



UFAM

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE CORPOS AQUÁTICOS
DA CIDADE DE PARINTINS (AM) POR ESGOTO DOMÉSTICO
UTILIZANDO ESTERÓIS COMO MARCADORES MOLECULARES**

**LEONILDO GARCIA DE CASTRO
MESTRADO**

MANAUS/AM

03/2021

LEONILDO GARCIA DE CASTRO

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE CORPOS AQUÁTICOS
DA CIDADE DE PARINTINS (AM) POR ESGOTO DOMÉSTICO
UTILIZANDO ESTERÓIS COMO MARCADORES MOLECULARES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas exigida para a obtenção do título de Mestre em Química, com ênfase em Métodos Analíticos e Estudos Ambientais.

**GIOVANA ANCESKI BATAGLION
ORIENTADORA**

**MANAUS/AM
03/2021**

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

C355a Castro, Leonildo Garcia de
Avaliação da contaminação de corpos aquáticos da cidade de Parintins (AM) por esgoto doméstico utilizando esteróis como marcadores moleculares / Leonildo Garcia de Castro, Giovana Bataglion. 2021
56 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Giovana Anceski Bataglion
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Amazônia. 2. Bacia Amazônica. 3. Água. 4. Poluição. 5. Coprostanol. I. Bataglion, Giovana. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Avaliação de contaminação de corpos aquáticos da cidade de Parintins (AM) por esgoto doméstico utilizando esteróis como marcadores moleculares

LEONILDO GARCIA DE CASTRO

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada em 27 de fevereiro de 2021.



GIOVANA ANCESKI BATAGLIONI (DQ/UFAM)

Presidente/Orientadora



TEREZA CRISTINA SOUZA DE OLIVEIRA (DQ/UFAM)

Membro Interno



KARIME RITA DE SOUZA BENTES (DQ/UFAM)

Membro Externo

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 27 de fevereiro de 2021.

AGRADECIMENTOS

A Deus por trazer-me de longe e dar-me oportunidade de realizar mudanças no meu ser; por todo seu cuidado e misericórdia;

Aos meus pais Levindo Silva e Elza Garcia (In memoriam), que sempre me incentivaram. Sempre os terei no coração;

À minha esposa Dainessa Souza, por acreditar e incentivar meus objetivos dedicando-se a nossa família;

À professora Giovana Anceski Bataglion, pela imensa ajuda dada no curso de mestrado, pela paciência na orientação e transmissão de conhecimentos;

Aos professores do programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas (PPGQ-UFAM), por agregarem imenso conhecimento na minha formação;

Aos meus amigos Thiago Lima e Moacir Guimarães pelo companheirismo, por compartilharem seus conhecimentos no laboratório. Sou grato pela amizade;

À equipe de iniciação científica (ICs), Emlily, Rebeca, Laís, Brina e Larissa pelos momentos de descontração e ajuda nos procedimentos do trabalho;

À CAPES pela bolsa de estudos concedida;

Ao professor Jamal da Silva Chaar, pela disponibilidade do Laboratório de Pesquisa e Ensaio de Combustíveis (LAPEC) para o desenvolvimento deste estudo;

Ao pesquisador Adalberto Luis Val, coordenador do Laboratório de Ecofisiologia e Evolução Molecular (LEEM-INPA), pela parceria e disponibilidade de uso do cromatógrafo LC-MS/MS para a determinação dos esteróis;

Ao professor Emilio Alberto Amaral Soares, coordenador do Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Geologia da UFAM, pela disponibilidade de uso da mesa vibratória e peneiras para a análise granulométrica;

Aos Professores: Dra. Karime Bentes, Dr. Marco Antônio dos Santos e Dra. Tereza Cristina, pela disponibilidade de aceitar o convite de compor a banca examinadora da defesa deste trabalho.

RESUMO

Apesar de ser o bioma brasileiro mais preservado, a Amazônia engloba os estados da região norte do Brasil, os quais apresentam os piores índices de esgotamento sanitário. De forma semelhante, estudos ambientais que avaliam níveis de contaminação de corpos aquáticos amazônicos são escassos, especialmente em regiões distantes das capitais. Diante do exposto, este estudo visa avaliar a contaminação de corpos aquáticos de Parintins (AM) por esgoto doméstico utilizando esteróis como marcadores moleculares. Para tal finalidade, foram coletadas dezesseis amostras de sedimentos superficiais nos seguintes corpos aquáticos: Lagoa da Francesa, Lago Macurany, Lagoa Azul, Lago do Areal, Lago Parananema e Lago do Aninga. A extração da matéria orgânica sedimentar foi auxiliada por ultrassom e o extrato bruto fracionado para a obtenção de uma fração rica em esteróis que foi analisada por Cromatografia Líquida acoplada com Espectrometria de Massas Sequencial para a determinação de colesterol, epicoprostanol, coprostanol, colestanol, brassicasterol, ergosterol, campesterol, β -sitosterol, estigmasterol e sitostanol. A concentração total de esteróis variou de 1,04 a 206,68 $\mu\text{g g}^{-1}$, enquanto a concentração de coprostanol variou de 0,040 a 10,00 $\mu\text{g g}^{-1}$, revelando que alguns corpos aquáticos de Parintins apresentam altos níveis de contaminação por esgoto doméstico. As concentrações absolutas do marcador fecal foram corroboradas pelas proporções relativas e pelas razões diagnósticas. Dessa forma, este estudo revelou que a Lagoa da Francesa e o canal do Lago Macurany que se liga ao Rio Amazonas são as regiões que mais acumulam matéria orgânica proveniente de esgoto doméstico não tratado. Ainda, verificou-se que a expansão da malha urbana em direção aos lagos Macurany, Parananema e Aninga está comprometendo a qualidade de tais corpos aquáticos, apesar de serem regiões circundadas predominante por vegetação. Este estudo pioneiro demonstrou a necessidade de expandir as investigações e monitoramento dos corpos aquáticos de Parintins em relação à composição e ao fluxo de matéria orgânica, bem como de exigir ações de políticas públicas imediatas, como a implantação de um sistema de coleta e tratamento de esgoto, especialmente na área urbana.

Palavras-Chave: Amazônia, Bacia Amazônica, Água, Poluição, Coprostanol.

ABSTRACT

Despite being the most preserved Brazilian biome, the Amazon encompasses the states of the Northern region of Brazil, which present the worst rates of sewage collection and treatment. Similarly, environmental studies assessing levels of contamination of Amazonian water bodies are scarce, especially in regions far from the capitals. Therefore, this study aims to assess the contamination of aquatic bodies of Parintins (AM) by domestic sewage using sterols as molecular markers. For that, sixteen samples of surface sediments were collected in the following water bodies: Lagoa da Francesa, Lago Macurany, Lagoa Azul, Lago do Areal, Lago Parananema, and Lago do Aninga. Extraction of sedimentary organic matter was assisted by ultrasound, and the crude extract was fractionated to obtain a fraction rich in sterols, which was analyzed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry to determine cholesterol, epicoprostanol, coprostanol, cholestanol, brassicasterol, ergosterol, campesterol, β -sitosterol, stigmasterol, and sitostanol. The total sterol concentration ranged from 1,04 to 206,68 $\mu\text{g g}^{-1}$, whereas coprostanol concentration ranged from 0,040 to 10,00 $\mu\text{g g}^{-1}$, revealing that some water bodies of Parintins present high levels of contamination by domestic sewage. The absolute concentrations of the fecal marker were corroborated by the relative proportion and the diagnostic ratios. Therefore, this study revealed that the Lagoa da Francesa and the Lago Macurany channel that connects to Amazon River are the regions that most accumulate organic matter from untreated domestic sewage. In addition, it was found that the expansion of urban network towards Macurany, Parananema e Aninga lakes is compromising the quality of such aquatic bodies, although they are regions surrounded predominantly by vegetation. This pioneering study demonstrates the need to expand investigations and monitoring of aquatic bodies of Parintins regarding composition and fluxes of organic matter. It also shows the need to require immediate public action, such as implementation of a sewage collection and treatment system, especially in the urban area.

Key words: Amazon, Amazon Basin, Water, Pollution, Coprostanol.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

APA – Área de Proteção Ambiental;

APCI – Ionização Química a Pressão Atmosférica (do inglês *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*);

CV – Coeficiente de Variação

DCM – Diclorometano

GC-FID – Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização em Chama (do inglês *Gas Chromatography Flame Ionization Detector*)

GC-MS – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (do inglês *Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry*)

LC-MS/MS – Cromatografia Líquida acoplada a espectrometria de massas sequencial (do inglês *Liquid Chromatography coupled to tandem Mass Spectrometry*)

LD – Limite de detecção (do inglês *Limit of Detection*)

LQ – Limite de quantificação (do inglês *Limit of Quantification*)

m/z – Razão massa-carga;

MeOH – Metanol;

MO – Matéria orgânica;

PI – Padrão Interno

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fontes de matéria orgânica autóctone e alóctone em ecossistemas aquáticos.	7
Figura 2 - Estrutura básica dos esteróis e estanois e variações na cadeia lateral (R).	9
Figura 3- Redução do colesterol aos homólogos saturados.	12
Figura 4 - Esquema representativo de um analisador triplo quadrupolo.	15
Figura 5 - Mapa da área de estudo e pontos de amostragem de sedimentos superficiais.	17
Figura 6 - Peneiras e mesa vibratória utilizadas na análise granulométrica.	26
Figura 7 - Gráficos de percentagens relativas em relação ao total de esteróis nas amostras de sedimentos da cidade de Parintins (AM).	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Esteróis mais comumente encontrados em sedimentos, suas estruturas e principais fontes.	10
Tabela 2 - Razões diagnósticas e os respectivos valores utilizados para avaliar a contaminação de corpos aquáticos por esgoto doméstico.	13
Tabela 3- Coordenadas geográficas e características dos pontos de coleta das amostras de sedimentos superficiais de Parintins (AM).	20
Tabela 4 - Classificação granulométrica de acordo com a NBR 6502/95 da ABNT.	25
Tabela 5 - Transições monitoradas no método SRM para os esteróis de interesse.	29
Tabela 6 - Distribuição granulométrica para as amostras de sedimentos superficiais de corpos aquáticos de Parintins (AM).	30
Tabela 7 - Parâmetros das curvas de calibração e valores de LD e LQ.	32
Tabela 8 - Concentrações de esteróis ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas amostras de sedimento de corpos aquáticos de Parintins (AM).	33
Tabela 9 - Razões diagnósticas para avaliação de contaminação para as amostras de sedimento dos corpos aquáticos de Parintins (AM).	42
Tabela 10 - Comparativo entre amostras de sedimentos de corpos aquáticos de Parintins (AM) e Manaus (AM).	45
Tabela 11 - Comparativo entre amostras de sedimentos de corpos aquáticos de Parintins (AM) e outros ambientes brasileiros.	46

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Objetivo Geral	2
2.1	Objetivos Específicos	2
3	Revisão da Literatura	3
3.1	Hidrografia da região amazônica.....	3
3.2	O município de Parintins e seus recursos hídricos	4
3.3	Matéria orgânica sedimentar	6
3.4	Biomarcadores geoquímicos.....	8
3.5	Esteróis	9
3.6	Técnicas de análise para a determinação de marcadores geoquímicos	14
4	Materiais e Métodos	17
4.1	Área de estudo	17
4.2	Amostragem e armazenamento	25
4.3	Análise granulométrica.....	25
4.4	Determinação de esteróis.....	26
4.4.1	Ativação do cobre.....	26
4.4.2	Extração dos esteróis.....	27
4.4.3	Fracionamento dos extratos.....	27
4.4.4	Análise cromatográfica	28
5	Resultados e Discussão.....	30
5.1	Análise granulométrica.....	30
5.2	Determinação de esteróis marcadores	31
6	Conclusão	49
7	Referências	50

1 Introdução

A Amazônica é um bioma ímpar que se destaca pela floresta, bacia hidrográfica e biodiversidade. A Bacia Amazônica representa cerca de 45% do território brasileiro e mais de 60% de toda a disponibilidade hídrica do Brasil, sendo formada por um complexo sistema de rios, igarapés, lagos, furos e paranás. A preservação e conservação dos corpos aquáticos amazônicos e da floresta são indispensáveis para a manutenção da biodiversidade aquática e terrestre, regulação do clima e do ciclo de chuvas. Dentre as atividades antropogênicas que causam a deterioração do ecossistema aquático, a mineração tem o seu papel de destaque há mais de meio século, enquanto o lançamento de efluentes domésticos sem qualquer tratamento é muitas vezes minimizado devido à baixa densidade populacional e à alta capacidade de diluição dos rios. Segundo o Instituto Trata Brasil, a região norte do país apresenta as piores taxas de coleta e tratamento de esgoto. Nesse sentido, pesquisadores têm se dedicado a avaliar as fontes e fluxos de matéria orgânica antropogênica na Amazônia. Compostos da classe dos esteróis são bastante utilizados em estudos que avaliam as contribuições de matéria orgânica antropogênica e biogênica em um ambiente aquático. Coprostanol, por exemplo, é o principal marcador molecular do aporte de matéria orgânica fecal, enquanto os fitoesteróis são biomarcadores indicativos do aporte de matéria orgânica proveniente de plantas. As concentrações absolutas e relativas, bem como a utilização de algumas razões diagnósticas permitem inferir sobre a diversidade de fontes de matéria orgânica em um determinado ambiente. Estudos baseados na utilização de esteróis para avaliar a contaminação de corpos aquáticos por esgoto doméstico têm sido realizados em diversos países, inclusive no Brasil. Entretanto, a maior parte de tais estudos são realizados nas regiões sul, sudeste e nordeste. Considerando a área de abrangência da Amazônia Legal, foi encontrado apenas um estudo baseado na determinação quantitativa de esteróis, o qual revelou que os igarapés inseridos na malha urbana de Manaus (AM) estão altamente contaminados por matéria orgânica fecal. Nesse sentido, é notório a falta de informações e dados científicos sobre os níveis de contaminação por esgoto doméstico, aos quais os inúmeros corpos aquáticos amazônicos estão expostos. Esta dissertação de mestrado contribuirá com conhecimento acerca da composição da matéria orgânica sedimentar de corpos aquáticos de Parintins, o segundo município mais populoso do Amazonas, que apresenta Áreas de Preservação Ambiental (APA) submetidas à degradação ambiental.

2 Objetivo Geral

Avaliar os níveis de possível contaminação dos corpos aquáticos da área urbana de Parintins (AM) por esgoto doméstico utilizando esteróis como marcadores moleculares.

2.1 Objetivos Específicos

- Determinar as concentrações dos esteróis colesterol, epicoprostanol, coprostanol, colestanol, brassicasterol, ergosterol, campesterol, estigmasterol, β -sitosterol e sitostanol em sedimentos da Lagoa da Francesa, Lago Macurany, Lagoa Azul, Lago do Areal, Lago Parananema e Lago do Aninga;
- Avaliar as fontes de MO presentes nos corpos aquáticos de estudo por meio da contribuição relativa de diferentes esteróis e das razões diagnósticas;
- Comparar os corpos aquáticos de estudo em relação aos parâmetros indicativos de contaminação por esgoto doméstico;
- Comparar os corpos aquáticos da cidade de Parintins com outros ambientes brasileiros em relação aos parâmetros indicativos de contaminação por esgoto doméstico.

3 Revisão da Literatura

3.1 Hidrografia da região amazônica

A região amazônica tem alcançado destaque mundial, tanto por sua extensão como por sua sociobiodiversidade (VASCONCELOS & FREITAS, 2012). A Bacia Hidrográfica Amazônica tem 63,88% do seu território no Brasil, 16,14% na Colômbia, 15,61% na Bolívia, 2,31 % no Equador, 1,35 % na Guiana, 0,60 % no Peru e 0,11% na Venezuela (SOUZA FILHO et al, 2006). Considerada a maior bacia hidrográfica do mundo, a Bacia Amazônica cobre cerca de 40% da América do Sul (SCHIAVETTI & CAMARGO, 2002), ocupando uma área total de 6.925.674 de km² (BRASIL, 2006). O Rio Amazonas, principal rio da referida bacia, nasce na Cordilheira Andina do Peru com o nome de Marañón, entra no Brasil com o nome de Solimões e, ao encontrar-se com o Rio Negro em Manaus (AM), passa a ser denominado de Rio Amazonas, nome adotado até desembocar no Oceano Atlântico (OLIVEIRA & ANDRADE, 2010).

No Brasil, a Bacia Amazônica representa cerca de 45% do território nacional e mais de 60% de toda a disponibilidade hídrica do país (BRASIL, 2006). A Amazônia Legal abrange nove estados brasileiros: Acre, Amazonas, Amapá, Maranhão, Roraima, Rondônia, Mato Grosso, Pará e Tocantins (SUDAM, 2019). A bacia do Rio Amazonas é formada por mais de 1.000 afluentes, incluindo rios menores, igarapés e outros corpos d'água que drenam seu volume para a bacia (AB'SABER, 2010). Além dos inúmeros rios e igarapés, a Amazônia abriga também a maior floresta tropical do mundo, detendo cerca de 40% da biodiversidade mundial (HANSEN et al., 2013). Nesse sentido, a conservação da Amazônia e suas riquezas são de crucial importância devido aos inúmeros serviços que presta à população, como a manutenção de espécies de plantas, animais e fungos, regulação do clima global e do ciclo de chuvas nas demais regiões do Brasil (CAMPOS & HIGUCHI, 2009). Entretanto, a ocupação dos solos desordenada, em especial às margens dos rios e igarapés, aliada à falta de saneamento básico contribui para a contaminação dos recursos hídricos da região amazônica (GOMES, 2015).

