

Lívia Gebara Muraro Serrate Cordeiro

**Esteróis como marcadores
moleculares da contaminação
fecal no sistema estuarino
Iguaçu-Sarapuí, noroeste da
Baía de Guanabara (RJ)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Rio de Janeiro,
fevereiro de 2006.



Lívia Gebara Muraro Serrate Cordeiro

**Esteróis como marcadores moleculares da
contaminação fecal no sistema estuarino
Iguaçu-Sarapuí, noroeste da Baía de Guanabara (RJ)**

Dissertação de Mestrado

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

Orientadores:

Prof.^a Angela de Luca Rebello Wagener

Prof. Renato da Silva Carreira

Rio de Janeiro, fevereiro de 2006



Livia Gebara Muraro Serrate Cordeiro

**Esteróis como marcadores moleculares da contaminação
fecal no sistema estuarino Iguaçu-Sarapuá, noroeste
da Baía de Guanabara (RJ)**

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

Prof. Isabel Maria Neto da Silva Moreira
Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Renato da Silva Carreira
Co-orientador
Departamento de Oceanografia - UERJ

Prof. Rosalinda Carmela Montone
Instituto Oceanográfico - USP

Dr. Arthur de Lemos Scofield
Pesquisador

Dra. Cláudia Hamacher
Pesquisadora

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial de Pós-Graduação e Pesquisa

Rio de Janeiro, 13 de fevereiro de 2006

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

Livia Gebara Muraro Serrate Cordeiro

Graduou-se em Oceanografia na UERJ (Universidade do Estado do Rio de Janeiro) em 2001. Foi contratada do LaGOM (Laboratório de Geoquímica Orgânica Marinha) no Depto. de Oceanografia da UERJ de 2002 a 2004. Participou de diversas atividades de campo, estágios, bancas examinadoras e congressos na área ambiental.

Ficha Catalográfica

Cordeiro, Livia Gebara Muraro Serrate

Esteróis como marcadores moleculares da contaminação fecal no sistema estuarino Iguaçu-Sarapuá, noroeste da Baía de Guanabara (RJ) / Livia Gebara Muraro Serrate Cordeiro; orientadores: Angela de Luca Rebello Wagener, Renato da Silva Carreira. – Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Química, 2006.

169 f.; 30 cm

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

Inclui referências bibliográficas.

CDD: 540

Para minha Mãe, Tônia Muraro, pelo seu amor,
ensinamentos, ajuda e incentivo incondicionais.

Agradecimentos

A Jesus por ser meu Pai e me dar tanto.

Aos meus orientadores, Professora Angela Wagener pela confiança e por possibilitar ótimas condições de trabalho; e Professor Renato Carreira pelo suporte científico, pela ajuda e amizade.

Ao CNPq e à PUC-Rio pelas bolsas concedidas.

Ao Depto de Química da PUC-Rio, em especial à secretária Fátima Almeida.

À CEDAE (Companhia de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro), em especial ao Dr. Reginaldo Ramos, pela disponibilização de uma amostra de efluente.

À SEOMA/RJ - INMET pelo fornecimento dos dados pluviométricos.

À Petrobrás e REDUC pela disponibilização de bibliografia.

Ao BAMPETRO (Banco de Dados Ambientais para a Indústria do Petróleo) pelos dados fornecidos.

Ao Professor Renato Campello da Geoquímica da UFF pela disponibilização do equipamento para análise granulométrica.

Ao Prof. José Marcus de Oliveira Godoy (PUC-Rio) e ao IRD (Instituto de Radioproteção e Dosimetria) pelo empréstimo de equipamento de filtração.

À Profa. Roberta Lourenço Ziolli (PUC-Rio) pelo empréstimo de material.

Ao Prof. Mário Gomes Soares (UERJ) e à Profa. Lúcia Verçosa (UERJ) pelo empréstimo de equipamentos para coleta.

Aos pesquisadores Cláudia Hamacher e Arthur de Lemos Scofield pelo auxílio na etapa das determinações cromatográficas e resultados.

