

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises experimentais realizadas são apresentados e discutidos a seguir essencialmente sob forma gráfica e descritiva, mas todos os dados encontram-se nas tabelas no Apêndice (tabelas 5A a 12A), inclusive o tratamento estatístico aplicado a cada resultado (tabelas 13A a 18A). Aqui, apenas os resultados mais relevantes e dados comparativos com outros estudos são apresentados sob a forma de tabelas, a fim de dinamizar a leitura do texto.

A apresentação e discussão dos resultados são divididas em Parâmetros Físico-Químicos das águas das estações de amostragem; Parâmetros Complementares, que englobam análise de clorofilas, matéria orgânica e características do sedimento; e análise dos esteróis, abrangendo sua distribuição tanto no compartimento particulado das águas sub-superficiais como no sedimento superficial, com destaque para os esteróis fecais e a transformação diagenética sofrida por eles no ambiente.

5.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA

Abaixo estão apresentados os dados de precipitação reportados pelo INMET (Instituto Nacional de Meteorologia) para a área de estudo no período amostrados. Ressalta-se que as condições apresentadas na tabela refletem situação geral da área de estudo nos dois períodos de coleta: em 02 de março de 2004 e em 22 de setembro de 2004. Essa situação média varia ao longo de uma série histórica, um exemplo disto é apresentado na tabela 8 com dados de um curto período histórico de 3 anos.

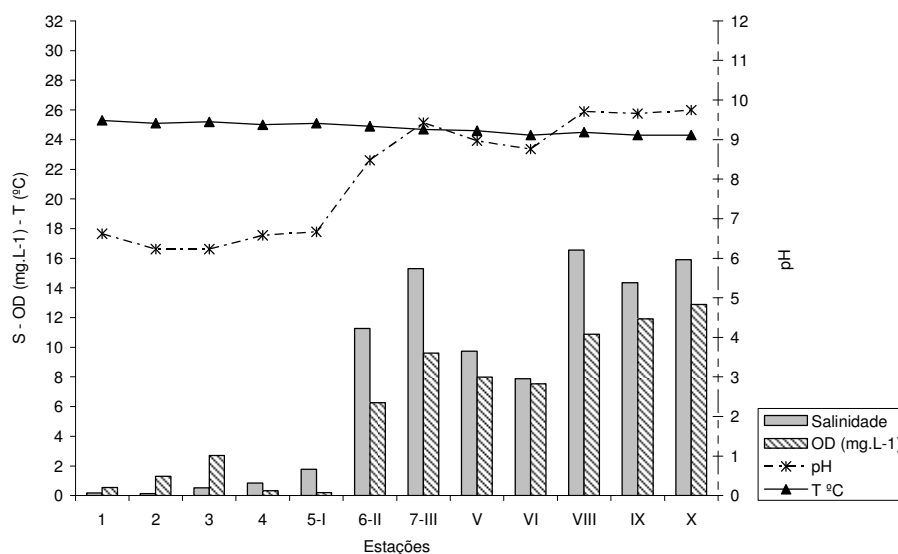
Tabela 8: Dados Meteorológicos da Precipitação Máxima Diária e Mensal Total nos períodos de amostragem e nos anos de 2003, 2004 e 2005 para estação meteorológica próxima à área de estudo.

Dados Meteorológicos - RIO DE JANEIRO (INMET)			
Ano de 2004			
Data	Chuva máxima em 24 horas (mm)	Datas	Chuva máxima em 24 horas (mm)
01/03/04	0,0	21/09/04	0,0
02/03/04	0,0	22/09/04	0,0
03/03/04	0,0	23/09/04	0,0
Precipitação Total Mensal (mm)	<u>141,5</u>	Precipitação Total Mensal (mm)	<u>14,4</u>
Fevereiro		Setembro	
Dados Meteorológicos - RIO DE JANEIRO (INMET)			
Dados Históricos de Chuva máxima em 24 horas (mm)			
Ano	Fevereiro	Março	Setembro
2005	106,0	92,5	28,8
2004	23,0	22,0	0,4
2003	0,0	150,4	40,0

Fonte: INMET - SEOMA/RJ - ESTAÇÃO DO RIO DE JANEIRO (Nº 83.743): Porto do Rio de Janeiro, Praça Mauá) - Coordenadas: 22º53' S e 43º11' W – Altura da estação pluviométrica: 11,10 m.

Os dados físico-químicos da água das estações de amostragem estão apresentados nas tabelas 5A e 6A no Apêndice e nas figuras 11 e 12 abaixo.

Físico-química da Água - 02 de março 2004



Figura

11: Gráfico dos parâmetros físico-químicos da água das estações de amostragem no sistema Iguaçu-Sarapuí e na Baía de Guanabara, em 02 de março de 2004. Os algarismos arábicos (1 a 7) referem-se às estações onde foi amostrado material particulado e os números em romano referem-se às estações onde foi amostrado sedimento superficial (I a X).

Físico-química da Água - 22 de setembro 2004

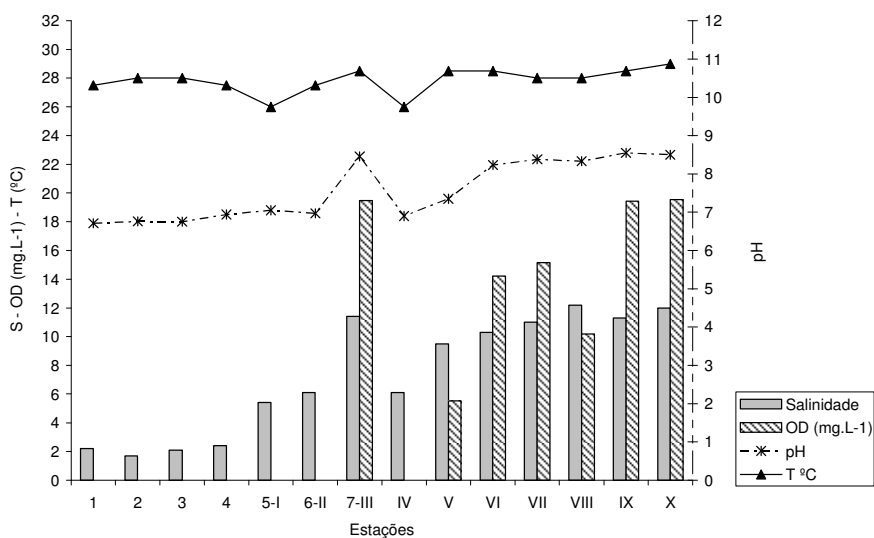


Figura 12: Gráfico dos parâmetros físico-químicos da água das estações de amostragem no sistema Iguaçu-Sarapuí e na Baía de Guanabara, em 22 de setembro de 2004. Os algarismos arábicos (1 a 7) referem-se às estações onde foi amostrado material particulado e os números em romano referem-se às estações onde foi amostrado sedimento superficial (I a X).

Nas figuras 11 e 12, observa-se que a **temperatura** das águas superficiais foi maior em setembro. Há um gradiente decrescente do rio em direção à baía, provavelmente devido ao horário de coleta de cada estação. As duas amostragens (março e setembro) iniciaram-se na estação 1 no rio, por volta das 10:00h e terminaram na estação X na baía, entre 14:00 e 15:00 h. Assim, o aumento na temperatura da água é esperado devido à maior incidência solar ao longo do período de coleta.

A **salinidade** apresentou valores medianos de 8,8 em março e 7,8 em setembro para toda a área de estudo. Segundo o trabalho de Amorim *et al.* (2000), onde é feita a compilação e discussão dos dados obtidos pelo monitoramento bimestral da água de 21 rios da bacia hidrográfica da Baía de Guanabara realizado pela FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente do Estado do Rio de Janeiro) entre 1980 e 2000, há um processo de queda na salinidade na área noroeste (NO) da baía, onde a salinidade média decresce de 23,0 para 17,0 entre 1980 e 2000. Isso provavelmente é causado pelo aumento do lançamento de efluentes (água doce). Já na entrada na baía, este processo não é observado, devido à maior circulação hidrodinâmica. Entretanto, mesmo com o processo de queda na salinidade citado, os valores de salinidade obtidos no presente estudo foram muito baixos para Baía de Guanabara, similar somente ao valor médio do ano de 1988 do monitoramento da FEEMA, que foi de 10,82 para a foz do Rio Iguaçu.

Um gradiente crescente da salinidade do rio para a baía também foi observado, como esperado, mas com comportamento diferenciado entre as coletas. Em setembro, a salinidade média nas estações no rio (1 a 5) é maior. Durante a maior parte de ambos períodos de amostragem, tanto em março como em setembro, a maré estava subindo, alcançando maiores valores entre 12:00 e 13:00 (tabela 9). A diferença entre as marés das duas amostragens é bem pequena, levemente mais alta em setembro (tabela 9). Portanto, os baixos valores de salinidade em março nas estações fluviais provavelmente decorrem do período mais chuvoso no verão (embora não houvesse chuva no dia da coleta).

Tabela 9: Altura da maré nas datas de coleta registradas em área próxima a de amostragem.

Estação: PORTO DO RIO DE JANEIRO (ESTADO DO RIO DE JANEIRO)			
Latitude: 22°53',8S	Longitude: 043°11',0W	Fuso: +03.0	Ano: 2004
Instituição: DHN	33 Componentes	Nível Médio: 0.69	Carta: 1512
Lua	Dia	Hora	Altura (m)
crescente	TER 02/03/04	01:04	1.1
		06:58	0.4
		12:09	1.0
		19:04	0.1
crescente	QUA 22/09/04	04:38	0.3
		12:36	1.1
		18:00	0.5
		23:39	0.9

Fonte: BNDO / CHM / DHN: <http://www.mar.mil.br/dhn/chm/tabuas>

A área de estudo é dominada, segundo a Resolução CONAMA 357/05, por águas salobras, classificação típica de uma região estuarina, a não ser pelas estações 1 e 2 no mês de março que tiveram salinidades típicas de águas doces. Com isso, os valores de referência para os parâmetros analisados serão discutidos em relação a águas salobras de classe 2, já que se trata de um ambiente integrado a regiões de aquicultura e pesca para alimentação humana, tanto nos manguezais como na baía, e de contato secundário.

O **pH** segue o gradiente crescente em direção à baía e uma diferença entre os compartimentos fluvial e da baía. No rio o maior valor mediano foi em setembro (6,76 em setembro e 6,58 em março); e na baía em março (9,43 em março e 8,33 em setembro).

Os valores limites de pH da Resolução CONAMA 357/05 para águas salobras classe 2 estão entre 6,5 e 8,5. A partir disso, é observado que os valores de pH encontrados para o rio estão dentro dos limites legais vigentes, mas na baía (estações 7 a X) valores de pH acima do limite legal para águas salobras foram obtidos em março (mediana de 9,43).

A profundidade fótica das águas da baía é comumente medida com **disco de Secchi** e relacionada à quantidade de sólidos em suspensão, pois, obviamente, quanto maior esta quantidade, menor a transparência das águas e, conseqüentemente, menor a zona fótica.

Muitos modelos simplificados, baseados principalmente nos teores de nitrogênio, fósforo, clorofila *a* e disco de Secchi, foram adaptados às regiões tropicais para avaliar o **estado trófico** de um ecossistema aquático. O Índice do Estado Trófico de Carlson (IET), relaciona linearmente a profundidade do disco de Secchi (Zds) com a trofia do ambiente:

$$IET = 10 * (6 - \ln Zds / \ln 2)$$

Com base nos valores de IET os corpos d'água de águas doces ou salobras podem ser classificados como: ultra-oligotrófico ($IET \leq 20$), oligotrófico ($21 < IET < 40$), mesotrófico ($41 < IET < 50$), eutrófico ($51 < IET < 60$) e hipereutrófico ($IET \geq 61$) (Pompêo, 1999).

Já a CETESB (Toledo Jr *et al.*, 1983; CETESB, 2005), que monitora os corpos d'água do Estado de São Paulo, classifica o nível de trofia do ambiente conjugando mais de um parâmetro (tabelas 10 e 11).

Tabela 10: Classificação do estado trófico de um ambiente aquático segundo o Índice e Carlson, modificado por Toledo *et al.* (1983) e Toledo (1990).

Estado trófico	Critério	Prof. Secchi Zds (m)	Fósforo total P (mg.m⁻³)	Clorofila <i>a</i> (mg.m⁻³)
<i>Oligotrófico</i>	$IET < 44$	$Zds > 1,6$	$P < 26,5$	$CL < 3,8$
<i>Mesotrófico</i>	$44 < IET < 54$	$1,6 > Zds > 0,8$	$26,5 < P < 53,0$	$3,8 < CL < 10,3$
<i>Eutrófico</i>	$54 < IET < 74$	$0,8 > Zds > 0,2$	$53,0 < P < 211,9$	$10,3 < CL < 76,1$
<i>Hipereutrófico</i>	$IET > 74$	$0,2 > Zds$	$211,90 < P$	$76,1 < CL$

Fonte: CETESB - http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/indice_iva_iet.asp.

Legenda: IET: Índice de Estado Trófico

Tabela 11: Descrição dos Estados Tróficos classificados pela CETESB

Estado Trófico	Especificação	Classes do IET
<i>Oligotrófico</i>	Corpos de água limpos, de baixa produtividade, em que não ocorrem interferências indesejáveis sobre os usos da água.	1
<i>Mesotrófico</i>	Corpos de água com produtividade intermediária, com possíveis implicações sobre a qualidade da água, mas em níveis aceitáveis, na maioria dos casos.	2
<i>Eutrófico</i>	Corpos de água com alta produtividade em relação às condições naturais, de baixa transparência, em geral afetados por atividades antrópicas, em que ocorrem alterações indesejáveis na qualidade da água e interferências nos seus múltiplos usos.	3
<i>Hipereutrófico</i>	Corpos de água afetados significativamente pelas elevadas concentrações de matéria orgânica e nutriente, com comprometimento acentuado nos seus usos, podendo inclusive estar associados a episódios de florações de algas e de mortandade de peixes e causar consequências indesejáveis sobre as atividades pecuárias nas regiões ribeirinhas.	4

Fonte: CETESB - http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/indice_iva_iet.asp

Legenda: IET: Índice de Estado Trófico

Os valores medianos do IET e de Zds em março foram: IET 75,15 e Zds 0,35 m para as estações fluviais e 72,37 e 0,43 m para as estações na baía, caracterizando ambientes eutróficos. Em setembro os valores medianos foram: 83,22 e 0,20 m no rio, caracterizando um ambiente hipereutrófico; e 73,22 e 0,40 m na baía, caracterizando um ambiente eutrófico.

O estuário do Rio Iguaçu apresenta então um nível de trofia muito alto, tanto pela classificação apresentada por Pompêo (1999), como pela utilizada pela CETESB (exceto pelos nossos resultados de clorofila *a*, como veremos a seguir). O estado de eutrofização é pior em setembro, quando a concentração de material particulado na água é maior.

Segundo Amorim *et al.* (2000), os resultados de turbidez da FEEMA mostram a diminuição dos valores da porção norte da baía em direção à sua entrada e um aumento nestes valores ao longo do tempo (1980 - 2000). O Rio Iguaçu está entre as estações que apresentam valores mais altos: 5,5 UNT (1990 - 1997) e 6,5 UNT (1999 - 2000). Esses dados corroboram as observações do processo de eutrofização deste ambiente feitas no presente trabalho.

As concentrações medianas de **oxigênio dissolvido** encontradas em março foram de 0,55 mg.L⁻¹ (7 % de saturação) no rio (estações 1 a 5-I), com máxima de 2,71 mg.L⁻¹ na estação 3 e mínima de 0,2 mg.L⁻¹ na estação 5-I; e 9,59 mg.L⁻¹ (126 % de saturação) na baía (estações 6-II a X), com máxima de 12,89 mg.L⁻¹ na estação X e mínima de 6,27 na estação 6-II. Em setembro a concentração de oxigênio dissolvido medida no rio foi nula; e na baía a concentração mediana foi de 15,15 mg.L⁻¹ (206 % de saturação), com valor máximo de 19,55 mg.L⁻¹ na estação X e mínimo de 5,54 mg.L⁻¹ na estação V; a estação IV também apresentou anoxia.

Segundo FEEMA (1998), na Baía de Guanabara, em geral, a distribuição do oxigênio dissolvido é marcada pela estratificação vertical da camada fótica, altos valores são alcançados na baía e estão relacionados à alta produtividade primária que, por sua vez, é favorecida por altas temperaturas e grandes quantidades de nutrientes. No fundo da baía a concentração de OD diminui e os valores médios são da ordem de 5 mg.L⁻¹ (73 % de saturação), mas podem chegar a níveis de hipoxia (< 2,0 mg.L⁻¹) ou de anoxia (< 0,2 mg.L⁻¹) em locais mais poluídos.

Segundo a Resolução CONAMA 357/05, o oxigênio deve estar em níveis adequados para manter a vida em ambientes aquáticos e deve ser maior que 4 mg.L⁻¹ para águas salobras classe 2. De acordo com os resultados deste trabalho, o Rio Iguaçu (estações 1 a 5) encontra-se abaixo dos limites exigidos pela legislação, atingindo até a anoxia no mês de setembro. Já a baía apresentou todos os valores de OD acima do limite mínimo da legislação e se mostram bastante altos, principalmente no mês de setembro.

Os níveis sub-óxicos no rio podem ser causados pelo grande aporte de efluentes, principalmente domésticos, e de material detrítico - fato corroborado pela alta concentração de sólidos em suspensão, impossibilitando o bom desenvolvimento da comunidade fotossintética - fato corroborado pela baixa concentração de clorofilas, como veremos a seguir. Tais condições geram um ambiente mais adequado à atuação de uma comunidade microbiana anaeróbica, tanto na coluna d'água quanto no sedimento desse ecossistema. As concentrações de OD mais altas na baía devem estar relacionadas à renovação das águas pela ação das marés e à produtividade primária.

Levando em conta todos os parâmetros físico-químicos e químicos medidos na superfície da coluna d'água, pode-se distinguir o sistema estudado em dois compartimentos, o do rio (estações 1 a 5) e o da baía (estações 6 a X).

5.2. PARÂMETROS COMPLEMENTARES DE CARACTERIZAÇÃO DO AMBIENTE

Os parâmetros complementares compreendem a quantificação de: sólidos em suspensão; clorofilas a, b e c presentes na água; nitrogênio total no material particulado da água e na camada superficial do sedimento; carbono orgânico particulado e no sedimento; razão molar C:N para o material particulado e para o sedimento; e granulometria do sedimento. O item 5.2.1 trata dos resultados para os parâmetros medidos no material particulado em suspensão e o item 5.2.2 dos resultados dos parâmetros determinados no sedimento superficial.

Tais resultados estão apresentados nas tabelas 5A e 6A no Apêndice e representados graficamente ao longo do texto.

5.2.1. Material Particulado

A clorofila a é o pigmento mais abundante na comunidade fitoplanctônica em geral e é seu melhor marcador; a clorofila b é presente em maiores concentrações em plantas superiores e clorófitas (algas verdes); e a clorofila c é encontrada em altas concentrações, assim como a clorofila a, nas algas cromófitas, que incluem as diatomáceas e dinoflagelados (Jeffrey, 1997).