O ambiente aquático é um dos ecossistemas que mais sofre impactos causados pela ação antrópica, uma vez que constitui o compartimento final de vários produtos gerados pela atividade humana (AKAISHI, 2003). Na última década, mudanças importantes foram feitas nos marcos institucionais do país referentes às questões relacionadas ao saneamento

básico. A Lei Federal do Saneamento Básico (Lei n. 11.445, de 05.01.2007) e o Decreto n. 7.217, de 21.06.2010, que a regulamenta, apresentam uma série de normas relacionadas ao exercício da sua titularidade, regulação, planejamento e gestão. Entretanto, as taxas de coleta e tratamento de esgoto ainda são baixas, especialmente na região norte (INSTITUTO TRATA BRASIL, 2020). Por exemplo, a capital do estado do Amazonas, Manaus, é a quinta pior cidade no ranking do saneamento de 2020. De acordo com o levantamento divulgado pelo Instituto Trata Brasil, apenas 12,43% de todo o esgoto produzido na capital amazonense é coletado, sendo a maior parte lançada diretamente nos igarapés. No interior do estado, a situação não é diferente. O município de Parintins, por exemplo, apresenta um serviço de coleta de esgoto muito precário e o de tratamento é inexistente (ARCHANJO, 2016).

3.2 O município de Parintins e seus recursos hídricos

Para entender quaisquer aspectos de uma cidade é necessário conhecer a sua localização geográfica, evolução histórica e economia (ARCHANJO, 2016). O município de Parintins faz parte da Bacia Hidrográfica Amazônica, estando localizado na Sub-Bacia Sedimentar do Baixo Amazonas, onde sedimentos quaternários e terciários constituem uma das maiores faixas de várzeas do estado do Amazonas (SOUZA, 2013). Com uma área territorial de 5 952 km², Parintins está localizado a leste do Estado do Amazonas, a 369 km da capital Manaus em linha reta e 420 km por via fluvial. A cidade está localizada na Ilha de Tupinambarana que faz parte do arquipélago de mesmo nome, localizado à margem direita do Rio Amazonas (BITENCOURT, 2001). Parintins também é circundada por diversos outros corpos aquáticos, com destaque para os lagos Parananema, Aninga e Macurany. Desde 1990, quando se criou a Lei Orgânica de Parintins, tais lagos passaram a ser consideradas APA (SOUZA, 2013).

Parintins é o segundo município mais populoso do Estado do Amazonas, com 114 273 habitantes e densidade demográfica de 17,14 hab/Km² (IBGE, 2018). Embora a urbanização da cidade de Parintins tenha sido lenta, o crescimento gradativo se deu de forma desordenada. O maior crescimento populacional do município foi observado a partir das décadas de 70 e 80, devido ao fluxo migratório de nordestinos. Também se destaca o fluxo migratório da zona rural para a zona urbana, tanto no âmbito inter quanto intramunicipal (SOUZA, 2013). Atualmente, a cidade conta com vinte e cinco bairros, sendo a maioria

estabelecida de forma completamente desordenada, impactando negativamente a paisagem da ilha (IBGE, 2018).

A economia de Parintins é historicamente baseada no setor primário, com destaque para três períodos de maior crescimento: I) período da pesca de pirarucu, II) período do cacau e III) período da produção de juta. Atualmente, a economia de Parintins no setor primário se concentra na pecuária, especialmente com a criação de bovinos e bubalinos. Outro setor importante da economia de Parintins é o comércio, sendo o fluxo de mercadorias feito exclusivamente por via fluvial, com embarcações que chegam diariamente no cais do porto vindas principalmente de Manaus e Santarém (PA) (SEPLAN, 2012).

No mês de junho acontece o Festival Folclórico de Parintins, conhecido também como Boi-Bumbá, no qual as agremiações folclóricas “Caprichoso” e “Garantido” se apresentam a fim de concorrer ao melhor boi. O festival atrai recursos do governo para obras de infraestrutura na cidade no período que o antecede. Muitos trabalhadores são contratados para confeccionar alegorias e roupas para as apresentações. De forma geral, a população da cidade dobra durante o festival, aquecendo a economia local e gerando renda para inúmeros moradores (FRANÇA, 2014). O festival folclórico não afeta apenas a renda da população, mas também a demanda por recursos naturais e a geração de resíduos. Durante o evento, o consumo de energia e água é praticamente duplicado, assim como a quantidade de lixo gerada e o volume de efluentes domésticos (FRANÇA, 2014). O lixo gerado é, em parte, coletado e direcionado para a lixeira pública e, em áreas em que não há coleta, ele é queimado ou despejado na natureza (FRANÇA, 2014). Devido à falta de uma estação de tratamento de esgoto, a população utiliza fossas sépticas e, principalmente, fossas negras como alternativas para destinação dos efluentes domésticos. Existe também uma parte das moradias que os lançam diretamente nas ruas e/ou igarapés (GALUCIO, 2012; FRANÇA, 2014).

Estudos realizados por pesquisadores da Universidade Estadual do Amazonas e da Universidade Estadual de Campinas sobre a qualidade da água de corpos aquáticos da cidade de Parintins indicaram contaminação em níveis preocupantes, principalmente nas áreas habitadas ou próximas às áreas urbanizadas. Tais estudos avaliaram parâmetros físico-químicos, alguns metais e/ou características microbiológicas em amostras coletadas na Lagoa da Francesa, no Lago Macurany e na Lagoa Azul (KIMURA et al., 2011; ANDRADE et al., 2016; KIMURA et al., 2017; GOMES et al., 2018). De acordo com os estudos

mencionados, a Lagoa da Francesa foi considerada contaminada por esgoto doméstico devido às altas concentrações de nutrientes (N e P) e coliformes fecais (KIMURA et al., 2011; KIMURA et al., 2017). No entanto, os autores sugerem que a Lagoa da Francesa tem alta capacidade de diluição de tal contaminação, especialmente no período chuvoso. Com base em análises microbiológicas, a Lagoa Azul e o Lago Macurany também foram considerados contaminados por esgoto doméstico (ANDRADE et al., 2016; GOMES et al., 2018).

3.3 Matéria orgânica sedimentar

Sedimentos são camadas de matéria relativamente fina encontrada em leitos de rios, riachos, igarapés, estuários e oceanos. Em geral, sedimentos são compostos por uma mistura de minerais particulados, como argila, silte e areia, misturados com matéria orgânica (MO) (MANAHAN, 2004). Owens (2008) define sedimentos como sólidos suspensos ou depositados que integram ecossistemas aquáticos, sendo o principal componente de uma matriz susceptível ao transporte pela água. A deposição de sedimentos nos leitos dos corpos hídricos é resultado de processos físicos, químicos e biológicos, podendo assim servir de reservatório para uma variedade de compostos sintetizados por organismos no ambiente (MANAHAN, 2004). A quantidade e a composição da MO sedimentar refletem as condições ambientais históricas pelas quais o ecossistema foi submetido. Fatores, como sedimentação, taxa de acumulação, energia do ambiente aquático e condições oxidantes/redutoras, influenciam a preservação da MO nos sedimentos (KILLOPS & KILLOPS, 2005). Os compostos orgânicos presentes na MO dissolvida, particulada e sedimentar de corpos aquáticos podem sofrer diagênese, processo em que há mudança na estrutura química. Dessa forma, a composição qualitativa e quantitativa da MO em ambientes aquáticos pode ser diferente daquela nos materiais originais, podendo influenciar nos registros paleoambientais geoquímicos (PREMUZIC, et al, 1982; KILLOPS & KILLOPS, 2005).

Uma fonte natural de MO é considerada fonte primária de produção, como o plâncton, os vegetais terrestres e as bactérias heterotróficas (KILLOPS & KILLOPS, 2005). Pode-se citar ainda a contribuição da degradação química e enzimática das substâncias húmicas e os combustíveis fósseis, como carvão, carvão vegetal, fuligem e resíduos de petróleo (MANAHAN, 2004). A MO é denominada autóctone quando a produção se dá no próprio ambiente, usualmente pelo plâncton, enquanto a MO proveniente do ambiente

terrestre é denominada alóctone, podendo ser de origem biogênica ou antropogênica (MEYERS, 1997; PERDUE et al., 2007). A Figura 1 mostra as fontes de MO em um ecossistema aquático.

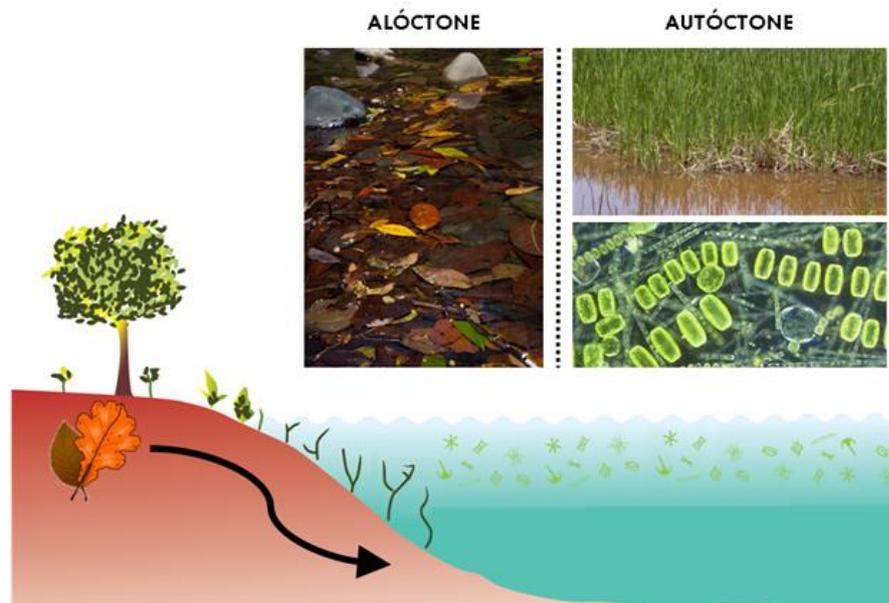


Figura 1 - Fontes de matéria orgânica autóctone e alóctone em ecossistemas aquáticos.

Em um ambiente preservado, as plantas terrestres representam a principal fonte de MO alóctone. Em áreas urbanizadas, a MO alóctone frequentemente contém uma ampla gama de compostos gerados por atividade industriais, pela combustão de combustíveis fósseis e demais atividades comerciais e domésticas, os quais podem contaminar os sedimentos aquáticos (LEMIERE et al., 2014; FRENA et al, 2016a). Assim, a composição da MO sedimentar é uma mistura complexa com múltiplas fontes. A composição elementar da MO possui os elementos carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N), enxofre (S) e, eventualmente, outros elementos em menor quantidade. A composição isotópica da razão C/N é um parâmetro usado para distinguir as origens da MO, considerando a diferença de contribuição de tais elementos pelos diferentes organismos (MEYERS et al, 1993). Uma segunda abordagem bastante utilizada no estudo da composição da MO é baseada no uso de biomarcadores geoquímicos como indicativos de produtividade primária, fluxo de material terrestre, mudanças climáticas e aporte de poluentes (MADUREIRA, 2002).

3.4 Biomarcadores geoquímicos

São moléculas de natureza específica ligada intrinsecamente a um precursor biológico e que possuem resistência a mudanças estruturais por apresentar alta estabilidade química (EGANHOUSE, 1997). Assim, os biomarcadores geoquímicos, também chamados de marcadores moleculares, surgem como alternativas para estudar as origens e características da MO (SIMONEIT, 2005; FANG et al., 2014; STRONG et al., 2012). A importância de tais compostos na geoquímica orgânica está relacionada à alta capacidade de fornecer informações sobre as fontes e os fluxos de MO em um ambiente aquático, tanto qualitativamente quanto quantitativamente (EGANHOUSE, 2004). Os biomarcadores geoquímicos podem ser divididos em três classes, conforme descrito abaixo:

- fósseis: são resíduos de MO biogênica resultantes de processos diagenéticos e/ou catagenéticos, os quais são usados para caracterizar petróleo bruto ou identificar contaminação em ambientes aquáticos. Alguns exemplos incluem *n*-alcanos, isoprenoides, triterpanos, esteranos e hopanos (VOLKMAN et al., 2003; PETER et al., 2004);
- biogênicos contemporâneos: são sintetizados por organismos vivos e utilizados para identificar fontes biogênicas de MO e/ou caracterizar estruturas de comunidades microbianas. Alguns exemplos incluem esteróis, ácidos graxos, álcoois graxos e fosfolipídeos (TAKATA & EGANHOUSE, 1998);
- antropogênicos: são provenientes da atividade humana, incluindo atividades industriais, emissões de veículos e efluentes domésticos. Alguns exemplos incluem alquilbenzenossulfonatos lineares, esteróis fecais e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (TAKADA & EGANHOUSE, 1998; HARWOOD, 2014).

Em relação aos marcadores moleculares antropogênicos, eles podem ser usados para determinar a origem de suposta contaminação fecal, discriminando origem humana de origem animal pelo perfil de distribuição de esteróis (KAHLE et al., 2010; HARWOOD, 2014; LIMA et al., 2019).

3.5 Esteróis

Esteróis são comumente utilizados como indicadores de fontes de MO em ambientes aquáticos, incluindo plâncton, plantas aquáticas e plantas terrestres, uma vez que estão presentes em todos os organismos com células eucarióticas (NGUYEN et al., 1995; VOLKMAN, 2003; MELO et al, 2019). Os esteróis possuem boa resistência à diagênese e são moléculas hidrofóbicas que tendem a se associar aos particulados presentes na coluna d'água, incorporando-se facilmente aos sedimentos. Dessa forma, os esteróis são preservados na MO sedimentar e podem ser explorados como rastreadores de origem e fluxo de MO (NGUYEN et al, 1995; BAYONA & ALBAIGES, 2004; MARTINS et al., 2012; FRENA et al., 2016a). A oxidação enzimática e ciclização do esqualeno constituem a biossíntese dos esteróis, cuja estrutura tetracíclica resultante apresenta três anéis com seis carbonos e um anel com cinco carbonos (núcleo esteroidal) (KILLOPS & KILLOPS, 2005), como mostrado na Figura 2.

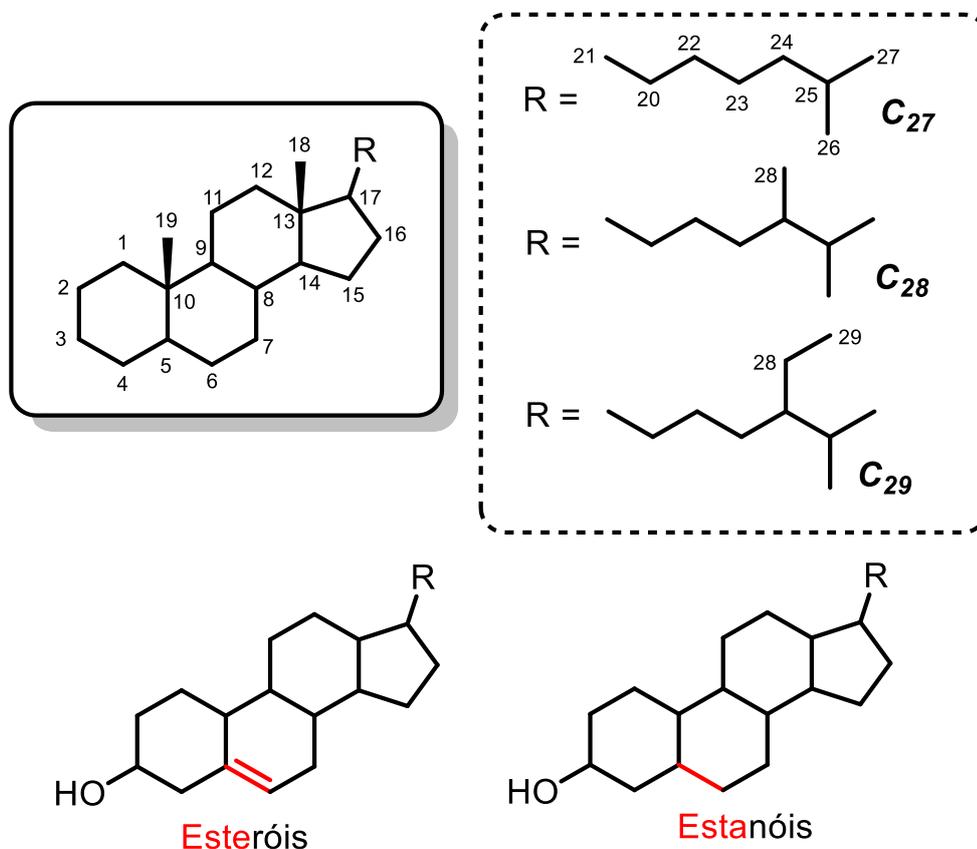
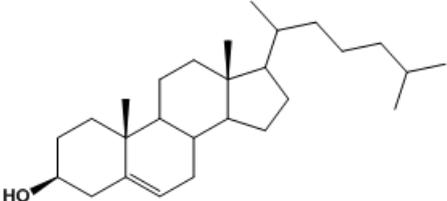
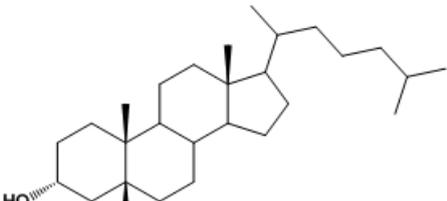
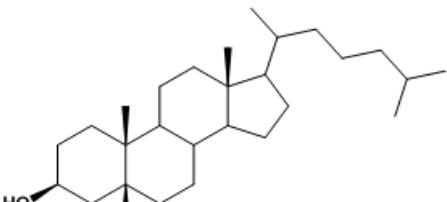
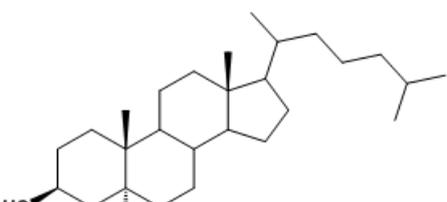
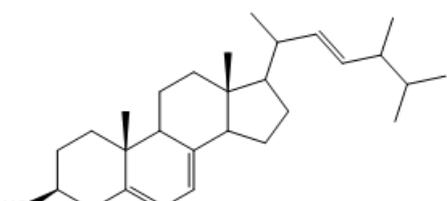


Figura 2 - Estrutura básica dos esteróis e estanois e variações na cadeia lateral (R).