Ao Anselmo (PUC-Rio) pelo auxílio nas determinações espectrofotométricas.

À equipe do LABMAM (PUC-Rio) por todo apoio: Adriana Nudi, Francine Kallas, Jonny, Priscilla, Rafael, Ricardo, Tereza Cristina, Victor e Welington.

À equipe do LAGOM (UERJ) por todo apoio: Luciana Jasmim, Luis Carlos, Mariana Lopes, Michele e Natália.

Aos amigos que ajudaram nas coletas e no laboratório: Daniel Loureiro, Fábio Mayo, Renato Cordeiro, Wallace Panazzio e Xikão.

À Eleine Lima pelo empréstimo de material, bibliografia e amizade.

À Aída Baeta e Nafisa Rizzini pela enorme ajuda no laboratório e amizade.

Ao Marcelo Amorim pelas referências bibliográficas, softwares, auxílio nas análises granulométricas, incentivo e história de vida.

Aos amigos da PUC-Rio que estiveram no mesmo barco: Bernardo, Roberta e Yaneth.

Um agradecimento especial a três amigas que me ajudaram muito, do início ao fim do mestrado: Cássia Farias, Letícia Luz e Orjana Carvalho.

Aos que me suportaram de várias maneiras nesse período: Mãe, Pai, Vó, Maiara, Jonas, Clarice, Nino, Ana Paula Acioli, Sandra, Glorinha, Gleise, Jô, Tatiana, Tatão e Marcelo.

Resumo

Cordeiro, Livia Gebara Muraro Serrate; Wagener, Angela de Luca Rebello e Carreira, Renato da Silva (orientadores). **Esteróis como marcadores moleculares da contaminação fecal no sistema estuarino Iguaçu-Sarapuí, noroeste da Baía de Guanabara (RJ)**. Rio de Janeiro, 2006. 169p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O presente trabalho tem como objetivo investigar a contaminação por esgotos domésticos do sistema estuarino formado pelo rio Iguaçu e canal de Sarapuí, localizados na porção noroeste da Baía de Guanabara, através da determinação de esteróis e composição elementar (C e N) da matéria orgânica em amostras de material particulado em suspensão e sedimentos, e da caracterização físico-química e química da água e sedimento. As amostragens foram realizadas em março/2004 e setembro/2004, em 7 estações de água e 10 de sedimento, distribuídas entre 6 km a montante do rio Iguaçu e 4 km dentro da baía. Também foi coletada uma amostra composta de esgoto bruto na Estação de Tratamento da Ilha do Governador (ETIG). Na determinação dos parâmetros foram utilizados métodos analíticos já estabelecidos, tais como cromatografia a gás/espectrometria de massa (esteróis) e oxidação a seco (C e N), após otimização para as condições específicas de campo e de laboratório. As concentrações dos principais esteróis variam em escala temporal e espacial, em função de fatores climáticos e da localização de fontes difusas de esgoto. Há gradientes decrescentes de concentração de esteróis entre rio e a baía, com predomínio de esteróis fecais sobre fitoesteróis. Coprostanona (5β -coleston- 3β -ona) atingindo concentrações de até 21 mg gC^{-1} , epicolestanol (5α -coleston- 5α -ol) e coprostanol (5β -coleston- 3β -ol) foram os mais abundantes. A detecção de epicolestanol (inérita para a baía de Guanabara) em concentrações elevadas no material particulado e sedimento (assim como no esgoto bruto), as diferenças na composição entre esteróis no esgoto bruto em comparação com o material particulado e sedimento, e os resultados das razões entre determinados esteróis, são resultados que refletem a

importância dos processos bacterianos em alterar a composição original da matéria orgânica e dos esteróis associados. O conjunto de informações levantadas confirma o elevado nível de degradação ambiental da região estudada. Por outro lado, a dinâmica do sistema e processos pré- e pós- deposicionais influenciam na geoquímica dos esteróis e, portanto, seus efeitos devem ser levados em consideração em estudos sobre marcadores moleculares em estuários com características semelhantes ao do presente trabalho.

