



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR  
CURSO DE OCEANOGRAFIA**

**ANTONIO DERLEY DE SOUSA PEREIRA**

**O USO DE ESTERÓIS E HORMÔNIOS PARA ESTUDO DE CONTAMINAÇÃO  
POR ESGOTO NA PLATAFORMA INTERNA ADJACENTE AO RIO ACARAÚ  
(CEARÁ, BRASIL)**

**FORTALEZA**

**2018**

ANTONIO DERLEY DE SOUSA PEREIRA

O USO DE ESTERÓIS E HORMÔNIOS PARA ESTUDO DE CONTAMINAÇÃO  
POR ESGOTO NA PLATAFORMA INTERNA ADJACENTE AO RIO ACARAÚ  
(CEARÁ, BRASIL)

Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Oceanografia.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

Coorientadora: M.a. Gabrielle Melo Fernandes.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- P489u Pereira, Antônio Derley de Sousa.  
O uso de esteróis e hormônios para estudo de contaminação por esgoto na plataforma interna adjacente ao Rio Acaraú (Ceará, Brasil) / Antônio Derley de Sousa Pereira. – 2018.  
70 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Curso de Oceanografia, Fortaleza, 2018.  
Orientação: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.  
Coorientação: Profª. Ma. Gabrielle Melo Fernandes.
1. Sedimento. 2. Plataforma continental. 3. Marcadores Moleculares. 4. Cromatografia Gasosa. I. Título.  
CDD 551.46
-

ANTÔNIO DERLEY DE SOUSA PEREIRA

O USO DE ESTERÓIS E HORMÔNIOS PARA ESTUDO DE CONTAMINAÇÃO  
POR ESGOTO NA PLATAFORMA INTERNA ADJACENTE AO RIO ACARAÚ  
(CEARÁ, BRASIL)

Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Oceanografia.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Ma. Gabrielle Melo Fernandes (Co-orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Oscarina Viana de Sousa  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr<sup>a</sup>. Pollyana Cristina Vasconcelos de Moraes  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Neide e Venâncio.

A todos que acreditaram que um dia eu  
chegaria a algum lugar.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus e aos meus pais, por não medirem esforços para me proporcionar o melhor possível e por acreditar em mim sempre. Obrigado por me criarem de forma tão espetacular. Se hoje eu estou me formando na universidade, devo muito disso a vocês.

Agradeço ao professor Rivelino Martins Cavalcante, por me aceitar em seu laboratório, o LACOr, e por me orientar. Obrigado pela paciência, pelos conhecimentos passados e pela disponibilidade mesmo quando muito começou a dar errado.

Aos companheiros do LACOr (Gabrielle Melo, Davi Martins, Lorena Sampaio, Elissandra Viana, Camille Arraes, Pollyana Morais, Rafael Santos, Gabrielle Barros, Fernanda Ramos, Luana Saboya, Débora Carvalho, Rebecca Martins) pelas risadas em meio aos trabalhos, pelas conversas e por terem sido tão acolhedores sempre.

A Gabrielle Melo e ao Davi Martins, em especial, por terem aceitado me ajudar desde o início. Não sei se estaria aqui hoje se não fosse por vocês. Não tenho palavras para expressar o quanto sou grato por vocês dois. Não desejo nada menos que o melhor em suas vidas sempre. Vocês são demais!

Aos meus colegas da turma 2015.1 e parceiros de reclamações e alegrias (Lorena Sampaio, Victor Nascimento, Camila Dourado, Marina Sousa, Tayanne Pires, Anne Gurgel, Gabriel Abreu, Mariana Batista, Gabriel Gomes, Larissa Araujo, Letícia Rodrigues, Andrezza Carvalho, Barbara Ponce, Gustavo Viana, Nathaniel Gomes) aos coleguinhas de embarque (Oscar Duarte, Mariany Sousa e Jonathan Monteiro), a tripulação do NPaOc Amazonas; a Rute Bezerra, parceira de monitoria.

Aos colegas de outras turmas (Bruna Letícia, Isaias da Câmara, Carlinhos Rodrigues, Debora Moraes (obrigado pelo mapa <3), Ana Beatriz Cavalcante, Sarah Maria, Eveline Nojosa, Camila Guerreiro, Mariana Rodrigues, Alana Magna, entre outros), e, pelos melhores momentos de toda a graduação, pelos campos, pelos congressos, pelas viagens e saídas, enfim, por tudo. Vocês são amigos incríveis e eu agradeço muito por ter passado esses anos ao lado de vocês.

Ao Victor Nascimento e Lorena Sampaio (eterno TPD). Acho que nunca vou saber dizer a vocês o quanto vocês são importantes na minha vida. Saibam que independente do que a vida nos proporcionar, vocês sempre serão pessoas que eu vou me preocupar e que não importa o tempo eu espero que nós sempre sejamos um trio.

Amo muito vocês e que vocês sejam muito felizes em todos os momentos da vida de vocês. Obrigado pela amizade de vocês do mais profundo do meu coração!

A Coordenação do Curso de Oceanografia (Antônio Geraldo, Rozane Marins, Ana Paula Krelling e Tristan Rousseau) por terem sido sempre acessíveis e por ajudarem nas burocracias acadêmicas. Em especial gostaria de agradecer a Secretária do curso, Ingrid Santana, por nunca negar ajuda e sempre ter sido atenciosa nas demandas e por sempre ter me aguentado com as dúvidas do colegiado.

Ao Laboratório de Dinâmica Populacional e Ecologia de Peixes Marinhos (DIPEPM), primeiro laboratório que participei desde o início da graduação, coordenado pela professora Carolina Vieira Feitosa, e aos seus integrantes (Natália Carla, Jasna Luna, Isabela Ponte, Oscar Duarte, Franklin Viana, Barbara Ponce).

Aos amigos externos a faculdade, mas que foram peças importantes na conclusão desse curso (Bianca Lima e Giselle Melo, do Ensino Médio, Ely Thiara, Aline Sales, Vivian Rocha, Carla Gomes e Fausto Henrique, eternos amigos da ED).

Ao corpo docente do curso de Oceanografia da UFC, por serem capacitados e por todos os ensinamentos passados nos quatro anos de graduação. Em especial aos professores oceanógrafos Ana Paula Krelling, Tristan Rousseau e Carlos Teixeira, por nos servirem como exemplos de bons oceanógrafos e por nos dar esperanças quanto ao futuro.

Ao Laboratório de Geologia e Geomorfologia Costeira e Oceânica (LGCO/UECE) e ao PRONEX (FUNCAP), em nome do professor Dr. Jader Onofre de Moraes, pelas amostras e pelas análises sedimentológicas.

Ao Laboratório de Análise Traço (LAT), em nome do Professor Ronaldo Nascimento, pela utilização do equipamento de cromatografia essencial na conclusão deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, por aceitar o convite de colaborar com esse trabalho e avaliar o mesmo.

Ao Instituto de Ciências do Mar, em nome das diretoras: professora Maria Ozilea Bezerra Menezes e professora Lidriana de Souza Pinheiro.

A Universidade Federal do Ceará por, com todas as dificuldades, proporcionar uma ótima educação aos seus alunos.

“Em algum lugar, algo incrível está esperando para ser descoberto.”

— Carl Sagan.



## RESUMO

A poluição por esgoto se caracteriza, atualmente, como um dos maiores problemas para o ambiente aquático, principalmente por conta das descargas irregulares. Ao chegar nesses ambientes, os contaminantes provenientes do esgoto podem se associar aos sedimentos por conta de suas propriedades físico-químicas, e, uma vez contaminados, eles podem ser exportados para a plataforma continental por rios ou lançamentos diretos. Plataformas continentais são zonas localizadas na interface continente-oceano, sendo diretamente afetadas por estes ambientes. O estudo da contaminação dos sedimentos da plataforma continental adjacente ao rio Acaraú foi realizado utilizando esteróis e hormônios como traçadores de esgoto em seis amostras superficiais. Outros parâmetros como a granulometria, carbonato de cálcio e matéria orgânica foram usados para verificar a influência destes na distribuição dos compostos. Os analitos foram quantificados por cromatografia de gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG/MS) após processos de purificação das amostras. Os esteróis somaram 4139.75 ng/g variando de 3.89 ng/g (S99) a 2246 ng/g (S67). O esterol mais abundante foi o estigmasterol (somando 3266.33 ng/g), podendo indicar aporte continental. Coprostanol, esterol fecal, variou de ausente (S99) a 252.38 (S67). Utilizando razões de diagnóstico apenas o ponto S79 foi classificado como não contaminado. Os hormônios variaram de 88.05 ng/g (S101) a 420.96 ng/g (S98). Os hormônios naturais  $17\alpha$ -E2 e  $17\beta$ -E2 foram os mais abundantes, seguidos do DIE. O encontrado nesse estudo revela que os sedimentos da área de estudo podem estar sendo contaminados por algum aporte de esgoto.

**Palavras-chave:** Sedimento. Plataforma continental. Marcadores moleculares. Cromatografia gasosa.

## ABSTRACT

Sewage pollution can be one of the biggest problems for this aquatic environment, mostly, because of its illegal discharges. In this system, these compounds can associate with sediments because of its physical chemistry properties and once contaminated they can be exported for continental shelves by rivers or direct input. Continental shelves are transition zones located in the continent-ocean interface, being directly affected by those environments. Contamination state of the sediments in the inner shelf adjacent to the Acarau river was made using sterols and hormones as sewage tracers in six samples. Other parameters as grain size, calcium carbonate and organic matter was used to check the influence of them in the compounds distribution. The analytes was quantified by gas chromatography coupled to a mass spectrometer (CG/MS), after being purified. The sterols sum was 4139.75 ng/g varying from 3.89 ng/g (S99) to 2246 ng/g (S67). The most abundant sterol was stigmasterol (sum 3266.33 ng/g), maybe denoting continental input. Coprostanol, fecal sterol, varied from absent (S99) to 252.38 (S67). Using diagnostic ratios, only S79 was classified as uncontaminated. Hormones varied from 88.05 ng/g (S101) to 420.96 ng/g (S98). Natural hormones  $17\alpha$ -E2 and  $17\beta$ -E2 were the most abundant, followed by DIE. The findings of the present study revealed that the sediments in the zone can be contaminated by some sewage input.

**Key words:** Sediment, Continental shelf, Molecular markers, Gas chromatography.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura de um esterol. ....  | 20 |
| Figura 2 - Caminhos de transformação do colesterol para coprostanol e colestanol .... | 22 |
| Figura 3 - Principal caminho de entrada de hormônios em ambientes aquáticos. ....     | 25 |
| Figura 4 - Mapa de localização dos pontos amostrais na área de estudo. ....           | 29 |
| Figura 5 - Fluxograma da extração de contaminantes orgânicos em sedimento. ....       | 36 |
| Figura 6 - Condições de temperatura na corrida cromatográfica. ....                   | 40 |

## LISTA DE GRÁFICOS

|  |    |
|--|----|
| Gráfico 1 - Percentual das frações granulométricas nas amostras.....   | 44 |
| Gráfico 2 - Percentual de CaCO <sub>3</sub> nas amostras.....          | 45 |
| Gráfico 3 - Percentual de matéria orgânica nas amostras. ....          | 46 |
| Gráfico 4 - Razão utilizando coprostanol e colestanol. ....            | 49 |
| Gráfico 5 - Razão utilizando coprostanol e colesterol.....             | 49 |
| Gráfico 6 - Razão utilizando coprostanol, colestanol e colesterol..... | 50 |
| Gráfico 7 - Razão utilizando percentuais de COP.....                   | 51 |
| Gráfico 8 - Razão utilizando colestanol e colesterol. ....             | 51 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Características dos esteróis analisados neste estudo. ....                                       | 21 |
| Tabela 2 - Descrição da indicação de cada esterol. ....   | 22 |
| Tabela 3 - Relação dos índices de diagnósticos entre esteróis utilizados neste estudo. .                    | 23 |
| Tabela 4 - Características dos hormônios sintéticos analisados neste estudo. ....                           | 25 |
| Tabela 5 - Características dos hormônios naturais analisados neste estudo. ....                             | 26 |
| Tabela 6 - Concentrações de COP em ng/g encontradas em ambientes brasileiros. ....                          | 27 |
| Tabela 7 - Concentrações de hormônios encontradas em ambientes brasileiros. ....                            | 28 |
| Tabela 8 - Misturas de solventes usados na etapa de extração. ....  | 37 |
| Tabela 9 - Frações extraídas na etapa de clean up. ....   | 38 |
| Tabela 10 - Condições cromatográficas utilizadas no método para quantificação de esteróis e hormônios. .... | 39 |
| Tabela 11 - Tempo de retenção e relação carga/massa dos compostos analisados. ....                          | 40 |
| Tabela 12 - Valores de controle de qualidade. ....  | 42 |
| Tabela 13 - Classificação das amostras por Larssonneur (1977). ....   | 45 |
| Tabela 14 - Concentrações de COP (ng/g) encontradas em plataformas continentais. ..                         | 47 |
| Tabela 15 - Concentração dos esteróis estudados nas amostras. ....  | 48 |
| Tabela 16 - Concentração dos hormônios estudados nas amostras. ....   | 53 |
| Tabela 17 - Correlação entre os parâmetros e os compostos utilizando Pearson. ....                          | 54 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                   |   |
|-------------------|---|
| 17 $\alpha$ -E2   | 17 $\alpha$ -Estradiol                                |
| 17 $\beta$ -E2    | 17 $\beta$ -Estradiol                                 |
| 17 $\alpha$ -EE2  | 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol                         |
| $\beta$ -SIT      | $\beta$ -Sitosterol                                   |
| CaCO <sub>3</sub> | Carbonato de Cálcio                                   |
| COGERH            | Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos             |
| COL               | Colesterol  |
| COLN              | Colestanol  |
| COP               | Coprostanol   |
| DEs               | Disruptores Endócrinos                                |
| DES               | Dietilestilbestrol                                    |
| DIE               | Dienestrol  |
| E3                | Estriol   |
| E1                | Estrona   |
| ERG               | Ergosterol  |
| ESTIG             | Estigmasterol   |
| ETA               | Estação de Tratamento de Água                         |
| ETE               | Estação de Tratamento de Esgoto                       |
| IBGE              | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística       |
| INMET             | Instituto Nacional de Meteorologia                    |
| IPECE             | Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará |
| K <sub>ow</sub>   | Coefficiente de partição octanol-água                 |
| LD                | Limite de Detecção                                    |
| LQ                | Limite de Quantificação                               |
| MeEE2             | Mestranol   |
| MO                | Matéria Orgânica                                      |
| ND                | Não Detectado   |
| PI                | Padrão Interno  |
| PS                | Padrão Surrogate                                      |

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO .....   | 14 |
| 2 OBJETIVOS .....  | 16 |
| 2.1 Objetivos Gerais.....  | 16 |
| 2.2 Objetivos Específicos .....  | 16 |
| 3 REFERENCIAL TEÓRICO.....   | 17 |
| 3.1 Plataforma Continental.....  | 17 |
| 3.2 Partição Ambiental.....  | 18 |
| 3.3 Marcadores Moleculares.....  | 18 |
| 3.3.1 Esteróis.....  | 19 |
| 3.3.2 Hormônios.....   | 23 |
| 3.3.3 Aplicação de esteróis e hormônios no Brasil .....                      | 26 |
| 4 ÁREA DE ESTUDO .....   | 29 |
| 4.1 Caracterização da área .....   | 29 |
| 4.2 Bacia Hidrográfica .....   | 30 |
| 4.3 Uso e ocupação da Bacia do Acaraú e impactos ambientais associados ..... | 30 |
| 5 MATERIAL E MÉTODOS .....   | 33 |
| 5.1 Amostragem .....   | 33 |
| 5.2 Procedimento de limpeza de vidrarias .....                               | 33 |
| 5.3 Análises sedimentológicas .....  | 33 |
| 5.3.1 Análise granulométrica.....  | 33 |
| 5.3.2 Carbonato de Cálcio.....   | 35 |
| 5.3.3 Matéria Orgânica .....   | 35 |
| 5.4 Análise de Esteróis e Hormônios .....                                    | 36 |
| 5.4.1 Extração e <i>Clean up</i> .....                                       | 36 |
| 5.4.2 Derivatização .....  | 38 |
| 5.4.3 Análise cromatográfica.....  | 38 |
| 5.5 Controle de Qualidade.....   | 41 |
| 5.5.1 Linearidade.....   | 41 |
| 5.5.2 Limite de detecção .....   | 41 |
| 5.5.3 Limite de quantificação .....  | 41 |
| 5.5.4 Padrão <i>surrogate</i> .....  | 42 |
| 5.5.5 Padrão interno.....  | 43 |
| 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....  | 44 |
| 6.1 Caracterização sedimentar .....  | 44 |

|   |    |
|---|----|
| 6.2 Matéria Orgânica .....                                  | 45 |
| 6.3 Quantificação de Esteróis .....                         | 46 |
| 6.4 Quantificação de Hormônios .....                        | 52 |
| 6.5 Influência dos parâmetros abióticos nos compostos ..... | 53 |
| 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....                                | 56 |
| 8 REFERÊNCIAS .....   | 57 |



## 1 INTRODUÇÃO

O aumento populacional constante em áreas litorâneas traz consigo graves consequências para os ecossistemas associados às zonas costeiras. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2011), pelo menos um quarto da população brasileira habita os 463 municípios costeiros do país, desenvolvendo atividades econômicas, como o turismo, produção mineral, entre outras, uma vez que são áreas que impulsionam a economia. Isso agrava a situação vulnerável dessa região.

Um dos principais problemas que acompanham às pressões exercidas por atividades antrópicas próximas a esses ambientes é o lançamento de efluentes que contêm poluentes e contaminantes que ao adentrar no ambiente aquático podem apresentar risco a biota e, conseqüentemente, às atividades humanas associadas.