As clorofilas a e c apresentaram neste trabalho grande similaridade e alta correlação direta ($R = 0,891$ e $p < 0,01$). A clorofila b mostrou distribuição diferente das outras clorofilas, uma vez que apresentou, em muitos casos, concentrações mais baixas, menores que o limite de detecção (LD).

As altas concentrações de clorofila a correspondem ao crescimento da população fitoplanctônica, devido a uma conjunção de fatores, incluindo grande aporte de nutrientes e maior profundidade da zona fótica.

As concentrações de clorofilas encontradas neste estudo estão apresentadas na tabela 5A no Apêndice e nas figuras 13 e 14. Os valores medianos de clorofila a, b e c em março são, respectivamente, $2,36 \mu\text{g.L}^{-1}$, $0,70 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $2,18 \mu\text{g.L}^{-1}$. Em setembro, estes valores diminuem para $0,63 \mu\text{g.L}^{-1}$, $0,32 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $0,65 \mu\text{g.L}^{-1}$. O maior valor encontrado de clorofila a foi em março na estação 7 ($5,22 \mu\text{g.L}^{-1}$) e o menor foi em setembro nas estações 3 e 4 ($< \text{LD}$ e $0,34 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente).

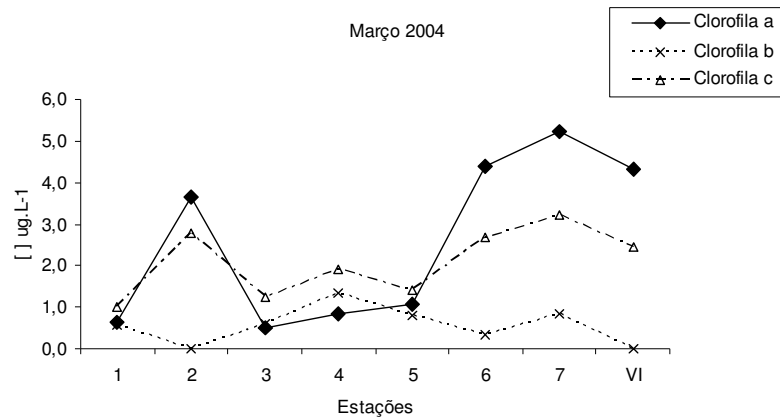


Figura 13: Concentrações de clorofila a, b e c nas águas sub-superficiais das estações de amostragem em 02 de março de 2004.

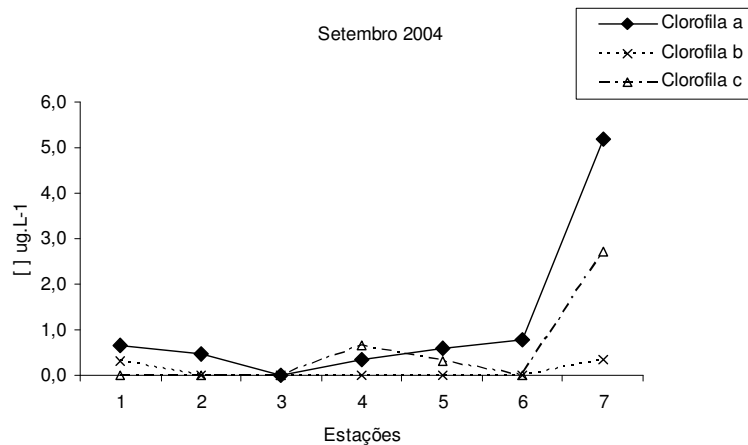


Figura 14: Concentrações de clorofila a, b e c nas águas sub-superficiais das estações de amostragem em 22 de setembro de 2004.

Amorim *et al.* (2000), relataram altos teores de clorofila a obtidas no monitoramento da FEEMA nas estações da porção norte da baía, com exceção da região da APA de Guapimirim. A tabela 12 mostra a variação dos valores de clorofila a medidos pela FEEMA na foz do Rio Iguaçu, próximo a estação 5-I deste estudo.

Tabela 12: Concentrações de Clorofila a ao longo do tempo no rio Iguaçu. *Fonte:* Monitoramento FEEMA *apud* Amorim *et al.* (2000).

Período	Clorofila <u>a</u> ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Período	Clorofila <u>a</u> ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
1980	187,65	1988	6,97
1981	193,15	1989	153,80
1982	106,76	1990	125,63
1983	219,96	1990-1997	68,00
1984	257,61	1999	36,00
1985	120,77	2000	113,75
1986	146,68		
Média = 133,59 / Desvio padrão = 71,35			

A compilação desses dados sugere que os dados de clorofila a encontrados nas duas amostragens no ano de 2004 aproximam-se à concentração média da clorofila a reportada para o ano de 1988 pelo monitoramento da FEEMA, um ano atípico nessa região, onde as concentrações estiveram muito baixas (médias de $6,97 \mu\text{g.L}^{-1}$ em 1988 e de $2,05 \mu\text{g.L}^{-1}$ neste estudo). Também são observadas maiores concentrações de clorofilas nas estações de amostragem 6 e 7, já na baía, provavelmente devido à melhora na condição trófica do ambiente; e um pico na estação 2 em março, provavelmente devido à maior transparência das águas nesta estação (maior Zds no rio – tabela 5A no Apêndice). As concentrações de clorofilas, possivelmente, devem-se em maior parte a determinadas famílias de algas, podendo haver maior assinatura de dinoflagelados do que de clorófitas, já que a clorofila b é a menos abundante. Contudo, deve-se ressaltar que para constatação desta hipótese, estudos mais aprofundados com fitopigmentos devem ser conduzidos.

As concentrações de **sólidos em suspensão** (SS) obtidas neste trabalho (figuras 15 a 17) são mais elevadas em setembro, valores medianos de $31,38 \text{ mg.L}^{-1}$ quando em março estes foram de $18,38 \text{ mg.L}^{-1}$. No esgoto bruto a concentração de SS encontrada foi de $82,93 \text{ mg.L}^{-1}$ (tabela 13 no capítulo 5.3). É visto que na baía há mais SS, superando a concentração do esgoto bruto, com um gradiente crescente entre as estações de amostragem em direção à baía. Em março há um incremento na concentração da estação 5 para a da estação 7 de 4 vezes (de $10,57$ a $40,41 \text{ mg.L}^{-1}$) e em setembro este incremento ocorre a partir da estação 4 ($31,38 \text{ mg.L}^{-1}$) para $138,35 \text{ mg.L}^{-1}$ na estação 7 (o valor máximo obtido).

As concentrações de **carbono orgânico particulado** (COP) em março estiveram entre 0,37 e 3,08 mg.L⁻¹; em setembro entre 1,19 e 4,08 mg.L⁻¹. Suas concentrações também estiveram bem abaixo da reportada para o esgoto bruto (15,55 mg.L⁻¹). Nas duas campanhas há maior concentração de Corg nas amostras da baía (figuras 15 a 17), o que, aliado ao fato das concentrações de clorofilas também serem maiores nesta, pode refletir o início da produção primária na baía. Entretanto, na amostragem de setembro a concentração de COP em mg.g⁻¹ é maior no rio do que na baía (figura 15), refletindo uma maior diluição do carbono orgânico por partículas inorgânicas nas estações da baía nesta amostragem.

O oposto é observado em março, quando os valores de COP, em mg.L⁻¹ e em mg.g⁻¹, são mais altos nas estações da baía (6, 7 e VI; e 5 - foz do rio), refletindo uma natureza comparativamente mais inorgânica do material particulado das estações fluviais neste período. No compartimento da baía, o aumento do COP e de SS, principalmente em setembro, pode ser proveniente de material alóctone transportado pelas marés; ou, mais provavelmente, de biomassa fitoplanctônica autóctone, uma vez que a concentração das clorofilas também aumenta na baía (aumento da produtividade primária).

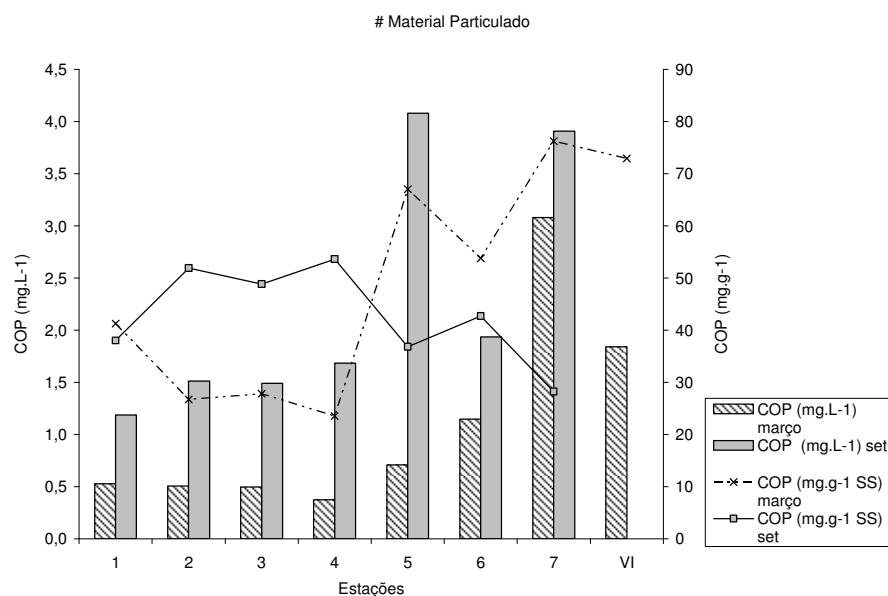


Figura 15: Comparação da distribuição de carbono orgânico particulado (COP) em mg.L⁻¹ e mg.g⁻¹ de sólidos em suspensão (SS) nas amostras de material particulado do sistema estuarino Iguaçu-Sarapuí, Baía de Guanabara, nas duas campanhas de 2004.

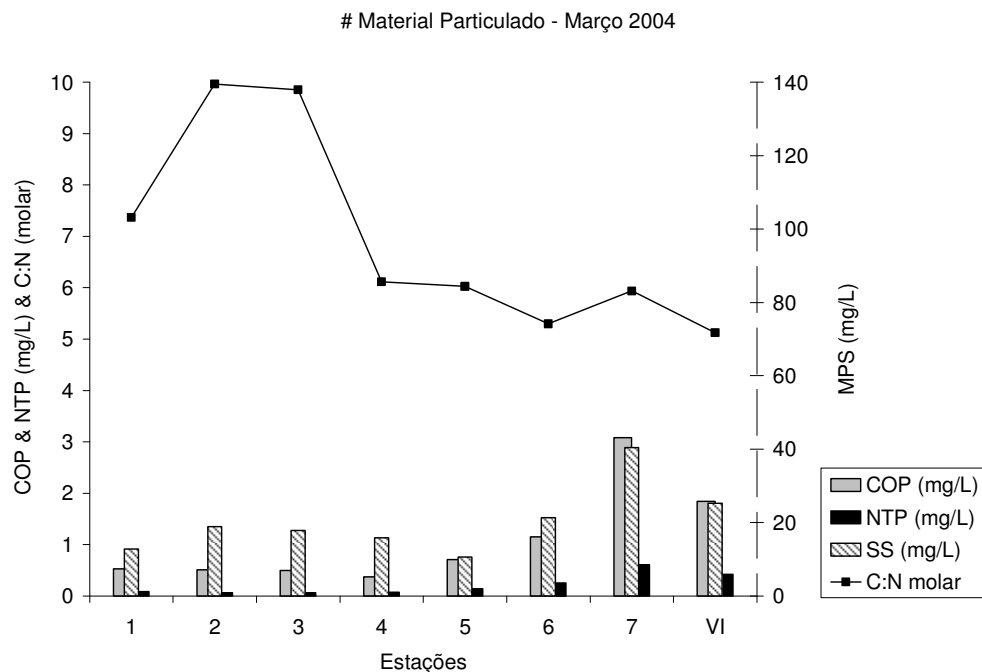


Figura 16: Distribuição de carbono orgânico particulado (COP), de nitrogênio total particulado (NTP), de sólidos em suspensão (SS) e da razão molar C:N no material particulado do sistema estuarino Iguaçu-Sarapuí, Baía de Guanabara, em março de 2004.

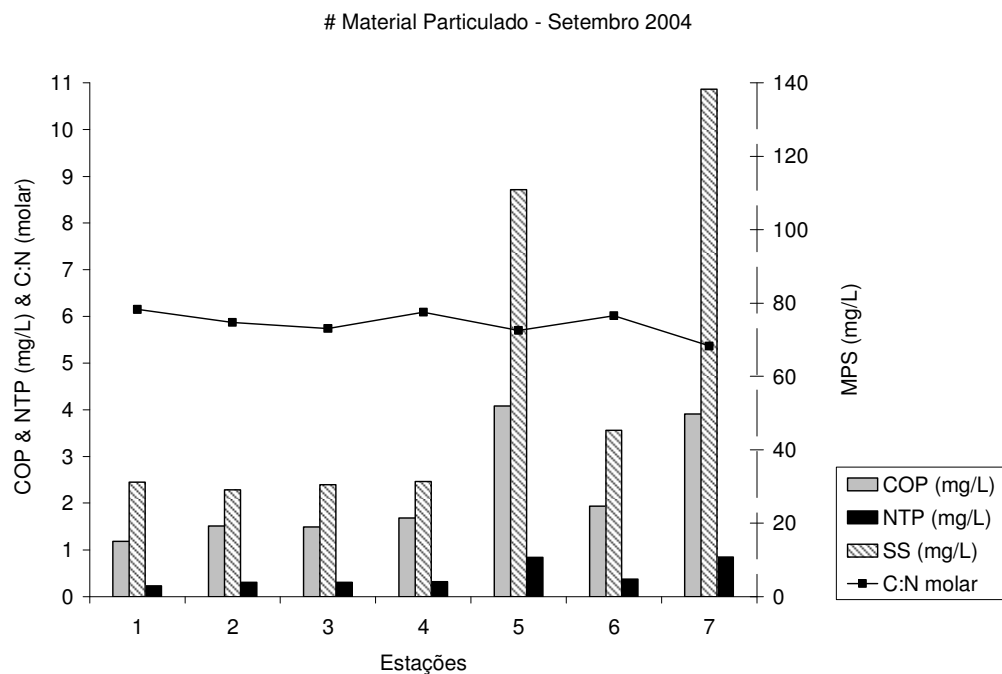


Figura 17: Distribuição de carbono orgânico particulado (COP), de nitrogênio total particulado (NTP), de sólidos em suspensão (SS) e da razão molar C:N no material particulado do sistema estuarino Iguaçu-Sarapuí, Baía de Guanabara, em setembro de 2004.

Nas figuras 16 e 17 observa-se que o **nitrogênio total particulado** (NTP) apresenta um gradiente decrescente em março das estações 2 a 5 e posteriormente crescente em direção à baía; e um gradiente sempre crescente do rio para a baía em setembro, quando as concentrações são maiores: medianas de $0,11 \text{ mg.L}^{-1}$ em março e $0,32 \text{ mg.L}^{-1}$ em setembro. Como era de se esperar, as concentrações de NTP estiveram bem abaixo das reportadas para o esgoto bruto ($2,63 \text{ mg.L}^{-1}$).

Neste estudo, agregando os dados de COP, SS e NTP, foi observada uma tendência à natureza mais inorgânica do material particulado em suspensão na baía no período seco e no rio no período chuvoso. Essas tendências distintas corroboram as características particulares que vêm sendo observadas entre o compartimento rio e o compartimento baía da área de estudo.

Meyers (1997) relata que em águas superficiais a razão C:N molar varia entre 5 e 7 devido à influência dos organismos fitoplancônicos. Durante a diagênese recente ocorre a degradação parcial da matéria orgânica algal ao longo da coluna d'água, principalmente abaixo da zona fótica. Essa degradação é preferencial dos compostos ricos em nitrogênio (proteínas), o que faz com que a razão C:N alcance valores entre 10 e 13.

Os valores medianos da **razão molar C:N** foram 6,07 em março e 5,87 em setembro. Este parâmetro mostrou um comportamento singular. Em março apresentou valores decrescentes da estação 3 a 5, com os maiores valores nas estações 2 e 3 (9,96 e 9,86, respectivamente), mas aumentando novamente da estação 6 para a 7. Em setembro, a distribuição desta razão foi mais regular e inversa a do NTP. Tais valores medianos seriam indicativos de matéria orgânica originada por organismos fitoplancônicos, entretanto, as baixas concentrações de clorofila e dos níveis de OD nas estações fluviais não corroboram esta hipótese.

Agregando os resultados mais relevantes de SS, COP, NTP e C:N, observamos que ocorre uma mudança de material na estação 5 (na foz do rio Iguaçu) em setembro, época mais seca. Da mesma forma como acontece na estação 7 em setembro, este material parece ser mais rico em nitrogênio, uma vez que nestas estações há o aumento de NTP e a diminuição de C:N e de COP em mg.g^{-1} . O material da estação 7 parece ser derivado de uma produtividade primária. Contudo, o material da estação 5 parece ser alóctone, com duas origens possíveis. Uma é a ressuspensão de sedimentos originados do banco de vazante que existe na foz do rio, já que a estação 4 não apresenta concentrações tão altas, não foram detectadas concentrações altas de clorofilas e não há

outra fonte fluvial conhecida para a estação. A outra hipótese é que este material seja levado pelas micro-marés das águas mais produtivas da baía, como as da estação 7.

5.2.2. Sedimento

A distribuição de contaminantes em sedimentos é muito dependente das características granulométricas do próprio sedimento, do percentual de matéria orgânica presente neste e dos mecanismos de transporte dessas substâncias no meio aquático. Por isso é tão importante se conhecer a natureza das partículas do sedimento, e isso inclui sua granulometria e seu teor de carbono orgânico, numa avaliação geoquímica de contaminação ambiental.

Conforme pode ser observado na figura 18 e na tabela 6A no Apêndice, o silte é a fração predominante na região. Destaca-se aqui apenas a estação III, a única estação que apresenta grãos um pouco maiores, classificados por silte arenoso fino.

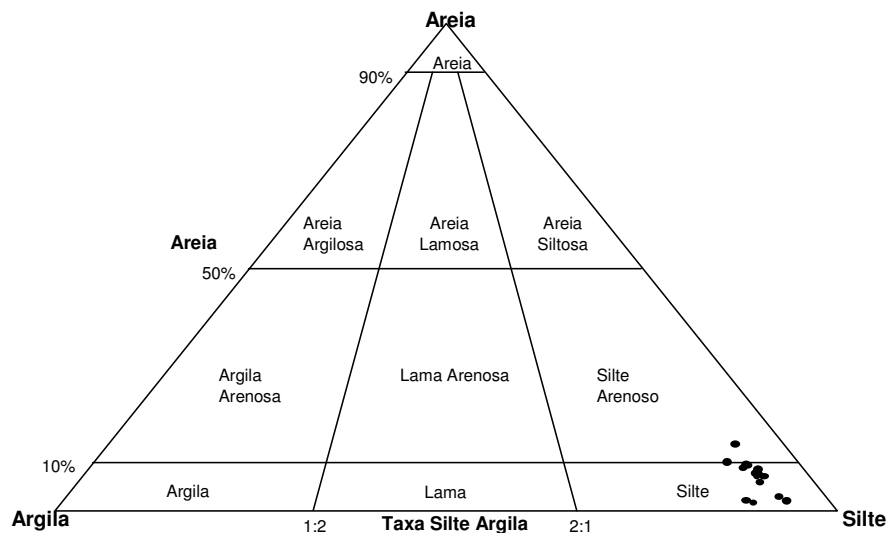


Figura 18: Diagrama de distribuição de partículas finas, desconsiderando-se o cascalho (acima de 500 μm) no sistema estuarino Iguaçu-Sarapuá, Baía de Guanabara, considerando as amostras dos dois períodos de amostragem. Confeccionado como em (Blott, 2000).