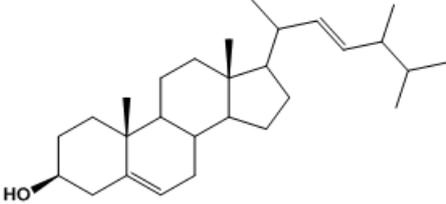
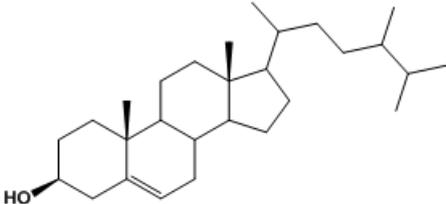
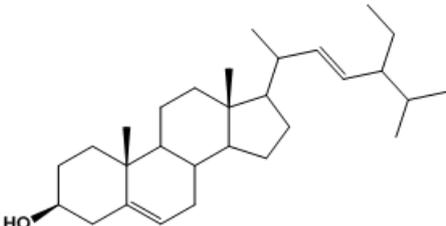
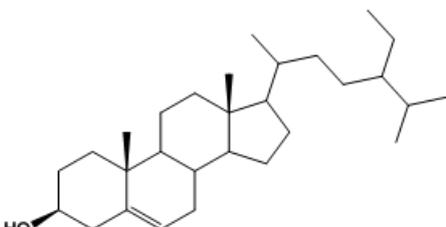
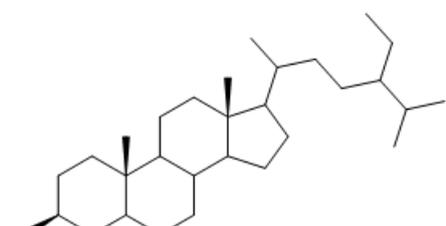
Os esteróis podem apresentar ramificações na cadeia lateral (R) ligada ao núcleo esteroidal pelo C-17, sendo C₂₇, C₂₈ e C₂₉ os mais comuns. Ainda, insaturação pode ocorrer diferentes posições, originando uma diversidade de esteróis (KILLOPS & KILLOPS, 2005), como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1- Esteróis mais comumente encontrados em sedimentos, suas estruturas e principais fontes.

Composto	Fórmula Química	Principais Fontes	Estrutura Química
colesterol	C ₂₇ H ₄₆ O	zooplâncton/ fitoplâncton	
epicoprostanol	C ₂₇ H ₄₈ O	MO de origem fecal	
coprostanol	C ₂₇ H ₄₈ O	MO de origem fecal	
colestanol	C ₂₇ H ₄₈ O	zooplâncton/ fitoplâncton/ produto de degradação	
ergosterol	C ₂₈ H ₄₄ O	fungos	

“continua”

Tabela 1 - Esteróis mais comumente encontrados em sedimentos, suas estruturas e principais fontes.

“continuação”			
Composto	Fórmula Química	Principais Fontes	Estrutura Química
brassicasterol	C ₂₈ H ₄₆ O	zooplâncton/ fitoplâncton	
campesterol	C ₂₈ H ₄₈ O	plantas	
estigmasterol	C ₂₉ H ₄₈ O	plantas	
β -sitosterol	C ₂₉ H ₅₀ O	plantas	
sitostanol	C ₂₉ H ₅₂ O	plantas/ produto de degradação	

As variações nas estruturas dos esteróis podem ser atribuídas às modificações que ocorrem durante a produção nos organismos o que altera a posição da dupla ligação e o tamanho da cadeia lateral, conferindo especificidade de origem (VIANA et al., 2008). Os esteróis C₂₇, como colesterol, são considerados biomarcadores de MO proveniente de plâncton. Alguns esteróis C₂₈, como brassicasterol e epibrassicasterol, também são

produzidos pelo fitoplâncton. Já o ergosterol, um esterol C₂₈ com duas insaturações, é um biomarcador de MO de fungos. Os esteróis C₂₉, como β -sitosterol e estigmasterol, são amplamente considerados biomarcadores de plantas terrestres (KILLOPS & KILLOPS, 2005). Os esteróis produzidos por organismos fotossintetizantes são também chamados de fitoesteróis, porém este termo é mais utilizado para se referir aos esteróis produzidos por plantas superiores (KILLOPS & KILLOPS, 2005). Além das fontes biogênicas (aquática e terrestre) possíveis para os esteróis, alguns homólogos também são úteis para avaliar o aporte de MO antropogênica de origem fecal. Para avaliar aporte de esgoto doméstico em corpos aquáticos, os isômeros coprostanol e epicoprostanol são os principais esteróis fecais utilizados como marcadores. O coprostanol é produzido no trato digestivo de mamíferos pela redução microbiana do colesterol e compreende cerca de 40-60% do total de esteróis excretado pelas fezes humanas (FRENA et al., 2016a; SPERANZA et al., 2018; Melo et al., 2019). Já o epicoprostanol é produzido durante o tratamento de esgoto, mais precisamente na etapa de digestão anaeróbica, e por isso, a razão entre os isômeros é utilizada como indicativo do grau de tratamento ao qual o efluente foi submetido antes de ser lançado no ambiente (MARTINS et al., 2012; TOLOSA et al., 2014). A Figura 3 ilustra a conversão do precursor colesterol aos homólogos saturados.

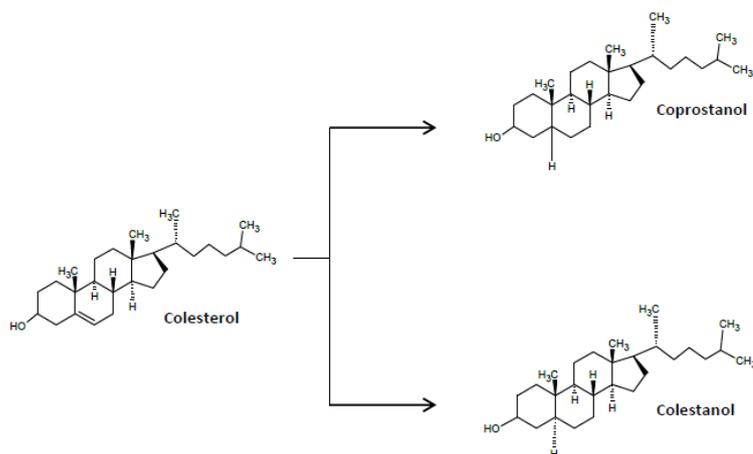


Figura 3- Redução do colesterol aos homólogos saturados.

Em ambientes prístinos, o coprostanol é raramente detectado e, por isso, um estudo pioneiro sugeriu que 10 ng g⁻¹ fosse a concentração máxima a ser encontrada devido à uma possível conversão mínima no próprio ambiente (HATCHER & MCGILLIVARY, 1979), especialmente naqueles com condições redutoras. Já em estudos posteriores, as

concentrações de coprostanol iguais a 100 e 500 ng g⁻¹ têm sido estabelecidas como indicativas de contaminação moderada e acentuada, respectivamente (GONZALEZ-OREJA & SAIZ-SALINAS, 1998; TOLOSA et al., 2014; LYONS et al., 2015; MELO et al., 2019). Quando a concentração de coprostanol indica contaminação por MO fecal, o perfil de distribuição de esteróis pode ser utilizado para discriminar fontes poluidoras, como humanos, aves, suínos e bovinos, se presentes no ambiente de estudo. O coprostanol, por exemplo, é encontrado em alta proporção nas fezes de onívoros e carnívoros, enquanto o 24-etilcoprostanol e o 24-etilepicoprostanol são encontrados em altas proporções em fezes de herbívoros (HARRAULT et al., 2019). Vários estudos distinguem precisamente fontes humanas e animais de MO fecal em amostras ambientais e geológicas, uma vez que os perfis de esteróis das fezes servem como “impressão digital” (BULL et al., 2003; ZOCATELLI et al., 2017).

Razões diagnósticas baseadas em esteróis são amplamente utilizadas, em conjunto com as concentrações absolutas e relativas, para avaliar a contaminação de ambientes aquáticos por esgoto doméstico. A Tabela 2 resume as principais razões diagnósticas e os valores utilizados para avaliar a contaminação de corpos aquáticos por esgoto doméstico.

Tabela 2 - Razões diagnósticas e os respectivos valores utilizados para avaliar a contaminação de corpos aquáticos por esgoto doméstico.

Indicativo	coprostanol/ colesterol	coprostanol/ colestanol	coprostanol/ (coprostanol + colestanol)	epicoprostanol/ coprostanol
não contaminado	< 0,2	< 0,2	< 0,3	> 0,8
contaminado	0,2 – 0,5	0,2 – 0,5	0,2 – 0,7	< 0,2
altamente contaminado	≥ 0,5	≥ 0,5	≥ 0,7	
indeterminado	--	--	--	0,2 – 0,8

A razão coprostanol/colesterol, por exemplo, fornece um indicativo da relação entre o esterol precursor e o produto de conversão antropogênico. Valores de coprostanol/colesterol maiores que 0,2 são considerados indicativos de contaminação,

enquanto aqueles maiores que 1,0 sugerem acentuada contaminação (LYONS et al., 2015). Outras razões bastante utilizadas relacionam os isômeros C₂₇ saturados, coprostanol e colestanol. Uma delas é baseada na simples razão coprostanol/colestanol, onde valores acima de 0,2 indicam contaminação por esgoto doméstico (BATAGLION et al., 2016). A outra possibilidade é a razão do estanol antropogênico pela somatória dos isômeros, coprostanol/(coprostanol + colestanol), onde valores acima de 0,3 indicam contaminação (TOLOSA et al., 2014).

A concentração absoluta, proporção relativa razões diagnósticas para o coprostanol têm sido amplamente utilizadas como indicadores de contaminação em diferentes corpos aquáticos (rios, estuários, mares e oceanos) e regiões (preservadas, urbanizadas, portuárias e litorâneas) como abordagem alternativa à microbiológica (MARTINS et al., 2001). Além disso, existem estudos que demonstraram uma boa correlação entre as concentrações de coprostanol em sedimentos e os teores de coliformes fecais em água (LYONS et al., 2015).

3.6 Técnicas de análise para a determinação de marcadores geoquímicos

Na geoquímica orgânica clássica, técnicas como a cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS do inglês *Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry*), cromatografia a gás com detector por ionização em chama (GC-FID do inglês *Gas Chromatography Flame Ionization Detector*) e cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS, do inglês *Liquid Chromatography coupled to tandem Mass Spectrometry*) são empregadas para identificação e quantificação de diversas classes de marcadores moleculares (SIMONEIT, 2005; MARTINS et al., 2010).

Devido à complexidade de amostras ambientais, como sedimentos, a técnica de GC-MS é preferível à GC-FID na determinação de esteróis, e representa a maior parte dos estudos (SIMONEIT, 2005). Nessa abordagem, uma etapa de purificação utilizando colunas abertas com alumina e sílica é realizada a fim de separar os esteróis de outras classes de compostos e reduzir a complexidade do extrato a ser analisado por GC-MS (SIMONEIT, 2005). Ainda, frequentemente o extrato é submetido a uma segunda etapa, chamada de derivatização, para converter os esteróis em seus trimetilsilil éteres e, assim, aumentar a volatilidade, melhorar o pico cromatográfico e diminuir o limite de detecção (PETROVIC et al., 2005; COSTA et al., 2011; BATAGLION et al., 2015). A técnica de LC-MS/MS,

embora mais recente, também tem sido utilizada em alguns estudos geoquímicos com esteróis.

A técnica de LC-MS/MS apresenta alta seletividade e sensibilidade (PUGAJEVA et al., 2017), sendo amplamente utilizada na determinação de fármacos, poluentes industriais e pesticidas em amostras ambientais (LEMBCKE et al., 2005, PETROVIC et al., 2005). O equipamento de LC-MS/MS consiste no acoplamento de um cromatógrafo líquido a um espectrômetro de massas, normalmente do tipo triplo quadruplo, como mostrado na Figura 4.

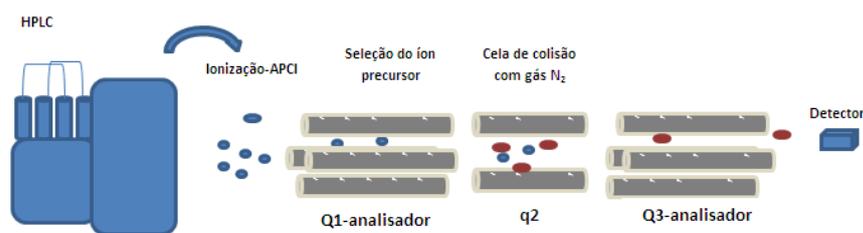


Figura 4 - Esquema representativo de um analisador triplo quadruplo.

A fonte de ionização é escolhida de acordo com as características físico-químicas dos analitos de interesse (HOFFMANN & STROOBANT, 2007). No caso dos esteróis, a fonte de ionização química a pressão atmosférica (APCI, do inglês *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*) é relatada como a mais adequada, considerando a baixa polaridade dos analitos (MATIC et al., 2014; BATAGLION et al, 2015). Nesta técnica de ionização, a corrente da agulha corona ioniza moléculas de nitrogênio gasoso, os quais transferem as cargas para moléculas da fase móvel, usualmente metanol, por reações íon-moléculas. Tais íon secundários reagirão com os analitos de interesse ionizando-os (HOFFMANN & STROOBANT, 2007). Devido às características físico-químicas dos esteróis, a ionização ocorre por meio da protonação das moléculas e, imediatamente, ocorre a perda neutra de água $(M + H - H_2O)^+$ (MATIC et al., 2014; BATAGLION et al, 2015). Em estudos quantitativos, a detecção no espectrômetro de massas ocorre preferencialmente pelo método de monitoramento de reação selecionada (do inglês *Selected Reaction Monitoring*) (HOFFMANN & STROOBANT, 2007). O quadruplo consiste em 4 barras paralelas, conectadas ao mesmo potencial elétrico, levando à uma transmissão seletiva de íons de acordo com a razão massa-carga (m/z). Desta forma, após a ionização, o analito segue em direção ao primeiro analisador quadruplo (Q1), onde será selecionado o íon precursor de

acordo com a sua razão m/z (Figura 4). Apenas íons com o valor de m/z estabelecida terão trajetórias estáveis para atravessar o Q1 e alcançar um segundo quadrupolo (q2), também chamado de célula de colisão. Nesse compartimento, o íon precursor colide com um gás inerte de alta energia cinética, por exemplo, o N₂, fragmentando-se em um ou vários íons produto. Usualmente, dois íons produto para cada composto são escolhidos para serem monitorados no terceiro quadrupolo (Q3). Novamente, apenas os íons com os valores de m/z estabelecidas terão trajetórias estáveis para atravessar o Q3 e alcançarão o detector (ARDREY, 2003; HOFFMANN & STROOBANT, 2007).

4 Materiais e Métodos

4.1 Área de estudo

O município de Parintins, coordenadas geográficas de 2°37'40'' (S) e 56°44'09'' (O), está localizado na microrregião mais ocidental do estado do Amazonas, fazendo fronteira com o estado do Pará (Figura 5).