Os esgotos, principalmente o doméstico, são de modo geral a principal forma introdutória desses contaminantes no meio aquático (CORDEIRO, 2006), devido a direta associação com atividades metabólicas e fisiológicas do ser humano, sendo uma importante fonte de nutrientes e de poluentes. Apesar das melhorias no tratamento de esgoto, esses compostos ainda não são completamente removidos nas estações (GURR; REINHARD, 2006), acarretando num aporte deles para o meio aquático.

As vias de contaminação podem ser difusas ou pontuais e decorrente de diversas atividades que podem introduzir diferentes contaminantes tais como metais, compostos organoclorados, esteróis, hormônios, alquilbenzenos lineares, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos, dentre outros (BAIRD, 2002; PESSOA, 2012; ABREU-MOTA *et al.*, 2014; VENTURINI *et al.*, 2015). No ambiente aquático, essas substâncias, principalmente as sintéticas, podem causar efeitos adversos na fauna local (HATJE; COSTA; CUNHA, 2013).

Os contaminantes orgânicos são compostos que apresentam propriedades físico-químicas, que permitem a persistências destes no meio, uma vez que são resistentes a degradação (tanto química quanto biológica) e bastante estáveis (GAGOSIAN *et al.*, 1980). Dessa forma, a maioria dessas moléculas, por conta das suas características físico-químicas (como o  $K_{OW}$ ), se depositam nos sedimentos dos ambientes aquáticos (TAKADA *et al.*, 1994), podendo ser prejudiciais, principalmente, a fauna bentônica.

O uso de marcadores moleculares é bastante importante no conhecimento de fontes de contaminação do meio aquático. Dentre várias possibilidades, podem permitir

traçar fontes de esgoto (PRATT *et al.*, 2008; PENG; WANG; WANG., 2005) e, assim, auxiliar na tomada de decisões ambientais.

O rio Acaraú é a segunda maior bacia hidrográfica do estado do Ceará, passando por cidades bastante desenvolvidas como é o caso de Sobral e também por cidades com níveis baixos de esgotamento sanitário. Há a existência de diversas atividades industriais no seu curso, além de criação de animais. Lima (2016) constatou a presença de esgoto nesse rio, sendo assim importante saber se esses sedimentos contaminados estão chegando à Plataforma Continental adjacente à foz.

Poucos estudos caracterizam o aporte de esgoto em plataformas continentais (CARREIRA *et al.*, 2015; BET, 2015; NASCIMENTO, 2011), havendo assim diversas lacunas e escassez de resultados nesses ambientes. A importância do estudo nessas zonas é a enorme dinâmica entre ondas, sedimentos e ventos que ali atuam, podendo afetar a qualidade das praias, causando efeitos prejudiciais a balneabilidade e, conseqüentemente, ao turismo da região.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

O presente estudo objetivou a realização de uma caracterização de esteróis e hormônios na plataforma continental adjacente a foz do rio Acaraú, a fim de verificar indícios de contaminação do ambiente.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Determinar os níveis de esteróis e hormônios no sedimento;
- Avaliar a influência das fontes naturais e antrópicas;
- Indicar o grau de contaminação dos pontos amostrais;
- Analisar os padrões de distribuição dos esteróis e hormônios e verificar a influência dos parâmetros bióticos e abióticos.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Plataforma Continental

A Plataforma Continental se configura, geologicamente, como uma feição que representa a extensão submersa da crosta continental. Ela compreende cerca de 8% da área dos oceanos e faz parte da estrutura denominada Margem Continental que constitui a zona de transição entre os continentes e o fundo do oceano (BAPTISTA NETO; SILVA, 2004). São, em sua maioria, relativamente planas com gradientes suaves médios de 1:500 que se estendem desde a linha de praia até a quebra da plataforma, momento em que esse gradiente aumenta significativamente de 1:20, apresentando em média 65 km de extensão (TALLEY *et al.*, 2011).

A profundidade média da quebra da plataforma varia de 100 a 200 metros demonstrando que essa zona representa o nível do mar mais baixo da última regressão marinha que expôs a plataforma continental à ação da erosão e deposição continental, o que explica seu caráter plano (MANSO; CORRÊA; GUERRA 2003; BAPTISTA-NETO; SILVA, 2004). Esses eventos resultaram na atual composição sedimentológica das plataformas, constituídas por sedimentos relíquias.

Parte dos mecanismos de energia que tem origem no Oceano Aberto são dissipados na plataforma continental, como as ondas que podem viajar grandes distâncias e liberar quantidades significativas de energia quando quebram já no domínio costeiro (SIMPSON; SHARPLES, 2012). Por conta dessas e de outras forças, ela se configura como a região mais dinâmica dos oceanos.

Além disso, é uma área que sofre diversos processos biogeoquímicos, importantes para o desenvolvimento de seres primários que são a base da cadeia trófica marinha, responsável anualmente por 15-21% do total da produção oceânica global apesar da sua pequena área (JAHNKE, 2010). Isso indica que são regiões relevantes para os processos ecológicos marinhos.

A Plataforma Continental é subdividida em três ambientes de acordo com características sedimentológicas e morfológicas, sendo elas: Plataforma Interna, transição da zona de surf e da plataforma média, Plataforma Média, onde há uma boa separação das camadas de fundo e superficial e Plataforma Externa (COUTINHO, 1976; LENTZ; FEWINGS, 2012). A primeira delas é localizada mais próxima à costa e sofre

diretamente com ações antrópicas que causam impacto nos sistemas físicos, biológicos e sociais (NOERNBERG; ALBERTI, 2014), sendo assim é necessário avaliar o impacto humano nesse ambiente.

### **3.2 Partição Ambiental**

O comportamento de um composto químico na natureza é um importante parâmetro do seu impacto como contaminante, principalmente em relação ao transporte e ao destino final dele no meio ambiente. O transporte é o carreamento desse composto após o seu lançamento, envolvendo processos químicos de modificação como advecção, convecção e difusão (SCHWARZBAUER; JOVANČIĆEVIĆ, 2018).

A partição ambiental é governada principalmente pelas propriedades físico-químicas de uma substância e do local onde ela é lançada (EGANHOUSE, 2004). Propriedades como a constante de Henry ( $K_H$ ) e o coeficiente de partição octanol-água ( $K_{OW}$ ) que, respectivamente, determinam a partição entre as fases gasosa-líquida e sólida-líquida (SCHWARZBAUER; JOVANČIĆEVIĆ, 2018). Em contaminantes orgânicos, o peso molecular também pode influenciar na solubilidade do composto, sendo, em geral, aqueles com maior peso os que apresentam a menor solubilidade (PARAÍBA; SAITO, 2005).

O  $K_{OW}$  é um dos mais importantes parâmetros na determinação do destino ambiental de marcadores orgânicos, principalmente referente a biota (BRAEKEVELT; TITTEMIER; TOMY, 2003), uma vez que determina a sorção dos compostos com partículas sólidas. As substâncias analisadas neste estudo (esteróis e hormônios) são hidrofóbicas e se depositam preferencialmente na matriz sedimentar (MCCALLEY; COOKE; NICKLESS, 1981; LAI *et al.*, 2000; YING; KOOKANA; RU, 2002). Assim, a análise da fração granulométrica se mostra um indicador da qualidade ambiental da área, pois mudanças químicas ou distúrbios físicos podem remobilizar o sedimento e, conseqüentemente, os contaminantes associados.

### **3.3 Marcadores Moleculares**

Marcadores moleculares são, segundo Eganhouse (2004), compostos cujas estruturas ou composições isotópicas estão relacionadas com suas fontes específicas.

Assim, se pode extrair informações do ambiente a partir da presença desses compostos. Os marcadores orgânicos moleculares funcionam como traçadores de fontes, principalmente de matéria orgânica, uma vez que são produzidos por seres vivos, alguns por organismos específicos, outros sinteticamente (EGANHOUSE, 1997).

Sua importância se dá uma vez que são carreadores de informações, sendo úteis na estimativa de presença de contaminação e das fontes, principalmente a fecal e por petróleo, sendo divididos em três tipos: biogênicos contemporâneos, antropogênicos e fósseis (EGANHOUSE, 1997), os dois primeiros sendo o foco de estudo deste trabalho.

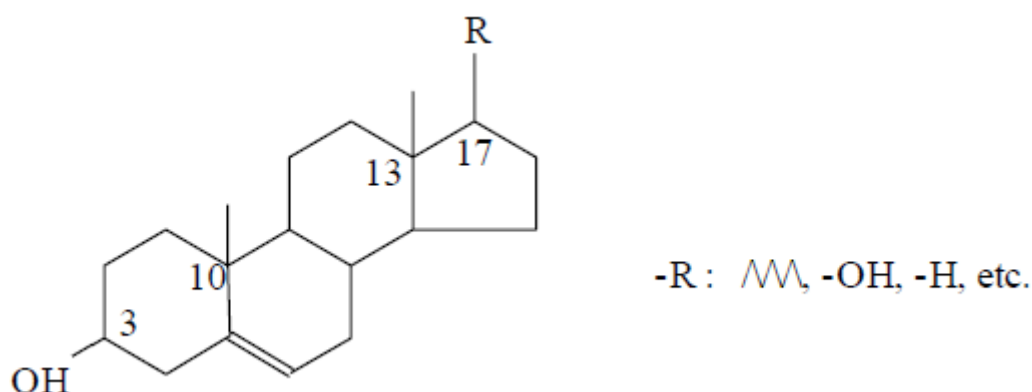
Para que um composto químico seja considerado um marcador molecular ideal alguns requisitos são ter especificidade com a fonte, comportamento persistente ou preditivo e produção ou uso massivo (TAKADA; EGANHOUSE, 1998). Os marcadores utilizados neste trabalho são considerados resistentes à ação degradante, a maioria deles consegue demarcar origem específica e podem se depositar no sedimento por sua hidrofobicidade, podendo dar informações históricas da contaminação (GAGOSIAN *et al.*, 1980; TAKADA *et al.*, 1994; REIS FILHO; ARAUJO; VIEIRA *et al.*, 2006).

### **3.3.1 Esteróis**

Esteróis são indicadores químicos, incluídos no grupo dos esteróides e dos alcoóis, muito úteis na verificação da poluição fecal por esgoto em ambientes aquáticos, considerando que muitas vezes os microrganismos que são utilizados para identificar este tipo de contaminação não são totalmente eficientes, principalmente quando são usados exclusivamente (LEBLANC *et al.*, 1992). As bactérias utilizadas para avaliar descargas de esgoto em ambientes aquáticos são bastante suscetíveis a mudanças ambientais, assim o uso de indicadores químicos como os esteróis se torna relevante para documentar a história dessas descargas (VOLKMAN, 1986; VENKATESAN; MIRSADEGHI, 1992).

Eles são constituídos por uma estrutura básica que varia entre 27 e 29 átomos de carbono dispostos em três anéis hexagonais e um pentagonal, apresentando grupos metílicos nas posições 10 e 13, uma hidroxila ligada ao carbono 3 e uma cadeia lateral de 8 ou mais carbonos ligada no carbono 17 (MONTONE; BÍCEGO, 2008) (Figura 1).

Figura 1 - Estrutura de um esterol.

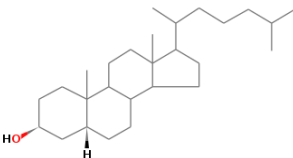
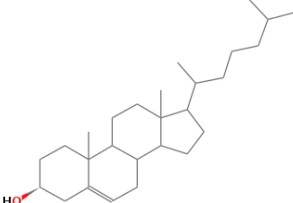
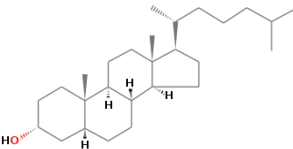
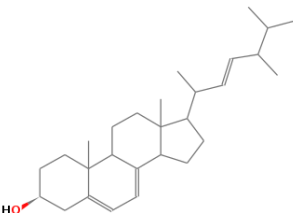
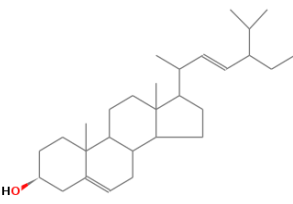
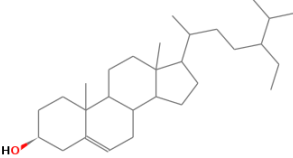


Fonte: Martins (2001) adaptado.

Esses compostos são os constituintes majoritários dos lipídios na maioria dos animais (CARLSON *et al.*, 1978) e dos vegetais (VOLKMAN *et al.*, 1998), muitos produzindo apenas esteróis específicos ou únicos, permitindo assim a sua utilização como marcadores de fontes (GAGOSIAN *et al.*, 1980). Eles são bastante resistentes à degradação microbológica e podem ser quantificados em pequenas quantidades, razão pelas quais os esteróis se apresentam como ótimos marcadores ambientais de contaminação (TAKADA *et al.*, 1994). Seu uso é particularmente melhor aplicado nas áreas próximas a costas de grandes centros populacionais e industriais (SEYFFERT, 2008) onde há maior despejo irregular de esgoto sem tratamento (MORAIS, 2014).

Ambientes marinhos com sedimentos não contaminados por esgoto apresentam na sua composição alguns esteróis naturais como o dinosterol, colesterol, campesterol,  $\beta$ -sitosterol,  $\beta$ -sitostanol e colestanol, enquanto ambientes contaminados apresentam todos estes, exceto o dinosterol, além do coprostanol e seu isômero epicoprostanol (VENKATESAN; KAPLAN, 1990). Os esteróis utilizados neste trabalho estão caracterizados quanto ao seu nome oficial, estrutura química, fórmula molecular e hidrofobicidade ( $\log K_{OW}$ ) na tabela 1, já o indicativo da presença desses compostos pode ser observado na tabela 2.

Tabela 1 - Características dos esteróis analisados neste estudo.

| Composto            | Nome IUPAC                                | Estrutura Química <sup>1</sup>   | Fórmula Molecular                 | Log K <sub>ow</sub> (XLOGP3) <sup>2</sup> |
|---------------------|---|--|-----------------------------------|---|
| Coprostanol         | 5 $\beta$ -cholestan-3 $\beta$ -ol        |    | C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> O | 9,4                                       |
| Colesterol          | (3 $\beta$ )-cholest-5-en-3-ol            |    | C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O | 8,7                                       |
| Colestanol          | 5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -ol       |    | C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> O | 9,4                                       |
| Ergosterol          | ergosta-5,7,22-trien-3 $\beta$ -ol        |   | C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> O | 7,4                                       |
| Estigmasterol       | 5,22-estigmastadien-3 $\beta$ -ol         |  | C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> O | 8,6                                       |
| $\beta$ -Sitosterol | 5-colesten-24 $\beta$ -etil-3 $\beta$ -ol |  | C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O | 9,3                                       |

Fonte: <sup>1</sup>NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST); <sup>2</sup>THE PUBCHEM PROJECT.

O Coprostanol (COP) é um esteroide fecal utilizado desde os anos 60, com o objetivo de avaliar, identificar e monitorar a poluição por esgoto nos ambientes aquáticos, uma vez que não são naturais dos sedimentos marinhos (MARTINS, 2001). É produzido e excretado por animais superiores, como os humanos (BROWN; WADE, 1984). O COP é resultado da biohidrogenação do colesterol (COL) pela microbiota intestinal, em que também há formação intermediária de colesterona e coprostanona (GRIMALT *et al.*, 1990; Figura 2).

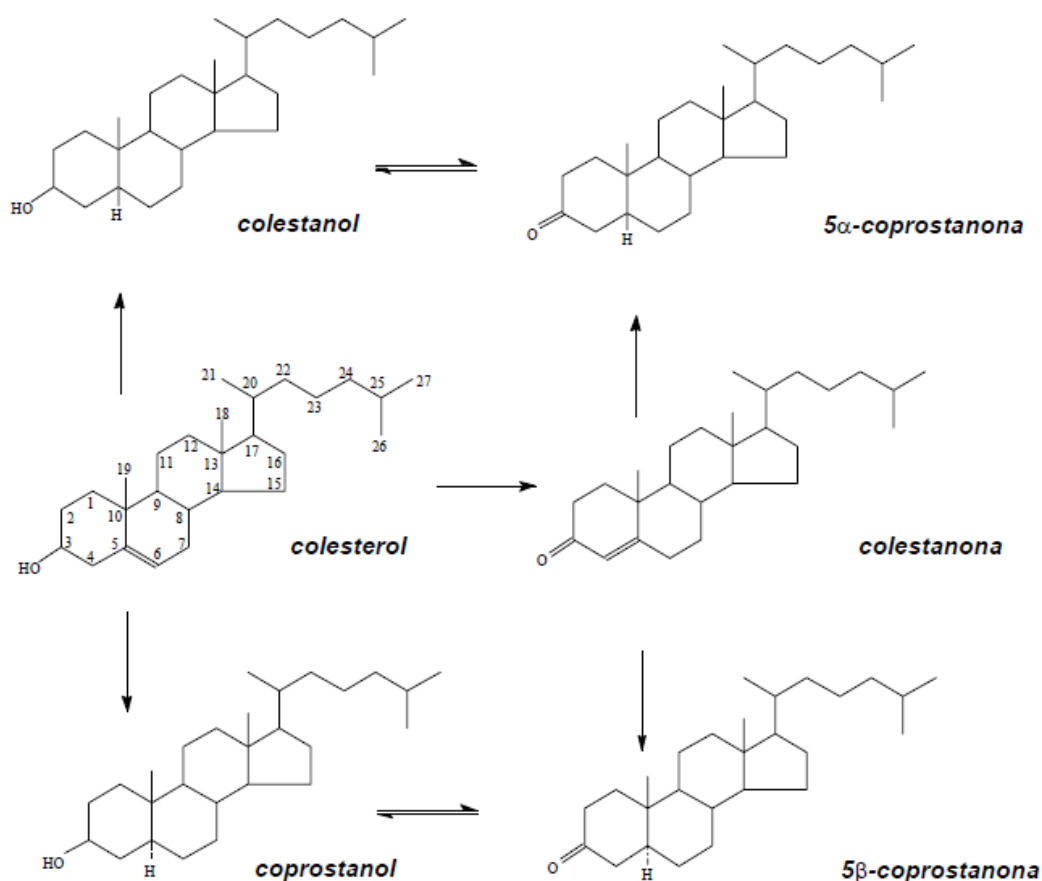


Tabela 2 - Descrição da indicação de cada esterol.

| Composto            | Indicação  | Referência  |
|---------------------|--|---|
| Coprostanol         | Biomarcador de contaminação fecal;<br>Quantidades relativas indicam contaminação fecal.                    | TAKADA; EGANHOUSE (1998)  |
| Colesterol          | Esterol mais onipresente; Associado ao fito e zooplâncton<br>Não tem origem específica; Associado a esgoto | VOLKMAN <i>et al.</i> (1998);<br>MATIĆ <i>et al.</i> (2014);<br>RADA <i>et al.</i> (2016) |
| Colestanol          | Redução química do colesterol  | BULL <i>et al.</i> (2002)   |
| Estigmasterol       | Usado como esterol terrestre de plantas superiores   | VOLKMAN (1986)  |
| Ergosterol          | Decomposição realizada por fungos  | GONG <i>et al.</i> (2001)   |
| $\beta$ -sitosterol | Usado como esterol terrestre de plantas superiores   | PRATT <i>et al.</i> (2008)  |

Fonte: MORAIS (2014).