O percentual de umidade do sedimento estudado encontrou-se dentro do esperado para a classificação granulométrica encontrada, entre 29,53 % na estação X e 42,65 % na estação III.

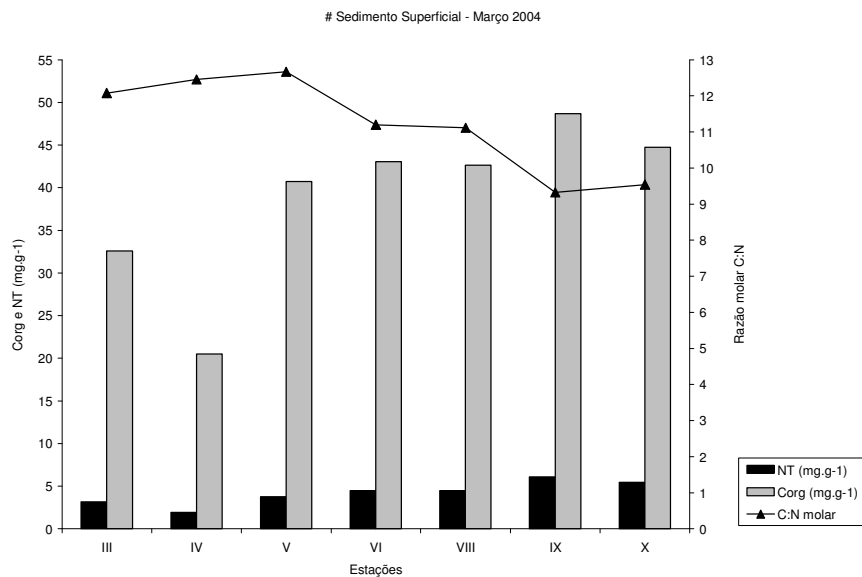


Figura 19: Distribuição do carbono orgânico (Corg), do nitrogênio total (NT) e da razão molar C:N do sedimento superficial no sistema estuarino Iguaçu-Sarapuí, Baía de Guanabara, em março de 2004.

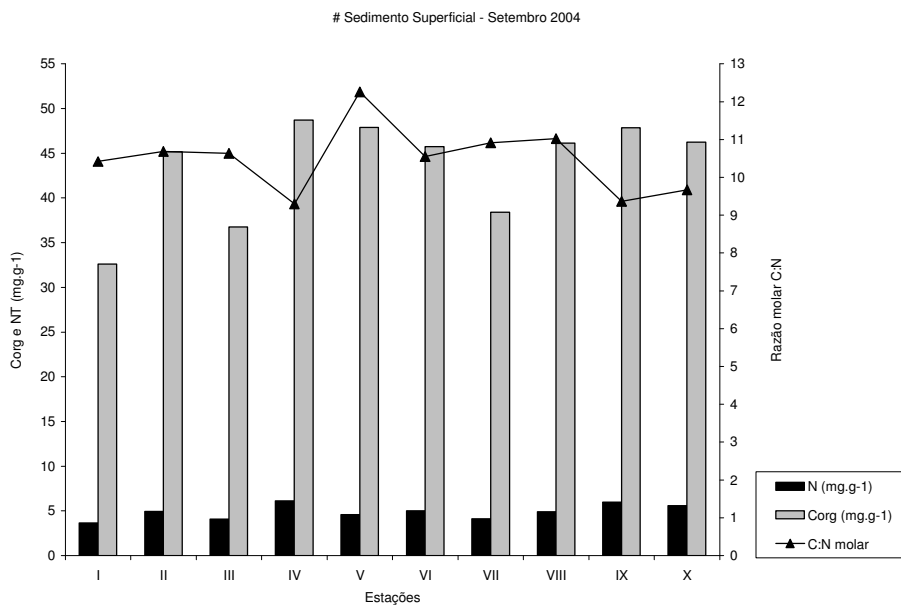


Figura 20: Distribuição do carbono orgânico (Corg), do nitrogênio total (NT) e da razão molar C:N do sedimento superficial no sistema estuarino Iguaçu-Sarapuí, Baía de Guanabara, em setembro de 2004.

As concentrações de **carbono orgânico** (Corg) no sedimento (tabela 6A no Apêndice) situaram-se numa faixa de 20,50 (estação IV em março) a 48,71 mg.g⁻¹

(estação IV em setembro). Em geral, na amostragem de março os valores foram um pouco menores. Existe a leve tendência de aumento do Corg em direção à baía, mais acentuada na amostragem de março.

Para uma amostragem do Projeto REDUC (PETROBRAS, 2000), em maio de 2002, na mesma área de estudo, foram reportadas concentrações de Corg de 5 mg.g⁻¹ na estação 1 a 96 mg.g⁻¹ na estação 4. A concentração média no estuário foi de 41 mg.g⁻¹. Nas estações 5, 6 e 7 as concentrações foram 40 mg.g⁻¹, 36 mg.g⁻¹ e 34 mg.g⁻¹ de Corg. Nota-se que os valores entre os estudos são bastante similares (PETROBRAS, op. cit.).

As concentrações de **nitrogênio total** (NT) no sedimento variaram entre 1,92 (estação IV em março) e 6,13 mg.g⁻¹ (estação IV em setembro). Em março NP segue o gradiente crescente de Corg, com concentrações maiores na baía (estações IX e X). Já em setembro, as concentrações de NT são bastante variáveis entre as estações de amostragem, com valores máximos nas estações IV, IX e X. A razão molar C:N apresentou pouca variação (9,30 a 12,67) com gradiente levemente decrescente em direção à baía na amostragem de março. Em setembro esta tendência não foi observada para C:N, há uma maior homogeneidade das variáveis. A maioria dos valores de C:N encontraram-se na faixa proposta por Meyers (1997) como indicativa de degradação diagenética da matéria orgânica (entre 10 e 13) abaixo da zona eufótica.

Estas observações sugerem uma maior quantidade de matéria orgânica nas estações da baía, provavelmente originada da produção de biomassa algal depositada no sedimento, como também ocorreu para o material particulado. Ressalta-se que Godoy *et al.* em PETROBRAS (op. cit.) encontrou uma taxa de sedimentação no rio maior que na baía (1,5 cm.ano⁻¹ e 0,5 cm.ano⁻¹ respectivamente), demonstrando que o material terrestre e o material fluvial autóctone seriam acumulados preferencialmente no rio ou no banco de vazante do estuário. Isto explicaria o aumento das concentrações na estação IV (localizada na baía mais próxima à foz do rio e ao banco de vazante do estuário) em setembro, entretanto, o mesmo não foi observado em março. Ressalta-se também que dados de Corg e NT no sedimento superficial das estações fluviais não foram obtidos neste trabalho para confirmar esta hipótese de sedimentação preferencial, apesar da indicação.

Assim, explicamos a diferença observada nas concentrações de Corg e NT na estação IV entre as campanhas, sendo mínimas em março e máximas em setembro, possivelmente relacionada às pequenas alterações da maré local, já que a maré estava vazando em março e morta em setembro. A estação IV é uma estação influenciada tanto

pelo rio como pela baía e é relativamente rasa (0,75 m de profundidade). Material preferencialmente depositado no banco de vazante ou em outras regiões próximas, pode ter sido transportado até a estação IV em setembro, explicando as concentrações de Corg e NT mais altas desta estação neste período, no qual a quantidade de SS foi bastante alta.

5.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ESGOTO BRUTO

Uma amostra de esgoto bruto (EB) foi coletada, em 15 de março de 2004, na Estação de Tratamento de Efluentes da Ilha do Governador (ETIG). Esta ETE foi escolhida devido à sua proximidade com a área de estudo e em função de não ter sido obtida autorização de coleta nas demais estações próximas, como a ETE Sarapuí e a ETE Penha, por estarem passando por obras na época da amostragem.

Como visto no capítulo 4, essa amostra de EB é uma composição de coletas de efluente efetuadas de hora em hora durante 4 horas, no período vespertino. A amostra composta foi então filtrada e, portanto, os resultados do EB referem-se à fração particulada.

Na tabela 13 abaixo estão apresentados os resultados das análises realizadas na amostra de EB. A metodologia empregada nas análises para esta amostra foi exatamente a mesma descrita para as amostras ambientais.

Tabela 13: Valores dos parâmetros da amostra de Material Particulado de Esgoto Bruto da ETIG (março de 2004).

# ESGOTO BRUTO - ETIG (15 de março 2004)			
SS (mg.L ⁻¹)	82,928	S5	38,421
NTP (mg.L ⁻¹)	2,632	S6	0,346
COP (mg.L ⁻¹)	15,547	S7	0,790
NTP (mg.g ⁻¹)	31,672	S8	0,097
COP (mg.g ⁻¹)	184,419	S9	0,688
C:N molar	6,785	S10	3,272
S1 (mg.g ⁻¹ COP)	70,010	S11	9,468
S2	3,752	S12	2,439
S3	4,056	S13	ND
S4	14,371	S14	ND
Σ esteróis (mg.g ⁻¹ COP)			147,711

Legenda: ND – Não Detectado; SS: Sólidos em suspensão; NTP: Nitrogênio total particulado; COP: Carbono orgânico particulado; C:N: Razão molar entre Carbono e Nitrogênio. Σ esteróis: Somatório dos esteróis calculados em mg.g⁻¹ de COP.

S1: Coprostanol (5β-colestan-3β-ol); S2: Epi-coprostanol (5β-colestan-3α-ol); S3: Epi-colestanol (5α-colestan-3α-ol); S4: Coprostanona (5β-colestan-3-ona); S5: Colesterol (colest-5-en-3β-ol); S6: Colestanol (5α-colestan-3β-ol); S7: Colestanona (5α-colestan-3-ona); S8: Campesterol (24-metilcolest-5-en-3β-ol); S9: Campestanol (24-metilcolestan-3β-ol); S10: Estigmasterol (3β-Hidroxi-24-etil-5,22-colestadien); S11: β-sitosterol (24-etilcolest-5-en-3β-ol); S12: β-sitostanol (24-etil-5α-colestan-3β-ol); S13: Dinosterol (4α,23,24-trimetilcolest-22-en-3β-ol); S14: Dinosterol-8(14) (4α,23,24-trimetilcolest-8(14)-en-3β-ol).

A concentração de sólidos em suspensão no EB é bastante alta, no entanto, nas estações 5 e 7 em setembro os valores foram ainda maiores, como pode ser visto na discussão do item 5.2.1. Já para carbono e nitrogênio total as concentrações do EB apresentaram-se uma ordem de grandeza mais elevadas do que as amostras ambientais. A razão molar C:N foi similar para o EB e para as amostras de material particulado (em torno de 6), mas mais baixa do que nas amostras de sedimento (em torno de 10).

A concentração de esteróis totais apresentou-se bem superior na amostra de esgoto bruto, pelo menos uma ordem de grandeza, em relação às amostras ambientais. Entre os esteróis, os valores de coprostanol também estiveram uma ordem de grandeza mais altos na amostra de esgoto bruto do que nas amostras ambientais e as de epi-coprostanol duas ordens de grandeza maiores no EB.

Para os fitoesteróis, campestanol, estigmasterol, β -sitosterol e β -sitostanol, as concentrações no EB também foram maiores. No entanto, para epi-colestanol, coprostanona, colestanol, colesterol, colestanona e campesterol, as concentrações foram maiores em algumas estações de amostragem. Os fitoesteróis característicos de dinoflagelados e diatomáceas, dinosterol (S13) e dinosterol-8(14) (S14) não foram encontrados no EB. Essas diferenças foram observadas tanto nas concentrações normalizadas para carbono como nas concentrações brutas.

A figura 21 apresenta as contribuições relativas mais expressivas dos esteróis na amostra de EB. A composição desta amostra de EB é típica de efluentes domésticos da região urbana (tabela 19 no item 5.6). O coprostanol é o esterol mais abundante (quase 50 % do Σ esteróis), seguido pelo colesterol (26 % Σ esteróis), pela coprostanona (10 % Σ esteróis) e pelo β -sitosterol (6 % Σ esteróis). Coprostanol, epi-coprostanol, coprostanona e o colesterol são esteróis bastante característicos de material fecal. Campesterol, estigmasterol, e β -sitosterol são característicos de plantas superiores, como os vegetais utilizados para alimentação que também constituem o esgoto doméstico (Volkman, 1986; Pollard *et al.*, 2001).

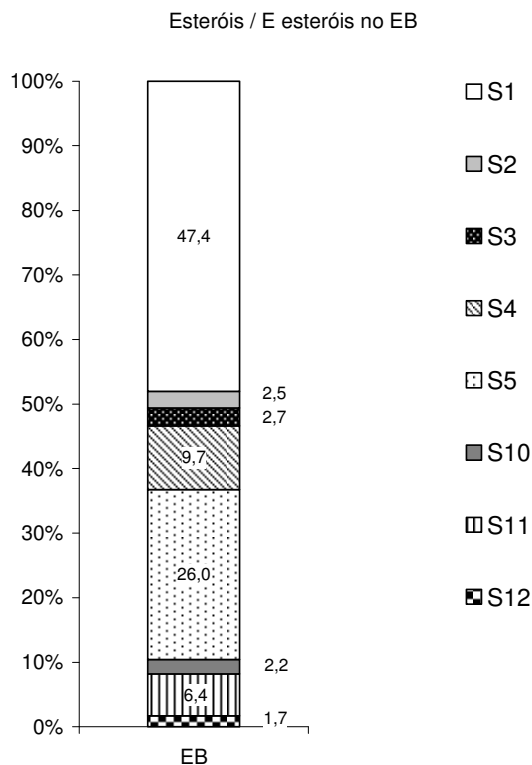


Figura 21: Contribuição relativa dos esteróis com abundância acima de 1 % na amostra de Esgoto Bruto (EB) da ETIG coletada em 15 de março de 2005. Esta relação foi feita com as concentrações dos esteróis em $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Legenda: S1: Coprostanol (5β -colestano- 3β -ol); S2: Epi-coprostanol (5β -colestano- 3α -ol); S3: Epi-colestanol (5α -colestano- 3α -ol); S4: Coprostanona (5β -colestano-3-ona); S5: Colesterol (colest-5-en- 3β -ol); S10: Estigmasterol (3β -Hidroxi-24-etil-5,22-colestadien); S11: β -sitosterol (24-etilcolest-5-en- 3β -ol); S12: β -sitostanol (24-etil- 5α -colestano- 3β -ol).

5.4. DISTRIBUIÇÃO DE ESTERÓIS NO SISTEMA ESTUARINO IGUAÇU-SARAPUÍ

Quatorze esteróis (S1 a S14 - tabela 14) foram identificados e quantificados neste estudo através de CG-EM, tanto no material particulado, quanto no sedimento superficial do estuário do Rio Iguaçu. As concentrações nas amostras de material particulado são apresentadas em $\mu\text{g.L}^{-1}$, normalizadas para carbono orgânico particulado (em mg.g^{-1} COP) e normalizadas para o somatório de esteróis totais (tabelas 7A a 9A no Apêndice). As concentrações nas amostras de sedimento são apresentadas em $\mu\text{g.g}^{-1}$,

normalizadas para carbono orgânico (em $\text{mg.g}^{-1}\text{C}$) e normalizadas para o somatório de esteróis totais (tabelas 10A a 12A no Apêndice).

A normalização dos dados para a concentração de carbono orgânico possibilita a comparação das concentrações no material particulado e no sedimento e elimina os efeitos de variações espaço-temporais derivadas de oscilações do conteúdo de carbono orgânico (Leblanc *et al.*, 1992). Como as tendências foram exatamente as mesmas para as concentrações absolutas e as normalizadas, os resultados são discutidos em valores normalizados para carbono.

Em primeiro lugar, serão apresentados e discutidos os resultados de esteróis (total e para cada composto individual) nas amostras de material particulado em suspensão e de sedimento. Em seguida será dada maior ênfase na discussão dos esteróis de origem fecal, mais relevantes neste estudo (coprostanol, epi-coprostanol, epi-colestanol, coprostanona e colesterol - S1 a S5, respectivamente), utilizando-se de índices e razões entre diferentes compostos para atender aos objetivos definidos para o presente trabalho. Como complemento na caracterização do sistema estuarino estudado, serão também discutidos os esteróis associados a outras fontes de matéria orgânica.

Foram ainda identificados diversos álcoois graxos (C_{17}OH , C_{18}OH , C_{19}OH , C_{23}OH , C_{26}OH , C_{27}OH , C_{28}OH , C_{29}OH , C_{30}OH e C_{31}OH) na grande maioria das amostras. Esses compostos não foram quantificados por estarem fora do escopo do trabalho.

Tabela 14: Nomenclatura e códigos dos esteróis quantificados nas amostras do estuário do Rio Iguaçu, Baía de Guanabara, 2004.

Código	Nome	Nomenclatura Química
S1	Coprostanol	5 β -colest-3 β -ol
S2	Epi-coprostanol	5 β -colest-3 α -ol
S3	Epi-colestanol	5 α -colest-3 α -ol
S4	Coprostanona	5 β -colest-3-ona
S5	Colesterol	colest-5-en-3 β -ol
S6	Colestanol	5 α -colest-3 β -ol
S7	Colestanona	5 α -colest-3-ona
S8	Campesterol	24-metilcolest-5-en-3 β -ol
S9	Campestanol	24-metil-5 α -colest-3 β -ol
S10	Estigmasterol	24-etilcolest-5,22-dien-3 β -ol
S11	β -sitosterol	24-etilcolest-5-en-3 β -ol
S12	B-sitostanol	24-etilcolest-3 β -ol
S13	Dinosterol	4 α ,23,24-trimetil colest-22-en-3 β -ol
S14	Dinosterol-8(14)	4 α ,23,24-trimetil colest-8(14)-en-3 β -ol

5.4.1. Composição dos Esteróis Totais no Material Particulado da Água de Sub-Superfície

Foram filtradas, para obtenção da constituição orgânica do material particulado (MP) da área de estudo, amostras de água das estações 1 a 7 ao longo do estuário do Rio Iguaçu, coletadas, como já descrito, desde 6 km à montante da foz do rio até 2,5 km da foz em direção à baía. Os somatórios dos esteróis totais, da mesma forma que cada esterol, são apresentados normalizados para carbono orgânico particulado (em mg.g^{-1} COP) e em concentração absoluta ($\mu\text{g.L}^{-1}$). A distribuição geral deste somatório das concentrações de todos os 14 esteróis (Σ esteróis) é apresentada e discutida com base nas figuras a seguir e nas tabelas 7A a 9A no Apêndice.

