

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

FRANCIANE DE ALMEIDA BREHM GOULART

**CONTAMINANTES EMERGENTES EM UM PAÍS EMERGENTE:
Estudo de caso no Rio Barigui**

DISSERTAÇÃO

**CURITIBA
2017**

FRANCIANE DE ALMEIDA BREHM GOULART

**CONTAMINANTES EMERGENTES EM UM PAÍS EMERGENTE:
Estudo de caso no Rio Barigui**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais.

Área de Concentração: Avaliação De Bacias Hidrográficas

Orientador: Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo

**CURITIBA
2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

G694c Goulart, Franciane de Almeida Brehm
2017 Contaminantes emergentes em um país emergente: estudo
de caso no Rio Barigüi / Franciane de Almeida Brehm
Goulart.-- 2017.
141 f.: il.; 30 cm.

Texto em português, com resumo em inglês.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência
e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2017.
Bibliografia: p. 120-140.

1. Tecnologia ambiental - Dissertações. 2. Barigüi,
Rio (PR). 3. Bacias hidrográficas - Avaliação. 4.
Fármacos. 5. Hormônios. 6. Higiene pessoal. 7. Água.
8. Cromatografia a líquido. I. Azevedo, Júlio César
Rodrigues de. II. Universidade Tecnológica Federal
do Paraná - Programa de Pós-graduação em Ciência e
Tecnologia Ambiental. III. Título.

CDD: Ed. 22 -- 363.7

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº082

A Dissertação de Mestrado intitulada CONTAMINANTES EMERGENTES EM UM PAÍS EMERGENTE: Estudo de caso no Rio Barigui, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) Franciane de Almeida Brehm, no dia 27 de abril de 2017, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, área de concentração Tecnologias E Processos Ambientais, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). - Júlio César Rodrigues de Azevedo - Presidente - UTFPR

Prof(a). Dr(a). Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes - UFPR

Prof(a). Dr(a). Marcus Vinicius de Liz - UTFPR

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 27 de abril de 2017.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

*Ao Kássio, que foi promovido a meu marido
no decorrer dessa pesquisa, por seu apoio,
compreensão, incentivo e amor infinito.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela minha família, pela saúde que sempre tive, por nunca ter me faltado nada, por me dar força, serenidade e sabedoria nos momentos mais difíceis, mas principalmente por colocar tantas pessoas maravilhosas no meu caminho.

Ao Júlio, meu orientador, professor e amigo, pelo carinho, dedicação e preocupação que tem por todos os filhos que a universidade lhe deu, por fornecer a infraestrutura, recursos e todo o suporte técnico necessário para a realização de nossas pesquisas. Obrigada pelas risadas e pelos bons momentos que compartilhamos nesses longos 7 anos, pelos inúmeros conselhos, pelos vastos ensinamentos e pela infinita paciência (mesmo sendo tão impaciente).

Aos amigos que fiz no LEAQUA. Tais, Mizu, Rafa, Gabi, Jhonatas e Ste, obrigada pela ajuda, vocês foram muito importantes na realização desse trabalho. Obrigada principalmente pela amizade e companheirismo.

Ao projeto INTEGRA II, que integrou muitas pessoas à minha vida e à minha pesquisa. Meu agradecimento a todos os participantes pelo esforço e dedicação, principalmente ao coordenador. Cris, obrigada pelo exemplo de vida e dedicação, por fazer eu me sentir importante num projeto tão grande, e pelas boas, ou quem sabe, não tão boas ideias, afinal essa coleta de 24 h foi ideia sua.

Ao Ivan, pela realização dos mapas.

Ao PPGCTA pela oportunidade, e aos professores pelos ensinamentos.

À CAPES, pela bolsa de mestrado concedida.

