% SILTE	% ARGILA
0-2	5,69	68,09	26,22	0-2	5,66	75,13	19,21
2-4	27,17	53,76	19,07	2-4	8,10	77,06	14,84
4-6	33,33	51,23	15,44	4-6	8,70	76,59	14,71
6-8	23,44	57,58	18,99	6-8	16,65	70,51	12,84
8-10	26,60	58,86	14,54	8-10	6,46	68,52	25,02
10-12	45,99	45,76	8,25	10-12	20,13	64,26	15,61
12-14	9,84	65,74	24,42	12-14	23,50	61,45	15,05
14-16	17,52	63,84	18,63	14-16	34,33	55,09	10,58
16-18	14,39	64,36	21,25	16-18	13,44	69,82	16,74
18-20	4,40	69,27	26,33	18-20	33,42	52,77	13,81
20-22	12,92	64,17	22,91	20-22	32,78	55,91	11,31
22-24	5,00	69,25	25,75	22-24	17,46	69,51	13,03
24-26	0,69	76,14	23,17	24-26	30,65	56,04	13,31
26-28	6,37	67,59	26,04	26-28	12,74	67,17	20,10
28-30	17,10	66,67	16,23	28-30	24,10	60,95	14,96
30-32	2,81	72,55	24,64	30-32	17,44	63,78	18,78
32-34	5,84	71,98	22,18	32-34	6,51	70,98	22,51
34-36	18,56	64,39	17,04	34-36	13,08	69,21	17,71
36-38	6,13	69,54	24,33	36-38	31,55	55,90	12,55
38-40	19,07	60,01	20,92	38-40	27,47	63,08	9,45
40-42	48,48	43,45	8,06				
42-44	33,72	53,47	12,81				
44-46	32,43	54,90	12,67				
46-48	59,22	35,75	5,03				
<b>MÉDIA</b>	19,86	61,18	18,96	<b>MÉDIA</b>	19,21	65,19	15,61
<b>DESVIO PADRÃO</b>	15,51	9,83	6,11	<b>DESVIO PADRÃO</b>	9,94	7,45	3,98
<b>MIN</b>	0,69	35,75	5,03	<b>MIN</b>	5,66	52,77	9,45
<b>MÁX</b>	59,22	76,14	26,33	<b>MÁX</b>	34,33	77,06	25,02

A classificação da granulometria dos sedimentos dos testemunhos de Icoaraci e Tucunduba através do diagrama textural de Sherperd (1954) é apresentada na figura 13.

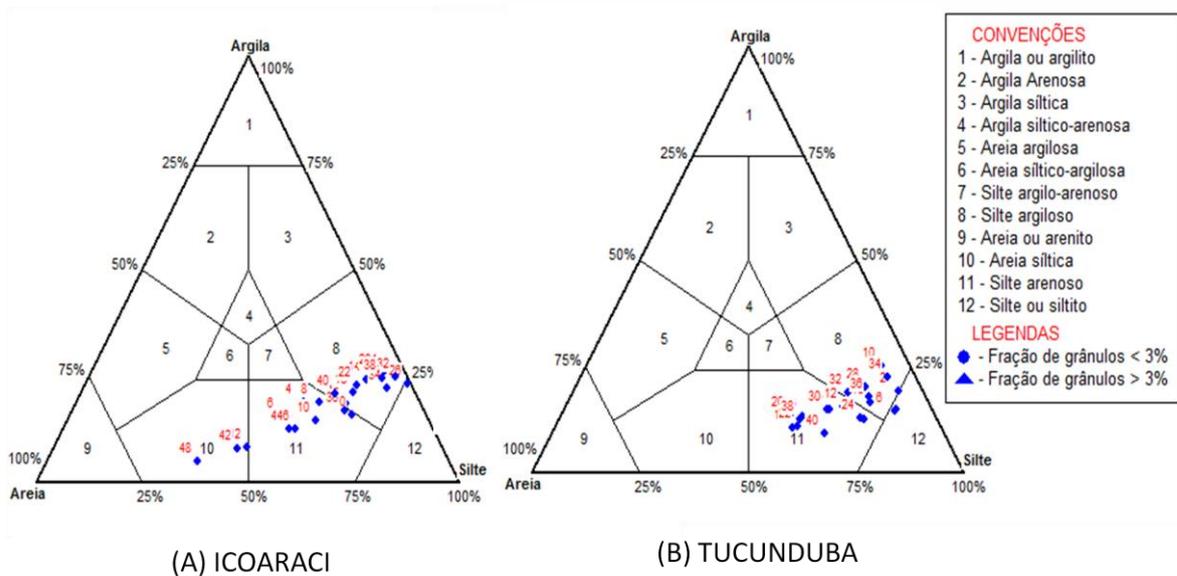


Figura 13 - Diagrama triangular de classificação granulométrica das concentrações do testemunho de Icoaraci e Tucunduba.

#### 4.3.2 CARBONO ORGÂNICO TOTAL

As concentrações de COT (Tabela 11) variaram entre 20,67% a 30,40% nas amostras de Tucunduba e de 23,35% a 30,42% em Icoaraci.

TABELA 11 - Porcentagem de carbono orgânico nos testemunhos.

TUCUNDUBA	COT%	ICOARACI	COT%
<b>0-2</b>	28,64	<b>0-2</b>	25,51
<b>2-4</b>	24,77	<b>2-4</b>	29,23
<b>4-6</b>	29,58	<b>4-6</b>	29,29
<b>6-8</b>	29,53	<b>6-8</b>	28,16
<b>8-10</b>	27,10	<b>8-10</b>	24,81
<b>10-12</b>	29,54	<b>10-12</b>	25,48
<b>12-14</b>	27,28	<b>12-14</b>	27,75
<b>14-16</b>	24,33	<b>14-16</b>	24,64
<b>16-18</b>	20,67	<b>16-18</b>	28,45
<b>18-20</b>	25,87	<b>18-20</b>	24,04
<b>20-22</b>	25,77	<b>20-22</b>	26,35
<b>22-24</b>	27,81	<b>22-24</b>	30,42
<b>24-26</b>	30,40	<b>24-26</b>	24,52
<b>26-28</b>	27,09	<b>26-28</b>	28,54
<b>28-30</b>	25,84	<b>28-30</b>	27,87
<b>30-32</b>	27,53	<b>30-32</b>	28,73
<b>32-34</b>	22,43	<b>32-34</b>	27,31
<b>34-36</b>	22,55	<b>34-36</b>	26,49
<b>36-38</b>	23,86	<b>36-38</b>	23,35
<b>38-40</b>	26,88	<b>38-40</b>	27,08
<b>MÉDIA</b>	26,37	<b>40-42</b>	27,62
<b>DESVIO PADRÃO</b>	2,66	<b>42-44</b>	27,18
		<b>44-46</b>	26,91
		<b>46-48</b>	26,87
		<b>MÉDIA</b>	26,94
		<b>DESVIO PADRÃO</b>	1,82

#### 4.3.3 CLOROFILA (A,B,C)

A clorofila-a foi predominante nas camadas superficiais indicando deposição recente de material vegetal/planctônico. As concentrações de clorofila-a atingiram concentração máxima de  $0,5 \text{ mg g}^{-1}$  nas amostras de Icoaraci e  $0,7 \text{ mg g}^{-1}$  em Tucunduba.