É possível observar na figura 22 que o somatório dos esteróis (Σ esteróis) foi maior nas estações 4 e 1 em março e nas estações 1, 2 e 3 em setembro. Ressalta-se que na estação VI só houve amostragem em março. Destaca-se a estação 4 em março, que apresentou um aumento do Σ esteróis mesmo com decréscimo de COP, isto poderia sugerir que outras fases particuladas, por exemplo argilominerais, poderiam estar provendo superfícies de associação para os esteróis, mas como não sabemos se a capacidade de adsorção do Corg está saturada não podemos afirmar essa hipótese. O oposto é observado nas estações 5 e 7 em setembro, que apresentaram menores valores de Σ esteróis e picos de concentração de COP, sugerindo a menor importância dos esteróis na matéria orgânica desta estação.

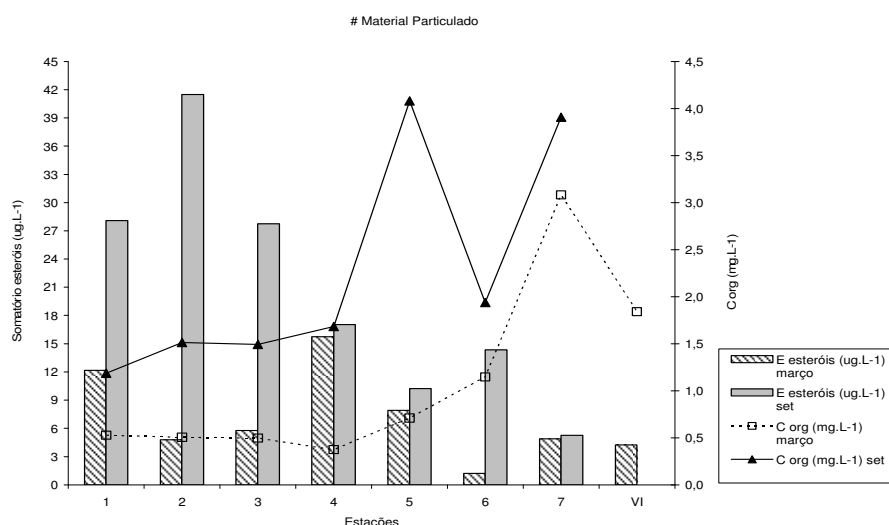


Figura 22: Distribuição espacial do somatório de esteróis (Σ em $\mu\text{g.L}^{-1}$) e do carbono orgânico particulado (COP em mg.L^{-1}) em 02 de março e 22 de setembro de 2004 nas amostras de material particulado do estuário do rio Iguaçu, Baía de Guanabara.

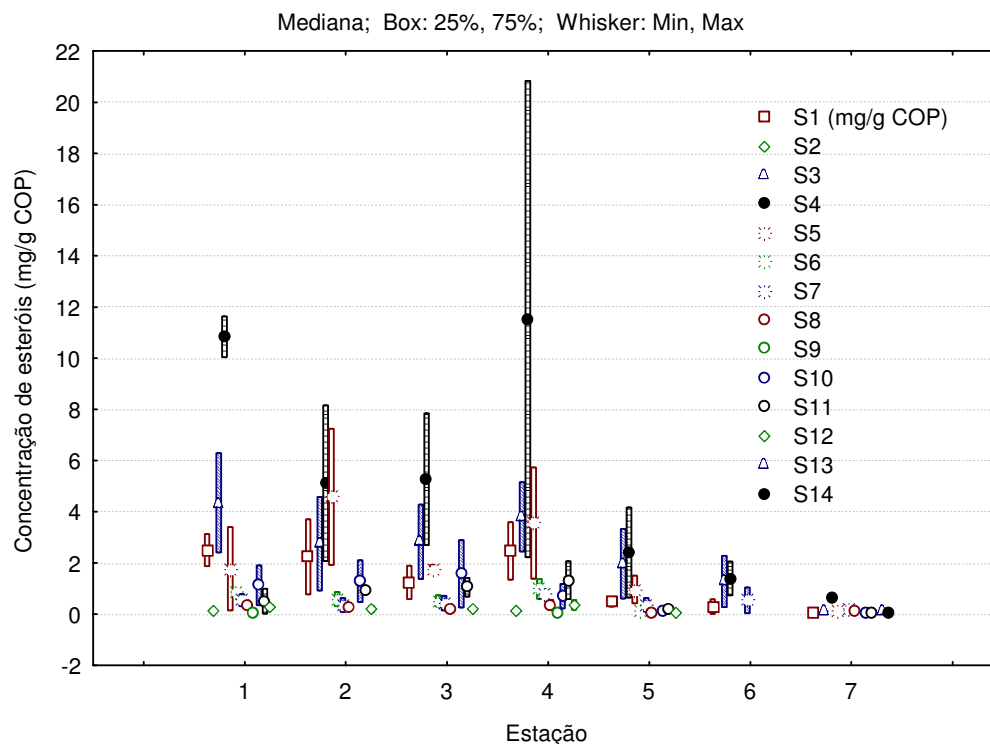


Figura 23: Distribuição espacial das medianas, percentis e máximos e mínimos das concentrações dos esteróis (mg.g^{-1} COP), considerando as amostragens de 02 de março e 22 de setembro de 2004, nas amostras de material particulado do estuário do Rio Iguaçu, Baía de Guanabara. *Legenda:* S1: Coprostanol (5β -coleston- 3β -ol); S2: Epi-coprostanol (5β -coleston- 3α -ol); S3: Epi-colestonol (5α -coleston- 3α -ol); S4: Coprostanona (5β -coleston-3-ona); S5: Colesterol (colest-5-en- 3β -ol); S6: Colestonol (5α -coleston- 3β -ol); S7: Colestonona (5α -coleston-3-ona); S8: Campesterol (24-metilcolest-5-en- 3β -ol); S9: Campestanol (24-metilcoleston- 3β -ol); S10: Estigmasterol (3β -Hidroxi-24-etil-5,22-colestadien); S11: β -sitosterol (24-etilcolest-5-en- 3β -ol); S12: β -sitostanol (24-etil- 5α -coleston- 3β -ol); S13: Dinosterol ($4\alpha,23,24$ -trimetilcolest-22-en- 3β -ol); S14: Dinosterol-8(14) ($4\alpha,23,24$ -trimetilcolest-8(14)-en- 3β -ol).

A figura 23 mostra a variação espacial das médias dos esteróis no material particulado considerando os dois períodos de amostragem. Observando-se esta figura e os dados tabelados no Apêndice, as principais características na distribuição dos esteróis associado ao material particulado em suspensão coletado no presente trabalho parecem ser:

- Há grande variabilidade nas concentrações de esteróis totais entre as duas campanhas (o mesmo vale para as concentrações em $\mu\text{g.L}^{-1}$), particularmente para os esteróis fecais.

- No geral, esses esteróis fecais apresentam um gradiente de concentração decrescente em direção às estações na baía, com exceção da estação 4.
- Entre todos os esteróis, o mais importante é a coprostanona, que apresenta variação entre $0,517 \text{ mg.g}^{-1} \text{ COP}$ (na estação 7 em setembro) e $20,828 \text{ mg.g}^{-1} \text{ COP}$ (na estação 4 em março). O mesmo gradiente decrescente em direção à baía, com entrada na estação 4 é observado.
- O epi-colestanol é um esterol que ainda não havia sido reportado para a Baía de Guanabara. Não é comumente encontrado em concentrações significativas no EB, mas é característico de ambientes com alta carga orgânica e eutrofizados. Suas características e possíveis origens serão discutidas no item 5.6. Apresentou concentrações consideravelmente altas, principalmente em setembro e nas estações fluviais. O valor máximo encontrado foi $6,293 \text{ mg.g}^{-1} \text{ COP}$ na estação 1 em setembro e o mínimo foi $0,100 \text{ mg.g}^{-1} \text{ COP}$ na estação 7, também em setembro. Alguns valores no ambiente estiveram acima da concentração encontrada para o EB ($4,056 \text{ mg.g}^{-1} \text{ COP}$), como nas estações 4 e 5 em março e nas estações 1, 2 e 3 em setembro.
- É surpreendente o comportamento do colesterol. Trata-se de um dos principais esteróis presentes no esgoto bruto e tem produção por diversas classes de organismos marinhos. No entanto, suas concentrações são baixas no sistema estudado e há pouca variação espacial. As prováveis causas para isto são as transformações por degradação da matéria orgânica, discutidas adiante, que levam ao decréscimo da concentração deste esterol no ambiente.
- Entre os fitoesteróis (S8 a S14), os mais abundantes são o estigmasterol (S10) e o β -sitosterol (S11), característicos de plantas superiores. No entanto, suas concentrações máximas ($2,89$ e $2,06 \text{ mg.g}^{-1} \text{ COP}$, respectivamente) são bem menores que as dos esteróis fecais. Os demais fitoesteróis (S8, S9, S12, S13 e S14) se mantiveram em concentrações baixas.
- A estação 7 chama atenção com valores muito baixos de esteróis nas duas campanhas.
- Todos os esteróis fecais - com exceção do epi-colestanol, que não é comum em esgotos - encontram-se, no sistema estuarino, em concentrações bastante inferiores às concentrações medidas no esgoto bruto. Portanto, há diluição significativa dos efluentes pelas águas fluviais, como era de se esperar. A

exceção está na estação 4, caracterizando a acentuada entrada de material fecal no local.

5.4.2. Composição dos Esteróis Totais no Sedimento Superficial

As amostras de sedimento superficial foram coletadas nas estações I a X na Baía de Guanabara, desde a foz do Rio Iguaçu até 5 km à leste e à oeste desta. Os esteróis totais e individuais, são apresentados normalizados para carbono orgânico, em mg.g^{-1} C e em concentrações absolutas ($\mu\text{g.g}^{-1}$) (tabelas 10A a 12A no Apêndice). Ressalta-se que as estações I, III e VII não foram amostradas em março.

De acordo com a figura 24, o Σ esteróis foi maior nas estações mais próximas à foz do Rio Iguaçu (II, III, IV e VI). Em geral, a distribuição espacial dos esteróis é similar ao do Corg, com exceção das estações III em setembro e IV em março. Nestas estações as maiores concentrações de esteróis totais correspondem a quedas nas concentrações de Corg. Como já dito, isto é mais um indicativo de que há outras fases ativas na sorção dos esteróis, podem ser óxidos de ferro, manganês ou alumínio, precipitados no estuário que mostram grande superfície ativa. No entanto, para confirmação dessa hipótese, um estudo da mineralogia das amostras deve ser executado.

Março é o período de chuvas, entretanto, o efeito de diluição das chuvas parece ser sobrepujado pela quantidade de material adicional carregado através do escoamento de superfície de áreas não alagadas na ausência de chuvas.

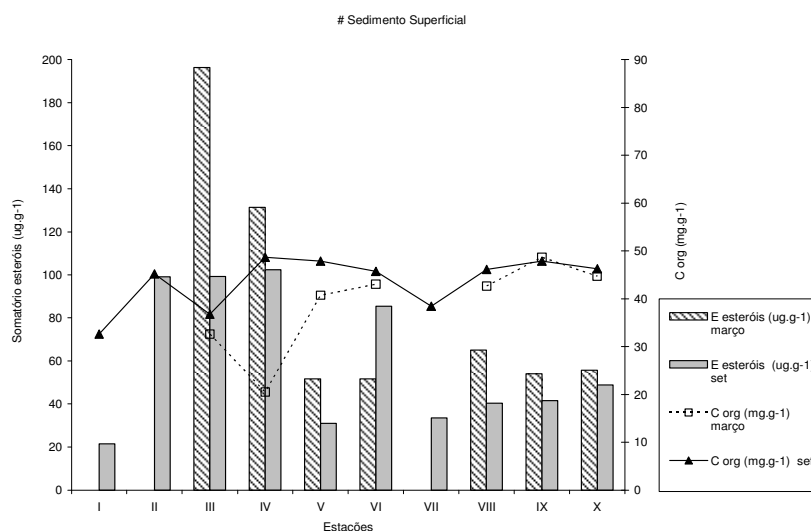


Figura 24: Representação gráfica da distribuição espacial do somatório (Σ) de esteróis ($\mu\text{g.g}^{-1}$) e do carbono orgânico (Corg em mg.g^{-1}), em 02 de março e 22 setembro de 2004, nas amostras de sedimento superficial do estuário do Rio Iguaçu, Baía de Guanabara.

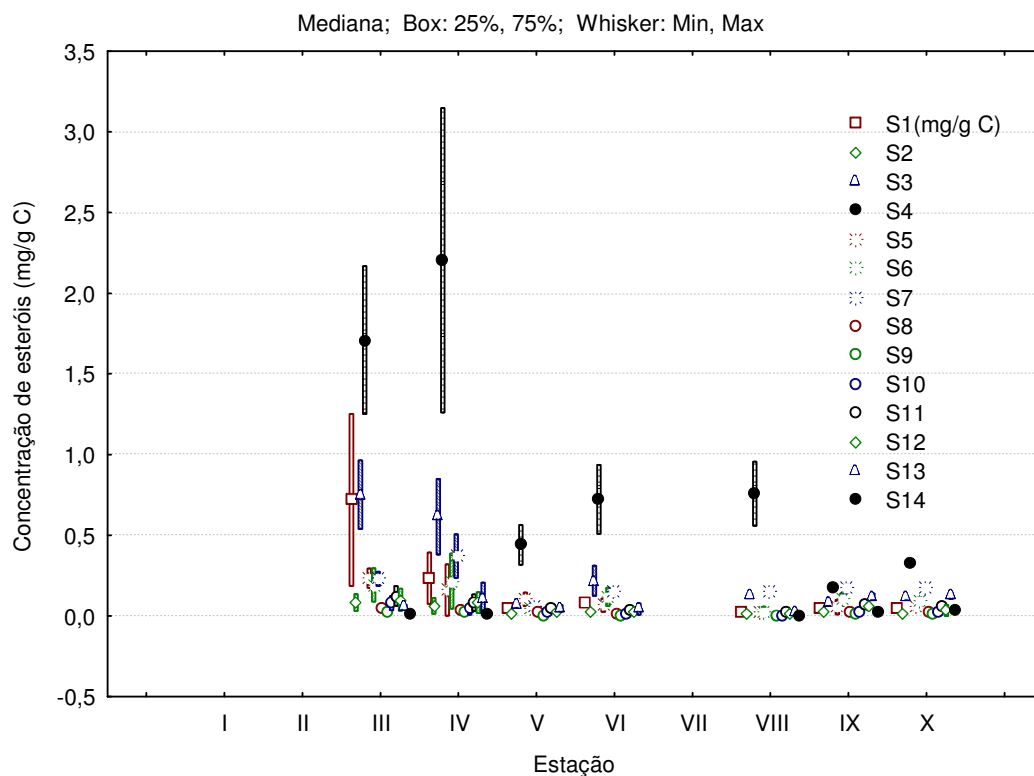


Figura 25: Distribuição espacial das medianas, percentis e máximos e mínimos das concentrações dos esteróis ($\text{mg.g}^{-1} \text{C}$), considerando as amostragens de 02 de março e 22 de setembro de 2004, nas amostras de sedimento superficial do estuário do Rio Iguaçu, Baía de Guanabara. *Legenda:* S1: Coprostanol (5β -colestan- 3β -ol); S2: Epi-coprostanol (5β -colestan- 3α -ol); S3: Epi-colestanol (5α -colestan- 3α -ol); S4: Coprostanona (5β -colestan-3-ona); S5: Colesterol (colest-5-en- 3β -ol); S6: Colestanol (5α -colestan- 3β -ol); S7: Colestanona (5α -colestan-3-ona); S8: Campesterol (24-metilcolest-5-en- 3β -ol); S9: Campestanol (24-metilcolest- 3β -ol); S10: Estigmasterol (3β -Hidroxi-24-etil-5,22-colestadien); S11: β -sitosterol (24-etilcolest-5-en- 3β -ol); S12: β -sitostanol (24-etil- 5α -colestan- 3β -ol); S13: Dinosterol ($4\alpha,23,24$ -trimetilcolest-22-en- 3β -ol); S14: Dinosterol-8(14) ($4\alpha,23,24$ -trimetilcolest-8(14)-en- 3β -ol).

A figura 25 mostra a variação espacial das médias dos esteróis no sedimento superficial para os dois períodos de amostragem. Considerando essa figura e os dados tabelados no Apêndice, as principais características da distribuição dos esteróis no sedimento coletado no presente trabalho são:

- Em geral, as concentrações dos esteróis não foram tão altas como no material particulado e foram maiores em março. As concentrações de todos os esteróis,

exceto do dinosterol e dinosterol-8(14), estiveram sempre bem abaixo das concentrações encontradas no esgoto bruto.

- Existe um gradiente crescente dos valores de esteróis nas estações I a III ou I a IV, onde foram determinadas as concentrações máximas; a partir daí há um decréscimo até as estações IX ou X. Entretanto, para alguns esteróis, nas estações V ou VI valores mínimos são encontrados.
- Os esteróis mais abundantes no sedimento superficial são a coprostanona e o epi-colestanol, os quais apresentaram maiores variações entre as estações. A coprostanona mostra variação entre 0,016 mg.g⁻¹ C (na estação I em setembro) e 3,147 mg.g⁻¹ C (na estação IV em março).
- A presença de epi-colestanol em concentrações consideravelmente altas, principalmente em setembro e nas estações fluviais, no sedimento, pode indicar degradação anaeróbica do colesterol *in situ*. Suas concentrações variaram entre 0,057 mg.g⁻¹ C na estação V em setembro e 0,963 mg.g⁻¹ C na estação III em março.
- O colesterol apresentou valor mediano de 0,099 mg.g⁻¹ C, que é baixo em relação aos outros esteróis. Atingiu valores mínimos em setembro, quando sua concentração esteve abaixo do limite de detecção na estação IV. Chega a ser superado em abundância pelo colestanol, um estanol naturalmente derivado de sua degradação. Este fato, aliado à presença de altas concentrações de coprostanona, epi-colestanol e colestanol, indicam a forte degradação deste estanol no sedimento.
- Dos fitoesteróis β -sitosterol (S11) e β -sitostanol (S12) apresentaram maiores concentrações, ambos com valores bastante similares. A maior concentração de β -sitosterol ocorreu na estação III, 0,184 mg.g⁻¹ C, valor uma ordem de grandeza menor que para o material particulado.
- O fitoesterol dinosterol mostrou concentrações acima do LQ em todas as estações, diferente do que ocorreu no material particulado. O valor máximo também ocorreu em março, na estação IV, 0,206 mg.g⁻¹ C. É ressaltado aqui que este estanol não foi encontrado no EB, como esperado já que é derivado de algas. Sua distribuição espacial mostrou-se um pouco diferente das dos demais esteróis, com as maiores concentrações na baía longe da foz do rio, salvo em março, cuja concentração máxima atingida foi na estação IV, a leste da foz.

5.4.3. Contribuição Relativa dos Esteróis

Nas figuras 26 e 27 são apresentadas as relações percentuais de cada esterol para o Σ esteróis de cada grupo (esteróis fecais e fitoesteróis) nas amostras de MP, de EB e de sedimento. Essa relação foi calculada com as concentrações em unidades absolutas: $\mu\text{g.L}^{-1}$ para material particulado e $\mu\text{g.g}^{-1}$ para sedimento superficial, gerando os gráficos a seguir.

