



Luíza Albuquerque de Assis Costa

**Avaliação da contaminação por esgotos
domésticos de rios contribuintes à Baía
de Guanabara utilizando indicadores
químicos e microbiológicos**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Renato da Silva Carreira

Rio de Janeiro

Abril de 2016



Luíza Albuquerque de Assis Costa

**Avaliação da contaminação por esgotos domésticos
de rios contribuintes à Baía de Guanabara utilizando
indicadores químicos e microbiológicos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Química da PUC-Rio como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre em Química. Aprovada
pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Renato da Silva Carreira

Orientador

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof^a. Denise Maria Mano Pessoa

Departamento de Engenharia Civil - PUC-Rio

Prof. Marcelo Corrêa Bernardes

UFF

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro

Técnico-Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 5 de abril de 2016

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, da autora e do orientador.

Luíza Albuquerque de Assis Costa

Graduada pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) em Licenciatura em Química no ano de 2013. Atua na área ambiental desde a graduação, participando de estágios, congressos e simpósios do campo.

Ficha Catalográfica

Costa, Luíza Albuquerque de Assis

Avaliação da contaminação por esgotos domésticos de rios contribuintes à Baía de Guanabara utilizando indicadores químicos e microbiológicos / Luíza Albuquerque de Assis Costa ; orientador: Renato da Silva Carreira. – 2016.

v., 138 f.; il. color.; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2016.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Poluição. 3. Baía de Guanabara. 4. Coprostanol. 5. Coliformes Escherichia Coli. 6. Biomarcadores. I. Carreira, Renato da Silva. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Para minha família, meus amigos e todos que creem
em meu potencial, pela base, estima e carinho.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a minha família por todo o amor, apoio, dedicação e exemplo que me deram em meus 26 anos de vida.

À Stephane pela paciência, suporte e companheirismo ao longo destes dois anos de pós-graduação.

Ao meu orientador Renato Carreira pela assistência.

À Denise Mano por toda a disposição, ajuda e confiança.

Aos amigos que fiz na pós-graduação, colegas de toda a América Latina, colombianos, peruanos, hondurenhos, entre outros. Em especial: Caroline, Druval, Gabrielly, Anna, Joseany, Carlos, Raquel, Alex e Leonardo, pela irmandade e amparo.

Aos amigos de Labmam, Carlos, Leticia Lazzari, Leticia Luz, Otoniel, Julianna, Glaucia, Paulo, Ivy, Giulia, por toda a assessoria e ensinamentos.

Ao Departamento de Química da PUC-Rio pela excelência de sua estrutura.

À Fátima Almeida pela valência e auxílio.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPQ e à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio pelas bolsas concedidas.

E agradeço aos meus amigos do peito que me acompanharam durante a pós-graduação, tudo que conquistei foi com ajuda de vocês. Obrigada pelas experiências, por acompanhar meu crescimento profissional, amadurecimento e por me proporcionar excelentes memórias, as quais guardo com muito orgulho e carinho.

Obrigada.

Resumo

Costa, Luíza Albuquerque de Assis; Carreira, Renato da Silva. **Avaliação da Contaminação por Esgotos Domésticos de Rios Contribuintes à Baía de Guanabara Utilizando Indicadores Químicos e Microbiológicos**. Rio de Janeiro, 2016. 138p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A avaliação do grau de contaminação de um ambiente aquático é dada por uma correlação de dados obtidos experimentalmente. A interpretação dos dados visa, além da classificação das condições ambientais locais, encontrar um comportamento previsível dos parâmetros, indicando prováveis consequências dos danos causados pela poluição. Este entendimento permite mapear as principais fontes de contaminação, inter-relacionando os dados obtidos com condições políticas, geográficas e sociais. Um conjunto de indicadores químicos (esteróis, $\delta^{13}\text{C}$) e biológicos (bactérias coliformes) foram determinados na matéria orgânica particulada de amostras de água de rios contribuintes a Baía de Guanabara (BG). As análises visaram à investigação das contribuições naturais e do aporte de esgoto doméstico em rios representativos da região hidrográfica da Baía de Guanabara (RHBG). Foram avaliadas 8 bacias da RHBG, sendo 3 no setor leste (Caceribu, Guapimirim e Suruí) e 5 do setor oeste (Iguaçu, Meriti, Irajá, Canal do Cunha e Canal do Mangue), sendo coletadas amostras em três campanhas (set/2014, jan/2015 e abril/2015). Os resultados de coliformes *Escherichia Coli* encontrados variaram entre 400 e $1,1 \times 10^{12}$ nmp/100ml, com um predomínio, em todas as campanhas, de valores mais altos nos rios do setor oeste da RHBG. A concentração de coprostanol apresentou variação semelhante à dos coliformes, com média de $21,9 \pm 43,4 \mu\text{g L}^{-1}$ e máximo de $205 \mu\text{g L}^{-1}$ no Canal do Mangue. Índices diagnósticos com esteróis selecionados confirmaram o quadro geral de contaminação fecal no setor oeste da RHBG. Os valores mais baixos de ambos os marcadores prevaleceram nos rios do setor Leste da BG, particularmente o Caceribu e o Guapimirim, que atravessam a Área de Proteção Ambiental de Guapimirim. Fundamentado em dados da literatura de caracterização da MO de

amostras de esgoto bruto (EB), foram calculadas o percentual, para cada amostra do estudo, correspondente à EB. Isto é, a fração da água do rio que equivale à puramente esgoto não tratado. Desta forma, a partir da vazão dos rios foram estimadas as cargas de esgoto exportadas à Baía. Os resultados obtidos foram preocupantes. A menor carga calculada ultrapassou 2 toneladas de esgoto bruto exportado a cada mês, dado referente ao rio Caceribu. Em contrapartida, o rio São João de Meriti indicou um despejo mensal de mais de 140 toneladas. Somando os oito rios do estudo, estipulou-se, mensalmente, o lançamento de mais de 400 toneladas de esgoto bruto na BG. Foi possível também identificar o aporte de matéria orgânica de origem continental nos rios com baixa contaminação fecal. Foi estimado que níveis de coprostanol entre $0,060 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,240 \mu\text{g L}^{-1}$ correspondem ao limite de coliformes estipulado para balneabilidade pelo CONAMA 274/2000. Portanto, o coprostanol pode vir a ser um indicador adicional de avaliação da contaminação fecal para fins de balneabilidade das águas da baía. A carga fluvial oriunda do Canal do Manguê, Canal do Cunha e Rio Meriti são as maiores contribuintes para o aporte de esgotos para a Baía de Guanabara. Esse quadro é reflexo direto da densidade populacional e da falta de saneamento básico nas bacias desses rios.

Palavras-chave

Poluição; Baía de Guanabara; coprostanol; coliformes *Escherichia Coli*; biomarcadores.

Abstract

Costa, Luíza Albuquerque de Assis; Carreira, Renato da Silva (Advisor). **Assessment of the Fecal Contamination in Rivers Draining to Guanabara Bay by Using Chemical and Microbiological Indicators.** Rio de Janeiro, 2016. 138p. MSc. Dissertation - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The evaluation of the degree of contamination of an aquatic environment is obtained by a correlation of data obtained experimentally. The data interpretation, besides the classification of local environmental conditions, is to find a predictable parameter behavior, indicating probable consequences of pollution damage. This understanding allows you to map the main sources of contamination, interrelating the data obtained with political, geographical and social conditions. A set of chemical (sterols, $\delta^{13}\text{C}$) and biological (thermotolerant coliforms) indicators were determined in particulate organic matter in order to investigate the natural contributions and domestic sewage contribution in representative rivers of the catchment region of Guanabara Bay (CRGB). Eight rivers in the CRBG were evaluated, three in the eastern sector (Caceribu, Guapimirim and Surui) and five in the western sector (Iguaçu, Meriti, Irajá, Cunha Channel and Mangue Channel). Samples were collected in three campaigns (Sep/2014, Jan/2015 and April/2015). The results of thermotolerant coliforms ranged between 400 and $1,1 \times 10^{12}$ NMP/100ml, with a predominance, in all campaigns, of higher values in rivers of the west sector of the CRGB. The concentration of coprostanol showed similar variation as that of the coliforms, averaging $21,9 \pm 43,4 \mu\text{g L}^{-1}$ with a maximum value of $205 \mu\text{g L}^{-1}$ in the Mangue Channel. Diagnostic indexes based on selected sterols confirmed the general scenario of fecal contamination in the western sector of the CRGB. The lowest values of both markers prevailed in the rivers of eastern Guanabara bay, particularly in the Environmental Protection Area of Guapimirim crossing rivers Caceribu and Guapimirim. Based on data from the literature of characterization of the organic matter from raw sewage (RS) samples, the percentages were calculated, for each study sample, that corresponds to RS. That is the fraction of river water equivalent to the untreated sewage. Thus, from the flow of the rivers were

estimated sewage loads exported to the Bay. The results were worrisome. The lowest calculated load exceeded 2 tons of raw sewage exported every month, as referring to Caceribu river. In contrast, the São João de Meriti river indicated a monthly dump of more than 140 tonnes. Adding the eight rivers of the study, was stipulated monthly, the release of more than 400 tons of raw sewage in Guanabara Bay. It was also possible to identify the contribution of organic matter of continental origin in rivers with low fecal contamination. It was estimated that coprostanol levels between $0,060 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0,240 \mu\text{g L}^{-1}$ correspond to the coliforms limited by CONAMA 274/2000 for primary contact. Therefore, the coprostanol may prove to be an additional indicator for assessing fecal contamination for the purpose of bathing in the bay waters. The river flow coming from the Mangue Channel, Cunha Channel and Meriti River are the largest contributors to the sewage supply to the Guanabara Bay. That situation is a direct reflection of population density and poor sanitation in the basins of these rivers.

Keywords

Pollution; Guanabara Bay; coprostanol; thermotolerant coliforms, biomarkers.

Sumário

1	Introdução	22
2	Objetivos	25
2.1.	Objetivos Gerais	25
2.2.	Objetivos Específicos	25
3	Fundamentação Teórica	27
3.1.	A Água e Sua Importância Científica	27
3.2.	Qualidade e Potabilidade da Água	29
3.2.1.	Parâmetros de Caracterização	30
3.2.1.1.	Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	32
3.2.1.2.	Carbono Orgânico Particulado (COP) e Nitrogênio Total (NT)	32
3.2.1.3.	Material Particulado em Suspensão (MPS)	33
3.2.1.4.	Oxigênio Dissolvido (OD)	34
3.2.1.5.	Potencial Hidrogeniônico (pH)	36
3.2.1.6.	Salinidade	37
3.2.2.	Marcadores Microbiológicos	38
3.2.3.	Caracterização da Matéria Orgânica e Marcadores Moleculares	42
3.2.3.1.	Lipídios Totais Extraíveis (TLE)	43
3.2.3.2.	Alcoóis Alifáticos	44
3.2.3.3.	Esteroides	44

3.2.3.4. Razão isotópica	49
4 Área de Estudo	52
4.1. A Baía de Guanabara	52
4.2. Contexto Histórico	53
4.3. Região Hidrográfica da Baía de Guanabara (RHBG)	55
4.4. Rios de relevância da RHBG	56
4.4.1. Rio Caceribu	56
4.4.2. Rio Guapimirim	58
4.4.3. Rio Suruí	60
4.4.4. Rio Iguaçu	61
4.4.5. Rio São João de Meriti (Meriti)	63
4.4.6. Rio Irajá	65
4.4.7. Canal do Cunha	66
4.4.8. Canal do Manguê	67
4.5. Políticas Públicas Envolvendo a Baía	69
5 Metodologia	71
5.1. Locais de Estudo	71
5.2. Coleta	71
5.3. Procedimentos Analíticos	72
5.3.1. Carbono Orgânico Dissolvido (COD), Razão Isotópica, Carbono Orgânico Particulado (COP) e Nitrogênio Total (NT)	73
5.3.2. Material Particulado em Suspensão	75
5.3.3. OD, pH, Salinidade e Temperatura	76
5.3.4. Lipídios Totais Extraíveis, Esteróis e n-Alcoóis	76
5.3.5. Coliformes	82

6 Resultados e Discussão	86
6.1. Análise climática de períodos de coleta	86
6.1.1. Campanha/Coleta 1	86
6.1.2. Campanha/Coleta 2	87
6.1.3. Campanha/Coleta 3	88
6.2. Caracterização Físico-química das Águas Fluviais	90
6.3. Parâmetros Complementares de Caracterização	95
6.4. Composição da Matéria Orgânica Particulada	98
6.5. Avaliação da Contribuição de Matéria Orgânica de Origem Natural	107
6.5.1. Alcoóis Alifáticos	108
6.5.2. Esteroides	109
6.5.3. Avaliação da Contribuição de Esgotos Domésticos para a Baía Utilizando Coprostanol	113
6.5.4. Indicadores diagnósticos	117
6.6. Marcadores microbiológicos	119
6.7. Verificação da interdependência entre o marcador coprostanol e os coliformes <i>Escherichia Coli</i>	122
7 Conclusão	125
8 Referências Bibliográficas	128
Apêndice	134

Lista de Abreviaturas

APA	Área de proteção ambiental
BG	Baía de Guanabara
RHBG	Região hidrográfica da Baía de Guanabara
C:N	Razão Carbono Orgânico Particulado / Nitrogênio Total
C1	Coleta/campanha de setembro de 2014
C2	Coleta/campanha de janeiro de 2015
C3	Coleta/campanha de abril de 2015
CB	Rio Caceribu (1)
CC	Canal do Cunha (7)
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CM	Canal do Mangue (8)
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CBH	Comitês de Bacia Hidrográfica
COI	Comitê Olímpico Internacional
CERHI	Conselho Estadual de Recursos Hídricos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COP	Carbono Orgânico Particulado
CPTEC	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
CT	Coliformes totais
DCM	Diclorometano
EB	Esgoto Bruto
<i>E. Coli</i>	Coliformes termotolerantes <i>Escherichia Coli</i>
FUNDRHI	Fundo Estadual de Recursos Hídricos
GC/MS	Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas
GM	Rio Guapimirim (2)
IG	Rio Iguaçu (4)
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IR	Rio Irajá (6)
ME	Rio Meriti (5)

MO	Matéria Orgânica
MPS	Material Particulado em Suspensão
MS	Ministério de Saúde
NT	Nitrogênio total
OD	Oxigênio Dissolvido
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
SERLA	Fundação Superintendência Estadual de Rios e Lagoas
SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
SU	Rio Suruí (3)
TLE	Lipídios Totais Extraíveis

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Classificação de classes de corpos d'água definidos pela Resolução CONAMA 357/05	31
Tabela 2 - Limites de Carbono Orgânico Total (mg/L) por classe de corpo d'água definidos pela resolução CONAMA 357/05	32
Tabela 3 - Limites de oxigênio dissolvido por classe de corpo d'água definidos pela resolução CONAMA 357/05	36
Tabela 4 - Limites de pH por classe de corpo d'água definidos pela resolução CONAMA 357/05	37
Tabela 5 - Limites de pH para padrão de potabilidade estabelecidos pela portaria Nº36/99 do Ministério da Saúde	37
Tabela 6 - Limites de NMP/100ml de coliformes de acordo com a classificação da classe de corpo d'água estabelecidos pela resolução CONAMA 357/05	40
Tabela 7 – Limites estabelecidos pela Portaria N 36/90 do Ministério de Saúde de acordo com a origem da água	41
Tabela 8 - Número mínimo de amostras e a frequência mínima de amostragem a serem efetuadas pelos serviços de abastecimento público, estabelecidos pela portaria Nº36/90 do Ministério da Saúde.	41
Tabela 9 - Nomenclatura vulgar, oficial, fórmula molecular, representação, fórmula estrutural e aplicação de marcadores moleculares (PUBCHEM)	46
Tabela 10 - Tabela de geração de código para cálculo do NMP/100mL pelo método dos tubos múltiplos	85
Tabela 11 - Dados físico-químicos por rio de coleta e período da campanha. na: não analisado	91
Tabela 12 - Resultados médios de temperatura, pH, OD, Salinidade dos rios com desvios padrão e região na bacia hidrográfica	94
Tabela 13 - Parâmetros complementares de caracterização por rio de coleta e período de campanha .	95
Tabela 14 - Dados de vazão dos rios relacionados ao MPS médio e MPS despejado na BG em escalas temporais.	96

Tabela 15 - Valores médios e desvios padrão de MPS (mg.L ⁻¹), COD (mg.L ⁻¹) e TLE (mg.L ⁻¹) por rio de coleta.	98
Tabela 16 - Parâmetros de caracterização razão isotópica, COP, NT e razão C:N, por rio de coleta e período de campanha	99
Tabela 17 - Valores médios e desvio padrão de COD/COP por rio de coleta	100
Tabela 18 - Valores médios e desvios padrão de COP (mg.L ⁻¹), NT e C:N por rio de coleta.	101
Tabela 19 - Valores médios e desvios padrão para $\delta^{13}\text{C}$ (‰) dos rios de coleta.	106
Tabela 20 - Valores médios por rio de coleta de alcoóis alifáticos de cadeia curta e longa, com as respectivas porcentagens correspondentes	108
Tabela 21 - Médias e desvios padrão, em $\mu\text{g.L}^{-1}$, de esteróis e somatório destes por rio de coleta	110
Tabela 22 - Caracterização de amostra de esgoto bruto	115
Tabela 23 - Valores de coprostanol presente no MPS e o equivalente à EB na amostras	116
Tabela 24 - Média e desvio padrão, por rio, de toneladas e esgoto bruto (EB) lançado na Baía de Guanabara por dia e ano	117
Tabela 25 - Indicadores diagnósticos de correlação de esteroides e seus valores referidos aos níveis de contaminação	117
Tabela 26 - Índices R1: Coprostanol / Coprostanol + Colestanol); R2: Coprostanol/Colesterol; R3: Coprostanol / \sum esteróis; R4: Coprostanona/Coprostanol; R5: Colesterol / (Colesterol+Colestanol); R6: Estigmsterol / Sitosterol e R7: 5β estanóis / \sum esteróis	118
Tabela 27 - Dados dos marcadores microbiológicos coliformes totais e termotolerantes por rio de coleta e período de campanha.	120
Tabela 28 - Percentual de NMP de <i>E. Coli</i> superior ao estipulado pela resolução CONAMA 357/05 para águas salinas classe 3	122
Tabela 29 - Monitoramento de condições climáticas de cada campanhas.	135

Tabela 30 - Concentrações absolutas de alcoóis alifáticos por rio e campanha	136
--	-----

Tabela 31 – Concentração absoluta de esteroides (C29 Δ 5 = β -Sitosterol; C29 Δ 5,22 = Estigmasterol; C28 Δ 5 = Campesterol; C28 Δ 5,22 = Diatomsterol; C27 Δ 0 = Epicoprostanol; C28 Δ 5,24(28) = Metilenocolesterol) por rio e campanha.	137
--	-----

Tabela 32 - Concentração de esteroides por grama de carbono orgânico particulado (COP) (C29 Δ 5 = β -Sitosterol; 29 Δ 5,22 = Estigmasterol; C28 Δ 5 = Campesterol; C28 Δ 5,22 = Diatomsterol; C27 Δ 0 = Epicoprostanol; C28 Δ 5,24(28) = Metilenocolesterol) por rio e campanha.	138
--	-----

Lista de Figuras

Figura 1 - Local de coleta da amostra do ponto 1, Rio Caceribu	57
Figura 2 - Local de coleta da amostra do ponto 2, Rio Guapimirim.	59
Figura 3 - Local de coleta da amostra do ponto 3, Rio Suruí.	60
Figura 4 – Local de coleta da amostra do ponto 4, Rio Iguaçu.	62
Figura 5 - Local de coleta da amostra do ponto 5, Rio Meriti.	64
Figura 6 - Local de coleta da amostra do ponto 6, Rio Irajá.	66
Figura 7 - Local de coleta da amostra do ponto 7, Canal do Cunha.	67
Figura 8 - Local de coleta da amostra do ponto 8, Canal do Manguê.	68
Figura 9 – (A) Coleta de amostra com auxílio do suporte especial; (B) Suporte especial para coleta sendo montado à franco de vidro âmbar (C) Conjunto suporte especial e frasco de vidro âmbar, capacidade de 4L pronto para coleta.	72
Figura 10 - Vidraria e frascos no laboratório para subamostragem do material coletado.	72
Figura 11 – (A), (B) Conjunto em operação de filtração com sistema acoplado à bomba de vácuo (C) Sistema de filtração de membrana com junta esmerilhada para efetuar tratamento das amostras coletadas. (D) Filtros obtidos após filtração de volume conhecido das amostras coletadas.	74
Figura 12 - (A) Sistema de filtração de aço inoxidável Millipore®: (B) Operação de filtração de amostra; (C) Filtro obtido após filtração de amostra.	76
Figura 13 - (A) Capsulas do aparelho ASE 200 para extração de solvente acelerada; (B) Aparelho ASE 200, Accelerated Solvent Extractor; (C) Amostras após extração; (D) Rotaevaporador R-210/215, utilizado para redução de volume do extrado obtido.	78
Figura 14 - (A) Conjunto de coluna de separação (clean-up) montado ; (B) Eluição de hexano para separação dos hidrocarbonetos alifáticos; (C) Eluição de DCM e metanol 9:1, v/v, para separação dos compostos polares.	79
Figura 15 - (A) Secagem de amostras em fluxo de hidrogênio ultrapuro; (B) Aparelho Reacti-Therm III #TS-18824.	80
Figura 16 - Esquema de diluição de amostras para inoculação.	83

Figura 17 - (A1) Tubos considerados negativos para a presença de bactéria do grupo coliforme; (A2) Tubos considerados negativos para a presença de bactéria do grupo coliforme; (A3) Tubo considerado positivo para a presença de bactérias do grupo coliforme ; (B1) Tubos considerados negativos para a presença de bactéria do grupo coliforme; (B2) Tubo considerado positivo para a presença de bactérias do grupo coliforme ; (B3) Tubo considerado positivo para a presença de bactérias do grupo coliforme totais e <i>E. Coli</i> .	84
Figura 18 - Informações de precipitação da coleta 1; 18 de setembro de 2014	87
Figura 19 - Informações de precipitação da coleta 2; 27 de janeiro de 2015	88
Figura 20 - Informações de precipitação da coleta 3; 21 de abril de 2015	89
Figura 21 - Comparativo entre as marés, por hora, nos períodos das coletas 1, 2 e 3.	90
Figura 22 - Gráfico de dados físico-químicos (Temperatura (°C); Oxigênio Dissolvido (mg.L ⁻¹) e pH) por rio de coleta e período da campanha	92
Figura 23 - Razão Carbono Orgânico Dissolvido/: Carbono Orgânico Particulado, por rio (1 – CB; 2 – GM; 3 – SU; 4 – IG; 5 – ME; 6 – IR; 7 – CC; 8 – CM) e por campanha (C1 – Coleta set/14; C2 – Coleta jan/15; C3 – Coleta abr/15).	101
Figura 24 - Correlação entre COP e NT no material particulado, considerando (a) todas as amostras em 3 campanhas e (b) cada campanha individualmente. Coeficientes de correlação e nível de significância de cada relação são mostrados na figura.	102
Figura 25 - Correlação dos valores médios de MPS (mg.L ⁻¹), COP (mg.g ⁻¹), NT (mg.g ⁻¹) e C:N (molar) por rio de coleta.	104
Figura 26 - Correlação dos dados da campanha 1 de MPS (mg.L ⁻¹), COP (mg.g ⁻¹), NT (mg.g ⁻¹) e C:N (molar) por rio de coleta.	104
Figura 27 - Correlação dos dados da campanha 2 de (mg.L ⁻¹), COP (mg.g ⁻¹), NT (mg.g ⁻¹) e C:N (molar) por rio de coleta.	105
Figura 28 - Correlação dos dados da campanha 3 de MPS (mg.L ⁻¹), COP (mg.g ⁻¹), NT (mg.g ⁻¹) e C:N (molar) por rio de coleta.	105
Figura 29 - Gráfico de correlação dos dados de razão isotópica (‰) com os resultados para razão C:N (molar), por rios(1 – CB; 2 – GM; 3 – SU; 4 – IG; 5 – ME; 6 – IR; 7 – CC; 8 – CM) e por	

campanha (C1 – Coleta set/14; C2 – Coleta jan/15; C3 – Coleta abr/15).	107
Figura 30 - Distribuição de esteroides (C29 Δ 5 = β -Sitosterol; C29 Δ 5,22 = Estigmasterol; C28 Δ 5 = Campesterol; C28 Δ 5,22 = Diatomsterol; C27 Δ 0 = Epicoprostanol; C28 Δ 5,24(28) = Metilenocolesterol) por rio e campanha (C1 – Coleta set/14; C2 – Coleta jan/15; C3 – Coleta abr/15).	111
Figura 31 – Distribuição espacial das concentrações absolutas de coprostanol em $\mu\text{g.L}^{-1}$, por período da campanha (C1 – Coleta set/14; C2 – Coleta jan/15; C3 – Coleta abr/15).	114
Figura 32 – Correlação dos dados de EB com os dados dos esteróis: coprostanol, sitosterol, colesterol e a estanona: coprostanona, por rio (1 – CB; 2 – GM; 3 – SU; 4 – IG; 5 – ME; 6 – IR; 7 – CC; 8 – CM) e por campanha (C1 – Coleta set/14; C2 – Coleta jan/15; C3 – Coleta abr/15)	115
Figura 33 - Distribuição dos resultados do índice R1 relacionada ao log da concentração absoluta de coprostanol, por rio (1 – CB; 2 – GM; 3 – SU; 4 – IG; 5 – ME; 6 – IR; 7 – CC; 8 – CM) e por campanha (C1 – Coleta set/14; C2 – Coleta jan/15; C3 – Coleta abr/15).	119
Figura 34 - Correlação entre coliformes fecais e coprostanol nas águas fluviais contribuintes à Baía de Guanabara. Estimativas da concentração de coprostanol correspondente a 1000 NMP/100mL calculada pela regressão linear em escala log para (a) todos os rios (n = 21) e (b) excluindo os rios Guapimirim e Caceribu (n = 14), em 3 campanhas de amostragem.	123

“O que é sucesso? Rir muito e com frequência; ganhar o respeito de pessoas inteligentes e o afeto das crianças; merecer a consideração de críticos honestos e suportar a traição de falsos amigos; apreciar a beleza, encontrar o melhor nos outros; deixar o mundo um pouco melhor, seja por uma saudável criança, um canteiro de jardim ou uma redimida condição social; saber que ao menos uma vida respirou mais fácil porque você viveu. Isso é ter sucesso.”

Ralph Waldo Emerson

1

Introdução

O entendimento de um ambiente aquático visa compreender sua dinâmica de funcionamento. Buscar a causa da deterioração de um ambiente necessita de uma pesquisa sobre o entorno do local e as influências externas às quais a região está sujeita. Danos ambientais refletem no meio de diversas maneiras e, assim, prever os reflexos no ecossistema representa uma forma de compreensão do seu funcionamento. Deste modo, permite traçar a melhor forma de remediação e minimização do processo de deterioração, sempre visando reestabelecer seu funcionamento ótimo. Diante destas incertezas que envolvem os problemas ambientais, métodos científicos para a caracterização de um meio podem ser interligados com a condição social de uma população local.

A Baía de Guanabara (BG) é um ambiente estuarino localizado na cidade do Rio de Janeiro posicionado no centro da região mais densamente habitada do Estado. A região hidrográfica da baía historicamente vem sofrendo com a ocupação massiva de suas áreas. Nas décadas de 30 e 40, os cursos d'água dos rios representavam importância comercial como meios de transporte de mercadorias, produtos agrícolas e até ouro, além de servir também como meio de comunicação. A saturação das áreas habitadas da metrópole, gerada pelo desenvolvimento econômico do estado, motivou a extensa ocupação das zonas periféricas da capital (baixada). Na maioria das vezes, o povoamento das áreas da região hidrográfica foi iniciado pelas margens dos rios contribuintes à baía, não acompanhada pela infraestrutura adequada, tanto das residências, quanto das cidades. Gerando uma rede de esgoto insuficiente para o atendimento da alta demanda populacional.

Avaliar o grau de contaminação de diferentes bacias da região hidrográfica da Baía de Guanabara (RHBG) permite mapear o processo de contaminação das águas da BG. O estudo dos Rios Caceribu, Guapimirim, Suruí, Iguaçu, Meriti, Irajá, Canal do Cunha e Canal do Mangue, pertencentes à bacia hidrográfica da BG satisfaz de forma positiva esta análise espacial do processo de poluição. O

entendimento das reais condições dos rios possibilita avaliar a situação das águas exportadas para a baía. A verificação do estado deste material lançado tem como objetivo compreender a origem da qualidade ruim apresentada nas águas BG, verificando a real condição do meio para a manutenção da vida no ecossistema aquático da região.

Em diferentes níveis, pode-se afirmar que todos os rios que deságuam na baía de Guanabara sofrem degradação por despejo irregular de esgoto. Devido a menor ocupação da fração leste da região hidrográfica e a instituição de Área de Proteção Ambiental de Guapimirim, em 1984, os rios da área ainda possuem baixos níveis de contaminação. A interferência humana na região hidrográfica acarretou na contaminação dos rios de aporte à Baía de Guanabara, justificando o alto nível de degradação atual de suas águas.

A condição da água em um sistema é indicador direto sobre as reais condições ambientais do local. Utilizando conceitos físicos, químicos e biológicos de qualidade da água, pode-se criar uma ponte a conceitos geográficos, sociais e políticos de uma área. As águas dos rios, em suas porções particulada ou dissolvida, representam informações sobre o histórico daquele ambiente e desempenham, em cada uma dessas subdivisões, uma função na conservação do ecossistema aquático. Dentre possíveis fontes de informação, a matéria orgânica (MO) presente no corpo d'água constitui o melhor provedor de referenciais da área. Sua evidência é dada a partir da variação da composição da MO natural (autóctone) e da MO proveniente de poluição, natural ou continental (alóctone). Ao sofrer deposição de material alóctone, o ambiente tem sua organização modificada, a verificação dessa alteração é utilizada como forma de obter informações sobre o dano causado e a possível origem deste material. Tais verificações dos danos ambientais incluem abordagens químicas, físicas ou biológicas. A utilização destas abordagens para um estudo é dependente do seu objetivo e do perfil esperado da contaminação local.

O estudo da composição da MO é bastante útil para o entendimento do processo de contaminação da BG, onde espera-se deposição de esgoto doméstico no corpo d'água dos rios, por conta do conhecimento do histórico local. A obtenção do grau de contaminação se baseia na quantificação de bactérias do grupo coliformes e do biomarcador molecular coprostanol (5β -coleston- 3β -ol). As bactérias citadas são habitantes do intestino de mamíferos, desta forma, sua

presença sugere contaminação local por lançamento de esgoto doméstico. Sua aplicação na avaliação da qualidade de água é largamente utilizada, serve de parâmetro às leis ambientais das utilizações de águas no país. O biomarcador coprostanol é um esterol produzido no intestino de animais de sangue quente e, complementar ao grupo coliforme, indica a presença de poluição fecal no meio, associada ao lançamento de esgoto doméstico. O estudo viabiliza correlacionar as quantidades de bactérias coliformes e do o marcador coprostanol e, associado a isso, efetuar a caracterização da MO do meio. Somados à verificação de parâmetros físico-químicos, este conjunto de dados permite uma avaliação completa da origem da MO aquática e do corpo d'água, desta maneira, assegura a obtenção do grau real de contaminação da cada unidade coletada.

A amostragem incluiu três coletas, com intervalo de três meses, aos oito rios de evidencia da RHBG. Foram coletados quatro litros de cada amostra para serem acondicionadas e levadas ao laboratório, as medições dos parâmetros físico-químicos foram feitas *in situ*. A quantificação das bactérias presentes em cada material coletado foi feita pelo número mais provável (NMP), através da identificação do crescimento destas, após incubação do material em meio de cultura e condições específicas. A quantificação do biomarcador coprostanol foi obtida a partir da porção particulada de cada amostra, após filtração do material coletado e extração por solvente do material sólido. Os extratos foram quantificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

2

Objetivos

2.1.

Objetivos Gerais

No trabalho são considerados indicadores químicos (esteroides, isótopos e composição elementar) e microbiológicos (bactérias) na matéria orgânica particulada presente em rios selecionados da região hidrográfica da Baía de Guanabara (RHBG). Os objetivos gerais do trabalho de caracterização da matéria orgânica particulada são (i) identificar a variabilidade espacial e temporal do nível de contaminação fluvial por esgotos domésticos; (ii) avaliar a relação entre bactérias coliformes e coprostanol; (iii) estimar o aporte de esgotos a partir da concentração de coprostanol; (iv) identificar o aporte de matéria orgânica de origem natural, derivada do aporte continental.

2.2.

Objetivos Específicos

- Realizar três campanhas de coleta de material particulado em suspensão nos rios Caceribu (CB), Guapimirim (GM), Suruí (SU), Iguaçu (IG), São João de Meriti (ME), Irajá (IR), Canal do Cunha (CC) e Canal do Mangue (CM), nos anos de 2014 e 2015;
- Medir parâmetros físico-químicos (pH, temperatura, oxigênio dissolvido e salinidade) e químicos (material particulado em suspensão) de caracterização da água;
- Determinar a composição elementar (C, N) e razão isotópica do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) da matéria orgânica particulada;

- Determinar as concentrações dos esteroides e alcoois alifáticos no material particulado em suspensão por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM);
- Determinar o número mais provável (NMP) de coliformes totais e *Escherichia Coli*, pelo método de tubos múltiplos;
- Avaliar as influências de fatores físico-químicos e meteorológicos sobre a distribuição das variáveis monitoradas;
- Avaliar o grau de contaminação fecal dos rios em função da demografia na bacia de drenagem e carência de saneamento;
- Usar valores conhecidos de vazão dos rios e concentração de coprostanol em esgoto bruto para estimar o aporte de esgotos domésticos para a baía.

3

Fundamentação Teórica

3.1.

A Água e Sua Importância Científica

Vivemos no planeta que apesar de chamado de terra, apresenta a maior parte da sua superfície coberta por água. Diversas informações, como a origem ou composição, definem subclassificações que caracterizam todas as águas do planeta, tais subclassificações visam criar classes de água para tornar possível monitorar os limites de cada componente presente em solução. Uma subclassificação geral é o conceito de água doce e água salgada. A distinção das duas classes é feita pelas diferenças nas concentrações de sais por volume total de solução. Através da evaporação das águas oceânicas e da precipitação principalmente, no ciclo hidrológico, há reposição da água doce encontrada no planeta (MANAHAN, 2000).

As águas salgadas possuem alta concentração de sais em solução, assim, não permitindo seu consumo direto (via ingestão). Estas são encontradas nos mares e oceanos. Já as águas doces, são comumente encontradas em rios e lagos e, por apresentar baixa concentração de sais, é destinada ao consumo humano e animal, de forma primária (alimentação) ou de forma secundária (higiene, irrigação e diversas outras formas de utilização).

Com um volume total de aproximadamente 1,4 bilhão de km³, a água cobre cerca de 71% da superfície da terra. Não apenas os seres humanos, mas a maior parte dos ecossistemas terrestres e sua toda sua biota necessitam de água doce para sua sobrevivência. Entretanto, cerca de 97,5% da água de nosso planeta está presente nos oceanos e mares, na forma de água salgada, ou seja, imprópria para o consumo (GRASSI, 2001). Mesmo o Brasil contando com cerca de 12% da água doce disponível no mundo, ainda há registros de estados que não possuem água potável disponível para consumo (QUADROS, 2004). Estima-se que o

consumo mínimo de água per capita deva ser de no mínimo 1000 m³ a cada ano. Porém esse consumo na prática ainda é bastante desigual. Exemplificando, em alguns países africanos, o consumo de água por habitante de água não ultrapassa 10 litros diários. Em contrapartida, em certos locais dos Estados Unidos, observa-se um consumo diário de água, para fins domésticos, que chega a atingir 600L per capita (GRASSI, 2001).