Palavras-chave

Esteróis; poluição fecal; Baía de Guanabara; epi-colestanol; coprostanol.

ABSTRACT

Cordeiro, Livia Gebara Muraro Serrate; Wagener, Angela de Luca Rebello and Carreira, Renato da Silva (Advisors). **Sterols as molecular markers of fecal pollution in Iguaçu-Sarapuí estuarine system, Guanabara Bay northeast (RJ)**. Rio de Janeiro, 2006. 169p. MSc. Dissertation - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The contamination by domestic sewage of the Iguaçu River and Sarapuí channel, located in the north-western sector of Guanabara Bay, was investigated by the determination of sterols and elemental composition (C and N) of organic matter in suspended matter and superficial sediments. Physico-chemical and chemical characterization of water and sediments were considered as well. Conventional analytical methods, like gas chromatography/mass spectrometry (sterols) and dry chemical oxidation (C and N), were employed after optimization for specific field and laboratory conditions. In March and September/2004 water/suspended particles (7 sample stations) and sediment (10 stations) were collected in a transect from 6 km up the river until 4 km off the river, in the bay. An additional sample of bulk sewage was also collected at a sewage treatment plant close to the studied area. The faecal sterols predominate over phyto sterols in suspended matter and sediments. Among the 14 sterols quantified, higher concentrations (up to 21 mg gC⁻¹) were measured for coprostanone (5 β -cholestan-3 β -one), epicholesterol (5 α -cholestan-3 α -ol) and coprostanol (5 β -cholestan-3 β -ol). In general, there is a river-bay decreasing gradient in sterol concentration, associated with the location of diffuse sources of sewage. Seasonal variation in climatic factor also influenced in the sterols distribution. The presence of epicholesterol (reported here for the first time in Guanabara Bay) in relatively high concentrations in suspended matter and sediments (as well as in raw sewage), the differences in sterol composition between raw sewage and suspended matter/sediments, and the values obtained for selected sterols source-diagnostic ratios, suggested the occurrence of significant microbial alteration of organic matter, with implications on the geochemistry of sterols. The elevated degradation

of environmental condition in the studied region was confirmed by the approach considered in the present work. On the other hand, it was also shown that system dynamics and pre- and post-deposition processes must be carefully taken in consideration for a comprehensive evaluation of sewage contamination in the system.

Keywords

Sterols; fecal pollution; Guanabara Bay; epicholesterol; coprostanol.

Sumário

1. Introdução	18
Objetivos	21
2. Marcadores Moleculares	23
2.1. Esteróis	27
2.2. Esteróis fecais	29
2.3. Coprostanol	31
3. Área de Estudo	34
3.1. Baía de Guanabara	34
3.2. A Bacia dos Rios Iguaçu-Sarapuí	37
3.3. Estações de Amostragem	41
4. Metodologia	44
4.1. Amostragem	44
4.2. Fundamentos Teóricos e Procedimentos Analíticos	45
4.2.1. Temperatura	45
4.2.2. Salinidade	46
4.2.3. pH	47
4.2.4. Profundidade do Disco de Secchi	47
4.2.5. Oxigênio Dissolvido	50
4.2.6. Clorofila <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i>	51
4.2.7. Sólidos em Suspensão (SS)	54
4.2.8. Carbono Orgânico (Corg) e Nitrogênio Total (NT)	54
4.2.9. Granulometria	57
4.2.10. Umidade do sedimento	60
4.2.11. Lipídios Totais Extraíveis (TLE)	60
4.2.12. Esteróis	61
4.2.12.1. Descontaminação	61
4.2.12.2. Etapas Analíticas	62
4.3. Testes Metodológicos	70
5. Resultados e Discussões	73
5.1. Caracterização Físico-Química da Água	73
5.2. Parâmetros Complementares de Caracterização do Ambiente	81
5.2.1. Material Particulado	81
5.2.2. Sedimento	87
5.3. Caracterização Química do Esgoto Bruto	91
5.4. Distribuição de Esteróis no Sistema Estuarino Iguaçu-Sarapuí	93
5.4.1. Composição dos Esteróis Totais no Material Particulado da Água de Sub-Superfície	95