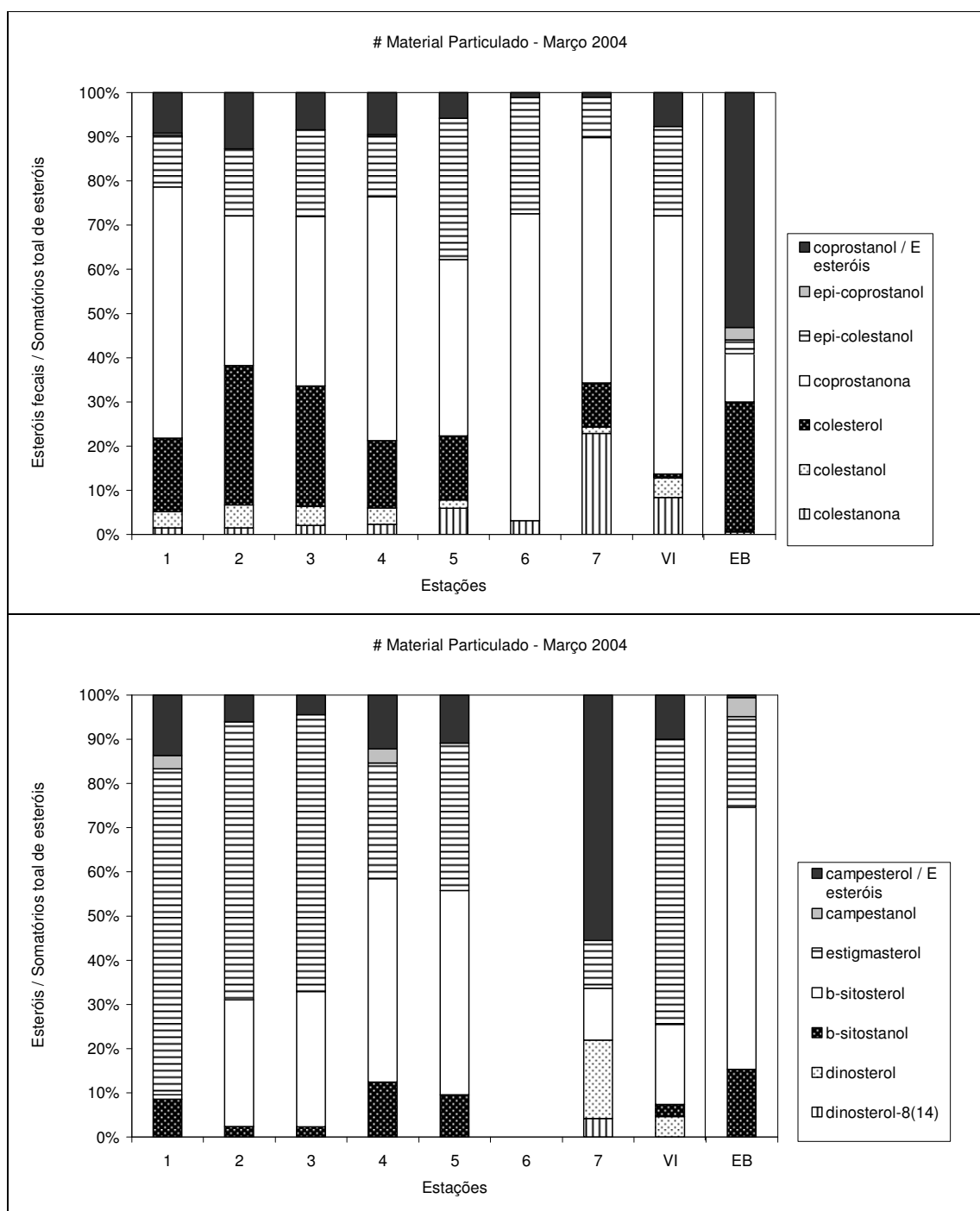


Figura 26: Contribuição relativa de cada esteroide para o somatório (Σ) de esteróis nas amostras de material particulado no estuário do Rio Iguaçu, Baía de Guanabara, em 02 de março de 2004; e no Esgoto Bruto (EB) da ETIG.

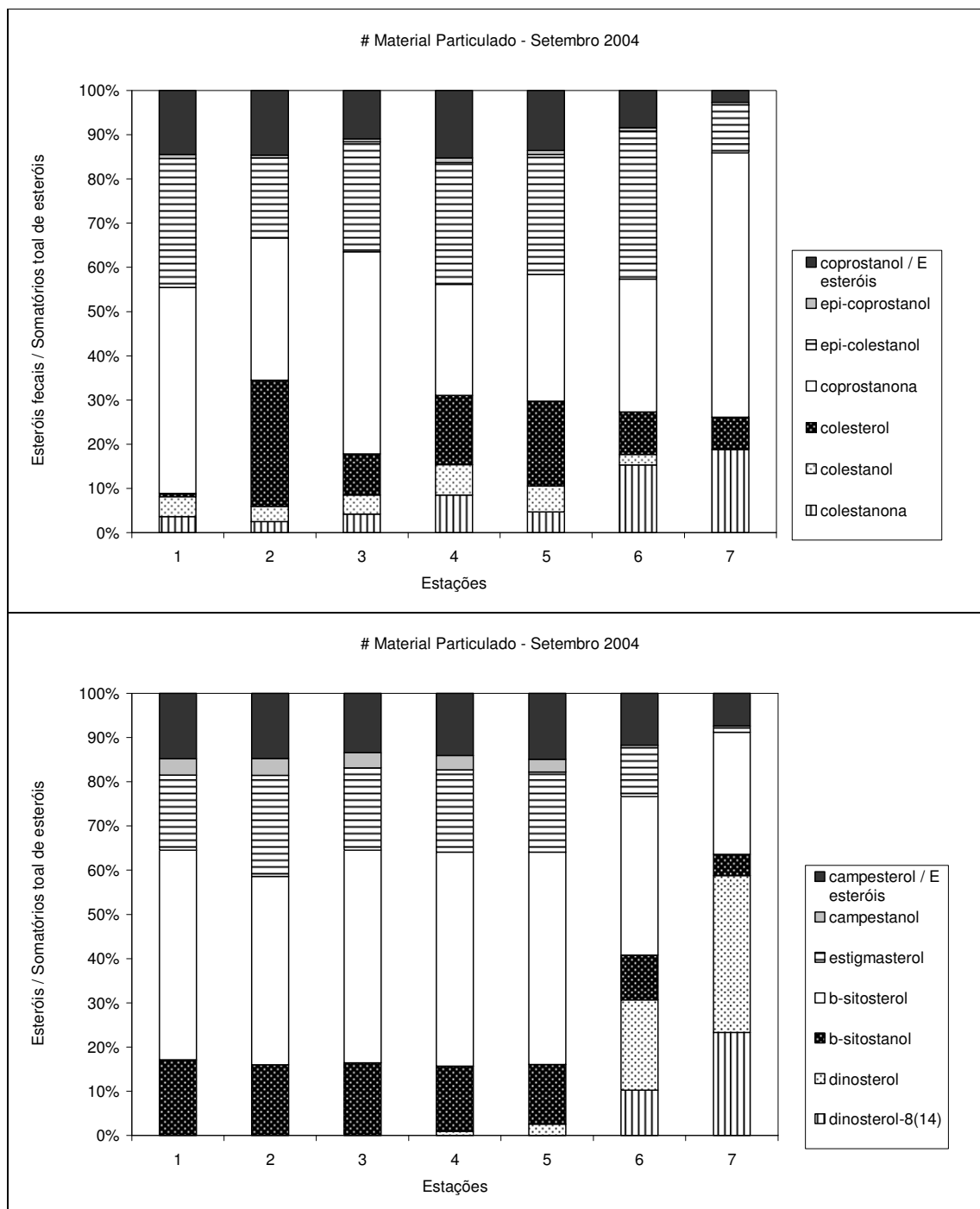


Figura 27: Contribuição relativa de cada esterol para o somatório (Σ) de esteróis nas amostras de material particulado no estuário do Rio Iguaçu, Baía de Guanabara, em 22 de setembro de 2004; e no Esgoto Bruto (EB) da ETIG.

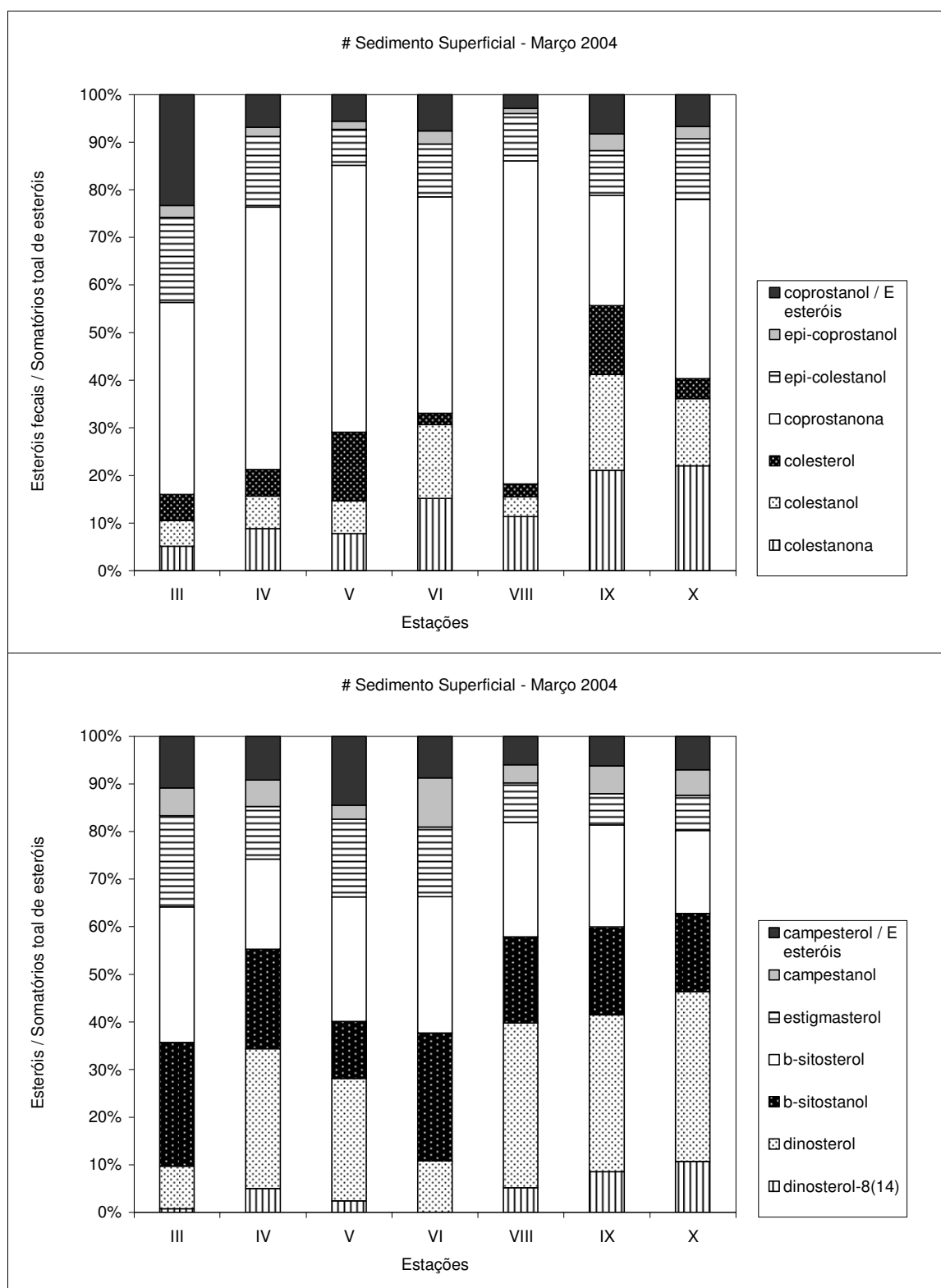
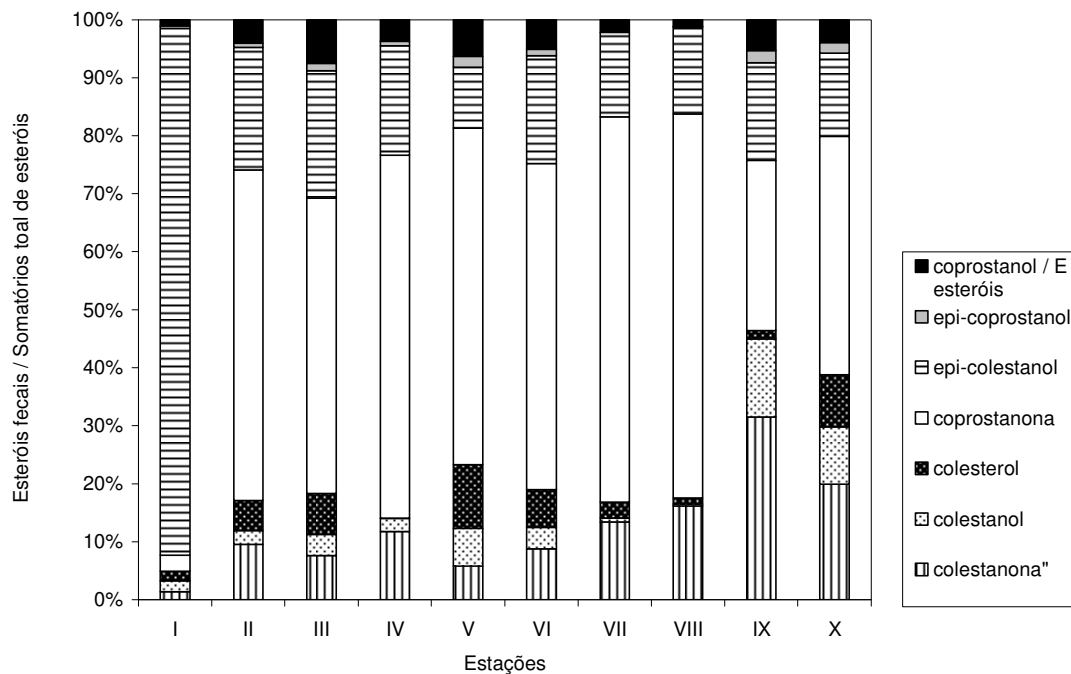


Figura 28: Contribuição relativa de cada esteroide para o somatório (Σ) de esteróis nas amostras de sedimento superficial no estuário do Rio Iguaçu, Baía de Guanabara, em 02 de março de 2004.

Sedimento Superficial - Setembro 2004



Sedimento Superficial - Setembro 2004

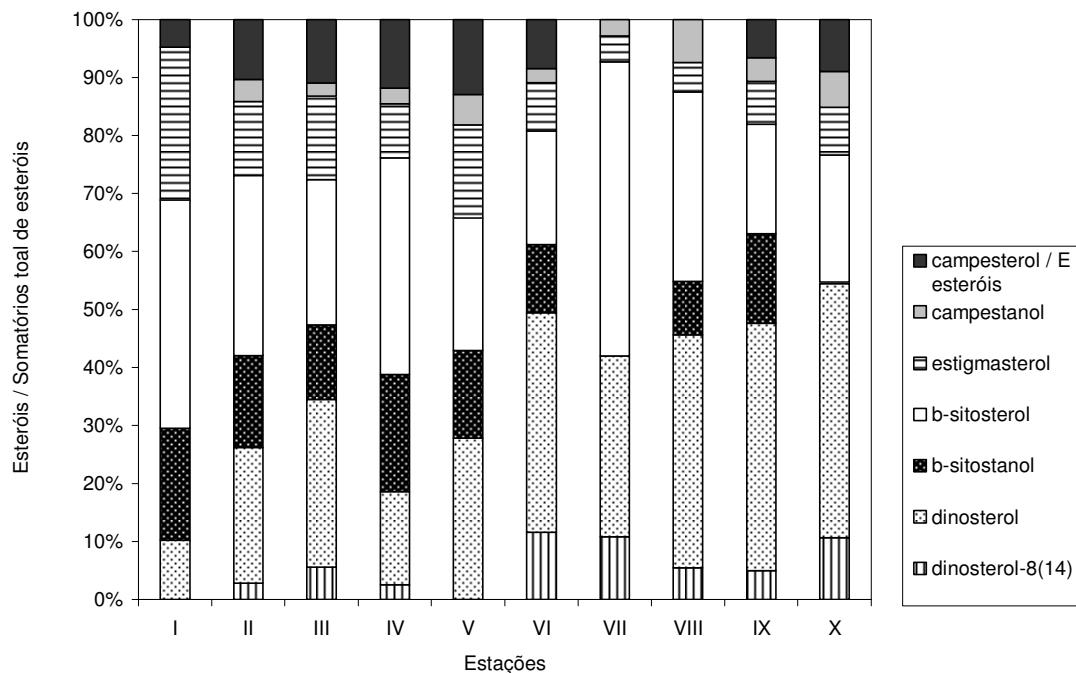


Figura 29: Contribuição relativa de cada esterol para o somatório (Σ) de esteróis nas amostras de sedimento superficial no estuário do Rio Iguaçu, Baía de Guanabara, em 22 de setembro de 2004.

Tabela 15: Importância de cada esterol fecal na contribuição relativa do somatório (Σ) de esteróis fecais para cada estação de amostragem do Rio Iguaçu, Baía de Guanabara, em 02 de março e 22 de setembro de 2004, para as amostras de material particulado e sedimento superficial.

Estação	MP março	MP setembro	Sedimento março	Sedimento setembro
1	S4>S5>S3>S1>S6>S7	S4>S3>S1>S6>S7	NC	NC
2	S4>S5>S3>S1>S6>S7	S4>S5>S3>S1>S6>S7	NC	NC
3	S4>S5>S3>S1>S6>S7	S4>S3>S1>S5>S7>S6	NC	NC
4	S4>S5>S3>S1>S6>S7	S3>S4>S5>S1>S7>S6>S2	NC	NC
5-I	S4>S3>S5>S7>S1>S6	S4>S3>S5>S1>S6>S7	NC	S3>S4>S6>S5>S7>S1
6-II	S4>S3>S7>S1	S3>S4>S7>S5>S1>S6	NC	S4>S3>S7>S5>S1>S6
7-III	S4>S7>S5>S3>S6>S1	S4>S7>S3>S5>S1	S4>S1>S3>S5>S6>S7>S2	S4>S3>S1>S7>S5>S6
IV	NC	NC	S4>S3>S7>S1>S6>S5>S2	S4>S3>S7>S1>S6
V	NC	NC	S4>S5>S7>S3>S6>S1>S2	S4>S5>S3>S1>S6>S7>S2
VI	S4>S3>S7>S1>S6>S5	NC	S4>S6>S7>S3>S1>S2>S5	S4>S3>S7>S5>S1>S6>S2
VII	NC	NC	NC	S4>S3>S7>S5>S1
VIII	NC	NC	S4>S7>S3>S6>S1>S5>S2	S4>S7>S3>S1>S5
IX	NC	NC	S4>S7>S6>S5>S3>S1>S2	S7>S4>S3>S6>S1>S2>S5
X	NC	NC	S4>S7>S6>S3>S1>S5>S2	S4>S7>S3>S6>S5>S1>S2
ETIG	S1 > S5 > S4 > S11 > S3 > S2 > S7 > S6			

NC – Amostra Não Coletada.