Baseado na análise espacial do globo terrestre, não há qualquer tipo de distribuição padrão de relevo ou de condições climáticas. Seguindo o mesmo raciocínio, a distribuição e disponibilidade de água potável no planeta também não segue uma homogeneidade. Em áreas de florestas densas, prevalece um regime de chuvas mais rigoroso, assim, há uma maior disponibilidade de água, quando não há influencia humana (urbanização). Já em regiões onde prevalece o clima desértico, sob alta amplitude térmica, não há um regime constante de chuvas, sem vegetação, conseqüentemente, com pequena disponibilidade de água. Tais exemplos permitem prever o volume de água bastante variável circulando sobre diferentes regiões do globo.

Segundo dados da Organização das Nações Unidas (ONU), a população mundial soma mais de 7 bilhões de pessoas, distribuídas em 196 países. Muitos destes países já enfrentam escassez crônica de água. Atualmente estimasse que aproximadamente 650 milhões de pessoas não tem acesso à água potável no planeta (BICUDO; TUNDISI; SCHEUENSTUHL, 2010).

A importância da água para a manutenção da vida no planeta é de conhecimento comum para todos. Além de suas funções biológicas, a partir da ingestão, a água desempenha importantes funções ligadas à sua presença geográfica, como a alta capacidade de dissolução, condutividade térmica e capacidade calorífica. Sendo a ultima mais evidente, por conta da manutenção da temperatura global, estocando calor oriundo do sol.

Problemas na distribuição natural da água poderiam ser solucionados via programas de redistribuição, porém, o que se observa na prática, é uma cultura de utilização de água diferente a cada região. Muita disponibilidade de água gera um alto desperdício, enquanto pouca ou nenhuma disponibilidade gera, em países desenvolvidos, investimentos em reuso e economia de água e em países subdesenvolvidos, problemas de saúde pública, gerando até a mortandade da população.

A demanda por água de boa qualidade só cresce, juntamente com o quantitativo populacional e o desenvolvimento tecnológico. Este crescimento gera, ao longo do tempo, graves problemas de abastecimento. Paralelo à progressiva deterioração na qualidade de água doce e da quantidade de fontes, se torna evidente a necessidade de investimento no uso consciente da água. Pesquisas apontam que dentro de 20 anos, no máximo, haverá uma crise mundial, semelhante à do petróleo, em 1973, devido à diminuição da disponibilidade de água de boa qualidade. Da mesma forma como com o petróleo no passado, a água vem se transformando em uma “commodity em crise”. O uso consciente da água é vital para nossa sobrevivência no futuro (GRASSI, 2001).

3.2. Qualidade e Potabilidade da Água

É muito importante a compreensão dos processos químicos que ocorrem no ambiente aquático, como manutenção da vida. A poluição das águas retrata uma herança histórica do desenvolvimento urbano das cidades. Houve crescimento desordenado da população, que se estabeleceu nas proximidades de grandes cursos de água. Porém, na maioria das vezes, sem a infraestrutura ou saneamento adequado. Após a Segunda Guerra Mundial, problemas relacionados à poluição da água tiveram aumentos significativos, devido à intensificação dos processos de urbanização e industrialização.

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, a CETESB, define poluição como “qualquer substância que possa tornar o meio ambiente impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à fauna, à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade” (GRASSI, 2001).

O controle da qualidade de uma amostra de água é estabelecido a partir da sua caracterização. Esta caracterização consiste na medição de um conjunto de parâmetros físico-químicos e/ou microbiológicos que, correlacionados, representam sua qualidade real. Diversos parâmetros podem ser quantificados para uma mesma amostra. Quanto mais parâmetros medidos, mais informações são obtidas sobre tal ambiente e, conseqüentemente, mais completa será a avaliação da condição do meio. A avaliação de cada informação obtida compõe as

variáveis de risco, que poderão definir a água permitida ou não para dada utilização. Os valores absolutos destes parâmetros são encontrados via experimentos em laboratório ou *in situ*, com auxílio de aparelhagem específica. As análises podem requerer equipamentos de alta complexidade, como cromatógrafos, ou podem ser de fácil obtenção, como termômetro. Não há uma indicação formal sobre quais parâmetros devem ser obrigatoriamente medidos e quais seriam arbitrários para obter um resultado confiável. Alguns parâmetros fornecem informações mais pertinentes e permitem avaliações melhores em curto prazo, enquanto outros podem fornecer informações mais completas à longo prazo. A escolha dos parâmetros é então, dependente do objetivo e o período de avaliação do meio a ser analisado. Escolha que está sujeita ainda a limitações operacionais de infraestrutura.

3.2.1. Parâmetros de Caracterização

O controle dos limites dos parâmetros de caracterização, para água destinada ao consumo humano, consta na Portaria n. 36 do Ministério da Saúde (MS), de 19 de janeiro de 1990. Esta portaria define os padrões de potabilidade da água, estabelecendo os valores máximos de alguns parâmetros, de forma a sua ingestão não oferecer qualquer risco à saúde (BRASIL, 1990b).

Além do Ministério da Saúde, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), na resolução nº 357 (de 17 de março de 2005, Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63), também estabelece condições padrão para os corpos de água, de acordo com seu enquadramento nas diretrizes definidas. O CONAMA se trata de um órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente – SISNAMA. Foi instituído pela Lei 6.938/81, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto 99.274/90. A partir do enquadramento dos corpos de água, após classificação prévia de sua classe e da finalidade de sua utilização, como identificado na tabela 1 abaixo (BRASIL, 2005b).

Tabela 1 - Classificação de classes de corpos d'água definidos pela Resolução CONAMA 357/05

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005	
Águas que podem ser destinadas	
Água Doce	Classe 1 ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.
	Classe 2 ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e à aquicultura e à atividade de pesca
	Classe 3 ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à pesca amadora; à recreação de contato secundário; e à dessedentação de animais.
	Classe 4 à navegação; e à harmonia paisagística.
Água Salina	Classe 1 à recreação de contato primário; à proteção das comunidades aquáticas; e à aquicultura e à atividade de pesca.
	Classe 2 à pesca amadora; e à recreação de contato secundário.
	Classe 3 à navegação; e à harmonia paisagística
Água Salobra	Classe 1 à recreação de contato primário; à proteção das comunidades aquáticas; à aquicultura e à atividade de pesca; ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado; e à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película, e à irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto
	Classe 2 à pesca amadora; e à recreação de contato secundário.
	Classe 3 à navegação; e à harmonia paisagística

A principal diferença entre os enquadramentos é acerca do seu objetivo. Os padrões instituídos pelo Ministério da Saúde estipulam os limites para potabilidade da água, que, segundo a definição da própria portaria, aquela com qualidade adequada ao consumo humano. Já os limites estabelecidos pela resolução CONAMA 357, incluem também padrões para lançamento de efluentes, proteção das comunidades aquáticas, recreação de contato primário e secundário, irrigação de culturas, proteção das comunidades aquáticas, aquicultura, atividade de pesca, dessedentação de animais, navegação e harmonia paisagística. Exemplos de parâmetros estipulados pelos órgãos supracitados seguem.

3.2.1.1.

Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

A matéria orgânica constitui o rejeito sólido de seres vivos, animais ou vegetais. Após a decomposição de um organismo vivo, seu resto material representa sua matéria orgânica (MO), composta basicamente de compostos de carbono associados ao oxigênio e hidrogênio. No ambiente aquático, a forma mais abundante da matéria orgânica é a matéria orgânica dissolvida, que representa a fração da matéria orgânica que ultrapassa filtro de porosidade entre 0,45 μm (MARQUES et al., 2012). O carbono presente nessa porção é descrito como carbono orgânico dissolvido (COD).

O carbono orgânico dissolvido é transportado por vias hidrológicas, é originário da decomposição parcial dos vegetais, estruturas de aminoácidos, carboidratos, lipídeos e proteínas. Na água do mar também é constituído por algumas bactérias de tamanho reduzido. Estima-se que o carbono orgânico particulado representa apenas de 1 a 10% do total de carbono orgânico presente no oceano (OLIVEIRA, 2010). O COD pode ser produzido no próprio sistema aquático ou produzido externamente (GOMES; OLIVEIRA; AZEVEDO, 2009).

A resolução CONAMA 357 limita as quantidades de carbono total, que representa o somatório das porções dissolvida e particulada. Seguem na tabela 2 os valores de acordos com as classes de corpo de água (BRASIL, 2005b).

Tabela 2 - Limites de Carbono Orgânico Total (mg/L) por classe de corpo d'água definidos pela resolução CONAMA 357/05

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005		
Carbono Orgânico Total (mg/L)		
Água Salina	Classe 1	3,00
	Classe 2	5,00
	Classe 3	10,00
Água Salobra	Classe 1	3,00
	Classe 2	5,00
	Classe 3	10,00

3.2.1.2.

Carbono Orgânico Particulado (COP) e Nitrogênio Total (NT)

A análise elementar de carbono orgânico (COP) e nitrogênio total (NT) é empregada para ampliar o entendimento da composição geoquímica de um

ecossistema aquático, a partir de caracterização da matéria orgânica no sistema. Sua relevância se baseia na possibilidade de compreender e mapear a origem, os processos e características da composição geoquímica ecossistema (CORDEIRO, L. G. M. S., 2006). Organismos de perfis singulares produzem matéria orgânica de composições diferentes, com relações de COP e NT variáveis. Desta maneira, a aplicação das informações obtidas pela razão carbono/nitrogênio (C:N) se fundamenta (OLIVEIRA, 2010).

A razão molar C:N de matéria orgânica produzida principalmente por comunidade planctônica flutua em torno de 6. Já para MO marinha recente flutua próximo a 10. Razões maiores a 20 são característicos de MO terrestre (MEYERS, 1994). A partir da degradação de proteínas por organismos, são liberados carbono e nitrogênio no corpo de água. Ao ser lançada quantidades de efluentes de esgoto doméstico ou esgoto bruto, há aumento de matéria orgânica no meio, gerando acréscimo das quantidades de carbono. Desta forma, a análise elementar da razão C:N também pode ser utilizada como indicador de poluição antrópica (CORDEIRO, L. G. M. S., 2006).

3.2.1.3. Material Particulado em Suspensão (MPS)

Material particulado em suspensão é a porção sólida presente no ecossistema aquático, sua classificação é feita de acordo com o diâmetro destas partículas, podendo ser dividido em três estados: sólidas suspensas, coloidais e dissolvidas. Sua importância é evidente no ambiente pois sua presença influencia na entrada de luz nos corpos de água, estes materiais podem apresentar superfícies reativas com o meio, servir de alimento para alguns organismos e também serve como indicador em diagnósticos de danos ambientais locais, permitindo identificar de fontes naturais ou antrópicas (MEGER, 2007). O material compreende detritos suspensos na coluna de água, compostos por uma porção mineral e outra orgânica (PEREIRA, M. D. et al., 2010).

Um excesso de material particulado no meio ocasionando problemas na produção primária do ecossistema aquático. A luz que penetra na água é a porção

refratada da luz incidente. Uma grande quantidade de MP provoca menor penetração de radiação solar na água (SANTOS; NOGUEIRA, 2015).

O MP também está diretamente ligado aos processos de eutrofização do ambiente aquático. A eutrofização é o fenômeno de excesso de disponibilidade de nutrientes no ecossistema aquático, gerando aumento na produção de biomassa algal e macrófitas aquáticas (MEGER, 2007). Pode ocorrer de forma natural ou consequente da atividade humana. Quando natural é um processo lento, menos impactante e contínuo, provém do aporte de nutrientes originários das chuvas e águas superficiais. Quando o processo é associado à fonte antrópica, é decorrente de descarga de efluentes de esgoto e do despejo de lixo sólido (RIVERA, 2003). Ao dificultar a passagem dos raios solares na coluna de água, pode levar à morte de organismos fotossintetizantes, ao aumentar a disponibilidade de nutrientes, gerando assim, a perda da diversidade e problemas relacionados à utilização dos recursos hídricos.

Na portaria 36 do Ministério da Saúde não há referência sobre a possibilidade de existência de material particulado para padrão de potabilidade de água (BRASIL, 1990b). Na resolução CONAMA 357 são referidos limites para sólidos objetáveis. Para todas as classes devem ser virtualmente ausentes, assim sendo, teores desprezíveis de poluentes, cabendo aos órgãos de controle ambiental, quando necessário, quantificá-los para cada caso (BRASIL, 2005b).

3.2.1.4. Oxigênio Dissolvido (OD)

O Oxigênio Dissolvido (OD) trata-se de um dos mais importantes parâmetros de análise de qualidade de água devido à sua importância no ambiente e por estar ligado diretamente a diversos outros parâmetros. A presença do oxigênio na água se deve à dissolução do ar atmosférico e à fotossíntese. O oxigênio é consumido pela decomposição da matéria orgânica, por perdas para a atmosfera, respiração de organismos aquáticos e participação em ciclos de outros elementos. Em condições naturais de um sistema aquático não poluído, a matéria orgânica de origem biológica se constitui no maior consumidor de oxigênio

dissolvido. Esta matéria orgânica natural é oriunda de plantas mortas e restos de animais (FIORUCCI; FILHO, 2005).

O lançamento de esgoto doméstico ou efluente industrial deposita uma grande quantidade de matéria orgânica no ecossistema aquático. Esta matéria orgânica é constituída por resíduos animais ou vegetais, decompostos por micro-organismos. Através de águas residuais, os micro-organismos aportam em corpos aquáticos receptores, conseqüentemente, contaminam diretamente os consumidores desta água.

Valores de OD considerados normais, ou seja, que permitem o funcionamento de um ecossistema aquático, variam em torno de 8,0 miligramas por litro de água. Unidades de OD (mg.L^{-1}) muito inferiores a 8,0 são considerados baixos e indicam alteração no meio. Um baixo valor na concentração explicita um aumento no consumo de oxigênio, processo provocado pela presença de algo incomum ao ambiente. Este efeito pode ser observado quando há lançamento de esgoto em um corpo de água, o aumento de matéria orgânica em solução resulta numa maior taxa de respiração dos micro-organismos, consumindo o OD do meio e justificando a diminuição da sua concentração. Tais valores baixos de OD diminuem sua disponibilidade no meio, dificultando a respiração dos animais aquáticos, podendo provocar a mortandade destes, além de também promover a proliferação de organismos anaeróbios.

A capacidade da água em dissolver a molécula de oxigênio pode ser relacionada a diversas características do próprio ambiente e seu entorno, como: temperatura, pressão, salinidade, fatores bioquímicos ou climáticos. A suma importância do Oxigênio Dissolvido no ecossistema aquático é por conta da manutenção da respiração de seres aquáticos aeróbicos (FIORUCCI; FILHO, 2005).

Os limites estabelecidos pela resolução CONAMA 357, de acordo com as classes do corpo de água seguem na tabela 7 (BRASIL, 2005b).

Tabela 3 - Limites de oxigênio dissolvido por classe de corpo d'água definidos pela resolução CONAMA 357/05

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005		
		Oxigênio Dissolvido mínimo (mg/L)
Água Doce	Classe 1	6,00
	Classe 2	5,00
	Classe 3	4,00
	Classe 4	2,00
Água Salina	Classe 1	6,00
	Classe 2	5,00
	Classe 3	3,00
Água Salobra	Classe 1	5,00
	Classe 2	4,00
	Classe 3	3,00

3.2.1.5. Potencial Hidrogeniônico (pH)

O conceito de potencial hidrogeniônico (pH) foi criado pelo químico dinamarquês Lauritz Sørensen para indicar a acidez, neutralidade ou basicidade de uma solução. Seu valor é dependente do equilíbrio ácido-base no ecossistema aquático, controlado pelo sistema dióxido de carbono bicarbonato-carbonato. O cálculo é feito a partir do negativo do logaritmo da concentração dos íons H^+ (MEGER, 2007). Em temperatura de 25°C, o pH pode variar de 0 a 14. A solução é considerada neutra quando o pH possui valor igual a 7, ácida quando o valor é menor que 7 e básica quando seu valor é maior que 7.

A importância do valor de pH nos ambientes aquáticos se deve à sua interferência na solubilidade, toxicidade e no processo de adsorção/sedimentação dos metais e compostos contidos no meio, afetando diretamente os seres vivos que o habitam (CRAVEIRO, 2011). Usualmente a valor de pH de águas naturais oscila entre 6,5 e 8,5. Variações além destes valores interferem diretamente na manutenção da vida aquática. Um aumento na solubilidade de nutrientes gera crescimento da taxa de eutrofização do corpo d'água, conseqüentemente, aumento crescimento de plantas aquáticas e diminuição do oxigênio dissolvido disponível (PEREIRA, R. S., 2004). Além disso, o aumento da solubilidade também gera acréscimo de metais pesados em solução e eleva o nível de toxicidade da água, por

possibilitar a absorção pelos organismos durante a respiração, causando danos fisiológicos.

Variações do pH do ecossistema aquático podem ser provocadas pelo despejo de efluentes de esgoto ou industriais. O efeito no valor do pH dependerá das características químicas do resíduo. Os limites de pH para preservação da vida marinha, de acordo com as classes de destino das águas (BRASIL, 2005b) e os limites de potabilidade do ministério da saúde (BRASIL, 1990b) seguem nas tabelas 8 e 9.

Tabela 4 - Limites de pH por classe de corpo d'água definidos pela resolução CONAMA 357/05

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005		
		pH
Água Doce	Classe 1	6,0 até 9,0
	Classe 2	
	Classe 3	
	Classe 4	
Água Salina	Classe 1	6,5 até 8,5
	Classe 2	
	Classe 3	
Água Salobra	Classe 1	6,5 até 8,5
	Classe 2	5,0 até 9,0
	Classe 3	

Tabela 5 - Limites de pH para padrão de potabilidade estabelecidos pela portaria Nº36/99 do Ministério da Saúde

Ministério da Saúde PORTARIA Nº 36, DE 19 DE JANEIRO DE 1999		
Potável	-	6,5 até 8,5

3.2.1.6. Salinidade

A salinidade representa a concentração média de sais dissolvidos por quantidade total do corpo d'água, é definida a partir de cálculos que envolvem a condutividade e a temperatura da água. Os sais presentes no ecossistema aquático, dissolvidos ou ionizados, transformam a água em um eletrólito capaz de conduzir

a corrente elétrica, possibilitando sua relação com a condutividade do sistema. Consiste em uma relação de massa, usualmente calculado em gramas de sal por 1000g de água. A salinidade é relacionada diretamente a diversas propriedades físico-químicas da água (CORDEIRO, L. G. M. S., 2006).

A utilização do parâmetro de salinidade em ambientes onde há combinação entre deferentes origens de água, como marinha e fluvial, reflete diretamente a proporção de cada fonte, como ocorre usualmente em estuários ou próximo à foz de rios. Variações da maré ou da precipitação do ambiente interferem diretamente na concentração de sais na água, consequentemente, no valor de salinidade do meio (MEGER, 2007).

A resolução CONAMA 357/05 utiliza os valores de salinidade para classificação de corpos d'água. São classificadas como de água doce aqueles ambientes que apresentam salinidade igual ou inferior a 0,5; salina quando apresentam o parâmetro de 0,5 até 30; ou salobra, quando a salinidade ultrapassa 30 (BRASIL, 2005b).

3.2.2.

Marcadores Microbiológicos

Marcadores microbiológicos são grupos de micro-organismos de fonte específica dentro do ecossistema aquático, indicando, pela presença de patógenos, a ocorrência de processo de contaminação de origem fecal, ou prenuncio deste processo. Tais indicadores permitem a avaliação da qualidade microbiológica do corpo d'água (SILVA; CAVALLI; OLIVEIRA, 2006). Marcadores de contaminação fecal de boa aplicação devem satisfazer a alguns critérios, dentre os principais: fácil detecção, estar em grande quantidade na matéria fecal (humano ou animal), apresentar fonte única e alta resistência no ambiente aquático, entre outros.

Dentre os marcadores destaca-se a utilização do grupo coliforme, este apresenta uma resposta confiável e exerce bom desempenho na avaliação da qualidade microbiológica ambiental (BRASIL, 1990b). O grupo coliforme é formado por bactérias, bacilos gram-negativos, aeróbios ou anaeróbios facultativos, não formadores de esporos, oxidase-negativas e que possuem a

enzima β -galactosidase (BETTEGA et al., 2006). Baseado em critérios da Organização Mundial da Saúde (OMS) e da Associação Americana de Saúde Pública, o grupo coliforme se caracteriza como um fermentador de lactose em presença de agentes tensoativos (sais biliares ou outros compostos ativos de superfície), em temperaturas de 35°C (coliformes totais) ou 44- 45°C (coliformes termotolerantes), com formação de ácido, gás e aldeído (WHO, 2011).

Os coliformes termotolerantes constituem uma subdivisão dos coliformes totais (CT). Dentro do grupo coliforme, possui o gênero predominante a *Escherichia Coli* (*E. Coli*), caracterizada pela atividade da enzima β -glicuronidase. Tem como diferencial a capacidade de fermentar a lactose em temperatura mais elevada, além de possuir especificidade de habitar restritamente em matéria fecal humana e de animais de sangue quente (BRASIL, 2008).

O emprego dos coliformes termotolerantes como marcadores de esgoto já eram conhecidas desde a década de 70. Porém, ainda haviam limitações para sua utilização, como os altos custos e a longa espera por um resultado impreciso. Já na década de 80, o avanço de técnicas analíticas que utilizava grupos de micro-organismos presentes nas linhagens de *E. Coli* proporcionou que tais ensaios fossem disseminados pelos laboratórios de análises bacteriológicas de água (EDBERG et al., 2000).

Na tabela 3 estão representados os limites da Resolução CONAMA 357/05 de acordo com a classe do corpo d'água. Após obter os valores de contagem do número mais provável de coliformes termotolerantes, a utilização do resultado deve obedecer algumas restrições e especificidades de análise. A resolução CONAMA 357/05 define os limites de coliformes termotolerantes por classe de corpo d'água. Para as águas salinas ou salobras destinada ao cultivo de moluscos bivalves destinados à alimentação humana, índices deverão ser mantidos em monitoramento anual com um mínimo de 5 amostras. Para água doce e os demais destinos de águas salina e salobra, não deve exceder o limite estabelecido em no mínimo 80%, ou mais, de pelo menos 6 amostras, coletadas durante o período de um ano, com frequência bimestral (BRASIL, 2005b).

Tabela 6 - Limites de NMP/100ml de coliformes de acordo com a classificação da classe de corpo d'água estabelecidos pela resolução CONAMA 357/05

NMP/100ml em 80% ou mais		Águas destinadas à/ao	
Água Doce salinidade $\leq 0,5$	Classe Especial		a) ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção; b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e, c) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.
	Classe 1	200	a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000; d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.
	Classe 2	1000	a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000; d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e e) à aquicultura e à atividade de pesca
		1000	e) à dessedentação de animais.
	Classe 3	4000	a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; c) à pesca amadora;
		2500	d) à recreação de contato secundário;
	Classe 4		a) à navegação; e b) à harmonia paisagística.
Água Salina $0,5 < \text{salinidade} < 30,0$	Classe Especial		a) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral; e b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.
	Classe 1	1000	a) à recreação de contato primário, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000; b) à proteção das comunidades aquáticas; e c) à aquicultura e à atividade de pesca
	Classe 2	2500	a) à pesca amadora; e b) à recreação de contato secundário.
	Classe 3	4000	a) à navegação; e b) à harmonia paisagística
Água Salobra salinidade ≥ 30	Classe Especial		a) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral; e, b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.
		1000	a) à recreação de contato primário, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à aquicultura e à atividade de pesca; d) ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado; e e) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película, e à irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto.
		200	Para a irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película, bem como para a irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto.
	Classe 2	2500	a) à pesca amadora; e b) à recreação de contato secundário.
	Classe 3	4000	a) à navegação; e b) à harmonia paisagística.

O ministério da saúde, por sua vez, apresenta limites muito mais restritivos por conta da sua aplicação exclusiva à potabilidade da água. O volume mínimo de amostras a ser analisado é de 100ml. No caso da técnica dos tubos múltiplos, quando não houver possibilidade de analisar os 100ml permite-se a análise de 5 porções de 10ml (50ml). As tabelas 4 e 5 representam respectivamente os limites estabelecidos de acordo com a origem da água e o número mínimo de amostras e a frequência mínima de amostragem a serem efetuadas pelos serviços de abastecimento público.

Tabela 7 – Limites estabelecidos pela Portaria N 36/90 do Ministério de Saúde de acordo com a origem da água

Fonte	<i>E. Coli</i>	Coliformes totais
Entrada da rede de distribuição	ausente	ausente
Rede de distribuição	ausente	ausente em 95%, nos 5% são tolerados até 3 coliformes desde que isso não ocorra em duas amostras consecutivas, coletadas sucessivamente no mesmo ponto
Sistemas de distribuição de água sem tratamento	ausente	ausente em 98%, nos 2% são tolerados até 3 coliformes desde que isso não ocorra em duas amostras consecutivas, coletadas sucessivamente no mesmo ponto
Água não canalizada usada comunitariamente e sem tratamento	ausente	ausente em 95%, nos 5% são tolerados até 10 coliformes desde que isso não ocorra em duas amostras consecutivas, coletadas sucessivamente no mesmo ponto

Tabela 8 - Número mínimo de amostras e a frequência mínima de amostragem a serem efetuadas pelos serviços de abastecimento público, estabelecidos pela portaria Nº36/90 do Ministério da Saúde.

População total abastecida	Número mínimo de amostras a serem efetuadas pelo SAA	
	Frequência	Amostras Mensais
Até 5.000	Semanal	5
5.001 a 20.000	Semanal	1 por 1.000 (hab.)
20.001 a 100.000	2 x p/ semana	1 por 1.000 (hab.)
Acima de 100.000	Diária	90+ (1 por 10.000 hab.)

A portaria ainda determina que diante de condições específicas locais, o serviço de abastecimento público de água (SAA) deve aumentar a frequência e o número de amostras além das mínimas estabelecidas nesta portaria, a critério próprio ou do órgão sanitário estadual competente, visando a garantir o

atendimento ao padrão de potabilidade. Se obtidos resultados desfavoráveis, duas novas amostras devem ser coletadas nos mesmos pontos, em dias imediatamente consecutivos, para exame quantitativo, quer pela técnica de tubos múltiplos ou de membrana filtrante, objetivando atender os itens anteriores o referente a percentagem de amostras onde se considera o limite máximo tolerado de coliformes totais (BRASIL, 1990b).

3.2.3.

Caracterização da Matéria Orgânica e Marcadores Moleculares

Para complementar o estudo de um ecossistema aquático, pode-se efetuar a caracterização da matéria orgânica (MO) presente no corpo d'água. Sua composição permite identificar sua fonte e possibilita obter informações sobre o histórico local. A MO apresenta composição variável de acordo com sua fonte, autóctone ou alóctone, desta forma, sua caracterização visa avaliar uma possível contaminação ou complementar o estudo com informações sobre a MO natural do local.

Além da caracterização da MO aquática, para complementar o diagnóstico ambiental de um corpo d'água, pode-se utilizar marcadores moleculares. Estes consistem em moléculas ou compostos de origem única e conhecida dentro do ecossistema aquático, indicam a ocorrência de um determinado processo. Também chamados de biomarcadores, estes são possíveis de serem quantificados e sua origem conhecida está associada à fonte ou atividade específica (EGANHOUSE, 1997). Para aplicações ambientais, os biomarcadores são associados ao lançamento de contaminantes no corpo d'água, constituindo-se como biomarcadores antropogênicos. Além da identificação do lançamento, a partir do gradiente de concentração do composto e da sua distribuição espacial, pode-se verificar também o grau de contaminação local. Os marcadores representam carreadores naturais de informação do meio aquático, sua rota de transporte permite o mapeamento da contaminação. (CORDEIRO, L. G. S. M.; CARREIRA; WAGENER, 2008). Para sua aplicação efetiva, o indicador deve estar contido em local acessível, permitindo ser reproduzível qualitativamente e quantitativamente,

sua fonte deve ser única e específica e não deve interagir com o ecossistema, tendo sua permanência constante no ambiente.

3.2.3.1. Lipídios Totais Extraíveis (TLE)

Também conhecidos como óleos e graxas, o teor de lipídios totais extraíveis (TLE) representam a porção hidrofóbica do ecossistema aquático, além de macromoléculas resistentes a hidrólise (OLIVEIRA, 2010).

Os lipídios são ésteres oriundos da reação de ácidos graxos com alcoóis, são encontrados nos tecidos e membranas celulares e células de gordura. Lipídios presentes no meio aquático apresentam boa especificidade em relação à origem, provêm do despejo de efluentes contendo gorduras, encontradas na carne de animais, gema do ovo e derivados do leite integral, alguns óleos vegetais, margarina hidrogenada e manteigas vegetais (ZENEBO; PASCUET; TIGLEA, 2008). Podem ser classificados como lipídios neutros: ácidos graxos, esteróis livres, hidrocarbonetos, ceras e ésteres de glicerol; ou lipídios polares: constituintes das membranas celulares, como fosfolipídios, pigmentos e lipoproteínas. Por serem refratários, ou seja, resistir à degradação de micro-organismos naturais, representam eficientes marcadores moleculares (CORDEIRO, L. G. M. S., 2006). Aproximadamente 10 a 25 % do carbono orgânico particulado em águas superficiais é constituído por lipídios. (DACHS et al., 1999).

A determinação experimental dos lipídios totais extraíveis é calculada após extração orgânica da amostra do corpo d'água. O resíduo não é formado apenas por lipídios, e sim pela totalidade de compostos que foram extraídos pelo solvente. O teor inclui esteróis em maior proporção, além de alcoóis alifáticos, fosfatídios, vitaminas A e D, óleos essenciais, além de ácidos graxos livres, ésteres de ácidos graxos, lecitinas, ceras, carotenoides, clorofila, entre outros. Porém, as quantidades destes compostos de menor parcela são consideradas muito pequenas e não representam diferença significativa na determinação. Há maior dificuldade no cálculo e na avaliação do TLE em produtos contendo alta quantidade de açúcares, de proteínas e umidade (ZENEBO et al., 2008).

3.2.3.2. Alcoóis Alifáticos

Alcoóis alifáticos ou n-alcoóis são marcadores moleculares químicos devido à aplicável correlação de sua composição com a origem de material específico, além de estarem presentes no ecossistema aquático em escala de tempo favorável para análise e apresentar resistência à degradação. Estão em grande quantidade na composição de ceras epicuticulares de folhas de plantas vascularizadas e podem ser associados à plantas superiores, neste caso, representando biomarcadores efetivos por apresentarem maior resistência à degradação (PANCOST; BOOT, 2004). Em plantas superiores, os n-alcoóis mais comuns são constituídos por 22, 24, 26, 28 e 30 átomos de carbono, podendo também estar presentes como homólogos entre C_{12} - C_{36} . Espera-se para material de origem autóctone estruturas de cadeias menores, com no máximo 20 átomos de carbono, podendo ser provenientes de bactérias (BOURBONNIERE; MEYERS, 1996). Para zooplânctons os máximos de carbonos na cadeia dos alcoóis alifáticos giram em torno de 16, 20 e 22 (JENG; LIN; KAO, 2003).

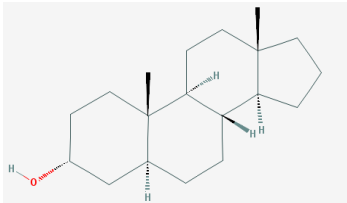
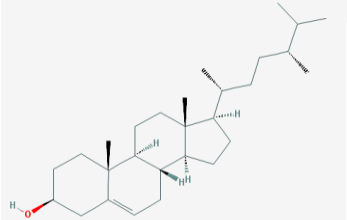
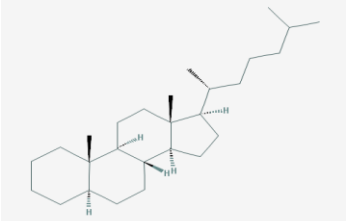
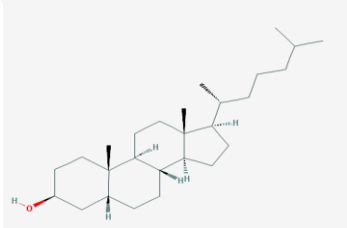
Comparativamente, em sedimentos com baixa disponibilidade de oxigênio, os alcoóis alifáticos são menos resistentes à degradação do que os esteróis e alcanos de correspondente massa molar (OLIVEIRA, 2010). O biomarcador pode ser aplicado para identificação de matéria orgânica biogênica, na caracterização de sua composição e na investigação das atividades de comunidades microbianas (BERG, 2013). Os n-alcoóis consistem em precursores alifáticos biológicos de n-alcanos, podendo produzi-los pelo metabolismo de organismos presentes no corpo d'água.

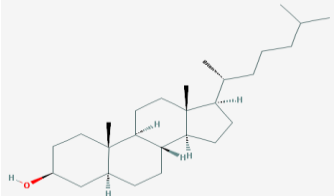
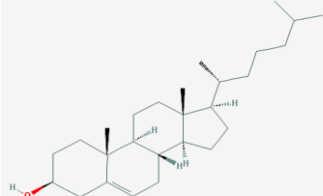
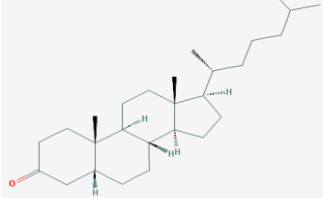
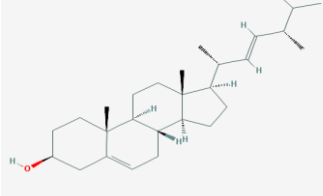
3.2.3.3. Esteroides

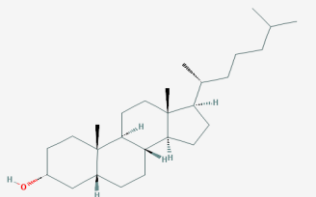
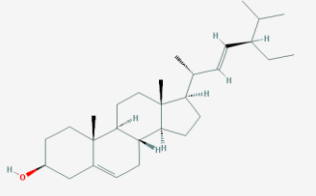
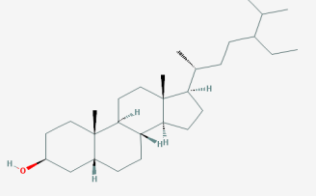
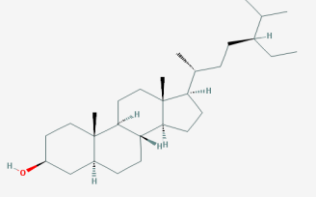
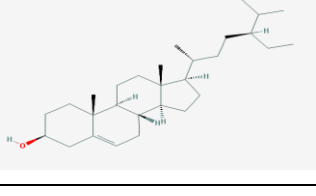
Uma classe de substâncias que são comumente utilizadas como marcadores antropogênicos são os esteróis. Alguns destes compostos, por serem encontrados em abundância em organismos vivos, desempenham com êxito o papel de biomarcadores de contaminação (EGANHOUSE, 1997). Esteróis representam uma variedade de lipídeos, com 27 a 29 átomos de carbono em sua estrutura, organizados em quatro anéis hexagonais e um pentagonal, compondo o

chamado núcleo esteroide (AMORIM, 2003). Os esteróis possuem o grupamento hidroxila e podem ser classificados como estanóis (esteróis saturados) ou estenóis (esteróis insaturados). Os esteroides de função orgânica cetona, podem ser chamados de estanonas, podendo também apresentar insaturações (BERG, 2013). A tabela abaixo correlaciona 13 esteroides com suas estruturas e aplicação como marcadores moleculares.