Figura 2 - Caminhos de transformação do colesterol para coprostanol e colestanol

Fonte: Grimalt *et al.* (1990) modificado por Martins (2001)

Juntamente com o COL e o colestanol (COLN), que também indicam entrada de esgoto, o COP pode ser usado em razões de diagnóstico (tabela 3) que contribuem na

avaliação do impacto do esgoto no ambiente, bem como apresentam informações sobre sua persistência (TAKADA; EGANHOUSE, 1998).

Tabela 3 - Relação dos índices de diagnósticos entre esteróis utilizados neste estudo.

| Índice               | Indicativo                                       | Contaminação | Não Contaminação | Referência  |
|----------------------|--|--------------|------------------|---|
| COP/(COP+C<br>OLN)   | Contaminação humana fecal                        | > 0,7        | < 0,3            | GRIMALT <i>et al.</i> (1990)                        |
| COP/COL              | Contribuição de esgoto                           | > 1,0        | < 1,0            | TAKADA <i>et al.</i> (1994); MUDGE; BEBIANNO (1997) |
| COP/(COLN +<br>COL)  | Contribuição de esgoto                           | > 0,2        | < 0,15           | TAKADA; EGANHOUSE (1998); CHAN <i>et al.</i> (1998) |
| COL/(COL+C<br>OLN)   | Degradação preferencial e contribuição de esgoto | > 0,7        | < 0,7            | CHALAUX; TAKADA; BAYONA. (1995)                     |
| COP/∑esteróis<br>(%) | Contribuição de esgoto                           | > 5-6%       | -                | HATCHER; MCGILIVARY (1979)                          |

Fonte: Morais (2014) adaptado de Cordeiro (2006).

### 3.3.2 Hormônios

Os Hormônios são substâncias consideradas Disruptores Endócrinos (DEs), ou interferentes endócrinos, que têm potencial de interferir, mesmo em concentrações mínimas, no funcionamento natural do sistema endócrino de animais, inclusive do ser humano. Podem ser de origem antrópica (sintéticos, denominados xenoestrogênio) ou naturais (fitoestrogênios e estrogênios), com a possibilidade de causar câncer, prejuízos aos sistemas reprodutivos e efeitos adversos (GHISELLI; JARDIM, 2007). A Comunidade Científica Européia, em 1996, definiu também que essas substâncias podem causar efeitos à saúde não só do indivíduo exposto, mas também de sua prole (REIS FILHO; ARAUJO; VIEIRA, 2006).

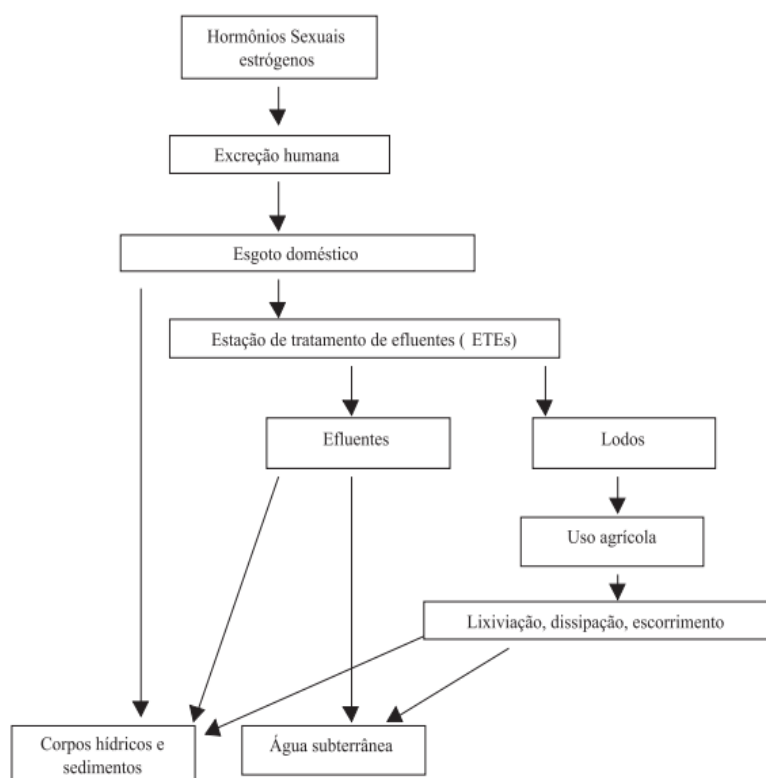
Os hormônios de origem sintética são plenamente utilizados em produtos farmacêuticos (contraceptivos orais, tratamento de reposição hormonal, uso veterinário), aditivos na alimentação animal, entre outros (REIS FILHO; ARAUJO; VIEIRA, 2006; LIMA, 2016). Esses compostos, sem descarte adequado ou com pouco tratamento, conseguem chegar aos ambientes aquáticos (figura 3).

Naturalmente são produzidos a partir do colesterol, sendo denominados hormônios sexuais, e podem ser classificados em três grupos: estrógenos, hormônios sexuais produzidos por mulheres; andrógenos, hormônios sexuais produzidos por homens e; progestágenos, hormônios produzidos durante a gravidez (REIS FILHO; ARAUJO; VIEIRA, 2006).

Suas propriedades físico-químicas, como a sua baixa pressão de vapor, que indica baixa volatilidade, e valores de  $\log K_{OW}$  próximos ou maiores que 4 e, conseqüentemente, baixa solubilidade em água, mostram que esses compostos tendem a se associar a solos ou sedimentos, conseqüentemente depositados e retirados significativamente da fase aquosa (YING; KOOKANA; RU, 2002), sendo persistentes no meio-ambiente, relativamente estáveis e com degradação limitada mesmo em condições aeróbias (YING; KOOKANA; DILLON, 2003).

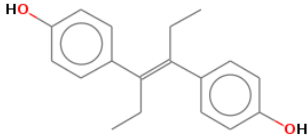
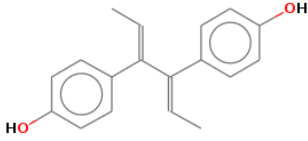
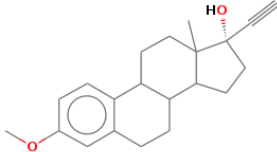
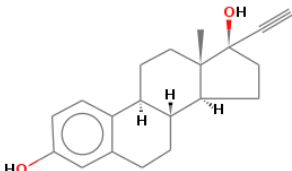
Os hormônios analisados neste estudo, sintéticos e naturais, estão listados nas tabelas 4 e 5 com algumas características como estrutura química, fórmula molecular e  $\log$  de  $K_{OW}$ . Os compostos naturais utilizados são estrógenos e podem ser encontrados em diferentes compartimentos do ambiente, mostrando-se, assim, estrógenos tóxicos, como a estrona (E1) e o  $17\beta$ -Estradiol ( $17\beta$ -E2), considerado o mais importante estrógeno natural utilizado como base para hormônios sintéticos, como o  $17\alpha$  - Etinilestradiol ( $17\alpha$ -EE2), principal utilizado em contraceptivos (FROEHNER *et al.*, 2012).

Figura 3 - Principal caminho de entrada de hormônios em ambientes aquáticos.



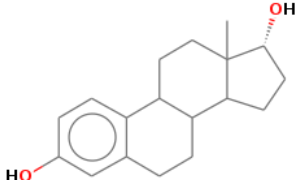
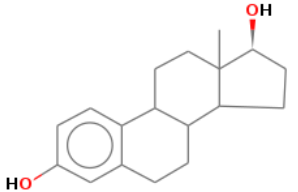
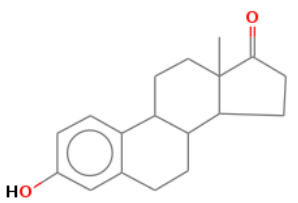
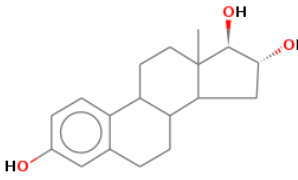
Fonte: REIS FILHO; ARAUJO; VIEIRA (2006) adaptado de VELAGALETI (1995).

Tabela 4 - Características dos hormônios sintéticos analisados neste estudo.

| Composto                  | Abreviação | Estrutura Química <sup>1</sup>   | Fórmula Molecular                              | Log K <sub>ow</sub> |
|---------------------------|------------|--|--|---------------------|
| Dietilestilbestrol        | DES        |  | C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 5,64 <sup>2</sup>   |
| Dienestrol                | DIE        |  | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 5,43 <sup>2</sup>   |
| Mestranol                 | MeEE2      |  | C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> | 4,67 <sup>3</sup>   |
| 17α –<br>Ethinilestradiol | 17α-EE2    |  | C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> | 4,15 <sup>3</sup>   |

Fonte: <sup>1</sup>NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST); <sup>2</sup>YUAN *et al.* (2015); <sup>3</sup>LAI *et al.* (2000).

Tabela 5 - Características dos hormônios naturais analisados neste estudo.

| Composto               | Abreviação        | Estrutura Química <sup>1</sup>   | Fórmula Molecular                              | Log K <sub>OW</sub> <sup>2</sup> |
|------------------------|-------------------|--|--|----------------------------------|
| 17 $\alpha$ -Estradiol | (17 $\alpha$ -E2) |    | C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> | 3,94                             |
| 17 $\beta$ -Estradiol  | (17 $\beta$ -E2)  |    | C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> | 3,94                             |
| Estrona                | E1                |    | C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> | 3,43                             |
| Estriol                | E3                |  | C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> | 2,81                             |

Fonte: <sup>1</sup>NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST); <sup>2</sup>LAI *et al.* (2000).

### 3.3.3 Aplicação de esteróis e hormônios no Brasil

Grande parte dos trabalhos utilizando marcadores orgânicos para indicar presença de esgoto é concentrada nas regiões Sul e Sudeste do Brasil, apesar de que vem aumentando a quantidade de estudos na região Nordeste. Os compostos mais estudados no país são principalmente o coprostanol (tabela 6), do grupo dos esteróis, e E1, E2 e 17 $\alpha$ -EE2 (tabela 7) que apresentam maior potencial estrogênico dentro do grupo dos hormônios (LIMA, 2016). A maior parte dos trabalhos está concentrada no ambiente estuarino, sendo a Plataforma Continental pouco caracterizada quanto à presença de esteróis e não caracterizada quanto à presença de hormônios.

Tabela 6 - Concentrações de COP em ng/g encontradas em ambientes brasileiros.

| <b>Local</b>                                     | <b>Concentração</b>   | <b>Ambiente</b> | <b>Referência</b>               |
|--|-----------------------|-----------------|---------------------------------|
| Plataforma Interna Adjacente à foz do rio Acarau | ND - 252,38           | Costeiro        | Este estudo                     |
| Baía de Vitória (ES)                             | ND - 41,32            | Estuário        | Ferrão (2009)                   |
| Plataforma Rasa (PR)                             | <10                   | Costeiro        | Nascimento (2011)               |
| Rio Iguaçu (RJ)                                  | 13000 - 55000         | Estuário        | Kalas (2001)                    |
| Baía de Guanabara (RJ)                           | 1740 - 40800          | Estuário        | Cordeiro (2006)                 |
| Rio Iguaçu (RJ)                                  | 210 - 3800            | Estuário        | Cordeiro (2006)                 |
| Complexo estuarino Itajaí-Açu (SC)               | <4 - 8930             | Estuário        | Frena <i>et al.</i> (2016)      |
| Rio Pacoti (CE)                                  | 20 - 220              | Estuário        | Lima (2013)                     |
| Complexo estuarino-lagunar Mundaú-Manguaba (AL)  | 150 - 5650            | Estuário        | Araujo; Costa; Carreira (2011)  |
| Rio Guarajá (AM)                                 | 60 - 7930             | Estuário        | Gomes (2012)                    |
| Estuário de Santos (SP)                          | 21,7 - 48,2           | Estuário        | Bataglioni <i>et al.</i> (2015) |
| Rio Acaraú (CE)                                  | 6 - 124,09 (ng/g)     | Estuário        | Lima (2016)                     |
| Sistema estuarino Ubatuba-Timonha (CE)           | ND - 71,72 (ng/g)     | Estuário        | Martins (2017)                  |
| Rio Jaguaribe (CE)                               | 15,04 - 303,34 (ng/g) | Estuário        | Morais (2018a)                  |
| Plataforma Interna (SE e AL)                     | < 10 - 181,4 (ng/g)   | Costeiro        | Carreira <i>et al.</i> (2015)   |

Fonte: autor

Tabela 7 - Concentrações de hormônios encontradas em ambientes brasileiros.

| Local                                  | Composto         | Concentração    | Ambiente | Referência                   |
|--|------------------|-----------------|----------|------------------------------|
| Manguezal do Rio Joanes (BA)           | E1               | ND - 1,25       | Estuário | Froehner <i>et al</i> (2012) |
|  | E2               | ND - 0,76       |          |                              |
|  | 17 $\alpha$ -EE2 | ND - 12,53      |          |                              |
| Estuário Itacorubi (SC)                | E1               | ND - 49,27      | Estuário | Froehner <i>et al</i> (2012) |
|  | E2               | ND - 39,77      |          |                              |
|  | 17 $\alpha$ -EE2 | ND - 129,78     |          |                              |
| Estuário Guaratuba (PR)                | E1               | ND - 0,08       | Estuário | Froehner <i>et al</i> (2012) |
|  | E2               | ND - 39,77      |          |                              |
|  | 17 $\alpha$ -EE2 | ND - 4,07       |          |                              |
| Rio Acaraú (CE)                        | DES              | ND - 1474,07    | Estuário | Lima (2016)                  |
|  | DIE              | ND - 50,53      |          |                              |
|  | 17 $\alpha$ -E2  | ND - 208,40     |          |                              |
|  | 17 $\beta$ -E2   | ND - 29,50      |          |                              |
|  | E1               | ND - 73,83      |          |                              |
|  | MeEE2            | 2,77 - 251,67   |          |                              |
|  | E3               | 0,07 - 25,41    |          |                              |
|  | 17 $\alpha$ -EE2 | 51,19 - 153,81  |          |                              |
| Sistema estuarino Ubatuba-Timonha (CE) | MeEE2            | 119,24 - 301,09 | Estuário | Martins (2017)               |
|  | 17 $\alpha$ -EE2 | 91,04 - 321,71  |          |                              |
|  | DES              | 11,85 - 207,38  |          |                              |
|  | DIE              | ND - 56,17      |          |                              |
|  | 17 $\alpha$ -E2  | ND - 147,09     |          |                              |
|  | 17 $\beta$ -E2   | 1,41 - 26,28    |          |                              |
|  | E1               | 13,72 - 288,44  |          |                              |
|  | E3               | 43,97 - 123,96  |          |                              |
| Rio Jaguaribe (CE)                     | E3               | 91,47 - 1011,88 | Estuário | Morais (2018a)               |
|  | 17 $\alpha$ -E2  | 1,28 - 226,77   |          |                              |
|  | E1               | <41,66 - 89,92  |          |                              |
|  | 17 $\beta$ -E2   | 1,28 - 29,03    |          |                              |
|  | DES              | 16,72 - 593,79  |          |                              |
|  | DIE              | 4,39 - 121,41   |          |                              |
|  | MeEE2            | 53,65 - 1960,98 |          |                              |
|  | 17 $\alpha$ -EE2 | 69,70 - 524,21  |          |                              |

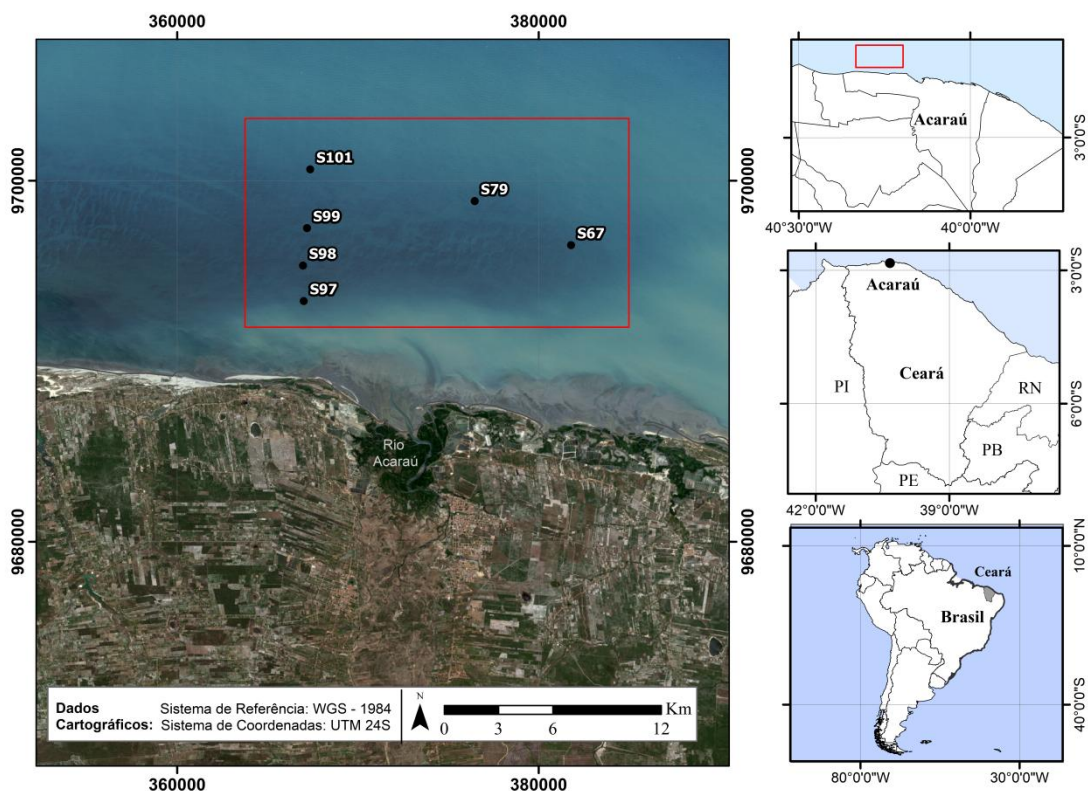
Fonte: autor

## 4 ÁREA DE ESTUDO

### 4.1 Caracterização da área

A zona de estudo (figura 4) está geologicamente incluída na Bacia Sedimentar do Ceará, caracterizada por uma área de 34.000 km<sup>2</sup> e uma lâmina d'água de até 200 m (MORAES, 2012). A plataforma continental interna do Ceará é definida por Freire (1985) indo até a isóbata de 20 m onde predominam sedimentos arenosos quartzosos.