À minha família que amo tanto. Aos meus pais, pelo amor incondicional, pelo incentivo ao estudo, e por sempre acreditarem no meu potencial. E aos meus irmãos, Fernanda e Gustavo, por sempre estarem ao meu lado me apoiando ou só me fazendo companhia, mesmo.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte dessa pesquisa, nem que fosse simplesmente torcendo para tudo dar certo ou acabar logo.

E finalmente, um agradecimento especial ao grande amor da minha vida. Kássio, obrigada por me ensinar a converter coordenadas, por aprimorar meu conhecimento em planilhas e por ser o melhor escolhedor de modelos de gráficos do planeta. Obrigada por ser tão carinhoso e preocupado comigo, pela paciência e compreensão, e por me aturar nos momentos de “polaca braba”. Agradeço também por me ajudar a manter a casa habitável, pelos ensinamentos sobre carros, futebol e agora locomotivas, por me mostrar vídeos enquanto eu lavo a louça, por sempre ter uma música na ponta da língua, ou seja, por tornar meus dias melhores e sempre alegres. Te amo muito e sou muito feliz ao seu lado!

RESUMO

GOULART, Franciane de Almeida Brehm. **CONTAMINANTES EMERGENTES EM UM PAÍS EMERGENTE: Estudo de caso no Rio Barigui**. 2017. 141 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

Muitos estudos demonstram que ocupações irregulares, descartes inadequados de resíduo e ineficiência no tratamento de efluentes, têm reduzido a qualidade dos corpos hídricos. Além das altas concentrações de nutrientes, baixas concentrações de oxigênio e elevadas cargas de matéria orgânica, os rios da região de Curitiba também estão contaminados com diversos micro poluentes orgânicos. Os contaminantes emergentes começaram a ser detectados recentemente, em baixas concentrações, mas são comprovadamente tóxicos aos seres vivos, devido à exposição constante. A fim de conhecer a situação atual do rio Barigui foram realizadas duas coletas, uma sazonal e outra de 24 h. Na sazonal foram coletadas amostras de água em 3 pontos do rio, nos meses de março, junho e novembro de 2015 e foram analisados cafeína, fenofibrato, genfibrozila, paracetamol, ibuprofeno, diclofenaco, naproxeno, cetoprofeno, ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, estrona, estradiol, etinilestradiol, metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno, benzilparabeno e triclosan. Na de 24 h foram monitorados dois pontos, um à montante e outro à jusante da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Santa Quitéria, em junho de 2016. Nesta foram estudados, na água, diversos parâmetros físicos e químicos, matéria orgânica, nutrientes, todas as substâncias citadas acima, progesterona, octocrileno, etilhexil metoxicinamato e 4-metilbenziledeno cânfora. Entre as concentrações máximas obtidas, o ácido salicílico foi o que apresentou a maior concentração e maior variação entre a coleta sazonal ($2,38 \mu\text{g L}^{-1}$) e a de 24 h ($31,85 \mu\text{g L}^{-1}$). A cafeína apresentou detecção de 100 %, comprovando sua presença constante no ambiente. Ela também apresentou boa correlação com nitrogênio amoniacal ($r = 0,87$; $p < 0,0001$; $n = 24$) e os demais contaminantes apresentaram boas correlações entre si, como por exemplo paracetamol e o ácido salicílico ($r = 0,9434$; $p < 0,0001$; $n = 24$). Os estrogênios tiveram detecção baixa, e não foram quantificados na maioria dos pontos. O estudo dos parabenos e dos filtros UV foi interessante para avaliar os picos de maior produção de esgoto. As maiores concentrações foram detectadas à jusante da ETE às 15 h, que equivale às 7 h, considerando o tempo de detenção hidráulica da estação. As correlações obtidas e as maiores concentrações no ponto BA-J, sugerem que esses compostos têm uma fonte em comum, sendo provavelmente efluentes clandestinos e/ou provenientes das ETEs. Sendo assim, a melhoria nos tratamentos de efluentes é imprescindível, a fim de reduzir a concentração dessas substâncias no ambiente. É importante também um estudo de priorização de contaminantes, levando em consideração as concentrações de exposição e toxicidade, para inseri-los em legislações futuras com limites de lançamento nos corpos aquáticos. Além disso, há necessidade de estudar o comportamento dessas substâncias no meio ambiente e de aprimorar as técnicas analíticas, a fim de conseguir monitorar simultaneamente metabólitos e substâncias com concentrações ainda mais baixas, de maneira automatizada e rápida, com sensibilidade e seletividade.