Tabela 9 - Nomenclatura vulgar, oficial, fórmula molecular, representação, fórmula estrutural e aplicação de marcadores moleculares (PUBCHEM)

Nomenclatura Usual	Nomenclatura IUPAC	Fórmula	Representação	Fórmula Estrutural	Aplicação como marcador
Androstanol	5 α -androstan-3 β -ol	C ₁₉ H ₃₂ O	-		Padrão subrogado / Recuperação analítica
Campesterol	5-colesten-24-metil-3 β -ol	C ₂₈ H ₄₂ O	C28 Δ^5		Plantas superiores, diatomáceas e clorofíceas
Colestano	5 α -colestano	C ₂₇ H ₄₈	-		Padrão interno
Coprostanol	5 β -colestano-3 β -ol	C ₂₇ H ₄₈ O	β C27 Δ^0		Esgoto doméstico

Nomenclatura Usual	Nomenclatura IUPAC	Fórmula	Representação	Fórmula Estrutural	Aplicação como marcador
Colestanol	5 α -colestan-3 β -ol	C ₂₇ H ₄₈ O	C27 Δ^0		Diatomáceas, redução in situ do colesterol
Colesterol	5-colesten-3 β -ol	C ₂₇ H ₄₆ O	C27 Δ^5		Ampla ocorrência, degradação, fito e zooplâncton
Coprostanona	5 β -colestan-3-ona	C ₂₇ H ₄₆ O	-		Esgoto degradado e ambiente óxico
Diatomsterol	24-metilcolest-5,22-dien-3 β -ol	C ₂₈ H ₄₆ O	C28 $\Delta^{5,22}$		Diatomáceas e haptófitas

Nomenclatura Usual	Nomenclatura IUPAC	Fórmula	Representação	Fórmula Estrutural	Aplicação como marcador
Epicoprostanol	5 β -colestano-3 α -ol	C ₂₇ H ₄₈ O	C ₂₇ Δ^0		Esgoto tratado* e fezes de mamíferos aquáticos
Estigmasterol	5,22-colestadien-24-etil-3 β -ol	C ₂₉ H ₄₈ O	C ₂₉ $\Delta^{5,22}$		Plantas superiores
Etilcoprostanol	24-etil-5 β -cholestan-3 β -ol	C ₂₉ H ₅₂ O	C ₂₉ $\Delta^{0,24}$		Esgoto doméstico
Metilenocolesterol	24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	C ₂₉ H ₅₂ O	C ₂₈ $\Delta^{5,24(28)}$		Diatomáceas e haptófitas
β -Sitosterol	5-colesten-24-etil-3 β -ol	C ₂₉ H ₅₀ O	C ₂₉ Δ^5		Plantas superiores e esgoto

O principal esteroide biomarcador fecal é o coprostanol (5β -colestano- 3β -ol), este vem sendo largamente utilizado desde a década de 60. Ele é produzido no intestino de animais de sangue quente pela redução microbiana do colesterol (WAKEHAM, 2006) (SUN; WAKEHAM, 1998) representa de 40 a 60% do total de esteróis fecais produzidos pelo homem (RIBEIRO et al., 2003). No Brasil, os estudos que usam coprostanol e outros esteróis fecais na avaliação da contaminação fecal em áreas costeiras são ainda relativamente recentes aplicados.

O principal benefício da utilização do coprostanol é decorrente da especificidade da sua fonte e sua longa persistência no meio, possibilitando mapear uma contaminação fecal, identificando seu histórico em escalas de tempo adequadas (CARREIRA, R. et al., 2001) (EGANHOUSE; SHERBLOM, 2001). Porém, a determinação um padrão quantitativo de contaminação fecal relacionada ao coprostanol é complicada. Quando a matriz de análise é a água, trabalhos indicam que entre 30 a 400 ng de coprostanol por litro de amostra condizem a 1000 coliformes fecais por 100 mL de água. Todavia, essa associação não é satisfatória, pois é dependente da condição do ambiente (ISOBE et al., 2002). Fatores como temperatura e salinidade influenciam na sobrevivência das bactérias (TYAGI; EDWARDS; COYNE, 2008). Atualmente não há uma concentração de coprostanol que quantifique o nível de contaminação fecal local (CARREIRA, R. S. ; WAGENER; READMAN, 2004).

3.2.3.4. Razão isotópica

A composição isotópica, ou abundância isotópica é dada pela variação da razão de diferentes isótopos, comparadas a uma amostra de composição conhecida, utilizando a notação δ (delta) para representar tais valores. Variações nos valores de razão isotópica de elementos largamente presentes em ambientes marinhos como carbono, oxigênio e nitrogênio, representam uma análise histórica do local. Estes elementos são carreadores de informações sobre mudanças climáticas, alterações no ambiente aquático e no deslocamento das massas de água ao redor do planeta. Assim, isótopos de diferentes elementos, relacionados à sua abundância isotópica em um meio, constituem indicadores ambientais. O zero representa igualdade entre o comparativo e a amostra estudada. Valores positivos

de delta indicam uma maior quantidade do isótopo mais pesado na amostra, em relação ao padrão. Enquanto valores negativos representam a diminuição do mesmo (FAURE, G.; MENSING, 2005).

A importância do estudo do carbono é evidente, 15º elemento mais abundante da crosta terrestre, 4º do universo e presente em toda a forma viva do planeta, o carbono se constitui como a base da vida terrestre. Presente no manto, na crosta, hidrosfera, biosfera e atmosfera, a compreensão do ciclo deste elemento pode esclarecer a dinâmica de funcionamento do ambiente.

O carbono pode estar presente no planeta com diferentes números de massa, possuindo os isótopos estáveis C^{12} e C^{13} , a presença e a quantidade destes isótopos em uma amostra, representa um histórico da atividade e da origem deste material. A composição tem sua variação de acordo com processos naturais, fotossíntese e reações onde há a troca dos isótopos (ZERFASS; CHEMALE; MOURA, 2011). No processo da fotossíntese há o enriquecimento em C^{12} dos compostos orgânicos biologicamente sintetizados, uma vez que o $C^{12}O_2$ é preferencialmente utilizado. Por outro lado, as reações de troca de isótopos entre o CO_2 e o carbonato em solução aquosa tendem a enriquecer os carbonatos em C^{13} (FAURE, G. , 1986). A composição isotópica do carbono é expressa em termos do parâmetro $\delta^{13}C$, tendo um padrão de referência conhecido (ZERFASS et al., 2011).

Os valores da razão $\delta^{13}C$ da água dos oceanos estão sujeitos a variações influenciadas pelo ciclo global do carbono, mais especificamente pela subdivisão entre oceano, atmosfera e biosfera. Mudanças no valor da razão podem ser relacionadas às alterações na coluna de água, mudanças na produtividade ou na oxidação bacteriana da matéria orgânica (MITCHELL; PAUL; GALE, 1996). Na água superficial, a produtividade é controlada por fluxos de entrada e de saída de nutrientes, que por sua vez, podem ser originários do aporte fluvial ou da renovação de nutrientes provenientes de águas oceânicas profundas, por ressuspensão. Como a fotossíntese utiliza prioritariamente carbono 12, a biosfera é um reservatório carente do seu isótopo pesado (RAVELO; HILLAIRES-MARCEL, 2007). Além desses fatores, uma das principais causas das diferenças entre as razões é a reintrodução de CO_2 metabólico, isotopicamente mais leve (EREZ, 1978).

Valores de delta C^{13} estão diretamente sujeitos a interferência de fontes incomuns de nutrientes, como ocorre no caso do aporte de esgotos no meio (WEFER G. et al., 1999).

4 Área de Estudo

4.1. A Baía de Guanabara

A Baía de Guanabara (BG) constitui um estuário pertencente ao Estado do Rio de Janeiro, localizado entre os paralelos 22°24' e 22°57', de latitude sul e, entre os meridianos 42°33' e 43°19'. Possui a largura máxima, entre os rios Guapimirim e Meriti, de 29 km. Em seu segmento mais estreito, apresenta largura de 1650 metros, entre o rio São João, no Rio de Janeiro, e a ponta de Santa Cruz, em Niterói (LIMA, 2006). É cortada por 12 km de ponte ligando o Rio à Niterói, desfrutada por milhares de automóveis todos os dias, além de hospedar dois aeroportos e dois portos, entre eles o principal porto do Rio de Janeiro. Em sua região hidrográfica abriga 2 refinarias, 14000 indústrias, 32 estaleiros, 16 terminais de óleos e ~1068 postos de gasolina (NETO et al., 2006).

A BG foi formada no Cenozoico, oriunda de uma depressão tectônica. A região apresenta topografia acidentada e diversa, caracterizada pela extensa planície sedimentar, onde está localizada a Baixada Fluminense. Maciços e contrafortes das Serras do Mar e dos Órgãos compõem a área, que apresenta também 82 km² de importantes manguezais. A superfície da BG possui perímetro de 131 km e ocupa área aproximada de 346km², sendo 43 km² de área de proteção ambiental (APA). Atravessa 36 km em sua maior extensão, do bairro de Copacabana, zona sul da cidade do Rio, até o município de Magé. 45 rios aportam em suas águas, estimando-se um volume total de 3 bilhões de m³ (NAKASHIMA; PRANTERA, 2006).

Considerando áreas litorâneas, a BG constitui o maior ecossistema poluído do país. O processo de degradação do estuário foi intensificado na década de 50, após o desenvolvimento industrial da região metropolitana, associado à urbanização desordenada do Rio de Janeiro. Entre 1980 e 1991, a área apresentou

a maior taxa de crescimento do Brasil (BRASIL, 2005a). Estima-se que, dos 260 km² de área originalmente ocupada por manguezais, restam apenas 80 km². Além disso, a ocupação da área associada ao avanço econômico do estado, gerou a perda de aproximadamente 30% de sua superfície original da BG, por conta de áreas aterradas para urbanização (NETO et al., 2006).

Mesmo sendo constante assunto em promessas políticas, os projetos de despoluição da Baía ainda não obtiveram resultados significativos. Atualmente a contaminação da BG é foco internacional devido à realização das provas de vela dos Jogos Olímpicos Rio 2016, onde a qualidade das águas já foi massivamente questionada por diversos órgãos. O assunto chegou a ser o mais comentado nos Estados Unidos, em um site de relacionamentos, quando um repórter do canal de televisão ESPN® desafiou dirigentes do Comitê Olímpico Internacional (COI) a levarem suas próprias famílias a nadar nas águas da baía (VALLE, 2016).

4.2. Contexto Histórico

A RHBG, hoje densamente ocupada e urbanizada, foi povoada por índios por mais de 8000 anos, antes da chegada dos colonizadores portugueses ao Brasil. Em 1500 os tupinambás ou tamoios, da nação Tupi-Guarani, em cerca de 30 a 40 aldeias habitavam as áreas mais altas e as orlas dos rios da região da baía. Até então a relação com a natureza era harmoniosa, os índios consumiam frutos e ervas, atuavam na caça e pesca, e cultivavam alimentos como milho, mandioca, batata, entre outros (BRASIL, 2002). Em janeiro de 1502, exploradores portugueses chegavam a Baía de Guanabara, no que acreditaram naquele momento se tratar do aporte de um rio, o que mais tarde daria nome ao estado (NAKASHIMA; PRANTERA, 2006).

Atualmente grave situação ambiental da RHBG é reflexo do período de ocupação massiva. Inicialmente esteve exposta às conveniências do sistema colonial português. Em 1822, após a independência do País, suscetível aos padrões de desenvolvimento agrário-exportador, até 1930 e, posteriormente, desenvolvimento urbano industrial. O desenvolvimento da ocupação da RHBG acompanhou a expansão da área agrícola (ciclo da cana e café) e, gerou a remoção

da cobertura vegetal original da região. Atualmente a cobertura das áreas ciliares é formada por lavouras, campos e pastagens. Atualmente a área florestal ciliar predomina apenas no alto curso dos rios e, em menor expressão, na região de médio curso, destacando-se os municípios de Guapimirim, Magé e Cachoeira de Macacu. Nas costas dos rios predomina uma cobertura vegetal ciliar dominada por gramíneas invasoras. A apropriação da região em toda a extensão dos rios, na maioria das vezes dentro da sua calha maior, facilita a ocorrência de inundações (BRASIL, 2002).

Entre 1940 até 1960, as altas taxas de natalidade e o movimento da massa trabalhadora, oriunda de regiões distantes do estado, gerou um aumento do crescimento populacional. O público buscava melhoria da condição de vida, oportunidade de emprego no sistema urbano-industrial em ascensão e, habitação de menor custo no chamado “cinturão de cidades dormitórios”. A partir de 1960, o perfil próspero da região começou a se modificar. As taxas de crescimento populacional entraram em declínio, consequência da redução dos índices de natalidade e da saturação das correntes migratórias, após a mudança da capital federal para Brasília. Após a diminuição nos fluxos de migração, o público procurou menores centros para habitação, predominantemente áreas não urbanizadas, onde os valores se mostraram mais acessíveis. Este efeito gerou a paralisação do crescimento da população de municípios com alta densidade demográfica, como Nilópolis, São João de Meriti, Rio de Janeiro e Niterói, e, por outro lado, desenvolvimento acentuado de municípios como, Guapimirim, Itaboraí e Tanguá (BRASIL, 2005a).

Motivo de interesse econômico, as riquezas naturais da RHBG favoreceram sua ocupação, porém, foram sendo devastadas ao longo de todo o processo histórico do desenvolvimento da região metropolitana do estado (BRASIL, 2002). A modificação da região, em consequência das atividades humanas, foi intensificada nos últimos 100 anos. Atividades foram desenvolvidas em um período onde não existiam conceitos de responsabilidade ambiental. A área esteve disponível para sofrer com o desflorestamento e ocupação desgovernada do solo (NETO et al., 2006). Registros geocronológicos de sedimentos da BG indicam uma vasta transformação na qualidade do seu ecossistema, principalmente nos últimos 50 anos. As modificações apontam aumento da disponibilidade de metais tóxicos, de hidrocarbonetos de petróleo, de

produtos da combustão de matéria orgânica e de substâncias marcadoras de lançamento de esgoto doméstico (CARREIRA, R. S. et al., 2002).

4.3.

Região Hidrográfica da Baía de Guanabara (RHBG)

A Região Hidrográfica da Baía de Guanabara (RHBG) representa uma área estimada em 4066 km². De forma alongada, percorre 115 km na direção leste-oeste em seu maior eixo. Apresenta ao norte, no município de Magé, sua maior altitude, de 2158 m, apresentam neste trecho áreas com declividades elevadas, onde se situam a maioria das nascentes de seus rios.

A população da região é estimada em doze milhões de habitantes, aproximadamente 80% do total de todo o estado. A RHBG é distribuída em 16 municípios, destes, os de maior representatividade: Rio de Janeiro, Niterói, São Gonçalo e os da Baixada Fluminense, representado o maior parque industrial do Estado e segundo maior do país (BRASIL, 2005a).

A ocupação da RHBG ocorreu de forma desordenada, em maior quantidade por uma população de baixa renda. Associada ao rápido crescimento da região, as moradias, na maioria das vezes, não apresentaram condições de saneamento adequadas, explicitando o grau de complexidade em quesitos socioeconômicos e ambientais da área. Além da influência da população na produção de lixo e esgoto, a região hidrográfica ainda esteve à deriva do lançamento desordenado de efluentes despejados por indústrias instaladas na baixada fluminense (NAKASHIMA; PRANTERA, 2006).

A RHBG é dividida em 39 regiões hidrográficas, onde 12 bacias se destacam por compreender os principais cursos d'água contribuintes à Baía de Guanabara. Os rios que deságuam na área leste da baía, predominantemente cortam zonas urbanas de elevada ocupação urbana. As bacias de maior expressão da RHBG são as dos rios: Guapi/Macacu, Caceribu, Iguaçu/Sarapui, Estrela/Inhomirim/Saracuruna, Guaxindiba/Alcântara, Meriti/Acari, Canal do Cunha, Canal do Mangue, Bomba, Imboaçu, Suruí, Roncador, Magé e Iriri. Em zonas de urbanização maciça, a maioria dos rios são canalizados, quando não, apresentam diversos trechos cobertos. Transportam, na maioria das vezes, águas de péssima qualidade (BRASIL, 2002).

Nos municípios do nordeste da RHBG a fração marginalizada dos habitantes enfrenta dificuldades no ingresso ao sistema escolar. A avaliação das dificuldades de acesso da população carente ao ensino básico, considerando a baixada fluminense, classifica como dificuldade intermediária enfrentada no município Magé, cortado pelo rio SU, e, elevada para os municípios Duque de Caxias, Nova Iguaçu e Belford Roxo, pertencentes à RHBG do rio IG. Estima-se aproximadamente 2,1 milhões de habitantes na região Iguaçu/sarapuí, sendo 180 mil residindo em áreas de condição socioambiental precária. Dados apontam que cerca de 2/3 dos habitantes da RHBG reside em favelas ou sujeitos a níveis precários de urbanização e saneamento (BRASIL, 2002).

Possui microclima característico de área litorânea e tropical, suscetível à influências da proximidade do mar, da topografia, da natureza da cobertura vegetal e, principalmente, das circulações atmosféricas (frentes frias e brisas marítimas). Em áreas montanhosas, apresenta inverno seco e verão quente e chuvoso, já na região baixa, predomina clima tropical, quente e úmido. Na área serrana, a umidade relativa do ar apresenta variações sazonais, alcançando no máximo 8%. Já na porção ao nível do mar, devido à proximidade com a costa, há contribuição significativa de umidade do ar de origem marinha, oriunda de ventos alísios. Apresentando índices elevados de umidade, de até 70% (BRASIL, 2005a).

Atualmente a área enfrenta consequências da saída de indústrias para outras regiões do estado. Evidenciado pela queda em cerca de 1,5 % do PIB total, de 1996 a 2000. Por outro lado, no ano de 2000, a região representava 71% do PIB estadual (BRASIL, 2005a).

4.4. Rios de relevância da RHBG

Nos itens abaixo seguem relacionados os rios de evidência da RHBG, com seus respectivos históricos e o prospecto da área.

4.4.1. Rio Caceribu

O rio Caceribu (CB), pertencente à bacia hidrográfica Caceribu, é um dos principais contribuintes da BG, é a segunda maior área de drenagem,

correspondendo a 20,7 % da RHBG. Em quase 60 km de extensão, sendo 8 km de extensão máxima da zona de intrusão salina (BRASIL, 2014), o rio CB ocupa uma área de 822,38 km² e perímetro de 168,2 km (BRASIL, 2002). As nascentes da bacia hidrográfica Caceribu possuem suas nascentes em serras dos municípios de Rio Bonito e atravessam o município de Tanguá, onde predominam áreas florestadas. Os rios atravessam ainda os municípios de Itaboraí e parte de São Gonçalo, desaguardo na vertente leste da BG, através do manguezal de Guapimirim (BRASIL, 2005a). A figura 1 apresenta o local de coleta à amostra para caracterização.

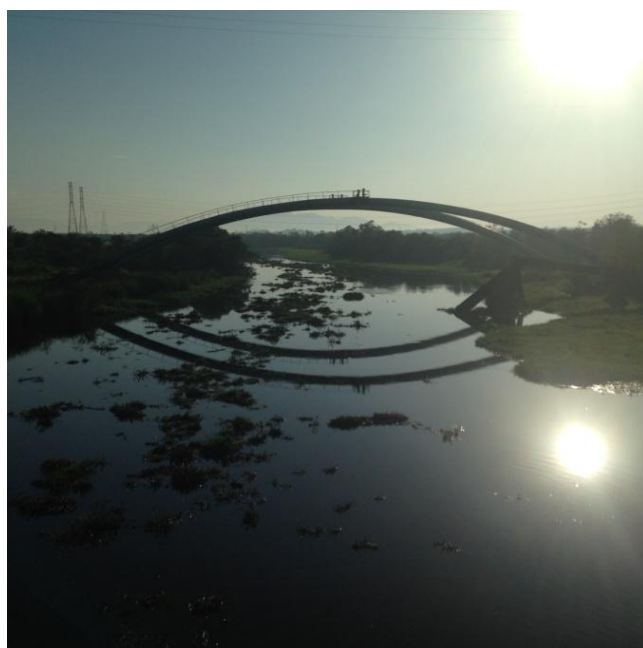


Figura 1 - Local de coleta da amostra do ponto 1, Rio Caceribu

O rio Caceribu (CB) originalmente pertencia à bacia hidrográfica do rio Macacu. Ambos os rios eram utilizados como transporte de mercadorias e pessoas, por este motivo, foram cruciais no crescimento econômico da área. Associado aos projetos de saneamento da Baixada Fluminense, entre os anos 40 e 60, o rio Macacu foi desviado para o rio Guapimirim, onde passou a desaguardo. Assim a bacia do rio Caceribu foi isolada, desaguardo pela mesma foz do antigo rio Macacu (BRASIL, 2002).

Segundo dados do Censo de 1991, a bacia hidrográfica do rio CB possuía naquela data uma população de 336 mil habitantes e densidade populacional de 0,40 hab/km², predominantemente rural. O território foi uma área agrícola bem

desenvolvida. O avanço da população, durante os períodos de crescimento e decadência da economia da bacia do Caceribu, foi caracterizado por grandes contrastes e desigualdades (BRASIL, 2002).

A desembocadura do rio Caceribu se localiza dentro da APA de Guapimirim, em área de pequenas profundidades, e ainda mantém condições que o classificam como relativamente preservado, com a manutenção de manguezais em boa parte da área de baixada. A bacia hidrográfica do rio Caceribu tem problemas ambientais menores que as bacias da zona oeste e ainda representa a área de maior potencialidade hidrogeológica da RHBG (BRASIL, 2005a). Os rios da bacia do Caceribu são considerados, segundo a Resolução CONAMA 357 no 020 de 18/06/86, que classifica as águas doces, salobras e salinas, como de Classe 2 (BRASIL, 2005b).

4.4.2. Rio Guapimirim

O rio Guapimirim (GM) é pertencente à bacia do Guapi/Macacu, ocupa aproximadamente 199,2 km de perímetro, 1250,8 km² de área de drenagem, sendo 132,38 km² do rio Guapimirim, com 6,5 km de extensão máxima da zona de intrusão salina. Corresponde a 31% do total da área continental da RHBG (BRASIL, 2014). Sua área engloba os municípios: Cachoeiras de Macacu, com 90% da sua área pertencente à bacia Guapi/Macacu; Guapimirim, com 95% e Itaboraí, com 12%. O rio Guapimirim possui sua nascente no topo da serra do Mar, onde encontra-se a altitude máxima da bacia, 2000m (BRASIL, 2002).

Ao norte e ao noroeste, a bacia Guapi/Macacu é limitada pela serra dos Órgãos, à nordeste pela serra de Macaé de Cima, à leste pelas serras da Botija e de Monte Azul e ao sul pelas serras do Sambê e dos Garcias (BRASIL, 2002). Há predomínio de bioma Mata Atlântica e de ecossistemas manguezais, brejos, rios e estuários. Com a construção do canal de Imunana nos anos 60, o curso natural do rio Macacu foi desviado para se unir ao rio Guapimirim, aumentando consideravelmente a área da bacia (BRASIL, 2005a). A figura 2 apresenta o local de coleta à amostra para caracterização.



Figura 2 - Local de coleta da amostra do ponto 2, Rio Guapimirim.

Em relatório elaborado em 1994, a população da bacia era estimada em 106341 mil habitantes. A Bacia Guapi/Macacu é encarregada pelo abastecimento de aproximadamente 2,5 milhões habitantes dos municípios de Cachoeiras de Macacu, Guapimirim, Itaboraí, São Gonçalo e Niterói, além disso, suas águas também são utilizadas para irrigação e piscicultura (BRASIL, 2002). A utilização do solo é predominantemente rural, áreas de vegetação natural, agricultura e de pastagens prevalecem no local. A área da bacia ainda conta com as Unidades de Conservação: Parque Nacional da Serra dos Órgãos, Área de Proteção Ambiental (APA) de Petrópolis e Área de Proteção Ambiental de Guapimirim, localizada na foz do rio Guapimirim (BRASIL, 2005a).

A APA de Guapimirim foi criada pelo Decreto Presidencial nº 90.225 de 25 de setembro de 1984, e permanece sob a tutela do IBAMA. Visa proteger os manguezais remanescentes no litoral da BG. Possui área de 138,25km², predominantemente na bacia Guaxindiba/Alcântara. A APA é administrada por um Conselho Gestor, presidido pelo ser Chefe e com participação de representantes dos principais interessados na área: prefeituras de Guapimirim, Magé, Itaboraí e São Gonçalo, além de caranguejeiros, pescadores, pesquisadores e empresários (BRASIL, 2002). Os rios da bacia do Guapimirim são considerados, segundo a Resolução CONAMA nº 020 de 18/06/86, que classifica as águas doces, salobras e salinas, como de Classe 2 (BRASIL, 2005b)

4.4.3. Rio Suruí

O rio Suruí (SU) possui área aproximada de 75,17 km², 2% do total da área continental da RHBG, é pertencente ao compartimento central da RHBG, na Bacia do Suruí, próxima à serra do Mar. Possui perímetro da ordem de 52,4 km e altitude máxima estimada em 1150 m em 11,4 km de extensão, 100% no município de Magé. Possui pequena extensão de planícies devido à proximidade da costa à serra (BRASIL, 2002). É limitada, ao norte, pelas bacias dos rios Roncador e Estrela, a leste, com as bacias dos rios Roncador e Irirí e, a oeste, pela serra da Palha. A figura 3 apresenta o local de coleta à amostra para caracterização.

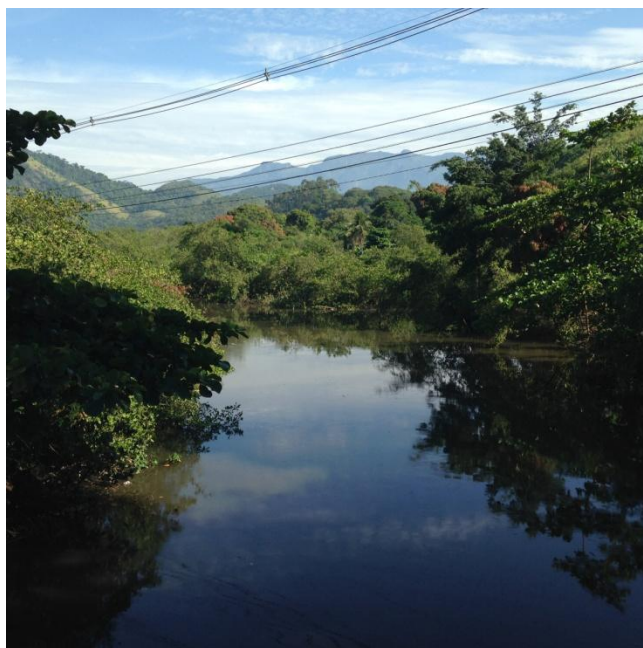


Figura 3 - Local de coleta da amostra do ponto 3, Rio Suruí.

A bacia do rio Suruí apresenta formato alongado, devido à proximidade com a serra do Mar, seu trecho superior é curto, com declividade bastante acentuada, evidenciada pela rápida transição para áreas baixas, na ordem de 30 m. Seu médio curso é estabelecido sobre um relevo colinoso, com rede de drenagem de baixa densidade, de aspecto irregular. Já o baixo curso é intensamente influenciado pela maré, com predominante área de manguezal. Esta área já recebeu obras de retificação, alargamento e dragagem. Um dos seus principais

formadores é o rio da cachoeirinha, que possui nascente na APA de Petrópolis, próximo da Pedra do Saco. Outro formador do rio Suruí é o rio do Ouro, em área atualmente ocupada por sítios de veraneios e pequenas propriedades com exploração agrícola. O distrito de Suruí possui uma parcela da sua mancha urbana, denominada Vila Nova de Suruí, influenciada diretamente pelos efeitos da inundação da área de mangue, chamada de valão do Vai-Vem. O rio Suruí vem sofrendo com a ocupação descontrolada de suas margens e mangues. (BRASIL, 2005a).

4.4.4. Rio Iguaçu

O rio Iguaçu (IG) é pertencente à bacia de drenagem Iguaçu/Sarapuí, tem sua nascente na serra do Tinguá e sua foz na parte oeste da BG. Ocupa 699,40 km² de área, possui 43 km de extensão, com 7,0 km de extensão máxima de zona de intrusão salina e perímetro da ordem de 160,7 km (BRASIL, 2014). A altitude máxima do rio Iguaçu encontra-se na serra da Estrela, com 1887 m. A bacia Iguaçu/Sarapuí ocupa 726 km² de área de drenagem, correspondendo a ~17% do total da área da RHBG (BRASIL, 2002).

A bacia Iguaçu/Sarapuí possui formato arredondado, é limitada, ao norte, pela serra da Estrela, ao Sul, pela bacia do rio São João de Meriti, a leste, com a bacia do rio Estrela e, a oeste, com a bacia da baía de Sepetiba. Ocupa todo o município de Belford Roxo e parte dos municípios do Rio de Janeiro, Nilópolis, São João de Meriti, Nova Iguaçu, Duque de Caxias, Petrópolis e Mesquita (BRASIL, 2005a). A figura 4 apresenta o local de coleta à amostra para caracterização.



Figura 4 – Local de coleta da amostra do ponto 4, Rio Iguaçu.

A bacia Iguaçu/Sarapuí já abrigou os índios Tupinambás. A ocupação das áreas de planície foi simultânea ao da cidade do Rio de Janeiro, após a doação das sesmarias pelos então governantes. A partir de 1566, ano em que teve início as concessões das terras, os colonizadores foram se estabelecendo nos vales de rios, incluindo os da bacia Iguaçu/Sarapuí. A baixada se estabeleceu como significativa base de produção agrícola, com ressaltos para a cana-de-açúcar (BRASIL, 2005a).

No século XVIII o rio Iguaçu foi um dos rios utilizados como portos fluviais para transporte e recebimento da produção aurífera em Minas Gerais. A utilização do rio para o transporte aquaviário assegurou uma melhoria da infraestrutura local, evidenciada pelo aparecimento dos primeiros núcleos urbanos na Baixada da Guanabara. Um povoamento inadequado é evidenciado até os dias atuais, pelos graves problemas ambientais e sociais que se verificam na bacia (BRASIL, 2002).

A disposição dos resíduos sólidos urbanos da bacia Iguaçu/Sarapuí é executada junto à foz, no aterro sanitário de Gramacho, que também recebe lixo doméstico de outras bacias. Das 7,7 mil toneladas/dia de lixo produzido na RHBG, 5,5mil toneladas são dispostas em Gramacho, onde cerca de 800 mil litros diários de chorume são lançando para as águas de BG (BRASIL, 2002). Apesar de não ser verificada a mesma concentração urbana predominante em outras bacias da RHBG, na bacia Iguaçu/Sarapuí já é verificado processo de urbanização pela

gradual substituição das pastagens e agricultura por malha urbana (BRASIL, 2005a). Na região baixa do Iguaçu, na sua margem esquerda, ainda destaca-se a presença da refinaria de petróleo da Petrobras, a REDUC. Sua instalação ocupou grande parte da área de manguezal que se encontra, atualmente, limitada a uma pequena extensão do estuário do rio. Diversas indústrias ocupam atualmente a área da bacia do Iguaçu/Sarapuí, podendo vir a se tornar atividades poluidoras, destaque para: Bayer do Brasil S/A; Bergitex Indústria Têxtil Ltda; Marvin S/A; Nitriflex Indústria e Comércio S/A; Petrobras Distribuidora S/A; Petroflex Indústria e Comércio S/A; Petrobras Terminais de Óleos; entre outras.

O rio Iguaçu é considerado, segundo a Resolução CONAMA nº 020 de 18/06/86, que classifica as águas doces, salobras e salinas, como de Classe 2 (BRASIL, 2005b).

4.4.5. Rio São João de Meriti (Meriti)

O rio São João de Meriti (ME) pertence à bacia Meriti/Acari, esta apresenta perímetro de 68,4 km, altitude máxima de 939 m, na serra de Bangu e ocupa área total estimada em 167,1 km², representando ~4% da RHBG. A bacia tem formato alongado e ocupa os municípios do Rio de Janeiro, Nilópolis, São João de Meriti e Duque de Caxias. Sua principal nascente, do rio Piraquara, fica na serra de Bangu, no parque estadual da Pedra Branca e sua foz, próxima a Ilha do Governador. É limitada, ao norte e oeste, pela bacia do rio Iguaçu, a leste, pela bacia do rio Irajá e, ao sul, pelas serras de Bangu, do Barata e do Engenho Velho. A figura 5 apresenta o local de coleta à amostra para caracterização.

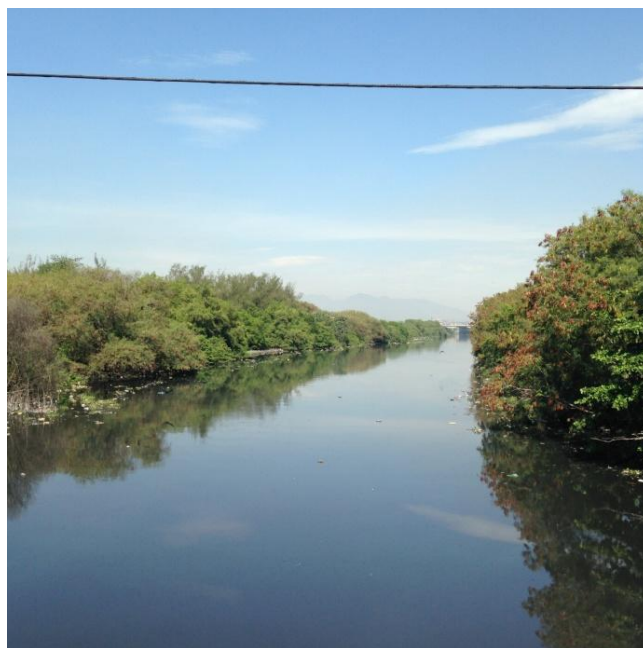


Figura 5 - Local de coleta da amostra do ponto 5, Rio Meriti.

A ocupação do solo da bacia é variada. Dominada pela urbanização em grande parte e alta densidade populacional no lado leste. Áreas vegetais se preservam no interior do parque estadual da Pedra Branca. Os rios da bacia Meriti/Acari e da bacia do Canal do Mangue (CM), aportam em áreas com pouca renovação, sob pouca influência da variação da maré, causado pelo estreitamento dos canais entre áreas aterradas e ilhas altamente urbanizadas. Assim, não existem mais os antigos estuários, sendo notório o processo de assoreamento da área (BRASIL, 2005a).

Até o fim do século 19, o rio Meriti era navegável. Chegou a comportar 14 portos em suas margens, utilizados para transportar açúcar, cachaça, farinha, arroz, milho, feijão e outros gêneros produzidos na região. O desmatamento da cabeceira do rio e das margens gerou o assoreamento do seu leito, enquanto as margens foram invadidas por matagais. Vários trechos transformaram-se em pântanos e a malária assolou a região (GUANABARA, 2014).

Envolto de áreas urbanizadas, sem drenagem principal, o curso do rio está sujeito à uma série de pequenas drenagens, recebendo, quase que de forma direta, detritos e poluentes da cidade do Rio de Janeiro e da região metropolitana. Tanto para o rio Meriti, Canal do Mangue, Canal do Cunha, as áreas na cidade do Rio de Janeiro não preservam nenhum traço das condições naturais no médio e baixo curso (BRASIL, 2005a).

O rio Meriti é considerado, segundo a Resolução CONAMA nº 020 de 18/06/86, que classifica as águas doces, salobras e salinas, como de Classe 4 (BRASIL, 2005b).

4.4.6.

Rio Irajá

O rio Irajá (IR) ocupa área aproximada em 17,44 km², 21,2 km de perímetro e altitude máxima estipulada em 250 m, no morro do Juramento. O rio é pertencente à bacia do rio Irajá, compreendida por completo no município do Rio de Janeiro, que corresponde a menos de 1% do total da RHBG. A bacia possui formato alongado, é limitada ao norte e oeste, pela bacia do rio São João de Meriti, ao sul, pelos morros do Juramento e Caricó e, a leste, pela zona comum dos rios Irajá e Canal do Cunha. O rio Irajá tem sua foz a oeste da Baía de Guanabara, próxima à Ilha do Governador e nascente no morro do Juramento (BRASIL, 2005a).