5.4.2. Composição dos Esteróis Totais no Sedimento Superficial	98
5.4.3. Contribuição Relativa dos Esteróis	101
5.5. Índices de Impacto Aplicados ao Ambiente	109
5.6. Avaliação dos Esteróis Fecais no Ambiente	115
5.7. Degradação / Transformação Diagenética	127
6. Conclusões	129
7. Referências Bibliográficas	134
Apêndice	145

Lista de Figuras

Figura 1.	(A) Logaritmo do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e (B) solubilidades dos marcadores moleculares e de alguns micropoluentes orgânicos.	24
Figura 2.	Concentrações dos marcadores moleculares, incluindo o coprostanol, e de alguns micropoluentes orgânicos em efluentes domésticos.	26
Figura 3.	A - Estrutura do perhidrociclopentafenantreno. B - Estrutura básica de um esteroi.	27
Figura 4.	Estrutura de esteróis identificados neste estudo.	27
Figura 5.	Possíveis vias de degradação do colesterol.	30
Figura 6.	Pontos de amostragem.	42
Figura 7.	Estrutura molecular das clorofilas	52
Figura 8.	Fluxograma da metodologia analítica utilizada	63
Figura 9.	Reação geral para a formação do derivado trialkylsilil.	65
Figura 10.	Reação de derivatização esteróis utilizando BSTFA.	65
Figura 11.	Gráfico dos parâmetros Físico-químicos da água em março.	75
Figura 12.	Gráfico dos parâmetros Físico-químicos da água em setembro.	75
Figura 13.	Concentrações de clorofila <u>a</u> , <u>b</u> e <u>c</u> nas águas sub-superficiais das estações de amostragem em 02 de março de 2004.	82
Figura 14.	Concentrações de clorofila <u>a</u> , <u>b</u> e <u>c</u> nas águas sub-superficiais das estações de amostragem em 22 de setembro de 2004.	82
Figura 15.	Comparação da distribuição de carbono orgânico particulado (COP) em mg.L^{-1} e mg.g^{-1} de sólidos em suspensão (SS) no MP.	84
Figura 16.	Distribuição de COP, de NTP, de SS e da razão molar C:N nas amostras de material particulado em março de 2004.	85
Figura 17.	Distribuição de COP, de NTP, de SS e da razão molar C:N nas amostras de material particulado em setembro.	85
Figura 18.	Diagrama de distribuição de partículas finas	87
Figura 19.	Distribuição do carbono orgânico (Corg), do nitrogênio total (NT) e da razão molar C:N do sedimento superficial em março de 2004.	88
Figura 20.	Distribuição do carbono orgânico (Corg), do nitrogênio total (NT) e da razão molar C:N do sedimento superficial em setembro de 2004.	88
Figura 21.	Contribuição relativa dos esteróis com abundância acima de 1% na amostra de Esgoto Bruto (EB) da ETIG.	93
Figura 22.	Distribuição espacial do somatório de esteróis (Σ em mg.L^{-1}) e do carbono orgânico particulado (COP em mg.L^{-1}) no MP.	95

Figura 23.	Distribuição espacial das medianas, percentis e máximos e mínimos das concentrações dos esteróis (mg.g^{-1} COP) no MP, para as duas amostragens.	96
Figura 24.	Representação gráfica da distribuição espacial do somatório (Σ) de esteróis (mg.g^{-1} C) e do Corg em mg.g^{-1} no MP.	98
Figura 25.	Distribuição espacial das medianas, percentis e máximos e mínimos das concentrações dos esteróis (mg.g^{-1} C) no MP.	99
Figura 26.	Contribuição relativa de cada esterol para o somatório (Σ) de esteróis nas amostras de material particulado no estuário do Rio Iguaçu, Baía de Guanabara, em 02 de março de 2004; e no Esgoto Bruto (EB) da ETIG.	102
Figura 27.	Contribuição relativa de cada esterol para o somatório (Σ) de esteróis nas amostras de material particulado no estuário do Rio Iguaçu, Baía de Guanabara, em 22 de setembro de 2004; e no Esgoto Bruto (EB) da ETIG.	103
Figura 28.	Contribuição relativa de cada esterol para o somatório (Σ) de esteróis nas amostras de sedimento superficial no estuário do Rio Iguaçu, Baía de Guanabara, em 02 de março de 2004.	104
Figura 29.	Contribuição relativa de cada esterol para o somatório (Σ) de esteróis nas amostras de sedimento superficial no estuário do Rio Iguaçu, Baía de Guanabara, em 22 de setembro de 2004.	105
Figura 30.	Comparação entre as razões epi-coprostanol/colesterol e coprostanol/colesterol para as amostras de MP (símbolos brancos) e sedimento (símbolos pretos) para as duas campanhas realizadas.	110