Palavras-chave: Fármacos. Hormônios. PCPs. Água. Cromatografia.

ABSTACT

BREHM, Franciane de Almeida. **EMERGING CONTAMINANTS IN AN EMERGING COUNTRY: A case study on the Barigui River**. 2017. 141 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

Many studies have demonstrated that irregular occupations, inadequate waste disposal, inefficiency in the treatment of effluents, have reduced the quality of water bodies. In addition to the high concentrations of nutrients, low concentration of oxygen and high organic matter loads, the rivers in the Curitiba region are also contaminated with several organic micro pollutants. The emerging contaminants (EC) recently began to be detected in low concentrations, but they are proven toxic to living beings due to constant exposure. In order to know the current situation of the Barigui River, two samplings were made, a seasonal and another of 24 hours. In the seasonal sampling, water samples were collected at 3 points in the river, in the months of March, July and November of 2015. In addition, were analyzed caffeine, fenofibrate, gemfibrozil, acetaminophen, ibuprofen, diclofenac, naproxen, ketoprofen, acetylsalicylic acid, salicylic acid, estrone, estradiol, ethinylestradiol, methyl paraben, ethyl paraben, propyl paraben, butyl paraben, benzyl paraben and triclosan. At the 24 h sampling, two points were monitored, one upstream and one downstream from the Santa Quitéria Wastewater Treatment Plant (WWTP), in June 2016. In this sampling, several physical and chemical parameters, organic matter, nutrients, all substances mentioned above, progesterone, octocrylene, ethylhexyl methoxycinnamate and 4-methylbenzylidene camphor were studied in the water. Among the maximum concentrations of EC in the water, salicylic acid presented the highest concentration and a greater variation between the seasonal sampling ($2.38 \mu\text{g L}^{-1}$) and the 24 h sampling ($31.85 \mu\text{g L}^{-1}$). Caffeine presented 100% of detection, confirming its constant presence in the environment. It also presented good correlation with ammoniacal nitrogen ($r = 0.87$, $p < 0.0001$, $n = 24$) and the other contaminants showed good correlations with each other, such as paracetamol and salicylic acid ($r = 0.9434$; < 0.0001 ; $n = 24$). Estrogens presented low detection, and were not quantified at most points. The study of parabens and UV filters was interesting to evaluate the peaks of higher sewage production. The highest concentrations were detected downstream from WWTP at the 15 h, which is equivalent to the 7 h, considering the hydraulic holding time of the treatment plant. The correlations obtained and the highest concentration values in the BA-J point suggest that these compounds have a common source, probably been clandestine effluents and/or derived from the WWTPs. Therefore, the improvement on effluent treatment is indispensable to reduce the concentration of these substances on the environment. A prioritization study of contaminants is also important, considering the exposure concentrations and toxicity, to incorporate them into future legislation and establish release limits on aquatic bodies. In addition, it is necessary to study the behavior of these substances in the environment and improve analytical techniques. In order to be able to simultaneously monitor metabolites and substances with even lower concentrations, in a fast, automated way, with sensitivity and selectivity.