A região da bacia do Irajá apresenta ocupação urbana predominante, sua área natural foi consideravelmente degradada, alterando a aparência da rede hidrográfica e sua eficiência de escoamento. Por não possuir significativa declividade no baixo curso, o rio é fortemente controlado pela maré. O corpo d'água tanto do rio Irajá, quanto dos Canais do Cunha (CC) e do Manguê (CM), são conhecidos por suas qualidades críticas (BRASIL, 2005a). A figura 6 apresenta o local de coleta à amostra para caracterização.

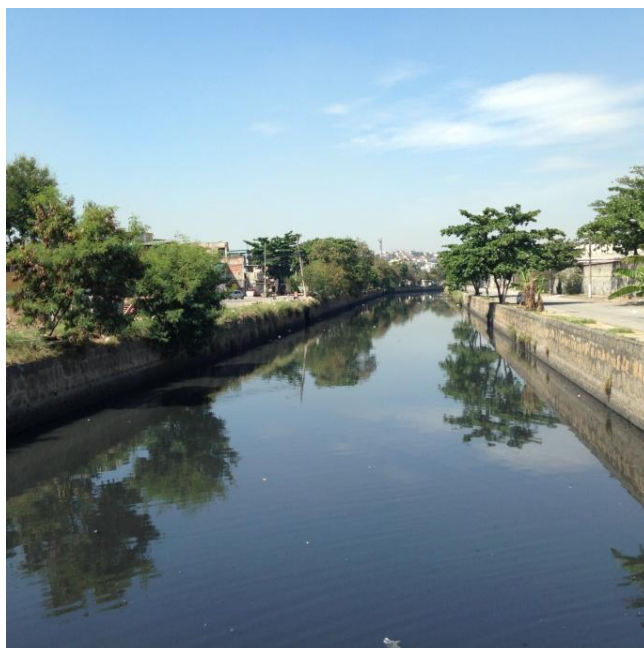


Figura 6 - Local de coleta da amostra do ponto 6, Rio Irajá.

No século XVII, durante o início da ocupação da baixada de Jacarepaguá, o rio Irajá foi bastante utilizado para atividades agrícolas. A produção da área rural era escoada pelos cursos do rio Irajá, pelo Vale do Marangá, para o centro do Rio de Janeiro (GUANABARA, 2014).

O rio Irajá é considerado, segundo a Resolução CONAMA n° 020 de 18/06/86, que classifica as águas doces, salobras e salinas, como de Classe 4 (BRASIL, 2005b).

4.4.7. Canal do Cunha

O Canal do Cunha (CC) pertence a bacia do canal do cunha, ocupa o equivalente a ~2% da RHBG, com área de 63,1 km², perímetro aproximado de 36,3 km e altitude máxima, de 864 m, localizada no maciço da Tijuca. A bacia do Canal do Cunha é situada por completo no município do Rio de Janeiro, possui formato arredondado e limita-se, ao norte, com serra da Misericórdia, ao sul, com maciço da Tijuca, a leste, com o divisor da bacia do canal do Mangue e, a oeste, com bacias dos rios São João de Meriti e Irajá (BRASIL, 2005a). A figura 7 apresenta o local de coleta à amostra para caracterização.



Figura 7 - Local de coleta da amostra do ponto 7, Canal do Cunha.

O Canal do Cunha possui sua foz no sudoeste da BG, próximo a ilha do fundão e seu curso é totalmente urbanizado, restando apenas, nas margens do rio Farias, poucas áreas de cobertura vegetal. As influencias da ocupação massiva da região geraram alterações consideráveis à calha natural do rio. Por conta da baixa declividade no baixo curso do rio, o escoamento do canal é altamente influenciado pela maré (BRASIL, 2005a). Como todos os rios de aporte na porção oeste da BG, a qualidade de seu corpo d'água é muito ruim. A extensão do canal é severamente poluída, atravessa áreas densamente povoadas dos subúrbios, como os bairros de Cascadura, Piedade, Lins de Vasconcelos, Engenho de Dentro, Inhaúma, Maria da Graça e São Cristóvão. Recebe as águas do rio Faria que corta as Favelas da Fernão Cardim, Jacaré e Favela do Jacarezinho (GUANABARA, 2014).

O Canal do Cunha é considerado, segundo a Resolução CONAMA nº 020 de 18/06/86, que classifica as águas doces, salobras e salinas, como de Classe 4 (BRASIL, 2005b).

4.4.8. Canal do Manguê

O Canal do Mangue (CM) possui 11 km extensão, pertence à bacia do Canal do Mangue, possui perímetro da ordem 32,9km e ocupa uma área equivalente a ~1% da RHBG, de 44,6 km². Toda a área da bacia do CM está compreendida no município do Rio de Janeiro, apresenta formato entre arredondado e alongado sua altitude máxima encontra-se no maciço da Tijuca, com 826m. A foz do CM está localizada a sudoeste da BG, próxima ao cais do porto. Sua bacia é limitada, ao norte, pela própria Baía de Guanabara, ao Sul, pela serra da Carioca, a leste, principalmente pelo morro de Santa Tereza e, a oeste, pela bacia do Canal do Cunha (BRASIL, 2005a). A figura 8 apresenta o local de coleta à amostra para caracterização.



Figura 8 - Local de coleta da amostra do ponto 8, Canal do Mangue.

Ainda há registros de cobertura vegetal na bacia do CM, em áreas elevadas, referentes ao parque nacional da Tijuca. Já no médio e baixo curso, não se preservam traços de condições naturais de vegetação. Os rios da Bacia do Canal do Mangue cortam áreas densamente ocupadas, recebem contribuições consideráveis de despejos industriais e lixo sólido (NAKASHIMA; PRANTERA, 2006). Além disso, diversos dutos de esgoto desembocam diretamente no canal ao longo de seu curso. Sua construção foi feita sobre o antigo Manguezal de São Diogo. As águas do rio são consideradas severamente poluídas e seu grau de contaminação altíssimo (GUANABARA, 2014). O nível extremo de poluição

pode ser agravado por alguns fatores como: grande influência da maré; cotas muito baixas; gradiente de declividade baixo; execução de obras hidráulicas inadequadas; assoreamento da região de baixo curso; ocupação indevida das encostas; entre outros (BRASIL, 2005a).

O Canal do Mangue é considerado, segundo a Resolução CONAMA n° 020 de 18/06/86, que classifica as águas doces, salobras e salinas, como de Classe 4 (BRASIL, 2005b).

4.5. Políticas Públicas Envolvendo a Baía

A constituição da República Federativa do Brasil de 1988, em seu artigo 20, inciso III, define para a união, de acordo a dominalidade dos corpos hídricos, que lagos, rios e demais correntes de água, devem atender aos critérios geográficos de localização: em terrenos de domínio da união ou que banhem mais de um Estado sirvam como limite com outros países e que se estendam ou provenham de outros países. Para os Estados e Distrito Federal, em seu artigo 26, inciso I, define que águas superficiais ou subterrâneas, fluentes emergentes e em depósito, ressalvadas, segundo a lei, aquelas que decorram de obras da união devem possuir nascente e foz em um mesmo estado, localizar-se em terrenos de domínio dos estados e do distrito federal, bem como não se enquadrar nos demais critérios enumerados na linha acima (BRASIL, 1988). Desta maneira, os rios definidos pertencentes à RHBG são em sua totalidade de domínio estadual (exceto as parcelas pertencentes a unidades de conservação nacionais), assim, se encontram sobre o poder da polícia administrativa do estado, o qual deverá promover a adequada gestão dos recursos hídricos, assegurando a disponibilidade qualitativa e quantitativa da água aos diversos usos (BRASIL, 2005a).

A política nacional de recursos hídricos foi estabelecida pela lei federal 9.433/97. Condizendo, em parte, com as disposições do decreto 24.643, de 10 de julho de 1934, onde foi instituído o código de águas e fundados os princípios que intentam certificar a disponibilidade das águas, referindo-as como bens de domínio público. Também foram estabelecidos usos prioritários e múltiplos, consideraram-se as bacias hidrográficas como unidades administrativas descentralizadas, para a gestão hídrica pelos entes federativos competentes, os

quais deverão articular-se com os usuários e a comunidade. Além disso, foi elaborado o sistema nacional de recursos hídricos e estipulados cinco instrumentos principais para a implementação da política de recursos hídricos: os planos de recursos hídricos; o enquadramento dos rios segundo o uso preponderante; a outorga do direito de uso; a cobrança pelo uso da água e o sistema de informações sobre os recursos hídricos (BRASIL, 1997). A lei estadual 3239/99, semelhantemente à lei 9433/97, estabelece a política estadual de recursos hídricos e cria o sistema estadual de gerenciamento dos recursos hídricos, além de definir os mesmos cinco instrumentos de implementação da política de águas (BRASIL, 1999).

Compõem o sistema estadual de gerenciamento de recursos hídricos: Conselho Estadual de Recursos Hídricos (CERHI), Fundo Estadual de Recursos Hídricos (FUNDRHI), Comitês de Bacia Hidrográfica (CBHs), Agências de Água e organismos dos poderes públicos federal, estadual (INEA) e municipais, cujas competências se relacionem com a gestão dos recursos hídricos. Dentre os órgãos do poder público com competência na gestão, a Fundação Superintendência Estadual de Rios e Lagoas (SERLA) é evidenciada como órgão gestor dos recursos hídricos no estado, criada pelo decreto 39/75, transformada em fundação pela lei 1.671/90 e com competências ampliadas pela lei 4.247, de 2003 (BRASIL, 1975) (BRASIL, 1990a) (BRASIL, 2003) (BRASIL, 2005a).

5

Metodologia

5.1.

Locais de Estudo

A RHBG limita-se a sudoeste com as bacias hidrográficas da baixada de Jacarepaguá e da lagoa Rodrigo de Freitas; a oeste com a bacia da baía de Sepetiba; ao norte com a bacia do rio Paraíba do Sul (rios Piabanha e Dois Rios); a leste com a bacia dos rios Macaé e São João; e a sudeste com as bacias das lagoas de Piratininga, Itaipu e Maricá (BRASIL, 2005a). No presente estudo foram utilizados rios de expressão da RHBG, pertencentes a diferentes bacias, para caracterização de suas águas e avaliação do grau de contaminação destes materiais à BG. Os oito rios: Caceribu (CB); Guapimirim (GM); Suruí (SU); Iguaçu (IG); São João de Meriti (ME); Irajá (IR); Canal do Cunha (CC) e Canal do Mangue (CM) são descritos no item 4.4.

5.2.

Coleta

Foram realizadas três coletas a oito estações de análise, rios de aporte na Baía de Guanabara apresentados no item 4.4. A primeira foi realizada dia 18 de setembro do ano de 2014, a segunda no dia 27 de janeiro de 2015 e a terceira dia 21 de abril do mesmo ano. Em cada uma delas foram coletados, em cada ponto, quatro litros de amostra em frascos de vidro âmbar (C), previamente descontaminados, com auxílio de suporte especial (B) como ilustrado na figura 9. O conjunto garrafa fechada e suporte foram imersos na coluna d'água até atingir profundidade suficiente para evitar contaminação pela camada superficial da água (A), por conter grande quantidade de compostos hidrofóbicos.



Figura 9 – (A) Coleta de amostra com auxílio do suporte especial; (B) Suporte especial para coleta sendo montado à franco de vidro âmbar (C) Conjunto suporte especial e frasco de vidro âmbar, capacidade de 4L pronto para coleta.

A partir dos quatro litros coletados, foram subamostradas três alíquotas em tubo plástico (50 ml) para as análises de colimetria. As medidas dos parâmetros: temperatura, pH, salinidade e oxigênio dissolvido foram realizadas *in situ*. Após, o material e as alíquotas foram estocados sob resfriamento, para então serem levados ao laboratório para serem tratadas e levadas à novas etapas analíticas e subamostragens, figura 10.



Figura 10 - Vidraria e frascos no laboratório para subamostragem do material coletado.

5.3. Procedimentos Analíticos

A caracterização ambiental da área de estudo foi realizada através da quantificação dos esteroides marcadores e do número mais provável de bactérias

do grupo coliforme de cada amostra. Como complemento do estudo, visando caracterização completa do ambiente, foram realizadas medições dos parâmetros ambientais:

- Carbono Orgânico Dissolvido;
- Carbono Orgânico Particulado e Nitrogênio Total;
- Material Particulado em Suspensão;
- Alcoóis Alifáticos (n-alcoóis)
- Oxigênio Dissolvido;
- Potencial Hidrogeniônico;
- Razão Isotópica;
- Salinidade;
- Temperatura;
- Teor de Lipídios Extraíveis

Procedimentos adotados para cada parâmetro são descritas a seguir, seguindo metodologias de mesmo campo de estudo. Ajustes foram necessários visando melhores resultados. Todos os materiais e vidrarias utilizados foram previamente descontaminados. Vidrarias não volumétricas foram lavadas e levadas à 450°, em mufla, por no mínimo 6h. Vidrarias volumétricas ou material plástico foram rinsados, no mínimo três vezes, com diclorometano (DCM) e acetona, quando necessária eliminação total de água.

5.3.1.

Carbono Orgânico Dissolvido (COD), Razão Isotópica, Carbono Orgânico Particulado (COP) e Nitrogênio Total (NT)

Para a determinação do carbono orgânico dissolvido, a amostra deve estar livre de material particulado em suspensão. Foi montado um sistema de filtração de membrana com junta esmerilhada, figura 11 C, com auxílio de bomba de vácuo como na figura 11 A e B.

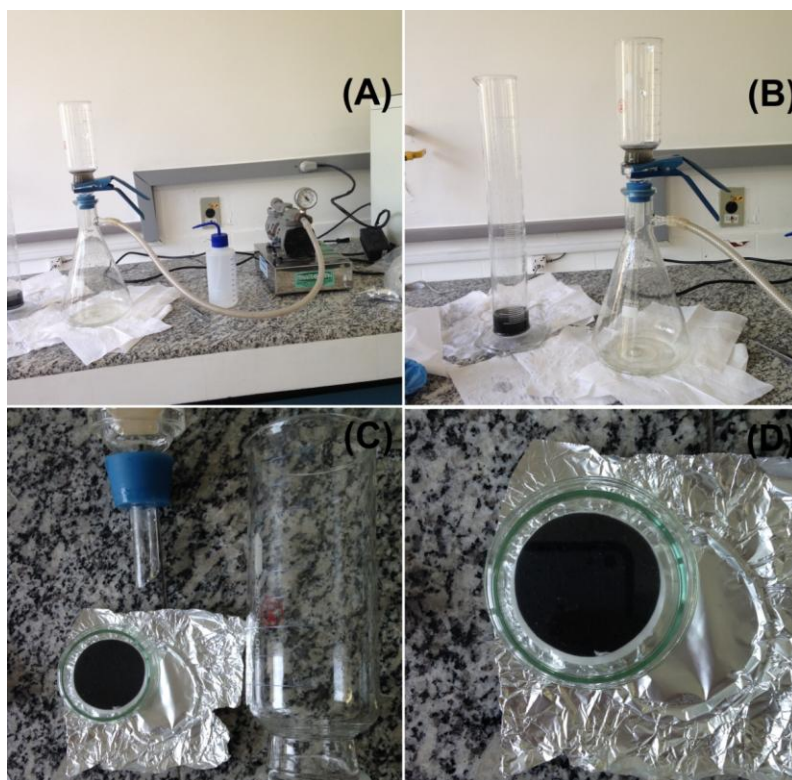


Figura 11 – (A), (B) Conjunto em operação de filtração com sistema acoplado à bomba de vácuo (C) Sistema de filtração de membrana com junta esmerilhada para efetuar tratamento das amostras coletadas. (D) Filtros obtidos após filtração de volume conhecido das amostras coletadas.

A partir dos 4L de amostra coletada foi filtrado volume suficiente para prosseguimento do método, figura 11 B, armazenado em frasco de vidro âmbar descontaminado, sob refrigeração. Foram utilizados filtros de fibra de vidro Macherey-Nagel, diâmetro 47mm e poro $0,7\mu\text{m}$, de peso conhecido e previamente descontaminados em mufla a temperatura de 450°C por 6 horas. A determinação do Carbono Orgânico Dissolvido foi realizada após acidificação com HCl 2M, em um analisador Shimatzu TOC-V. As amostras destinadas ao COD foram determinadas em triplicata.

Os filtros obtidos no procedimento descrito anteriormente, como representado na figura 11 D, foram levados à processo de liofilização (secagem à frio) por três dias em baixas temperatura e pressão, visando a perda completa de água e umidade por sublimação. Após, os filtros foram subamostrados para uma superfície de 5mm de diâmetro (em quadruplicata) e levados à vapor de ácido clorídrico, HCl 1M, para remoção do carbono inorgânico (HEDGES; STERN, 1984). Passadas as 12 horas em contato com o vapor ácido, as amostras

cumpriram 2 horas em banho de areia à 70°C e, então, cada subamostra identificada foi armazenada em capsula de estanho.

Para a obtenção da razão isotópica, duas subamostras de cada ponto foram levadas ao espectrômetro de massa, para quantificação da razão isotópica do carbono. Os resíduos isentos de carbonato foram convertidos em CO₂ no Thermo Flash EA Elemental Analyzer e os gases formados foram injetados diretamente em um espectrômetro de massa Delta Thermo Plus.

Para a obtenção do COP e NT, duas subamostras de cada ponto foram levadas ao analisador elementar Thermo Scientific Flash 2000, com curva de calibração de padrão de ácido aspártico, (C = 36,09% p.s e N = 10,52% p.s) sendo $r > 0,999$. A precisão instrumental foi monitorada pelo material de referência SRM NIST 1944, New York, New Jersey Waterway Sediment; TOC: $4.4 \pm 0.3\%$ d.w. Os limites de detecção instrumental para C e N foram quantificados como três vezes o desvio padrão dos resultados obtidos para a menor quantidade possível do padrão que poderia ser detectada pelo equipamento.

5.3.2.

Material Particulado em Suspensão

O material particulado em suspensão foi determinado por diferença de massa dos filtros utilizados para extração dos esteróis. Os filtros de celulose, 19.8mm de diâmetro, fabricados por Dionex Corporation, foram descontaminados por aquecimento a 450°C no período de 6 horas, após, tiveram sua massa determinada (massa inicial) em balança digital de 5 casas decimais. O sistema de filtração Milipore de aço inoxidável 316 montado segue representado na figura 12 A e B. Foram filtrados volumes variáveis de cada amostra até saturação do filtro, ao final sua aparência é semelhante à representação da figura 12 C.

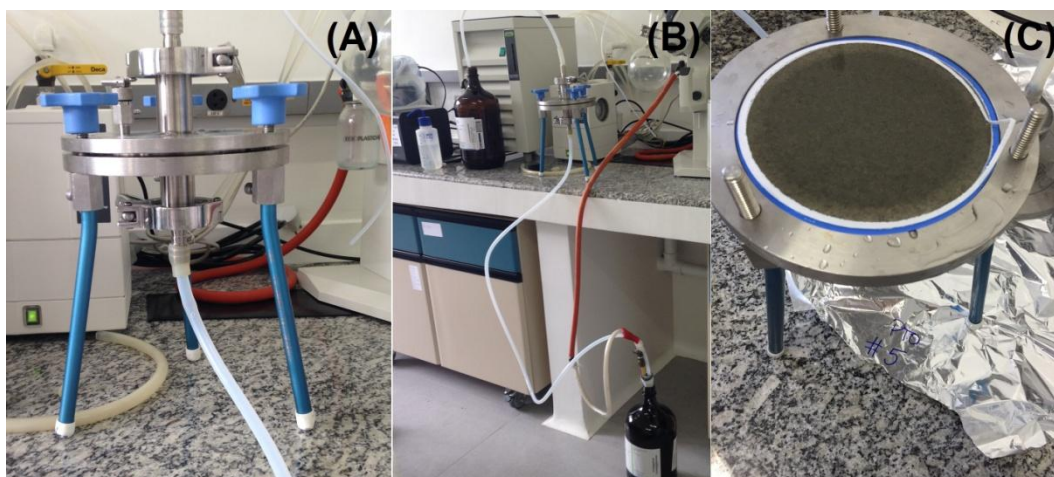


Figura 12 - (A) Sistema de filtração de aço inoxidável Millipore®; (B) Operação de filtração de amostra; (C) Filtro obtido após filtração de amostra.

Posterior a filtração, os filtros foram liofilizados pelo período de 72h para perda completa de umidade e sua massa final foi determinada posteriormente. O MP em gramas por litro de amostra foi determinado por diferença da massa final pela massa inicial, para obtenção da sua relação por volume de amostra, o resultado da diferença de massas foi dividido pelo volume filtrado, todos os cálculos estão representados na equação 1.

$$MP = (massa\ final - massa\ inicial) / volume\ filtrado \quad \text{Equação 1}$$

5.3.3. OD, pH, Salinidade e Temperatura

A temperatura de cada ponto de coleta e dos parâmetros físico-químicos: oxigênio dissolvido, salinidade e pH foram obtidos *in situ*, com medidor multiparamétrico de campo, modelo AK88, fabricado pela AKSO – Produtos Eletrônicos®.

5.3.4. Lipídios Totais Extraíveis, Esteróis e n-Alcoóis

Também chamados de óleos e graxas, lipídios totais extraíveis (TLE) são obtidos após extração orgânica das amostras. Já os esteróis são determinados por

cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (CG/EM). Para injeção no equipamento a amostra sofre uma série de etapas analíticas visando separação dos esteróis de suas matrizes. As etapas de preparação consistem em processos de filtração, liofilização, extração, coluna de separação, derivatização e injeção, que seguem descritas a seguir.

▪ Filtração e Liofilização

A etapa de filtração e liofilização foram descritas no item 5.3.4. Os filtros foram utilizados para determinação do material particulado e posteriormente levados à extração.

▪ Extração

Para extração dos filtros liofilizados obtidos na etapa anterior foi utilizada extração de solvente acelerada, no aparelho ASE 200 Accelerated Solvent Extractor, fabricado por Thermo Scientific Dionex®, figura B. Os filtros foram retalhados e inseridos nas capsulas do aparelho, representado na figura A. Foram retalhados 4 filtros limpos para serem utilizados como brancos. Antes de iniciada a extração, foi adicionado aos filtros de amostra e brancos 25 μL do padrão subrogado androstanol (5α -androstan- 3β -ol), concentração 100,4ng/ μL em isooctano (2,2,4-trimetilpentano). O padrão é utilizado para quantificar sua recuperação, verificando assim a eficiência do método adotado. A extração foi executada com mistura de diclorometano (Mackron® Chemicals) e metanol (J. T. Baker®), proporção de 9:1 (v:v), respectivamente.

Ao final da extração o volume extraído, figura 13 C, foi transferido para balão de 125ml e então foi feita a troca de solvente e diminuição do volume em rotaevaporador modelo R-210/215, Rotavapor BUCHI®, ilustrado na figura 13 D. O volume de amostra do balão foi levado a aproximadamente 2ml, para então ser transferido, com auxílio de pipeta, à tubo de vidro de 8ml, de peso conhecido. O restante de amostra foi então levado à secura por fluxo controlado e moderado de nitrogênio ultrapuro, figura 15, e sua massa foi registrada. Após registro de massa, foi tomado o volume de 2 ml com hexano 95% (Mackron® Chemicals) e os tubos de vidro foram armazenados sob refrigeração.

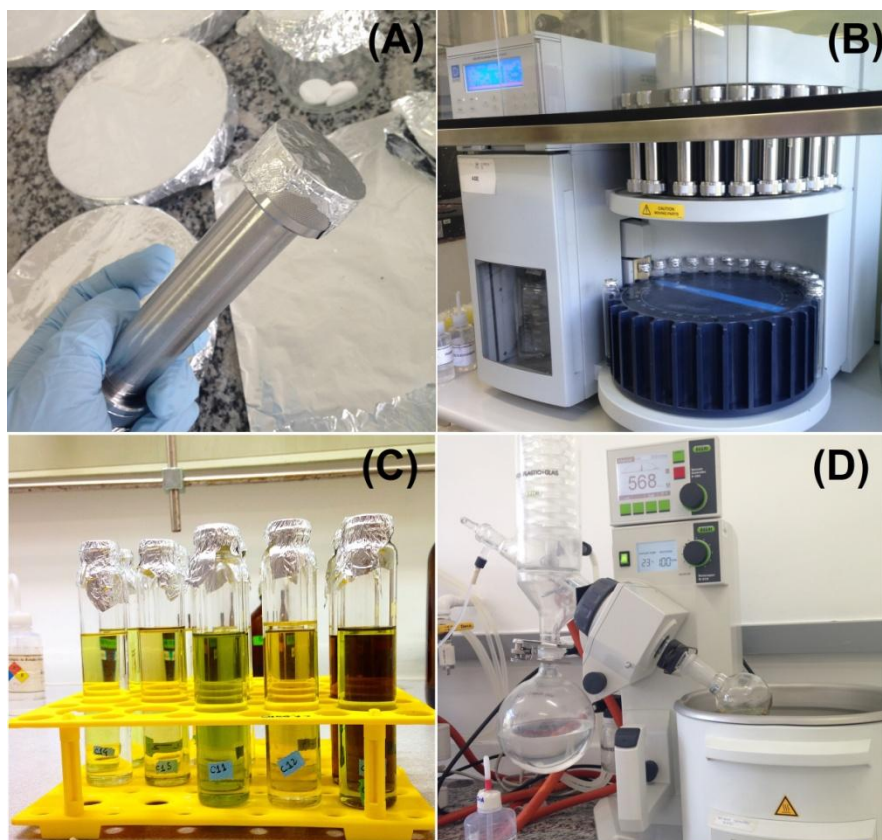


Figura 13 - (A) Capsulas do aparelho ASE 200 para extração de solvente acelerada; (B) Aparelho ASE 200, Accelerated Solvent Extractor; (C) Amostras após extração; (D) Rotaevaporador R-210/215, utilizado para redução de volume do extrado obtido.

O TLE foi calculado por diferença de massa. A partir da massa total após secura, a massa inicial do tubo de vidro foi descontada e foi determinado o teor. Para sua relação com o volume de amostra, o valor foi dividido pelo volume filtrado, equação 2.

$$\text{TLE} = \frac{(\text{massa total após secura} - \text{massa tubo de vidro inicial})}{\text{Volume filtrado}} \quad \text{Equação 2}$$

▪ Coluna de Fracionamento *Clean-up*

Após obtenção do TLE, foi retirado de cada amostra uma alíquota contendo de 2,5 a 3,0 mg para evitar a saturação ou entupimento da coluna de separação.

A coluna de 25cm de altura foi preenchida com 1g de sílica descontaminada e 5% desativada com água, em hexano (Mackron® Chemicals).

A descontaminação foi feita em sistema de refluxo com DCM pelo período de 6h. A ativação foi feita com aquecimento em estufa de secagem e esterilização (SL-100, SOLAB®) à 170°C por 3h, para perda completa de umidade. Posterior à sua ativação, 5% da sílica foi desativada, com adição de água ultrapura e rotação por 2h. Além da sílica, foi colocada uma pequena quantidade de sulfato de sódio anidro para remoção de qualquer resquício de água residual. O conjunto montado segue na figura 14 A. Para a separação das fases orgânicas foram eluidas duas frações: 6ml do solvente hexano, para separação de hidrocarbonetos alifáticos, figura 14 B e, 10ml de solução DCM e metanol 9:1 (v:v), para separação dos compostos mais polares, os esteróides e n-alcoóis figura 14 C. A segunda fração foi recolhida em tubo de vidro de 12ml, concentrada em fluxo controlado de nitrogênio ultrapuro e armazenada sob refrigeração.

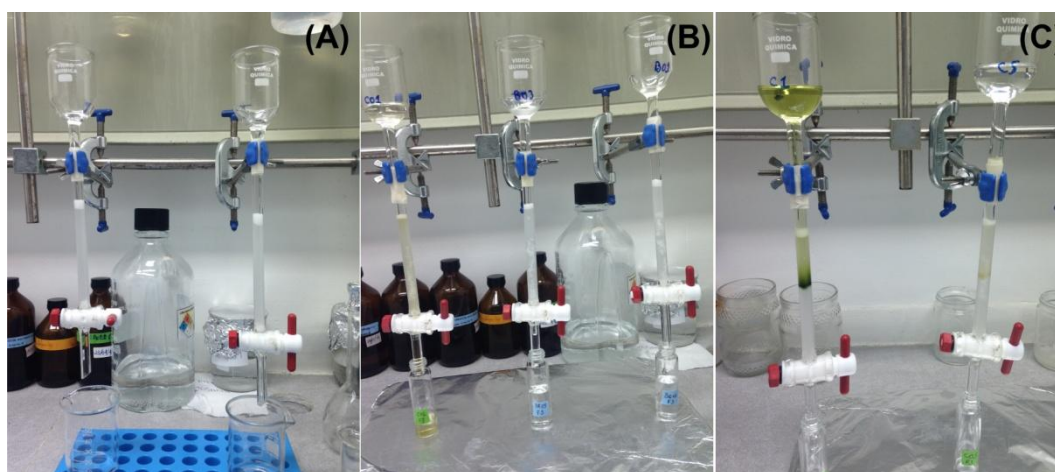


Figura 14 - (A) Conjunto de coluna de separação (clean-up) montado; (B) Eluição de hexano para separação dos hidrocarbonetos alifáticos; (C) Eluição de DCM e metanol 9:1, v/v, para separação dos compostos polares.

▪ Derivatização e Injeção

A derivatização consiste em processo de troca hidrogênios ativos de grupamentos orgânicos polares das amostras por outro grupamento conhecido. Para os esteróides o processo utilizado foi a trimetilsilanização, utilizando o reagente BSTFA + TMCS, 99:1 (v:v), Sigma-Aldrich®, Lote: LB91736 e trocando os

hidrogênios pelo grupamento trimetilsilil ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), para possibilitar a identificação dos esteróis por cromatografia.

Para efetuar a derivatização do extrato obtido no processo supracitado, os tubos de vidro foram levados à secura em fluxo de nitrogênio ultrapuro, figura 15 A. Foram adicionados 100 μL de acetonitrila anidro, 99,8% e 100 μL do reagente BSTFA. Os tubos de vidro com as amostras e brancos foram derivatizados pelo período de 1h à 70°C no aparelho Reacti-Therm III #TS-18824, Thermo Scientific®, figura 15 B. Após a derivatização, o sistema foi levado à secura em fluxo de nitrogênio, no mesmo aparelho, e seu volume foi retomado ao volume de 500 μL e DCM. Os volumes contidos nos tubos de vidro de 12ml foram transferidos, com auxílio de pipetas para tubo de vidro de 2 ml, à cada amostra e brancos foram adicionados 10 μL do padrão interno de quantificação colestano ($\text{C}_{27}\text{H}_{48}$ -5 α -colestan). Concluídas as etapas, os tubos de vidro de 2ml com as amostras e brancos foi levada para injeção no CG/EM.

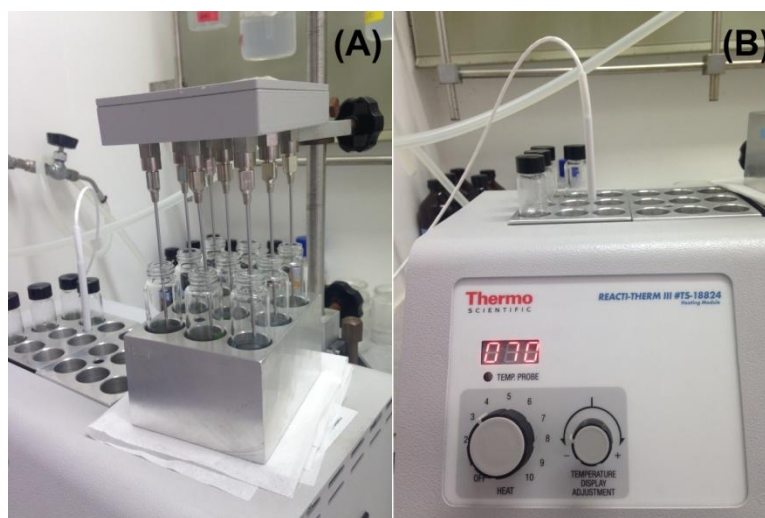


Figura 15 - (A) Secagem de amostras em fluxo de hidrogênio ultrapuro; (B) Aparelho Reacti-Therm III #TS-18824.

▪ Determinação dos Esteróis e n-alcoóis

A fração dos esteróis e alcoóis alifáticos foi analisada por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM), utilizando-se coluna DB-5ms de 30m comprimento, 0,250 mm de diâmetro e cama de filme com espessura de 0,25 μm de revestimento, equipamentos da Thermo Finnigan® (cromatógrafo modelo Trace e espectrômetro de massas modelo ISQ tipo

Quadrupolo). Foi efetuada a injeção de curva de calibração para quantificação dos esteróis, utilizando 8 pontos, com concentrações variando de 100 a 5000 ng/ml de padrões de 8 esteróis, 1 estanona e 4 alcoóis. Os padrões da curva foram pesados em balança com duas casas decimais em miligramas e, diluídos com DCM em balão de 5ml.

A programação dos equipamentos foi a seguinte:

Temperatura do injetor: 250 °C;

Modo de injeção: sem divisão do fluxo (*splitless*);

Programa de temperatura: início a 60 °C durante 1 minuto, 20 °C.min⁻¹ até 220 °C, levando aproximadamente 9 minutos, permanecendo nesta temperatura por 2 minutos, 20 °C.min⁻¹ até 300 °C, permanecendo nesta temperatura por mais 5 minutos. O tempo total da corrida foi de 20 minutos;

Volume de injeção: 1,3 µL, programando-se lavagens da seringa 5 vezes com 4 µL solvente, 1 vez com 2,0 µL da própria amostra antes de cada injeção e 5 vezes com 4 µL do solvente após cada injeção;

Gás carreador: hélio, sob fluxo constante de 1,2 mL.min⁻¹;

Temperatura da linha de transferência entre o CG e o EM: 290 °C;

Modo de aquisição: total de íons na faixa de 50-550 u.m.a. (*Full Scan*);

A variação no tempo de retenção de cada esterol e comparação de espectros de massas característicos já produzidos permite o reconhecimento de cada espécie. Para identificação de esteróis onde não houve disponibilidade de utilização de padrão autêntico, foram empregados espectros de massas publicados na literatura. Sua quantificação foi baseada na curva de calibração de esteróis autênticos, onde houve fragmento de massa comum, ajustando-se os tempos de retenção referentes aos compostos verdadeiros.

As respostas do equipamento para cada esterol são dadas pela variação da área do respectivo pico, referente à estrutura da molécula e íons gerados. As quantificações são efetuadas a partir da comparação com as respostas obtidas pela curva de calibração e do padrão interno de quantificação. O CG/EM cria automaticamente o Fator de Resposta Relativo (FRR) a partir desta comparação. As concentrações de cada espécie foram feitas pelo software do equipamento,

através da área do padrão interno e do esterol de interesse e do FRR, de acordo com a equação 3:

$$\text{Massa esterol} = (\text{Área esterol} / \text{Área PI}) \times (\text{Massa PI} / \text{FRR}) \quad \text{Equação 3}$$

Para cálculo de esterol por volume de amostra, deve ser considerado o volume filtrado de amostra na primeira etapa do procedimento.

5.3.5. Coliformes

A determinação do número mais provável de coliformes totais e *Escherichia Coli* foi realizada pelo método de tubos múltiplos, utilizando meio de cultura Caldo Fluorocult LMX, fabricado pela MERCK S.A Ind. Químicas®. Todos os materiais utilizados no procedimento foram esterilizados em 20min de autoclavagem a 1 atm de pressão. Para coleta das amostras, foram utilizados, em duplicata, tubos plásticos de 50ml descontaminados. O recolhimento do material foi efetuado utilizando luvas de látex nitrílico Sensiplus® e, sem qualquer contato com os frascos de coleta. O transporte das amostras foi feito sob refrigeração.