A distribuição vertical de clorofilas nas colunas sedimentares de Icoaraci e Tucunduba indicam concentrações mais elevadas nos primeiros 5 cm de profundidade (Figura 14).

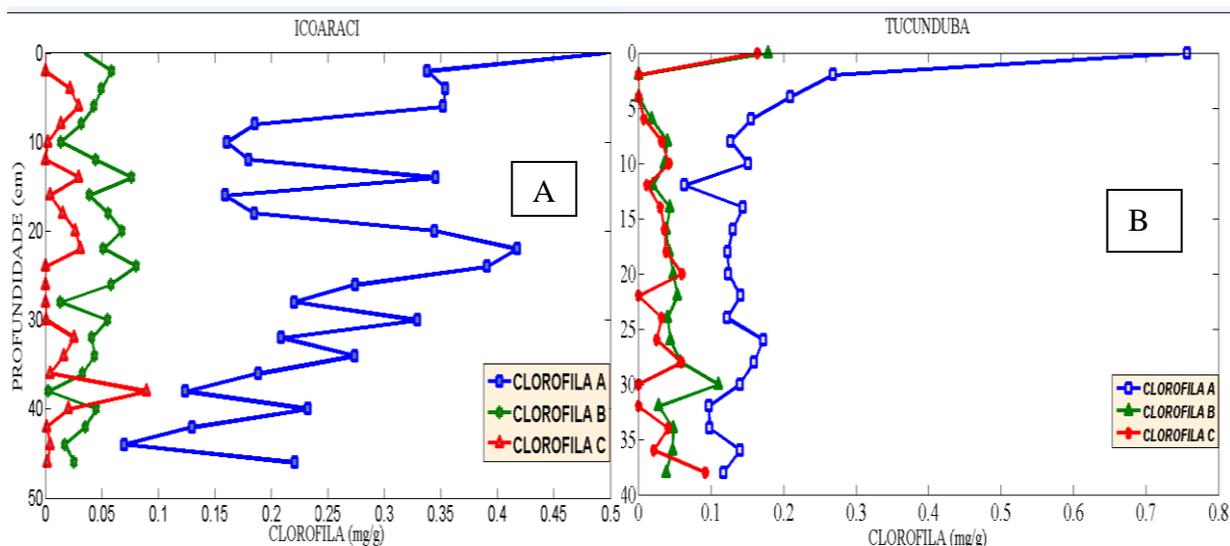


Figura 14 - Perfis de concentração de Clorofila a, b e c em função da profundidade do testemunho de Icoaraci (A) e Tucunduba (B).

Nota-se que em Icoaraci ocorrem deposições mais irregulares de clorofila-a, com concentrações elevadas a 20 cm de profundidade. Isso pode indicar eventos de maior produtividade primária localizada ou até mesmo eutrofização.

Já em Tucunduba seus valores de concentração foram baixos, o que pode ser explicado por este ambiente apresentar maior concentração de carbono orgânico, tendo assim a bioestimulação, proveniente dos esgotos urbanos.

#### 4.3.4 ESTERÓIDES NOS SEDIMENTOS DE TESTEMUNHOS

Os resultados encontrados para as concentrações de esteróides nos testemunhos de Tucunduba e Icoaraci encontram-se nas tabelas 12 e 13, respectivamente.

Tabela 12 - Distribuição das concentrações de esteróides em profundidade do testemunho de Tucunduba representadas em  $\mu\text{g g}^{-1}$  sedimento seco.

ESTERÓIS INDIVIDUAIS TUCUNDUBA										
PROFUNDIDADE (cm)	COPROSTANOL	EPICOPROSTANOL	COPROSTANONA	COLESTANONA	COLESTEROL	COLESTANOL	BRASSICASTEROL	ESTIGMASTEROL	$\beta$ -SITOSTEROL	$\beta$ -SITOSTANOL
0-2	4,62	0,34	1,39	0,37	2,05	1,57	0,79	1,92	1,80	1,34
2-4	11,23	0,89	3,31	0,66	2,98	2,81	1,18	2,72	3,06	1,84
4-6	4,57	0,44	1,73	0,51	1,36	1,86	0,65	1,49	1,88	1,30
6-8	0,65	0,09	0,35	0,27	0,56	0,91	0,15	1,41	0,97	0,97
8-10	0,26	0,02	0,14	0,15	0,41	0,63	0,20	0,79	1,72	0,66
10-12	0,60	0,07	0,33	0,29	0,39	1,01	0,30	1,09	2,66	1,02
12-14	0,29	N.D	0,25	0,45	0,61	1,22	0,40	5,89	2,56	1,61
14-16	0,14	N.D	0,11	0,17	0,27	0,64	0,22	1,31	1,98	1,07
16-18	0,03	N.D	0,09	0,02	0,16	0,46	0,07	1,65	2,55	0,95
18-20	0,10	0,01	0,08	0,17	0,30	0,67	0,26	1,00	4,31	0,83
20-22	0,07	N.D	0,10	0,01	0,08	0,37	0,11	2,32	1,38	0,83
22-24	0,14	N.D	0,13	0,10	0,25	0,71	0,29	1,15	1,20	0,99
24-26	0,02	N.D	0,17	0,09	0,10	0,40	0,05	0,75	0,87	0,47
26-28	0,11	N.D	0,08	0,16	0,33	0,84	0,23	1,21	0,98	0,72
28-30	0,71	0,03	0,44	0,51	0,83	1,79	0,26	2,30	5,74	2,35
30-32	0,09	0,07	0,23	2,53	0,31	16,33	0,65	3,50	4,69	12,83
32-34	0,13	N.D	0,26	0,27	0,47	1,38	0,31	2,64	7,99	1,99
34-36	0,20	N.D	0,25	0,90	1,14	2,01	0,40	6,73	0,31	24,02
36-38	0,85	N.D	0,03	0,27	0,98	13,22	0,44	4,43	2,15	9,01
38-40	0,02	N.D	0,11	0,04	0,62	1,20	0,32	0,74	0,44	6,25

**N.D**= não detectado.

Tabela 13 - Distribuição das concentrações de esteróides em profundidade do testemunho de Icoaraci representadas em  $\mu\text{g g}^{-1}$  sedimento seco.