S1: Coprostanol (5 β -colestano-3 β -ol); S2: Epi-coprostanol (5 β -colestano-3 α -ol); S3: Epi-colestanol (5 α -colestano-3 α -ol); S4: Coprostanona (5 β -colestano-3-ona); S5: Colesterol (colest-5-en-3 β -ol); S6: Colestanol (5 α -colestano-3 β -ol); S7: Colestanona (5 α -colestano-3-ona); S11: β -sitosterol (24-etilcolest-5-en-3 β -ol);

O esterol com maior contribuição relativa para as amostras de material particulado e sedimento, em geral, é a coprostanona. No MP a abundância relativa da coprostanona atinge 70 % $\sum$ esteróis. No sedimento as maiores contribuições deste esterol são nas estações da baía, perto dos 60 %. Grimalt *et al.* (1990) observam que altas concentrações de estanoanas parecem corresponder ao alto grau de poluição fecal.

Apesar da contribuição relativa de epi-colestanol (S3) para o EB ser pequena (2,7 % $\sum$ esteróis), no MP essa contribuição é bastante grande, sendo o segundo esterol mais abundante, atingindo níveis de 30 % $\sum$ esteróis. No sedimento essa contribuição também é importante, na faixa dos 20 %, com destaque para a estação I em setembro, cuja contribuição foi maior que 80 %.

A distribuição e contribuição relativa do colesterol (S5), por ser o precursor dos demais, é muito importante para a compreensão da dinâmica dos esteróis no meio ambiente. No MP é o terceiro esterol mais abundante, atingindo o mesmo valor do EB. Entretanto, em algumas estações apresenta contribuição relativa muito baixa (< 5 %). Ressalta-se a ausência deste esterol na estação 6 em março. Observa-se uma tendência de decréscimo de sua contribuição em direção à baía. No sedimento, o colesterol apresenta uma contribuição sempre abaixo de 15 %, o que pode refletir degradação, como visto nas comparações das concentrações.

O colestanol (S6) apresentou maior contribuição relativa no sedimento em relação ao MP, alcançando 14 % na estação VI. As estações IX e X apresentaram elevação na abundância deste esterol, entre 8 e 12 %. As maiores fontes de colestanol para os sedimentos marinhos são os dinoflagelados (Robinson *et al.*, 1984). Mas também podem ocorrer em menor proporção em diatomáceas (Barrett *et al.*, 1995 *apud* Volkman *et al.*, 1998). Podem ainda ter origem diagenética, já que constituem a via natural da redução bacteriana do colesterol (Nishimura e Koyama, 1977; Wakeham, 1987; Grimalt *et al.*, 1990).

Lopes (2005) reporta a similaridade na distribuição de colestanol e dinosterol em testemunhos da zona costeira adjacente à Baía de Guanabara. Uma alta correlação entre estes dois esteróis foi obtida nas amostras de sedimento do presente trabalho ($R = 0,64$ e $p = 0,006$) o que sugere uma origem algal principal de ambos os compostos. Para o estuário do Rio Iguaçu as concentrações são bem mais baixas que as da zona costeira adjacente.

É sugerido então, que a elevação da contribuição relativa de colestanol nas estações IX e X seja proveniente do aporte biogênico autóctone, derivado da

comunidade fitoplanctônica, possivelmente de dinoflagelados. Na estação IV pode ocorrer também o aporte biogênico de colestanol; ou, mais provavelmente, o colestanol pode ser originado da redução anaeróbica *in situ* do colesterol.

β -sitosterol (S11) apresentou contribuição relativa de 6,4 % na Σ esteróis no EB. No MP a contribuição relativa mediana foi de 4,5 %, maior na foz do rio (estação VI). No sedimento esta contribuição foi maior nas estações IX e X (de 5 a 8 % Σ esteróis). Este esterol é associado comumente a plantas superiores (isômero 24 α) (Volkman, 1986), porém também é encontrado em muitas microalgas (isômero 24 β) (Barrett *et al.*, 1995 *apud* Volkman *et al.*, 1998). Pollard *et al.* (2001) reportaram para o estuário do Rio Bremer, uma tendência na distribuição espacial de β -sitosterol semelhante à encontrada neste estudo para o MP: gradiente de concentração decrescente do rio à baía com elevação nas concentrações nas estações mais distantes da foz do rio e maiores concentrações no período seco. O autor reporta a ocorrência de β -sitosterol em estações fluviais que sofrem influência do despejo de efluentes domésticos, atribuindo sua origem ao consumo de vegetais por humanos.

Dinosterol (S13) e dinosterol-8(14) (S14) são fitoesteróis principalmente indicadores de dinoflagelados (Volkman, 1986; Bayona *et al.*, 1989), mas também são sintetizados em pequena quantidade por diatomáceas e primnesiófitas (Volkman, 1986). Neste trabalho, suas contribuições no material particulado foram importantes somente nas estações da baía. Já no sedimento tais contribuições foram praticamente nulas nas estações fluviais, porém acrescidas nas estações mais distantes da foz do Rio Iguaçu.

Foi encontrada boa correlação estatística direta entre a clorofila *c* e o dinosterol do MP ($R = 0,90$ e $p = 0,037$). Como visto anteriormente, a clorofila *c* é o pigmento mais abundante das algas cromófitas (incluindo os dinoflagelados). Como a clorofila *c* também foi mais abundante nas estações da baía, a ocorrência de dinoflagelados na região é corroborada.

Os dinoflagelados são os principais organismos constituintes do *bloom* de algas conhecido por “marés vermelhas” (Odum, 1988). Quando presentes em altas concentrações, os dinoflagelados indicam eutrofização do ambiente (FEEMA, 1998).

De acordo com a caracterização físico-química e complementar da área de estudo neste trabalho, as concentrações de OD e de clorofilas foram maiores em setembro. Da mesma forma, o nível de eutrofização do ambiente foi considerado maior em setembro. Os resultados dos fitoesteróis confirmam esta tendência de maior eutrofização do estuário do rio Iguaçu no período estudado. Pelas baixas concentrações de fitoesteróis

em geral presentes no MP, assim como as baixas concentrações de clorofilas, o processo de eutrofização se limitaria às estações 6 e principalmente 7. Contudo, a presença dos fitoesteróis na maioria das amostras de sedimento, pode sugerir um histórico recente do processo na baía.

Com a avaliação integrada das tendências descritas para cada esterol, observa-se, de forma geral, maior abundância de esteróis em março no sedimento e no MP e os maiores somatórios nas estações fluviais ou na foz do rio. Isto sugere que a distância em relação à fonte parece reger a distribuição dos esteróis.

São observados também possíveis locais de deposição preferencial, como a estação IV; e a presença de matéria orgânica vegetal alóctone, terrestre ou proveniente de outras regiões da baía, direcionadas em especial para as estações IX e X.

5.5. ÍNDICES DE IMPACTO APLICADOS AO AMBIENTE

Diversos índices considerando razões de concentração de diferentes marcadores moleculares podem ser utilizados tanto na avaliação do grau de impacto do ecossistema como para avaliar transformações diagenéticas dessas moléculas e, assim, obter informações sobre sua persistência no ambiente (Takada e Eganhouse, 1998).

No presente trabalho, foram calculados diversos índices comumente encontrados na literatura, de forma a avaliar qual (ou quais) deles apresenta melhor resposta para o ambiente de estudo. Uma lista dos índices utilizados, assim como as informações ambientais que podem ser obtidas de cada um deles, estão apresentados na tabela 16. Os resultados encontrados para as amostras de material particulado em suspensão e sedimentos coletados no presente trabalho estão apresentados nas tabelas 17 e 18.

Os índices I1 e I2 consideram razões entre os isômeros derivados do colesterol (I1) e colestano (I2) (Grimalt *et al.*, 1990). Esses índices são largamente utilizados, e se considera que valores elevados ($> 0,7$) de I1 ou I2 são indicadores de contaminação crônica no meio ambiente (Grimalt *et al.*, op. cit.), embora em ambientes tropicais há indicações de que esse critério pode ser muito restritivo (Isobe *et al.*, 2002; Carreira *et al.*, 2004).

No presente trabalho, o I1 e I2 calculados para o MPS apresentaram valores coerentes com o grau de contaminação do estuário. Foram consideradas contaminadas

por esgotos domésticos todas as amostras, com exceção da estação 7 em março e da estação 6 em setembro (tabela 17). Em muitas dessas amostras, o valor de I2 é semelhante ao obtido para o esgoto bruto (0,95). No EB não foi calculado I1 devido à não detecção de colestanol (S6).

Mesmo com a indicação de contaminação, os valores de I1 podem ser considerados baixos, já que foram muito próximos ao limite de 0,7. Na estação 4, por exemplo, com elevadas concentrações de coprostanol e com outros indicadores que demonstram tratar-se de um local altamente degradado (ver discussão no item 5.1 – caracterização do ambiente), o I1 foi de 0,69, valor limítrofe do índice.

Para os sedimentos, o I2 indica contaminação na grande maioria das amostras fluviais, com valores menores (entre 0,4 e 0,67) para as amostras da baía (IX e X). Por outro lado, para o I1 foram encontrados valores inferiores ao limite de contaminação em quase todas as amostras. Esses resultados intermediários para I1 em sedimento, mesmo em locais com altas concentrações de coprostanol, também foram encontrados anteriormente na Baía de Guanabara (Carreira *et al.*, 2004), e corrobora a sugestão desses autores de uma revisão do critério para I1 em sistemas tropicais, que deveria ser de 0,5 devido ao efeito da maior produção diagenética do colestanol devido à intensa atividade microbiana em tais sistemas.

Tabela 16: Índices de impacto (I1 a I9): relações entre esteróis aplicados neste estudo.

Índices	I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8	I9
Autores	Grimalt <i>et al.</i> (1990)	Grimalt <i>et al.</i> (1990)	Takada <i>et al.</i> (1994)	Hatcher e McGilivray (1979)	In Readman <i>et al.</i> (2005)	Chaloux <i>et al.</i> (1995)	Writer <i>et al.</i> , 1995 <i>apud</i> Takada e Eganhouse (1998)	Venkatesan e Santiago (1989)	Venkatesan e Kaplan (1990)
Indicativos	Redução <i>in situ</i> de S5		Contribuição de esgoto	Contribuição de esgoto na MO	Via degradação preferencial e cont. esgoto		Contribuição de esgoto	Indicação de esgoto tratado	Esgoto X dinoflagelados
Cálculos	$S1/(S1+S6)$	$S4/(S4+S7)$	$S1/S5$	$S1/\sum \text{esteróis (\%)}$	$S4/S1$	$S5/(S5+S6)$	$S1/(S5+S6)$	$S1/S2$	$S1/(S13+S14)$
Respostas	>0,7: C <0,3: NC	>0,7: C <0,3: NC	>1: C	>5-6 %: C	Baixo: C (aqui, < 1 – da ordem de EB)	> 0,7: C < 0,7: redução <i>in situ</i> de S5 ou <i>input</i> de S6 biogênico	Alto: C (aqui, > 1 – da ordem de EB)	> 0,9-1: C	Alto: C (aqui, > 1)

Legenda: C - Contaminado por esgoto doméstico; NC – Não Contaminado por esgoto doméstico;

S1: Coprostanol (5 β -coleston-3 β -ol); S2: Epi-coprostanol (5 β -coleston-3 α -ol); S3: Epi-colestonol (5 α -coleston-3 α -ol); S4: Coprostanona (5 β -coleston-3-ona); S5: Colesterol (colest-5-en-3 β -ol); S6: Colestonol (5 α -coleston-3 β -ol); S7: Colestonona (5 α -coleston-3-ona); S8: Campesterol (24-metilcolest-5-en-3 β -ol); S9: Campestanol (24-metilcoleston-3 β -ol); S10: Estigmasterol (3 β -Hidroxi-24-etil-5,22-colestadien); S11: β -sitosterol (24-etilcolest-5-en-3 β -ol); S12: β -sitostanol (24-etil-5 α -coleston-3 β -ol); S13: Dinosterol (4 α ,23,24-trimetilcolest-22-en-3 β -ol); S14: Dinosterol-8(14) (4 α ,23,24-trimetilcolest-8(14)-en-3 β -ol).

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), nos dois períodos de coleta (março e setembro de 2004).

Estação	Σ esteróis (mg.g ⁻¹ COP)	I1	I2	I3	I4 (%)	I5	I6	I7	I8	I9
Março										
1	23,05	0,71	0,97	0,55	8,13	6,20	0,82	0,45	21,89	-
2	9,46	0,71	0,96	0,41	8,27	2,65	0,86	0,35	-	-
3	11,66	0,66	0,95	0,31	5,10	4,54	0,86	0,27	-	-
4	42,20	0,72	0,96	0,63	8,52	5,79	0,81	0,51	24,74	-
5	11,15	0,76	0,87	0,41	5,49	6,80	0,89	0,36	-	-
6	1,07	-	0,96	-	1,18	58,71	-	-	-	-
7	1,59	0,42	0,71	0,11	0,87	52,26	0,87	0,09	-	0,21
VI	2,31	0,63	0,87	8,82	4,93	7,59	0,16	1,44	-	2,98
EB (ETIG)	147,71	-	0,95	1,82	47,40	0,21	0,99	1,81	18,66	-
Setembro										
1	23,66	0,76	0,93	19,77	13,23	3,21	0,14	2,73	16,37	-
2	27,43	0,81	0,93	0,51	13,52	2,20	0,89	0,46	25,63	-
3	18,61	0,72	0,92	1,18	10,13	4,16	0,69	0,81	17,78	-
4	10,12	0,69	0,75	0,97	13,42	1,65	0,70	0,68	14,32	118,79
5	2,51	0,70	0,86	0,71	12,21	2,11	0,77	0,54	14,90	46,30
6	7,41	0,78	0,66	0,88	7,78	3,55	0,80	0,71	12,64	3,12
7	1,34	-	0,76	0,36	1,70	22,64	-	0,36	-	0,08

Os valores em vermelho indicam contaminação por esgoto. Cada índice está descrito na tabela 16.

Tabela 18: Valores dos Índices baseados nas concentrações médias dos esteróis no sedimento superficial do estuário do Rio Iguaçu, Baía de Guanabara, nos dois períodos de coleta (março e setembro de 2004), estações de I a X.

Estação	Σ esteróis (mg.g ⁻¹ C)	I1	I2	I3	I4 (%)	I5	I6	I7	I8	I9
Março										
I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
III	6,02	0,81	0,89	4,26	20,78	1,73	0,50	2,13	9,25	19,95
IV	6,41	0,50	0,86	1,23	6,11	8,03	0,45	0,56	3,53	1,63
V	1,27	0,45	0,88	0,39	4,43	10,04	0,68	0,26	3,22	0,77
VI	1,20	0,33	0,75	3,28	7,12	5,96	0,13	0,43	2,73	9,90
VII	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VIII	1,52	0,41	0,86	1,09	2,68	23,34	0,39	0,43	2,68	0,87
IX	1,11	0,29	0,52	0,57	5,11	2,80	0,42	0,24	2,33	0,32
X	1,25	0,32	0,63	1,59	4,48	5,64	0,23	0,37	2,53	0,29
Setembro										
I	0,66	0,37	0,67	0,65	0,97	2,51	0,47	0,31	-	0,87
II	2,19	0,63	0,86	0,78	3,83	14,03	0,68	0,53	5,79	2,64
III	2,70	0,68	0,87	1,06	6,87	6,75	0,66	0,70	5,90	2,22
IV	2,10	0,62	0,84	43,87	3,60	16,68	0,04	1,59	5,16	4,85
V	0,65	0,50	0,91	0,58	5,36	9,10	0,63	0,36	3,45	1,22
VI	1,87	0,58	0,87	0,79	4,57	10,98	0,63	0,50	4,79	0,85
VII	0,87	0,77	0,83	0,78	2,03	30,27	0,81	0,64	-	0,67
VIII	0,87	0,79	0,80	1,15	1,14	55,88	0,76	0,88	18,26	0,73
IX	0,87	0,28	0,48	3,75	3,86	5,53	0,10	0,36	2,49	0,30
X	1,06	0,29	0,67	0,44	3,07	10,38	0,48	0,21	2,17	0,25

Os valores em vermelho indicam contaminação por esgoto. Cada índice está descrito na tabela 16.

O índice **I3** é a relação entre coprostanol e colesterol, que são os principais esteróis em esgotos domésticos (Quéméneur e Marty, 1992; Mudge e Bebianno, 1997). Em locais contaminados por esgoto doméstico, o I3 é superior a 1,0 (Quéméneur e Marty, 1994; Takada *et al.*, 1994; Fattore *et al.*, 1996). Para esse índice, foram encontrados valores relativamente baixos no MPS, principalmente nas amostras coletadas em março (tabela 17). Já para o sedimento, os valores de I3 foram mais elevados, com indicação de contaminação em boa parte das amostras (tabela 18).

As respostas contraditórias de I1 e I3 para as amostras de sedimento podem estar relacionadas a diagênese dos esteróis: a produção de colestano (diminui I1) e coprostanol (aumenta I3) seriam decorrentes da transformação microbiana do colesterol. No material particulado, este processo parece não ser significativo, pois não haveria produção de colestano (portanto valores mais altos para I1) ou degradação do colesterol (valores de I3 semelhantes ao do esgoto bruto). No entanto, é necessária a realização de experimentos em laboratório, que incluam a caracterização do estado de alteração do esgoto bruto, para verificar esta hipótese.

De uma forma geral, os índices I4, I5, I6, I7 e I8 também refletem os efeitos da diagênese sobre a transformação dos esteróis no sistema estuarino Iguaçu-Sarapuí. Em muitos casos, a interpretação dos resultados gerados por esses índices são concordantes com a discussão baseada em I1-I3, mas como não são conhecidos os processos microbianos específicos atuando no sistema, em alguns casos há contradições entre os índices.

Mais recentemente, Mudge e Duce (2005) propuseram a comparação das razões epi-coprostanol/coprostanol e coprostanol/colesterol para avaliar a presença de esgoto em diferentes níveis de transformação natural ou que tenha sido tratado antes do lançamento. Os resultados encontrados (figura 30) são concordantes com a discussão anterior, uma vez que as amostras de material particulado se apresentam muito próximas ao do esgoto bruto, indicando pequena degradação, enquanto no sedimento há uma tendência crescente de degradação em direção à baía. Destacam-se as estações IV (sedimento) e 1 (material particulado), coletadas em setembro, com índices bem superiores aos encontrados no esgoto bruto da ETIG. Possivelmente, trata-se de material fecal que não sofreu qualquer tipo de degradação, tendo sido lançado muito recentemente.

No sedimento, as amostras apresentam maior razão epi-coprostanol/coprostanol. Pode ocorrer a deposição de epi-coprostanol (deposição de esgoto tratado) ou a redução

The figure is a scatter plot with an inset. The main plot's x-axis is 'coprostanol/colesterol' (ranging from 0 to 50) and the y-axis is 'epi-coprostanol/coprostanol' (ranging from 0.00 to 0.50). An inset plot shows a zoomed-in view of the region where both ratios are low (x: 0.0 to 2.0, y: 0.00 to 0.10). A box labeled 'Esgoto tratado ou anterior' points to the inset. A box labeled 'Esgoto não tratado' is located in the lower right of the main plot. Data points are labeled with Roman numerals I through X. Points I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, and X are represented by solid black squares. Points 1, 2, 3, 4, 5, and 6 are represented by open squares. Points I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, and X are clustered in the lower left of the main plot. Points 1, 2, 3, 4, 5, and 6 are clustered in the upper left of the main plot. Point 1 is also located in the lower right of the main plot. Point IV is located in the lower right of the main plot. Point EB is located in the upper right of the main plot. A circle highlights the cluster of points I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, and X. An arrow points from this circle to the inset plot.