Keywords: Drugs. Hormones. PCPs. Water. Chromatography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Possíveis rotas dos contaminantes emergentes no ambiente	25
Figura 4.2 - Fotos dos pontos amostrais da coleta sazonal, no Rio Barigui.....	30
Figura 4.3 - Localização dos pontos amostrais da coleta sazonal e da ETEs, no Rio Barigui	31
Figura 4.4 - Fluxograma do procedimento analítico para determinar os contaminantes emergentes	32
Figura 4.5 - Concentração de ácido salicílico e ácido acetilsalicílico durante o ano de 2015	37
Figura 4.6 - Correlação entre as concentrações de cafeína e paracetamol, durante o ano de 2015	38
Figura 4.7 - Concentração de parabenos no rio Barigui durante o ano de 2015	41
Figura 4.8 - Concentração de triclosan durante o ano de 2015 no rio Barigui	42
Figura 4.9 - Concentração dos reguladores lipídicos, genfibrozila e fenofibrato, durante o ano de 2015, no rio Barigui	42
Figura 5.1 - Molécula da cafeína	49
Figura 5.2 - Fotos dos pontos amostrados, BA-M e BA-J, no Rio Barigui.....	53
Figura 5.3 - Localização dos pontos amostrados, BA-M e BA-J, e da ETE Santa Quitéria, no Rio Barigui	54
Figura 5.4 - Fluxograma do procedimento analítico para determinar a cafeína	57
Figura 5.5 - Variação da temperatura da água.....	58
Figura 5.6 - Variação do oxigênio dissolvido	59
Figura 5.7 - Variação da concentração de nitrogênio amoniacal.....	59
Figura 5.8 - Valores de nitrogênio amoniacal <i>versus</i> pH para os pontos à jusante da ETE.....	60
Figura 5.9 - Variação da concentração do ortofosfato.....	61
Figura 5.10 - Variação da concentração de nitrito	62
Figura 5.11 - Variação na concentração de COD	63
Figura 5.12 - Variação da absorvância em 254 nm em função do COD	64
Figura 5.13 - Variação das razões de FR _{450/500}	65
Figura 5.14 - Matrizes de excitação e emissão para as amostras BA-M5 e BA-J5.....	66
Figura 5.15 - Curva analítica da cafeína	67
Figura 5.16 - Variação da concentração de cafeína	68
Figura 5.17 - Correlação das concentrações de cafeína e nitrogênio amoniacal	69
Figura 6.1 - Estrutura dos esteroides	76
Figura 6.2 - Fotos dos pontos amostrados, BA-M e BA-J, no Rio Barigui.....	82
Figura 6.3 - Localização dos pontos amostrados, BA-M e BA-J, e da ETE Santa Quitéria, no Rio Barigui	82
Figura 6.4 - Fluxograma do procedimento analítico para determinar os contaminantes emergentes por HPLC-DAD	83
Figura 6.5 - Cromatogramas dos analitos em 210 nm para o M1 e 230 nm para o M2	86
Figura 6.6 - Curvas analíticas dos contaminantes monitorados	86
Figura 6.7 - Variação das concentrações de AAS.....	89
Figura 6.8 - Variação das concentrações de AS	90
Figura 6.9 - Variação da concentração dos CEs em todos os pontos e horários amostrados	91
Figura 6.10 - Correlação entre as concentrações de ácido salicílico e de paracetamol	92