PROFUNDIDADE (cm)	ESTERÓIS INDIVIDUAIS ICOARACI									
	COPROSTANOL	EPICOPROSTANOL	COPROSTANONA	COLESTANONA	COLESTEROL	COLESTANOL	BRASSICASTEROL	ESTIGMASTEROL	$\beta$ -SITOSTEROL	$\beta$ -SITOSTANOL
0-2	0,27	0,06	0,31	0,13	1,48	1,24	0,47	2,29	0,75	1,38
2-4	0,12	0,02	0,15	0,28	1,19	1,04	0,44	1,65	3,25	1,00
4-6	0,25	0,05	0,26	0,09	1,29	1,12	0,48	1,87	3,81	4,30
6-8	0,09	0,07	0,20	0,26	1,37	1,27	0,38	2,08	4,40	4,60
8-10	0,19	0,03	0,15	0,09	0,60	1,32	0,37	1,61	5,73	6,81
10-12	0,06	0,04	0,12	0,40	0,94	1,93	0,45	2,00	6,19	7,32
12-14	0,05	0,02	0,08	0,17	0,60	1,72	0,33	0,99	0,88	0,67
14-16	0,18	0,08	0,12	0,28	0,96	2,34	0,50	2,16	6,05	2,66
16-18	0,15	N.D	0,25	0,11	0,43	1,00	0,22	1,47	4,47	1,70
18-20	0,07	0,02	0,10	0,28	0,92	2,00	0,35	2,54	5,91	7,54
20-22	0,23	0,06	0,07	0,10	0,69	1,79	0,50	3,01	2,40	2,68
22-24	0,22	0,07	0,11	0,15	0,54	1,31	0,48	2,06	2,98	1,56
24-26	0,19	0,04	0,14	0,34	1,06	2,07	0,64	2,16	4,13	1,99
26-28	0,25	0,07	0,13	0,33	0,95	1,50	0,55	1,97	3,14	1,50
28-30	0,11	0,03	0,15	0,20	0,74	1,65	0,60	2,19	3,84	2,04
30-32	0,03	0,03	0,24	0,19	0,35	0,54	0,29	0,50	1,73	0,48
32-34	0,09	0,03	0,14	0,17	0,67	1,71	0,54	2,44	1,71	2,24
34-36	0,10	0,02	0,14	0,18	0,93	2,22	0,65	3,87	2,22	0,77
36-38	0,31	0,02	0,11	0,20	0,70	1,36	0,46	1,88	3,63	1,70
38-40	0,04	0,01	0,04	0,09	0,26	0,50	0,34	0,86	1,09	0,73
40-42	0,12	0,03	0,11	0,30	0,45	0,74	0,44	0,75	1,31	0,96
42-44	0,13	0,01	0,04	0,07	0,26	0,66	0,26	0,98	1,41	0,81
44-46	0,08	N.D	0,05	0,07	0,26	0,58	0,31	1,01	1,02	0,78
46-48	0,06	0,02	0,07	0,07	0,25	0,60	0,12	1,03	1,20	0,85

**N.D**= não detectado.

Para uma melhor visualização dos valores mostrados acima, o perfil de distribuição vertical dos esteróides de Tucunduba e Icoaraci estão representados nas figuras 15 e 16, sendo as concentrações dadas em  $\mu\text{g g}^{-1}$  COT.

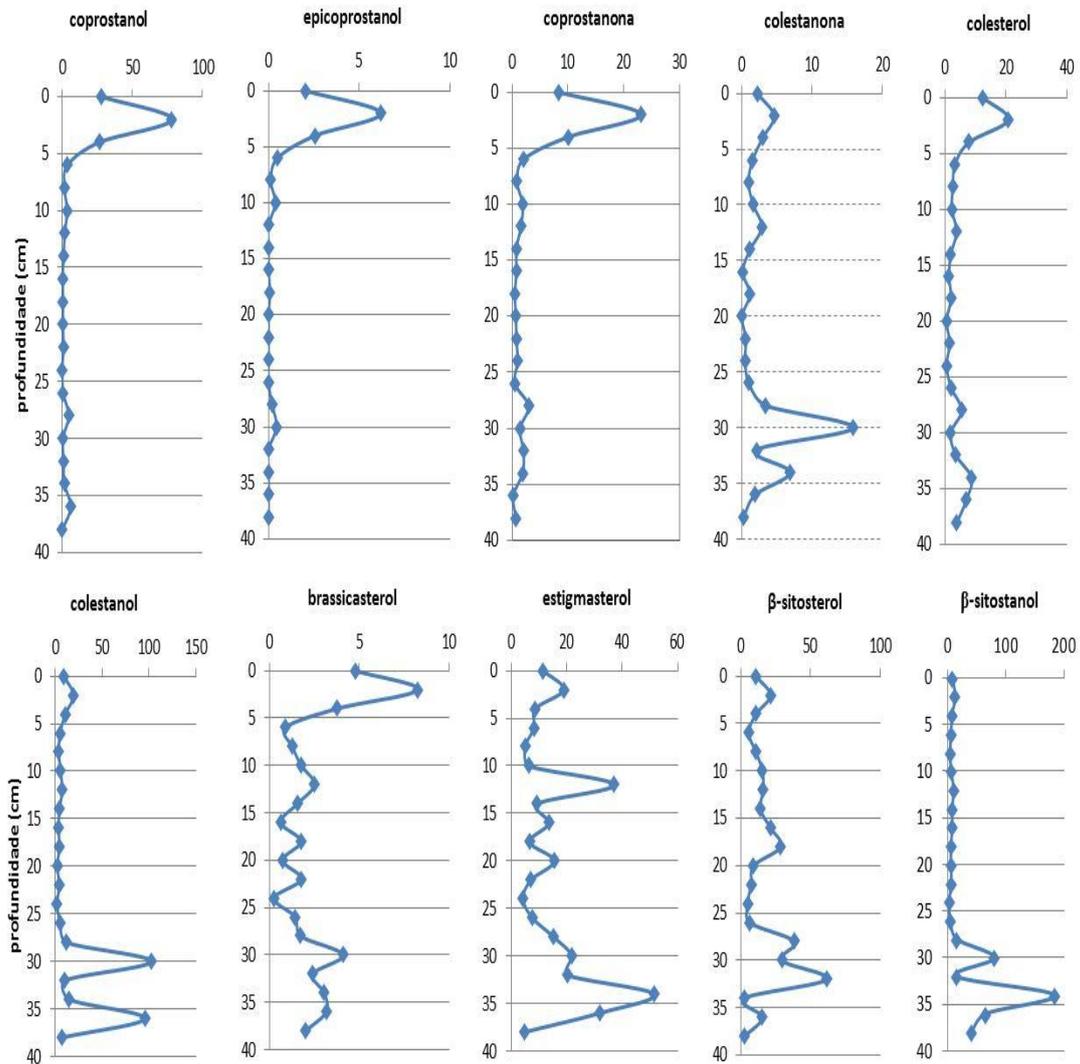


Figura 15 - Distribuição vertical de esteróides e estanonas no testemunho de Tucunduba representados em  $\mu\text{g g}^{-1}$  COT.