No laboratório, o material contido no tubo plástico foi separado para a detecção de coliformes. As amostras foram inoculadas em tubos contendo meio de cultura Caldo Fluorocult estéril. A concentração do meio seguiu a orientação do método para Caldo Simples: 17g por litro de água destilada.

A quantificação do método é baseada na resposta do crescimento das bactérias, após incubação de diferentes concentrações de amostra em cada alíquota, em triplicata. A diluição mínima possível leva 10% de amostra por tubo, as diluições subsequentes seguem a diminuição em 10 vezes de sua quantidade, como representado no esquema da figura 16. Na amostragem de setembro de 2014 foram utilizadas seis diluições por ponto, já nas amostragens de janeiro e abril de 2015 foram utilizadas dez diluições para obtenção de melhores resultados. De acordo com análise visual prévia do ponto de coleta e da amostra, foram definidos os máximos de diluição, para possibilitar encontrar uma diluição onde não sejam encontradas as bactérias, gerando assim um melhor resultado.

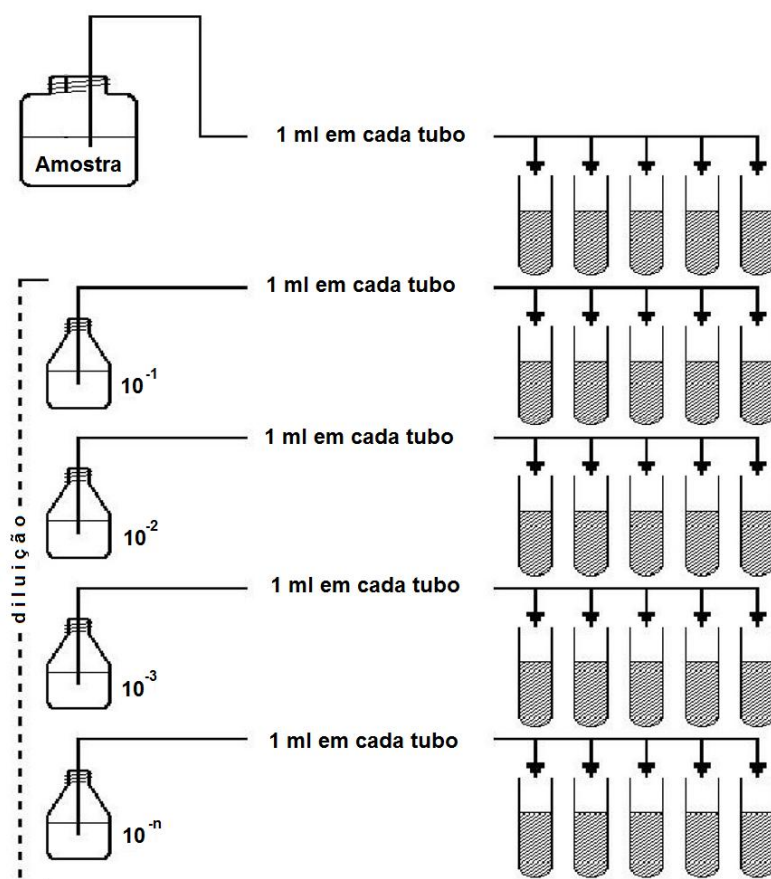


Figura 16 - Esquema de diluição de amostras para inoculação.

O processo de inocular a amostra consiste na adição ao tubo, contendo 10ml de meio de cultura supracitado, 1ml de amostra ou diluição correspondente de amostra, em triplicata. O sistema é homogeneizado em agitador de tubos (tipo vortex), modelo AP 56, fabricado por Phoenix, e então incubado em banho de água à temperatura constante de 37°C pelo período de 48h, promovendo ambiente propício para o crescimento das bactérias, possibilitando assim sua detecção.

A identificação do crescimento das bactérias é indicada pela alteração da cor predominante do sistema. No método é identificado o crescimento de bactérias do grupo coliforme: os coliformes totais e os coliformes termotolerantes *E. Coli*. O tubo considerado negativo, figura 17 A1, A2 e B1, não possui crescimento das bactérias do grupo coliformes e mantém sua tonalidade amarelo límpido. No tubo considerado positivo para coliformes totais, figura 17 A3, B2 e B3, há crescimento das bactérias do grupo coliformes, identificado pela tonalidade verde azulada do meio. No tubo considerado positivo para coliformes *E. Coli*, figura,

onde houve crescimento da bactéria *Escherichia Coli*, foi visualizada uma fluorescência em iluminação de luz UV, figura B3.

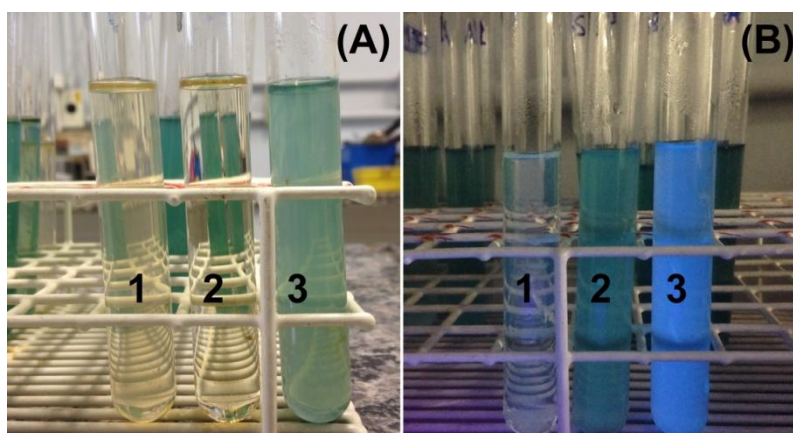


Figura 17 - (A1) Tubos considerados negativos para a presença de bactéria do grupo coliforme; (A2) Tubos considerados negativos para a presença de bactéria do grupo coliforme; (A3) Tubo considerado positivo para a presença de bactérias do grupo coliforme ; (B1) Tubos considerados negativos para a presença de bactéria do grupo coliforme; (B2) Tubo considerado positivo para a presença de bactérias do grupo coliforme ; (B3) Tubo considerado positivo para a presença de bactérias do grupo coliforme totais e *E. Coli* .

Após o período de 24h de incubação foi feito o teste presuntivo, que consistiu em registro dos resultados prévios dos tubos positivos. Decorridas 48h de incubação foi feito o teste confirmativo, ou seja, foi registrado o resultado final do procedimento, o número de tubos positivos para cada diluição de amostra.

Os números de tubos positivos geram um código e, quando comparados com as respectivas concentrações, geram o valor do número mais provável de coliformes presentes em cada amostra. A tabela dos NMP por número de tubos positivos segue na tabela 10. Para a escolha dos tubos formadores do código, foi selecionada a diluição mais alta em que se obtiveram os três tubos positivos e as duas mais altas imediatamente a seguir. Utilizando unidades de volume em ml, o NMP por 100 ml de amostra foi calculado pela equação 4:

$$\text{NMP} = \frac{(\text{valor de NMP da tabela} \times 10)}{\text{maior volume de amostra presente nas diluições selecionadas}} \quad \text{Equação 4}$$

Tabela 10 - Tabela de geração de código para cálculo do NMP/100ml pelo método dos tubos múltiplos

<i>Códigos de tubos positivos</i>	<i>NMP/100 ml</i>
0-0-0	3
0-0-1	3
0-1-0	3
0-2-0	6
1-0-0	4
1-0-1	7
1-1-0	7
1-1-1	11
1-2-0	11
2-0-0	9
2-0-1	14
2-1-0	15
2-1-1	20
2-2-0	21
2-2-1	28
2-3-0	30
3-0-0	23
3-0-1	39
3-0-2	64
3-1-0	43
3-1-1	75
3-1-2	120
3-2-0	93
3-2-1	150
3-2-2	210
3-3-0	240
3-3-1	460
3-3-2	1100
3-3-3	Maior que 2400

6

Resultados e Discussão

Todos os resultados obtidos na fase experimental são apresentados nos itens seguintes. Discussões sobre os resultados encontrados serão abordadas com a apresentação dos valores, com auxílio de gráficos e descrições pertinentes.

6.1.

Análise climática de períodos de coleta

Informações meteorológicas e de precipitação dos períodos de coletas foram consultados no banco de dados do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Os dados detalhados das respectivas coletas seguem no apêndice. Abaixo seguem as informações climáticas, de precipitação (figuras 18, 19 e 20) e a tábua das marés.

6.1.1.

Campanha/Coleta 1

No período da coleta as chuvas ocorreram abaixo dos valores médios históricos. Houve predominância de temperaturas elevadas na maior parte do país e predomínio de anomalias negativas de temperatura máxima, especialmente no decorrer da primeira quinzena de setembro (CPTEC/INPE, 2014). A figura 18 representa o acumulado de 24h de precipitação no mapa da RHBG.

Tábua de Maré (porto do Rio): 05:13 - 0.4m / 12:38 - 0.9m / 17:58 - 0.6m / 22:56 - 0.9m.

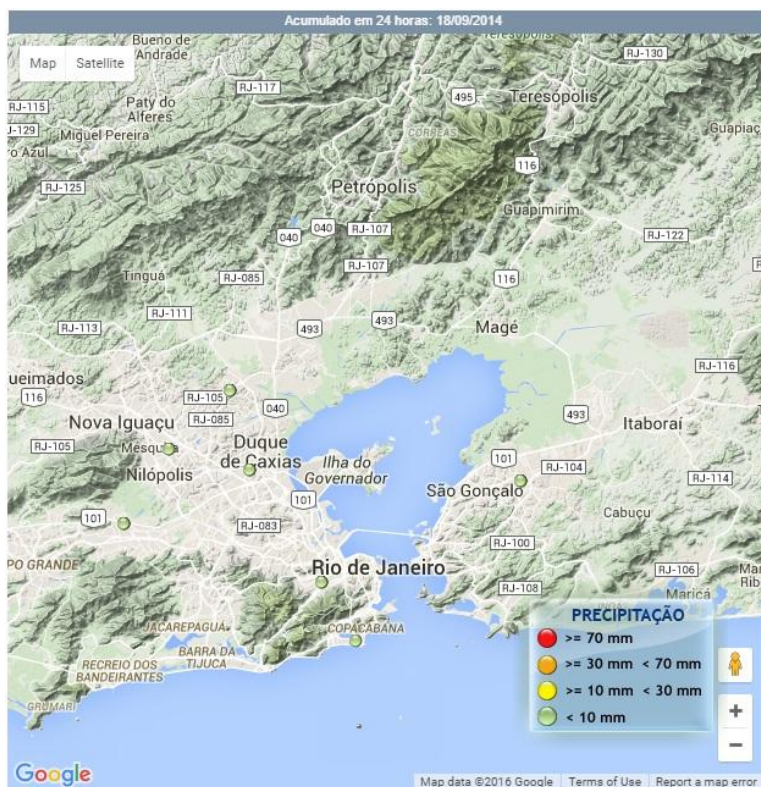


Figura 18 - Informações de precipitação da coleta 1; 18 de setembro de 2014

6.1.2. Campanha/Coleta 2

No período da amostragem houve déficit pluviométrico na maior parte do Brasil, principalmente até o início da segunda quinzena de janeiro de 2015. As temperaturas ocorreram acima da média histórica em toda a Região Sudeste. Houve predominância de anomalias negativas de precipitação (CPTEC/INPE, 2015b). A figura 19 representa o acumulado de 24h de precipitação no mapa da RHBG.

Tábua de Maré (porto do Rio): 03:06 - 0.4m / 07:04 - 0.9m / 10:41 - 0.6m / 12:38 - 0.7m / 15:38 - 0.5m / 19:43 - 0.9m / 22:58 - 0.7m

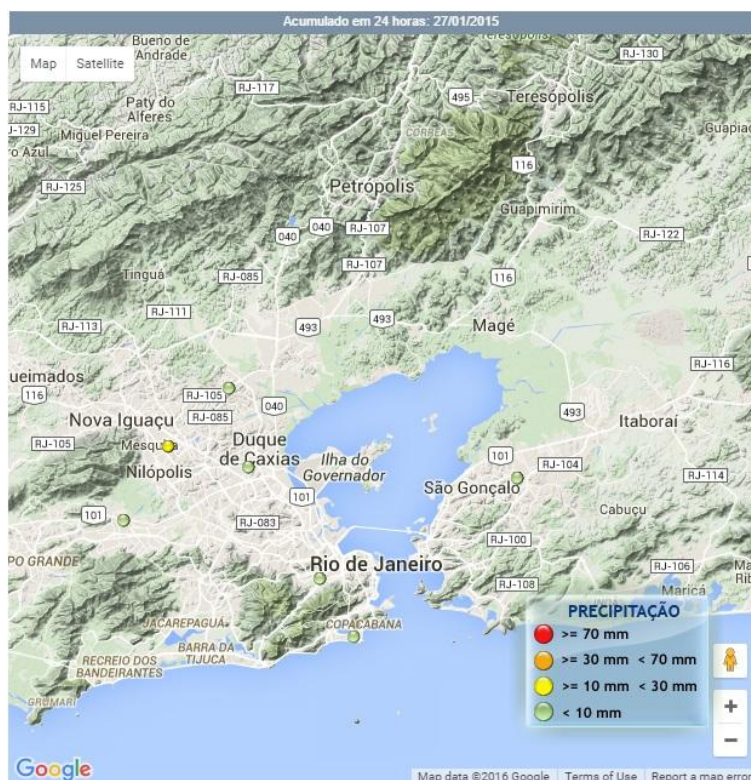


Figura 19 - Informações de precipitação da coleta 2; 27 de janeiro de 2015

6.1.3. Campanha/Coleta 3

Os totais mensais de precipitação excederam a climatologia mensal, amenizando parcialmente o déficit hídrico. As análises dos campos oceânicos e atmosféricos globais indicaram a intensificação do fenômeno El Niño, em particular adjacente à costa oeste equatorial da América do Sul (CPTEC/INPE, 2015a). A figura 20 representa o acumulado de 24h de precipitação no mapa da RHBG.

Tábua de Maré (porto do Rio): 03:39 - 1.1m / 11:11 - 0.3m / 16:13 - 1.2m / 23:58 - 0.5m

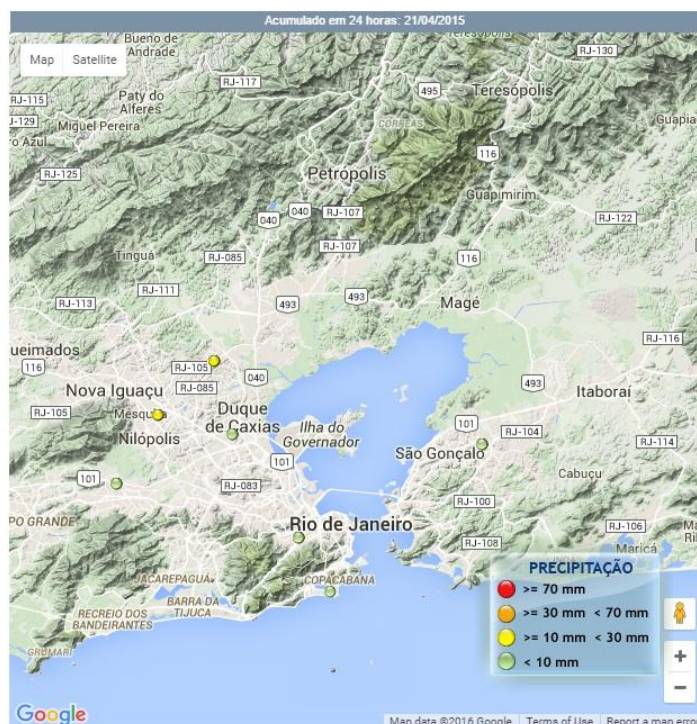


Figura 20 - Informações de precipitação da coleta 3; 21 de abril de 2015

Dados de precipitação serão utilizados para verificação de valores encontrados de parâmetros como razão isotópica do carbono e relação C:N. Um regime de fortes chuvas pode diminuir níveis de contaminação por diluição da amostra coletada. Dependendo da sua intensidade, também pode promover o aumento de material particulado por ressuspensão de sedimentos. Além de provocar o arraste de material terrestre (folhas, galhos e etc.) para o corpo de água do rio. As chuvas são foram monitoradas no período pré-coleta em toda a área da bacia de drenagem da BG.

Foi possível verificar que entre coletas o regime de precipitação praticamente não variou, sendo constante a estiagem nas regiões de amostragem. No período identificado pelas figuras 18, 19 e 20, em todas as campanhas, foram observadas quantidades predominantes de menos de 10 mm acumulado de chuva em 24h no período pré-coleta. Na coleta 2, de janeiro de 2015, observa-se uma variação um dos pontos de medição, próxima ao município de Nova Iguaçu, na área noroeste da bacia de drenagem, tendo um acumulado de 24h entre 10 e 30mm de precipitação. Já na coleta 3, a mesma variação foi verificada em dois pontos de

medição, também na área noroeste da bacia de drenagem, acumulando em 24 horas de 10 a 30mm de precipitação.

Durante o período e horário de amostragens, na coleta 1 a maré esteve crescente, alcançando o máximo diário 12:38. Na coleta 2 esteve decrescente até às 10:41 e cresceu 0,1m até 12:38, o máximo foi registrado às 19:43. Já na coleta 3 durante todo o período de amostragem esteve decrescente, máximo às 16:13. Os valores seguem representados no gráfico da figura 21.

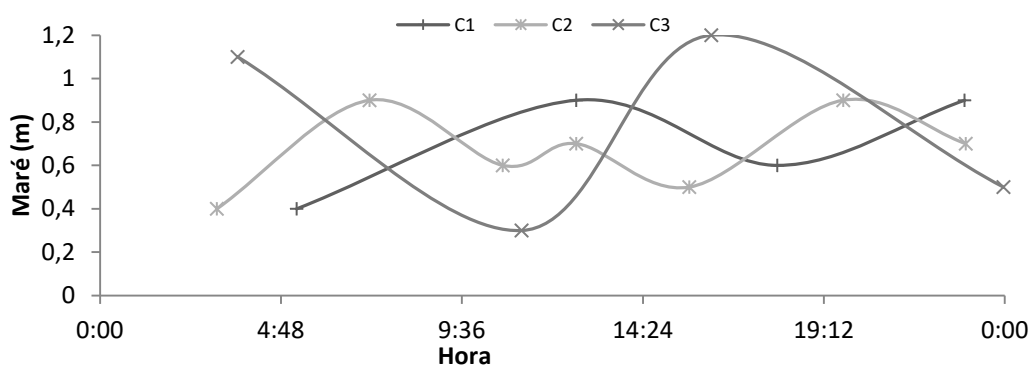


Figura 21 - Comparativo entre as marés, por hora, nos períodos das coletas 1, 2 e 3.

6.2. Caracterização Físico-química das Águas Fluviais

Os parâmetros físico-químicos de análise (T, pH, OD, Salinidade) encontrados estão representados na tabela 11 e correlacionados no gráfico da figura 22. Os dados ausentes não foram medidos por conta de problemas técnicos de ausência de aparelhagem ou equipamento.

Tabela 11 - Dados físico-químicos por rio de coleta e período da campanha. na: não analisado

Rio	Coleta	Hora de Coleta	T (°C)	pH	OD (mg/L)	Salinidade
CB	set/14	09:55	na	na	na	2,7
GM	set/14	09:40	na	na	na	0
SU	set/14	10:29	na	na	na	12,1
IG	set/14	11:15	na	na	na	3,5
ME	set/14	11:30	na	na	na	3,7
IR	set/14	11:40	na	na	na	20,3
CC	set/14	12:15	na	na	na	1,3
CM	set/14	12:35	na	na	na	2,9
CB	jan/15	08:05	31,4	6,57	3,2	na
GM	jan/15	08:20	28,3	6,11	2,4	na
SU	jan/15	09:05	29	6,74	2	na
IG	jan/15	09:55	29,1	7,02	1,8	na
ME	jan/15	10:20	29,8	7,01	2,35	na
IR	jan/15	10:40	29,9	6,98	1,7	na
CC	jan/15	11:55	29,8	7,01	2,35	na
CM	jan/15	12:35	29,3	7	0,43	na
CB	abr/15	10:55	28,7	6,93	3,5	1,87
GM	abr/15	10:40		6,53	4,5	0,02
SU	abr/15	10:05	28,9	6,58	2,7	1,25
IG	abr/15	09:00	30,8	7,09	2,4	0,21
ME	abr/15	08:40	29,8	7,1	1,8	2,78
IR	abr/15	08:25	28,8	7,22	1,6	11,59
CC	abr/15	08:10	26,2	6,65	1,8	8,7
CM	abr/15	07:45	25,5	6,98	1,6	5,34

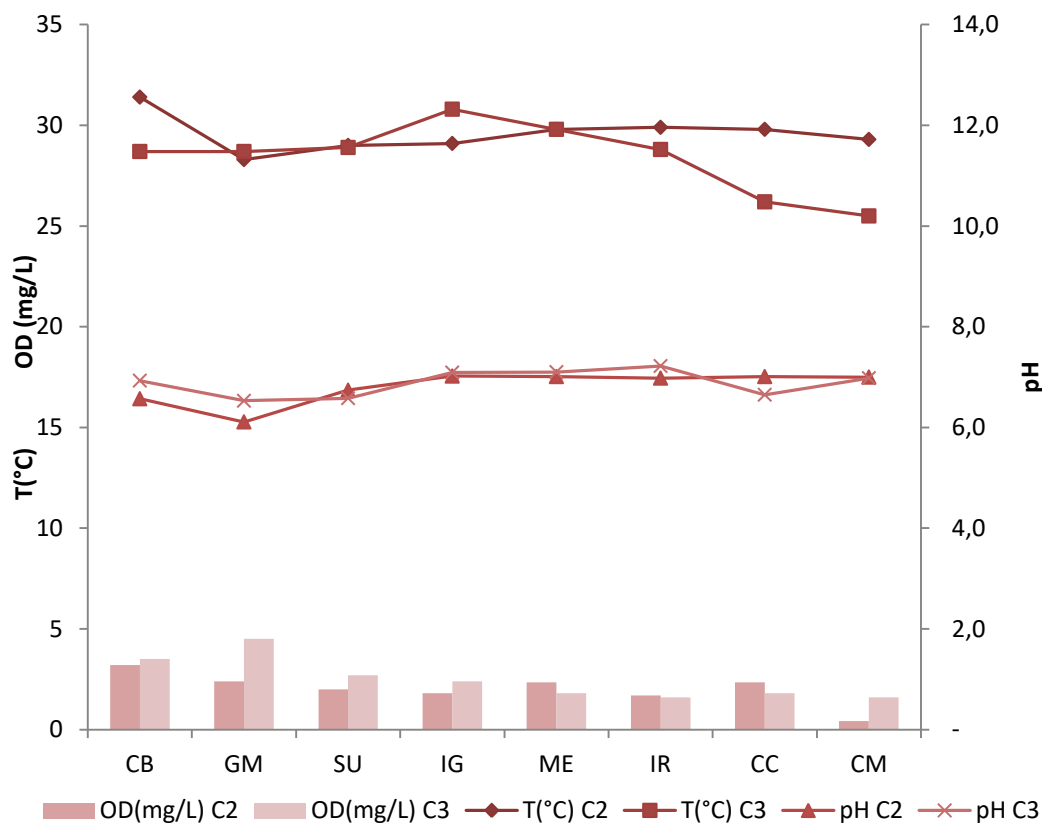


Figura 22 - Gráfico de dados físico-químicos (Temperatura (°C); Oxigênio Dissolvido (mg.L⁻¹) e pH) por rio de coleta e período da campanha

A faixa de temperatura do corpo d'água foi de 25,5 até 31,4°C, tendo a média e a mediana igual a 29,1°C e desvio padrão de $\pm 1,48^\circ\text{C}$. Como identificado pela análise climática, a coleta 2 ocorreu em período de temperaturas acima da média na região, variando de 28,3 a 31,4°. Já na coleta 3 a temperatura variou entre 25,5 e 30,8°C. Flutuações de temperatura são justificadas pelo horário de coleta. Temperaturas baixas medidas, como 25,5°C e 26,2°C foram realizadas em Rios amostrados na parte da manhã. Após as 8:20, todas as temperaturas de ambas as coletas estiveram a cima de 28,7°C. O aumento da temperatura ocorreu pelo aumento da incidência solar ao longo do dia, intensificado ainda, na coleta 2 pela estação do ano, verão. A importância da verificação da temperatura do corpo d'água se deve à sua influência na ocorrência de reações química e biológicas no ecossistema. A variação da quantidade de calor no ambiente aquático também é variável pra cálculos de salinidade, pH, valores de saturação de oxigênio dissolvido, entre outros (CRAVEIRO, 2011).

O pH das amostragens variou de 6,1 até 7,2, tendo média e mediana de 7,0 e desvio padrão de $\pm 0,3$. Valores baixos, 6,5 e 6,1, foram predominantes do rio GM. Não houve variação significativa de pH em toda a amostragem, todos os valores encontrados se enquadram na norma de potabilidade do MS e resolução CONAMA 357 para qualquer classe de água.

A média de salinidade foi de 2,78, sendo seus valores flutuando de 0 até 20,3. De acordo com a classificação CONAMA 357, apresentada na tabela, apenas as águas do rio GM foram classificadas como água doce, por terem a salinidade abaixo de 0,5, justificando o valor baixo de pH encontrado. As águas do restante dos rios foi classificada como salobra, pela salinidade encontrada estar entre 0,5 e 30 (BRASIL, 2005b). O valor 0,21 da salinidade do rio IG na coleta de abr/15 foi considerado discrepante, já que, para o mesmo ponto, valores de pH e OD de todas as amostragens não são compatíveis para água doce. Além de, na amostragem de set/2014, a salinidade medida de 1,8 classifica o corpo d'água como salino.

Como a BG se caracteriza por ser um ambiente estuarino, onde ocorre a transição da água do rio para a água do mar, há elevada variação na salinidade, dependendo diretamente da maré e dos fluxos de água que abastecem o sistema, ou seja, dependente do horário de coleta, as variações das águas da BG também tendem a alterar os valores de salinidade dos rios coletados. A variação na salinidade dos rios de acordo com a hora de coleta indicou, nos rios CB, CC e CM, salinidade decrescente ao longo da manhã e crescente nos rios IG, IR, ME, todos de aporte da região noroeste da BG. O rio SU obteve variação de salinidade muito baixa e o rio IG obteve valor discrepante.

As variações de salinidade também são influenciadas pela maré. Com a maré crescente na coleta 1 e decrescente na coleta 3, era esperado encontrar um valor menor na salinidade para a coleta 3. Essa tendência foi observada nos rios CB, IG, IR, ME e SU. Decréscimos do valor do parâmetro também podem ser esperados após lançamento de efluente no local de amostragem (MAUAD, 2014).

As concentrações de OD permitem verificar diretamente a existência de contaminação no local. A variação do parâmetro foi de 0,4 até 4,5 mg/L de amostra, média de 2,8 mg/L. Para enquadramento do parâmetro nos limites da resolução CONAMA 357/05 foi utilizada a classificação do corpo d'água pelos respectivos valores de salinidade das coletas pelo item 3.2.1.6. Após a

classificação, os valores experimentais de OD foram comparados aos limites estabelecidos pela resolução, tabela 12. Considerando apenas o parâmetro de pH no enquadramento da resolução, para o rio CB, os padrões atendem a norma apenas quando destinados à navegação e à harmonia paisagística. Para o rio GM, de água doce, os padrões atendem a norma quando destinados quando destinados à navegação e à harmonia paisagística, de acordo com o valor médio de OD do rio e o encontrado da coleta 2. Já para valores da coleta 3 das água do GM também pode ser destinados ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à pesca amadora; à recreação de contato secundário; e à dessedentação de animais. O restante dos rios se encontram fora dos limites estabelecidos pela resolução.

O baixo valo de OD encontrado é reflexo direto do despejo de matéria orgânico no corpo d'água. O material oriundo do lançamento de esgoto consome o oxigênio disponível no meio, diminuído sua concentração e a disponibilidade deste para manutenção do ecossistema aquático.

Tabela 12 - Resultados médios de temperatura, pH, OD, Salinidade dos rios com desvios padrão e região na bacia hidrográfica

Rio	Região	T (°C)	pH	OD (mg/L)	Salinidade
CB	Nordeste	30,05 ± 1,91	6,8 ± 0,25	3,35 ± 0,21	2,29 ± 0,59
GM	Nordeste	28,50 ± 0,28	6,3 ± 0,30	3,45 ± 1,49	0,01 ± 0,01
SU	Centro norte	28,95 ± 0,07	6,7 ± 0,11	2,35 ± 0,49	6,68 ± 7,67
IG	Noroeste	29,95 ± 1,20	7,1 ± 0,05	2,1 ± 0,42	1,86 ± 2,33
ME	Noroeste	29,80 ± 0,00	7,1 ± 0,06	2,08 ± 0,39	3,24 ± 0,65
IR	Noroeste	29,35 ± 0,78	7,1 ± 0,17	1,65 ± 0,07	16,0 ± 6,16
CC	Sudoeste	28,00 ± 2,55	6,8 ± 0,25	2,08 ± 0,39	5,00 ± 5,23
CM	Sudoeste	27,40 ± 2,69	7,0 ± 0,01	1,02 ± 0,83	4,12 ± 1,73

6.3.

Parâmetros Complementares de Caracterização

Os parâmetros complementares de caracterização do corpo d'água: carbono orgânico dissolvido (COD); material particulado em suspensão (MPS) e teor de lipídios extraíveis (TLE) foram quantificados e os valores médios dos resultados e desvios padrão são apresentados na tabela, representados graficamente ao longo do texto e discutidos em seguida. Os valores médios e desvios padrão para os parâmetros são apresentados na tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros complementares de caracterização por rio de coleta e período de campanha .

Rio	Coleta	COD (mg/L)	TLE (mg/g)	MPS (mg/L)
CB	set/14	17,46	119,4	18,6
GM	set/14	23,73	167,6	13,6
SU	set/14	14,07	83,1	58,0
IG	set/14	32,61	378,0	24,8
ME	set/14	71,70	303,5	51,0
IR	set/14	32,38	146,9	134,2
CC	set/14	82,77	553,4	27,8
CM	set/14	61,00	177,9	58,4
CB	jan/15	80,66	82,0	51,2
GM	jan/15	19,62	228,5	16,4
SU	jan/15	27,26	116,9	51,1
IG	jan/15	24,65	54,7	85,5
ME	jan/15	53,33	304,3	47,0
IR	jan/15	42,35	187,1	78,4
CC	jan/15	43,10	197,3	170,2
CM	jan/15	64,27	380,4	677,9
CB	abr/15	50,10	93,1	30,3
GM	abr/15	14,43	66,0	30,3
SU	abr/15	14,83	148,6	16,2
IG	abr/15	35,99	117,9	54,8
ME	abr/15	91,32	478,0	58,1
IR	abr/15	30,38	252,9	66,5
CC	abr/15	62,42	1.250,5	17,5
CM	abr/15	52,23	504,9	51,7

▪ Material Particulado em Suspensão (MPS)

O MPS pode representar matéria em suspensão de fontes do próprio ambiente ou originária da atividade humana. Este material equivale a um conjunto variado de substâncias orgânicas ou inorgânicas (BROMAN et al., 1987). Foram encontrados MPS na faixa de 13,6 até 170,2 mg.L⁻¹, todos os valores representados na tabela. O rio CM, durante a amostragem de jan/15, alcançou 677,0 mg.L⁻¹ de MPS e foi considerado valor discrepante. Uma provável causa deste alto valor pode ter sido uma ineficiente homogeneização do frasco de coleta antes do processo de filtração, descrito no item 5.3.1. A partir das médias de MPS por rio, foi possível verificar a predominância do alto valor do parâmetro, 93,0 mg.L⁻¹, no rio IR. Já o menor índice, de 20,1mg.L⁻¹, foi obtido no rio GM, reforçando dados já observados na literatura (MAUAD, 2014). A partir dos dados de vazão dos rios de estudo, verifica-se que o valor alto para o rio IR é justificado por sua baixa vazão, 3m³s⁻¹. Este pequeno curso disponibiliza maior quantidade de material sólido no corpo d'água, diminuindo o escoamento do material de origem terrestre e de provável colaboração antropogênica. Utilizando os valores médios de MPS por rio e os dados de vazão, foi calculada a massa exportada de cada rio para a BG em escala temporal, tabela 14. Foi possível verificar os alarmantes valores de material despejado na BG: ~42 toneladas a cada hora, somando ~1,0x10³ toneladas por dia e totalizando uma estimada carga sólida de 3,7x10⁵ toneladas anualmente.

Tabela 14 - Dados de vazão dos rios relacionados ao MPS médio e MPS despejado na BG em escalas temporais.

Rio	Vazão média m ³ .s ⁻¹	MPS médio mg.L ⁻¹	MPS t/h	MPS t/dia	MPS t/ano
CB	128,5	33,4	15,4	370,5	135.214,3
GM	35,2	20,1	2,5	61,1	22.307,0
SU	5,9	41,7	0,9	21,3	7.767,6
IG	72	55,0	14,3	342,2	124.906,9
ME	24	52,1	4,5	107,9	39.397,0
IR	3	93,0	1,0	24,1	8.800,7
CC	8,9	71,8	2,3	55,2	20.155,2
CM	5,1	55,1	1,0	24,3	8.860,0
BG	-	-	41,9	1.006,6	367.408,7

▪ Teor de Lipídios Extraíveis (TLE)

O TLE corresponde à parcela hidrofóbica do corpo d'água. Lipídios presentes no ecossistema aquático provêm, em grande parte do lançamento de rejeitos contendo gorduras provenientes da digestão, da carne de animais entre outras fontes. O TLE é composto em maior proporção por esteróis, porém pode conter outras substâncias como já discutido. Os valores foram determinados em mg de TLE por g de MPS, e variaram de 54,7 até 17,5 e, as médias por rio variaram de 98,2 mg.g⁻¹, do rio CB, até 667,1 mg.g⁻¹, do rio CM. Os dados de cada amostra seguem na tabela 13 e, as médias e desvio padrão, por rio, na tabela 15. Os resultados obtiveram distribuição próxima à do MPS, atingindo os valores máximos nos rios de aporte próximo à área metropolitana do município do rio de janeiro. Os menores teores foram encontrados nos rios CB, SU e GM, respectivamente 98,2; 116,2 e 154,0 mg.g⁻¹ onde a densidade populacional no entorno dos rios é menor.

▪ Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

O carbono orgânico dissolvido é aquele encontrado na porção filtrada de amostra coletada. O valor encontrado é expresso em mg de carbono orgânico por litro de amostra filtrada. O COD pode ser originário do próprio sistema (autóctone), a partir de produtores primários, ou proveniente de fontes externas (alóctone). O teor de COD é bastante variável no meio aquático, tanto em relação ao local ou ao período, desta forma, a média geral do parâmetro em todas as coletas (46,44) e o desvio padrão ($\pm 23,39$) não possibilitam análise do meio ou da eficácia do método. Desta forma, as médias e desvio padrão por ponto de coleta seguem representadas na tabela 15. O COD variou de 14,07 até 91,32mg/L, atingindo os maiores valores nos rios ME, CM e CC e mínimos nos rios SU e GM, altos valores indicam ambientes eutrofizados.

Tabela 15 - Valores médios e desvios padrão de MPS (mg.L-1), COD (mg.L-1) e TLE (mg.L-1) por rio de coleta.

Rio	Região de aporte	COD (mg/L)	TLE (mg/g)	MPS (mg/L)
CB	Nordeste	49,41 ± 31,61	98,2 ± 19,2	33,4 ± 16,5
GM	Nordeste	19,26 ± 4,66	152,0 ± 82,1	20,1 ± 9,0
SU	Centro norte	18,72 ± 7,41	116,2 ± 32,8	41,7 ± 22,4
IG	Noroeste	31,08 ± 5,82	183,6 ± 171,3	55,0 ± 30,4
ME	Noroeste	72,12 ± 19,00	362,0 ± 100,5	52,1 ± 5,6
IR	Noroeste	35,04 ± 6,41	195,6 ± 53,5	93,0 ± 36,1
CC	Sudoeste	62,76 ± 19,84	667,1 ± 535,7	71,8 ± 85,4
CM	Sudoeste	59,17 ± 6,23	354,4 ± 165,0	55,1 ± 4,8

6.4.

