



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

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

Dissertação apresentada por:

HEYDE GONÇALVES GOMES

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

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

BELÉM

2012

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

G633e Gomes, Heyde Gonçalves

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

xvi, 53 f.: il.

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

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

CDD 22° ed.: 551.354098115



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

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

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

HEYDE GONÇALVES GOMES

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

Data de Aprovação: 13 / 06 / 2012

Banca Examinadora

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

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

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

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

Salmos 104:24.

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

A Capes pela bolsa concedida e vinda em boa hora!

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Obrigada por tudo!

RESUMO

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

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

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

ABSTRACT

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

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