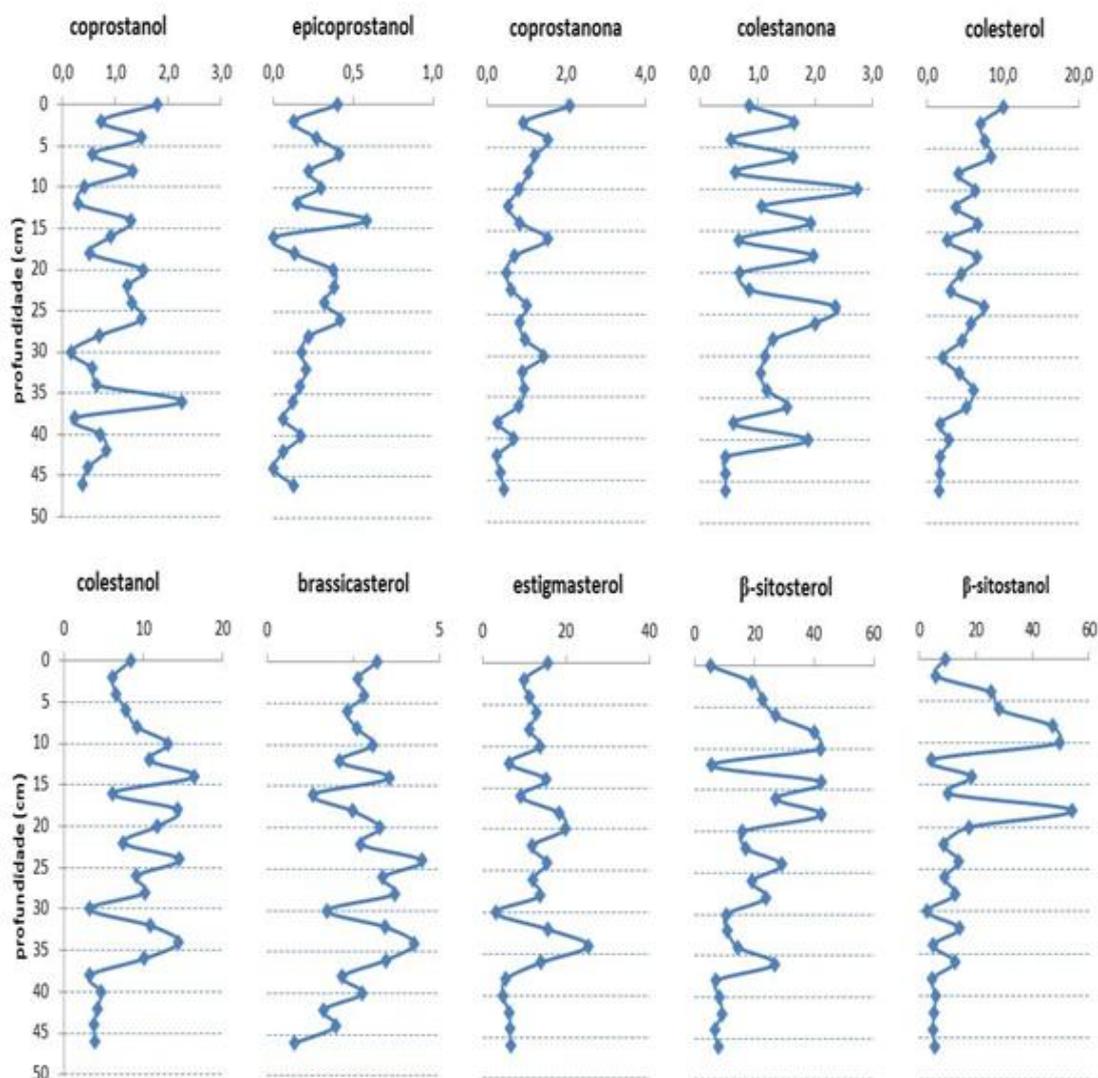


Figura 16 - Distribuição vertical de esteróis e estanoas no testemunho de Icoaraci representados em  $\mu\text{g g}^{-1}$  COT.

Como visto nos gráficos acima, as concentrações de coprostanol, epicoprostanol e coprostanona apresentaram-se mais elevadas nos primeiros 5 centímetros (Figura 16), indicando que essas camadas superficiais recebem aporte recente de esgoto.

As concentrações elevadas de coprostanol e derivados estão de acordo com o fato do igarapé Tucunduba, o principal da bacia do Tucunduba, ser o receptor de esgoto não tratado de diversos bairros de Belém (Universitário, Guamá, Terra Firme, Canudos e Marco) (PMB, 1999 apud Barbosa et al., 2003).

As concentrações de colestanona e colestanol são marcadamente acentuadas a partir de 25 centímetros de profundidade, o que pode indicar a ocorrência de processos de redução microbiana do colesterol (Grimalt 1990). Nota-se também concentrações elevadas de  $\beta$ -

sitostanol,  $\beta$ -sitosterol e estigmasterol nas camadas mais profundas. Tais compostos são característicos de plantas superiores e representam importante contribuição de diferentes fontes como fito e zooplâncton para o ambiente (Volkman 1989), bem como a ocorrência de processos por transformação diagenética da matéria orgânica (Mudge & Seguel, 1999).

É possível também que o ambiente tenha recebido considerável aporte de material vegetal, devido a processo de eutrofização. A proximidade com a costa também aponta como fonte desses esteróis, a drenagem natural e lixiviação de material vegetal nos seus arredores.

Os perfis verticais de esteróides para o testemunho coletado em Icoaraci diferem nitidamente dos de Tucunduba. A região de Icoaraci também sofre com a carência de sistemas sanitários adequados, porém, o testemunho foi coletado em posição que não recebe aporte direto de esgotos como o do igarapé Tucunduba. A predominância de brassicasterol,  $\beta$ -sitosterol e  $\beta$ -sitostanol ao longo de todo perfil vertical de Icoaraci é coerente com o fato destes biomarcadores terrestres estarem relacionados com plantas vasculares, como as de manguezal (Volkman 1986; Koch et al. 2010).

As razões entre os testemunhos de Tucunduba e Icoaraci estão representados nas tabelas 14 e 15 para determinar os parâmetros de contaminação nos sedimentos.

Tabela 14 - Resultado dos parâmetros empregados nos testemunhos de Tucunduba em concentração de  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