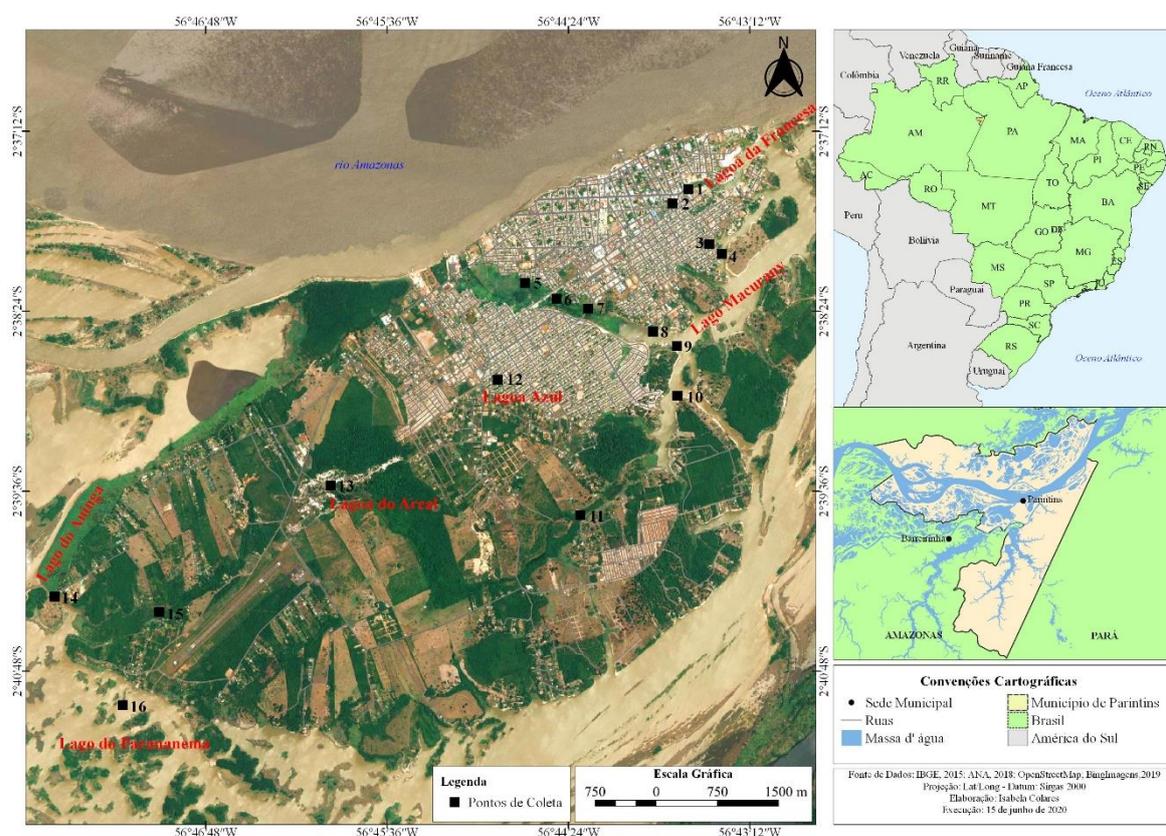


Figura 5 - Mapa da área de estudo e pontos de amostragem de sedimentos superficiais.

Parintins distancia-se da capital do estado, Manaus, por 372 km em linha reta e 420 km por via fluvial. O município tem uma área territorial total de 5 952,333 km², sendo a área urbana de apenas 15,336 km². Parintins integra a Bacia Hidrográfica Amazônica e a Sub-Bacia Sedimentar do Baixo Amazonas (CARVALHO, 2006). A área urbana do município de Parintins está situada na Ilha Tupinambarana, que na verdade é um arquipélago formado por um grupo de ilhas, entre as quais se destacam: Ilha de Santa Clara, Ilha de Santa Rita e Ilha do Parananema (SOUZA, 2013).

A vegetação do município corresponde àquela clássica encontrada na Amazônia, ou seja, mata de várzea, mata de igapó e floresta de terra firme. Devido à importância da conservação e preservação das áreas verdes, dos mananciais e da biodiversidade, a Lei Orgânica do Município de Parintins (Lei nº 01/90-CCMP), no art. 207 do cap. VI, Do Meio Ambiente, criou cinco APAS, a saber: as bacias hidrográficas da Francesa, Parananema, Macurany, Aninga e Macuricanã. Algumas dessas áreas, entretanto, encontram-se comprometidas em relação à preservação. A Lagoa da Francesa, por exemplo, é ocupada por vários bairros e a vegetação já foi em grande parte removida. O Lago Macurany, por sua vez, possui regiões de bastante contraste quanto à ocupação e presença de vegetação. Um braço do Lago Macurany atravessa a cidade passando por inúmeros bairros contrasta com a região mais caudalosa que é ocupada por intensa vegetação. Os lagos Parananema e Aninga estão localizados na área periurbana de Parintins, sendo as suas margens ocupadas predominantemente por vegetação, embora existam pequenas comunidades nas proximidades de ambos (SOUZA, 2013).

Muitos corpos aquáticos de Parintins sofrem a influência do regime hidrológico do Rio Amazonas decorrente do clima equatorial ou de floresta tropical, segundo a classificação climática de Köppen-Geiger. Assim como na maior parte da Amazônia, duas estações apresentam-se bastante diferenciadas: inverno entre junho e novembro e verão entre dezembro e maio. O verão abrange os meses mais quentes e secos, com temperatura média máxima em torno dos 33°C, enquanto no inverno a temperatura continua alta, mas as chuvas são mais constantes com média mensal maior que 200 mm. No inverno ou período de cheia, por exemplo, o fluxo de embarcações na Lagoa da Francesa é intenso devido a área ser utilizada para o desembarque da produção rural e embarque de cargas para as comunidades rurais do município (SOUZA, 2013). As embarcações também são utilizadas para o transporte de pessoas entre as comunidades rurais e a área urbana. Podemos citar, ainda, a mudança de paisagem que ocorre no Lago Macurany. No período de cheia, o lago liga-se ao Rio Amazonas por meio de um braço que atravessa a cidade.

Neste estudo, amostras superficiais de sedimentos foram coletadas em seis corpos aquáticos, sendo: Lagoa da Francesa, Lago Macurany, Lagoa Azul, Lago do Areal, Lago Parananema e Lago do Aninga. O material suplementar apresenta as fotografias da área próxima a cada ponto de coleta. A quantidade de amostras coletadas variou de acordo com a extensão do corpo aquático. A área de estudo e os pontos de amostragem estão

apresentados na Figura 5, enquanto as respectivas coordenadas geográficas estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3- Coordenadas geográficas e características dos pontos de coleta das amostras de sedimentos superficiais de Parintins (AM).

Amostra	Corpo Aquático: Características do ponto de coleta	Latitude (S)	Longitude (O)
1	Lagoa da Francesa: Localizado no bairro da Francesa - um dos mais antigos da cidade – atualmente com cerca de 3 mil habitantes. O ponto de coleta está localizado em uma região comercial, onde há o mercado municipal, um porto de pequenas e médias embarcações, estaleiros, serrarias, marinas e uma olaria. Na estação seca, o volume de água diminui consideravelmente, porém não chega a secar completamente.	2°37'35,1''	56°43'36,4''
2	Lagoa da Francesa: Também localizado no bairro da Francesa, distante a aproximadamente 240 m do ponto 1. O local de coleta é circundado predominantemente por casas de madeira, chamadas de palafitas, as quais estão suspensas no corpo aquático. Na estação seca, o volume de água diminui consideravelmente, porém não chega a secar completamente. A vegetação circundante já foi completamente removida, e muito lixo pode ser observado na região.	2°37'40,9''	56°43'42,7''
3	Lago Macurany: Localizado entre os bairros Santa Rita e Palmares, os quais somam cerca de 10 mil habitantes. É uma região predominantemente residencial, com pouco comércio. O local de coleta é circundado apenas por uma vegetação rasteira. Durante a estação seca, existe apenas um pequeno curso d'água e, durante a estação chuvosa, o	2°37'57,1''	56°43'28,1''

maior volume de água possibilita a improvisação de um porto para pequenas embarcações.

4	Lago Macurany: Localizado no final do bairro Palmares, distante a aproximadamente 266 m do ponto 3. Possui características similares às aquelas do ponto 3.	2°38'01,1"	56°43'23,0"
5	Lago Macurany: Localizado no bairro São José – atualmente com cerca de 3 mil habitantes. Esse ponto de coleta está localizado a aproximadamente 662 m da ligação com o Rio Amazonas. O local de coleta é circundado por vegetação, embora haja a presença de algumas palafitas. Na estação seca, a região pode secar completamente.	2°38'12,7"	56°44'41,2"
6	Lago Macurany: Localizado no bairro Emílio Moreira – atualmente com cerca de 2 mil habitantes. A área é coberta por vegetação e apresenta poucas habitações. O ponto de coleta está distante a aproximadamente 658 m do ponto 5. Mesmo na estação seca, a região não chega a secar completamente.	2°38'19,0"	56°44'28,7"
7	Lago Macurany: Localizado embaixo da ponte Amazonino Mendes, no bairro Nossa Senhora das Graças. O ponto de coleta é circundado por uma área de densa vegetação sem presença de habitações. Entretanto, foi observado acúmulo de lixo, despejo de	2°38'23,0"	56°44'16,2"

	esgoto e mau cheiro durante a coleta. O ponto de amostragem está distante a aproximadamente 422 m do ponto 6.		
8	Lago Macurany: Também localizado no bairro Nossa Senhora das Graças, o ponto de coleta é circundado por poucas habitações, em sua maioria chácaras. Durante a estação seca, o volume de água diminui, porém não chega a secar completamente. Assim, a área é navegável o ano inteiro e abriga um porto improvisado para pequenas embarcações que transportam mercadorias e passageiros entre municípios da região.	2°38'32,2"	56°43'50,4"
9	Lago Macurany: Localizado na orla do bairro da União, região periférica da cidade. É uma área pouco povoada, mas também com pouca vegetação. Durante a estação seca, o volume de água diminui, porém não chega a secar completamente. Assim, a área é navegável o ano inteiro e abriga um porto permanente para pequenas e médias embarcações que transportam mercadorias e passageiros entre municípios da região.	2°38'37,9"	56°43'40,9''
10	Lago Macurany: Localizado no final da Estrada Macurany. É uma área predominantemente ocupada por uma vegetação densa. Durante a estação seca, o volume de água diminui, porém não chega a secar completamente, sendo navegável o ano inteiro.	2°38'57,8"	56°43'40,7"

11	Lago Macurany: Localizado em uma área utilizada como balneário de lazer, conhecido como “Regaço Ecológico”. É uma região com pouquíssimas moradias e predomínio de extensa vegetação. Durante a estação seca, o volume de água diminui, porém não chega a secar completamente, sendo navegável o ano inteiro.	2°39'45,6"	56°44'19,3"
12	Lagoa Azul: É um lago perene, localizado entre os bairros Itaúna II e Jacareacanga. A vegetação circundante do lago foi quase que completamente removida e pode-se observar despejo de esgoto. Apesar de visivelmente poluído, o lago ainda abriga jacarés e tracajás. Durante a estação chuvosa, o lago transborda e chega a alcançar as moradias que o circundam.	2°38'51,4”	56°44'52,1"
13	Lago do Areal: A área era utilizada antigamente como um balneário de lazer. Embora não seja povoada, a área acumula uma grande quantidade de lixo doméstico. Durante a estação seca, existem pequenos lagos chamados de “olhos d’água”, enquanto na estação chuvosa, forma-se um grande curso de água corrente.	2°39'33,7”	56°45'58,4"
14	Lago do Aninga: Localizado na Comunidade do Aninga, o ponto de coleta é uma área bastante utilizada como balneário de lazer, conhecida como “Canta Galo”. A região é pouco povoada e apresenta predomínio de extensa vegetação. Durante a estação seca, formam-se pequenos lagos chamados de “olhos d’água”.	2°40'18,2”	56°47'48,0"

15	Lago Parananema: Localizado na Comunidade do Parananema, a qual é constituída por algumas famílias de agricultores. O local de coleta é uma mata de igapó que fica completamente inundada durante o período de cheia.	2°40'24,4''	56°47'06,5''
16	Lago Parananema: Localizado na porção final da Comunidade do Parananema, também conhecida como “Fim da Ilha”. A área não é povoada e apresenta predomínio de extensa vegetação circundante. Durante a estação chuvosa, a área é usada como balneário de lazer.	2°41'01,6''	56°47'20,9''

4.2 Amostragem e armazenamento

A coleta das amostras de sedimentos foi realizada no mês de outubro de 2018 (período de seca) para facilitar o acesso aos pontos de coleta. A amostragem dos sedimentos superficiais (0-10 cm) foi realizada utilizando uma draga do tipo Van Veen. Após a coleta, ainda no campo, as amostras foram colocadas em formas de alumínio previamente calcinadas sob 400°C por 4 horas, e armazenadas em caixas de isopor com gelo até chegar no laboratório. As amostras de sedimentos foram, então, armazenadas em freezer, liofilizadas, maceradas em gral com pistilo, e armazenadas sob temperatura ambiente em formas de alumínio previamente calcinadas. Para evitar qualquer contaminação, todo o material utilizado no trabalho foi lavado com solução de Extran 5 % (V/V), água corrente e, por fim, água destilada. As vidrarias, exceto as classificadas como volumétricas, foram submetidas à calcinação sob 400 °C por 4 horas. As vidrarias volumétricas foram rinsadas com pequenas porções de acetona ou etanol.

4.3 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada no Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Geologia da UFAM, seguindo o método de peneiramento e a classificação granulométrica da Norma Brasileira (NBR) 6502/95 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), conforme tabela abaixo.

Tabela 4 - Classificação granulométrica de acordo com a NBR 6502/95 da ABNT.

Areia		Silte		Argila	
1 - 0,062 (mm)		0,062 - 0,004 (mm)		0,004 - 0,001 (mm)	
Muito	1-2				
Grossa					
Grossa	0,5- 1	Grossa	0,04-0,062	Grossa	0,002-0,004
Média	0,25-0,5	Média	0,02-0,04	Média	0,001-0,002
Fina	0,125-0,25	Fina	0,008-0,02	Fina	<0,001
Muito fina	0,062-0,125	Muito fina	0,004-0,008		

Para as análises granulométricas, as amostras de sedimento permaneceram primeiramente em estufa sob 100°C para eliminar quaisquer resquícios de umidade. Um conjunto de peneiras granulométricas alocadas uma em cima da outra foi alocado em uma mesa vibratória, conforme mostrado na Figura 6.



Figura 6 - Peneiras e mesa vibratória utilizadas na análise granulométrica.

Neste estudo, uma quantidade de aproximadamente de 100 g de sedimento foi adicionada na peneira superior e, em seguida, o equipamento foi submetido à agitação durante 10 minutos. Após este período, o conjunto de peneiras foi retirado da mesa vibratória e pesou-se individualmente a fração de grãos retida em cada peneira. A partir das massas acumuladas em cada peneira, calculou-se a percentagem de areia muito grossa, areia grossa, areia média, areia fina, areia muito fina e teor de finos (silte mais argila) acumulados no fundo.

4.4 Determinação de esteróis

4.4.1 Ativação do cobre

A ativação do cobre a ser adicionado à amostra de sedimento previamente à extração dos compostos orgânicos é realizada a fim de remover possível enxofre molecular. Aproximadamente 1,0 g de cobre em pó foi pesado e, em seguida, adicionou-se 2,5 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado e levou-se ao banho ultrassônico por 15 minutos sob temperatura de 30 °C. Após este período, o HCl foi retirado e o cobre passou por um processo de lavagem que se deu em três etapas, conforme descrito abaixo:

- 1ª lavagem: adicionou-se 2,5 mL de metanol (MeOH);

- 2ª lavagem: adicionou-se 2,5 mL de uma mistura de diclorometano (DCM) e MeOH (1:1, V/V);
- 3ª lavagem: adicionou-se 2,5 mL de DCM.

Ao adicionar cada solvente ou mistura de solventes, o frasco contendo a mistura era levado ao banho ultrassônico por 15 minutos sob temperatura de 30°C e, em seguida, o sobrenadante era descartado. Ao final, o cobre foi seco sob um fluxo suave de gás nitrogênio.

4.4.2 Extração dos esteróis

A extração dos esteróis foi realizada a partir de 5,0 g de sedimento liofilizado, ao qual se adicionou o cobre ativado e os padrões de recuperação *n*-triacontano-*d*₆₂ (2,0 µg), *p*-terfenil-*d*₁₄ (500,0 ng) e colesterol-*d*₆ (500,0 ng). Adicionou-se 15 mL de DCM e MeOH (2:1, V/V) ao frasco contendo sedimento, cobre e padrões de recuperação, o qual foi submetido à extração em banho ultrassônico por 30 minutos. Após este período, o sobrenadante foi retirado com uma pipeta Pasteur de vidro e transferido para um balão de fundo redondo. O processo de extração foi repetido mais duas vezes, e o sobrenadante combinado foi concentrado por rotaevaporação e, então, armazenado na geladeira até a etapa de fracionamento.