Figura 4 - Mapa de localização dos pontos amostrais na área de estudo.



Autor: Débora Moraes Duarte

O ambiente adjacente à foz do rio Acaraú é conhecida também como Costa Negra referente a um grande acúmulo sedimentar proveniente do deságue do rio e da fraca deriva litorânea com sedimentos apresentando características siliciclásticas e textura de média a fina (SILVA, 2015). No entorno dos pontos amostrais há presença de currais de pesca. É uma zona com alta diversidade biológica com a presença de diversos peixes, crustáceos e até mesmo tartarugas.



## **4.2 Bacia Hidrográfica**

A Bacia Hidrográfica do Rio Acaraú se situa na região norte do estado do Ceará, a oeste da capital, Fortaleza, compreendendo uma área com cerca de 14.450 km<sup>2</sup>, o equivalente a cerca de 10% do território estadual. Ela é considerada a segunda maior bacia hidrográfica do Ceará (COGERH, 2016).

Seu rio principal é o Acaraú, com nascente localizada na Serra das Matas, na cidade de Monsenhor Tabosa, tendo como principais afluentes os rios Groaíras, Jucurutu, Sabonete, Jaibaras e o riacho dos Macacos. Ele percorre cerca de 320 km, abrangendo vinte e oito municípios, incluindo a cidade de Sobral, até desaguar no Oceano Atlântico. A sua foz está localizada no município de Acaraú, no noroeste do estado, distante a cerca de 240 km de Fortaleza.

A região apresenta classificação climática do tipo semiárida, tendo a porção do baixo curso, no norte da bacia, também contribuições do clima litorâneo. Próximo à foz, apresenta precipitações anuais entre 1.000 e 1.600 mm, enquanto a região fora ao sul da bacia, apresenta precipitações entre 700 e 1.000 mm (PESSOA, 2015).

A bacia apresenta variação de temperatura entre 22° e 35,9° (também em Sobral). A insolação que atinge a área é de cerca de 2.652 horas por ano (PESSOA, 2015).

## **4.3 Uso e ocupação da Bacia do Acaraú e impactos ambientais associados**

O crescimento demográfico de um determinado local traz consigo diversas consequências relacionadas ao uso por parte das pessoas que ali habitam. A população dos municípios que limitam a bacia era cerca de 826.270 segundo o censo demográfico em 2010, com pelo menos 2 municípios com mais de 50.000 habitantes.

Segundo o Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará (IPECE, 2013), 95% dos domicílios na bacia são atendidos pela rede de abastecimento de água, exceto o município de Cruz, onde a porcentagem varia entre 80 e 85% (LIMA, 2016). Enquanto isso, 18 cidades das 28 que compõem a bacia apresentam uma taxa de esgotamento sanitário de até 5%. A coleta de esgoto em 16 municípios tem percentual inferior a 10%, sendo as cidades com maior taxa registrada normalmente as que também possuem maior quantidade de habitantes, como ocorre no município de Sobral.

Dessa forma, o esgoto doméstico se torna uma das principais fontes de poluição na região. Grande parte dos municípios inseridos no médio e baixo curso do rio não dispõem de esgotamento sanitário adequado o que ocasiona um lançamento direto no

corpo hídrico sem tratamento (SUCUPIRA, 2006). O autor também afirma que a maior preocupação, quanto ao lançamento de esgoto no curso do rio, ocorre no município de Sobral em que a urbanização trouxe consequências graves para o recurso hídrico.

O IBGE, em 2001, contabilizou que no médio curso do rio Acaraú em um ano  $5,02 \times 10^6$  m<sup>3</sup> de esgoto são produzidos na região, enquanto no baixo curso estimou-se  $2,95 \times 10^6$  m<sup>3</sup>. Isso mostra que a cidade de Sobral é extremamente relevante para o lançamento de esgoto no rio.

No decorrer de todo o curso do rio há a presença de Estações de Tratamento de Água (ETAs) e de Esgoto (ETEs). No entanto, essas estações não são muito eficientes no tratamento de poluentes que chegam ao rio ou ainda estão localizadas em áreas indevidas e/ou danosas ao leito do rio (SUCUPIRA, 2006).

Na região estuarina do rio há a presença de diversos tipos de uso do solo organizados principalmente pelo Estado, por empresários e produtores agrícolas (ALVES, 2008). O recurso hídrico é principalmente utilizado para atividades recreativas, navegação, pesca para consumo humano e animal, além da agricultura e da aquicultura.

A carcinicultura é uma das atividades que mais ocupa o ambiente da bacia do Acaraú. Hoje se caracteriza como um dos negócios mais importantes para as cidades litorâneas do Ceará e está em constante crescimento. No entanto, seus impactos ambientais associados são preocupantes, pois é liberado muitos contaminantes que podem poluir os recursos hídricos e o solo. O estuário do rio Acaraú apresenta, aproximadamente, 58 fazendas em atividade, equivalente a mais de 70 km<sup>2</sup> de área de instalação (ABCC, 2017).

Há ainda a presença de atividade pecuarista e de matadouros na região. Sucupira (2006) relata que em geral as condições de higiene e de tratamento de efluentes não são adequadas para esses matadouros, que tem seus resíduos lançados a céu aberto. Estes ocorrem na região do alto curso da planície estuarina do rio, principalmente em Santa Quitéria, Santana do Acaraú, Cruz e Acaraú (ALVES, 2008). A região apresenta, ainda, criações bovina, suína, caprina, ovina e de aves.

No curso do rio há ainda a presença de diversos açudes alguns deles muito importantes no estado, como é o caso do Edson Queiroz, Forquilha, Aires de Sousa e Paulo Sarasate (MESQUITA *et al.*, 2016). Eles alteram a hidrodinâmica do rio e diminuem o fluxo de água nas regiões mais baixas. Essa diminuição do fluxo, principalmente aliada a semi-aridez cearense, aumenta a sedimentação da fração com

menor granulometria que ocasiona uma deposição também da matéria orgânica associada a esses sedimentos (BEZERRA, 2010).

## **5 MATERIAL E MÉTODOS**

### **5.1 Amostragem**

Em fevereiro de 2017 foram coletadas 6 amostras da fração sedimentar superficial ao longo da Plataforma Continental do município do Acaraú durante uma campanha do projeto “Geodiversidades, Interações e Impactos Socioambientais no Sistema Praia-Plataforma da Costa Oeste do Estado do Ceará” (PRONEX/FUNCAP). Utilizou-se draga do tipo *Van Veen* para a coleta, passando o sedimento coletado para uma forma de alumínio e, posteriormente, acondicionando-o em marmitas de alumínio previamente limpas com solvente acetona. As amostras foram etiquetadas e resfriadas até seu transporte, para o Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos (LACOr) do Instituto de Ciências do Mar - LABOMAR da Universidade Federal do Ceará (UFC). Ao chegar ao laboratório as marmitas foram acondicionadas em freezer e liofilizadas para retirada da água pelo processo físico da sublimação por ciclos de 24h até a secura.

### **5.2 Procedimento de limpeza de vidrarias**

A limpeza do material utilizado nas análises foi realizada com detertec 3% v/v e água corrente. Logo após, as vidrarias foram deixadas em banho de detertec 20% v/v por cerca de 24h. Após esse período as vidrarias foram rinsadas com água destilada e colocadas para secar, sendo aquelas não volumétricas levadas à estufa para secagem enquanto que as volumétricas foram deixadas para secar a temperatura ambiente, sendo posteriormente guardadas. Antes da utilização das vidrarias nas análises, utilizou-se ainda diclorometano (DCM) e hexano para limpeza final.

### **5.3 Análises sedimentológicas**

#### **5.3.1 Análise granulométrica**

A análise granulométrica foi realizada no Laboratório de Geologia e Geomorfologia Costeira e Oceânica (LGCO) da Universidade Estadual do Ceará (UECE) e seguiu a metodologia proposta por Suguio (1973) e Dias (2004), utilizando secagem inicial, peneiramento úmido, peneiramento seco (separação das frações de areia e cascalho) e pipetagem, para análise de finos. A classificação granulométrica foi feita de acordo com o proposto por Larssonneur (1977).

Inicialmente, as amostras foram levadas a estufa para secagem a cerca de 60° C. Após a secagem, foi realizado o peneiramento úmido para separar a fração grossa (areias e cascalhos, com diâmetro > 0,062 mm) da fração fina (argila e silte, diâmetro < 0,062 mm). Esse fracionamento foi feito utilizando 100 g da amostra homogeneizada previamente e passada na peneira de 0,062 mm junto com água corrente acima de um balde para o recolhimento dos finos. O restante na peneira foi então reacomodado em vasilha para novamente ir à estufa, enquanto o balde foi preenchido com água para que o sedimento fino decantasse.

Após a estufa, a fração grossa passou pelo peneiramento seco em que os grãos de sedimento foram divididos em frações granulométricas num agitador magnético de peneiras de malhas com tamanhos 4,00 mm, 2,83 mm, 2,00 mm, 1,410 mm, 1,00 mm, 0,710 mm, 0,500 mm, 0,354 mm, 0,250 mm, 0,177 mm, 0,125 mm, 0,088 mm e 0,062 mm. No final, o conteúdo de cada peneira foi alocado em sacos plásticos com identificação e pesados para caracterização das frações grossas.

A análise dos sedimentos finos foi feita por pipetagem, quantificando a porcentagem do material. Para a montagem do procedimento foi utilizado o sedimento que decantou no fundo do balde, com retirada da água excedente. Logo, se transferiu o sedimento para uma proveta de 1000 mL com a ajuda de uma pisseta, com adição de 0,67 g de oxalato de sódio para evitar a floculação. O volume da proveta foi então completado com água destilada e depois agitou-se a solução até a dissolução do oxalato na água.

Após a agitação da solução, foi iniciada a contagem de tempo ( $T_0$ ) num cronômetro e durante certo período foram coletados volumes do líquido. A primeira coleta foi feita após 58 segundos, coletando 20 mL contidos na vidraria na profundidade de 20 cm. Aos 3 minutos e 52 segundos, 7 minutos e 44 segundos, 31 minutos e 2 horas e 3 minutos de duração foram coletados 20 mL na altura de 10 cm. Cada solução retirada da vidraria foi transferida para um vidro previamente pesado (peso seco) e levada para a estufa para evaporação da água excedente com pesagem após a secagem (peso úmido).

O resultado dos finos é feito pela diferença do peso cheio e do peso seco, enquanto o resultado dos grossos foi obtido e analisado utilizando o programa ANASED 4.3i.

### 5.3.2 Carbonato de Cálcio

Para a quantificação de carbonato de cálcio nas amostras se utilizou o método de Bernard (HULSEMAN, 1966; MULLER; GATSNER, 1971), um sistema composto por um kitassato e pelo instrumento calcímetro de Bernard. Inicialmente, 0,5g de  $\text{CaCO}_3$  foram colocados no kitassato e 2 ml de HCl 10% foi adicionado em um tubo de ensaio acoplado ao kitassato. O kitassato foi então fechado para a ocorrência da reação, que libera  $\text{CO}_2$ . O resultado da reação é a liberação de  $\text{CO}_2$  quantificado pelo deslocamento de água contida no calcímetro. Foi admitido um valor máximo de deslocamento para uma amostra de 99% de  $\text{CaCO}_3$ . O procedimento repetiu-se para cada amostra substituindo o 0,5g de  $\text{CaCO}_3$  por 0,5g de amostra. O cálculo da porcentagem de carbonato de cálcio (% $\text{CaCO}_3$ ) é realizado pela equação 1.

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{V_a \times C_p}{V_b} \quad (1)$$

Onde:

V<sub>a</sub>: quantidade em ml da água deslocada pela reação com a amostra utilizada;

V<sub>b</sub>: quantidade em ml da água deslocada pela reação utilizando o branco;

C<sub>p</sub>: concentração padrão da amostra a 99% de  $\text{CaCO}_3$ .

### 5.3.3 Matéria Orgânica

Para determinação do teor de Matéria Orgânica, foi utilizado o Método Walkley Black adaptado (CAMARGO *et al.*, 2009), no qual ocorre a oxidação do carbono orgânico presente na matriz sedimentar com uma solução de dicromato de potássio 1N ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) em meio ácido, utilizando o ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Determina-se a quantidade dos íons  $\text{Cr}^{3+}$ , que equivalem ao carbono orgânico, por meio de titulação do excesso de dicromato com o sulfato ferroso amoniacal ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; BELTRAME, 2014). A porcentagem de carbono orgânico é obtida pela equação 2.

$$\%C = \frac{[10 - (\frac{V_2 \times 10}{V_1})] \times 0,4}{p} \quad (2)$$

Onde:

V<sub>1</sub>: volume de SFA gasto na titulação do branco

$V_2$ : volume de SFA gasto na titulação da amostra;

p: peso da amostra.

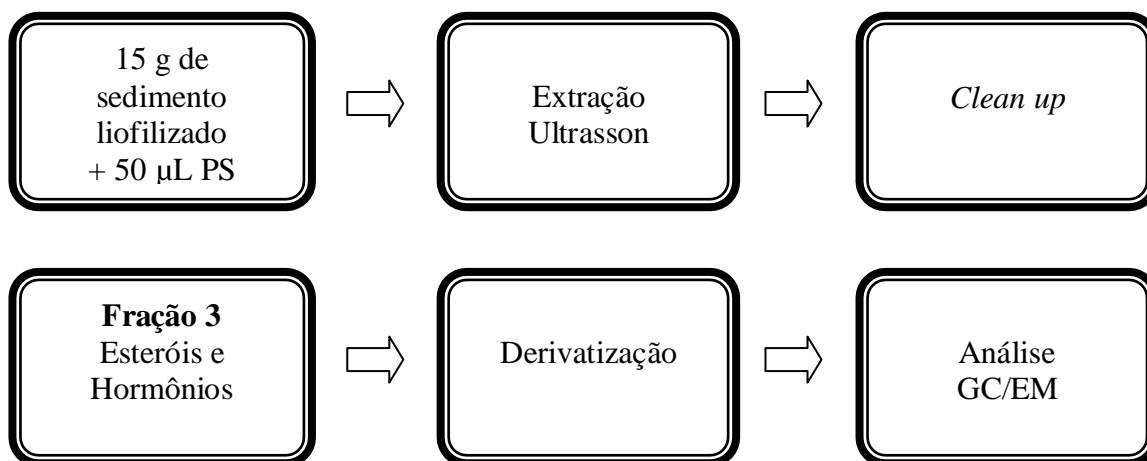
A porcentagem do carbono orgânico (%C) é utilizada para o cálculo da porcentagem de matéria orgânica (%MO), como mostra a equação 3.

$$\%MO = \%C \times 1,725 \quad (3)$$

#### 5.4 Análise de Esteróis e Hormônios

Para a análise dos compostos, amostras previamente liofilizadas foram peneiradas em malha com abertura de 2 mm para retirada da fração cascalho e de folhas e/ou galhos. As etapas da análise química de esteróis e hormônios estão descrita na figura 5.

Figura 5 - Fluxograma da extração de contaminantes orgânicos em sedimento.



Fonte: autor

##### 5.4.1 Extração e *Clean up*

A extração e o *clean up* são pontos indispensáveis na análise química de moléculas orgânicas em matrizes sólidas (AQUINO NETO; NUNES, 2003). As duas etapas foram baseadas na metodologia proposta por Moraes *et al.* (2008b) para contaminantes orgânicos, com algumas modificações. Para a extração foi utilizado 15g da amostra liofilizada colocada em erlenmeyer de 250 mL, em que foram adicionados 50 µL do padrão *surrogate* Androstanol com concentração de 1 ppm. As amostras foram então para o banho de ultrassom, onde foram adicionados solventes variados em intervalos de 20 minutos de acordo com a tabela 8.