TUCUNDUBA	coprostanol	cop / (cop + coles-ol)	cop-ona/(cop-ona + colest-ona)	% (cop+e-cop) / Ols-totais	cop/colesterol	cop / (coles-ol + colesterol)	e-cop/cop	coles-ol/colesterol
0-2	4,62	0,75	0,79	30,66	2,26	1,28	0,07	0,76
2-4	11,23	0,80	0,83	39,51	3,77	1,94	0,08	0,94
4-6	4,57	0,71	0,77	31,75	3,35	1,42	0,10	1,37
6-8	0,65	0,42	0,57	11,68	1,16	0,44	0,13	1,62
8-10	0,26	0,30	0,48	5,67	0,64	0,25	0,07	1,52
10-12	0,60	0,37	0,54	8,64	1,57	0,43	0,11	2,62
12-14	0,29	0,19	0,36	2,18	0,47	0,16	0,00	1,99
14-16	0,14	0,18	0,39	2,38	0,52	0,15	0,00	2,35
16-18	0,03	0,07	0,84	0,54	0,20	0,05	0,00	2,78
18-20	0,10	0,12	0,30	1,38	0,31	0,10	0,12	2,21
20-22	0,07	0,16	0,91	1,36	0,87	0,16	0,00	4,43
22-24	0,14	0,17	0,57	2,90	0,57	0,15	0,00	2,81
24-26	0,02	0,04	0,66	0,53	0,16	0,03	0,00	4,14
26-28	0,11	0,11	0,33	2,35	0,33	0,09	0,00	2,54
28-30	0,71	0,28	0,46	4,93	0,86	0,27	0,04	2,16
30-32	0,09	0,01	0,08	0,38	0,28	0,01	0,83	52,75
32-34	0,13	0,08	0,49	0,83	0,27	0,07	0,00	2,95
34-36	0,20	0,09	0,22	0,55	0,17	0,06	0,00	1,76
36-38	0,85	0,06	0,09	2,71	0,87	0,06	0,00	13,56
38-40	0,02	0,02	0,73	0,23	0,04	0,01	0,00	1,95

**Legenda:** cop=coprostanol; e-cop=epicoprostanol; Ols=esteróis totais; coles-ol=colestanol; cop-ona=coprostanona; col-ona=colestanona.

Tabela 15 - Resultado dos parâmetros empregados nos testemunhos de Icoaraci em concentração de  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

ICOARACI	coprostanol	cop / (cop + coles-ol)	cop-ona/(cop-ona + colest-ona)	% (cop+e-cop) / Ols-totais	cop/colesterol	cop / (coles-ol + colesterol)	e-cop/cop	coles-ol/colesterol
0-2	0,27	0,18	0,71	3,88	0,18	0,10	0,22	0,84
2-4	0,12	0,11	0,35	1,58	0,10	0,06	0,17	0,87
4-6	0,25	0,19	0,75	2,21	0,20	0,11	0,18	0,87
6-8	0,09	0,07	0,43	1,08	0,07	0,03	0,74	0,93
8-10	0,19	0,13	0,63	1,31	0,32	0,10	0,17	2,22
10-12	0,06	0,03	0,23	0,54	0,07	0,02	0,70	2,06
12-14	0,05	0,03	0,33	1,29	0,08	0,02	0,49	2,86
14-16	0,18	0,07	0,30	1,75	0,19	0,06	0,45	2,44
16-18	0,15	0,13	0,70	1,52	0,34	0,10	0,00	2,30
18-20	0,07	0,03	0,26	0,46	0,08	0,02	0,25	2,18
20-22	0,23	0,11	0,41	2,52	0,34	0,09	0,25	2,61
22-24	0,22	0,14	0,41	2,99	0,40	0,12	0,31	2,45
24-26	0,19	0,08	0,29	1,82	0,18	0,06	0,24	1,95
26-28	0,25	0,14	0,29	3,05	0,26	0,10	0,28	1,58
28-30	0,11	0,06	0,43	1,27	0,15	0,05	0,31	2,23
30-32	0,03	0,05	0,56	1,25	0,07	0,03	1,10	1,54
32-34	0,09	0,05	0,45	1,25	0,13	0,04	0,36	2,54
34-36	0,10	0,04	0,45	1,12	0,11	0,03	0,25	2,39
36-38	0,31	0,18	0,34	3,12	0,44	0,15	0,05	1,95
38-40	0,04	0,07	0,31	1,14	0,14	0,05	0,26	1,95
40-42	0,12	0,14	0,26	2,73	0,25	0,10	0,23	1,63
42-44	0,13	0,16	0,36	2,99	0,49	0,14	0,07	2,50
44-46	0,08	0,12	0,43	1,81	0,29	0,09	0,00	2,23
46-48	0,06	0,09	0,49	1,81	0,23	0,07	0,34	2,43

**Legenda:** cop=coprostanol; e-cop=epicoprostanol; Ols=esteróis totais; coles-ol=colestanol; cop-ona=coprostanona; col-ona=colestanoa.

As correlações de Pearson envolvendo todos os parâmetros investigados em cada testemunho são apresentadas nas Tabelas 16 e 17. Os valores com correlações significativas (probabilidade de erro  $p < 5\%$ ) estão em negrito na matriz.

Tabela 16 - Matriz de correlações de Pearson para os componentes do testemunho de Icoaraci. Valores em negrito indicam correlação significativa ( $p < 0,05$ ).

	COPROSTANOL	EPICOPROSTANOL	COPROSTANONA	COLESTANONA	COLESTEROL	COLESTANOL	BRASSICASTEROL	ESTIGMASTEROL	B-SITOSTEROL	B-SITOSTANOL	CLOROFILA-A	%LAMA	%COT	ESTERÓIDES TOTAIS
COPROSTANOL	X													
EPICOPROSTANOL	0,44	X												
COPROSTANONA	0,33	0,29	X											
COLESTANONA	0,03	0,40	0,06	X										
COLESTEROL	<b>0,44</b>	<b>0,61</b>	<b>0,60</b>	<b>0,50</b>	X									
COLESTANOL	0,28	<b>0,51</b>	0,07	<b>0,58</b>	<b>0,58</b>	x								
BRASSICASTEROL	<b>0,47</b>	<b>0,51</b>	0,17	<b>0,52</b>	<b>0,59</b>	<b>0,73</b>	x							
ESTIGMASTEROL	0,38	0,42	0,19	0,29	<b>0,62</b>	<b>0,81</b>	<b>0,73</b>	X						
B-SITOSTEROL	0,06	0,22	0,12	0,37	0,39	<b>0,47</b>	0,12	0,36	X					
B-SITOSTANOL	0,23	0,34	0,15	<b>0,56</b>	0,43	<b>0,62</b>	0,30	0,41	<b>0,81</b>	x				
CLOROFILA-A	<b>0,44</b>	<b>0,72</b>	<b>0,57</b>	0,17	<b>0,64</b>	0,22	0,40	0,34	-0,09	0,02	x			
%LAMA	0,06	0,22	0,12	0,38	0,40	<b>0,47</b>	0,13	0,36	<b>1,00</b>	<b>0,81</b>	-0,08	x		
%COT	-0,31	-0,06	0,07	-0,31	-0,26	<b>-0,56</b>	-0,34	-0,42	<b>-0,45</b>	<b>-0,46</b>	0,17	<b>-0,45</b>	x	
ESTERÓIDES TOTAIS	0,28	<b>0,45</b>	0,23	<b>0,52</b>	<b>0,67</b>	<b>0,79</b>	<b>0,51</b>	<b>0,72</b>	<b>0,88</b>	<b>0,81</b>	0,18	<b>0,88</b>	<b>0,54</b>	x

Tabela 17 - Matriz de correlações de Pearson para os componentes do testemunho de Tucunduba. Valores em negrito indicam correlação significativa ( $p < 0,05$ ).