4.4.3 Fracionamento dos extratos

O método de fracionamento do extrato orgânico bruto empregado neste estudo é uma adaptação do método EPA 3540C, o qual é muito utilizado em estudos de geoquímica orgânica de sedimentos. O fracionamento tem como objetivo isolar classes de compostos a partir do extrato bruto, diminuindo a complexidade da amostra. Para isso, foram utilizadas misturas de solventes de acordo com as propriedades de cada classe de biomarcadores geoquímicos de interesse. Os extratos orgânicos brutos foram fracionados por cromatografia em coluna aberta. Uma coluna de vidro com capacidade de 50 mL foi preenchida com 5 g de sílica gel, 1 g de alumina (ambas ativadas sob 200°C por 4 horas e desativadas com 5% (m/V) de água destilada). O fracionamento dos extratos brutos resultou em quatro frações, as quais estão descritas abaixo:

- 1º eluída com 25 mL de Hexano (F₁, classe de hidrocarbonetos saturados);
- 2º eluída com 30 mL de uma mistura de hexano/DCM (1:1, V/V), (F₂, classe de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos);

- 3° eluída com 30 mL de uma mistura de acetato de etila/MeOH (3:1, V/V), (F₃, classe de esteróis, analitos de interesse neste estudo);
- 4° eluída com 30 mL de acetato de etila/ácido acético, (F₄, classe de ácidos graxos).

Após a eluição, as frações foram concentradas por rotaevaporação e, então, levadas à secura e armazenadas em freezer até o momento da análise cromatográfica. A F₃ foi redissolvida em 1 mL de DCM e, posteriormente, diluída em MeOH, conforme necessário para a análise cromatográfica. As demais frações foram armazenadas para análise posterior.

4.4.4 Análise cromatográfica

A análise cromatográfica foi realizada no Laboratório de Ecofisiologia e Evolução Molecular do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia. Os esteróis de interesse foram quantificados por LC-MS/MS, cujo método analítico foi previamente desenvolvido e validado por Bataglion e colaboradores (2015). As análises foram realizadas em um cromatógrafo modelo LC 1200 series da Agilent Technologies (Santa Clara, EUA) acoplado a um espectrômetro de massas do tipo triplo quadrupolo modelo API 4000 da Applied Biosystems (Darmstadt, Alemanha). O espectrômetro de massas foi utilizado com uma fonte de APCI em modo positivo de ionização, utilizando 4,0 μ A como corrente da agulha de descarga corona e temperatura de 450 °C para dessolvatação. A separação foi realizada utilizando uma coluna Shimpack XR-ODS III de fase reversa, de 150 mm de comprimento, 2,0 mm de diâmetro interno e 2,2 μ m de tamanho de partícula. A separação cromatográfica foi realizada utilizando MeOH e água deionizada como fase móvel, de acordo com o seguinte gradiente de eluição: 0-2 minutos (90% de MeOH), 2-8 minutos (100% de MeOH), e 8-10 minutos (90% de MeOH), na temperatura de 30 °C e vazão de 0,6 mL min⁻¹. A temperatura do amostrador automático foi mantida em 10 °C e o volume de injeção utilizado foi de 10 μ L. O espectrômetro de massas foi operado no modo SRM. A tabela 5 apresenta as transições monitoradas para cada esterol de interesse.

Tabela 5 - Transições monitoradas no método SRM para os esteróis de interesse.

Composto	Fórmula Molecular	Massa Molecular	Transição de Quantificação	Transição de Qualificação
Colesterol	C ₂₇ H ₄₆ O	386	369>95	369>135
Epicoprostanol	C ₂₇ H ₄₈ O	388	371>95	371>81
Coprostanol	C ₂₇ H ₄₈ O	388	371>95	371>81
Colestanol	C ₂₇ H ₄₈ O	388	371>95	371>81
Ergosterol	C ₂₈ H ₄₄ O	396	379>69	379>83
Brassicasterol	C ₂₈ H ₄₆ O	398	381>69	381>135
Campesterol	C ₂₈ H ₄₈ O	400	383>161	383>81
Estigmasterol	C ₂₉ H ₄₈ O	412	395>81	395>107
β -Sitosterol	C ₂₉ H ₅₀ O	414	397>95	397>81
Estigmastanol	C ₂₉ H ₅₂ O	416	399>95	399>149

Os padrões dos esteróis colesterol, epicoprostanol, coprostanol, colestanol, brassicasterol, ergosterol, estigmasterol, β -sitosterol e sitostanol foram obtidos da Sigma-Aldrich (Saint Louis, EUA) e apresentam pureza maior que 95%. Foram preparadas soluções estoque para cada analito na concentração de 1,0 mg mL⁻¹ em DCM. A partir das soluções individuais, foi preparada uma solução de trabalho contendo todos os analitos na concentração de 2,0 μ g mL⁻¹ em DCM, a qual foi utilizada para o preparo das curvas de calibração em MeOH. Para a construção das curvas de calibração, optou-se pelo método de padronização interna, sendo as concentrações dos analitos na faixa entre 10 e 1000 ng mL⁻¹ e a concentração do padrão interno (PI) colesterol-*d*₆ de 500 ng mL⁻¹ em todos os pontos da curva. A razão entre a área do analito e a área do PI representa os valores do eixo y, enquanto a concentração do analito representa o eixo x da curva de calibração. Para a quantificação dos esteróis nas amostras, foi calculada a razão da área do pico de cada analito pela área do pico do PI, então as concentrações foram obtidas usando a respectiva equação da curva de calibração.

5 Resultados e Discussão

5.1 Análise granulométrica

Uma avaliação foi feita mediante a diferença entre a massa inicial da amostra e a soma das massas das frações, ou seja, a soma de todas as massas retidas nas peneiras. Essa diferença não pode ser superior a dois pontos percentuais, pois indicaria perdas significativas de amostra durante a realização do ensaio (CARRISSO & CORREIA, 2004). Neste estudo, a análise granulométrica apresentou perda inferior a 1% (m/m). A Tabela 5 mostra a distribuição granulométrica para as amostras de sedimentos superficiais de corpos aquáticos da cidade de Parintins.

Tabela 6 - Distribuição granulométrica para as amostras de sedimentos superficiais de corpos aquáticos de Parintins (AM).

Amostra	Areia					Silte + Argila (%)
	Muito Grossa	Grossa (%)	Média (%)	Fina (%)	Muito Fina (%)	
1	0,0	28,1	46,2	20,9	3,4	1,5
2	5,9	24,3	44,7	20,0	3,8	1,4
3	5,7	27,7	25,2	17,5	10,6	13,3
4	0,0	18,9	23,4	24,7	16,3	16,8
5	0,2	23,6	32,1	26,0	13,9	4,3
6	50,3	19,2	15,5	9,2	3,2	2,6
7	0,0	8,8	27,0	37,8	19,4	7,1
8	0,0	10,6	24,8	34,2	19,5	10,9
9	0,0	9,7	21,7	33,6	21,1	13,9
10	0,0	18,0	23,5	22,7	23,2	12,1
11	0,0	6,8	30,6	38,8	19,8	4,0
12	0,0	14,2	41,4	31,0	8,4	4,8
13	0,0	29,9	43,5	17,5	7,3	1,9
14	0,3	48,4	24,2	13,5	6,2	7,4
15	0,2	27,4	36,2	22,3	8,5	5,5
16	0,0	20,9	29,9	19,9	14,8	15,1

As duas amostras da Lagoa da Francesa apresentaram características granulométricas bastante similares. Tais sedimentos são predominantemente arenosos, sendo areia média a principal fração. Resultados bastante similares foram observados para as amostras coletadas na Lagoa Azul e no Lago do Areal. Já a amostra coletada no Lago do Aninga apresentou-se como altamente arenosa, porém com a maior fração sendo a de areia grossa. As duas amostras coletadas no Lago Parananema foram também dominadas pelas frações de areia, apresentando distintos teores de finos, 5,5 e 15,1%. Todas as amostras do Lago Macurany são classificadas como predominantemente arenosas, porém houve uma variação considerável do teor de finos, entre 2,6 e 16,8 %. Não foi possível observar um padrão de distribuição granulométrica para as amostras coletadas na porção mais caudalosa do Lago Macurany e/ou no braço que o liga ao Rio Amazonas.

O acúmulo de MO em sedimentos é frequentemente dirigida pelo teor de grãos finos, silte e argila, pois tais partículas apresentam maior tendência de adsorção em comparação aos grãos maiores, como areia. Entretanto, não foi possível observar uma correlação significativa entre o teor de grãos finos e a concentração total de esteróis ou mesmo com as concentrações de esteróis individuais. A ausência de correlação significativa indica que o teor de grãos finos não é um fator dirigente do acúmulo de esteróis nos sedimentos dos corpos aquáticos da cidade de Parintins. Nesse sentido, a produção primária de MO pelo fitoplâncton, o aporte de MO proveniente de plantas terrestres e o despejo de efluentes domésticos são os fatores que influenciam no acúmulo de MO nos sedimentos dos corpos aquáticos estudados.

5.2 Determinação de esteróis marcadores

Neste estudo, os esteróis foram quantificados por um método de LC-MS/MS que havia sido previamente desenvolvido e validado por Bataglioni e colaboradores (2015). A análise das amostras de sedimentos de Parintins foi acompanhada pela análise de soluções padrão para a construção das curvas de calibração, as quais estão apresentadas no material suplementar. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram calculados de acordo com as seguintes fórmulas $LD = 3,3 \times s/S$ e $LQ = 10 \times s/S$, onde s é a estimativa do desvio padrão do branco e S é o coeficiente angular da curva de calibração.

A Tabela 7 mostra os parâmetros das curvas de calibração e os valores de LD e LQ obtidos neste estudo.

Tabela 7 - Parâmetros das curvas de calibração e valores de LD e LQ.

Esterol	R²	Coefficiente linear	Coefficiente angular	LOD (ng g⁻¹)	LOQ (ng g⁻¹)	CV (%)
Colesterol	0,996	3674,1	386,96	2,24	6,78	4,15
Epicoprostanol	0,996	5599,7	350,68	1,35	4,10	6,28
Coprostanol	0,998	2743,2	391,45	1,32	4,01	5,80
Colestanol	0,999	1879,9	309,41	1,69	5,13	6,89
Ergosterol	0,999	5599,7	350,68	2,68	6,78	5,50
Brassicasterol	0,998	2679,5	418,74	1,59	4,81	3,32
Campesterol	0,999	1878,2	305,88	1,34	4,07	4,18
Estigmasterol	0,996	436,62	165,38	2,95	8,95	6,75
<i>β</i> -Sitosterol	0,997	2130,8	418,67	1,19	3,63	7,15
Sitostanol	0,995	995,27	173,08	2,01	6,11	2,85

A partir das curvas de calibração obtidas, foram calculadas as concentrações dos esteróis nas amostras de sedimento de Parintins, as quais estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Concentrações de esteróis ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas amostras de sedimento de corpos aquáticos de Parintins (AM).

Amostra	Corpo Aquático	Colesterol	Epicoprostanol	Coprostanol	Colestanol	Campesterol	Estigmasterol	β -Sitosterol	Sitostanol	Total
1	Lagoa da Francesa	0,47	0,22	0,69	0,46	0,57	0,57	0,69	0,29	3,96
2	Lagoa da Francesa	18,14	3,08	10,00	7,55	3,69	2,88	5,06	1,08	51,48
3	Lago Macurany	7,70	2,04	7,20	8,09	14,29	18,23	23,99	9,50	91,03
4	Lago Macurany	5,77	1,33	2,94	10,74	29,46	34,93	38,23	16,69	140,09
5	Lago Macurany	1,86	0,73	2,18	4,93	6,56	11,82	13,35	11,00	52,43
6	Lago Macurany	7,87	1,96	4,36	8,61	39,87	46,63	77,76	19,80	206,86
7	Lago Macurany	8,90	2,34	6,77	10,33	9,50	9,18	16,87	5,60	69,48
8	Lago Macurany	1,11	0,17	0,29	1,27	6,61	6,95	6,79	3,37	26,56
9	Lago Macurany	0,74	0,15	0,33	1,35	3,74	3,88	4,73	2,04	16,97
10	Lago Macurany	2,32	0,30	0,51	3,19	13,59	14,10	12,02	6,64	52,66
11	Lago Macurany	0,29	0,07	0,08	0,23	0,97	1,10	1,84	0,55	5,12
12	Lagoa Azul	0,53	0,13	0,24	0,63	1,83	0,18	2,07	0,97	6,58
13	Lago do Areal	0,30	0,06	0,04	0,11	0,36	<LOQ	0,15	<LOQ	1,02
14	Lago do Aninga	2,72	0,59	1,01	2,99	17,05	16,21	26,53	12,07	79,17
15	Lago Parananema	7,10	1,49	2,59	2,63	11,79	11,53	14,15	5,64	56,92
16	Lago Parananema	0,36	0,07	0,08	0,34	4,11	3,18	3,24	0,93	12,33

* As concentrações de coprostanol destacadas em vermelho estão acima de $0,500 \mu\text{g g}^{-1}$ sendo, portanto, classificadas como altamente contaminadas por esgoto doméstico (GONZALEZ-OREJA & SAIZ-SALINAS, 1998).

* As concentrações de coprostanol destacadas em violeta estão acima de $0,100 \mu\text{g g}^{-1}$ sendo, portanto, classificadas como moderadamente contaminadas por esgoto doméstico ((GONZALEZ-OREJA & SAIZ-SALINAS, 1998).

* As concentrações de coprostanol destacadas em amarelo estão acima de $0,010 \mu\text{g g}^{-1}$ estando, portanto, acima do valor de base para ambientes preservados (HATCHER & MCGILLIVARY, 1979).

A concentração total de esteróis variou de 1,02 a 206,86 $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo as amostras 6 e 13 as que apresentaram o maior e o menor valor, respectivamente. Ambas as amostras apresentaram um baixo teor de silte e argila. Além disso, não foi possível observar uma correlação significativa entre o teor de grãos finos e a concentração total de esteróis. Dessa forma, o acúmulo de esteróis nos sedimentos de Parintins deve estar predominantemente relacionado às fontes de MO presentes em cada corpo aquático.

A amostra 6 foi coletada na região do Lago Macurany, mais precisamente na Ponte do Gambião que dá continuidade à rua Paraíba. As redondezas incluem os bairros José Esteves, São Francisco e Djard Vieira), os quais são predominantemente residenciais. A presença de vegetação é notável apenas nas proximidades do corpo d'água. A amostra 13 foi coletada no Lago do Areal, local utilizado antigamente como balneário, onde a principal fonte de MO esperada seria a vegetação terrestre circundante. Entretanto, a área é eventualmente utilizada de forma inapropriada para descarte de lixo doméstico.

As duas amostras coletadas na Lagoa da Francesa, apesar de bastante similares em relação à granulometria, apresentaram concentração total de esteróis bastante diferentes, 3,96 e 51,48 $\mu\text{g g}^{-1}$. Os dois pontos de coleta distanciam-se apenas em 240 m, porém a amostra 2 foi coletada mais próximo às habitações de tipo palafitas, onde esgoto e lixo são comumente visualizados.

A concentração total de esteróis também variou amplamente (5,12 – 206,86 $\mu\text{g g}^{-1}$) para as amostras coletadas no Lago Macurany. Esse resultado pode ser relacionado às características bastante peculiares deste corpo aquático em relação à presença de vegetação e ocupação humana. Deve-se levar em consideração que o Lago Macurany em sua porção mais caudalosa possui a vegetação dos arredores mais preservada, enquanto o braço que atravessa a cidade possui apenas um filete de vegetação nas suas margens. As concentrações totais de esteróis são indicativas do acúmulo de MO nos sedimentos, mas não fornecem informações sobre as possíveis fontes presentes no ambiente. Desta forma, as concentrações individuais de esteróis devem ser avaliadas para inferir a magnitude do aporte de matéria orgânica biogênica e antropogênica.

O coprostanol é um estanol marcador do aporte de esgoto doméstico em corpos aquáticos. Existem discussões acerca da concentração mínima de coprostanol a ser utilizada como um indicador de contaminação, pois cada ambiente tem suas particularidades em relação ao pH, à condição redox e à degradação por microrganismos.

Um estudo pioneiro sugeriu que a concentração de $0,010 \mu\text{g g}^{-1}$ fosse considerada como o limiar para a classificação de um ambiente como preservado ou contaminado (HATCHER & MCGILLIVARY, 1979). Posteriormente, a concentração de $0,100 \mu\text{g g}^{-1}$ passou a ser bastante utilizada como indicativa de contaminação por esgoto doméstico, enquanto o valor de $0,500 \mu\text{g g}^{-1}$ indicaria contaminação elevada (GONZALEZ-OREJA & SAIZ-SALINAS, 1998). Tais limiares são utilizados em diversos estudos acerca da contaminação por esgoto doméstico em ambientes marinhos e fluviais sob diferentes condições ambientais e climáticas (TOLOSA et al., 2014; LYONS et al., 2015; MELO et al., 2019).