Figura 7.1 - Fotos dos pontos amostrados, BA-M e BA-J, no Rio Barigui	103
Figura 7.2 - Localização dos pontos amostrados, BA-M e BA-J, e da ETE Santa Quitéria, no Rio Barigui	104
Figura 7.3 - Fluxograma do procedimento analítico para determinar os contaminantes emergentes por GC-MS/MS	105
Figura 7.4 - Cromatogramas dos contaminantes emergentes estudados	107
Figura 7.5 - Curvas analíticas dos contaminantes monitorados	108
Figura 7.6 – Variação das concentrações dos filtros UV estudados no ponto BA-J	110
Figura 7.7 - Variação das concentrações dos filtros UV estudados no ponto BA-M	111
Figura 7.8 – Variação das concentrações dos parabenos estudados no ponto BA-M	112
Figura 7.9 -Variação das concentrações dos parabenos estudados no ponto BA-J	113
Figura 7.10 - Correlação entre as concentrações de metilparabeno e do propilparabeno	114
Figura 7.11 – Variação da concentração de triclosan	114
Figura 7.12 – Variação das concentrações de genfibrozila	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 -Substâncias monitoradas, suas respectivas classes e siglas	24
Tabela 4.2 – Informações detalhadas das principais ETEs da Bacia do rio Barigui	28
Tabela 4.3 - Localização dos pontos amostrados no Rio Barigui	30
Tabela 4.4 - Especificações usadas no GC-MS/MS.....	34
Tabela 4.5 - Comprimentos de onda e tempos de retenção para cada analito	34
Tabela 4.6 – Valores de LD e LQ, em ng L ⁻¹ , para os contaminantes monitorados	35
Tabela 4.7 - Frequência de detecção dos analitos, por ponto amostral e por substância	36
Tabela 4.8 - Frequência de detecção dos analitos, por coleta e por método cromatográfico	36
Tabela 4.9 – Concentrações de cetoprofeno, naproxeno, estradiol, etinilestradiol, estrona, diclofenaco e ibuprofeno em µg L ⁻¹	39
Tabela 5.1 – Principais picos de MEE relacionados com a matéria orgânica	49
Tabela 5.2 - Propriedades físicas e químicas da cafeína.....	50
Tabela 5.3 - Determinação de cafeína em diversos compartimentos ambientais dispersos pelo mundo	50
Tabela 5.4 - Horário da coleta das frações das amostras compostas.....	52
Tabela 5.5 - Localização dos pontos amostrados, BA-M e BA-J, no Rio Barigui	53
Tabela 5.6 - Métodos utilizados para a análise dos nutrientes.....	55
Tabela 5.7 – Valores médios das relações entre absorvância e COD	64
Tabela 6.1 - Propriedades físicas e químicas dos fármacos monitorados	75
Tabela 6.2 - Propriedades físicas e químicas dos hormônios monitorados	77
Tabela 6.3 - Valores diários (µg) excretados de estrogênios por pessoa.....	78
Tabela 6.4 - Horário da coleta das frações das amostras compostas.....	81
Tabela 6.5 - Localização dos pontos amostrados, BA-M e BA-J, no Rio Barigui	81
Tabela 6.6 - Comprimentos de onda monitorados para cada analito	85
Tabela 6.7 – Curvas analíticas e coeficiente de correlação de cada analito	87
Tabela 6.8 – Valores de TR, em min, LD e LQ, em ng L ⁻¹ , para os contaminantes monitorados	87
Tabela 6.9 - Frequência de detecção e maiores e menores concentrações obtidas para os contaminantes emergentes em cada ponto de amostragem	88
Tabela 6.10 - Valores das amplitudes inter-quartis (AIQ) dos analitos.....	90
Tabela 7.1 - Classes e exemplos de contaminantes emergentes	96
Tabela 7.2 - Propriedades físicas e químicas dos PCPs monitorados	98
Tabela 7.3 - Limite permitido para o uso de alguns PCPs no Brasil.....	100
Tabela 7.4 - Propriedades físicas e químicas dos fármacos monitorados	101
Tabela 7.5 - Horário da coleta das frações das amostras compostas.....	103
Tabela 7.6 - Localização dos pontos amostrados no Rio Barigui.....	104
Tabela 7.7 – Condições cromatográficas da análise por GC-MS/MS	106
Tabela 7.8 - Especificações usadas no GC-MS/MS.....	107
Tabela 7.9 - Curvas analíticas e coeficiente de correlação dos analitos	108
Tabela 7.10 - Valores de LD e LQ, em ng L ⁻¹ , para os contaminantes monitorados	109
Tabela 7.11 - Frequências de detecção e maiores concentrações obtidas para os analitos estudados em cada ponto amostrado	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AINE	Anti-inflamatório não esteroide
AIQ	Amplitude inter-quartil
BSTFA	N,O-bis(trimetilsilil) trifluoracetamida
C18	Octadecil
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CE	Contaminantes emergentes
CEC	<i>Contaminant of emerging concern</i>
CERH	Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Paraná
CIC	Cidade Industrial de Curitiba
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COALIAR	Comitê das Bacias do Alto Iguaçu e Afluentes do Alto Ribeira
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAD	<i>Diode Array Detector</i>
DAQBI	Departamento Acadêmico de Química e Biologia
EC	<i>Emerging Contaminants</i>
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FAD	Flotador de Ar Dissolvido
FR	<i>Fluorescence Ratio</i>
GC	<i>Gas Chromatography</i>
HDL	<i>High Density Lipoprotein</i>
HLB	<i>Hydrophilic-Lipophilic Balance</i>
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
IE	Interferentes Endócrinos
IT	<i>Íon Trap</i>
LD	Limite de Detecção
LDL	<i>Low Density Lipoprotein</i>
LEAQUA	Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental
LIT	<i>Linear Íon Trap</i>
LQ	Limite de Quantificação
MEE	Matriz de Excitação-Emissão
MON	Matéria Orgânica Natural
MORA	Matéria Orgânica Aquagênica
MORP	Matéria Orgânica Pedogênica
MRM	Monitoramento de Reação Múltipla
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
MS/MS	<i>Tandem Mass Spectrometry</i>
NED	Cloridrato de N-(1-naftil) etilenodiamina
NIPTA	Núcleo Interdisciplinar de Pesquisa em Tecnologias Ambientais
OD	Oxigênio Dissolvido
PCP	Produtos de Cuidado Pessoal
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
ppb	partes por bilhão
ppm	partes por milhão