Composição da Matéria Orgânica Particulada

O parâmetros razão isotópica ($\delta^{13}\text{C}$), nitrogênio total (NT), carbono orgânico particulado (COP) e razão molar (C:N) foram quantificados e os resultados são apresentados na tabela, representados graficamente ao longo do texto e discutidos em seguida. Os valores médios e desvios padrão para os parâmetros são apresentados na tabela 16.

Tabela 16 - Parâmetros de caracterização razão isotópica, COP, NT e razão C:N, por rio de coleta e período de campanha

Rio	Coleta	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	NT (mg/g)	COP (mg/g)	C:N (molar)
CB	set/14	-30,4	0,5	11,5	27,1
GM	set/14	-27,7	0,3	11,7	47,3
SU	set/14	-23,4	1,6	11,4	8,4
IG	set/14	-22,7	4,2	26,0	7,3
ME	set/14	-22,9	3,3	23,6	8,3
IR	set/14	-23,9	1,6	12,9	9,3
CC	set/14	-23,4	5,2	37,3	8,4
CM	set/14	-24,4	3,1	31,6	11,7
CB	jan/15	-31,7	2,3	15,9	8,1
GM	jan/15	-30,3	0,8	20,6	31,5
SU	jan/15	-23,5	1,8	11,7	7,4
IG	jan/15	-24,3	1,3	18,6	17,2
ME	jan/15	-24,9	4,3	28,2	7,7
IR	jan/15	-21,5	1,9	12,5	7,7
CC	jan/15	-24,3	2,5	18,0	8,5
CM	jan/15	-25,0	3,0	24,8	9,8
CB	abr/15	-31,4	1,7	26,6	18,0
GM	abr/15	-29,2	0,3	22,4	79,0
SU	abr/15	-28,8	1,3	18,6	17,2
IG	abr/15	-24,0	2,5	25,8	11,9
ME	abr/15	-23,1	5,3	33,6	7,4
IR	abr/15	-23,5	1,2	8,4	8,0
CC	abr/15	-24,0	0,9	10,4	13,4
CM	abr/15	-23,9	2,2	24,2	12,7

▪ Carbono Orgânico Particulado (COP)

Os valores de carbono orgânico particulado (COP) referem-se ao carbono presente no MPS de cada amostra, oriundo de partículas suspensas e detritos mais grosseiros que tendem a sedimentar. Os valores obtidos em mg.g^{-1} , variaram de 8,4 até 37,3. As taxas de variação por coleta foram: 11,4 até 37,3 mg.g^{-1} em set/14; 11,7 até 28,2 mg.g^{-1} em jan/15 e 8,4 até 33,6 mg.g^{-1} em abr/15. Levando em conta que os diversos parâmetros calculados são complementares, para análise completa das informações obtidas a correlação entre eles é essencial. O COP e o COD do ecossistema aquático interferem na atuação dos poluentes, na sua biodisponibilidade e na incorporação da luz solar no meio (MAUAD, 2014). Desta forma, a razão COD/COP, tabela 17, representa distribuição do carbono no

ambiente, relacionando as informações com as possíveis origens do material analisado.

Tabela 17 - Valores médios e desvio padrão de COD/COP por rio de coleta

Rio	COD/COP
CB	$2,84 \pm 0,66$
GM	$8,80 \pm 10,31$
SU	$1,37 \pm 0,55$
IG	$1,08 \pm 0,64$
ME	$1,73 \pm 0,33$
IR	$1,37 \pm 0,65$
CC	$5,15 \pm 6,18$
CM	$0,92 \pm 0,70$

O gráfico da figura 23 correlaciona os valores de COD/COP para cada campanha. Os resultados variaram de 0,13 até 20,5; valores mínimos foram encontrados nos rios CM, SU e IG e máximos predominantes dos rios GM e CC, os valores médios e desvio padrão seguem na tabela. Os dados obtiveram uma distribuição esperada, de 0,13 até 3,51; excluindo os dados dos rios: GM (2), campanhas 1 e 2 e CC (7), campanha 3, por apresentaram valores muito superiores à distribuição. Tais valores podem ser justificados pelo baixo valor do COP de ambos os rios. Tais valores extremos são justificados pela provável presença de material terrestre nas amostras, proveniente do arraste de folhas ou galhos durante o curso fluvial. Na figura os valores são representados graficamente, separados por campanha.

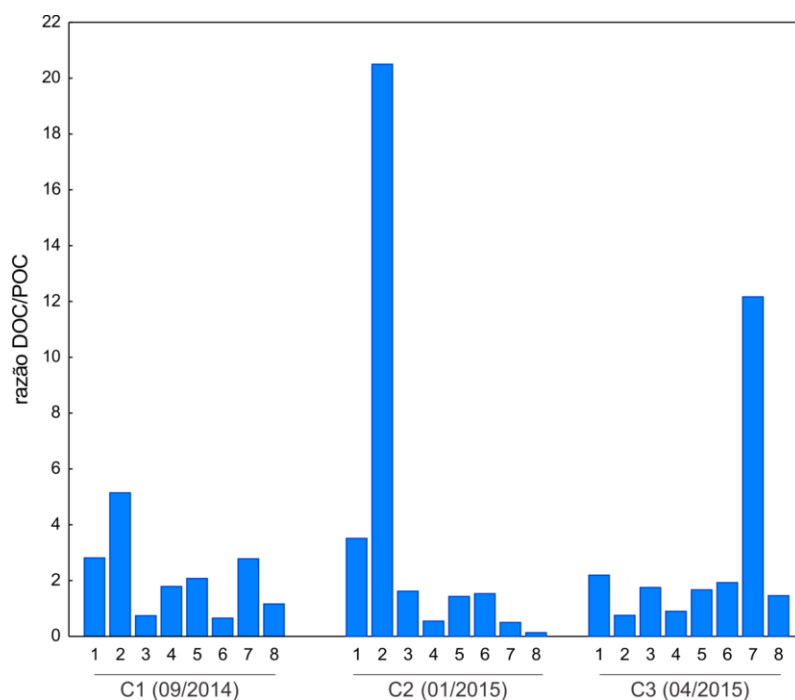


Figura 23 - Razão Carbono Orgânico Dissolvido/ Carbono Orgânico Particulado, por rio (1 – CB; 2 – GM; 3 – SU; 4 – IG; 5 – ME; 6 – IR; 7 – CC; 8 – CM) e por campanha (C1 – Coleta set/14; C2 – Coleta jan/15; C3 – Coleta abr/15).

▪ Nitrogênio Total (NT) e Razão C:N

Os resultados obtidos para nitrogênio total oscilaram de 0,3 até 5,3% de nitrogênio. As médias e desvio padrão para cada rio seguem na tabela 18. Os valores máximos obtiveram distribuição semelhante ao COP, predominante aos rios CC e ME, já o mínimo foi predominante ao rio GM.

Tabela 18 - Valores médios e desvios padrão de COP (mg.L^{-1}), NT e C:N por rio de coleta.

Rio	COP (mg.g^{-1})	NT	C:N
CB	$18,00 \pm 7,76$	$1,50 \pm 0,91$	$45,85 \pm 28,78$
GM	$18,26 \pm 5,73$	$0,46 \pm 0,26$	$24,46 \pm 20,36$
SU	$13,87 \pm 4,08$	$1,56 \pm 0,29$	$11,02 \pm 5,40$
IG	$26,90 \pm 4,12$	$2,77 \pm 0,48$	$9,15 \pm 2,25$
ME	$21,89 \pm 13,90$	$2,85 \pm 2,18$	$10,11 \pm 2,88$
IR	$23,43 \pm 4,21$	$2,65 \pm 1,46$	$7,48 \pm 0,22$
CC	$28,46 \pm 5,00$	$4,28 \pm 0,98$	$10,28 \pm 2,23$
CM	$11,28 \pm 2,54$	$1,58 \pm 0,35$	$12,82 \pm 4,04$

A correlação COP x NT segue representada no gráfico da figura 24. Quando todas as campanhas são consideradas (a), o coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,59 ($p < 0,001$). Por outro lado, os valores são relacionados por campanha

(b), apenas na campanha 1 (C1) o R2 obtido foi alto (0,84) e significativo ($p < 0,001$). Portanto, nas campanhas 2 e 3 (C2 e C3) não houve correlação entre COP e NT no MPS. Provável causa do apresentado é o forte impacto proveniente do lançamento de esgoto nos rios, afetando a concentração de COP em maior proporção do que a do NT.

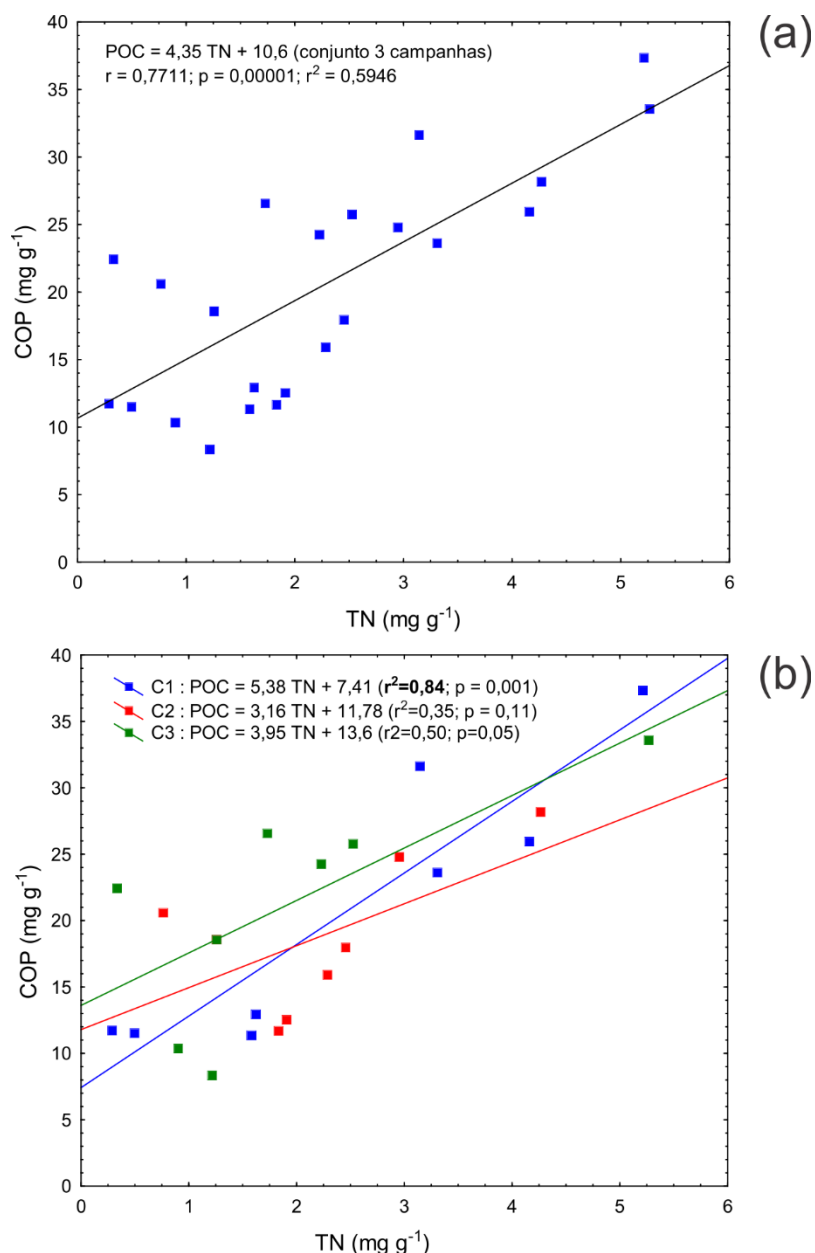


Figura 24 - Correlação entre COP e NT no material particulado, considerando (a) todas as amostras em 3 campanhas e (b) cada campanha individualmente. Coeficientes de correlação e nível de significância de cada relação são mostrados na figura.

Foi calculada a razão molar COP/NT (C:N). É esperada uma correlação linear entre os parâmetros. Os valores médios do presente estudo flutuaram entre 7,5 até 45,8. Os valores máximos foram encontrados nos rios GM, com razão 24,5 e CB, com 45,8, caracterizando MO terrestre. Para os rios SU, CC e CB houve um aumento da razão na coleta de abr/2015, podendo ser justificado pelo aumento da precipitação neste período, pelo carregamento de material terrestre pelo curso dos rios. O rio CB o aumento foi bastante significativo, consequência do aumento do teor de COP encontrado. As razões C:N médio para os rios CC, ME, SU, IR e CM foram próximas a 10, o esperado para MO marinha recente. Razões acima de 20 foram encontradas nos rios GM e CB, indicando origem de material terrestre, resultado já esperado devido aos resultados COP de ambos os rios e pelo perfil da área de estudo, próximo a APA de Guapimirim.

O carbono e nitrogênio disponíveis no corpo d'água são oriundos da degradação natural de componentes do ecossistema e, influenciados diretamente pelo despejo de material alóctone. Dados da literatura encontraram para o EB um valor de C:N de 6,8; perfil próximo do verificado para os rios mais poluídos do presente estudo (CM, ME e CC) (CORDEIRO, L. G. M. S., 2006). As quantidades de COP são aumentadas com o acréscimo da matéria orgânica proveniente do lançamento de esgoto, mais afetadas do que as concentrações de NT, como já citado e verificado no gráfico da figura 24. Ao longo do curso dos rios, os efluentes de esgoto lançados sofrem um por extenso processo de degradação, mais eficiente para espécies nitrogenadas. Este efeito, para valores de C:N, prevê aumento da razão quando comparados os valores de EB aos valores encontrados para os rios poluídos, de 10,11 até 12,82. O processo ainda é intensificado por lançamento recente de efluentes de esgoto, devido ao aumento da MO ainda não intensamente degradada como no processo sofrido pelo EB, apresentando maiores valores de C:N.

Os gráficos apresentados a seguir, nas figuras 25, 26, 27 e 28, correlacionam os valores de MPS, COP, NT e C:N. Foram utilizados os valores médios dos parâmetros (25) e o perfil para cada amostragem (26, 27 e 28).

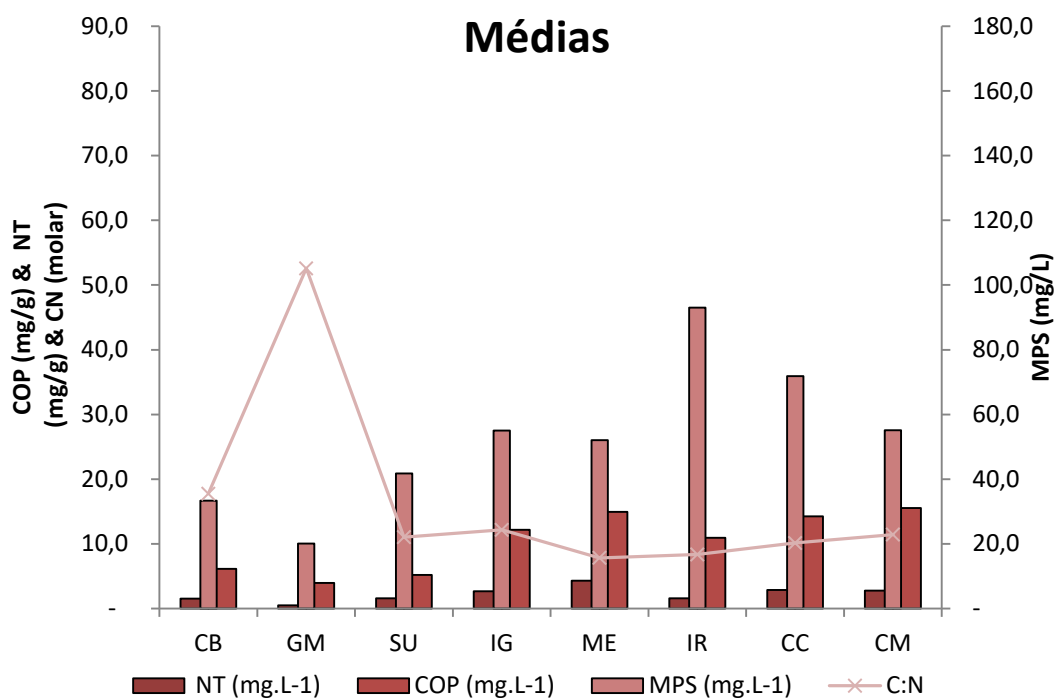


Figura 25 - Correlação dos valores médios de MPS (mg.L^{-1}), COP (mg.g^{-1}), NT (mg.g^{-1}) e C:N (molar) por rio de coleta.

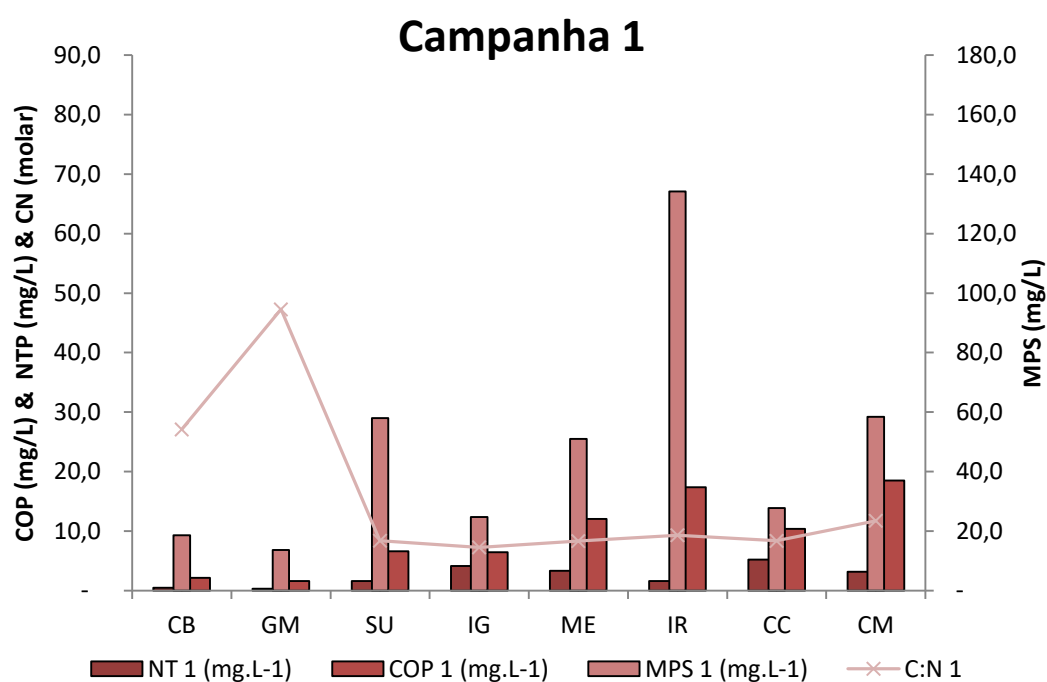


Figura 26 - Correlação dos dados da campanha 1 de MPS (mg.L^{-1}), COP (mg.g^{-1}), NT (mg.g^{-1}) e C:N (molar) por rio de coleta.

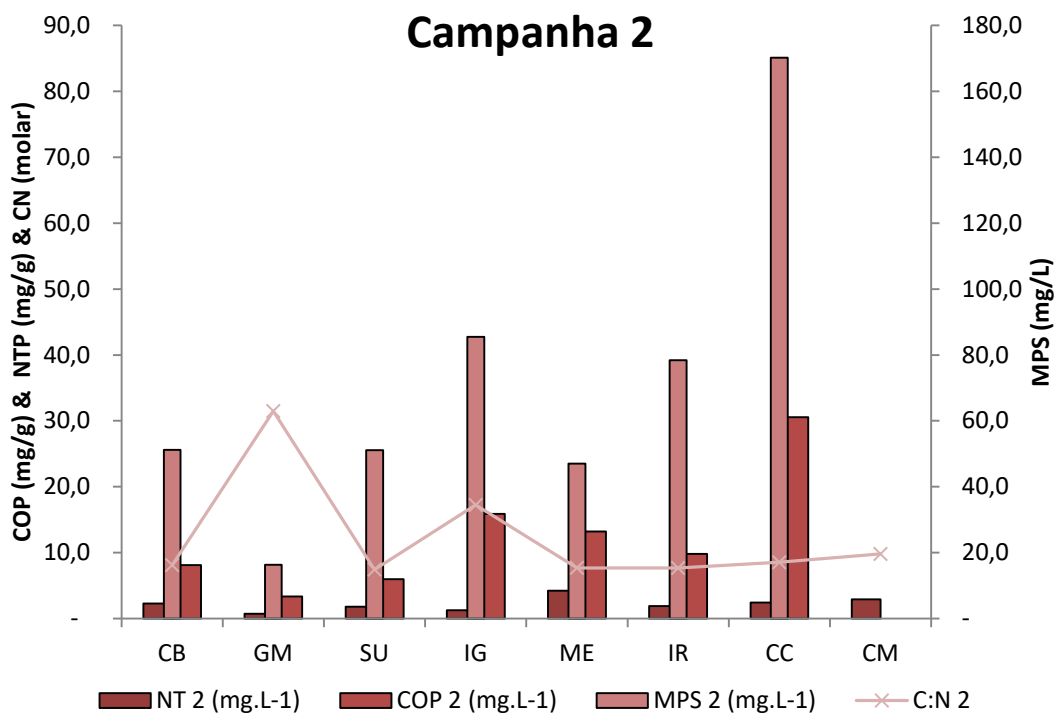


Figura 27 - Correlação dos dados da campanha 2 de MPS (mg.L⁻¹), COP (mg.g⁻¹), NT (mg.g⁻¹) e C:N (molar) por rio de coleta.

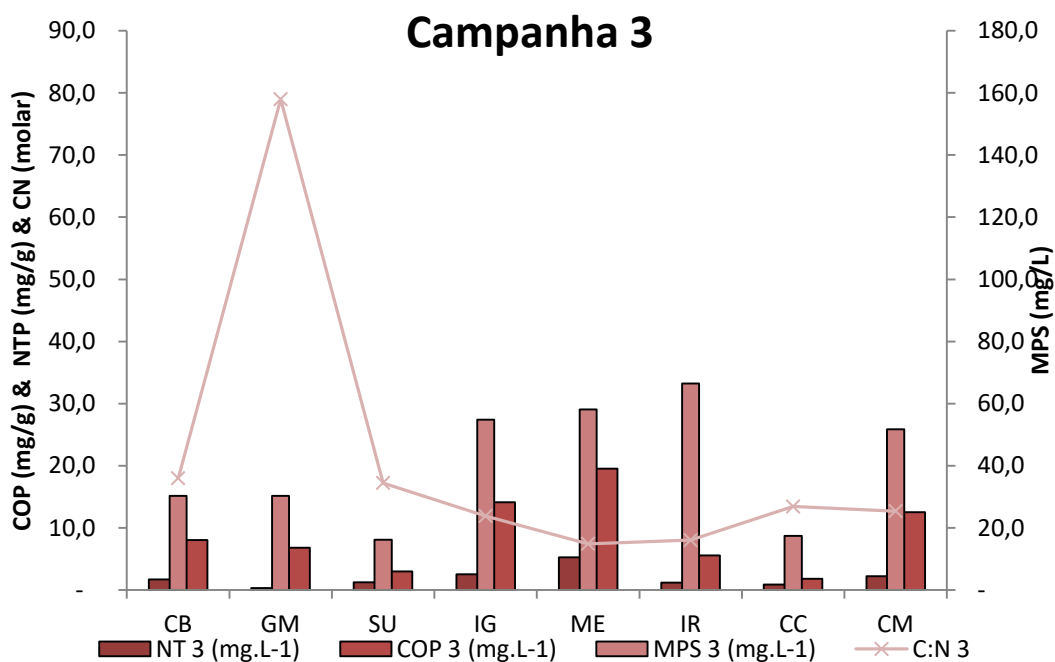


Figura 28 - Correlação dos dados da campanha 3 de MPS (mg.L⁻¹), COP (mg.g⁻¹), NT (mg.g⁻¹) e C:N (molar) por rio de coleta.

▪ Razão Isotópica do $\delta^{13}\text{C}$

Os valores das razões isotópicas podem ser interligados com diversas condições ambientais de coleta, época do ano, período de chuvas, temperatura média, entre outros. Os resultados variaram entre -21,5 até 31,7‰, como indicadas na tabela 18. As médias para cara rio, apresentadas na tabela 19, obtiveram valor mínimo no rio CB, com -31,2‰ e máximo no rio IR, -23,0‰. Pode-se separar os valores obtidos em dois perfis: rios CB e GM com razão -31,2 e -29,1 ‰ e o restante dos rios entre -23,0 e -25,2 ‰. A MO formada a partir de CO_2 atmosférico por plantas terrestres, exibem valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -32‰ a -22‰, como os encontrados em todos os rios de estudo (MEYERS, 1994). Já matéria orgânica de origem marinha possui valores de -20 a -22‰, perfil não encontrado em nenhuma das amostragens (OLIVEIRA, 2010). Dados da literatura afirmam $\delta^{13}\text{C}$ próximos a -20‰ para MO particulada degradada, perfil semelhante aos dados já obtidos para os rios SU, IG, ME, IR, CC e CM (KALAS et al., 2009).

Tabela 19 - Valores médios e desvios padrão para $\delta^{13}\text{C}$ (‰) dos rios de coleta.

Rio	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
CB	- 31,2 \pm 0,7
GM	- 29,1 \pm 1,3
SU	- 25,2 \pm 3,1
IG	- 23,7 \pm 0,9
ME	- 23,7 \pm 1,1
IR	- 23,0 \pm 1,3
CC	- 23,9 \pm 0,4
CM	- 24,4 \pm 0,5

O gráfico da figura 29 correlaciona os dados de razão isotópica com os resultados obtidos para razão C:N, separados por campanha. Foi possível observar distribuição diferenciada dos dados dos rios 1 e 2, apresentando maiores valores C:N e razão isotópica mais negativa. Houve uma predominância do restante dos rios de C:N baixo (até 20) e razão isotópica alta (de ~ -25 até -21‰).

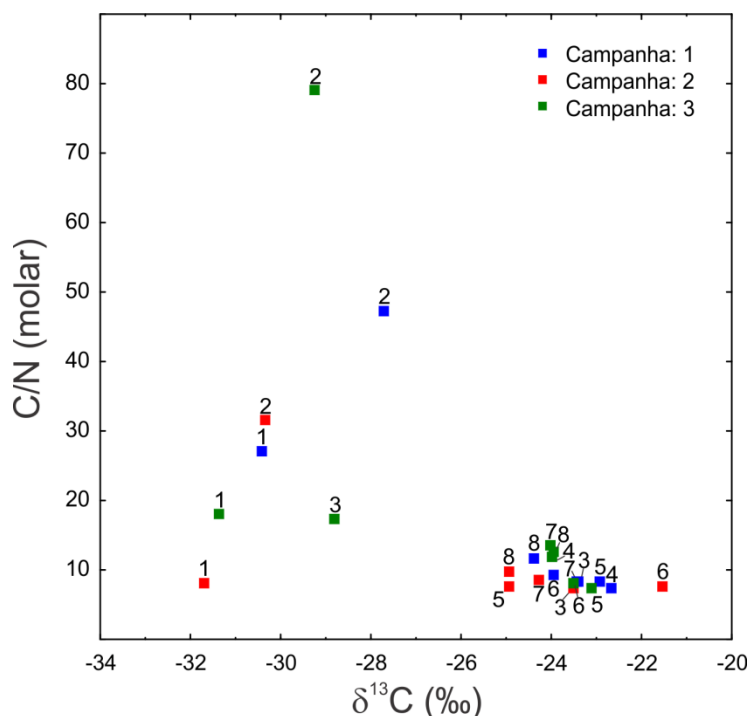


Figura 29 - Gráfico de correlação dos dados de razão isotópica (‰) com os resultados para razão C:N (molar), por rios (1 – CB; 2 – GM; 3 – SU; 4 – IG; 5 – ME; 6 – IR; 7 – CC; 8 – CM) e por campanha (C1 – Coleta set/14; C2 – Coleta jan/15; C3 – Coleta abr/15).

Utilizando valores da literatura para razão isotópica de EB -24,2‰, pode-se verificar similar caracterização para a MO dos pontos IG, ME, CC e CM (CARREIRA, R. S.; WAGENER, 1998). Confirmando a contaminação por esgoto destes rios. Já os rios SU e IR, apresentaram valores típicos de esgoto enriquecido de MO particulada.

A variação observada entre as três campanhas de amostragem sugere a ocorrência de ressuspensão sazonal e mecanismos de transporte de matéria orgânica. Possivelmente oriundo dos efeitos de correntes de fundo e épocas de chuvas torrenciais, além de ser favorecida pela baixa profundidade da baía e dos rios.

6.5.

Avaliação da Contribuição de Matéria Orgânica de Origem Natural

Os marcadores moleculares esteróis e n-alcoóis foram quantificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM). A quantificação foi efetuada a partir da injeção de curva de calibração de padrões autênticos. Processos descritos no item 5.3.4. A eficiência analítica do método foi

feita por recuperação do padrão subrogado androstanol (5α -androstan- 3β -ol). Valores não quantificados pelo aparelho, apresentam quantidade inferior a 3 vezes o valor do desvio padrão de injeções de solução de padrão autêntico e são identificados como menor que limite de detecção (<LD). Valores inferiores ao ponto de menor concentração da curva analítica foram considerados menores que limite de quantificação (<LQ). As amostras dos rios IG e CM da coleta de jan/15 não foram quantificados por erro na injeção destas no equipamento.

6.5.1. Alcoóis Alifáticos

Os alcoóis graxos de cadeia curta ($C_{14}OH$, $C_{16}OH$, $C_{18}OH$ e $C_{20}OH$) e de cadeia longa ($C_{22}OH$, $C_{24}OH$, $C_{26}OH$, $C_{28}OH$, $C_{30}OH$ e $C_{32}OH$) foram quantificados no mesmo procedimento de extração dos esteróis. Os resultados obtiveram valores maiores para $C_{16}OH$ e $C_{18}OH$, com os máximos para o rio CM, com $3,41 \mu g.L^{-1}$ de $C_{16}OH$ e $3,18 \mu g.L^{-1}$ de $C_{18}OH$ na coleta 1. Todos os resultados são apresentados no apêndice. A distribuição percentual dos alcoóis alifáticos de cadeia curta (leves) e cadeia longa (pesados) e, os valores destes somatórios seguem na tabela 20.

Tabela 20 - Valores médios por rio de coleta de alcoóis alifáticos de cadeia curta e longa, com as respectivas porcentagens correspondentes

Rio	Σ n-alcoóis	Σ n-alcoóis cadeia curta		Σ n-alcoóis de cadeia longa	
	$\mu g.L^{-1}$	$\mu g.L^{-1}$	%	$\mu g.L^{-1}$	%
CB	$3,74 \pm 3,99$	$0,52 \pm 0,23$	35,2	$3,22 \pm 3,78$	64,8
GM	$3,55 \pm 1,77$	$0,33 \pm 0,05$	11,1	$3,22 \pm 1,81$	88,9
SU	$2,25 \pm 1,51$	$0,25 \pm 0,16$	11,2	$1,99 \pm 1,34$	88,8
IG	$3,53 \pm 1,60$	$1,92 \pm 0,76$	55,2	$1,61 \pm 0,84$	44,8
ME	$6,72 \pm 0,76$	$4,95 \pm 0,48$	73,7	$1,78 \pm 0,29$	26,3
IR	$1,23 \pm 0,66$	$1,23 \pm 0,66$	100,0	$0,00 \pm 0,00$	-
CC	$4,19 \pm 0,81$	$2,96 \pm 0,15$	71,8	$1,23 \pm 0,67$	28,2
CM	$9,50 \pm 4,88$	$5,42 \pm 3,03$	56,3	$4,08 \pm 1,84$	43,7

Nos rios CB, GM e SU foi predominante a presença dos alcoóis pesados, com representação de, respectivamente, 64,8; 89,9; 88,8% do total de n-alcoóis. No rio IR não foram encontrados alcoóis pesados em concentrações acima dos limites de detecção e quantificação, em nenhuma das campanhas. Os n-alcoóis

leves podem ser derivados de bactérias ou oriundos da quebra de alcoóis pesados, degradação associada à presença de esgoto no meio (VOLKMAN et al., 2007). Já os n-alcoóis pesados, tem sua presença atribuída à existência de material orgânica terrestre no corpo d'água, oriunda do arraste de plantas superiores (MEDEIROS; SIMONEIT, 2008).

O resultado confirmou a tendência dos dados já analisados, menores indicativos de contaminação foram encontrados nos rio CB, GM e SU e, aponta graves níveis de poluição para o CM, CC e ME.

6.5.2. Esteroides

Os esteróis de relevância quantificados no presente estudo foram os marcadores: coprostanol, colesterol, colestanol, $C27\Delta^0$, coprostanona, $C29\Delta^{0,24}$, sitosterol, $C28\Delta^{5,24(28)}$, diatomsterol, campesterol e estigmasterol. Os resultados de cada esterol por coleta e o somatório destes seguem no apêndice, representados em concentração absoluta ($\mu\text{g.L}^{-1}$) e normalizado para quantidade de COP (mg.g^{-1} COP). Na tabela 21 seguem os valores médios para cada rio, com os valores de desvios padrão.

Tabela 21 - Médias e desvios padrão, em $\mu\text{g.L}^{-1}$, de esteróis e somatório destes por rio de coleta

Rio	Coprostanol	Epicoprostanol	Etilcoprostanol	Colesterol	Colestanol	B-sitosterol	Coprostanona	Metileno colesterol	Diatomsterol	Campesterol	Estigmasterol	Σ esteroides
CB	$0,11 \pm 0,15$	$0,02 \pm 0,03$	$0,06 \pm 0,08$	$0,77 \pm 0,67$	$0,09 \pm 0,11$	$0,22 \pm 0,19$	$0,15 \pm 0,17$	$0,38 \pm 0,42$	$0,40 \pm 0,40$	$0,28 \pm 0,33$	$0,31 \pm 0,22$	2,79
GM	$0,16 \pm 0,04$	<LD	$0,06 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,32$	$0,10 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,27$	$0,14 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,15$	$0,14 \pm 0,13$	$0,17 \pm 0,11$	$0,47 \pm 0,45$	2,22
SU	$0,78 \pm 0,02$	<LD	$0,24 \pm 0,08$	$3,93 \pm 4,75$	$0,11 \pm 0,11$	$0,56 \pm 0,20$	$0,30 \pm 0,13$	$0,44 \pm 0,19$	$0,61 \pm 0,39$	$0,07 \pm 0,11$	$0,49 \pm 0,14$	7,53
IG	$11,87 \pm 1,83$	$0,25 \pm 0,25$	$1,86 \pm 0,23$	$8,72 \pm 1,25$	$1,37 \pm 0,30$	$1,68 \pm 0,27$	$2,63 \pm 1,77$	$0,91 \pm 0,07$	$0,39 \pm 0,09$	$0,75 \pm 0,06$	$0,73 \pm 0,20$	31,15
ME	$29,70 \pm 9,13$	<LD	$2,66 \pm 2,67$	$22,81 \pm 4,53$	$2,55 \pm 0,69$	$4,27 \pm 1,04$	$6,33 \pm 1,94$	$2,04 \pm 0,45$	$0,74 \pm 0,23$	$1,68 \pm 0,37$	$1,45 \pm 0,32$	74,24
IR	$14,61 \pm 5,80$	<LD	$2,39 \pm 1,11$	$4,80 \pm 0,82$	$1,19 \pm 0,54$	$1,21 \pm 0,46$	$6,78 \pm 1,63$	$0,12 \pm 0,06$	$0,24 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,12$	$0,38 \pm 0,10$	31,81
CC	$28,59 \pm 18,99$	$0,55 \pm 0,95$	$4,23 \pm 2,41$	$14,14 \pm 4,95$	$2,88 \pm 1,83$	$3,15 \pm 1,72$	$6,91 \pm 4,60$	$1,67 \pm 0,78$	$0,56 \pm 0,26$	$1,40 \pm 0,64$	$1,09 \pm 0,64$	65,16
CM	$118,34 \pm 123,37$	<LD	$8,63 \pm 6,52$	$25,49 \pm 13,13$	$3,31 \pm 1,96$	$5,22 \pm 3,04$	$10,20 \pm 4,85$	$2,63 \pm 1,36$	$1,09 \pm 0,58$	$2,10 \pm 1,21$	$1,62 \pm 0,84$	178,63

O somatório de esteróis variou de 0,3 até 289,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Os valores máximos foram referentes aos rios CM, CC e ME, com respectivamente 289,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$ na campanha 1; 107,7 na campanha 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 60,45 $\mu\text{g.L}^{-1}$ na campanha 1. Já os valores mínimos foram relativos aos rios CB, GM, concentrações respectivas 0,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 1,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$, ambos na campanha 1. O rio CM atingiu o máximo de concentração em todos os esteróis de estudo, com exceção do C27 Δ 0, já evidenciando o alto grau de contaminação fecal do ponto. No gráfico da figura 30 são relacionadas as distribuições dos esteroides por rio e coleta. Foi possível verificar a proporção dos esteróis fecais em relação à sua abundancia. O coprostanol representou mais de 30% do total de esteroides em 13 das 22 amostras analisadas. Os rios CM, CC, ME, IR e IG apresentaram esta distribuição em todas as campanhas, reforçando os indicativos de contaminação das amostras.