Label	coprostanol/colesterol	epi-coprostanol/coprostanol	Category
I	~0.5	~0.45	Treated
II	~0.8	~0.42	Treated
III	~4.5	~0.10	Treated
IV	~45	~0.18	Treated
V	~0.5	~0.30	Treated
VI	~1.0	~0.20	Treated
VII	~1.5	~0.38	Treated
VIII	~1.2	~0.35	Treated
IX	~0.5	~0.40	Treated
X	~1.5	~0.40	Treated
1	~20	~0.02	Untreated
2	~0.8	~0.04	Treated
3	~1.2	~0.055	Treated
4	~0.8	~0.07	Treated
5	~0.7	~0.065	Treated
6	~0.9	~0.08	Treated
EB	~1.8	~0.055	Untreated

Figura 30: Comparação entre as razões epi-coprostanol/colesterol e coprostanol/colesterol para as amostras de MPS (símbolos brancos) e sedimento (símbolos pretos) para as duas campanhas realizadas. As amostras sublinhadas são da amostragem de 22 de setembro de 2004.

5.6. Avaliação dos Esteróis Fecais no Ambiente

É necessária a discussão mais aprofundada dos esteróis fecais de maior significância no ambiente estudado, os marcadores de contaminação por esgoto doméstico, pois constituem o principal objetivo desta dissertação.

Através da análise das figuras 26 a 29 e da tabela 19, é possível compreender a importância relativa dos diferentes esteróis fecais em cada estação de amostragem, a sinergia entre eles e suas possíveis interações com o ambiente.

Coprostanol (S1):

Neste estudo, na estação 1, localizada no Rio Iguaçu a 6,5 km da entrada da Baía de Guanabara, as altas concentrações de coprostanol no material particulado provavelmente são oriundas do aporte direto de esgotos domésticos de uma área carente de saneamento básico adequado. Pode-se notar, conforme já indicado pelos resultados apresentados, que, ao longo do rio, entre as estações 1 a 3, as concentrações médias de coprostanol decrescem, o que reflete o distanciamento das fontes de contaminação fecal.

Na estação 4, as concentrações extremamente elevadas também são derivadas do aporte direto de esgotos no canal Sarapuí, mas é possível que haja algum efeito do Aterro de Gramacho sobre essa estação, uma vez que este é localizado próximo a ela.

Kalas (2001) encontrou concentrações de coprostanol de $13 \mu\text{g.L}^{-1}$ no Rio Iguaçu (próxima à nossa estação 1), de $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ no Canal Sarapuí (na altura da Rodovia Washington Luis) e de $55 \mu\text{g.L}^{-1}$ no Rio São João de Meriti (também na altura da mesma rodovia). Esses resultados são uma ordem de grandeza superior aos encontrados no presente estudo. O que pode ser devido a variabilidade temporal, já que um rio apresenta grande variabilidade, principalmente em função dos aportes antrópicos; ou devido a possibilidade do ambiente estar mais redutor atualmente, e por isto haver maior produção de cetonas e de epi-colestanol.

Tabela 19: Concentrações de coprostanol, colesterol e carbono orgânico em diferentes matrizes ambientais: sedimentos, águas, material particulado e efluentes domésticos.

Local	Tipo do Ambiente	Tipo de Amostra	Coprostanol ($\mu\text{g.g}^{-1}$, $\mu\text{g.L}^{-1}$)	Colesterol ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	I3 S1/S5	Carbono org (mg.g ⁻¹)	Referência
Bacia Bedford (Canadá)	Costeiro	águas sup	< 0,001				Pocklington <i>et al.</i> , 1987
Baía Alfacs, delta Ebre (ES)	Estuário	águas sup	< 0,001				Grimalt <i>et al.</i> , 1990
Rio Iguaçu, BG (RJ)	Estuário	águas sup	19,24 - 58,35	13,19-40,80	1,13 - 1,93		Projeto REDUC, 2002 (PETROBRAS, 2002)
Baía de Guanabara (RJ)	Estuário	águas sup	10,86 - 28,40	15,10-33,86	0,7 - 0,8		Projeto REDUC, 2002
Efluente REDUC (RJ) - BR	Estuário	efluente	17,89	10,96	1,6		Projeto REDUC, 2002
Efluente REDUC (RJ) - PF	Estuário	efluente	1,05	2,67	0,30		Projeto REDUC, 2002
Ressurgência Peru (Pacífico)	oceânico, anóxico	sed sup	1,5			169	Smith <i>et al.</i> , 1983
Estação Davis (Antártica)	intocado, anóxico	sed sup	1,28			-	Green <i>et al.</i> , 1995
McMurdo Sound (Antártica)	mar remoto	sed sup	0,040			-	Venkatesan e Mirsadeghi, 1992
Baía Almirantado (Antártica)	mar remoto	Sed sup	0,03 - 6,14	0,13 - 5,74			Martins, 2001
Oceano Atlântico (NJ, EUA)	mar profundo	sed sup	0,012			19	Takada <i>et al.</i> , 1994
Priest Port (UK)	eutrófico, anóxico	sed sup	4,1			204	Robinson <i>et al.</i> , 1984
Lago Kizaki (JP)	eutrófico, anóxico	sed sup	2,3			43	Nishimura, 1982
Delta Guadalquivir (ES)	marisma, anóxico	sed sup	3,5			90	Grimalt <i>et al.</i> , 1990
Pl. Cont. Namíbia (Atlântico)	costeiro, anóxico	sed testem	2,5			73	Smith <i>et al.</i> , 1992
Barcelona (ES)	Costeiro	sed 0-3 cm	1 - 390				Grimalt <i>et al.</i> , 1990
Costa SO de Taiwan	Costeiro	sed 0-4 cm	<0,005 - 0,82				Jeng <i>et al.</i> , 1996
Costa Golfo do México (EUA)	Costeiro	sed 0-1 cm	0,05 - 7,51				Wade <i>et al.</i> , 1988
Bacia de Santa Mônica (EUA)	Costeiro	sed 0-2 cm	0,5 - 5,1				Venkatesan & Kaplan, 1990
Bacia Santa Mônica (EUA)	Costeiro	sed sup	0,5 - 5,1			-	Venkatesan & Kaplan, 1990
Nova Iorque (EUA)	Costeiro	sed 0-2 cm	0,06 - 5,2				Hatcher & McGillivray, 1979
Baía de Tóquio (JP)	Costeiro	sed n.i.	0,02 - 0,24				Chaloux <i>et al.</i> , 1995
Baía de Havana (Cuba)	Costeiro	sed 0-3 cm	0,41 - 1,1				Grimalt <i>et al.</i> , 1990
Baía Narragansett (EUA)	Costeiro	sed sup	0,13 - 39,3				LeBlanc <i>et al.</i> , 1992
Lago Ontário (Canadá)	Estuário	sed 0-2 cm	0,11 - 147				Bachtar <i>et al.</i> , 1996
Estuário Tamar (UK)	Estuário	sed 0-3 cm	0,8 - 17				Readman <i>et al.</i> , 1986
Estuário Rio Morlaix (FR)	Estuário	sed n.i.	0,07 - 30				Quéméneur & Marty, 1992
Veneza (IT)	Estuário	sed 0-5 cm	0,2 - 41				Sherwin <i>et al.</i> , 1993
Ria Formosa, Algrave (PT)	Estuário	sed n.i.	0,1 - 41,8				Mudge & Bebianno, 1997
Estuário Bilbao (ES)	Estuário	sed 0-0,5 cm	2,2 - 293				González-Oreja <i>et al.</i> , 1998
Estuário de Derwent (AU)	Estuário	MP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,007-0,95				Leeming e Nichols, 1996
Rio Bremer (Austrália)	Estuário	MP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0 - >3				Pollard <i>et al.</i> , 2001

Local	Tipo do Ambiente	Tipo de Amostra	Coprostanol ($\mu\text{g.g}^{-1}$, $\mu\text{g.L}^{-1}$)	Colesterol ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	I3 S1/S5	Carbono org (mg.g ⁻¹)	Referência
Efluente WWTP (Austrália)	esgoto tratado	MP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	33,6				Pollard <i>et al.</i> , 2001
Efluentes em Sidney (AU)	esgoto bruto	fezes humana	3.432±636	290±26			Leeming <i>et al.</i> , 1996
Efluentes em Toulon (FR)	esgoto bruto	MP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	62-2.781				Quéméneur & Marty, 1994
Efluentes na Suíça	esgoto bruto	MSed	160-3.100	85-117.000	0,026-1,88		Schonning <i>et al.</i> , 2002
Baía de San Vicente (Chile)	Costeiro	sed 0-2 cm	0,01 - 7,3				Mudge & Seguel, 1999
Litoral norte de SP	Costeiro	sed 0-15 cm	n.d. - 1,22				Kawakami e Montone, 1999
Est. rio Capibaribe (PE)	Estuário	sed 0-3 cm	0,52 - 7,31	0,45-5,11			Fernandes <i>et al.</i> , 1999
Costa de Cabo Frio	Costeiro	(0-2 cm)*	0,075	1,94	0,039		Lourenço, 2003
Baía de Sepetiba (RJ)	Costeiro	sed 0-2 cm	0,008 - 0,42				Ribeiro, 2002
ZC adjacente à B. Guanabara	Costeiro	(0-1 cm)*	n.d.	26,45			Lopes, 2005
Baía de Guanabara (RJ)	Costeiro	sed 0-15 cm	0,09 - 2,82				Chaloux, 1995
Baía de Guanabara (RJ)	Costeiro	sed 0-3 cm	0,33 - 40	1,41 – 7,80	0,23 – 5,13	28,3 – 55,4	Carreira, 2000
Baía de Guanabara (RJ)	Costeiro	sed 0-5 cm	0,64 - 36,24				Santos, 2001
Rio Iguaçu, BG (RJ)	Estuário	MP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	13	16	0,81		Kalas, 2001
Rio Iguaçu, BG (RJ)	Estuário	sed 0-2 cm	0,1 - 182,1	0,2 - 144,2	0,29 - 1,26		Projeto REDUC, 2002-2003 (PETROBRAS, 2002)
Baía de Guanabara (RJ)	Estuário	sed 0-2 cm	n.d. - 0,2	0,4 - 0,6	n.d. - 0,44		Projeto REDUC, 2002-2003
Rio Iguaçu, BG (RJ)	Estuário	(0-2 cm)*	23,04 - 88,14	18,43-27,49	1,25 - 3,21		Projeto REDUC, 2002-2003
Baía de Guanabara (RJ): P6	Estuário	(0-2 cm)*	6,19	5,15	1,20		Projeto REDUC, 2002-2003
Lagoa de Veneza	Estuário	sed referência	3,49 - 17,8	0,82 - 1,14			IAEA-417**
Baía de Guanabara (RJ)	Estuário	sed 0-2 cm	1,74-40,8	0,08-9,57	0,39-43,87	32,62-45,18	Este estudo (2004)
Rio Iguaçu, BG (RJ)	estuário, sub-óxico	sed 0-2 cm	0,21-3,8	0,32-4,87	0,65-0,78	20,50-48,71	Este estudo (2004)
Baía de Guanabara (RJ)	Estuário	MP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,01-1,12	<LQ-1,26	n.d.-8,82	28,24-76,26	Este estudo (2004)
Rio Iguaçu, BG (RJ)	estuário, sub-óxico	MP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	0,3-5,6	0,19-10,5	0,41-19,77	23,55-67,07	Este estudo (2004)
ETIG (RJ)	esgoto bruto	MP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	1.088,43	597,32	1,82	15,55	Este estudo (2004)

**Sedimento de Referência da IAEA (Agência de Energia Atômica Internacional) Nº 417; n.i. – não informado; n.d. – não detectado; águas sup – águas sub-superficiais; sed sup – sedimento superficial; sed testem – sedimento de testemunho; MP – material particulado de água sub-superficial; MSed – material sedimentado; *camada superficial de testemunho.

Fonte: Adaptado de Carreira *et al.* (2002) e de Ribeiro (2002).

As amostras localizadas na Baía de Guanabara, menos contaminadas que as fluviais, indicam um ligeiro gradiente decrescente nas concentrações de coprostanol entre a estação 6, próxima à desembocadura dos rios, e a estação 7. Tal resultado está de acordo com o observado por Kalas (2001) sobre a distribuição de coprostanol no material particulado, ou seja, há queda acentuada na concentração dos esteróis fecais com a distância das fontes terrestres de esgoto.

Pelos resultados obtidos no material particulado, é possível considerar que a oscilação nas concentrações de coprostanol entre as duas amostragens foi devida, principalmente, às diferenças no teor de rejeitos domésticos carregados pelos rios, que por sua vez, são função da descarga fluvial e do aporte de esgotos; e às condições físico-químicas do meio nas datas de coleta, que propiciam condições de atuação de diferentes comunidades bacterianas. Por exemplo, Ren *et al.* (1996) relatam que a bactéria *Eubacterium coprostanoligenes* atua eficientemente na conversão do colesterol em coprostanol, envolvendo a formação intermediária de coprostanona.

Em setembro, o ambiente estava mais anóxico, proporcionando a maior produção de estanóis, já em março o ambiente mais oxigenado estava propício à maior preservação das estanonas, produzindo assim, menos coprostanol.

Os resultados deste estudo são bastante similares aos obtidos no Projeto REDUC (PETROBRAS, 2002), realizado na mesma região (mesmas estações 1 a 7) em um monitoramento de 2002 a 2003, conforme pode ser observado na tabela 19. No referido monitoramento, foram coletadas duas amostras de água de efluentes dentro da refinaria, que são despejados entre as estações de amostragem 2 e 3 (Bacia de Resfriamento - BR e PF). Em PF a concentração de coprostanol foi baixa, no nível do branco de campo. A concentração de coprostanol encontrada em BR ($17,89 \mu\text{g.L}^{-1}$) foi do mesmo nível encontrado nas águas próximas da Baía de Guanabara na época. Esse resultado mostrou que, naquela amostragem, a água captada para resfriamento continuava contaminada por esgotos fecais antes do seu relançamento para o Rio Iguaçu, mas que não houve aumento dos níveis originais de contaminação durante o seu uso pela REDUC. Embora estes resultados estejam bem acima dos valores de coprostanol encontrados neste estudo (máximo de $5,6 \mu\text{g.L}^{-1}$), a mesma tendência pode ser observada aqui, ao passo que a estação 3 apresentou concentrações entre as mais baixas do rio.

A concentração mais significativa de coprostanol em sedimento encontrado no Projeto REDUC ocorreu em maio de 2002 ($182, 1 \mu\text{g.g}^{-1}$), na estação 4. Isto está em consonância com os resultados do presente estudo, que indicam a estação 4 como uma das mais contaminadas por esgoto.

De uma forma geral, as concentrações de coprostanol nas amostras de sedimento superficial são condizentes com as encontradas no Projeto REDUC e no estudo de Carreira (2000). Este autor encontrou uma concentração média de coprostanol nos sedimentos superficiais da Baía de Guanabara da ordem de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ e reporta $40,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ em local próximo à estação 7 (tabela 19). Foram também amostrados 4 testemunhos, nas estações de coleta 3, 4, 5 e 6, durante o Projeto REDUC e foi relatado que nos testemunhos as concentrações seguiram o mesmo padrão verificado nos sedimentos superficiais quanto à distribuição espacial do coprostanol (PETROBRAS, 2002).

Deve-se ressaltar que, segundo estudos de Godoy *et al.* (1998), na Baía de Guanabara, os 15cm superficiais da coluna sedimentar correspondem, de acordo com as taxas médias de sedimentação local, a períodos de 10 a 20 anos, dependendo da área. Por isso, uma ferramenta de grande utilidade para a melhor interpretação da presença de esteróis fecais nos testemunhos, seria um estudo do histórico da intensidade do aporte de efluentes de cunho doméstico, na região amostrada.

Em esgoto bruto as concentrações de coprostanol reportadas na literatura variam entre $62 - 2781 \mu\text{g.L}^{-1}$, havendo diferenças nas concentrações encontradas nos esgotos submetidos a diferentes etapas de tratamento: tratamento primário - $29 - 750 \mu\text{g.L}^{-1}$; fossas sépticas - $5,4 - 260 \mu\text{g.L}^{-1}$; tratamento secundário - remove mais de 94 % do coprostanol. As concentrações reportadas para peso seco de lodo séptico variam entre $0,06$ e $7,8 \text{ mg.g}^{-1}$ (Quéméneur e Marty, 1994).

A concentração de coprostanol obtida na amostra de EB da ETIG encontra-se dentro da faixa das concentrações de outros efluentes não tratados reportados na literatura e nas fezes humanas e bem acima da concentração de esgoto tratado (tabela 19).

Pelos índices utilizados como ferramentas para auxiliar na avaliação do estado do ambiente, que têm o coprostanol como participante na relação (I1, I3, I4, I5, I7, I8 e I9), nota-se que nenhuma estação é classificada como não

contaminada por todos os índices. As estações que apresentam menor contaminação fecal pelos índices acima são a estação 7 para o MP e as estações I, II, V, VI, IX e X para o sedimento; condizendo com o gradiente dos níveis de concentrações de esteróis encontrados.

Sabe-se ainda, que a estação VI apresenta concentrações de esteróis fecais consideráveis, inclusive de coprostanol. Apresenta também altas concentrações de coprostanol, de outros esteróis fecais no MP e os índices indicaram contaminação. Trata-se então de uma estação com contaminação fecal de nível intermediário. Visto a grande heterogeneidade do sedimento e a possível inadequação dos limites dos índices de Grimalt para aplicação em ambientes tropicais degradados, ressalta-se o cuidado necessário para o uso destes índices isoladamente na avaliação de impacto no ambiente.

Epi-coprostanol (S2):

Epi-coprostanol não é um esteroide predominante em fezes humanas, assim, é encontrado em baixas concentrações em áreas contaminadas por esgoto (Mudge e Seguel, 1999). Entretanto, durante o extensivo tratamento anaeróbico de efluentes domésticos, este esteroide pode ser produzido a partir do colesterol ou pela epimerização do coprostanol a epi-coprostanol (McCalley *et al.*, 1981).

No material particulado e sedimento deste estudo, as concentrações de epi-coprostanol foram bastante baixas e em muitas amostras este composto não foi detectado. O índice coprostanol/epi-coprostanol (I8) para as amostras de MP foi muito elevado, entre 12,64 (estação 6 em setembro) e 25,63 (estação 2 também em setembro). Este índice para a amostra de EB foi 18,66. Para as amostras de sedimento, os valores de I8 foram mais baixos, variando entre 2,17 (estação X em setembro) e 18,26 (estação VIII em setembro). Nota-se que os índices são similares nas diferentes matrizes.

Ao comparar estes valores com os encontrados na literatura, vemos que Kalas (2001), que amostrou MP no verão de 2000, encontrou I8 com valor de 3,17 para o Rio Iguaçu (próximo à estação 1), onde aqui se encontrou 21,89. Esta diferença deve-se ao fato de Kalas (op. cit.) ter encontrado uma concentração de

epi-coprostanol no MP duas ordens de grandeza maior que as do presente trabalho.