	COPROSTANOL	EPICOPROSTANO L	COPROSTANONA	COLESTANONA	COLESTEROL	COLESTANOL	BRASSICASTEROL	ESTIGMASTEROL	B-SITOSTEROL	B-SITOSTANOL	CLOROFILA-A	%LAMA	%COT	ESTERÓIDES TOTAIS
COPROSTANOL	x													
EPICOPROSTANOL	<b>0,99</b>	x												
COPROSTANONA	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	x											
COLESTANONA	0,12	0,18	0,16	X										
COLESTEROL	<b>0,91</b>	<b>0,88</b>	<b>0,90</b>	0,20	x									
COLESTANOL	0,02	0,02	-0,03	<b>0,69</b>	0,11	x								
BRASSICASTEROL	<b>0,87</b>	<b>0,86</b>	<b>0,86</b>	<b>0,48</b>	<b>0,90</b>	0,36	x							
ESTIGMASTEROL	0,02	-0,02	0,03	<b>0,45</b>	0,30	0,39	0,31	X						
B-SITOSTEROL	0,02	0,02	0,06	0,23	0,02	0,18	0,15	0,10	X					
B-SITOSTANOL	-0,11	-0,12	-0,10	<b>0,57</b>	0,19	<b>0,45</b>	0,22	<b>0,77</b>	-0,12	X				
CLOROFILA-A	<b>0,53</b>	<b>0,50</b>	<b>0,51</b>	0,06	0,61	-0,05	<b>0,54</b>	-0,05	-0,08	-0,07	x			
%LAMA	0,42	<b>0,44</b>	<b>0,47</b>	0,20	<b>0,45</b>	-0,10	0,43	0,05	0,14	0,05	<b>0,45</b>	X		
%COT	0,02	0,08	0,05	-0,01	-0,11	-0,12	-0,07	<b>-0,49</b>	-0,41	-0,37	0,15	-0,02	x	
ESTERÓIDES TOTAIS	0,34	0,32	0,34	<b>0,76</b>	<b>0,56</b>	<b>0,72</b>	<b>0,67</b>	<b>0,76</b>	0,21	<b>0,78</b>	0,14	0,20	-0,38	x

Para o testemunho de Icoaraci, correlações positivas fracas e moderadas entre esteróis de origem natural (brassicasterol, estigmasterol, colestanol) foram observadas. Tal observação corrobora com o fato da influência de material sedimentar ser de diversas fontes vegetais, como citado anteriormente, fitoplâncton e plantas superiores (Volkman, 1986).

Assim como para os sedimentos superficiais, notou-se que diversos esteróis e estanonas fecais (coprostanol, epicoprostanol, coprostanona, colesterol) do testemunho do Tucunduba apresentaram elevadas correlações positivas entre si, o que pode ser associado com o fato desses compostos serem originários da mesma fonte de esgotos. As baixas correlações observadas para %lama e esteróis podem estar influenciadas pela introdução recente e constante de esgoto no rio Tucunduba e não com a propriedade das partículas finas reterem mais eficientemente as substâncias orgânicas. Além disso, como observado para as amostras de sedimentos superficiais, não se constatou elevadas correlações entre %COT com esteróis fecais, o que pode ser explicado pela presença de fontes múltiplas de matéria orgânica, tanto terrestres quanto aquáticas e vegetais.

Com exceção do sitosterol, correlações significativas foram observadas para os demais compostos produzidos por vegetais (colesterol, colestanol, brassicasterol, estigmasterol,  $\beta$ -sitostanol e clorofila-a), sugerindo aporte de matéria orgânica derivada de plantas superiores (Volkman, 1986; Pollard et al., 2001).

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho é o primeiro a avaliar o aporte de matéria orgânica sedimentar através de esteróides como biomarcadores na Baía do Guajará. Todas as amostras de sedimento, tanto as superficiais quanto as de testemunho, apresentaram concentrações elevadas de coprostanol, que o principal esterol de origem fecal utilizado como biomarcador de contaminação por esgoto.

Vários esteróides de fontes biogênicas também foram identificados. Destacaram-se os de origem vegetal, como sitosterol, brassicasterol, estigmasterol, fato considerado consistente tendo em vista que área de estudo apresenta uma rica cobertura vegetal, especialmente em mangues. Esteróis que podem estar presentes em esgotos e serem também oriundos de produção animal e vegetal (zooplâncton, fitoplâncton, bactérias), como o colesterol e colestanol, foram identificados em todas as amostras.

Vários critérios envolvendo as concentrações relativas de esteróides foram empregados para avaliar a contribuição de diferentes fontes na composição da matéria orgânica sedimentar, notadamente a advinda por esgotos. Com base nesses critérios e nas concentrações absolutas de coprostanol, ficou evidente um impacto por esgoto não tratado nos sedimentos superficiais, principalmente no Ver-o-Peso.

As amostras de testemunho coletas em Icoaraci e em Tucunduba apresentaram perfis distintos de distribuição vertical de esteróides. Esteróis tipicamente presentes em esgotos ficaram evidenciados no testemunho de Tucunduba. Em Icoaraci, o perfil vertical revelou a predominância de esteróis biogênicos, provenientes de plantas vasculares de mangue, como  $\beta$ -sitosterol e estigmasterol.

Os resultados corroboram com a utilização de esteróis e estanonas como eficientes biomarcadores de contaminação orgânica em áreas costeiras. A distribuição dos diferentes grupos de esteróis e estanonas em testemunhos sedimentares pode diferenciar as fontes predominantes de matéria orgânica para uma dada região.

Dadas as limitações intrínsecas do presente estudo em termos de tempo de execução e custos, os resultados obtidos forneceram uma linha de base satisfatória para a investigação futura da contaminação orgânica no ambiente costeiro. Uma rede amostral que abranja coletas radiais de sedimentos superficiais e em função da maré contribuirá para uma melhor compreensão dos processos de circulação que controlam e influenciam a granulometria dos sedimentos e dispersão da contaminação.