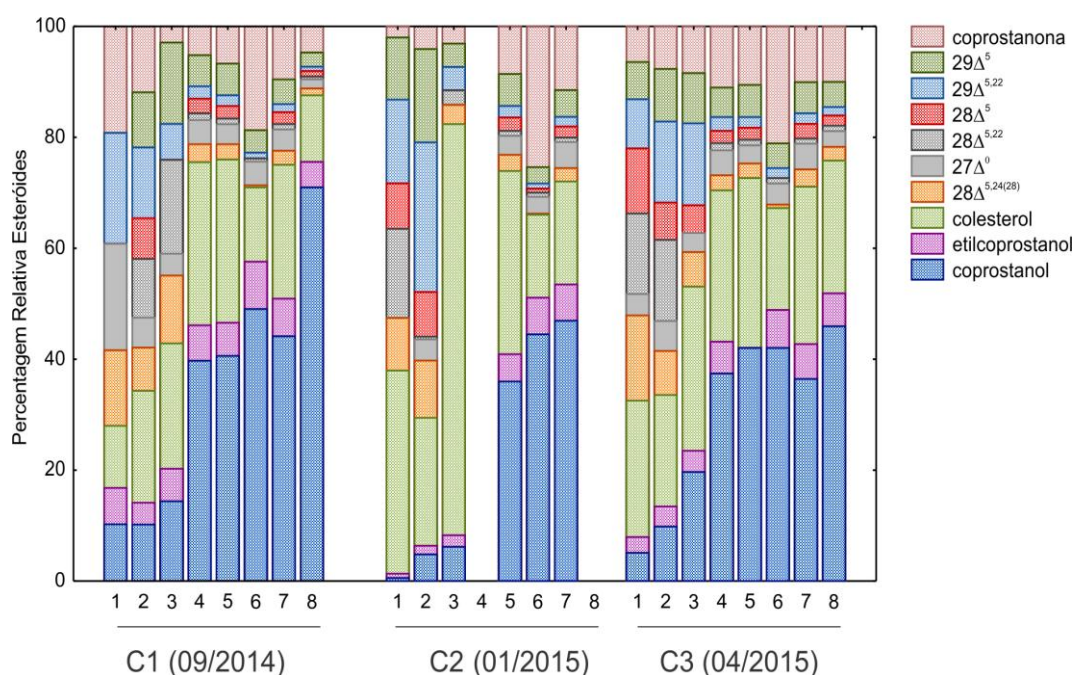


Figura 30 - Distribuição de esteroides (C29 Δ 5 = β -Sitosterol; C29 Δ 5,22 = Estigmasterol; C28 Δ 5 = Campesterol; C28 Δ 5,22 = Diatomsterol; C27 Δ 0 = Epicoprostanol; C28 Δ 5,24(28) = Metilenocolesterol) por rio e campanha (C1 – Coleta set/14; C2 – Coleta jan/15; C3 – Coleta abr/15).

A presença de coprostanona (5 β -colean-3-ona) no ambiente aquático se deve à oxidação do coprostanol ou por degradação do colesterol, assim, sua presença reporta a existência de esgoto antigo. A concentração da coprostanona flutuou de 0,14 a 10,20 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Valores máximos, além do CM, foram referentes aos rios CC, IR e ME, com, respectivamente 6,91; 6,78 e 6,33 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de

concentração. Os menores valores foram encontrados nos rios GM, com 0,14 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e CB, com 0,15 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

O marcador β -sitosterol não é originário exclusivamente de contaminação fecal, pode ser proveniente também de plantas superiores (EGANHOUSE, 1997). Sua concentração variou de 0,22 $\mu\text{g.L}^{-1}$ do rio CB até 5,22 $\mu\text{g.L}^{-1}$ do rio CM. Conhecendo o perfil dos rios CB e CM, discutidos nos resultados já obtidos, pode-se pressupor que a origem deste esterol foi devido ao lançamento de esgoto.

O esterol colestanol é proveniente da redução do colesterol no meio ou proveniente de algas diatomáceas (EGANHOUSE, 1997). Os valores de concentração foram de 0,22 $\mu\text{g.L}^{-1}$, referente ao rio CB até 3,31 $\mu\text{g.L}^{-1}$, do rio CM.

O colesterol é o esterol precursor do coprostanol, sua conversão ocorre via degradação bacteriana no intestino ou no ambiente aquático. Também pode produzir colestanol via degradação bacteriana ou ser produzido por algumas algas. Sua utilização se aplica à marcação de organismos aeróbicos e alguns grupos de zooplânctons herbívoros (GRICE et al., 1998). As concentrações de colesterol variaram de 0,48 $\mu\text{g.L}^{-1}$, do rio GM até 25,49 do rio CM. Os valores altos refletem o lançamento de esgoto que ainda não sofreu processo de degradação no meio aquático, pressupondo lançamento recente do material. Os maiores valores foram encontrados nos rios ME e CC, respectivamente 22,81 e 14,14 $\mu\text{g.L}^{-1}$, além do rio CM.

O C27 Δ 0 provém da epimerização do coprostanol, funciona como marcador de esgoto tratado ou contaminação por fezes de mamíferos aquáticos, em ambientes temperados (EGANHOUSE, 1997). Apenas as amostras dos rios CB, IG e CC apresentaram resultados acima do limite de detecção, as concentrações encontradas foram, respectivamente, 0,02; 0,25 e 0,55 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Como as médias de temperatura ambiente são altas no local de estudo, por se tratar de um ambiente tropical, não é possível certificar a origem do C27 Δ 0. Em temperatura elevada, as bactérias presentes no meio contaminado fazem um tratamento secundário no próprio rio, possibilitando formação do marcador.

O C28 $\Delta^{5,24(28)}$ (metilenocolesterol) é proveniente de macroalgas. É bastante comum em diatomáceas e haptófitas (CHRISTODOULOU et al., 2009). Os valores encontrados nas amostras foram de 0,12 $\mu\text{g.L}^{-1}$, do rio IR, até 2,63 $\mu\text{g.L}^{-1}$ do rio CM.

O marcador $C28\Delta^{5,22}$ também é aplicado como indicador de fitoplânctons (diatomáceas e hapófitas). Os valores máximos encontrados para o marcador foram referentes ao rio CM e ao rio ME, com 1,09 e 0,74 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Já os valores mínimos foram referentes aos rios GM e IR, com 0,14 e 0,24 $\mu\text{g.L}^{-1}$ do marcador (OLIVEIRA, 2010).

O esterol campesterol (24-metil-5 α -colest-5-en-3 β -ol) provém de fontes biogênicas. Tem sua utilização principal como marcador de fitoplâncton e é comumente encontrado em plantas superiores. As concentrações nas amostras variaram de 0,07 até 2,10 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Menores índices dos rios SU e IR, ambos com 0,07 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e, maiores valores, para os rios ME e CM, com 1,68 e 2,10 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

O estigmasterol (24-etilcolest-5,22-dien-3 β -ol) funciona como marcador de plantas ou material terrestre. Os maiores valores encontrados foram relativos aos rios CC, ME e CM, respectivamente 1,09; 1,45 e 1,62 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Já os rios CB, GM e SU obtiveram os menores valores: 0,31; 0,47 e 0,49 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Os marcadores $C28\Delta^{5,24(28)}$, $C28\Delta^{5,22}$, campesterol e estigmasterol apresentaram concentrações significativas nos rios considerados altamente contaminados. Mesmo não constituindo marcadores fecais, eles indicam presença de material algal, podendo ser consequência da eutrofização do ambiente.

O coprostanol é o esterol mais utilizado como marcador molecular de matéria fecal (DAUNER et al., 2015). É formado através da redução direta do colesterol no intestino de animais de sangue quente ou trato gastro intestinal de animais superiores e sua presença no ambiente aquático se deve ao lançamento de esgoto doméstico. As concentrações de coprostanol refletem a magnitude da contaminação fecal do corpo d'água. Foram encontrados valores de 0,11 $\mu\text{g.L}^{-1}$ até 118,34. As menores concentrações foram relativas aos rios CB, GM e SU, respectivamente 0,11; 0,16 e 0,78 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Já os valores máximos foram 28,59; 29,70 e 112,34 $\mu\text{g.L}^{-1}$ referente aos rios CC, ME e CM.

6.5.3.

Avaliação da Contribuição de Esgotos Domésticos para a Baía Utilizando Coprostanol

Os resultados obtidos para o esterol coprostanol, já apresentados no item 5.5.2, refletem o nível de contaminação fecal para cada amostra. A distribuição

das concentrações absolutas encontradas para o coprostanol, relacionadas aos locais de coleta e período da campanha seguem no mapa da figura 31.

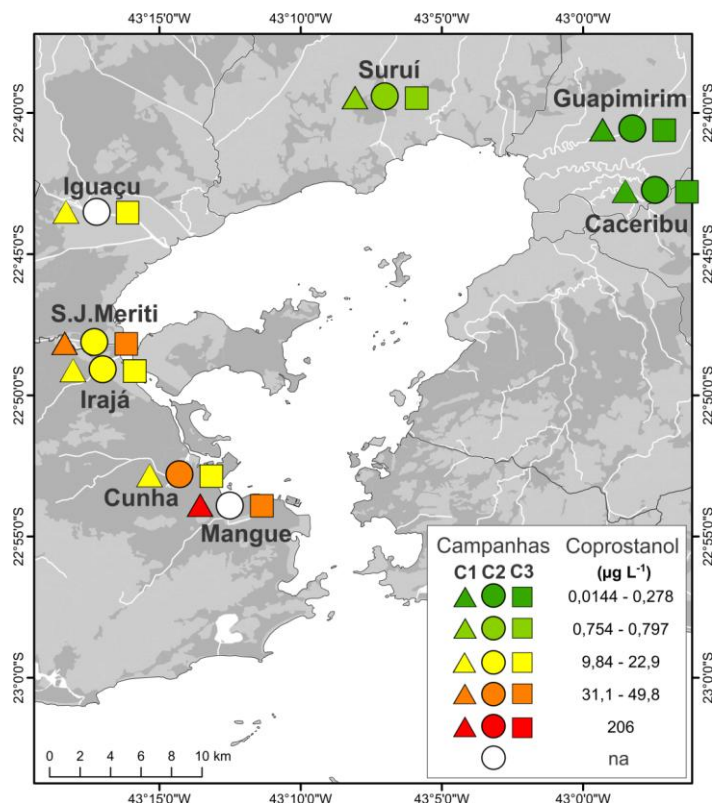


Figura 31 – Distribuição espacial das concentrações absolutas de coprostanol em $\mu\text{g.L}^{-1}$, por período da campanha (C1 – Coleta set/14; C2 – Coleta jan/15; C3 – Coleta abr/15).

O gráfico da figura 31 permite verificar a distribuição espacial dos diferentes níveis de contaminação fecal. Na porção oeste da BG, onde o curso dos rios corta áreas mais densamente povoadas, os níveis de contaminação se apresentam mais elevados. Já na porção leste, há contaminação, porém, comparativamente menor do que apresentado na porção oeste.

O gráfico da figura 32 correlaciona dados de esgoto bruto (EB), obtidos na literatura, com os dados experimentais obtidos, por campanha, dos esteróis: coprostanol, sitosterol, colesterol e a estanona: coprostanona (CORDEIRO, L. G. M. S., 2006). Foi possível verificar que os rios CB (1), GM (2) e SU (3) apresentaram maiores proporções para o sitosterol, confirmando o indicado na distribuição dos alcoóis alifáticos, predominantes os de cadeia longa. Tais observações sugerem a presença de MO originária de plantas superiores, presentes pelo arraste de folhas, galhos e etc. no curso dos rios. Além disto, ambos os rios

apresentaram concentrações elevadas de colesterol, indicando a presença de fito e zooplâncton no corpo d'água.

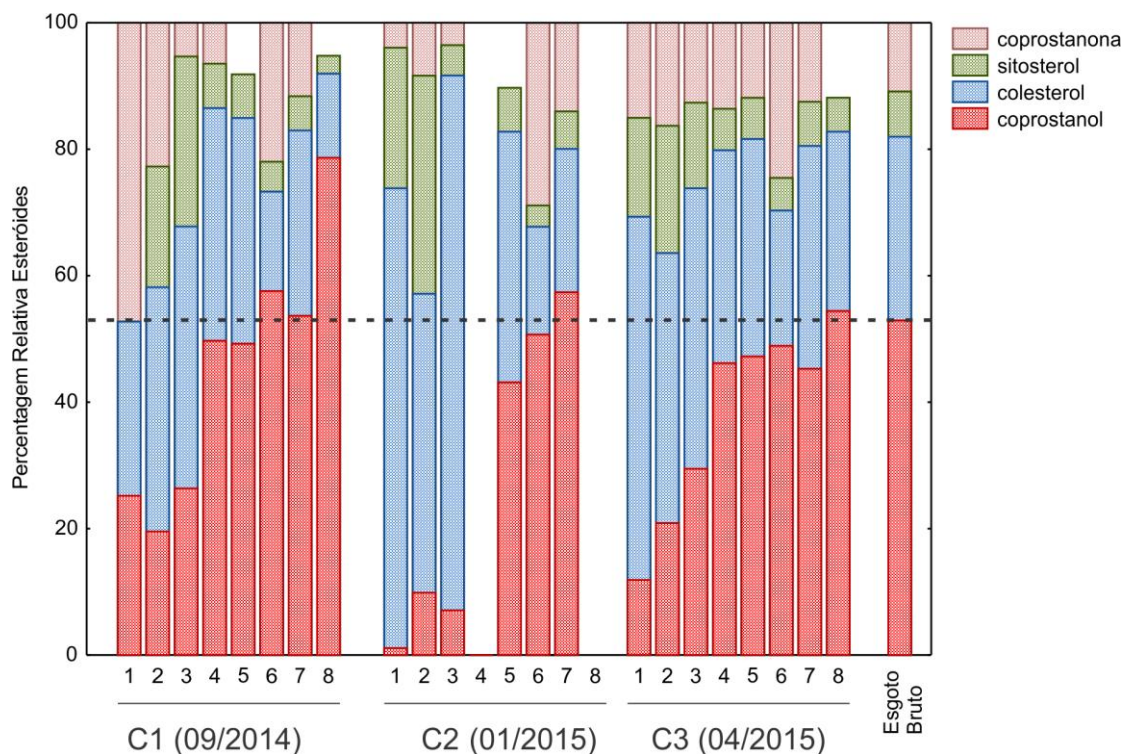


Figura 32 – Correlação dos dados de EB com os dados dos esteróis: coprostanol, sitosterol, colesterol e a estanona: coprostanona, por rio (1 – CB; 2 – GM; 3 – SU; 4 – IG; 5 – ME; 6 – IR; 7 – CC; 8 – CM) e por campanha (C1 – Coleta set/14; C2 – Coleta jan/15; C3 – Coleta abr/15)

A linha tracejada marca a contribuição percentual do coprostanol no esgoto bruto. Quando compara aos rios de estudo, observa-se que nos rios 4 a 8 os percentuais são próximos ao do EB. Na campanha 1, o rio CM (8) obteve um nível de distribuição do coprostanol pior do que o apresentado pelo EB. Os valores para este ponto, em todos os parâmetros já discutidos confirmam o grave grau de contaminação deste rio.

Utilizando a caracterização de esgoto bruto, tabela 22, foi possível fazer um comparativo da condição dos rios, a partir da correlação entre os valores encontrados com os dados da literatura (CORDEIRO, L. G. M. S., 2006).

Tabela 22 - Caracterização de amostra de esgoto bruto (CORDEIRO, L. G. M. S., 2006)

	COP mg.L ⁻¹	MPS mg.L ⁻¹	Coprostanol mg.g ⁻¹ de COP	% coprostanol no MPS
EB	15,55	82,93	70,01	1,31

A partir do percentual de coprostanol presente no EB foi possível calcular a quantidade do MPS das amostras de estudo que representa EB. Os resultados seguem na tabela 23.

Tabela 23 - Valores de coprostanol presente no MPS e o equivalente à EB na amostras

Rio	Coleta	Região de aporte	MPS mgL ⁻¹	coprostanol mg.g ⁻¹ de COP	% de coprostanol no MPS	%EB na amostra
CB	set/14	Nordeste	18,600	0,014	0,000	0,012
GM	set/14	Nordeste	13,606	0,071	0,001	0,063
SU	set/14	Centro norte	58,004	0,114	0,001	0,099
IG	set/14	Noroeste	24,760	1,646	0,043	3,255
ME	set/14	Noroeste	51,035	3,011	0,071	5,416
IR	set/14	Noroeste	134,180	1,213	0,016	1,196
CC	set/14	Sudoeste	27,754	2,206	0,082	6,273
CM	set/14	Sudoeste	58,447	11,115	0,352	26,794
CB	jan/15	Nordeste	51,200	0,002	0,000	0,002
GM	jan/15	Nordeste	16,367	0,052	0,001	0,082
SU	jan/15	Centro norte	51,086	0,132	0,002	0,117
ME	jan/15	Noroeste	46,986	1,455	0,041	3,124
IR	jan/15	Noroeste	78,423	1,315	0,016	1,256
CC	jan/15	Sudoeste	170,205	1,629	0,029	2,228
CB	abr/15	Nordeste	30,300	0,034	0,001	0,070
GM	abr/15	Nordeste	30,313	0,027	0,001	0,047
SU	abr/15	Centro norte	16,152	0,266	0,005	0,376
IG	abr/15	Noroeste	54,778	0,933	0,024	1,831
ME	abr/15	Noroeste	58,137	1,716	0,058	4,393
IR	abr/15	Noroeste	66,466	1,769	0,015	1,127
CC	abr/15	Sudoeste	17,473	7,250	0,075	5,724
CM	abr/15	Sudoeste	51,729	2,480	0,060	4,581

Seguindo os cálculos, utilizando os dados dos fluxos dos rios, foi estimada a carga de esgoto bruto exportada para a BG, a partir das médias da quantidade de EB de cada rio, em escalas temporais, tabela 24.

Tabela 24 - Média e desvio padrão, por rio, de toneladas de esgoto bruto (EB) lançado na Baía de Guanabara por dia e ano

Rio	Vazão m ³ /s	Média de toneladas de EB por dia	Média de toneladas de EB por mês
CB	128,5	0,09 ± 0,13	2,73 ± 3,75
GM	35,2	1,68 ± 1,11	50,35 ± 33,45
SU	5,9	0,03 ± 0,00	0,91 ± 0,03
IG	72	3,76 ± 3,31	112,76 ± 99,37
ME	24	4,70 ± 1,45	141,02 ± 43,37
IR	3	0,29 ± 0,11	8,67 ± 3,45
CC	8,9	1,68 ± 1,11	50,35 ± 33,45
CM	5,1	2,65 ± 3,73	79,61 ± 111,82
BG	-	14,88	446,40

6.5.4. Indicadores diagnósticos

Para diagnóstico complementar dos dados, foram calculados índices de impacto de contaminação utilizados na literatura. O nível de contaminação do corpo d'água, de acordo com os valores de referência para cada índice seguem na tabela 24.

Tabela 25 - Indicadores diagnósticos de correlação de esteroides e seus valores referidos aos níveis de contaminação

	Índice	Nível de contaminação			Referencia
		Baixo	Moderado	Alto	
R1	5β/(5β+5α)esteróis	< 0,3	-	> 0,7	(GRIMALT et al., 1990)
R2	Coprostanol/Colesterol	< 0,2	0,2 - 1,0	> 1,0	(TAKADA et al., 1994)
R3	Coprostanol/Σesteróis (%)	< 0,5	0,5 - 20,0	> 20,0	(HATCHER; MCGILLIVARY, 1979)
R4	Coprostanona/Coprostanol	> 1,0	< 1,0	-	(READMAN et al., 1986)
R5	Colesterol/Colesterol+ Colestanol	< 0,7	> 0,7	-	(CHALAUZ; TAKADA; BAYONA, 1995)
R6	C29Δ ^{0,24} /Sitosterol	< 0,5	0,5 - 1,0	> 1,0	(QUEMENEUR; MARTY, 1992)
R7	5β-estanóis/Σesteróis (%)	< 10,0	10,0 - 30,0	> 30,0	(QUEMENEUR; MARTY, 1992)

O índice R1 indica contaminação crônica do ambiente, correlacionando os isômeros derivados do colesterol (GRIMALT et al., 1990). A correlação R2 coprostanol/colesterol engloba os principais marcadores fecais utilizados neste trabalho (TAKADA et al., 1994). R3 é o indicativo percentual da carga de esgoto na matéria orgânica da amostra, relacionando coprostanol com o somatório dos

esteróis. A partir da comparação deste índice com o resultado obtido para EB, pode-se estimar a similaridade das amostras, indicando o grau de contaminação da MO (HATCHER; MCGILLIVARY, 1979) (CORDEIRO, L. G. M. S., 2006). R4 verifica a conversão de coprostanol à coprostanona, examinando os níveis de degradação do esgoto fecal. Os valores das amostras são comparados aos valores do índice para EB (READMAN et al., 1986). A correlação R5 verifica a redução de colesterol à colestanol (CHALAUX et al., 1995). R6 caracteriza a predominância da MO na fração particulada (QUEMENEUR; MARTY, 1992). R7 correlaciona os 5β estanóis (coprostanol, $C27\Delta^0$ e etilcoprostanol $C29\Delta^{0,24}$) são produzidos por hidrogenação bacteriana de esteróis no interior do intestino de mamíferos (QUEMENEUR; MARTY, 1992). Os resultados obtidos seguem na tabela 25.

Tabela 26 - Índices R1: Coprostanol / (Coprostanol + Colestanol); R2: Coprostanol/Colesterol; R3: Coprostanol / Σ esteróis; R4: Coprostanona/Coprostanol; R5: Colesterol / (Colesterol+Colestanol); R6: Estigmsterol / Sitosterol e R7: 5β estanóis / Σ esteróis

Rio	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
CB	0,55	0,14	4,01	1,42	0,90	0,30	8,53
GM	0,61	0,33	7,62	0,90	0,83	0,19	10,32
SU	0,87	0,20	10,76	0,38	0,97	0,44	14,11
IG	0,90	1,36	41,25	0,22	0,86	1,11	49,45
ME	0,92	1,30	43,74	0,21	0,90	0,62	47,66
IR	0,92	3,04	58,40	0,46	0,80	1,98	67,96
CC	0,91	2,02	49,55	0,24	0,83	1,34	56,88
CM	0,97	4,64	70,26	0,09	0,89	1,65	75,39

Os valores para os índices do rio CB permitiram verificar seu moderado nível de contaminação, apresentando indicativo de poluição apenas do índice R5. Este índice verifica a redução do colesterol, assinalando a degradação do meio. Também sinalizador de degradação do meio, R4 relaciona a redução do coprostanol. Porém, o rio CB não apresentou indicativo da degradação do coprostanol, devido à sua origem fecal, o observado sugere existência de fontes de colesterol além do lançamento de esgoto fecal. O rio GM apresentou indicativos de contaminação fecal moderada para R3, com 7,62% de coprostanol. Já os índices R3 e R4, para o rio GM e SU, indicaram a degradação do corpo d'água. O rio SU, indicou contaminação crônica pelo R1 e contaminação fecal moderada

com 10,76% de coprostanol. Os rios IG, ME, IR, CC e CM apresentaram todos os índices positivos para contaminação fecal.

O índice R1 Apenas os rios CB e CM foram considerados não contaminados de acordo com o índice. Todos os rios contaminados obtiveram índice acima de 0,87, alcançando até 0,97 no rio CM, quase 40% acima do padrão para não contaminação. A distribuição dos resultados do índice R1, correlacionada ao log da concentração absoluta de coprostanol foi apresentada no gráfico da figura 33. A partir do gráfico é possível verificar a diferenciação do comportamento dos rios CB (1), GM (2) e SU (3), confirmando tendência observada.

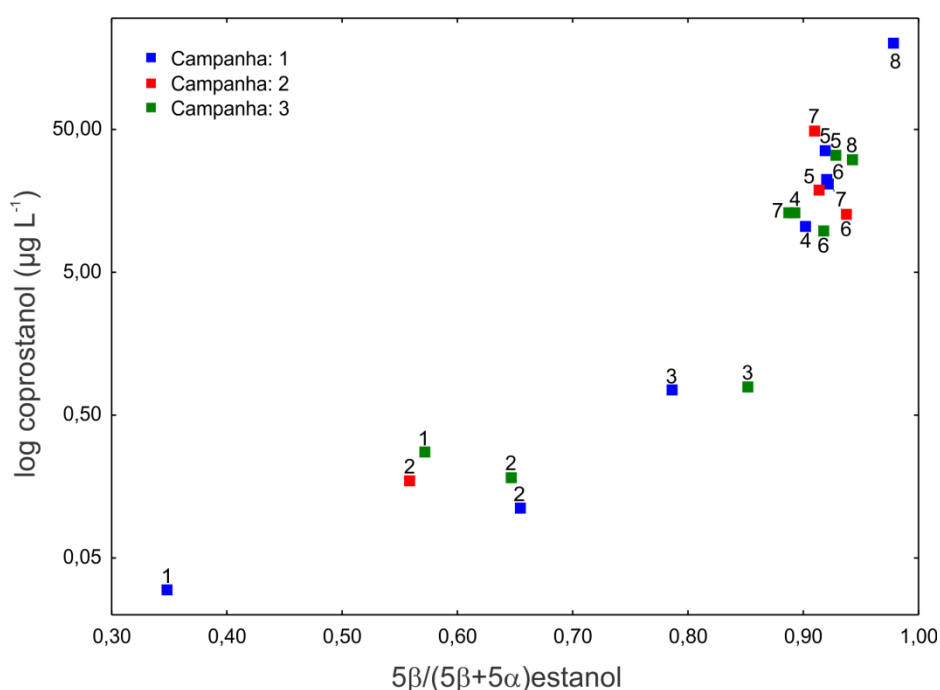


Figura 33 - Distribuição dos resultados do índice R1 relacionada ao log da concentração absoluta de coprostanol, por rio (1 – CB; 2 – GM; 3 – SU; 4 – IG; 5 – ME; 6 – IR; 7 – CC; 8 – CM) e por campanha (C1 – Coleta set/14; C2 – Coleta jan/15; C3 – Coleta abr/15).

6.6. Marcadores microbiológicos

Os resultados obtidos dos marcadores microbiológicos do grupo coliforme (coliformes totais e *E. Coli*) são expressos em número mais provável de bactérias por 100 ml de amostra e estão representados na tabela 26. Utilizando o

procedimento descrito no item, os limites de confiança foram de 95% para cada valor de NMP determinado (BRASIL, 2007).

Tabela 27 - Dados dos marcadores microbiológicos coliformes totais e termotolerantes por rio de coleta e período de campanha.

Rio	Ponto	Coleta	CT (NMP/100ml)	E. COLI (NMP/100ml)
CB	Nordeste	set/14	-	4,30E+04
GM	Nordeste	set/14	-	1,50E+04
SU	Centro norte	set/14	-	1,10E+06
IG	Noroeste	set/14	-	2,10E+08
ME	Noroeste	set/14	-	1,10E+09
IR	Noroeste	set/14	-	7,50E+06
CC	Sudoeste	set/14	-	2,40E+09
CM	Sudoeste	set/14	-	1,10E+09
CB	Nordeste	jan/15	1,40E+03	4,00E+02
GM	Nordeste	jan/15	4,30E+03	4,30E+03
SU	Centro norte	jan/15	7,50E+05	4,30E+05
IG	Noroeste	jan/15	4,60E+07	1,50E+05
ME	Noroeste	jan/15	4,60E+07	4,30E+07
IR	Noroeste	jan/15	7,50E+05	1,50E+05
CC	Sudoeste	jan/15	7,00E+08	1,10E+07
CM	Sudoeste	jan/15	2,40E+06	2,10E+06
CB	Nordeste	abr/15	4,30E+04	4,30E+03
GM	Nordeste	abr/15	9,30E+03	9,30E+03
SU	Centro norte	abr/15	2,10E+08	2,10E+06
IG	Noroeste	abr/15	4,30E+08	9,30E+07
ME	Noroeste	abr/15	2,40E+12	1,10E+12
IR	Noroeste	abr/15	3,90E+06	9,30E+05
CC	Sudoeste	abr/15	2,10E+08	7,50E+06
CM	Sudoeste	abr/15	2,10E+12	2,00E+10

Os valores de coliformes totais (CT) variaram de $1,4 \times 10^3$ até $2,4 \times 10^{12}$ nmp/100ml, os valores mais altos foram encontrados nos rios CM, ME e CC, na porção oeste da RHBG. Já os valores menores, CB e GM, foram encontrados na porção nordeste da RHBG, próximo à APA de Guapimirim. A presença dos CT não confirma a existência de coliformes de origem fecal no meio, sua quantificação é utilizada como indicativo da presença dos *E. Coli*. Todos os valores encontrados foram bastante elevados, para o enquadramento dos valores para padrão de potabilidade da portaria 36/98 do MS, os valores máximos

dependem do número de habitantes onde a água é destinada ao abastecimento da população. Com enquadramento dos resultados na resolução CONAMA 357/05, a água do rio CB, durante a coleta 2 (jan/2015), foi considerada apta apenas para ser destinada à pesca amadora, à recreação de contato secundário, à navegação e à harmonia paisagística. Esta adequação levou em consideração apenas o resultado da coleta 2. Quando utilizada a média dos valores obtidos no rio CB, em todo o estudo, o resultado não se enquadra no mesmo perfil. Os resultados do restante das campanhas e rios não se adequam na resolução para nenhum tipo de utilização.

Para os marcadores biológicos coliformes *E. Coli*, indicadores da presença de matéria fecal, o resultado indicou que todos os rios analisados possuem contaminação. O intervalo dos resultados encontrados foi de 400 até $1,1 \times 10^{12}$ nmp/100ml. Valores máximos e mínimos obtiveram a mesma distribuição espacial dos resultados de CT. Nenhum dos rios foi considerado potável pela portaria 36/98 do MS. A partir dos limites definidos pela resolução CONAMA 357/05, a água do rio CB, durante a coleta 2 (jan/2015), foi considerada apta apenas para ser destinada à recreação de contato primário, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000, à proteção das comunidades aquáticas, à aquicultura, à atividade de pesca, à navegação e à harmonia paisagística. Esta adequação levou em consideração apenas o resultado da coleta 2. Quando utilizada a média dos valores obtidos no rio CB, em todo o estudo, o resultado não se enquadra no mesmo perfil (BRASIL, 2005b).

Segundo os resultados acima discutidos, o grau de contaminação dos rios é bastante alto. Na tabela 27 estão expostos os valores médios de *E. Coli* e a porcentagem relativa ao excedido para adequação na resolução CONAMA. Os valores limites utilizados são relativos ao maior valor de *E. Coli* permitido pela resolução, para uso da água exclusivamente à navegação e harmonia paisagística. Os dados de porcentagem permitem verificar o grave nível de contaminação dos rios IG, ME, CC e CM, atingindo o máximo, no rio ME, de mais de 9 bilhões% de vezes maior que o limite estipulado pela resolução CONAMA 357/05. Valores do índice de *E. Coli*, das águas dos rios CB e GM, estão acima em, respectivamente 398% e 238%. Apesar de elevados, podem ser submetidos ao tratamento convencional e se tornarem aptos ao contato.

Tabela 28 - Percentual de NMP de *E. Coli* superior ao estipulado pela resolução CONAMA 357/05 para águas salinas classe 3

Rio	NMP de <i>E. Coli</i> Médio	% acima do limite
CB	1,59E+04	398
GM	9,53E+03	238
SU	1,21E+06	$3,00 \times 10^4$
IG	1,01E+08	$2,53 \times 10^6$
ME	3,67E+11	$9,18 \times 10^9$
IR	2,86E+06	$7,15 \times 10^4$
CC	8,06E+08	$2,02 \times 10^7$
CM	7,03E+09	$1,76 \times 10^8$

6.7.

Verificação da interdependência entre o marcador coprostanol e os coliformes *Escherichia Coli*

A correlação dos principais marcadores do presente estudo: coprostanol e coliformes *E. Coli*, foi feita a partir de procedimento conhecido na literatura (ISOBE et al., 2002). O estudo estimou que 1000 nmp de *E. Coli* correspondem à uma concentração absoluta equivalente à 100 ng L^{-1} para área de estudo na Malásia e 30 ng L^{-1} para o Vietnam. Foram feitas as seguintes correlações para o presente estudo: utilizando como padrão os 60 ng.L^{-1} de coprostanol para todos os rios de estudo (a) e utilizando como padrão 290 ng.L^{-1} apenas para os rios que apresentaram valores significativos de coprostanol (b). Os dados foram representados nos gráficos da figura 34.

A distribuição dos rios foi melhor observada em (a), onde o coeficiente de correlação foi de 0,70; mais razoável que o obtido para a verificação (b), de 0,45. Na correlação (b) foram retirados os valores obtidos para os rios CB e GM, por apresentarem valores próximos à zero. O resultado obtido para (a) foi próximo ao observado na literatura (ISOBE et al., 2002). Como já comprovada pela caracterização das amostras, o alto grau de contaminação e de degradação da maioria dos rios dificulta a correlação dos dados, devido à complexidade da composição do material e aos altos valores encontrados.