A concentração de coprostanol variou de 0,04 a $10,00 \mu\text{g g}^{-1}$, sendo as amostras 2 e 13 as que apresentaram o maior e o menor valor, respectivamente. Não foi possível observar uma correlação significativa entre o teor de grãos finos e a concentração de coprostanol. Dessa forma, o acúmulo de MO fecal nos sedimentos de Parintins está predominantemente relacionado ao volume de efluentes domésticos despejados direta ou indiretamente no ambiente. A menor concentração de coprostanol na amostra 13, Lago do Areal, é compreensível devido à região de coleta ser considerada uma área periurbana com predomínio de vegetação aos seus arredores. Entretanto, a concentração de coprostanol acima de $0,010 \mu\text{g g}^{-1}$ indica que existe um aporte mínimo de MO fecal no ponto de coleta. Acredita-se que essa observação esteja relacionada a eventual utilização da área como depósito de lixo. Na sequência, as amostras 11 e 16 foram as que apresentaram as menores concentrações de coprostanol.

A amostra 11 foi coletada na porção mais caudalosa do Lago Macurany, cuja margem direita ainda apresenta a vegetação relativamente preservada. No entanto, a margem esquerda já se encontra bastante degradada devido ao crescimento da malha urbana para além dos bairros União e Teixeira na década de 2000 (SOUZA, 2013). A amostra 16, por sua vez, foi coletada no Lago Parananema, uma área periurbana com vegetação nativa relativamente preservada. No entanto, a existência da Comunidade do Parananema explica a concentração detectável de coprostanol em sedimentos do Lago Parananema. Comparativamente, a amostra 15 também coletada no Lago Parananema, apresentou maior concentração de coprostanol. Esse resultado pode ser relacionado ao fato da amostra 15 ter sido coletada na porção do lago localizada bem próxima à área ocupada por moradias. De forma similar, a concentração elevada de coprostanol na amostra 14 está relacionada à Comunidade do Aninga distante cerca de 8 km do centro

de Parintins. Inicialmente, as comunidades do Parananema e do Aninga foram criadas para desenvolver a agricultura e pecuária no município, mas acabaram acompanhando o crescimento gradativo da área urbana devido à proximidade e facilidade de acesso por estradas (SOUZA, 2013). Ambas as comunidades possuem serviços de água encanada e luz elétrica, mas ainda não contam com um serviço de coleta e tratamento de esgoto (SOUZA, 2013).

A amostra 12, coletada na Lagoa Azul, apresentou concentração de coprostanol ($0,24 \mu\text{g g}^{-1}$) que a caracteriza claramente como um corpo aquático contaminado por esgoto doméstico. A lagoa apresenta aproximadamente 100 m de diâmetro e 3 m de profundidade na estação seca, aumentando de tamanho na estação chuvosa (GOMES et al., 2018) e, eventualmente, chegando a alcançar as moradias que a circundam. A Lagoa Azul está localizada no bairro Itaúna II que se originou de invasões e teve ocupação acelerada na década de 1990, sendo atualmente o segundo mais populoso de Parintins (SOUZA, 2013).

A concentração de coprostanol variou amplamente entre as amostras coletadas no Lago Macurany ($0,080 - 7,20 \mu\text{g g}^{-1}$). Esse resultado está relacionado aos contrastes existentes na paisagem ao longo deste corpo aquático. Parte do Lago Macurany é circundada por vegetação, porém o braço que atravessa a cidade de Parintins está mais suscetível ao aporte de efluentes domésticos dos inúmeros bairros que o margeiam. As maiores concentrações de coprostanol foram observadas para as amostras de 3 a 7, as quais foram coletadas na porção do Lago Macurany que adentra à área urbana de Parintins. Os bairros José Esteves, São Francisco, Djard Vieira, Itaúna I, Itaúna II e Paulo Corrêa são alguns dos contribuintes do lançamento de MO antropogênica no Lago Macurany, sendo os dois últimos os mais populosos da cidade (SOUZA, 2013). Também deve-se levar em consideração que o menor volume d'água e a maior estagnação durante o período de seca devem contribuir para o maior acúmulo de MO nestes sedimentos. As amostras 8, 9 e 10 também foram coletadas no Lago Macurany, porém em uma porção caracterizada pelo maior volume d'água e que nunca chega a secar completamente. As margens do lago nessa área estão bastante degradadas devido ao crescimento da malha urbana para além dos bairros União e Teixeira na década de 2000 (SOUZA, 2013). Possivelmente o lançamento de menor quantidade de esgoto aliado ao efeito de diluição explica as menores concentrações de coprostanol nas amostras 8-10 em comparação às amostras 3-7.

As duas amostras coletadas na Lagoa da Francesa apresentaram concentrações de coprostanol bastante diferentes, 0,69 e 10,00 $\mu\text{g g}^{-1}$. Tal diferença pode ser relacionada à localização dos pontos de amostragem, sendo a amostra 2 coletada na área conhecida como Beco Submarinho, onde moradias do tipo palafita são predominantes e visivelmente há despejo de esgoto doméstico e lixo. Além de tais características, a região também tem baixa vazão e as águas são bem calmas, o que deve contribuir para o acúmulo da MO nos sedimentos. A Lagoa da Francesa recebe os efluentes domésticos provenientes dos moradores dos bairros Francesa, Santa Clara, Palmeiras, Santa Rita e Castanheiras. Além disso, a lagoa ainda é ocupada por estaleiros para construção, reparo e manutenção de embarcações de madeira, por serrarias, pelo mercado de peixe e por outros comércios de gêneros alimentícios, os quais também contribuem com o lançamento de efluentes para o corpo aquático (SOUZA, 2013). Os bairros Francesa e Santa Clara são oriundos de ocupação espontânea e, assim, representam áreas altamente desorganizadas em relação à ocupação. O bairro Palmares é oriundo da concessão de lotes pela prefeitura, e os bairros Santa Rita e Castanheiras são oriundos de loteamentos a partir dos anos 2000. Destaca-se, ainda, a desigualdade social, que pode ser visualizada pela segregação espacial. As pessoas socialmente mais vulneráveis ocupam a orla fluvial da cidade em barracos e palafitas (SOUZA, 2013). Dessa forma, percebe-se que o crescimento contínuo e sem planejamento adequado afeta diretamente o ecossistema e a qualidade de vida da população.

Com base no valor limiar de 0,010 $\mu\text{g g}^{-1}$, todas as amostras estudadas são classificadas como contaminadas, enquanto pela proposta de Gonzalez e colaboradores (1998), três amostras são classificadas como contaminadas (concentração de coprostanol entre 0,100 e 0,500 $\mu\text{g g}^{-1}$) e dez amostras são classificadas como altamente contaminadas (concentração de coprostanol maior que 0,500 $\mu\text{g g}^{-1}$). De forma geral, os níveis de coprostanol mostram que o aporte de esgoto doméstico é maior na Lagoa da Francesa e no braço do Lago Macurany que atravessa a área urbana de Parintins.

Além das concentrações absolutas de esteróis, as proporções relativas entre os esteróis são bastante úteis para avaliar a contribuição das diferentes fontes de MO para o ambiente de estudo. A Figura 7 mostra as percentagens relativas de cada esterol em relação ao total de esteróis para cada amostra de sedimento do ambiente de estudo.

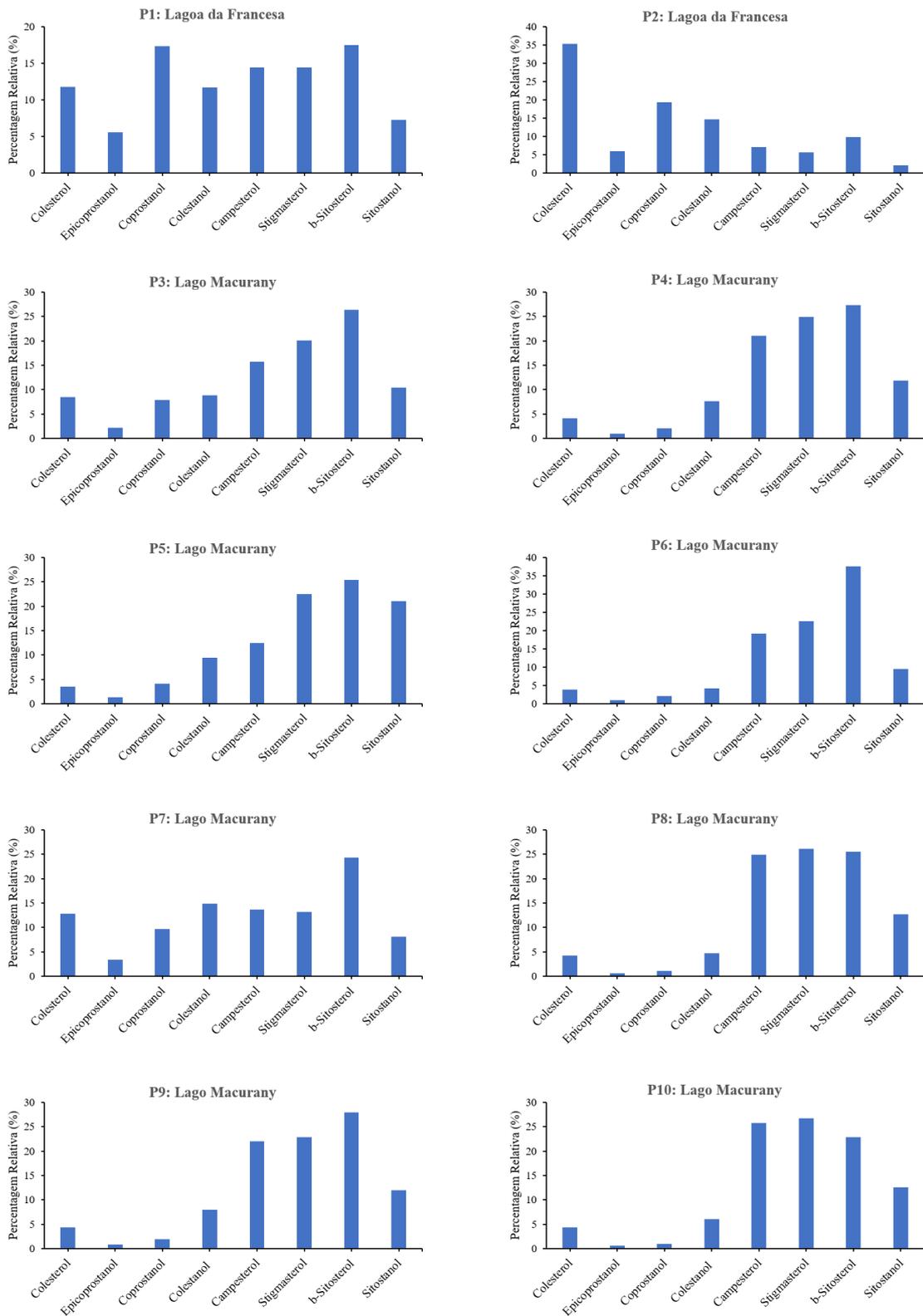
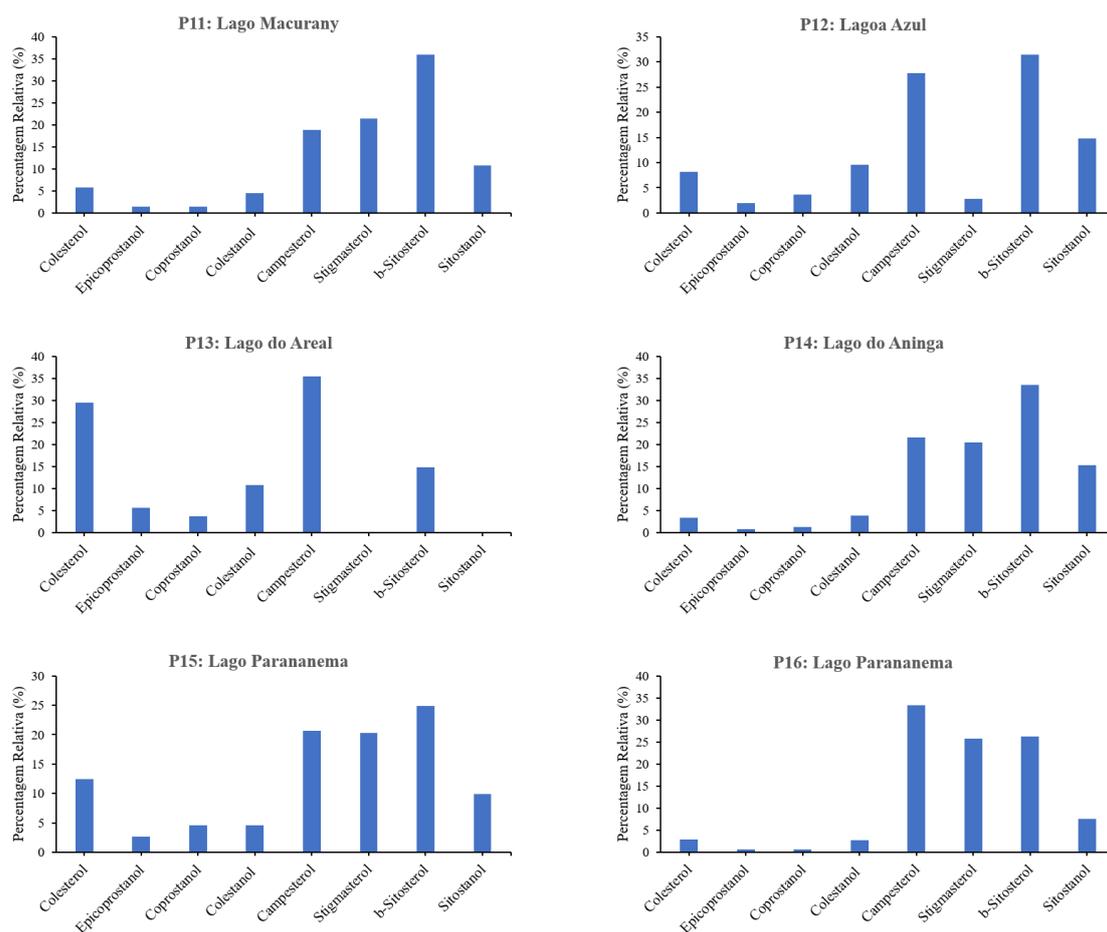


Figura 7 - Gráficos de percentagens relativas em relação ao total de esteróis nas amostras de sedimentos da cidade de Parintins (AM). “continua”



“continuação”

Figura 7 - Gráficos de percentagens relativas em relação ao total de esteróis nas amostras de sedimentos da cidade de Parintins (AM)

Contribuições de coprostanol maiores que 2-3% são indicativas de contaminação, sendo as maiores que 5-6% encontradas para sedimentos altamente contaminados (HATCHER & MCGILLIVARY, 1979; TOLOSA et al., 2014). A percentagem relativa de coprostanol variou de 0,61 a 19,45 % para as amostras 16 e 2, respectivamente. A amostra 16 foi coletada no Lago Paranema, que recebe os efluentes gerados por uma comunidade periurbana distante cerca de oito quilômetros do centro da cidade. Como discutido acima, a vegetação da área é relativamente preservada, mas o crescimento da malha urbana favorecido pela proximidade com a região central e a facilidade de acesso estão contribuindo para o aumento da ocupação da comunidade.

Comparativamente, a amostra 15, também coletada no Lago Paranema, apresentou maior contribuição relativa de coprostanol (4,55 %). Essa observação é explicada pela maior proximidade deste ponto de coleta com as moradias da comunidade e corrobora os valores de concentrações absolutas das referidas amostras.

As amostras 1 e 2 apresentaram as maiores percentagens relativas de coprostanol, 17,35 e 19,45 %, respectivamente. Embora tais valores sejam próximos, a amostra 2 apresentou concentração absoluta do marcador antropogênico muito maior que a amostra 1. Tais resultados indicam que a composição da MO sedimentar nos dois pontos de coleta é similar, porém o teor é diferente. A área da amostra 2 é caracterizada por águas mais calmas e menor vazão, contribuindo para o acúmulo de MO nos sedimentos. A acentuada contribuição de coprostanol nas amostras da Lagoa da Francesa revela que este corpo aquático está muito mais comprometido pela presença de esgoto doméstico que o relatado em estudos prévios baseados em parâmetros físico-químicos, metais e microrganismos.

Em relação ao Lago Macurany, as amostras de 3 a 7 – coletadas no braço que atravessa a cidade – apresentaram as maiores percentagens relativas de coprostanol. Esse resultado corrobora as maiores concentrações absolutas observadas para tais amostras em relação àquelas coletadas na porção mais caudalosa do Lago Macurany.

A amostra 12, coletada na Lagoa Azul, apresentou percentagem relativa de coprostanol de 3,60 %, indicando que este corpo aquático se encontra contaminado por esgoto doméstico, corroborando também os resultados de concentração absoluta. A origem da MO fecal presente nos sedimentos da Lagoa Azul inclui os efluentes domésticos lançados diretamente a partir de tubulações visíveis, o lixo despejado por moradores do bairro Itaúna II e o material carregado pelas águas das chuvas. A situação da Lagoa Azul é preocupante tanto do ponto de vista ambiental quanto de saúde pública. A lagoa, que inicialmente serviu para aumentar o número de nascentes de água na cidade, está atualmente associada ao elevado número de casos de doenças decorrentes da falta de infraestrutura básica de esgotamento sanitário. Embora contaminada, a Lagoa Azul apresentou níveis de MO fecal muito menores que aqueles apresentados pela amostra 7, indicando que a maior parte do esgoto doméstico gerado no bairro Itaúna II é direcionado para o Lago Macurany.