Valores de I8 na mesma ordem de grandeza de Kalas, porém para matriz diferente, também foram reportados em Santos (2001), que amostrou sedimento no inverno de 2000 (valores médios para uma localização da Baía de Guanabara próxima a estação X de $1,02 \pm 0,68$). Já em Carreira *et al.* (2004), que também amostrou sedimento, só que no inverno de 1996, foi obtido um valor de 17,86 para a região da Baía de Guanabara próxima à nossa área de estudo (estação X), sendo este último mais condizente com os do presente trabalho.

Epi-colestanol (S3):

Este epímero do colestanol é originado da redução não-preferencial do colesterol por bactérias anaeróbicas e indica ambientes com alta carga orgânica (Pollard *et al.*, 2001). É um estanol incomum no meio ambiente, quase não é reportado na literatura especializada. É possível que a presença de S3 em amostras de sedimento seja ignorada devido à dificuldade de separação e identificação deste esterol. É comum a coeluição de epi-colestanol não derivatizado com epi-coprostanol em alguns tipos de colunas capilares ou com revestimentos polares (Mermoud *et al.*, 1985).

As concentrações de epi-colestanol encontradas no material particulado deste trabalho, assim como as encontradas na literatura, estão apresentadas na tabela 20 abaixo. Como é observado, as concentrações no estuário do Rio Iguaçu foram muito maiores que as reportadas na literatura. Contudo, as tendências temporais são similares: as concentrações são mais elevadas na estação seca, neste trabalho, no mês de setembro. Isto provavelmente é devido à maior diluição dos esteróis pela água da chuva em março.

De forma esperada, a concentração de epi-colestanol para a amostra de esgoto bruto da ETIG foi bastante superior a do efluente tratado da Austrália.

Ao compararmos o carbono orgânico total do ecossistema australiano, percebemos que a tendência é inversa, a concentração de TOC é maior na estação úmida. Já em nosso estudo, a tendência do COP segue a de epi-colestanol. Apesar de não se conhecer o coeficiente de partição do epi-colestanol, sabe-se que sua

natureza, assim como a do coprostanol e dos esteróis em geral, é mais hidrofóbica, correlacionando-se melhor com o material particulado do que com a água. Então, provavelmente, o epi-colestanol está presente no ambiente em maiores concentrações na fração particulada do que na fração dissolvida.

No sedimento, como visto anteriormente, o epi-colestanol mostrou concentrações menores que no MP, contudo também elevadas: de 2,7 a 31,4 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (até 20 % Σ esteróis fecais).

Epi-colestanol foi encontrado na bactéria redutora *Chlorobium sp.* presente em maior quantidade na interface água/sedimento de um lago pequeno durante períodos de anoxia (Robinson *et al.*, 1984). Mermoud *et al.* (1985) reportou a presença deste esterol em sedimentos superficiais (até 5 cm) de águas profundas (309 m de lâmina d'água) do Lago Léman, na Suíça, perfazendo até 10 % do total de esteróis (13,4 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Este autor relata que a distribuição de epi-colestanol ao longo do testemunho sugere sua produção bacteriana *in situ* e que a diferença desta distribuição em relação à distribuição de coprostanol e colestanol pode resultar da alteração da fauna bacteriana nos sedimentos mais recentes, indicando aumento de eutrofização.

Tabela 20: Comparação dos valores de epi-colestanol e carbono orgânico em amostras de material particulado de ambientes naturais e amostras de esgoto bruto.

Localização	Tipo do Ambiente	Tipo de Amostra	Epi-colestanol ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	COP / COT (mg.L^{-1})	Referência
Efluente AMH (Austrália)	esgoto tratado	MP estação seca	0,85	TOC: 24	Pollard <i>et al.</i> , 2001
		MP estação úmida	0,13		
Est. de Tratamento da Ilha do Governador (RJ)	esgoto bruto	MP estação úmida	63,06	COP: 15,55	Este estudo
Rio Bremer (Austrália)	estuário	MP estação seca	0,02 - 0,18	TOC: 5 - 7	Pollard <i>et al.</i> , 2001
		MP estação úmida	0,01 - 0,04	TOC: 6 - 14	
Rio Iguaçu, BG (RJ)	estuário	MP estação seca	2,49 - 7,47	COP: 1,19 - 4,08	Este estudo (2004)
		MP estação úmida	0,32 - 2,36	COP: 0,51 - 3,08	

MP – material particulado de água sub-superficial

Coprostanona (S4):

Este é o principal esterol produzido indiretamente a partir da oxidação do colesterol encontrado no estuário do Rio Iguaçu. Seu isômero, a colestanona (S7), também foi determinada neste ambiente em concentrações intermediárias.

Existe a tendência de aumento de coprostanona nas amostras da baía, cujas águas são menos anóxicas do que as do Rio Iguaçu. No ambiente oxigenado as cetonas são mais preservadas, devido ao equilíbrio entre sua formação oxidativa e sua degradação (Dreier *et al.*, 1988; Sun e Wakeham, 1998).

Os valores determinados no presente trabalho são bastante altos. Não foram reportadas concentrações semelhantes na literatura consultada, a não ser em locais de descarte de esgotos relatados por Grimalt *et al.* (1990). Tal trabalho também reporta concentrações de coprostanona de 0,7 a 120 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em amostras de sedimento no entorno de um local de despejo de esgotos (Barcelona); de 0,84 a 1,3 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de coprostanona em amostras de sedimento de uma baía altamente poluída (Havana); e não encontrou coprostanona em sedimentos anóxicos de um marisma no Delta de Guadalquivir (Espanha). Os valores reportados para o Sedimento de Referência da IAEA-417 variam entre 1,52 e 3,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Carreira *et al.* (2004) reportaram para a região da Baía de Guanabara próxima à estação X 0,72 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de coprostanona. Readman *et al.* (2005) observaram concentrações de coprostanona no Mar Negro de até 2,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Observa-se, assim, que as concentrações de coprostanona obtidas neste trabalho (0,5 a 70 $\mu\text{g.g}^{-1}$) para as amostras de sedimento estão na faixa das encontradas para locais onde há grande acúmulo de esgotos domésticos.

Para o material particulado, Grimalt *et al.* (op. cit.) reportaram 280 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de coprostanona para amostra de efluente doméstico bruto de Barcelona. Na amostra de EB da ETIG foi encontrada 223 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de coprostanona. Grimalt *et al.* (op. cit.) reportam ainda 0,21 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de coprostanona para águas marinhas contaminadas (a 2 Km da costa de Barcelona); de 0,12 a 0,35 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de coprostanona para o Rio Ebre (Espanha); e de 0,012 a 0,09 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de coprostanona para águas estuarinas sobre sedimentos anóxicos da Baía de Alfacs (Espanha).

Chaler *et al.* (2001) determinaram a coprostanona como o esterol mais abundante em amostras de efluentes tratadas aerobicamente, mesmo após tratamento secundário. Tais autores reportam concentrações de coprostanona de

140 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para água de efluente tratada; 830 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para água de efluente decantado e 5.000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para lodo biológico - nas amostras tratadas foram obtidas concentrações pequenas. Eles sugerem então, que a coprostanona sobrevive ao tratamento biológico do esgoto urbano, sendo assim considerada um bom marcador de efluentes em águas naturais.

As concentrações de coprostanona no MP encontradas neste estudo encontram-se entre 0,86 e 12,33 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Estas concentrações absolutas são mais elevadas do que quaisquer concentrações reportadas para os ambientes naturais citados acima e uma ordem de grandeza inferiores às concentrações encontradas em efluentes domésticos. Ainda, a concentração de coprostanona normalizada para Corg no EB da ETIG foi 14,38 mg.g^{-1} COP, menor que a concentração da estação 4 em março (20,83 mg.g^{-1} COP).

Pelas concentrações de coprostanona no estuário do Rio Iguaçu, constata-se que se trata de um ambiente altamente impactado, com características de efluentes domésticos anóxicos.

O índice de Grimalt para estanonas (I2) (tabelas 17 e 18) confirma as observações do alto nível de contaminação fecal do ambiente, tanto para o sedimento como para o material particulado. Destacam-se somente as estações IX e X de sedimento e a estação 6 de MP como não impactadas.

Já a relação coprostanona/coprostanol (I5) é bem diferente para a amostra de EB (0,21) e para as amostras ambientais (de 1,65 a 58,71 para MP e de 1,73 a 55,88 para sedimento). Tal fato sugere a preferência da produção das estanonas a partir do colesterol como etapa intermediária da produção dos estanóis. Sugere também a alta contaminação do ambiente por esgoto cuja degradação prossegue ao longo do rio, atingindo a primeira estação no rio (estação 1) com altas concentrações de coprostanona (6,14 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em março e 11,92 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em setembro).

Fauve e Kergomard (1981) relatam o envolvimento da bactéria *Clostridium parapatrificum* na redução da estenona colest-4-en-3-ona aos derivados 5 α e 5 β -estanonas em condições anaeróbicas. Sugerem que a eficiência dessa bio-conversão é diretamente relacionada à concentração do composto no substrato. Também pode ocorrer a transformação reversível de estanóis a estanonas e estenonas (Edmunds *et al.*, 1980 *apud* Mermoud *et al.*, 1984). Entretanto, para

verificação desta hipótese na área de estudo, é necessária a realização de experimentos de incubação e degradação dos compostos.

Colesterol (S5):

O colesterol está presente naturalmente no meio, derivado de organismos vivos como zooplâncton e fitoplâncton (Volkman *et al.*, 1998). Na literatura é reportado como o esterol mais abundante em ambiente estuarino não contaminado por esgoto, por serem muitas suas possíveis fontes (Dachs *et al.*, 1998; Fernandes *et al.*, 1999).

O colesterol é também o esterol precursor dos demais esteróis fecais quantificados neste trabalho. Sua via preferencial de degradação no ambiente é a oxidação a estenona colest-4-en-3-ona, que, por sua vez, é oxidada às estanonas coprostanona e/ou colestano. Outras vias de degradação do colesterol são a redução *in situ* a coprostanol, a epi-coprostanol, a colestanol e/ou a epi-colestanol, conforme visto na figura 5 do capítulo 2.

Neste trabalho, o colesterol não foi o esterol mais abundante, como ocorre para as regiões não impactadas. De fato, no MP seus valores medianos ocorreram em terceiro lugar em abundância e no sedimento em sexto lugar. Isso, provavelmente, se deve à degradação deste composto *in situ*, como é amplamente relatado na literatura (Björkhem e Gustafsson, 1971; Grimalt *et al.*, 1990; Carreira *et al.*, 2004; Readman *et al.*, 2005; entre outros).

Como podemos observar na tabela 19, os valores obtidos no presente estudo estão em concordância com os reportados na literatura para áreas contaminadas. Carreira *et al.* (2004) encontraram em uma amostra de sedimento superficial em estação próxima a estação X, uma concentração de $7,8 \mu\text{g.g}^{-1}$ de colesterol. Na estação VIII encontrou-se $1,6$ em março e $3,4 \mu\text{g.g}^{-1}$ em setembro e os valores medianos para a baía foram $4,8$ em março e $2,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ em setembro.

Para a amostra de sedimento de referência da IAEA (nº 417), de uma região estuarina bastante impactada (Lagoa de Veneza), são reportados valores entre $0,82$ e $5,9 \mu\text{g.g}^{-1}$. Para MP, Kalas (2001) encontrou $16 \mu\text{g.L}^{-1}$ no Rio Iguaçu (próxima à nossa estação 1) e $24,52 \mu\text{g.L}^{-1}$ no Rio Sarapuí (correspondente à nossa estação 4). Grimalt *et al.* (op. cit.) encontraram concentrações de colesterol para MP em

águas estuarinas do rio Ebre (Espanha) variando de 0,16 a 0,99 $\mu\text{g.L}^{-1}$; de 0,21 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para MP em águas marinhas altamente impactadas por esgoto na costa de Barcelona; e 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para amostra de efluente de Barcelona. Neste estudo encontrou-se 1,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em março e 0,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em setembro na estação 1 e 2,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em março e 2,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em setembro na estação 4; os valores medianos foram de 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em março e 1,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em setembro. A amostra de EB mostrou teores semelhantes aos da literatura (tabela 19), com 597 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de colesterol.

Nota-se, então, que os teores de colesterol para sedimento estão ligeiramente abaixo dos já reportados para a Baía de Guanabara, mas similares a outras regiões impactadas. No MP as concentrações mostram-se bem mais baixas que as reportados por Kalas (2001), contudo ligeiramente mais altas que os reportados por Grimalt *et al.* (1990) para regiões impactadas por esgoto.

Assim, pode-se constatar que a contaminação por esgoto no ambiente estudado, proveniente de fontes difusas, é alta assim como o nível de degradação do colesterol. Esta degradação é maior em regiões óxicas (Sun e Wakeham, 1998), onde o produto prevalente são as estanonas, como visto anteriormente. Já em ambientes anóxicos, a degradação é mais lenta (Sun e Wakeham, *op.cit.*) e leva à abundância de outros produtos, os estanóis, dentre os quais se destaca o epi-colestanol.

Essa variação no processo de degradação do colesterol é devida, além das condições ambientais, a diferenças entre as possíveis faunas microbianas que habitam o ecossistema (Mermoud *et al.*, 1985). Como visto na discussão dos parâmetros físico-químicos, o ambiente de estudo é bastante heterogêneo, proporcionando condições de existência a espécies de microorganismos diversos.

5.7. Degradação / Transformação Diagenética

Algumas relações entre os esteróis analisados (tabela 21) foram utilizadas neste trabalho na tentativa de compreender as tendências das transformações diagenéticas atuantes sobre estes compostos no ambiente. Contudo, ressalta-se que estudos mineralógicos serão conduzidos posteriormente para agregar novos dados às considerações sobre tais processos diagenéticos.

Tabela 21: Razões entre esteróis produzidos com o esterol parental nas amostras de MP e sedimento do estuário do Rio Iguaçu, Baía de Guanabara, em março e setembro de 2004, e no EB da ETIG.

MATERIAL PARTICULADO						
<i>Março</i>	S1/S5	S2/S5	S3/S5	S4/S5	S6/S5	S7/S5
1	0,551	0,025	0,708	3,417	0,221	0,092
2	0,405	-	0,480	1,075	0,164	0,049
3	0,310	-	0,722	1,408	0,158	0,076
4	0,628	0,025	0,901	3,639	0,241	0,154
5	0,405	-	2,205	2,758	0,128	0,411
6	-	-	-	-	-	-
7	0,107	-	0,916	5,567	0,145	2,290
VI	8,819	-	23,208	66,904	5,113	9,639
<i>Setembro</i>						
1	19,769	1,208	39,751	63,455	6,241	4,888
2	0,512	0,020	0,633	1,126	0,119	0,087
3	1,178	0,066	2,673	4,898	0,460	0,451
4	0,972	0,068	1,757	1,599	0,435	0,542
5	0,708	0,047	1,411	1,494	0,305	0,243
6	0,883	0,070	3,492	3,139	0,253	1,592
7	0,364	-	1,591	8,252	-	2,606
SEDIMENTO						
<i>Março</i>	S1/S5	S2/S5	S3/S5	S4/S5	S6/S5	S7/S5
I	NC	NC	NC	NC	NC	NC
II	NC	NC	NC	NC	NC	NC
III	4,262	0,461	3,278	7,378	1,003	0,929
IV	1,225	0,347	2,652	9,843	1,206	1,581
V	0,388	0,121	0,529	3,896	0,478	0,543
VI	3,276	1,201	4,761	19,524	6,654	6,518
VII	NC	NC	NC	NC	NC	NC
VIII	1,087	0,405	3,719	25,379	1,538	4,259
IX	0,570	0,245	0,651	1,593	1,387	1,457
X	1,586	0,627	3,023	8,944	3,343	5,227

SEDIMENTO						
Setembro	S1/S5	S2/S5	S3/S5	S4/S5	S6/S5	
I	0,654	-	54,807	1,641	1,129	0,813
II	0,780	0,135	4,068	10,947	0,461	1,829
III	1,064	0,180	3,093	7,178	0,511	1,071
IV	43,873	8,499	220,723	731,924	26,575	136,895
V	0,575	0,167	0,945	5,232	0,580	0,525
VI	0,794	0,166	2,893	8,724	0,575	1,359
VII	0,784	-	5,207	23,733	0,235	4,787
VIII	1,152	0,063	14,561	64,370	0,307	15,690
IX	3,745	1,507	11,906	20,728	9,522	22,226
X	0,440	0,202	1,598	4,565	1,097	2,216
ESGOTO BRUTO						
ETIG	1,822	0,098	0,106	0,374	0,009	0,021

Legenda: S1: Coprostanol (5 β -coleston-3 β -ol); S2: Epi-coprostanol (5 β -coleston-3 α -ol); S3: Epi-colestonol (5 α -coleston-3 α -ol); S4: Coprostanona (5 β -coleston-3-ona); S5: Colesterol (colest-5-en-3 β -ol); S6: Colestonol (5 α -coleston-3 β -ol); S7: Colestonona (5 α -coleston-3-ona). NC – Amostra não coletada.

Observa-se que a razão coprostanol/epi-coprostanol (S1/S2) decresce em direção à baía no MP, tendência esta, oposta a das estanonas, que crescem em direção à baía. As demais razões, dos estanóis com seu composto parental (colesterol), não mostram tendências expressivas. Já no sedimento, a única tendência marcante é o gradiente crescente das estanonas para regiões mais distantes da foz do Rio Iguaçu, regiões óxicas.

No EB, com características anóxicas, o principal produto do colesterol é o coprostanol, seguido pela coprostanona e pelo epi-colestonol, revelando a tendência clássica da degradação microbiana anaeróbica do esgoto não tratado, conforme mostra a figura 33 e a discussão em Mudge e Duce (2005).

Nas estações mais anóxicas, do rio, a redução do colesterol a epi-colestonol também é fortemente favorecida, mais até do que a coprostanol. Como existe a formação preferencial de epi-colestonol a coprostanol e epi-coprostanol, nota-se que a redução anaeróbica de colesterol, que pode também ocorrer *in situ* em condições de anoxia, parece dar-se pela perda da dupla ligação entre os carbonos de posição 5 e 6 com hidrogenação do tipo trans (processo visto na figura 5 do capítulo 2).

Nas estações da baía, com níveis de oxigênio mais altos, as estanonas predominam: coprostanona em maior concentração seguida pela colestanona, no lugar do epi-colestanol.

Com isso, conclui-se que há na Baía de Guanabara a produção preferencial de coprostanona como produto intermediário da redução do colesterol. Esta ocorre ainda no trato intestinal de animais superiores, tendo sido carreada pelos esgotos tanto para o MP como para o sedimento da região, quando indica alta contaminação; ou pode ocorrer *in situ*, dependendo das condições do ambiente e da comunidade microbiana deste.

As duas hipóteses são possíveis no sistema estuarino Iguaçu-Sarapuí. A primeira justificada pela constatação de contaminação do sistema por efluentes domésticos de fontes difusas, logo nas primeiras estações amostradas. E a segunda justificada pelas condições redutoras do ambiente, pois no compartimento fluvial prevalecem condições anóxicas, levando também à produção *in situ* de epi-colestanol; e na baía prevalecem condições óxicas, levando à menor formação de estanóis e maior preservação das estanonas.