Tabela 8 - Misturas de solventes usados na etapa de extração

| Etapa | Tempo corrido<br>(em minutos) | Solvente                | Quantidade |
|-------|-------------------------------|-------------------------|------------|
| 1     | 20                            | Acetona                 | 25 mL      |
| 2     | 20                            | Acetato de etila        | 25 mL      |
| 3     | 20                            | Diclorometano (DCM)     | 25 mL      |
| 4     | 20                            | Hexano                  | 25 mL      |
| 5     | 20                            | Acetona                 | 25 mL      |
|       |                               | Acetato de Etila        |            |
|       |                               | Diclorometano           |            |
|       |                               | Hexano<br>(1:1:1:1 v/v) |            |

Fonte: autor

No fim de cada etapa o extrato líquido foi transferido para um tubo de fundo redondo de vidro (50 mL) e centrifugado a 2.810 xg por 15 minutos. No fim, todos os extratos foram transferidos para um balão de fundo chato e pré-concentrados para aproximadamente 1 mL em um rotaevaporador.

O *clean up* ou limpeza foi realizado logo após a extração com a utilização do método da cromatografia de adsorção, usando coluna de 25 cm por 1 cm de diâmetro interno por meio de extração sólido-líquido. A coluna foi montada manualmente com compostos adsorventes polares, sendo 8 g de sílica gel e 4 g de alumina, ambas em hexano, 0,5 cm de cobre em pó (para remover compostos sulfurados que podem interferir na determinação de compostos orgânicos), 3 cm de sulfato de sódio anidro (para a remoção de prováveis moléculas de água) e lã de vidro (barreira física para evitar perda da sílica).

A sílica, a alumina, o sulfato e a lã de vidro foram previamente ativados em estufa por 12h em temperatura superior a 200 °C. A ativação do cobre consistiu na lavagem e agitação por 5 minutos do material com 40 mL de ácido clorídrico 0,1M, onde se aguarda a decantação do cobre no ácido. O processo é então repetido utilizando 40 mL de acetona e por último 40 mL de hexano, onde ele fica armazenado.

Para a eluição e partição dos compostos, foram utilizados solventes orgânicos (tabela 9) com polaridades variadas para a separação das frações. Cada fração foi acondicionada em balão de fundo redondo e, posteriormente, pré-concentrada no rotaevaporador. Para este trabalho, a fração utilizada foi a de número 3 que contém os esteróis e hormônios.



Tabela 9 - Frações extraídas na etapa de clean up

| Fração | Solvente   | Quantidade | Composto  |
|--------|--|------------|---|
| F1     | Hexano   | 40 ml      | Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs) e alquilbenzenos lineares (LABs) |
| F2     | Hexano<br>Diclorometano<br>Acetato de etila<br>(3:3:1 v/v) | 60 mL      | Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)                    |
| F3     | Diclorometano<br>Metanol<br>(9:1 v/v)                      | 50 mL      | Esteróis e Hormônios  |

Fonte: autor

#### 5.4.2 Derivatização

Para a análise cromatográfica gasosa são necessários alguns requisitos dos compostos, como a volatilidade e estabilidade térmica (PAIVA, 2013). Compostos que não apresentam essas características podem apresentar resultados de difícil interpretação por conta dos múltiplos picos, por não separar alguns estereoisômeros e até mesmo por dificultar a detecção devido à baixa sensibilidade do detector para os analitos (SCHUMMER *et al.*, 2009; KOUREMENOS *et al.*, 2010) e precisam passar pelo processo de derivatização para garantir a eficiência na análise.

O objetivo da derivatização é transformar uma substância em outra similar com propriedades diferentes. A reação ocorrida substitui o hidrogênio da hidroxila de posição 3 dos esteróis pelo grupo trimetil-silícico do reagente utilizado (N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide, Trimethylchlorosilane; BSTFA + TMCS, 99:1), convertendo os compostos em ésteres trimetil-silícicos.

A derivatização foi realizada com as amostras secas por meio de fluxo de nitrogênio gasoso ( $N_{2(g)}$ ). Logo após, foi adicionado 50  $\mu$ L do reagente BSTFA + TMCS, com posterior aquecimento da solução em banho de areia a 65 °C - 70°C por 90 minutos. No fim desse tempo, a solução foi novamente seca com  $N_{2(g)}$  e os compostos foram então ressuspensos em 450  $\mu$ L de acetonitrila/metanol (1:1 v/v).

#### 5.4.3 Análise cromatográfica

A cromatografia é uma técnica bastante utilizada e com melhor desempenho na quantificação de compostos de baixa concentração e elementos traços. Quando associada a um espectrômetro de massa combina vantagens da cromatografia, como a alta seletividade e eficiência de separação, com as do detector tal qual a obtenção de informação estrutural, massa molar e aumento adicional da seletividade (VÉKEY,

2001). Neste trabalho, foi utilizado um cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo QP2010 com coluna capilar DB-5 (5% Fenil, 95% Dimetilpolisiloxano; 30 m × 0,25 mm i.d × 0,25 µm espessura de filme). As condições de operação do equipamento estão listadas na tabela 10.

Tabela 10 - Condições cromatográficas utilizadas no método para quantificação de esteróis e hormônios.

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| <b>Fase Móvel (Gás de arraste)</b> | Hélio     |
| <b>Modo de injeção</b>             | Spitless  |
| <b>Modo de detecção</b>            | SIM       |
| <b>Pressão na coluna</b>           | 145,2 kPa |
| <b>Temperatura do injetor</b>      | 260° C    |
| <b>Temperatura do detector</b>     | 260° C    |
| <b>Temperatura inicial</b>         | 100° C    |
| <b>Temperatura final</b>           | 300° C    |
| <b>Vazão total</b>                 | 25 mL/min |
| <b>Vazão na coluna</b>             | 2 mL/min  |
| <b>Volume de injeção</b>           | 2 µL      |
| <b>Tempo de corrida</b>            | 27 min.   |

Fonte: autor

A corrida teve temperatura inicial a 100°C, mantida por um período de 10 min quando se elevou para 300°C com uma taxa de variação de 20°C/min onde se estabilizou por 7 min (figura 6), concluindo o tempo de corrida total aos 27 minutos.

Os compostos estudados e os padrões interno e *surrogate* foram identificados através dos tempos de retenção obtidos pela injeção do padrão do composto em concentração conhecida e confirmados pelos íons moleculares (ou relação massa/carga; m/z) de cada composto, descritos na tabela 11. Antes da injeção no equipamento os pontos da curva e extratos das amostras foram dopados com 50 µL de PI na concentração de 10000 ppb. Posteriormente foram injetados 2 µL no cromatógrafo.

Figura 6 - Condições de temperatura na corrida cromatográfica.

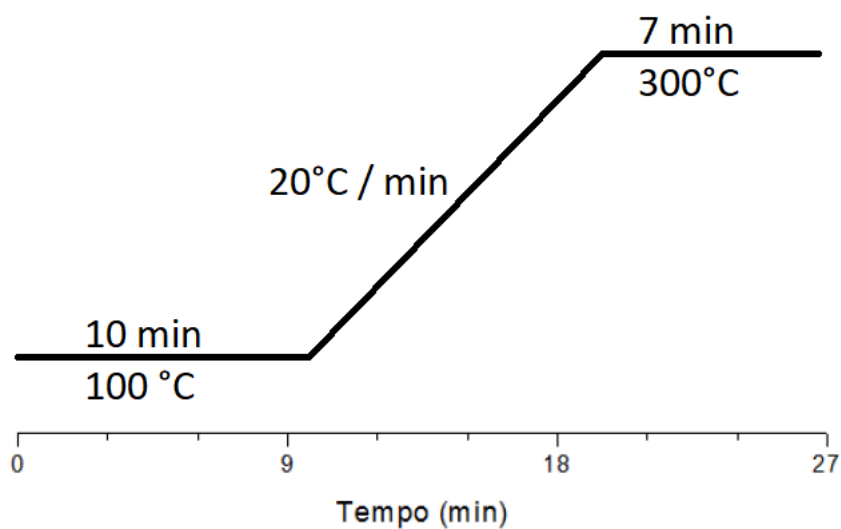


Tabela 11 - Tempo de retenção e relação carga/massa dos compostos analisados.

| Compostos                    | Tempo de Retenção (TR) min. | Relação (m/z)   |
|------------------------------|-----------------------------|-----------------|
| Androstanol - PS             | 19,031                      | 95 / 81 / 93    |
| DES                          | 19,191                      | 145 / 107 / 268 |
| DIE                          | 19,269                      | 73 / 266 / 121  |
| 17 $\alpha$ - E2             | 20,421                      | 73 / 159 / 146  |
| 17 $\beta$ - E2              | 20,430                      | 73 / 129 / 160  |
| E1                           | 20,471                      | 73 / 257 / 342  |
| MES                          | 20,612                      | 227 / 147 / 174 |
| E3                           | 20,738                      | 73 / 285 / 129  |
| EE2                          | 20,914                      | 213 / 73 / 285  |
| 5 $\alpha$ -colestano - (PI) | 21,543                      | 81 / 95 / 149   |
| COP                          | 22,731                      | 75 / 95 / 107   |
| COL                          | 23,336                      | 73 / 95 / 81    |
| COLN                         | 23,466                      | 75 / 95 / 81    |
| ERG                          | 24,631                      | 81 / 55 / 69    |
| ESTIG                        | 24,997                      | 83 / 55 / 81    |
| $\beta$ -SITO                | 25,118                      | 73 / 95 / 57    |

Fonte: autor

## 5.5 Controle de Qualidade

O controle de qualidade foi feito visando avaliar a confiabilidade do método e diminuir o erro dos resultados obtidos. Muitos compostos podem interferir na análise, uma vez que matrizes ambientais são bem complexas apesar dos procedimentos de purificação.

Os seguintes parâmetros foram considerados no controle de qualidade dos analitos estudados: linearidade, limite de detecção e quantificação, padrão *surrogate* (PS) e padrão interno (PI).

### 5.5.1 Linearidade

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2003), a linearidade de um método é a sua capacidade de obter respostas analíticas diretamente proporcionais à concentração de um dado analito na amostra e necessita ser determinada pela análise de pelo menos 5 concentrações. Neste trabalho, as 5 concentrações variaram entre 50 e 10000 ppb. Os valores de linearidade e de outros controles de qualidade estão apresentados na tabela 12.

### 5.5.2 Limite de detecção

O limite de detecção (LD) se caracteriza como a menor quantidade de um determinado analito presente na amostra que pode ser identificado, mas não necessariamente quantificado. Para o método de cromatografia gasosa, este limite pode ser calculado pela relação de 3 vezes o ruído da linha de base (ANVISA, 2003) como mostrado na equação 4.

$$LD = 3 \times \frac{\sigma}{IC} \quad (4)$$

Onde:

$\sigma$ : desvio padrão

IC: inclinação da curva de calibração

### 5.5.3 Limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade de um determinado analito em uma amostra que pode ser detectado por um equipamento com precisão e exatidão (ANVISA, 2003). A quantificação do LQ pode ser obtida por meio da equação 5.

$$LQ = 10 \times \frac{\sigma}{IC} \quad (5)$$

Onde:

$\sigma$ : desvio padrão;

IC: inclinação da curva de calibração.

Tabela 12 - Valores de controle de qualidade.

| Composto                | Equação                | Coefficiente de correlação (R) | LD    | LQ     |
|-------------------------|------------------------|--------------------------------|-------|--------|
| <b>HORMÔNIOS</b>        |                        |                                |       |        |
| DES                     | $y = 0.0001x + 0.0081$ | 0.9910                         | 36,64 | 122,12 |
| DIE                     | $y = 0.0015x + 0.0226$ | 0.9940                         | 6,20  | 20,66  |
| a-E2                    | $y = 0.0004x + 0.0088$ | 0.9989                         | 10,01 | 33,36  |
| b-E2                    | $y = 0.0009x + 0.0075$ | 0.9993                         | 15,58 | 51,93  |
| E1                      | $y = 0.0006x + 0.0131$ | 0.9933                         | 41,66 | 138,87 |
| MES                     | $y = 0.0003x + 0.0035$ | 0.9980                         | 21,93 | 73,09  |
| E3                      | $y = 0.001x + 0.0285$  | 0.9998                         | 68,94 | 229,80 |
| EE2                     | $y = 0.0005x + 0.0034$ | 0.9993                         | 24,47 | 81,55  |
| <b>ESTERÓIS FECALIS</b> |                        |                                |       |        |
| COP                     | $y = 0.0016x + 0.0629$ | 0.9992                         | 9,12  | 30,40  |
| COL                     | $y = 0.0013x + 0.0458$ | 0.9972                         | 16,57 | 55,24  |
| COLN                    | $y = 0.0014x + 0.0552$ | 0.9982                         | 38,26 | 127,55 |
| ERG                     | $y = 0.0008x + 0.0094$ | 0.9921                         | 12,65 | 42,16  |
| ESTIG                   | $y = 0.0001x + 0.0219$ | 0.9993                         | 10,19 | 33,98  |
| B-SITO                  | $y = 0.0008x + 0.0094$ | 0.9996                         | 23,45 | 78,17  |

Fonte: autor

#### 5.5.4 Padrão *surrogate*

O padrão *surrogate* consiste em um composto diferente dos analisados, porém com propriedades físico-químicas bastante semelhantes. A utilização deste padrão auxilia em correções de pequenos erros e perdas durante o procedimento laboratorial, pois a diferença de concentração detectada da inicial dá um percentual de erro dos compostos.

Neste trabalho foi utilizado o padrão *surrogate* androstanol, com 50 µl dele com concentração de 1 ppm foram adicionados antes da etapa da extração. O cálculo foi realizado segundo a equação 6. Obteve-se uma recuperação de 61%, sendo este valor inferior ao estipulado pela ANVISA (2003), cuja variação aceita está entre 70 e 120%. No entanto, esse resultado está dentro do relatado pela USEPA (1990) que aceita valores entre 30 e 115% como bons e Denoux, Gardinali e Wade (1998) que aceitam valores no intervalo entre 40 a 120%.

$$R\% = \left( \frac{\text{Área do PS na amostra}}{\text{Área do PS no vial 100\%}} \right) * 100 \quad (6)$$

### 5.5.5 Padrão interno

O padrão interno visa à diminuição dos erros ocasionados durante a corrida cromatográfica, desde o momento da injeção da amostra. O padrão interno necessita não reagir com nenhum componente da amostra, ter características semelhantes aos compostos analisados, ter um pico de fácil visibilidade e eluir da corrida cromatográfica próxima ao analito (COLLINS; BRAGA; BONATO, 1997; MCNAIR; MILLER, 1998). Neste trabalho foi utilizado o PI 5α-colestano, com 50 µl em concentração de 1 ppm adicionados antes do procedimento de injeção na coluna cromatográfica. Todas as áreas dos analitos estudados foram divididas pela área do PI para normalização.

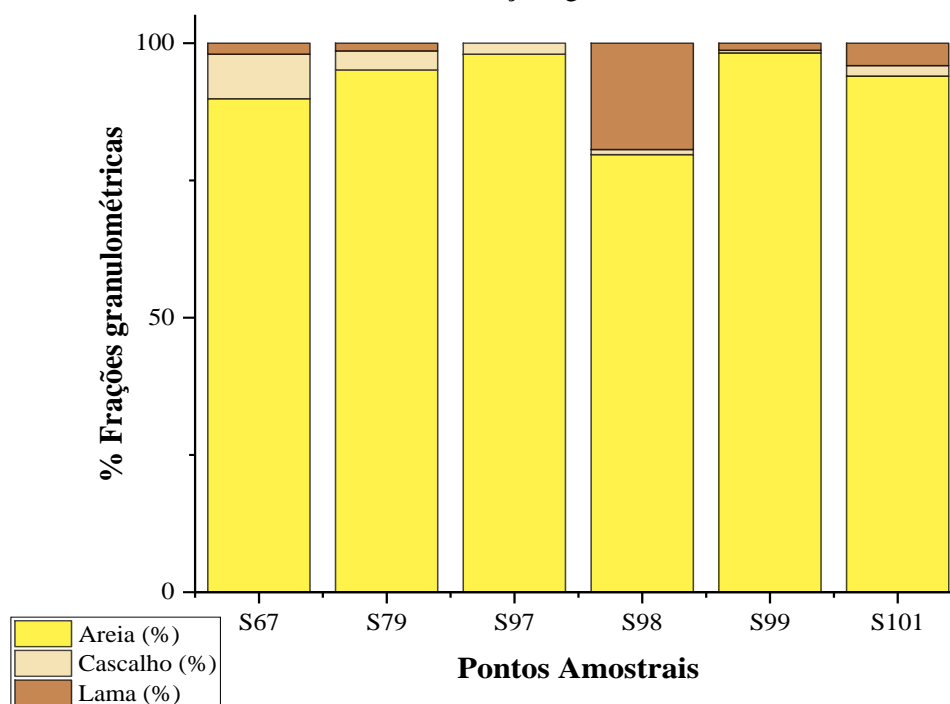
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Caracterização sedimentar

As porcentagens das frações granulométricas estão demonstradas no gráfico 1. A fração arenosa prevaleceu de maneira geral nos pontos amostrados, variando de 79,7 a 98,24% nos pontos S98 e S99, respectivamente. A fração argilosa apresentou pouca representatividade em quase todos os pontos, exceto o S98 que correspondeu a 20% da amostra. Dentro da fração arenosa, 83% das amostras se classificaram como areia fina a muito fina e 17% areia grossa a muito grossa.