ppt	partes por trilhão
PR	Paraná
Q	Quadrupolo
QqQ	Triplo Quadrupolo
RALF	Reator Anaeróbico de Leito Fluidizado
RJ	Rio de Janeiro
SP	São Paulo
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>
STP	Sewage Treatment Plant
SUDERHSA	Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental
SUREHMA	Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente
SUVA	Specific UV Absorbance
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
TMCS	Trimetilclorossilano
TOF	<i>Time-of-Flight</i>
TR	Tempo de Retenção
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UTM	Universal Transversa de Mercator
UV	ultravioleta
Vis	visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	TÉCNICAS DE ANÁLISE	18
4	ANÁLISE TEMPORAL DE CONTAMINANTES EMERGENTES NO RIO BARIGUI	23
	RESUMO	23
4.1	INTRODUÇÃO	23
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.2.1	Área de Estudo	27
4.2.2	Amostragem	29
4.2.3	Análise dos Contaminantes Emergentes	31
4.3	RESULTADOS	35
4.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO	43
5	UTILIZAÇÃO DA CAFEÍNA E DA AVALIAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA COMO INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO POR ESGOTOS DOMÉSTICOS, DURANTE MONITORAMENTO DE 24 H NO RIO BARIGUI	44
	RESUMO	44
5.1	INTRODUÇÃO	44
5.1.1	Parâmetros Físicos e Químicos	46
5.1.2	Matéria Orgânica	47
5.1.3	Cafeína	49
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS	51
5.2.1	Área de Estudo	51
5.2.2	Amostragem	52
5.2.3	Análise de Nutrientes e Matéria Orgânica	55
5.2.4	Análise da Cafeína	56
5.3	RESULTADOS	58
5.3.1	Parâmetros Físicos e Químicos	58
5.3.2	Matéria Orgânica	62
5.3.3	Cafeína	67
5.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO	69
6	MONITORAMENTO DE FÁRMACOS E HORMÔNIOS NO RIO BARIGUI DURANTE 24 H	72
	RESUMO	72
6.1	INTRODUÇÃO	72
6.1.1	Fármacos	74
6.1.2	Hormônios	75
6.1.3	Comportamento dos Contaminantes Emergentes	77
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS	79