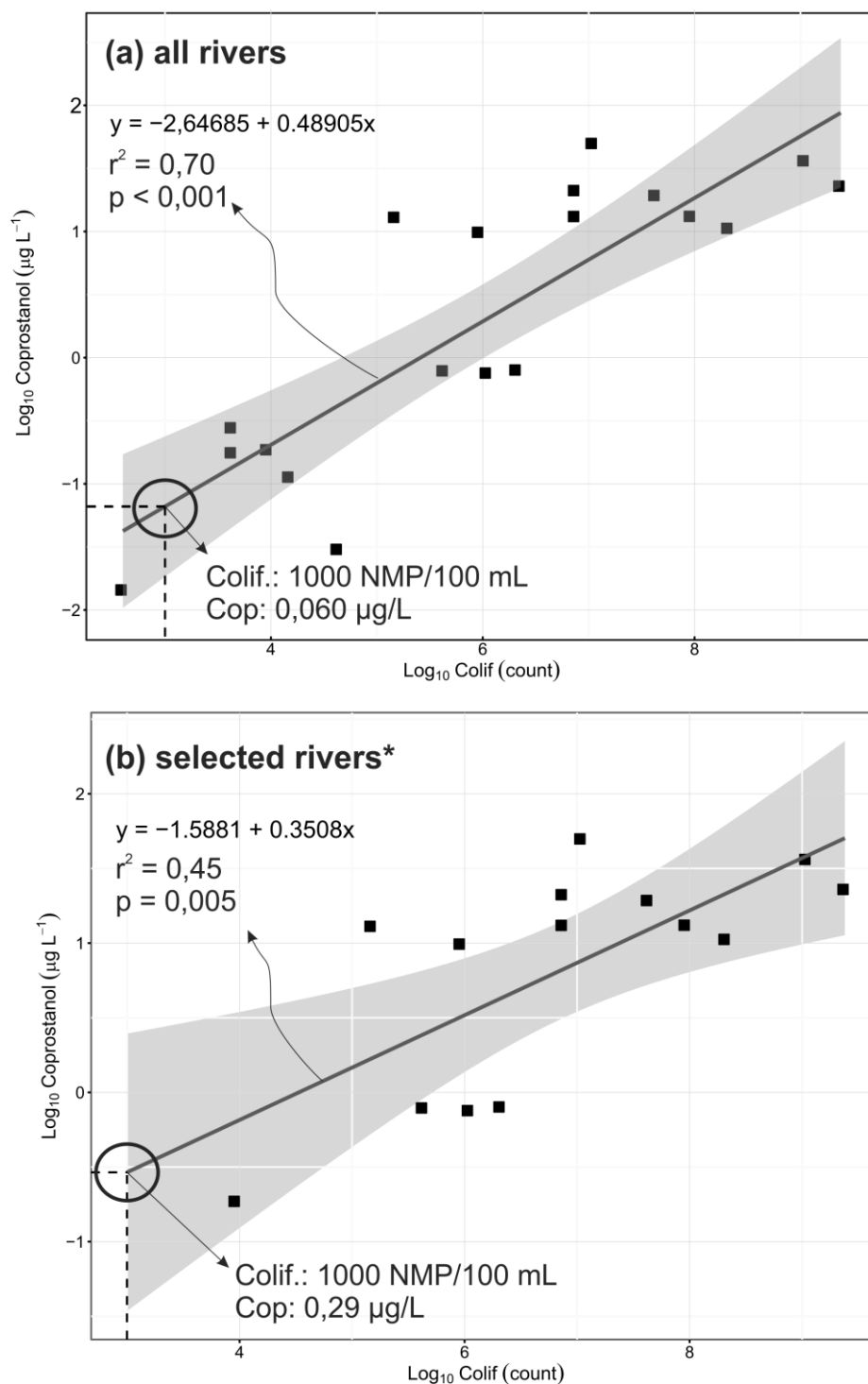


Figura 34 - Correlação entre coliformes fecais e coprostanol nas águas fluviais contribuintes à Baía de Guanabara. Estimativas da concentração de coprostanol correspondente a 1000 NMP/100mL calculada pela regressão linear em escala log para (a) todos os rios (n = 21) e (b) excluindo os rios Guapimirim e Caceribu (n = 14), em 3 campanhas de amostragem.

A partir desta relação obtida, tornou-se possível a utilização de dados do marcador coprostanol como indicador da contaminação por coliformes de uma região. Permitindo desta maneira, associar o biomarcador à limitações designadas nas legislações, de acordo com a finalidade do corpo d'água.

Em virtude do grave nível de contaminação das amostras utilizadas no presente estudo, a relação obtida não é bem aplicada para associações à menores quantidades de coliformes, em ambiente com baixo grau de poluição. Indica-se realização de amostragem em regiões menos degradadas, para obtenção de uma relação para menores faixas de concentração. Para aumento da confiabilidade da associação obtida, recomenda-se também a realização de uma maior série de dados.

7

Conclusão

A análise dos resultados obtidos no presente estudo permitiu a avaliação da contaminação por esgoto doméstico de rios relevantes de aporte na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro. Para obtenção do diagnóstico de poluição dos rios foram realizadas três coletas aos oito rios de estudo. As amostras foram caracterizadas utilizando marcadores antropogênicos químicos e biológicos. Foram realizadas três campanhas de coletas aos rios Caceribu (CB), Guapimirim (GM), Suruí (SU), Iguaçu (IG), Meriti (ME), Irajá (IR), Canal do Cunha (CC) e Canal do Mangue (CM) no período de setembro de 2014 até abril de 2015.

Os marcadores moleculares esteroides e alcoóis alifáticos foram determinados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) e os resultados para o esteroide coprostanol foram relacionados aos valores de coliformes termotolerantes *Escherichia Coli*. Os resultados apontaram valores indicativos de contaminação grave nos rios da porção oeste da RHBG, com predominância de alcoóis de cadeia curta e valores do marcador fecal coprostanol, em $\mu\text{g.L}^{-1}$, de 118,3; 29,7 e 28,6; respectivamente dos rios CM, ME e CC. A menor concentração encontrada foi de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$, referente ao rio CB. O regime fluvial influenciou resultados dos rios CB e GM, pertencentes à bacias situada na APA de Guapimirim. Tal variação identifica o arraste de vegetação terrestre para o fluxo dos rios. Esteróis marcadores secundários e índices diagnósticos foram utilizados para complementar a avaliação das amostras coletadas dos rios e confirmaram os resultados obtidos. Rios pertencentes às bacias do lado oeste da RHBG, região densamente ocupada marcada historicamente pelo processo desordenado de urbanização, apresentaram índices diagnósticos de significativa contaminação fecal, como os valores de 0,91 até 0,97 para os índices de Grimalt (GRIMALT et al., 1990).

Utilizando os dados de caracterização da matéria orgânica do esgoto bruto (EB), pode-se quantificar, para cada amostra, seu percentual equivalente à EB. Esta percentagem atingiu a quantidade máxima de 26,8% de EB na amostra do rio

ME, coletada em setembro de 2014. Além da avaliação da contaminação, através das médias dos resultados obtidos nas três coletas, foi calculada a carga de EB exportada para a BG, em escalas temporais. As quantidades encontradas foram alarmantes. Foi identificado que a carga de EB exportada pelo rio CB, que apresentou os menores índices de contaminação no estudo, ultrapassou 2 toneladas de EB a cada mês, enquanto o rio ME despeja mais de 140 toneladas no mesmo período. Somadas as cargas de cada rio do estudo, estimou-se que mensalmente são lançados na BG mais de 400 toneladas de esgoto bruto.

A contaminação de todos os rios de estudos ficou evidente neste trabalho, porém níveis diversos de infecção foram verificados. As análises de cada parâmetro e indicativos obtidos experimentalmente foram discutidos previamente. Todos os rios analisados apresentaram contaminação por esgoto doméstico.

Os rios Caceribu, Guapimirim, Suruí foram considerados levemente contaminados de acordo com o esperado para a área. As bacias destes rios cortam a APA de Guapimirim e áreas onde a contribuição natural ainda é significativa e possuem nascentes em serras ainda florestadas, justificando os baixos índices e os parâmetros indicativos de material terrestre nas amostras. A crescente urbanização local preocupa no prospecto da região; verifica-se a tendência de deterioração das áreas de mata atlântica e manguezais, processo ocorrido nos rios da porção oeste da BG. Mesmo com baixos níveis de poluição, no geral, os valores encontrados para os marcadores microbiológicos não foram desprezíveis. Em nmp por 100ml de amostra para os coliformes *E. Coli* os rios obtiveram as médias de $1,6 \times 10^4$ e $9,5 \times 10^3$; respectivamente. Os rios estão contaminados, mesmo que em menor proporção, há indícios de lançamento de esgoto doméstico nos cursos.

O rio Irajá foi considerado moderadamente contaminado. Para a área oeste da BG, onde é predominante o nível alto de degradação, o rio apresentou menor contaminação. A média de bactérias *E. Coli* encontrada foi de $2,9 \times 10^6$ nmp/100ml. A área da bacia do rio Irajá é urbanizada, os valores dos marcadores microbiológicos foram elevados, indicando lançamento de esgoto doméstico. Observa-se uma tendência à deterioração do corpo d'água do rio.

O rio Iguaçu foi considerado gravemente contaminado e, os rios Meriti, Canal do Cunha e Canal do Mangue obtiveram índices gravíssimos de contaminação, todos de aporte na área oeste da BG. Os valores dos indicadores microbiológicos obtidos foram altíssimo, com médias, em nmp/100ml, de

$3,7 \times 10^{11}$ para o rio ME e $7,0 \times 10^9$ para o CM. As bacias dos rios Iguaçu/Sarapuí, Meriti/Acari, Canal do Cunha, Canal do Manguê abrangem áreas metropolitanas densamente ocupadas, justificando grau de contaminação, consequência do lançamento de quantidade significativa de esgoto pela população. Todos os dados de marcadores microbiológicos para as amostras foram alarmantes, configurando provável ocorrência de dano à saúde da população que entrar contato com o corpo d'água destes rios. O diagnóstico foi concordante com a análise prévia dos rios durante o momento de coleta das amostras, onde o cheiro era forte e às margens havia quantidades significativas de lixo e dejetos despejados.

A pertinência do presente estudo na avaliação do grau de contaminação local não objetiva apenas mensurar os danos ao meio ambiente, à RHBG e às águas da BG por conta da importância de suas riquezas naturais ou da relevância de preservação da mata atlântica, manguezais e do ecossistema natural da região metropolitana do Estado do Rio de Janeiro, mas também pela necessidade da melhoria da qualidade de vida de toda a população residente dos 16 municípios da RHBG.

AMORIM, L. C. A. Os Biomarcadores e sua Aplicação na Avaliação da Exposição aos Agentes Químicos Ambientais. *Revista Brasileira de Epidemiologia*, v. 6, n. 1, 2003.

BERG, M. M. Análise Geoquímica De Biomarcadores Em Sedimentos Na Região De Coari - Amazonas, Brasil. 2013. 160 Mestrado (Dissertação). COPPE, UFRJ

BETTEGA, J. M. P. R. et al. Métodos Analíticos No Controle Microbiológico Da Água Para Consumo Humano. *Ciênc. agrotec.*, Lavras, v. 30, n. 5, p. 950-954, 2006.

BICUDO, C. E. M.; TUNDISI, J. G.; SCHEUENSTUHL, M. C. B. Águas Do Brasil - Análises Estratégicas. Ciências, A. B. D. Sao Paulo: Instituto de Botanica 2010.

BOURBONNIERE, R. A.; MEYERS, P. A. Anthropogenic influences on hydrocarbon contents of sediments deposited in eastern Lake Ontario since 1800. *Environmental Geology*, v. 28, n. 1, p. 22-28, 1996.

BRASIL. Fusão ou Incorporação de Sociedades. JANEIRO, G. D. E. D. R. D. 1975.

_____. CONSTITUIÇÃO DA REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL DE 1988. REPÚBLICA, P. D. Distrito Federal: Casa Civil 1988.

_____. FUNDAÇÃO SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL DE RIOS E LAGOAS - SERLA. JANEIRO, G. D. E. D. R. D. Rio de Janeiro 1990a.

_____. Normas e o Padrão de Potabilidade da Água destinada ao Consumo Humano. 36/MS/GM. SAÚDE, M. D. E. D.: PORTARIA. DOU de 23 de Janeiro de 1990 1990b.

_____. Política Nacional de Recursos Hídricos. REPÚBLICA, P. D. Distrito Federal: Casa Civil. 9.433/97 1997.

_____. Política Estadual De Recursos Hídricos. Janeiro, G. D. E. D. R. D.: Assembléia Legislativa do Estado do Rio de Janeiro 1999.

_____. Nossos Rios. GUANABARA, I. B. D. Rio de Janeiro: 34 p. 2002.

_____. Cobrança Pela Utilização Dos Recursos Hídricos De Domínio Do Estado Do Rio De Janeiro. JANEIRO, G. D. E. D. R. D. 2003.

_____. Plano Diretor de Recursos Hídricos da Região Hidrográfica da Baía de Guanabara. JANEIRO, G. D. E. D. R. D. Rio de Janeiro: Projetos Ambientais Complementares 2005a.

_____. Resolução. 357 AMBIENTE, C. N. D. M.: Ministerio do Meio Ambiente. DOU nº 053, de 18/03/2005 2005b.

_____. Coliformes termotolerantes: Determinação em amostras ambientais pela técnica de tubos multiplos com meio A1 - método de ensaio. TÉCNICA, N.: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. L5.406: 16 p. 2007.

_____. Monitoramento de *Escherichia coli* e coliformes termotolerantes em pontos da rede de avaliação da qualidade de águas interiores do Estado de São Paulo. Diretoria De Tecnologia, Q. E. A. A. Departamento De Análises Ambientais: Companhia De Tecnologia De Saneamento Ambiental 2008.

_____. Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado do Rio de Janeiro. JANEIRO, G. D. E. D. R. D.: Instituto Estadual do Meio Ambiente 2014.

BROMAN, D. et al. 'Fingerprinting' petroleum hydrocarbons in bottom sediment, plankton, and sediment trap collected seston. Marine Pollution Bulletin, v. 18, n. 7, p. 380-388, 1987.

CARREIRA, R. et al. The identification of sewage addition to Guanabara Bay surficial sediments as indicated by coprostanol (5 β (H)-cholestan-3 β -OL) distribution. Quimica Nova, v. 24, n. 1, p. 37-42, 2001.

CARREIRA, R. S.; WAGENER, A. L. R. Speciation of sewage derived phosphorus in coastal sediments from Rio de Janeiro, Brazil. Marine Pollution Bulletin, v. 36, n. 10, p. 818-827, 10// 1998.

CARREIRA, R. S.; WAGENER, A. L. R.; READMAN, J. W. Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space-time variations. Estuarine, Coastal and Shelf Science, v. 60, n. 4, p. 587-598, 2004.

CARREIRA, R. S. et al. Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: An elemental, isotopic and molecular marker approach. Marine Chemistry, v. 79, n. 3-4, p. 207-227, 2002.

CHALAU, N.; TAKADA, H.; BAYONA, J. M. Molecular markers in Tokyo Bay sediments: Sources and distribution. Marine Environmental Research, v. 40, n. 1, p. 77-92, 1995.

CHRISTODOULOU, S. et al. Use of lipids and their degradation products as biomarkers for carbon cycling in the northwestern Mediterranean Sea. Marine Chemistry, v. 113, n. 1-2, p. 25-40, 1/30/ 2009.

CORDEIRO, L. G. M. S. Esteróis como marcadores moleculares da contaminação fecal no sistema estuarino Iguaçu-Sarapuí, noroeste da Baía de Guanabara (RJ). 2006. 169 Dissertação (Mestrado). Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

CORDEIRO, L. G. S. M.; CARREIRA, R. S.; WAGENER, A. L. R. Geochemistry of fecal sterols in a contaminated estuary in southeastern Brazil. *Organic Geochemistry*, v. 39, n. 8, p. 1097-1103, 2008.

CPTEC/INPE. BOLETIM DE INFORMAÇÕES CLIMÁTICAS. INFOCLIMA. 10 2014.

_____. BOLETIM DE INFORMAÇÕES CLIMÁTICAS INFOCLIMA. Ano 22 2015a.

_____. BOLETIM DE INFORMAÇÕES CLIMÁTICAS: INFOCLIMA. Ano 22 2015b.

CRAVEIRO, A. C. S. Análise geoquímica da água e das relações entre carbono orgânico dissolvido (cod) e elementos metálicos, em lagoas, brejos e córregos, no noroeste, leste e sudeste do quadrilátero Ferrífero/MG. 2011. 123 Dissertação (Mestrado). Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade federal de Ouro Preto

DACHS, J. et al. Evaluation of anthropogenic and biogenic inputs into the western Mediterranean using molecular markers. *Marine Chemistry*, v. 65, n. 3-4, p. 195-210, 1999.

DAUNER, A. L. L. et al. Molecular characterisation of anthropogenic sources of sedimentary organic matter from Potter Cove, King George Island, Antarctica. *Science of the Total Environment*, v. 502, p. 408-416, 2015.

EDBERG, S. C. et al. *Escherichia coli*: The best biological drinking water indicator for public health protection. *Journal of Applied Microbiology Symposium Supplement*, v. 88, n. 29, p. 106s-116s, 2000.

EGANHOUSE, R. P. Molecular markers in environmental geochemistry. Washington: American Chemical Society, 1997. 426

EGANHOUSE, R. P.; SHERBLOM, P. M. Anthropogenic organic contaminants in the effluent of a combined sewer overflow: Impact on Boston Harbor. *Marine Environmental Research*, v. 51, n. 1, p. 51-74, 2001.

EREZ, J. Vital effect on stable-isotope composition seen in foraminifera and coral skeletons. *Nature*, v. 273, n. 5659, p. 199-202, 1978.

FAURE, G. Principles of Isotope Geology. New York: John Wiley & Sons, 1986. 589

FAURE, G.; MENSING, T. M. Isotopes: Principles and applications. New York: John Willey, 2005. 897

FIORUCCI, A. R.; FILHO, E. B. Oxigênio dissolvido em sistemas aquáticos. *Química Nova na Escola*, v. N° 22, , NOVEMBRO 2005 2005.

GOMES, A. M. D. A.; OLIVEIRA, A. C. P. D.; AZEVEDO, S. M. F. D. O. Efeito de diferentes concentrações de carbono orgânico dissolvido e bactérias na degradação de microcistinas (Cianotoxina). *Oecologia Brasiliensis*, v. 13, n. 2, p. 402-412, 2009.

GRASSI, M. T. As Aguas do Planeta Terra. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, v. Edição Especial, 2001.

GRICE, K. et al. Molecular isotopic characterisation of hydrocarbon biomarkers in Palaeocene-Eocene evaporitic, lacustrine source rocks from the Jiangnan Basin, China. *Organic Geochemistry*, v. 29, n. 5-7, p. 1745-1764, 1998.

GRIMALT, J. O. et al. Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environmental Science and Technology*, v. 24, n. 3, p. 357-363, 1990.

GUANABARA, I. B. D. Rios. p. <http://baiadeguanabara.org.br/>, 2014. Acesso em: 12 de Março.

HATCHER, P. G.; MCGILLIVARY, P. A. Sewage contamination in the New York Bight. Coprostanol as an indicator. *Environmental Science and Technology*, v. 13, n. 10, p. 1225-1229, 1979.

HEDGES, J. I.; STERN, J. H. Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids. *Limnology & Oceanography*, v. 29, n. 3, p. 657-663, 1984.

ISOBE, K. O. et al. 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 Technology*, v. 36, n. 21, p. 4497-4507, 2002.

JENG, W. L.; LIN, S.; KAO, S. J. Distribution of terrigenous lipids in marine sediments off northeastern Taiwan. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 50, n. 6-7, p. 1179-1201, 2003.

KALAS, F. A. et al. Molecular and isotopic characterization of the particulate organic matter from an eutrophic coastal bay in SE Brazil. *Continental Shelf Research*, v. 29, n. 19, p. 2293-2302, 2009.

LIMA, E. C. R. Qualidade de água da baía de guanabara e saneamento: uma abordagem sistêmica. 2006. 183 Tese (Doutorado). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro

MANAHAN, S. E. *Environmental Science, Technology, And Chemistry*. Boca Raton: 2000.

MARQUES, J. D. D. O. et al. Variações do carbono orgânico dissolvido e de atributos físicos do solo sob diferentes sistemas de uso da terra na Amazônia Central. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, v. 36, n. 2, p. 611-622, 2012.

MAUAD, C. R. Hidrocarbonetos e nitroaromáticos na Baía de Guanabara: Aporte fluvial e estudo geocronológico. 2014. 271 Tese (Doutorado). Departamento de Química, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro

MEDEIROS, P. M.; SIMONEIT, B. R. T. Multi-biomarker characterization of sedimentary organic carbon in small rivers draining the Northwestern United States. *Organic Geochemistry*, v. 39, n. 1, p. 52-74, 2008.

MEGER, D. G. Material Particulado Suspenso E Macroconstituintes Iônicos Em Um Reservatório De Abastecimento: O Caso Do Rio Passaúna, Curitiba, Paraná, Brasil. 2007. 143 Dissertação (Mestrado). Centro Universitário Positivo

MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, v. 114, n. 3-4, p. 289-302, 1994.

MITCHELL, S. F.; PAUL, C. R. C.; GALE, A. S. Carbon isotopes and sequence stratigraphy. *Geological Society Special Publication*. 104: 11-24 p. 1996.

NAKASHIMA, L. S.; PRANTERA, M. T. Estudo Da Poluição Da Baía De Guanabara: RJ. *Saúde & Ambiente em Revista*, v. 1, n. 2, p. 86-96, 2006.

NETO, J. A. B. et al. Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Geology*, v. 49, n. 7, p. 1051-1063, 2006.

OLIVEIRA, C. R. D. Determinação De Biomarcadores E Compostos Organoestânicos Em Amostras De Sedimentos Superficiais De Três Regiões Portuárias Do Estado De Santa Catarina, Brasil. 2010. 150 Tese (Doutorado). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina

PANCOST, R. D.; BOOT, C. S. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry*, v. 92, n. 1-4 SPEC. ISS., p. 239-261, 2004.

PEREIRA, M. D. et al. Hidrodinâmica e transporte de material particulado em suspensão sazonal em um estuário dominado por maré: Estuário de Caravelas (BA). *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 28, n. 3, p. 427-444, 2010.

PEREIRA, R. S. Identificação e Caracterização das Fontes de Poluição em Sistemas Hídricos. *Revista Eletrônica de Recursos Hídricos*, v. 1, n. 1, p. 20-36, 2004.

PUBCHEM. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. Acesso em: 12/03.

QUADROS, A. L. Água como tema gerador do conhecimento químico. *Química Nova na Escola*, v. 20, 11/2004 2004.

QUEMENEUR, M.; MARTY, Y. Sewage influence in a macrotidal estuary: Fatty acid and sterol distributions. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 34, n. 4, p. 347-363, 4// 1992.

RAVELO, A. C.; HILLAIRES-MARCEL, C. Chapter Eighteen The Use of Oxygen and Carbon Isotopes of Foraminifera in Paleoceanography. *Developments in Marine Geology*. 1: 735-764 p. 2007.

READMAN, J. W. et al. The Use of Pollutant and Biogenic Markers as Source Discriminants of Organic Inputs to Estuarine Sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 27, n. 1-2, p. 29-54, 1986.

RIBEIRO, P. V. et al. Coprostanol Como Indicador Da Contaminação Fecal Em Sedimentos Da Baía De Sepetiba, Rio De Janeiro. II Congresso sobre Planejamento e Gestão das Zonas Costeiras dos Países de Expressão Portuguesa IX Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário II Congresso do Quaternário dos Países de Língua Ibéricas, 2003. Pernambuco, Recife, Brasil.

RIVERA, E. A. C. Modelo Sistêmico para Compreender o Processo de Eutrofização em um Reservatório de Água. 2003. 151 Mestrado (Mestrado). Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas

SANTOS, A. C. A.; NOGUEIRA, J. D. S. Analysis of particulate matter at pantanal mato-grossense. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v. 30, n. 3, p. 254-264, 2015.

SILVA, M. P.; CAVALLI, D. R.; OLIVEIRA, T. C. R. M. Coliforms at 45°C and comparison of most probable number method and petrifilm EC for enumeration of total coliforms and *Escherichia coli* of foods. *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, v. 26, n. 2, p. 352-359, 2006.

SUN, M. Y.; WAKEHAM, S. G. A study of oxic/anoxic effects on degradation of sterols at the simulated sediment–water interface of coastal sediments. *Organic Geochemistry*, v. 28, n. 12, 1998.

TAKADA, H. et al. Transport of sludge-derived organic pollutants to deep-sea sediments at Deep Water Dump Site 106. *Environmental Science & Technology*, v. 28, n. 6, p. 1062-1072, 1994.

TYAGI, P.; EDWARDS, D. R.; COYNE, M. S. Use of Sterol and Bile Acid Biomarkers to Identify Domesticated Animal Sources of Fecal Pollution. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 187, n. 1-4, p. 263-274, 2008.

VALLE, L. Poluição da Baía de Guanabara faz #Riowater se Assunto Mais Comentado no Twitter dos EUA. *O Globo*. Rio de Janeiro: <http://oglobo.globo.com/rio/poluicao-da-baia-de-guanabara-faz-riowater-ser-assunto-mais-comentado-no-twitter-dos-eua-18551639> p. 2016.

VOLKMAN, J. K. et al. Sources of organic matter in sediments from the Ord River in tropical northern Australia. *Organic Geochemistry*, v. 38, n. 7, p. 1039-1060, 2007.

WAKEHAM, S. G. C., E. A. . Handbook of Environmental Chemistry. Berlin: Springer, 2006.

WEFER G. et al. Clues to ocean history: A brief overview of proxies. Springer Science & Business Media, 1999. 735

WHO. Guidelines for Drinking-water Quality: World Health Organization 2011.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA, P. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. São Paulo, SP: 2008. 1000

ZERFASS, G. S. A.; CHEMALE, F.; MOURA, C. A. V. Post-depositional effects on the microstructure and stable isotopes composition of planktic foraminiferal tests from the Miocene of the Pelotas Basin, south Brazilian continental margin. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 28, n. 1, p. 92-104, 2011.

Apêndice

Tabela 29 - Monitoramento de condições climáticas de cada campanhas.

	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3
Data	18 de setembro 2014	27 de Janeiro de 2015	21 de Abril de 2015
Hora de medições (GMT)	13:00:00 (GMT)	13:00	13:00
Temperatura do ar (°C)	22,3	26,7	26,4
Temp. do Ponto de Orvalho (°C)	18,6	24,2	0
Var. da Pressão nas últimas 3hrs (hPa)	0	0	0
Pressão - Nível isobárico (hPa)	1020.4	1014,2	0
Umidade Relativa do Ar (%)	80	86	0
Velocidade do Vento (m/s)	0	5	0
Direção do Vento (0-360)	160	110	0
Latitude/longitude da boia de medição	-22.92 / -43.15	-25.27 / -44.93	-25.09 / -39.84
Lua	Minguante	Crescente	Nova

Tabela 30 - Concentrações absolutas de alcoóis alifáticos por rio e campanha

Rio	Coleta	C14-OH	C16-OH	C18-OH	C20-OH	C22-OH	C24-OH	C26-OH	C28-OH	C30-OH	C32-OH
CB	set/14	0,23	0,03	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	0,04	<LD	0,05
GM	set/14	0,19	0,07	0,10	0,03	0,53	0,09	0,11	0,70	0,35	0,09
SU	set/14	0,02	0,14	0,09	<LD	0,64	0,07	0,04	0,51	0,29	0,00
IG	set/14	0,24	0,39	0,75	<LD	0,29	<LD	0,04	0,39	0,30	<LD
ME	set/14	0,49	2,27	2,33	<LD	<LD	0,15	0,07	0,84	0,63	0,03
IR	set/14	<LQ	0,80	1,19	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
CC	set/14	0,31	1,36	1,07	0,06	<LD	<LD	<LD	0,59	0,27	<LD
CM	set/14	0,97	3,41	3,18	<LD	1,70	0,43	0,30	1,46	1,42	0,08
CB	jan/15	0,27	0,20	0,06	<LQ	0,88	<LD	0,11	0,62	0,49	0,07
GM	jan/15	<LD	0,13	0,19	<LD	0,90	<LD	0,04	0,81	0,59	0,15
SU	jan/15	<LD	0,06	0,03	<LD	0,39	0,13	0,06	0,29		0,06
ME	jan/15	0,83	1,53	2,05	<LD	0,38	<LD	0,10	0,61	0,43	<LD
IR	jan/15	<LD	0,64	0,20	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
CC	jan/15	0,37	1,46	1,29	<LQ	<LD	<LD	0,21	0,92	0,77	0,11
CB	abr/15	0,32	0,20	0,15	0,07	1,25	0,33	0,35	3,27	1,83	0,39
GM	abr/15	0,16	0,04	0,05	0,04	0,97	<LD	0,25	2,44	1,31	0,32
SU	abr/15	0,22	0,06	0,09	0,04	0,55	0,15	0,14	1,58	0,91	0,18
IG	abr/15	0,23	0,75	1,45	0,03	0,45	<LD	0,38	0,68	0,56	0,13
ME	abr/15	0,40	2,23	2,70	<LD	<LD	0,64	0,21	0,69	0,56	0,00
IR	abr/15	<LQ	0,31	0,56	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
CC	abr/15	0,11	1,51	1,34	<LQ	<LD	<LD	<LD	0,50	0,29	0,03
CM	abr/15	0,36	1,66	1,25	<LD	1,10	0,11	0,20	0,69	0,67	0,01

Tabela 31 – Concentração absoluta de esteroides (C29 Δ 5 = β -Sitosterol; C29 Δ 5,22 = Estigmasterol; C28 Δ 5 = Campesterol; C28 Δ 5,22 = Diatomsterol; C27 Δ 0 = Epicoprostanol; C28 Δ 5,24(28) = Metilenocolesterol) por rio e campanha.

Rio	Coleta	Coprostanol	Epicoprostanol	Etilcoprostanol	Colesterol	Colestanol	B-sitosterol	Coprostanona	Metileno colesterol	Diatomsterol	Campesterol	Estigmasterol	Σ esteroides
CB	set/14	0,03	<LD	0,02	0,03	0,06	<LD	0,06	0,04	<LD	<LD	0,06	0,30
GM	set/14	0,11	<LD	0,04	0,22	0,06	0,11	0,13	0,09	0,12	0,08	0,14	1,11
SU	set/14	0,75	<LD	0,31	1,18	0,21	0,77	0,15	0,64	0,89	<LD	0,34	5,24
IG	set/14	10,58	<LD	1,70	7,83	1,16	1,49	1,38	0,86	0,33	0,71	0,60	26,62
ME	set/14	36,29	<LD	5,34	26,31	3,21	5,09	6,00	2,46	0,94	2,02	1,73	89,38
IR	set/14	21,07	<LD	3,67	5,75	1,82	1,73	8,04	0,16	0,26	<LD	0,45	42,95
CC	set/14	22,86	<LD	3,51	12,49	1,98	2,30	4,95	1,31	0,51	1,11	0,75	51,77
CM	set/14	205,58	<LD	13,24	34,77	4,69	7,38	13,63	3,59	1,49	2,95	2,21	289,55
CB	jan/15	0,01	<LQ	0,02	0,94	<LD	0,29	0,05	0,24	0,41	0,21	0,39	2,57
GM	jan/15	0,18	<LD	0,06	0,84	0,14	0,61	0,15	0,38	0,02	0,29	0,99	3,65
SU	jan/15	0,79	<LD	0,26	9,41	<LD	0,53	0,39	0,44	0,33	<LD	0,54	12,69
ME	jan/15	19,27	<LD	2,64	17,70	1,83	3,10	4,59	1,56	0,48	1,29	1,10	53,57
IR	jan/15	12,93	<LD	1,92	4,35	0,88	0,86	7,37	0,06	0,22	0,21	0,27	29,07
CC	jan/15	49,79	1,64	6,92	19,70	4,98	5,13	12,16	2,56	0,84	2,14	1,83	107,69
CB	abr/15	0,28	0,06	0,16	1,34	0,21	0,37	0,35	0,84	0,79	0,64	0,48	5,51
GM	abr/15	0,19	<LD	0,07	0,38	0,10	0,18	0,15	0,15	0,28	0,13	0,28	1,89
SU	abr/15	0,80	<LD	0,15	1,20	0,14	0,37	0,34	0,25	<LD	0,20	0,60	4,05
IG	abr/15	13,16	0,50	2,02	9,60	1,58	1,87	3,88	0,95	0,46	0,79	0,87	35,68
ME	abr/15	33,53	<LD	<LD	24,43	2,60	4,62	8,42	2,11	0,80	1,73	1,53	79,77
IR	abr/15	9,84	<LD	1,60	4,30	0,89	1,04	4,93	0,15	0,23	<LD	0,43	23,40
CC	abr/15	13,13	<LD	2,27	10,22	1,67	2,02	3,62	1,13	0,33	0,96	0,69	36,04
CM	abr/15	31,11	<LD	4,02	16,21	1,92	3,07	6,76	1,67	0,68	1,24	1,03	67,70

Tabela 32 - Concentração de esteroides por grama de carbono orgânico particulado (COP) (C29 Δ 5 = β -Sitosterol; C29 Δ 5,22 = Estigmasterol; C28 Δ 5 = Campesterol; C28 Δ 5,22 = Diatomsterol; C27 Δ 0 = Epicoprostanol; C28 Δ 5,24(28) = Metilenocolesterol) por rio e campanha.

Rio	Coleta	COP (mg.g ⁻¹)	Coprostanol	Epicoprostanol	Etilcoprostanol	Colesterol	Colestanol	B-sitosterol	Coprostanona	Metileno colesterol	Diatomsterol	Campesterol	Estigmasterol
CB	set/14	11,51	0,003	<LD	0,002	0,003	0,005	<LD	0,005	0,003	<LD	<LD	0,005
GM	set/14	11,72	0,010	<LD	0,004	0,019	0,005	0,009	0,011	0,007	0,010	0,007	0,012
SU	set/14	11,36	0,066	<LD	0,027	0,104	0,018	0,068	0,013	0,056	0,078	<LD	0,030
IG	set/14	25,95	0,408	<LD	0,065	0,302	0,045	0,058	0,053	0,033	0,013	0,027	0,023
ME	set/14	23,61	1,537	<LD	0,226	1,114	0,136	0,216	0,254	0,104	0,040	0,085	0,073
IR	set/14	12,95	1,628	<LD	0,283	0,444	0,141	0,134	0,621	0,013	0,020	<LD	0,035
CC	set/14	37,33	0,612	<LD	0,094	0,335	0,053	0,062	0,133	0,035	0,014	0,030	0,020
CM	set/14	31,64	6,497	<LD	0,419	1,099	0,148	0,233	0,431	0,113	0,047	0,093	0,070
CB	jan/15	15,90	0,001	<LQ	0,001	0,059	<LD	0,018	0,003	0,015	0,026	0,013	0,024
GM	jan/15	20,61	0,009	<LD	0,003	0,041	0,007	0,030	0,007	0,018	0,001	0,014	0,048
SU	jan/15	11,68	0,067	<LD	0,023	0,806	<LD	0,046	0,034	0,037	0,029	<LD	0,046
ME	jan/15	28,18	0,684	<LD	0,094	0,628	0,065	0,110	0,163	0,055	0,017	0,046	0,039
IR	jan/15	12,55	1,031	<LD	0,153	0,347	0,070	0,068	0,588	0,004	0,018	0,017	0,021
CC	jan/15	17,96	2,772	0,091	0,385	1,097	0,277	0,286	0,677	0,142	0,047	0,119	0,102
CB	abr/15	26,60	0,010	0,002	0,006	0,050	0,008	0,014	0,013	0,032	0,030	0,024	0,018
GM	abr/15	22,44	0,008	<LD	0,003	0,017	0,005	0,008	0,006	0,007	0,012	0,006	0,012
SU	abr/15	18,58	0,043	<LD	0,008	0,065	0,007	0,020	0,018	0,014	<LD	0,011	0,032
IG	abr/15	25,76	0,511	0,019	0,079	0,373	0,061	0,073	0,151	0,037	0,018	0,030	0,034
ME	abr/15	33,60	0,998	<LD	<LD	0,727	0,077	0,138	0,251	0,063	0,024	0,052	0,046
IR	abr/15	8,36	1,176	<LD	0,191	0,514	0,106	0,124	0,590	0,018	0,028	<LD	0,051
CC	abr/15	10,36	1,267	<LD	0,219	0,986	0,161	0,195	0,349	0,109	0,032	0,092	0,066
CM	abr/15	24,25	1,283	<LD	0,166	0,668	0,079	0,127	0,279	0,069	0,028	0,051	0,043