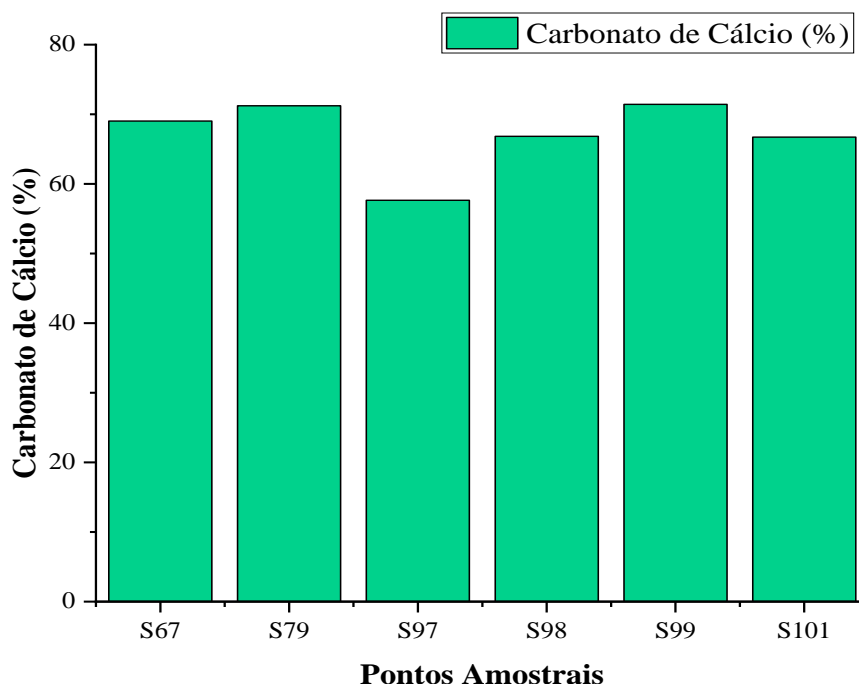
Moraes (2012) em outro estudo na plataforma interna do Acaraú também encontrou na área predomínio de areia e escassez da fração lamosa, com ocorrências inferiores a 1%.

Gráfico 1 - Percentual das frações granulométricas nas amostras.



Fonte: Laboratório de Geologia Costeira e Oceânica (LGCO/UECE).

Quanto ao percentual de  $\text{CaCO}_3$ , apresentado no gráfico 2, houve variação de 57,6% a 71,4% nos pontos S97 e S99, respectivamente. Essas porcentagens estão abaixo, porém próximas, do encontrado por Moraes (2012), que apresenta valores onde predominam as porcentagens superiores a 70%.

Gráfico 2 - Percentual de CaCO<sub>3</sub> nas amostras.

Fonte: Laboratório de Geologia Costeira e Oceânica (LGCO/UECE).

Freire *et al.* (2007) divide ainda os sedimentos da plataforma cearense em associação carbonática e litoclástica, sendo a primeira o grupo dos sedimentos marinhos e o segundo dos sedimentos continentais. A classificação das amostras por Larsonneur (1977) descrita na tabela 13 apresenta predomínio da associação carbonática (areia bioclástica e biolitoclástica), ocorrendo em todos os seis pontos amostrados. Esse resultado corrobora o encontrado por Moraes (2012) e denota sedimentos de origem autóctone, com baixa influência continental.

Tabela 13 - Classificação das amostras por Larsonneur (1977).

| Amostra | Classificação de Larsonneur (1977)      |
|---------|---|
| S67     | Areia Biolitoclástica Fina a M.Fina     |
| S79     | Areia Bioclástica Fina a M.Fina         |
| S97     | Areia Biolitoclástica Fina a M.Fina     |
| S98     | Areia Biolitoclástica Fina a M.Fina     |
| S99     | Areia Bioclástica Fina a M.Fina         |
| S101    | Areia Biolitoclástica Grossa a M.Grossa |

Fonte: autor

## 6.2 Matéria Orgânica

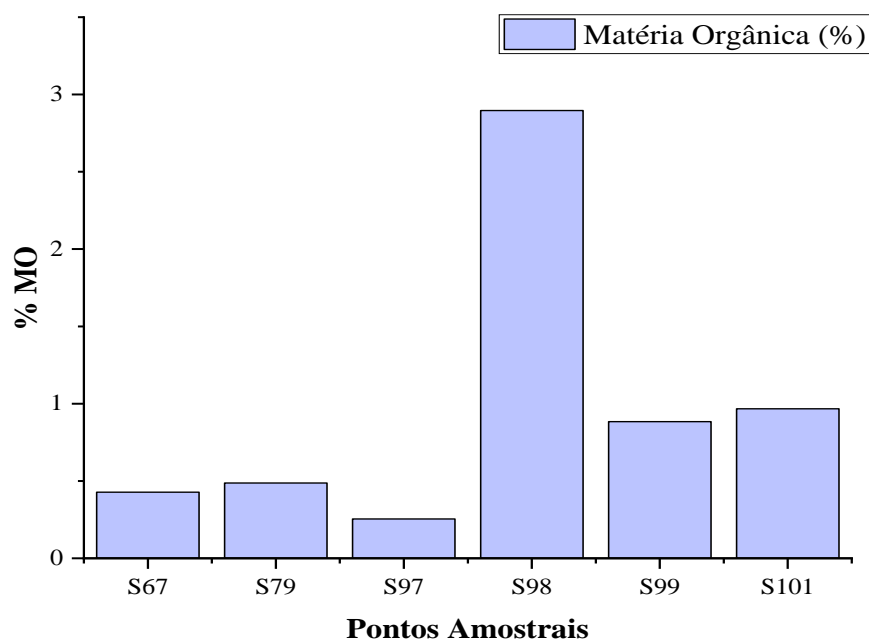
Os teores de matéria orgânica no sedimento amostrado (Gráfico 3) variaram de 0,25 a 2,9% (S97 e S98, respectivamente). Esses valores de matéria orgânica se



mantiveram dentro do esperado para a plataforma continental que de acordo com Saliot (1994 apud Guimarães *et al.*, 2007) varia entre 0,28 e 3,2%.

A MO encontrada foi correlacionada com a fração lamosa de acordo com o coeficiente de correlação de Pearson ( $\rho = 0,98$ ).

Gráfico 3 - Percentual de matéria orgânica nas amostras.



Fonte: autor

### 6.3 Quantificação de Esteróis

A concentração total de esteróis ( $\Sigma_{Est}$ ) obtidas nesse estudo foi de 4139.75 ng/g. O ponto com maior concentração total de esteróis foi o S67, com 2246 ng/g e o ponto com menor concentração, S99, apresentou 3.89 ng/g, com a presença de um único esterol. Apenas dois pontos apresentaram a presença de todos os esteróis estudados, sendo estes o S67 e o S98.

O esterol mais abundante foi o estigmasterol com concentração total de 3266.33 ng/g, indo de não quantificado (ND; S79 e S99) a 1862.37 ng/g (S67). Esse esterol, apesar de ser traçador de fontes terrestres, é produzido por organismos marinhos, como algas, bactérias e fitoplâncton (VOLKMAN, 2005), estando assim também presente naturalmente em plataformas. No entanto, a alta proporção de esteróis  $C_{29}$ , como o ESTIG, aqui representando quase 80% do total de esteróis, pode ser um indicador de uma grande entrada de matéria orgânica terrígena (VOLKMAN, 1986).

Bet (2015) encontrou valores que vão de 10 a 1910 ng/g no ambiente transicional entre a baía do Paranaguá e a plataforma continental rasa adjacente, no estado do Paraná. Os valores encontrados neste trabalho se apresentam como altos, podendo estar relacionados a vegetação associada ao curral de pesca. Apesar das altas concentrações, estudos indicam que o estigmasterol não apresenta efeitos adversos ou tóxicos (BREDA, 2010).

O coprostanol apresentou concentração total de 525.94 ng/g, com concentração mínima ND (ponto S99) e a máxima 252.38 ng/g (ponto S67). Para a costa do Nordeste, considerada oligotrófica, rica em carbonatos e, conseqüentemente, pobre em carbono orgânica (JENNERJAHN *et al.*, 2010), esses valores encontrados de COP são relativamente altos. Outras concentrações estão obtidas em ambientes de plataforma continental estão contidos na tabela 14. Concentrações elevadas do composto também foram verificadas por Carreira *et al.* (2015) na plataforma continental de Sergipe, com valor médio de  $42.4 \pm 52.4$  ng/g, variando de não quantificado (<10 ng/g) a 181.4 ng/g.

Tabela 14 - Concentrações de COP (ng/g) encontradas em plataformas continentais.

| <b>Local</b>                                     | <b>Concentração (ng/g)</b> | <b>Referência</b>             |
|--|----------------------------|-------------------------------|
| Plataforma Interna Adjacente à foz do rio Acarau | ND - 252,38                | Este estudo                   |
| Plataforma Rasa (PR)                             | <10                        | Nascimento (2011)             |
| Plataforma Interna (SE e AL)                     | < 10 - 181,4               | Carreira <i>et al.</i> (2015) |
| Plataforma Continental Rasa - Paraná             | 10 – 1910                  | Bet (2015)                    |

Fonte: autor

Os demais esteróis apresentaram concentrações de não detectado (ND; pontos S79 e S97) a 47.33 ng/g (S67), para o colesterol; ND (S79 e S97) a 6.03 (S98) ng/g, para o colestanol; ND (S97) a 73.23 (S67) ng/g, para o ergosterol e; ND (S99) a 67.73 (S79) ng/g, para o  $\beta$ -sitosterol. A não detecção desses esteróis podem estar associadas a baixa presença de sedimentos argilosos na área, que dificulta a adsorção destes ou ainda de organismos que degrade esses compostos mais rapidamente. As concentrações dos esteróis estudados em cada ponto assim como o somatório das concentrações estão descritas no tabela 15.

O  $\beta$ -sitosterol, marcador de fontes terrestres (CARREIRA; RIBEIRO; SILVA, 2009), foi encontrado em baixíssimas concentrações em todos os pontos, exceto no S79,

onde seu valor alcançou 93% do total de esteróis da amostra. A baixa abundância desse composto em relação ao grupo de esteróis pode dar indícios da origem autóctone dos sedimentos da área.

Tabela 15 - Concentração (ng/g) dos esteróis estudados nas amostras.

| <b>Pontos</b> | <b>COP</b> | <b>COL</b> | <b>COLN</b> | <b>ERG</b> | <b>ESTIG</b> | <b>β-SIT</b> |
|---------------|------------|------------|-------------|------------|--------------|--------------|
| <b>67</b>     | 252.38     | 47.33      | 3.26        | 73.23      | 1862.37      | 8.4          |
| <b>79</b>     | 1.83       | ND         | ND          | 3.06       | ND           | 67.7         |
| <b>97</b>     | 9.23       | ND         | ND          | ND         | 62.34        | 3.7          |
| <b>98</b>     | 224.43     | 20.49      | 6.03        | 71.24      | 1212.35      | 16.0         |
| <b>99</b>     | ND         | ND         | ND          | 3.89       | ND           | ND           |
| <b>101</b>    | 38.08      | 10.42      | ND          | 11.15      | 129.27       | 1.6          |
| <b>Σ</b>      | 525.94     | 78.24      | 9.29        | 162.58     | 3266.33      | 97.38        |

Fonte: autor

O ponto com maior somatório de esteróis (S67) foi de 2246 ng/g. Esse ponto se localiza na direção contrária ao da deriva litorânea, assim essas concentrações encontradas podem não ter qualquer relação com a contribuição fluvial. No ponto com a menor concentração de esteróis, S99, apenas o ERG foi detectado.

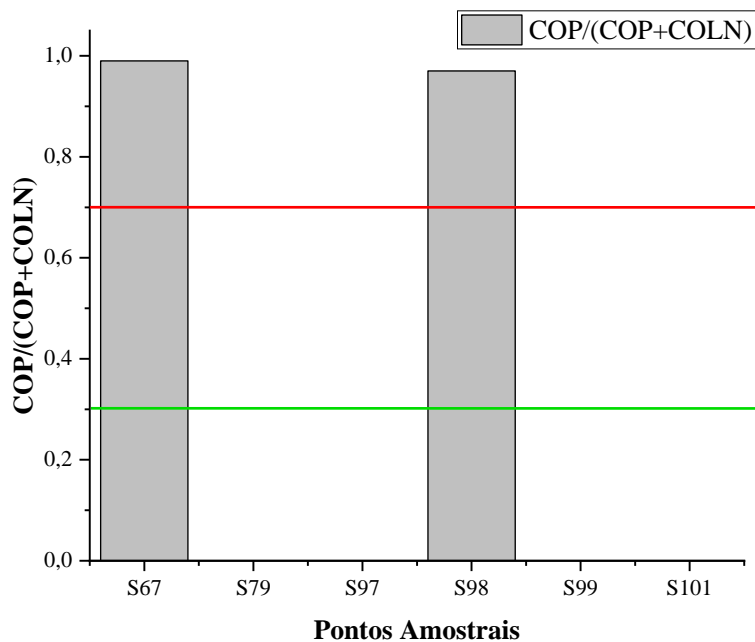
De acordo com o dito por González-Oreja e Saiz-Salinas (1998), locais com concentrações de COP maiores que 500 ng/g podem indicar um ambiente contaminado por esgotos. No entanto, Writer *et al.* (1995) afirma que ambientes contaminados apresentam valores acima de 100 ng/g de COP. Desta forma, e considerando apenas o COP, verifica-se que os pontos S67 e S98 apresentam indícios de contaminação por dejetos de esgoto de acordo com ambos os autores.

Por conta das divergências entre autores sobre a concentração correta do coprostanol que indica contaminação no ambiente, foram utilizadas razões que servem como parâmetro para o diagnóstico ambiental utilizando esteróis. A razão I, que correlaciona coprostanol pelo somatório deste com o colestanol (GRIMALT *et al.*, 1990), está representada no gráfico 4. Valores acima de 0,7 são considerados contaminados, enquanto valores abaixo de 0,3 são considerados não contaminados.

Os pontos S79, S97, S99 e S101 não apresentaram valores de colestanol, possivelmente relacionadas a baixa abundância de argila e aos baixos valores de MO, não podendo assim ser calculada a razão I. Os pontos S67 e S98 apresentaram valores

da razão I acima do mínimo estipulado, sendo assim considerados pontos contaminados, indicando contaminação fecal humana.

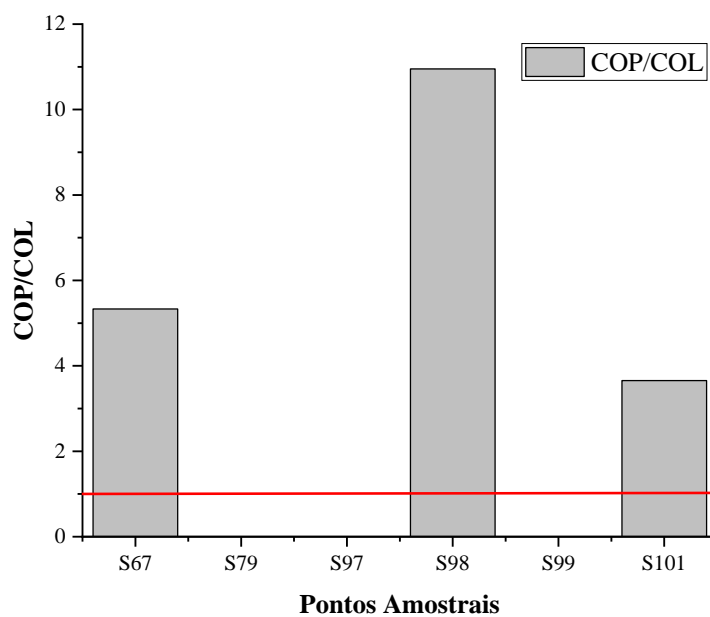
Gráfico 4 - Razão I utilizando coprostanol e colestanol.



Fonte: autor

O gráfico 5 corresponde à razão II, calculada pela razão coprostanol e colesterol (TAKADA *et al.*, 1994; MUDGE; BEBIANNO, 1997). Valores acima de 1,0 indicam contaminação, observado nos três pontos em que houve possibilidade de cálculo.

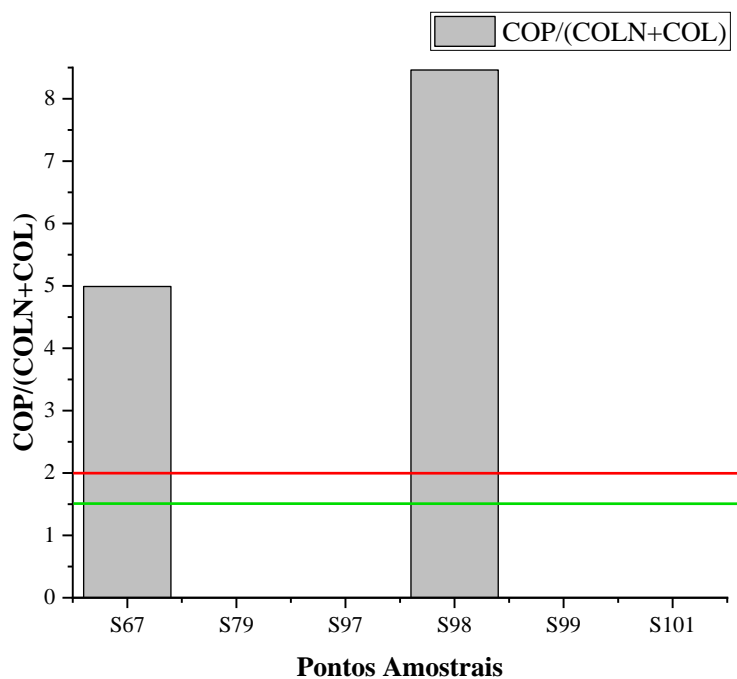
Gráfico 5 - Razão II utilizando coprostanol e colesterol.



Fonte: autor

A razão III,  $COP/(COLN + COL)$ , estipulada por Takada & Eganhouse (1998) e Chan *et al.* (1998) está demonstrada no gráfico 6. Novamente, os pontos com possibilidade de calcular a razão se mostraram contaminados, com valores acima de 2,0.

Gráfico 6 - Razão III utilizando coprostanol, colestanol e colesterol.