## REFERÊNCIAS

- Arar E.J., 1997b. Determination Chlorophyll a, b, c1 and c2, and Pheophytina in marine and freshwater phytoplankton by High Performance Liquid Chromatography. *EPA* (Metod 447.0).
- Aguiar S.A. *Degradação sócio-ambiental: um estudo sobre a população residente na proximidade da foz do igarapé Tucunduba (Belém-Pará)*. Belém: Núcleo de Meio Ambiente/ UFPA, 2000. Apud Ferreira 1995.
- Araújo M.P., Ferreira, T.L.; Carreira, R.S. 2011. Esteróis como indicadores do acúmulo de efluentes domésticos em sedimentos de um sistema Estuarino-Lagunar Tropical (Mundaú-Manguaba, AL). *Química Nova*, **34**, 1, 64-70.
- Azevedo, D.A. 2003. A preliminary investigation of the polar lipids in recent tropical sediments from aquatic environments at Campos dos Goytacazes, Brazil. *Journal Brazilian Chemistry Society*, **14**, 1, 97-106.
- Barbosa, M.J.S., Sá, M.E.R., Souza, A.L. 2003. *Estudo de caso: Tucunduba: Urbanização do Igarapé Tucunduba, Gestão de Rios Urbanos – Belém/Pará – versão condensada*. Belém: UFPA, Centro Sócio-econômico. Caixa Econômica Federal. 68 p.
- Branco, S.M. 1986. Hidrobiologia aplicada a engenharia sanitária. São Paulo. *CETESB*. 620p. 2° ed.
- Bull, I.D., Lockheart, M.J., Elhmmali, M.M., Roberts, D.J., Evershed R.P. 2002. The origin of faeces by means of biomarker detection. *Environment International*, **27**, 647–654.
- Carreira, R.S., Costa, R.L. 2005. A comparison between faecal sterols and coliform counts to investigate sewage contamination in sediments. *Brazilian Journal of Oceanography*. **53**, 157-167.
- Carreira, R.S., Ribeiro, P.V., Silva, C.E.M. 2009. Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. *Química Nova*, **32**, 7, 1805-1811.
- Carvalho, Z.L. 2002. *Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo nas proximidades do distrito de Icoaraci-PA*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências. Universidade Federal do Pará.
- CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). *Ministério do Meio Ambiente. Portaria N° 357 de 17 de março de 2005*. Brasília: MMA/CONAMA.
- Cordeiro, C.A. 1987. *Estudo da salinização no estuário do rio Pará no trecho Belém-Mosqueiro*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, UFPA. Belém.

- Corrêa, I.S. Aplicação do diagrama de Pejrup na interpretação da sedimentação e da dinâmica do estuário da Baía do Marajó-PA. *Pesquisas em Geociências*. Porto Alegre, **32**, 2, 109-118.
- Costa, A.B. 2004. Estratégias para o estudo de bactérias potencialmente patogênicas em piscicultura. In: *Tópicos especiais em piscicultura de água doce tropical intensiva*. Editores: Ciryno, J.E.P. Urbinati, E.C. Fracalossi, D.M. Castagnolli. N. *Sociedade Brasileira de Aqüicultura e Biologia Aquática*. São Paulo: Tec. Art. p 533.
- Costa, R.L. & Carreira, R.S. 2005. A comparison between faecal sterols and coliform counts in the investigation of sewage contamination in sediments. *Brazilian Journal Oceanographic*, **53**, 3-4, 157-167.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM) 1982; *Carta topográfica de Belém (Brasília)*, Escala 1:50.000.
- Eganhouse, R.P., Sherblom, P.M. 2001. Anthropogenic organic contaminants in the effluent of a combined sewer overflow: impact on Boston Harbor. *Marine Environmental Research*. **51-74**.
- Eganhouse, R.P. 1997 (Ed.). *Molecular markers in environmental geochemistry*. ACS Symposium Series. Washington: American Chemical Society, **671**, 426.
- França, F.C. 2001. Degradação Ambiental e Qualidade de Vida em Belém. In: *Ecossistemas costeiros: Impactos e gestão ambiental*. P. 91-101.
- Fernandes, M.B., Sicre, M.A., Cardoso, J.N., Macedo, S.J., 1999. Sedimentary 4-desmethyl sterols and n-alkanols in an eutrophic urban estuary, Capiberibe River, Brazil. *Science Total Environmental*, **23**, 1-16.
- Gaudette, H., Muller, G., Stoffers, P. 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*. **44** (1).
- Gregório, A.M.S., Mendes, A.C. 2009. Characterization of sedimentary deposits at the confluence of two tributaries of the Pará River estuary (Guajará Bay, Amazon). *Elsevier Continental Shelf Research*. **29**, 609-618.
- Grimalt, J. O., Fernandez, P., Bayona, J.M., Albalges, J. 1990. Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environmental Science & Technology*. **24** (3): 357-363.
- Gonçalves, R.F. 2003. *Desinfecção de efluentes sanitários*. PROSAB/FINEP. Rio de Janeiro, 422.
- Gonçalves, F.D. 2005. *Utilização de dados de sensores remotos para o mapeamento dos índices de sensibilidade ambiental a derramamento de óleo na Baía de Guajará, Belém-PA*. Universidade Federal do Pará. Curso de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica. Dissertação de Mestrado. 179 p.

- Hatcher, P.G & McGillivray, P.A. 1979. Sewage contamination in the New York Bight. Coprostanol as an indicator. *Environmental Science Technology*., **13**, 10, 1225-1229.
- Holanda, N.S. 2010. *Comportamento de metais pesados e nutrientes nos sedimentos de fundo da Baía do Guajará e Baía do Marajó*. Universidade Federal do Pará. Curso de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica. Dissertação de Mestrado.
- IBGE- *Censos Demográficos de 2002 E 2010*.
- Isobe, K.O., Tarao, M., Zakaria, M.P., Chiem, N.H., Minth, L.Y., Takada, H. 2002. Quantitative application of fecal sterols using gas chromatography-mass spectrometry to investigate fecal pollution in tropical waters: Western Malaysia and Mekong Delta, Vietnam. *Environmental Science and Tecnology*. **36**, 4497-4507.
- Jeffrey, S.W., Humphrey, G.F. 1975. "New Spectrophotometric Equations for Determining Chlorophylls a, b, c1 + c2, in Higher Plants, Algae and Natural Phytoplankton". *Biochem. Physiol.Pflanzen*, **167**. 191-4.
- Jeng, W.L., Han, B.C. 1996. Sedimentary coprostanol in Koahsiung Harbour and the Tan-Shui Estuary, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*. **28**(8). 494-499.
- Kawakami, S.K. 1999. *Coprostanol como um indicador químico de contaminação por esgoto urbano em algumas regiões do litoral de São Paulo*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo.
- Kawakami, S.K., Montone, R.C. 2002. An Efficient Ethanol-Based Analytical Protocol to Quantify Fecal Steroids in Marine Sediments. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*. São Paulo. **13** (2), 226-232.
- Koch B.P., Filho P.W.M.S.; Behling H., Cohen M.C.L., Kattner G., Rullkötter J., Scholz-Böttcher B.M., Lara R.J. (2011). Triterpenol biomarker patterns in mangrove sediments as a proxy for Holocene relative sea level changes in North Brazil, *Organic Geochemistry*, **42**, 62-73.
- Leblanc, L.A., Latimer, J.S., Ellis, J.T., Quinn, J.G. 1992. The geochemistry of coprostanol in waters and surface sediments from Narragansett Bay.Estuarine, *Coastal and Shelf Science*. **34**, 5, 439-458.
- Leonel, J. 2007. *Controle de Qualidade para Análises de Compostos Orgânicos*. Instituto Oceanográfico. Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica. Laboratório de Química Orgânica. São Paulo.
- Lima, R.R. 1956. A Agricultura na Várzea do Estuário do Amazonas. *Boletim Técnico do Instituto de Agronomia*. Norte, Belém, **33**, 164.
- Lira, L.et al., 1978. Material em Suspensão, Temperatura e Salinidade no Estuário do Rio Mamucaba-PE. *Caderno Ómega de UFPE*. Recife. **2** (1): 97-116.
- Lorenzen, C.J. 1967. "Determination of Chlorophyll and Pheo-Pigments: Spectrophotometric Equations". *Limnol. Oceanogr.*, **12**, 343-6.