A amostra 13, coletada no Lago do Areal, apresentou percentagem relativa de coprostanol de 3,67 %, valor indicativo de contaminação por esgoto doméstico. O lago

fica na área periurbana de Parintins e é cercado predominantemente por vegetação. Durante a coleta, não foi observado descarte direto de esgoto doméstico no corpo aquático, mas as concentrações absoluta e relativa de coprostanol encontradas neste estudo indicam que existe aporte de MO fecal. Supõe-se que a lixiviação a partir do lixo doméstico depositado frequentemente nas proximidades do Lago do Areal seja a principal fonte de contaminação.

Os fitoesteróis, campesterol, estigmasterol e β -sitosterol apresentaram forte contribuição na grande maioria das amostras, revelando que a vegetação é um importante contribuinte de MO nos sedimentos de estudo. Tais fitoesteróis foram particularmente importantes em abundância nas amostras coletadas nos lagos Macurany, Parananema e Aninga. O perfil de distribuição de fitoesteróis bastante similar para tais amostras é resultado da vegetação comum aos três lagos. Já as amostras coletadas na Lagoa Azul e no Lago do Areal apresentaram notáveis diferenças nos seus perfis de fitoesteróis. A pequena contribuição ou ausência de estigmasterol reflete a menor diversidade de vegetação nesses dois corpos aquáticos em relação àquela dos lagos Macurany, Parananema e Aninga. A determinação de outras classes de biomarcadores em associação com a avaliação das espécies de plantas presentes em cada ambiente poderia agregar nesta discussão.

As amostras da Lagoa da Francesa, por sua vez, apresentaram as menores contribuições de fitoesteróis devido à acentuada presença de coprostanol, colesterol e colestanol. Embora colesterol e colestanol sejam frequentemente associados ao fitoplâncton e zooplâncton, a origem antropogênica para estes compostos é bastante plausível para as amostras da Lagoa da Francesa. Duas possibilidades não excludentes podem explicar as altas contribuições de colesterol e colestanol para tais amostras: I) as fezes humanas possuem colesterol como o segundo esterol em maior quantidade e traços de colestanol e II) o grande aporte de MO e nutrientes no corpo aquático leva ao aumento da produtividade primária que tem colesterol e colestanol como os principais biomarcadores.

Além da concentração absoluta e percentagem relativa de coprostanol, outras razões diagnósticas como coprostanol/(coprostanol + colestanol), coprostanol/colesterol e epicoprostanol/coprostanol são frequentemente utilizadas para avaliar o aporte de MO fecal em corpos aquáticos. A Tabela 9 apresenta as razões diagnósticas obtidas para as amostras de sedimentos de corpos aquáticos de Parintins.

Tabela 9 - Razões diagnósticas para avaliação de contaminação para as amostras de sedimento dos corpos aquáticos de Parintins (AM).

Amostra	Corpo Aquático	Razões Diagnósticas			
		Coprostanol/ (Coprostanol+Coletanol)	Coprostanol/ Coletanol	Coprostanol/ Coletanol	Epicoprostanol/ Coprostanol
1	Lagoa da Francesa	0,6	1,5	1,5	0,3
2	Lagoa da Francesa	0,6	1,3	0,6	0,3
3	Lago Macurany	0,5	0,9	0,9	0,3
4	Lago Macurany	0,2	0,3	0,5	0,5
5	Lago Macurany	0,3	0,4	1,2	0,3
6	Lago Macurany	0,3	0,5	0,6	0,4
7	Lago Macurany	0,4	0,7	0,8	0,3
8	Lago Macurany	0,2	0,2	0,3	0,6
9	Lago Macurany	0,2	0,2	0,4	0,5
10	Lago Macurany	0,1	0,2	0,2	0,6
11	Lago Macurany	0,3	0,3	0,3	0,9
12	Lagoa Azul	0,3	0,4	0,5	0,5
13	Lago do Areal	0,3	0,4	0,1	1,5
14	Lago do Aninga	0,3	0,3	0,4	0,6
15	Lago Parananema	0,5	1,0	0,4	0,6
16	Lago Parananema	0,2	0,2	0,2	0,9

A razão coprostanol/(coprostanol + colestanol) maior ou igual a 0,3 é considerada um indicativo de que o ambiente recebe esgoto doméstico sem tratamento (TOLOSA et al., 2014). Similarmente, a razão coprostanol/colestanol é outra forma de avaliar a proporção entre o isômero antropogênico e o isômero natural, onde valores iguais ou acima de 0,2 são considerados indicativos de contaminação por esgoto doméstico (BATAGLION et al., 2015).

Dentre as dezesseis amostras estudadas, onze foram enquadradas como contaminadas com base na razão coprostanol/(coprostanol + colestanol) e, considerando a razão coprostanol/colestanol, todas as amostras foram classificadas como contaminadas por esgoto doméstico. As amostras coletadas na Lagoa da Francesa foram as que apresentaram os maiores valores para tais razões, indicando novamente que esta região da cidade é a que mais recebe esgoto doméstico. Em relação ao Lago Macurany, as amostras 3 e 7 se destacam quanto aos maiores valores para as duas razões baseada nos isômeros $C_{27}\Delta_0$. Esse resultado está de acordo com as maiores concentrações absolutas e relativas de coprostanol observadas para estas amostras. Algumas amostras que aparentemente seriam classificadas como não contaminadas por esgoto doméstico utilizando a razão coprostanol/(coprostanol + colestanol) devem ser interpretadas como equívocos, pois as suas concentrações de coprostanol não deixam dúvidas sobre a presença de MO fecal. Tal reflexão também é válida para a razão coprostanol/colesterol.

As amostras 1 e 2, coletadas na Lagoa da Francesa, por exemplo, apresentaram coprostanol/colesterol igual a 1,5 e 0,6, respectivamente. Em termos de concentração absoluta de coprostanol, a amostra 2 apresentou um valor mais de uma ordem de grandeza maior que a amostra 1. Esta aparente contradição pode ser explicada com base nos perfis de distribuição de esteróis das duas amostras. O fato da amostra 2 apresentar contribuição relativa de colesterol maior que a amostra 1 resultou em um valor de coprostanol/colesterol que subestimou a contaminação por esgoto doméstico.

A razão epicoprostanol/coprostanol é empregada a fim de avaliar o grau de tratamento do esgoto lançado no corpo aquático. Valores menores que 0,2 indicam predomínio de esgoto não tratado, valores maiores que 0,8 são indicativos de ausência de contaminação, aporte de esgoto tratado ou MO antiga, enquanto valores intermediários são considerados inconclusivos (FRENA et al., 2016a). Algumas amostras apresentaram valores para epicoprostanol/coprostanol maiores que 0,8, indicando presença de esgoto tratado. Porém, se deve considerar que a cidade de Parintins não tem estação de

tratamento de esgoto e, portanto, a presença de epicoprostanol pode ter origem na conversão a partir do isômero colestanol no próprio ambiente. Ainda, a maioria das amostras apresentaram valores entre 0,2 e 0,8 para a razão epicoprostanol/coprostanol, sugerindo que há considerável conversão de colestanol para epicoprostanol no meio aquático. Estudos complementares com amostras de água e a avaliação das condições redox do meio seriam interessantes para investigar o comportamento do coprostanol quanto à conversão nos ambientes estudados.

Os resultados obtidos neste estudo podem ser comparados aqueles obtidos em um estudo prévio do grupo com amostras de sedimentos de igarapés de Manaus (AM). A Tabela 10 abaixo mostra as concentrações absolutas de coprostanol, percentagem relativa e valores para as razões diagnósticas para as amostras de sedimentos de corpos aquáticos de Parintins e de Manaus.

De forma geral, as concentrações absolutas de coprostanol encontradas nos sedimentos dos corpos aquáticos de Parintins são comparáveis àquelas encontradas nos sedimentos de igarapés de Manaus. Os sedimentos da Lagoa da Francesa e do Lago Macurany (porção que atravessa a cidade de Parintins) apresentaram concentrações absolutas de coprostanol similares àquelas encontradas para o Igarapé do Mindú e o Igarapé do Quarenta no estudo de Melo e colaboradores (2019) (Tabela 9). As amostras menos contaminadas (11, 13 e 16) apresentaram concentrações de coprostanol comparáveis àquelas encontradas nos sedimentos do Igarapé Tarumã-Açu no estudo de Melo e colaboradores (2019). Além disso, este estudo mostrou que áreas periurbanas com presença de comunidades também contribuem para a contaminação dos corpos aquáticos por MO fecal. Com base em tais resultados, podemos visualizar como a expansão da malha urbana sem planejamento aumenta o nível de contaminação dos corpos aquáticos amazônicos. Em relação às percentagens relativas de coprostanol, bem como as demais razões diagnósticas, as amostras de Parintins apresentaram resultados que indicam menor contribuição de coprostanol na MO sedimentar em relação àquelas de Manaus. Supõe-se que o maior aporte de matéria orgânica biogênica (autóctone e alóctone) em relação ao aporte antropogênico resultou em valores menores para as percentagens relativas de coprostanol e demais razões diagnósticas.

A fim de ampliar a comparação com ambientes de outras regiões do Brasil, os resultados obtidos neste estudo foram comparados aqueles obtidos em estudos prévios, conforme listados na Tabela 11.

Tabela 10 - Comparativo entre amostras de sedimentos de corpos aquáticos de Parintins (AM) e Manaus (AM).

Corpo Aquático Parintins (AM)	Concentração de coprostanol (ng g ⁻¹)	Porcentagem relativa de coprostanol (%)	Coprostanol/ Coprostanol +colestanol	Coprostanol/ colesterol	Epicoprostanol/ coprostanol
Lagoa da Francesa	688 – 9 995	17,35 – 19,45	0,6	0,6 – 1,5	0,3
Lago Macurany	75 – 7 199	0,96 – 9,74	0,1 – 0,5	0,2 – 1,2	0,3 – 0,9
Lagoa Azul	237	3,60	0,3	0,5	0,5
Lago do Areal	37	3,67	0,3	0,1	1,5
Lago Parananema	76 – 2 591	0,61 – 4,55	0,2 – 0,5	0,2 – 0,4	0,6 – 0,9
Lago do Aninga	1 007	1,27	0,3	0,4	0,6
Corpo Aquático Manaus (AM) (MELO et al., 2019)					
Igarapé do Mindú	523 – 6 113	20,68 – 53,56	0,8 – 1,0	1,5 – 5,3	0,08 – 0,1
Igarapé do Quarenta	509 – 12 830	33,49 – 50,45	0,7 – 0,9	1,1 – 3,3	0,07 – 0,1
Igarapé Tarumã-Açu	< LOQ – 142	0 – 7,13	0,3 – 0,7	0,1 – 0,4	0,2 – 1,1

Tabela 11 - Comparativo entre amostras de sedimentos de corpos aquáticos de Parintins (AM) e outros ambientes brasileiros.

Local	Característica do Ambiente	Coprostanol (ng g⁻¹)	Referência
Estuário Itajaí-Açu, SC	Engloba o Porto de Itajaí e terminais portuários menores, todos com intenso tráfego comercial. Também existe forte presença de indústria pesqueira às margens.	120-8930	FRENA et al., 2016a
Parque Tingui, PR	É banhado pelo Rio Barigui. A área é fortemente influenciada pela urbanização.	13,6-447	MACHADO et al., 2014
Estuário de Santos, SP	Possui o maior porto comercial do país. A área é fortemente influenciada pela urbanização. Há a presença de um complexo industrial.	21,7-48,2	BATAGLION et al., 2015
Lagoa de Patos, RS	Sofre pressão de atividade urbana, rural e industrial (indústria pesqueira, refinaria de petróleo e produção de fertilizantes).	6,5-1423	MARTINS et al., 2007
Sistema estuarino lagunar de Cananéia-Iguape, SP	Cercado predominantemente por vegetação. Recebe cerca de 60% do fluxo do Rio Ribeira de Iguape por um canal artificial.	10-44	BATAGLION et al., 2016
Rio Francisco, SE AL	Há presença de várias indústrias de processamento de peixes e comunidades às margens. Atividades agrícolas e navegação são comuns.	<2-101,3	FRENA et al., 2016b

	Passa por áreas densamente povoadas.		
Rio Sergipe, SE	Há presença de atividades industriais, agricultura e aquicultura no seu percurso.	27-1072	FRENA et al., 2019
	Região afetada por derramamento e descarga de petróleo. Área próxima à Estação de esgoto de Araçá e do Terminal marítimo.		
Baía do Araçá, SP		100-18900	KIM et al., 2018
	Lagoa mais urbanizada da cidade e usada para fins de lazer. Possui baixa hidrodinâmica das águas.		
Lagoa Rodrigo de Freitas, RJ		80-3980	STEFENS et al., 2007
	Igarapés circundados em algumas áreas por densa vegetação, e em outras por habitações do tipo palafita.		
Parintins, AM		37- 9995	Este estudo

Comparando as concentrações de coprostanol obtidas para os corpos aquáticos de Parintins com àquelas relatadas em estudos prévios, nota-se que eles apresentam níveis de contaminação tão elevados quanto regiões muito mais urbanizadas, como o Estuário Itajaí-Açu (SC) e a Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ) (STEFENS et al., 2007; FRENA et al., 2016a). Em especial, as amostras da Lagoa da Francesa e algumas amostras do Lago Macurany apresentaram concentrações bem próximas às concentrações máximas observadas para tais ambientes que estão localizados em regiões que possuem mais que o dobro da população de Parintins. De forma geral, as concentrações de coprostanol encontradas neste estudo são superiores àquelas relatadas para o Parque Tingui (PR), a Lagoa dos Patos (RS), o Rio São Francisco (SE/AL) e o Rio Sergipe (SE), cujas margens são ao menos parcialmente urbanizadas (MARTINS et al., 2007; MACHADO et al., 2014; FRENA et al., 2016b; FRENA et al., 2019). As menores concentrações de coprostanol observadas neste estudo são

comparáveis aos maiores valores encontrados para sedimentos do Sistema estuarino lagunar de Cananéia-Iguape (SP) e do Estuário de Santos (SP), apesar deste último estar sob influência do maior porto comercial do país (BATAGLION et al., 2015; BATAGLION et al., 2016). Ambas as regiões estuarinas apresentam extensa área de vegetação circundando o corpo aquático e ausência de ocupação por moradias, contrastando com a paisagem observada nos corpos aquáticos de Parintins. Apenas a Baía do Araçá (SP) apresentou níveis de coprostanol mais elevados que os encontrados neste estudo (KIM et al., 2018). Esse resultado pode ser relacionado ao fato da área de estudo estar localizada próxima a uma estação de tratamento de esgoto.

As comparações discutidas acima revelam que os sedimentos dos corpos aquáticos de Parintins acumulam uma grande quantidade de MO derivada de esgoto doméstico. Alguns fatores, como inexistência de estação de tratamento de esgoto, lançamento direto de dejetos domésticos nos corpos aquáticos, amplo uso de fossa negra e carreamento de resíduos pelas chuvas, podem colaborar para os altos níveis de coprostanol observados. Estudos mais específicos que visem avaliar tais relações seriam de grande valia para aumentar o conhecimento sobre a composição e o ciclo da MO nos corpos aquáticos de Parintins.

6 Conclusão

A MO proveniente de vegetação representada pelos fitoesteróis (especialmente campesterol, β -sitosterol e estigmasterol), apresentou forte contribuição em todas as amostras de sedimentos coletadas nos corpos aquáticos de Parintins, com exceção da Lagoa da Francesa. Algumas amostras apresentaram importante contribuição de MO antropogênica, sendo as principais aquelas coletadas na Lagoa da Francesa e no braço do Lago Macurany que atravessa a cidade em sua porção mais urbana. Além das contribuições relativas, as concentrações absolutas de coprostanol e as razões diagnósticas revelaram que os corpos aquáticos de Parintins apresentam níveis de contaminação comparáveis aqueles apresentados pelos igarapés da capital Manaus. Tais resultados indicam que a capacidade de diluição dos corpos aquáticos da cidade de Parintins não é suficiente para evitar a contaminação relacionada ao lançamento de esgoto doméstico. Além disso, a expansão da malha urbana em direção aos lagos Macurany, Parananema e Aninga já apresenta consequência na qualidade dos sedimentos de tais corpos aquáticos, mesmo em regiões circundadas predominante por vegetação. É importante que os corpos aquáticos de Parintins continuem sendo investigados e monitorados em relação à composição da MO. Além disso, a acentuada contaminação por MO fecal é um problema de caráter ambiental e social e exige ações de políticas públicas imediatas, como a implantação de rede de coleta de esgoto, bem como de estação de tratamento de esgoto, especialmente na área urbana do município.