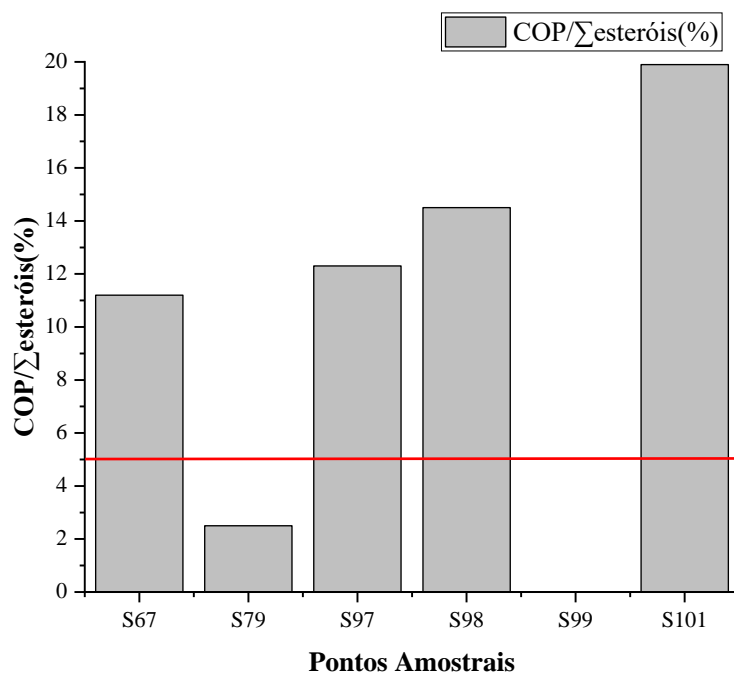


Fonte: autor

Ao avaliar a relevância do COP no somatório de todos os esteróis, razão IV, (HATCHER; MCGILIVARY, 1979; Gráfico 7) se verifica que o ponto S79 não apresenta contaminação, tendo percentuais abaixo de 5%. Todos os outros pontos, exceto o S99, apresentam contaminação segundo esse parâmetro.

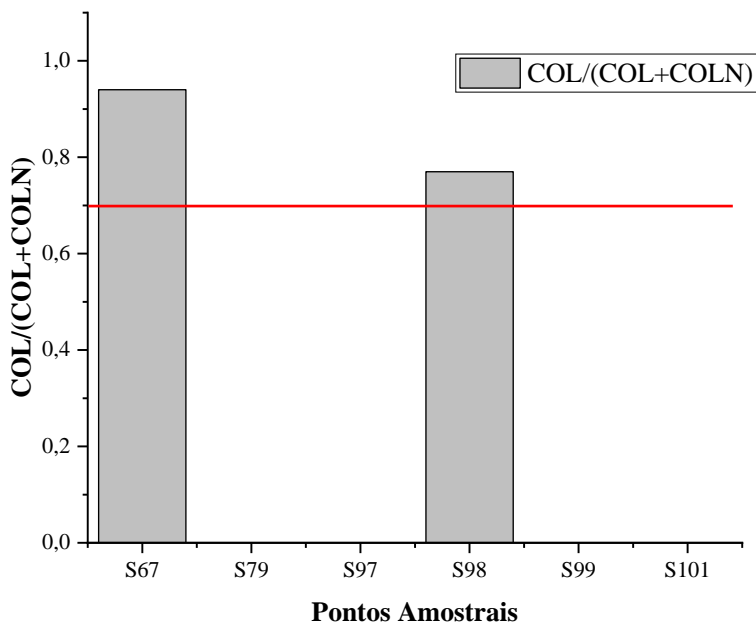
A última razão verificada (razão V) utiliza a razão do colesterol pela soma dele próprio com o colestanol (Gráfico 8). Os dois pontos com possibilidade de cálculo da razão (S67 e S98) apresentaram valores acima do estipulado por Chalaux *et al.* (1995), indicando degradação do colesterol e contaminação por esgoto.

Gráfico 7 – Razão IV utilizando percentuais de COP.



Fonte: autor

Gráfico 8 - Razão V utilizando colestanol e colesterol.



Fonte: autor

#### 6.4 Quantificação de Hormônios

O somatório dos hormônios ( $\Sigma_{\text{Hor}}$ ) encontrados nesse trabalho foi de 1246.73 ng/g, variando de 88.05 a 420.96 ng/g nos pontos S98 e S101, respectivamente. Todos os pontos apresentaram a presença de pelo menos três dos sete hormônios estudados. Em nenhum ponto foram detectados todos os compostos.

O hormônio encontrado em todos os pontos amostrados foi o  $17\alpha$ -E2, com concentração total de 694.16 ng/g, equivalendo a 56% do total de hormônios. O menor valor desse composto foi encontrado no ponto S101 de 41.83 ng/g, enquanto o ponto S67 apresentou concentrações de 184.51 ng/g. O  $17\beta$ -E2, composto estereoisômero do  $17\alpha$ -E2 apresentou concentração total de 243.33 ng/g, variando de 14.46 ng/g (S79) a 118.22 ng/g (S98).

Ambos os compostos são de origem natural, excretados por humanos e por animais, além de também serem utilizados em tratamentos de câncer, osteoporose, menopausa e hipogonadismo (BRION *et al.*, 2004). Em humanos, o  $17\beta$ -E2 regula a produção de vitelogenina (VTG) e Sanchez (2006) verificou que, quando exposto ao  $17\beta$ -E2, os peixes da espécie *Rhamdia quelen* apresentaram aumento na produção de vitelogenina.

Dentre os demais hormônios considerados naturais, o E1 não foi detectado em nenhum dos pontos e o E3 apareceu em três pontos, com concentrações de 0.08 ng/g, 3.30 ng/g e 12.80 ng/g nos pontos S67, S79 e S97. Ma *et al.* (2015) verificou que o E1 é mais susceptível a degradação fotolítica do que outros hormônios, o que pode explicar a sua não detecção neste estudo.

O DIE apresentou concentrações máximas de 250.20 ng/g, variando de 12.28 ng/g no ponto S99, a 134,25 ng/g, no ponto S98. Esse composto foi bastante utilizado em experiências com grávidas a fim de diminuir as complicações da gravidez, no entanto efeitos como esterilidade e câncer vaginal foram observados nas filhas dessas mulheres (GHISELLI; JARDIM, 2007). A alta proporção desse composto na área de estudo (20%) em relação aos demais hormônios demonstra contaminação por esgotos, uma vez que são sintéticos e chegam ao ambiente pelo descarte indevido de medicamento.

O DES e o MeEE2 não foram quantificados ou detectados em nenhum dos pontos e as concentrações do  $17\alpha$ -EE2 equivaleram a 3% dos hormônios estudados,

sendo detectado em dois pontos S67 e S79, com concentrações de 16.05 e 26.81 ng/g, respectivamente.

As concentrações dos hormônios estão apresentadas na tabela 16. Apesar de naturais, as altas proporções (77%) dos hormônios naturais podem ser indicativas da presença de contaminação por esgoto, uma vez que, por exemplo, o 17 $\beta$ -E2 é utilizado na alimentação de bovinos e é excretado pela urina, sendo a indústria de criação de animais uma das fontes desse composto (FERNANDES *et al.*, 2011). Os hormônios não detectados podem também estar associados aos parâmetros sedimentares (baixo teor de argila e de matéria orgânica) ou ainda pela transformação desses compostos em outros.

As concentrações de hormônios encontradas nesse estudo em comparação com outros estudos (tabela 7) são próximas do encontrado por Lima (2016) no estuário do rio Acaraú, demonstrando que as concentrações de hormônios presentes no estuário e na plataforma podem estar associadas ao precário saneamento básico, problema visto na bacia hidrográfica do rio Acaraú.

Esses resultados se apresentam como preocupantes uma vez que essas substâncias com propriedades de disruptores endócrinos podem afetar os organismos mesmo em pequenas quantidades (BASILE *et al.*, 2011).

Tabela 16 - Concentração (ng/g) dos hormônios estudados nas amostras.

|                            | <b>DES</b> | <b>DIE</b> | <b>17<math>\alpha</math>-E2</b> | <b>17<math>\beta</math>-E2</b> | <b>E1</b> | <b>E3</b> | <b>MeEE2</b> | <b>17<math>\alpha</math>-EE2</b> |
|----------------------------|------------|------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|--------------|----------------------------------|
| <b>S67</b>                 | ND         | 13.34      | 184.51                          | 18.07                          | ND        | 0.08      | ND           | 16.05                            |
| <b>S79</b>                 | ND         | 43.54      | 54.60                           | 14.46                          | ND        | 3.30      | ND           | 26.81                            |
| <b>S97</b>                 | ND         | 21.90      | 138.70                          | 34.70                          | ND        | 12.80     | ND           | ND                               |
| <b>S98</b>                 | ND         | 134.25     | 168.49                          | 118.22                         | ND        | ND        | ND           | ND                               |
| <b>S99</b>                 | ND         | 12.28      | 106.03                          | 36.54                          | ND        | ND        | ND           | ND                               |
| <b>S101</b>                | ND         | 24.89      | 41.83                           | 21.33                          | ND        | ND        | ND           | ND                               |
| <b><math>\Sigma</math></b> | -          | 250.20     | 694.16                          | 243.33                         | -         | 16.18     |              | 42.86                            |

Fonte: autor

### 6.5 Influência dos parâmetros abióticos nos compostos

Sabe-se que vários fatores regulam a presença de contaminantes orgânicos, como é o caso da fração granulométrica, da matéria orgânica, entre outros. Entender



essa relação pode ser de grande ajuda no diagnóstico ambiental e na tomada de decisões em relação ao uso dos ambientes costeiros.

Para verificar quais os fatores abióticos que são mais predominantes na distribuição e acumulação dos compostos, utilizou-se o coeficiente de correlação de Pearson, onde se admitiu que valores acima de 0,5 demonstram correlação positiva forte, valores entre 0,1 e 0,5 correlação positiva fraca, valores abaixo de -0,1 até -0,5 correlação negativa fraca e de -0,5 a -1,0 correlação negativa forte. Os resultados da correlação estão apresentados na tabela 17. Compostos com ocorrências abaixo de três pontos e valores de -0,1 a 0,1 não foram considerados.

Tabela 17 - Correlação entre os parâmetros e os compostos utilizando Pearson.

|                | <b>MO</b> | <b>Areia</b> | <b>Cascalho</b> | <b>Lama</b> | <b>CaCO<sub>3</sub></b> |
|----------------|-----------|--------------|-----------------|-------------|-------------------------|
| <b>COP</b>     | 0.5       | -0.8         | 0.44            | 0.56        | 0.3                     |
| <b>COL</b>     | -0.45     |              | 0.92            | -0.36       | 0.97                    |
| <b>COLN</b>    |           |              |                 |             |                         |
| <b>ERG</b>     | 0.47      | -0.84        | 0.46            | 0.59        | -0.51                   |
| <b>ESTIG</b>   | 0.23      | -0.63        | 0.7             | 0.3         | 0.7                     |
| <b>β-SIT</b>   | -0.11     | 0.11         |                 | -0.11       | 0.59                    |
| <b>DES</b>     |           |              |                 |             |                         |
| <b>DIE</b>     | 0.92      | -0.87        | -0.34           | 0.96        |                         |
| <b>17α-E2</b>  | 0.27      | -0.51        | 0.36            | 0.35        | -0.24                   |
| <b>17β-E2</b>  | 0.94      | -0.80        | -0.46           | 0.94        | -0.13                   |
| <b>E1</b>      |           |              |                 |             |                         |
| <b>E3</b>      | -0.88     | 0.9          | -0.85           | -1          | 0.92                    |
| <b>MeEE2</b>   |           |              |                 |             |                         |
| <b>17α-EE2</b> |           |              |                 |             |                         |

Fonte: autor

No geral, foi verificada correlação positiva entre os compostos e a matéria orgânica e a fração lamosa, exceto o COL que mostrou correlação muito positiva com o cascalho, o β-Sit e E3 que apresentaram correlação com a fração arenosa. Sabe-se que o sedimento lamoso fino retém contaminantes devido a sua maior superfície de contato e configuração eletrônica (ORECCHIO; MANNINO, 2010).

O ponto mais lamoso, S98, foi o ponto onde houve a segunda maior ocorrência geral de contaminantes. No entanto, o ponto S67, com o maior somatório de esteróis, apresentou baixo percentual de lama. Dessa forma, apesar da boa correlação a presença e o percentual de lama não parecem ser dominantes na distribuição dos compostos.

O  $\text{CaCO}_3$  apresentou correlação com quase todos os compostos, exceto ERG,  $17\alpha\text{-E}_2$  e  $17\beta\text{-E}_2$ . Alguns pontos apresentaram altas quantidades visíveis de conchas, associadas à morte de organismos calcificados na região.

Constata-se, então, que aparentemente não há uma relação bem estabelecida na dependência das frações abióticas e bióticas com os contaminantes estudados. Dessa forma, as concentrações dos compostos podem estar mais bem relacionadas com a hidrodinâmica local (CARREIRA *et al.*, 2015) ou a um lançamento próximo de esgoto no mar, assim mais relacionado com a fonte (LIMA, 2016; MORAIS, 2018a).

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A quantidade total de esteróis encontrada nesse estudo foi de 4206.75 ng/g, tendo o estigmasterol os maiores níveis, equivalente a 78% do total de esteróis quantificados e com concentrações variando de ND - 1862.37 ng/g. O ponto com a maior quantidade de esteróis foi o S67, com concentração total de 2313.94 ng/g. O coprostanol variou de ND a 252.38 ng/g, equivalente a 13% do total de esteróis. As razões diagnóstico utilizando o COP demonstraram que apenas o ponto S79 não se encontra contaminado. O ponto S99 não pôde ser avaliado devido aos níveis de COP, COL e COLN não terem sido quantificados.

Os níveis de hormônios naturais se apresentaram em grande quantidade na área, com concentrações de 1246.73 ng/g, podendo estar associados à chegada de esgoto uma vez que não hormônios excretados pelos humanos e animais e entram no ambiente por falta de tratamento sanitário adequado. Já os sintéticos se apresentaram em menor quantidade, com exceção do Dienestrol. As quantidades de hormônios encontradas aqui são bem preocupantes uma vez que esses compostos podem interferir perigosamente na biota.

Os resultados de hormônios e esteróis neste trabalho indicam que os sedimentos da plataforma adjacente à foz do rio Acaraú podem estar sendo contaminados, provavelmente associados à presença do curral de pesca na região e das atividades que são feitas nesse ambiente, além de uma possível carreada do rio de concentrações pequenas dos compostos. A não detecção e baixa concentração de alguns compostos podem estar associadas às características físico-químicas do sedimento e a fatores oceanográficos.

Há a necessidade de melhores estudos na área para um melhor diagnóstico da área, além de também em outras plataformas continentais brasileiras para avaliar o impacto da atividade humana nesses ambientes. Além disso, outros parâmetros devem ser levados em consideração quando se for estudar as plataformas, tais quais hidrodinâmica, profundidade e, até mesmo, o entendimento da biota do ambiente.

## 8 REFERÊNCIAS

ABCC – Associação Brasileira de Criadores de Camarão. *Censo da Carcinicultura do Litoral Norte do Estado do Ceará e Zonas Interioranas Adjacentes 2015/2016*. Natal: Convênio ABCC, 2017.

ABREU-MOTA, M. A. *et al.* *Sedimentary biomarkers along a contamination gradient in a human-impacted sub-estuary in Southern Brazil: a multi-parameter approach based on spatial and seasonal variability*. *Chemosphere*, v. 103, p. 156-163, 2014.

ALVES, A. B. *Estuário do rio Acaraú: Impactos ambientais e implicações na qualidade dos recursos hídricos*. 2008. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2008.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos*, RE nº 899, de 29/05/2003.

AQUINO NETO, F. R.; NUNES, D. S. S. *Cromatografia - princípios básicos e técnicas afins*. 1ª ed, Editora Interciência: Rio de Janeiro, 2003, p. 1-10.

ARAUJO, M. P.; COSTA, T. L. F.; CARREIRA, R. S. *Esteróis como indicadores do acúmulo de esgotos domésticos em sedimentos de um sistema estuarino-lagunar tropical (Mundaú-Manguaba, AL)*. *Quím. Nova*, v. 34, n. 1, p. 64-70, 2011.

BAIRD, C. *Química Ambiental*. Bookman, Porto Alegre, 2002. 622 p.

BAPTISTA NETO, J. A.; SILVA, C. G. *Morfologia do Fundo Oceânico*, In: BAPTISTA NETO, J. A.; PONZI, V. R. A.; SICHEL, S. E. (org.) *Introdução à Geologia Marinha*. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. cap. 3. p. 31-51, 2004.

BASILE, T. *et al.* *Review of Endocrine-Disrupting-Compound Removal Technologies in Water and Wastewater Treatment Plants: An EU Perspective*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 14, p. 8389-8401, 2011.

BATAGLION, G. A. *et al.* *Determination of Geochemically Important Sterols and Triterpenols in Sediments Using Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (UHPLC-MS/MS)*. *Analytical Chemistry*, v. 87, n. 15, p. 7771-7778, 2015.

BELTRAME, K. K. *Avaliação dos métodos Walkley & Black e CHN como métodos de referência para calibração multivariada na determinação de carbono orgânico em solos brasileiros*. 2014. Monografia (Licenciatura em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

BET, R.; BÍCEGO, M. C.; MARTINS, C. C. *Sedimentary hydrocarbons and sterols in a South Atlantic estuarine/shallow continental shelf transitional environment under oil terminal and grain port influences*. *Marine Pollution Bulletin*, v. 95, n. 1, p. 183-194, 2015.

BEZERRA, M. B. *Impactos de passagens molhadas na morfodinâmica fluvial do baixo curso do rio Jaguaribe: uma análise a partir da barragem das Pedrinhas em Limoeiro do Norte - Ceará*. 2010. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2010.

BRAEKEVELT, E.; TITTEMIER, S. A.; TOMY, G. T. *Direct measurement of octanol-water partition coefficients of some environmentally relevant brominated diphenyl ether congeners*. *Chemosphere*, v. 51, n. 7, p. 563-567, 2003.