- Martins, C.C., 2001. *Avaliação da introdução de Esteróis fecais e Hidrocarbonetos Marcadores Geoquímicos em Sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica*. Dissertação de mestrado. USP.
- Martins, C.C.; Montone, R.C.; Gamba, R.C. & Pellizari, V.H. 2005. Sterols and fecal indicator microorganisms in sediments from Admiralty Bay, Antarctica. *Brazilian Journal Oceanography*, **53**(1/2): 1-12, 2005.
- Martins, C.C., Gomes, F.B.A.; Ferreira, J.A., Montone, R.C. 2008. Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da baía de Santos, São Paulo. *Quím. Nova*, **31**, 5.
- Mazzeo, T.E. 1991. *Avaliação ambiental das vias de drenagem da região metropolitana de Belém-PA quanto a distribuição dos elementos Ca, Cd, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb e Zn*. Dissertação de Mestrado. Centro de Geociências. Universidade Federal do Pará.
- Morrison, R.T. & Boyd; R.N. *Organic Chemistry*. 5. ed. Allyn Bacon, 1990.
- NCBI - National Center for Biotechnology Information. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov>. Acessada em: fevereiro de 2011.
- Neely, M.C., Neimanis, V.P., Dwyer, L. 1979. Water Quality Soucerbook a Guide to Water Quality Parameters. Ottawa. *Inland Water Directorate*, Water Quality Branch. 89p.
- Mota, S. , 2000. *Introdução à Engenharia Ambiental*. Rio de Janeiro: ABES.
- Mudge, S.M., Seguel, C.G. 1999. Organic Contamination of San Vicente Bay, Chile. *Marine Pollution Bulletin*, **38**, 1011-1021.
- Nascimento, F.S. 1995. *Dinâmica da distribuição dos poluentes metálicos e orgânicos nos sedimentos de fundo dos canais de drenagem de Belém-PA*. Dissertação de Mestrado. UFPA.
- Nichols, P.D. 1993. Comparison of the abundance of the fecal sterol coprostanol and fecal bacterial groups in inner-shelf water and sediments near Sydney. Australia. *Journal of Chromatogr.* **643**. 189-195.
- Nguyen, D., BruchetA., Arpino P. 1995. Determination of sterols in sewage sludge by combined in situ trimethylsilylation/supercritical fluid extraction and CG/MS. *Environ.Sci. Technol.* **29**:.1686-1690.
- Oliveira, S.P. 2009. *Estudo da composição isotópica de Pb em organismos bentônicos, poliquetas (Nemalycastis abiuma) e oligoquetas, da Baía do Guajará e rio Guamá*. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia). Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.
- Pereira, K.R. 2001. *Caracterização Geoquímica de sedimentos e águas superficiais da orla de Belém entre o canal do Una e o Val de Cans (PA)*. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica). Universidade Federal do Pará. Belém.

- Pinheiro, R.V.L. 1987. *Estudo hidrodinâmico e sedimentológico do estuário Guajará-Belém (PA)*. Belém. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 163p. (Dissertação de Mestrado).
- PREFEITURA MUNICIPAL BELÉM. *Programa de Gestão dos Rios Urbanos: Projeto de Recuperação e Urbanização da Bacia do Tucunduba*. Belém: PMB, 1999.
- Pollard, P. Bell, S. Coombes, R. Leeming, M. Chaloupka, J. Phillips, S. Hollywood, P. Cook, A. Moss, H. Stratton, 2001. Bremer river study – Estuarine Ecological Processes. Coastal Zone CRC for the South East Queensland Regional Water Quality Management Strategy.
- Ramos, J.F.F. *A questão da água em Belém*. Poluição e Contaminação da Orla de Belém-PA. Org: Unly, S., Souza, E.L. Casa de Estudos Germânicos. UFPA. 121-148.
- Ribeiro, H.M. C.1992. *Avaliação atual da qualidade das águas dos lagos Bolonha e Água Preta, situados na área fisiográfica do Utinga*. Belém, Pará. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará.
- Ribeiro, K.T.S. 2002. *Qualidade sanitária da água e saúde humana em áreas de influência de duas bacias hidrográficas do município de Belém-Pará*. Tese Doutorado. Universidade Federal do Pará. Belém: UFPA-NAEA/PTU. p 285.
- Rossel-Melé, A. 1997. Paleoclimatic Significance of the Stratigraph Occurrence of Photosynthetic Biomarker Pigments. *Nordics Seas Geology*. **25**. 49-52.
- Santos, B.F. 1997. *Avaliação do nível de contaminação por esgoto domésticos na Baía de Todos os Santos através do uso de coprostanol*. Salvador. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia.
- Shah, V.G.; Dunstan, R.H.; Geary, P.M.; Coombes, P.; K. Roberts, T.K.; Nagy-Felsobuki, E.V. 2007. Evaluating potential applications of faecal sterols in distinguishing sources of faecal contamination from mixed faecal samples. *Water Research*, **41**, 3691 – 3700.
- Sommaruga, R., Conde, D. 1990. Distribution de materia orgânica em los sedimentos recientes de la Laguna de Rocha (Rocha, Uruguay). *Atlântica*. Rio Grande. **12.1**. 35-44p.
- Schafer, A. 1985. *Fundamentos da ecologia e biogeografia das águas continentais*. Porto Alegre. UFRGS. 533p.
- Steraloids, 2006. Catálogo da Steraloids. Inc. Newport Rhode Island.EUA. Disponível em: <http://www.steraloids.com/main.html>. Acessada em: fevereiro de 2011.
- Takada, H., Eganhouse. R.P. 1998. Molecular markers of anthropogenic waste. 2883-2940. In: Meyers, R.A. (Ed.). 1998. *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*. New York. John Wiley & Sons.
- Tundisi, J.G., Tundisi, T.M., 2008. *Limnologia*. Oficina de Textos. São Paulo.

- Venkatesan, M.I., Kaplan, I.R. 1990. Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environmental Science & Technology*. **24** (2). 208-214.
- Venkatesan, M.I., Santiago, C.A. 1989. Sterols in oceans sediments: novel tracers to examine habitats of cetaceans, pinnipeds, penguins and humans. *Mar. Biol.* **102**:431-437.
- Volkman, J.K. 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry*. **9**. 83-99.
- Volkman, J.K., Barret, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F. 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry*. **29**. I. 5-7. 1163-1179.
- Writer, J.H., Leenheer, J.A., Barber, L.B., Amy, G.L., Chapra, S.C. 1995. Sewage contamination of the Upper Mississippi River as measured by the fecal sterol, coprostanol. *Water Research*. **29**. 1427-1436.
- Zyla, M.S., Kowalewska, G., Louda, J.W. 2011. Chlorophyll-a and derivatives in recent sediments as indicators of productivity and depositional conditions. *Marine Chemistry*. **125**. 39-48.