7 Referências

- AB'SABER, A. N. Physiographic and Ecological Zoning of the Entire Brazilian Amazonia. *Estudos Avançados*, v. 24, n. 68, p. 15-24, 2010.
- AKAISHI, F. M. Aplicação de Biomarcadores de Contaminação Ambiental em Estudos de Laboratório e Monitoramento em Campo. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Biologia Celular e Molecular, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Brasil, 2003.
- ANDRADE, F. S.; SILVA, A. M.; ARIDE, P. H. R.; OLIVEIRA, A. T. Análise físico-química da microbiota da água do Lago Macurany, Parintins, Amazonas. *Biota Amazonia*, v. 6, n. 2, p. 132-134, 2016.
- ARCHANJO, P. C. V. Convivência contínua com esgoto a céu aberto: Modos de Subjetivação de Habitantes de Parintins-Amazonas. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente e Sustentabilidade na Amazônia, Universidade Federal do Amazonas (UFAM), 2016.
- BATAGLION, G. A.; MEURER, E.; ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R.; BÍCEGO, M. C.; WEBER, R. R.; EBERLIN, M. N. Determination of geochemically important sterols and triterpenols in sediments using UHPLC-MS/MS. *Analytical Chemistry*, v. 87, n. 15, p. 7771-7778, 2015.
- BATAGLION, G. A.; KOOLEN, H. H. F.; WEBER, R. R.; EBERLIN, M. N. Quantification of Sterol and Triterpenol Biomarkers in Sediments of the Cananéia-Iguape Estuarine-Lagoonal System (Brazil) by UHPLC-MS/MS. *International Journal of Analytical Chemistry*, v. 2016, 2016.
- BAYONA, J. M.; ALBAIGES, J. Sources and fate of Organic Contaminants in the Marine Environment. In: VOLKMAN, J. K. (eds) *Marine Organic Matter: Biomarkers, Isotopes and DNA. The Handbook of Environmental Chemistry*, 2 ed. Berlin, ed. Springer, p. 323-370, 2005.
- BRASIL, Decreto nº 7217 de 21 de junho de 2010. Dispõe sobre diretrizes nacionais sobre o saneamento básico e dá outras providências. Brasília, 2010. Disponível em: www.camara.leg.br. Acessado em outubro de 2019.
- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente (MMA). Caderno da Região Hidrográfica Amazônica. Brasília-DF, novembro de 2006. Disponível em: www.mma.gov.br. Acessado em outubro de 2019.
- BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.
- BRASIL. Decreto Lei nº 11445, de 05 de Janeiro de 2007. Lei do saneamento básico. Câmara dos Deputados. Brasília, 2007. Disponível em: www.camara.leg.br. Acessado em outubro de 2019.
- BULL, I. D.; ELHMMALI, M. M.; ROBERTS, D. J.; EVERSHED, R. P. The Application of Steroidal Biomarkers to Track the Abandonment of a Roman wastewater course at the agora (Athens, Greece). *Archaeometry*, v. 45, n. 1, p. 149-161, 2003.
- CAMPOS, M. T.; HIGUCHI, F. G. A floresta Amazônica e seu papel nas mudanças climáticas. *Serie Técnica Meio Ambiente e desenvolvimento Sustentável*. Ed. 8, Manaus, Ed. Gráfica Raphaela, 2009, 36p.

COSTA, T. L. F.; ARAÚJO, M. P.; KNOPPERS, B. A.; CARREIRA, R. S. Sources and distribution of particulate organic matter of a tropical estuarine-lagoon system from NE Brazil as indicated by lipids biomarkers. *Aquatic Geochemistry*, v. 17, p. 1-19, 2011.

EGANHOUSE, R. P. Molecular markers in environmental organic geochemistry: An overview. In EGANHOUSE, R. P. (ed) *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*. Washington, Ed. American Chemical Society, p. 1-20, 1997.

EGANHOUSE, R. P. *Molecular Markers and Their Use in Environmental Organic Geochemistry*. The Geochemical Society Special Publications, v. 9, p. 143-158, 2004.

FANG, J.; WU, F.; XIONG, Y.; LI, F.; DU, X.; AN, D.; WANG, L. Source characterization of sedimentary organic matter using molecular and stable carbon isotopic composition of n-alkanes and fatty acids in sediment core from Lake Dianchi, China. *Science of the Total Environment*, v. 473-474, n. 1, p. 410-421, 2014.

FRANÇA, P. R. R. Festival Folclórico de Parintins: impactos socioambientais na percepção dos atores locais. Dissertação de mestrado, Centro de Desenvolvimento Sustentável, Universidade de Brasília (UnB), 2014.

FRENA, M.; SOUZA, M. R. R.; DAMASCENO, F. C.; MADUREIRA, L. A. S.; ALEXANDRE, M. R. Evaluation of anthropogenic contamination using sterol markers in a tropical estuarine system of northeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 109, p. 619-623, 2016b.

FRENA, M.; BATAGLION, G. A.; TONIETTO, A. E.; EBERLIN, M. N.; ALEXANDRE, M. R.; MADUREIRA, L. A. S. Assessment of anthropogenic contamination with sterol markers in surface sediments of a tropical estuary Itajaí-Açu, Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 544, n. 15, p. 432-438. 2016a.

FRENA, M.; SANTOS, A. P. S.; SOUZA, M. R. R.; CARVALHO, S. S.; MADUREIRA, L. A. S.; ALEXANDRE, M. R. Sterol biomarkers and fecal coliforms in a tropical estuary: Seasonal distribution and sources. *Marine Pollution Bulletin*, v. 139, p. 111-116, 2019.

GALUCIO, V. C. A. Análise microbiológica da água procedente dos bombeamentos que abastecem o município de Parintins-Amazonas. Dissertação de mestrado, Mestrado em Biotecnologia e Recursos Naturais, Universidade do Estado do Amazonas (UEA), 2012.

GOMES, E. B.; BEZERRA, C. C.; TERAN, A. F. Impacto ambiental sobre a qualidade da água na Lagoa Azul, Parintins/AM. *Educação Ambiental em Ação*, n. 63. 2018.

GOMES, H. G. Investigation of sewage contamination using steroid indexes in sediments of the Guajará Estuary (Amazon coast, Brazil). *Brazilian Journal of oceanography*, v. 63, n. 4, p. 501-510, 2015.

GONZALEZ-OREJA, J.A.; SAIZ-SALINAS, J.I. Short-term spatio-temporal changes in urban pollution by means of faecal sterols analysis. *Marine Pollution Bulletin*, v. 36, n. 11, p. 868-875, 1998.

HARRAULT, L. MILEK, K. JARDE, E, et al. Fecal biomarkers can distinguish specific mammalian species in modern and past environments. *Plos One*, v. 14, n. 2, p. 1-26, 2019.

HARWOOD, J. J. Molecular markers for identifying municipal, domestic and agricultural sources of organic matter in natural waters. *Chemosphere*, v. 95, n. 1-3, p. 3-8. 2014.

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

HOFFMANN E.; STROOBANT, V. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. 3. ed. Chichester, Ed. Wiley, 2007, 502p.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) Disponível em: www.Parintins.cidades.ibge.gov.br. Acesso em 13 de junho de 2019.

INSTITUTO TRATA BRASIL: Ranking do saneamento básico 2019. Disponível em: www.tratabrasil.org.br. Acesso em Janeiro de 2020.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. J. Introduction to organic geochemistry. 2. ed. Malden, Ed. Blackwell, 2005, 408p.

KIM, B. S. M.; BÍCEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; SIEGLE, E.; OLIVEIRA, R.; ALCÁNTARA-CARRIÓ, J.; FIGUEIRA, R. C. L. Organic and inorganic contamination in sediments from Araçá Bay, São Sebastião, Brazil. *Ocean and Coastal Management*, v. 164, n. 1, p. 42–51, 2018.

KIMURA, S. R et al. Influence of the Hydrological Regime on the Water Quality from the Lake of the Francesa - Parintins/Amazonas/Brazil. *Chemical Engineering Transactions*, v. 57, p. 547-552, 2017.

KIMURA, S. R. Caracterização da carga poluente na Lagoa da Francesa no município de Parintins/AM. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2011.

LEMBCKE, J.; CEGLAREK, U.; FIDLER, G. M.; BAUMANN, S.; LEICHTLE, A.; THIERY, J. Rapid quantification of free and esterified phytosterols in human serum using APPI-LC-MS/MS. *Journal of Lipid Research*, v. 46, n. 1; p. 21-26, 2005.

LIMA, M. F. B.; FERNANDES, G. M.; OLIVEIRA, A. H. B.; MORAIS, P. C. V.; MARQUES, E. V.; SANTOS, F. R.; NASCIMENTO, R. F.; SWARTHOUT.; NELSON, R. K.; REDDY, C. M.; CAVALCANTE, R. M. Emerging and traditional organic markers: Baseline study showing the influence of untraditional anthropogenic activities on coastal zones with multiple activities (Ceará coast, Northeast Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, v. 139, p. 256–262, 2019.

LYONS, B. P.; DEVLIN, M. J.; HAMID, S. A. A.; AL-OTIABI, A. F.; AL-ENEZI, M.; MASSOUD, M. S.; AL-ZAIDAN, A. S.; SMITH, A. J.; MORRIS, S.; BERSUDER, P.; BARBER, J. L.; PAPACHLIMITZOU, A.; AL-SARAWI, H. A. Microbial water quality and sedimentary fecal sterols as markers of sewage contamination in Kuwait. *Marine Pollution Bulletin*, v, 100, n. 2., p. 689-698, 2015.

MACHADO, K. S.; FROEHNER, S.; SÁNEZ, J.; FIGUEIRA, R. C. L.; FERREIRA, P. A. L. Assessment of historical fecal contamination in Curitiba, Brazil, in the last 400years using fecal sterols. *Science of the Total Environment*, v. 493, n. 15, p. 1065–1072, 2014.

MADUREIRA, L. A. S. Compostos orgânicos em sedimentos marinhos: uma viagem ao fundo do Oceano Atlântico Norte. *Química Nova*, v. 25, n. 5, p. 814-824, 2002.

MANAHAN, S. E. *Environment Chemistry*. 8 ed. New York, Ed. CRC Press, 2004, 816p.

MARTINS, C. C.; BRAUN, J. A. F.; SEYFFERT, B. H.; MACHADO, E. C.; FILLMANN, G. Anthropogenic organic matter inputs incated by sedimentary fecal steroids in a large South America tropical stuary (Paranagua estuarine system, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, v. 60, n. 11, p. 2137-2143, 2010.

MARTINS, C. C.; AGUIAR, S. N.; BICEGO, M. C.; MONTONE, R. C. Sewage organic markers in surface sediments around the Brazilian Antarctic station: results from the 2009/10 austral summer and historical tendencies. *Marine Pollution Bulletin*, v. 64, n. 12, p. 2867-2870, 2012.

MARTINS, C. D. C.; FILLMANN, G.; MONTONE, R. C. Natural and anthropogenic sterols inputs in surface sediments of Patos Lagoon, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, n. 1, p. 106–115, 2007.

MARTINS, C. C. Avaliação da introdução de Esteróis Fecais e Hidrocarbonetos Marcadores Geoquímicos em Sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica. Dissertação de mestrado, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo (USP), 2001.

MATIC, I.; GRUJIC, S.; JAUKOVIC, Z.; LAUSEVIC, M. Trace analysis of selected hormones and sterols in river sediments by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1364, p. 117-127, 2014.

MELO, M. G.; SILVA, B. A.; COSTA, G. S.; SILVA NETO, J. C. A.; SOARES, P. K.; VAL, A. L.; CHAAR, J. S.; KOOLEN, H. H. F.; BATAGLION, G. A. Sewage contamination of Amazon streams crossing Manaus (Brazil) by sterol biomarkers. *Environmental Pollution*, v. 244, p. 818-826, 2019

METHOD EPA 3540 C: Soxhlet Extraction. Ohio, USEPA. 1996.

MEYERS, P. A organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, v. 27, n. 5-6, p. 213-250, 1997.

NGUYEN, D.; BRUCHEST, A.; ARPINO, P. Determination of sterols in sewage sludge by combined in situ trimethylsilylation/supercritical fluid extraction and CG/MS. *Environmental Science and Technology*, v. 29, n. 6, p. 1686-1690, 1995.

OLIVEIRA, D. ANDRADE. N. M. Recursos Hídricos Superficiais. In MAIA, M. A. M.; MARMOS, J. L. (Eds) Geodiversidade do Estado do Amazonas. 1. ed. Manaus, Ed. CPRM, p. 46-58, 2010.

OWENS, P. Sediment Management at the River Basin Scale. In: OWENS, P. (ed) Sustainable Management of Sediment Resources. 1. ed. New York, Ed. Elsevier Science, 2008, 280p.

PERDUE, E. M.; KOPRIVNJAK, J. F. Using the C/N ratio to estimate terrigenous inputs of organic matter to aquatic environments. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, v. 73, n. 1-2, p. 65-72, 2007.

PERFIL DOS MUNICÍPIOS BRASILEIROS: Saneamento básico: Aspectos gerais da gestão da política de saneamento básico: 2017 / IBGE, Coordenação de População e Indicadores Sociais. - Rio de Janeiro. IBGE, 2018. 39p. ISBN 978-85-240-4467-0

PETROVIC, M.; HERNANDO, M. D.; DIA-CRUZ, M. S.; BARCELO, D. Liquid-chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review. *Journal of Chromatography A*, v. 1067, n. 1-2, p. 1-14. 2005.

PREMUZIC, E. T.; BENKOVITZ, C. M.; GAFFNEY J. S.; WALSH J. J. The nature and distribution of organic matter in the surface sediments of world oceans and seas. *Organic Geochemistry*, v. 4, n. 2, p. 63-77, 1982.

PUGAJEVA, I.; RUSKO, J.; PERKONS, I.; LUNDANES, E.; BARTKEVICS, V. Determination of pharmaceutical residues in wastewater using high performance liquid chromatography coupled to quadrupole-orbitrap mass spectrometry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 133, n. 30, p. 64-74, 2017.

SEPLAN (SECRETARIA DE ESTADO DE PLANEJAMENTO E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO). Condensado de informações sobre os municípios do Estado do Amazonas. 9 ed. Manaus: 2012. Disponível em: www.seplan.am.gov.br. Acesso em Julho de 2019.

SIMONEIT, B. R. T. A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidations. *Mass Spectrometry Reviews*, v. 24, n. 5, p. 719-765, 2005.

SOUZA FILHO, P. W. PARADELLA, W. R. JUNIOR, C. S. VALERIANO, D. M. MIRANDA, F. P. Sensoriamento remoto e recursos naturais da Amazônia. *Ciência e Cultura*, v. 58, n. 3, p. 37-41, 2006.

SOUZA, N. D. O processo de urbanização da cidade de Parintins (Am), evolução e transformação. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Geografia Humana, Universidade de São Paulo (USP), 2013.

SPERANZA, E. D.; COLOMBO, M.; SKORUPKA, C. N.; COLOMBO, J. C. Early diagenetic alterations of sterol biomarkers during particle settling and burial in polluted and pristine areas of the Rio de la Plata Basin. *Organic Geochemistry*, v. 117, p. 1-11, 2018.

STEFENS, J. L.; SANTOS, J. H. Z.; MENDONÇA FILHO, J. G.; SILVA, C. G. A.; PERALBA, M. C. R. Lipid biomarkers profile - Presence of coprostanol: Recent sediments from Rodrigo de Freitas Lagoon - Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, v. 42, n. 11, p. 1553-1560, 2007.

STRONG, D. J.; FLECKER, R.; VALDES, P. J.; WILKINSON, I. P.; REES, J. G.; ZONG, Q.; LLOYD, J. M.; GARRETT, E.; PANCOST, R. D. Organic matter distribution in the modern sediments of the Pearl River Estuary. *Organic Geochemistry*, v. 49, p. 68-82, 2012

SUDAM (SUPERINTENDÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO DA AMAZÔNIA): Legislação da Amazônia. Disponível em: www.sudam.gov.br. Acesso em Julho de 2019.

TAKADA, H.; EGANHOUSE, R. P. Molecular markers of anthropogenic waste. In: MEYERS, R. A. (ed) *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*. 1. ed. New York, Ed. John Wiley, p. 2883-2940, 1998.

TOLOSA, I.; MESA, M.; ALONSO-HERNANDEZ, C. M. Steroid markers to assess sewage and other sources of organic contaminants in surface sediments of Cienfuegos Bay, Cuba. *Marine Pollution Bulletin*, v. 86, n. 1-2, p. 84-90, 2014.

VASCONCELOS, E. R.; FREITAS, N. M. S. Amazônia, entre um olhar científico e um olhar amazônica: pista para um processo educativo que inicia com as preocupações locais. *Revista Eletrônica do Mestrado em Educação Ambiental*, v, 29, 2012.

VOLKMAN, J. K. Sterols in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 60, p. 495-506, 2003.

ZOCATELLI, R.; LAVRIEUX, M.; GUILLEMONT, T.; CHASSIOT, L.; LE MILBEAU, C.; JACOB, J. Fecal biomarker imprints as indicators of past human land uses: Source distinction and preservation potential in archaeological and natural archives. *Journal of Archaeological Science*, v.81, p.79-89, 2017

ANEXO I

Imagens dos pontos de coleta das amostras de sedimentos da cidade de Parintins.