Lista de Tabelas

Tabela 1.	Nomenclatura química e informações dos esteróis quantificados neste estudo.	28
Tabela 2.	Resumo de experimentos de degradação com o coprostanol.	33
Tabela 3.	Características físicas e demográficas da Região Hidrográfica da Baía de Guanabara.	36
Tabela 4.	Coordenadas das estações de amostragem ao longo do Rio Iguaçu e noroeste (NO) da Baía de Guanabara.	41
Tabela 5.	Escala de tamanhos de grão do programa GRADISTAT.	59
Tabela 6.	Tempos de Retenção e Íons utilizados na identificação e quantificação dos esteróis por GC-EM.	68
Tabela 7.	Limites de Detecção e Quantificação e maiores valores da Curva de Calibração de cada esterol quantificado para todas as amostras ambientais analisadas.	70
Tabela 8.	Dados Meteorológicos da Precipitação Máxima Diária e Mensal Total nos períodos de amostragem e nos anos de 2003, 2004 e 2005 para estação meteorológica próxima à área de estudo.	74
Tabela 9.	Altura da maré nas datas de coleta registradas em área próxima a de amostragem.	77
Tabela 10.	Classificação do estado trófico de um ambiente aquático segundo o Índice e Carlson.	78
Tabela 11.	Descrição dos Estados Tróficos classificados pela CETESB	79
Tabela 12.	Concentrações de Clorofila <i>a</i> ao longo do tempo no rio Iguaçu.	83
Tabela 13.	Valores dos parâmetros da amostra de Material Particulado de Esgoto Bruto da ETIG (março de 2004).	91
Tabela 14.	Nomenclatura, códigos e tempos de retenção (TR) dos esteróis quantificados nas amostras do estuário do rio Iguaçu, Baía de Guanabara, 2004.	94
Tabela 15.	Importância de cada esterol fecal na contribuição relativa do somatório (Σ) de esteróis fecais para cada estação de amostragem do rio Iguaçu, para o sedimento e MP.	106
Tabela 16.	Índices de impacto (I1 a I9): relações entre esteróis aplicados neste estudo.	111
Tabela 17.	Valores dos Índices baseados nas concentrações médias dos esteróis no material particulado do estuário do rio Iguaçu, Baía de Guanabara (1 a 7) e da amostra de esgoto bruto coletada na Estação de Tratamento de Esgotos da Ilha do Governador (ETIG).	112

Tabela 18.	Valores dos Índices baseados nas concentrações mé	112
	dos esteróis no sedimento superficial do estuário do	
	Iguaçu.	
Tabela 19.	Concentrações de coprostanol, colesterol e carb	116
	orgânico em diferentes matrizes ambientais: sedimen	
	águas, material particulado e efluentes domésticos.	
Tabela 20.	Comparação dos valores de Epi-colestanol e carbono	122
	orgânico em amostras de material particulado de	
	ambientes naturais e amostras de esgoto bruto.	
Tabela 21.	Razões dos esteróis com o esterol parental nas amos	127
	de MP e sedimento e no EB da ETIG.	

“Pessoas civilizadas deveriam ser capazes de eliminar seu esgoto de forma melhor do que despejá-lo em água de beber”.

Theodore Roosevelt, 1910

“A gente colhe o que a gente planta”
Ditado popular