BREDA, M. C. *Fitoesteróis e os benefícios na prevenção de doenças: uma revisão*. 2010. Monografia (Bacharelado em Farmácia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

BRION, F *et al.* *Impacts of 17beta-estradiol, including environmentally relevant concentrations, on reproduction after exposure during embryo-larval-, juvenile- and adult-life stages in zebrafish (*Danio rerio*)*. *Aquatic Toxicology*, v. 68, n. 3, p. 193-217, 2004.

BROWN, R. C.; WADE, T. L. *Sedimentary coprostanol and hydrocarbon distribution adjacent to a sewage outfall*. Water Research, v. 18, n. 5, p. 621-632, 1984.

BULL, I. D. *et al.* *The origin of faeces by means of biomarker detection*. Environment International, v. 27, n. 8, p. 647-654, 2002.

CAMARGO, O. A. *et al.* *Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas*. Campinas, Instituto Agronômico, p. 77, 2009.

CARLSON, R. M. K. *et al.* *Minor and trace sterols in marine invertebrates: VI. Occurrence and possible origins of sterols possessing unusually short hydrocarbon side chains*. Bioorganic Chemistry, v. 7, n. 4, p. 453-479, 1978.

CARREIRA, R. S. *et al.* *Evidence of sewage input to inner shelf sediments in the NE coast of Brazil obtained by molecular markers distribution*. Marine Pollution Bulletin, v. 90, p. 312-316, 2015.

CARREIRA, R. S.; RIBEIRO, P. V.; SILVA, C. E. M. *Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro*. Química Nova, v. 32, n. 7, p. 1805-1811, 2009.

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

CHAN, K. H. *et al.* *Application of sedimentary fecal stanols and sterols in tracing sewage pollution in coastal waters*. Water Research, v. 32, n. 1, p. 225-235, 1998.

COGERH - Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos. *Relatório de Diagnóstico Ambiental da Bacia do Acaraú*, 2016.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. (coord.) *Introdução a métodos cromatográficos*. 7. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1997. 279 p.

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

COUTINHO, P. N. *Geologia Marinha da Plataforma Continental Alagoas-Sergipe*. 1976. Tese (Livre Docência) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1976.

DENOUX, G. J.; GARDINALI, P.; WADE, T. L.; *NOAA Technical Memorandum NOS ORCA*, Rockville, 130, 129, 1998.

DIAS, J. A. *A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos*. Faro: Universidade Federal de Algarve, 2004. 80 p.

EGANHOUSE, R. P. *Molecular Markers and Environmental Organic Geochemistry: An Overview*. Acs Symposium Series. American Chemical Society, p.1-20, 1997.

EGANHOUSE, R. P. *Molecular markers and their use in environmental organic geochemistry*. Geochemical Society Special Publications, v. 9, n. C, p. 143-158, 2004.

FERNANDES, A. N. *et al.* *Remoção dos hormônios 17 $\beta$ -estradiol e 17 $\alpha$ -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente*. Química Nova, v. 34, n. 9, p. 1526-1533, 2011.

FERRÃO, T. F. *Geoquímica Orgânica e Detecção de Contaminação Fecal na Porção Norte da Baía de Vitória, ES*. 2009. Monografia (Bacharelado em Oceanografia) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

FREIRE, G. S. S. *Geologia Marinha da Plataforma Continental do Estado do Ceará*. 1985. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1985.

FREIRE, G.S.S., *et al.* *Potencial dos granulados marinhos da plataforma continental leste do Ceará*. Recife: CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2007. 45p.

FRENA, M. *et al.* *Assessment of anthropogenic contamination with sterol markers in surface sediments of a tropical estuary (Itajaí-Açu, Brazil)*. *Science of The Total Environment*, v. 15, p. 432-438, 2016.

FROEHNER, S. *et al.* *Occurrence of selected estrogens in mangrove sediments*. *Marine Pollution Bulletin*, v. 64, n. 1, p. 75-79, 2012.

GAGOSIAN, R. B. *et al.* *Steroid transformations in Recent marine sediments*. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 12, p. 407-419, 1980.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. *Interferentes endócrinos no ambiente*. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

GOMES, H. G. *Esteróides como biomarcadores de contaminação orgânica em sedimentos superficiais e testemunhos do Estuário Guajará-PA*. 2012. Dissertação (Mestrado em Geologia) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

GONG, P.; GUAN, X.; WITTER, E. *A rapid method to extract ergosterol from soil by physical disruption*. *Applied Soil Ecology*, v. 17, n. 3, p. 285-289, 2001.

GONZÁLEZ-OREJA, J. A.; SAIZ-SALINAS, J. I. *Short-term spatio-temporal changes in 76 urban pollution by means of faecal sterols analysis*. *Marine Pollution Bulletin*, v. 36, p. 868-875, 1998.

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



GUIMARÃES, M. S. D *et al.* *Caracterização textural dos sedimentos superficiais de fundo e dinâmica sedimentar na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro.* Tamoios, v. 3, n. 2, 2007.

GURR, C. J.; REINHARD, M. *Harnessing Natural Attenuation of Pharmaceuticals and Hormones in Rivers.* Environment Science Technology, v. 40, n. 9, p 2872-2876, 2006.

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.

HATJE, V.; COSTA, M. F.; CUNHA, L. C. *Oceanografia e Química: Unindo conhecimentos em prol dos oceanos e da sociedade.* Química Nova, v. 36, n. 10, p. 1497-1508, 2013.

HULSEMAN, J. *An inventory of marine carbonate materials.* Journal of Sedimentary Petrology ASCE, v. 36, n. 2, p. 622-625, 1966.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Censo Demográfico 2000.* Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Rio de Janeiro, 2001.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Atlas Geográfico das zonas costeiras e oceânicas do Brasil.* Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Rio de Janeiro, 2011.

IPECE - Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. *Ceará em mapas.* Governo do Estado do Ceará, 2013. Disponível em: < [http://www2.ipece.ce.gov.br/atlas/capitulo4/43/images3x/Abastecimento\\_Urbano\\_de\\_Agua\\_2013.jpg](http://www2.ipece.ce.gov.br/atlas/capitulo4/43/images3x/Abastecimento_Urbano_de_Agua_2013.jpg) > Acesso em: 13 out. 2018.

JAHNKE, R. A. Global Synthesis. In: Liu K. K., ATKINSON, L., QUIÑONES, R., TALAUE-MCMANUS, L. (eds) *Carbon and Nutrient Fluxes in Continental Margins.* Global Change - The IGBP Series. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010.

JENNERJAHN, T. C. *et al.* The tropical Brazilian continental margin. In: LIU, K. K.; ATKINSON, L.; QUIÑONES, R.; TALAUE-MACMANUS, L. (Eds.), *Carbon and Nutrient Fluxes in Continental Margins: A Global Synthesis*. Springer, Berlin, p. 427-442, 2010.

KALAS, F. A. *Caracterização das Fontes de Material Orgânico Particulado em Suspensão com uso de Marcadores Moleculares e Isotópicos - Baía de Guanabara, RJ*. 2001. Dissertação (Mestrado em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

KOUREMENOS, K. A. *et al.* One-pot microwave derivatization of target compounds relevant to metabolomics with comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography B*, v. 878, n. 21, p. 1761–1770, 2010.

LAI, K. M. *et al.* Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems. *Environmental Science and Technology*, v. 34, n. 18, p. 3890-3894, 2000.

LARSONNEUR, C. *La cartographie de's dépôts meubles sur le plateau continental français: méthode mise du points et utilisée em Manche*. 1977.

LEBLANC, L. A. *et al.* The Geochemistry of Coprostanol in Waters and Surface Sediments from Narragansett Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 34, p. 439-458, 1992.

LENTZ, S. J.; FEWINGS, M. R. *The Wind- and Wave-Driven Inner-Shelf Circulation*. *Annual Review Of Marine Science*, v. 4, n. 1, p. 317-343, 2012.

LIMA, M. F. B. *Esteróis fecais utilizados como indicadores de contaminação por lançamento de esgoto- Rio Pacoti, Ceará*. 2013. Monografia (Bacharelado em Oceanografia) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

LIMA, M. F. B. *Esteróis e disruptores endócrinos em sedimentos como indicadores da contaminação no rio Acaraú-CE*. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

MA, X. *et al.* *Simultaneous Degradation of Estrone, 17 $\beta$ -Estradiol and 17 $\alpha$ -Ethinyl Estradiol in an Aqueous UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System*. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 12, n. 10, p. 12016-12029, 2015.

MANSO, V. D. A. V.; CORRÊA, I. C. S.; GUERRA, N. *Morfologia e Sedimentologia da Plataforma Continental Interna entre as Praias Porto de Galinhas e Campos - Litoral Sul de Pernambuco, Brasil*. *Pesquisas em Geociências*, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p. 17-25, 2003.

MARTINS, C. C. *Avaliação da introdução de esteróis fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica*. 2001. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MARTINS, D. A. *Uso de Marcadores Moleculares na Avaliação da Contaminação em Estuário do Nordeste Brasileiro: Caso do Sistema Estuarino Ubatuba/Timonha*. 2017. Monografia (Bacharelado em Oceanografia) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

MATIĆ, I.; GRUJIĆ, S.; JAUKOVIĆ, Z.; LAUŠEVIĆ, 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.

MCCALLEY, D. V.; COOKE, M.; NICKLESS, G. *Effect of sewage treatment on faecal sterols*. *Water Research*, v. 15, n. 8, p. 1019-1025, 1981.

MCNAIR, H. M.; MILLER, J. M.. *Basic gas chromatography: Techniques in analytical chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1998.

MESQUITA, N. S.; SOUSA, M. C.; CARACRISTI, I.; DINIZ, S. F. *Análise Socioambiental do Médio Curso do rio Acaraú - CE*. REGNE, v. 2, n. especial, p. 443-451, 2016.

MONTONE, R. C.; BÍCEGO, M. C. Indicadores Químicos de Esgoto. In: BAPTISTA NETO, J. A.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S. M. (org.). *Poluição Marinha*. Rio de Janeiro: Interciência, cap. 15. p. 397-412, 2008.

MORAES, M. *Morfologia e Sedimentologia do Litoral da Plataforma Continental Interna do Município de Acaraú - Ceará - Brasil*. 2012. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

MORAIS, P. C. V. *Diagnóstico ambiental da poluição por esgotos utilizando interferentes endócrinos e esteróis fecais - Lagoa do Catú, Aquiraz, Ceará*. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

MORAIS, P. C. V. *Distribuição espaço-temporal de esteróis e hormônios estrógenos e o seu potencial toxicológico no sedimento do rio Jaguaribe/CE*. 2018. Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018a.

MORAIS, P. C. V. *et al. Emerging and Traditional Organic Markers in Areas with Multiple Anthropogenic Activities: Development of an Analytical Protocol and Its Application in Environmental Assessment Studies*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, v. 101, p 1-11, 2018b.

MUDGE, S. M.; BEBIANNO, M. J. *Sewage contamination following an accidental spillage in the Ria Formosa, Portugal*. Marine Pollution Bulletin, v. 34, n. 3, p. 163-170, 1997.

MULLER, G.; GATSNER, M. *Chemical analysis*. Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte, 10, p. 466-469, 1971.

NASCIMENTO, M. G. *Marcadores Orgânicos Geoquímicos em Sedimentos Superficiais da Plataforma Rasa Paranaense*. 2011. Dissertação (Mestrado em Sistemas Costeiros e Oceânicos) - Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 2011.

NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY - *Livro de Química na Web*. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/chemistry/index.html>.pt>. Acesso em: 01 junho 2018.

NOERNBERG, M. A.; ALBERTI, A. L. *Oceanographic Variability in the Inner Shelf of Paraná, Brazil: Spring Condition*. Revista Brasileira de Geofísica, v. 32, n. 2, p. 197-206, 2014.

ORECCHIO, S.; MANNINO, M. R. *Chemical speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: partitioning and extraction of humic substances*. Marine Pollution Bulletin, v. 60, p. 1175-1181, 2010.

PAIVA, M. J. N. *Desenvolvimento de métodos de extração e derivatização para análises cromatográficas dos ácidos biliares e aminoácidos em estudos metabólicos*. 2013. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

PARAÍBA, L. C.; SAITO, M. L. *Distribuição ambiental de poluentes orgânicos encontrados em lodos de esgoto*. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 40, n. 9, p. 853-860, 2005.

PENG, J.; WANG, B.; WANG, L. Multi-stage ponds-wetlands ecosystem for effective wastewater treatment. Journal of Zhejiang University Science B, v. 6, n. 5, p. 346-352, 2005.

PESSOA, G. D. P. *Avaliação de desreguladores endócrinos e do micropoluente colesterol em estações de tratamento de esgoto sanitário*. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

PESSOA, P. R. S. *Análise integrada da evolução da paisagem no estuário do rio Acaraú*. 2015. Tese (Doutorado em Geografia) - Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2015.

PRATT, C. *et al.* *Degradation and responses of coprostanol and selected sterol biomarkers in sediments to a simulated major sewage pollution event: A microcosm experiment under sub-tropical estuarine conditions*. *Organic Geochemistry*, v. 39, n. 3, p. 353-369, 2008.

RADA, J. P. A.; DUARTE, A. C.; PATO, P.; *et al.* S. *Sewage contamination of sediments from two Portuguese Atlantic coastal systems, revealed by fecal sterols*. *Marine Pollution Bulletin*, v. 103, n. 1-2, p. 319-324, 2016.

REIS FILHO, R. W.; ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M. *Hormônios sexuais estrógenos: Contaminantes bioativos*. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 817-822, 2006.

SANCHEZ, D. C. O. *Desreguladores endócrinos na indução da vitelogenina em peixes nativos*. 2006. Dissertação (Mestrado em Farmacologia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SCHUMMER, C. *et al.* *Comparison of MTBSTFA and BSTFA in derivatization reactions of polar compounds prior to GC/MS analysis*. *Talanta*, v. 77, n. 4, p. 1473-1482, 2009.

SCHWARZBAUER, J.; JOVANČIĆEVIĆ, B. *Fate and Assessment of Organic Pollutants in the Geosphere*. In: \_\_\_\_\_. *Organic Pollutants in the Geosphere*, p. 1-54, 2018.

SEYFFERT, B. H. *Distribuição e identificação das principais fontes naturais e antrópicas de hidrocarbonetos no complexo estuarino de Paranaguá (PR)*. 2008. Tese (Doutorado em Oceanografia Física, Química e Geológica) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2008.

SILVA, M. V. C. *Análise ambiental da plataforma continental do estado do Ceará - Nordeste do Brasil*. 2015. Tese (Doutorado em Geografia) - Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2015.

SIMPSON, J., SHARPLES, J. Introduction to the shelf seas. In: \_\_\_\_\_. *Introduction to the Physical and Biological Oceanography of Shelf Seas*. Cambridge: Cambridge University Press, 2012. p. 1-24, 2012.

SUCUPIRA, P. A. P. *Indicadores de degradação ambiental dos recursos hídricos superficiais no médio e baixo vale do rio Acaraú - CE*. 2006. Tese (Doutorado em Geografia) - Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2006.

SUGUIO, K. *Introdução a Sedimentologia*. Edgard Blucher/EDUSP, Sao Paulo, 1973. 317 p.

TAKADA, H. *et al. Transport of Sludge-Derived Organic Pollutants to Deep-Sea Sediments at Deep Water Dump Site 106*, Environmental Science and Technology, v. 28, n. 6, p. 1062-1072, 1994.

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

TALLEY, L. D. *et al. Ocean Dimensions, Shapes, and Bottom Materials*. In: \_\_\_\_\_. *Descriptive Physical Oceanography*, 6a ed., San Diego: Elsevier. 2011. p, 7-27, 2011.

THE PUBCHEM PROJECT. *Base de dados de compostos*. Disponível em: <<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 01 junho 2018.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. *Method 550.1 – Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in drinking water by liquid – solid extraction and HPLC with coupled ultraviolet and fluorescence detection*. Cincinnati, Ohio, 1990.

VÉKEY, K. *Mass spectrometry and mass-selective detection in chromatography*. J Chromatogr A, v. 921, n. 2, 227-236, 2001.

VELAGALETI, R. *Technical and schedule impacts of environmental assessments on the drug development process*. Drug Information Journal, v. 29, n. 1, p. 171-179, 1995.

VENTURINI, N. *et al. A multi-molecular marker assessment of organic pollution in shore sediments from the Río de la Plata Estuary, SW Atlantic*. Marine Pollution Bulletin, v. 91, n. 2, p. 461-475, 2015.

VENKATESAN, M. I.; KAPLAN, I. R. *Sedimentary coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica basin, southern California*. Environmental Science & Technology, v. 24, n. 2, p. 208-214, 1990.

VENKATESAN, M. I.; MIRSADEGHI, F. H. *Coprostanol as sewage tracer in McMurdo Sound, Antarctica*. Marine Pollution Bulletin, v. 25, n. 9-12, p. 328-333, 1992.

VOLKMAN, J. K. *Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways*. Organic Geochemistry, v. 36, p. 139-159, 2005.

VOLKMAN, J. K. *et al. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments*. Organic Geochemistry, v. 29, n. 5-7, p. 1163-1179, 1998.

VOLKMAN, J. K. *A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter*. Organic Geochemistry, v. 9, n. 2, p. 83-99, 1986.

WRITER, J. H. *et al. Sewage contamination in the upper Mississippi river as measured by the faecal sterol, coprostanol*. Water Research, v. 29, p. 1427-36, 1995.

YING, G. G.; KOOKANA, R. S.; RU, Y. J. *Occurrence and fate of hormone steroids in the environment*. Environment International, v. 28, n. 6, p. 545-551, 2002.



YING, G. G.; KOOKANA, R. S.; DILLON, P. *Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemicals in aquifer material*. *Water Research*, v. 37, n. 15, p. 3785-3791, 2003.

YUAN, K. *et al.* *Determination of 13 endocrine disrupting chemicals in sediments by gas chromatography-mass spectrometry using subcritical water extraction coupled with dispersed liquid-liquid microextraction and derivatization*. *Analytica Chimica Acta*, v. 866, p. 41-47, 2015.