6.2.1	Área de Estudo.....	79
6.2.2	Amostragem	80
6.2.3	Análise dos Contaminantes Emergentes.....	83
6.3	RESULTADOS	85
6.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO	93
7	MONITORAMENTO DE FÁRMACOS E PRODUTOS DE CUIDADO	
	PESSOAL DURANTE 24 H NO RIO BARIGUI	95
	RESUMO.....	95
7.1	INTRODUÇÃO	95
7.1.1	Produtos de Cuidado Pessoal	97
7.1.2	Fármacos	100
7.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	101
7.2.1	Área de Estudo.....	101
7.2.2	Amostragem	102
7.2.3	Análise dos Contaminantes Emergentes.....	104
7.3	RESULTADOS	107
7.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO	115
8	CONCLUSÃO	117
	REFERÊNCIAS.....	119

1 INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos houve um aumento da preocupação com o meio ambiente, sendo assim diversos pesquisadores direcionaram seus estudos para a área das Ciências Ambientais. Na Química Ambiental muito tem se falado a respeito dos contaminantes emergentes, que são substâncias, em sua maioria de uso exclusivo antrópico, encontradas em baixas concentrações na natureza. Devido à exposição constante dos seres vivos à essas substâncias e a falta de informações a respeito dos riscos que elas apresentam, a necessidade de estudá-las aumentou consideravelmente.

São inúmeros os trabalhos publicados sobre esse tema. Os primeiros surgiram na década de 70 (CRESTANA; SILVA, 2011). Garrison e seus colaboradores (1976) detectaram ácido clofíbrico em águas residuais tratadas, nos Estados Unidos, e obtiveram concentrações de $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ a $2 \mu\text{g L}^{-1}$. Entretanto, devido a variabilidade de compostos e técnicas de análise, matrizes e condições ambientais, nunca um trabalho é igual ao outro, até mesmo porque são raros os que monitoram apenas uma substância. Com o avanço dos métodos analíticos, uma solução encontrada para a análise de vários compostos simultaneamente foi a criação e aplicação de métodos genéricos conhecidos como multiclases ou multirresíduos (DI ROCCO, 2017; HARSHIT; CHARMY; NRUPESH, 2017; HEFFERNAN et al., 2017).

Os métodos utilizados nesse trabalho englobam a cafeína e três grandes classes de contaminantes emergentes, os fármacos, os produtos de cuidado pessoal (PCP) e os hormônios. Os fármacos monitorados foram o fenofibrato, genfibrozila, paracetamol, ibuprofeno, diclofenaco, naproxeno, cetoprofeno, ácido acetilsalicílico e seu metabólito o ácido salicílico. Fazem parte da classe dos hormônios a estrona, estradiol, etinilestradiol e progesterona. E no grupo dos PCP estão os parabenos (metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno e benzilparabeno), triclosan e os filtros UV (octocrileno, etilhexil metoxicinamato e 4-metilbenzelideno cânfora).

Além do grupo de substâncias monitoradas, outro diferencial desse trabalho foi a área de estudo. O rio Barigui foi analisado de duas formas. Uma visando a bacia como um todo, uma vez, que possui influencias bem distintas, devido a sua ocupação.

Sendo mais rural ao norte, totalmente urbanizada na região central e com um foco industrial ao sul. E outra pontualmente, a fim de observar o impacto da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) – Santa Quitéria.

Para atingir esse objetivo foram realizados dois procedimentos de coleta diferentes. O primeiro deles ocorreu no ano de 2015, no qual foram coletadas amostras de água em 3 pontos do rio, por 3 meses (março, junho e novembro), para a análise de cafeína e de compostos emergentes. Este foi chamado de coleta sazonal.

O segundo procedimento foi realizado em junho de 2016, e este foi chamado de coleta de 24 h. Foram coletadas amostras compostas de água durante um dia, para dois pontos amostrais, um à montante e um à jusante da ETE Santa Quitéria. Para essa campanha foram analisados alguns parâmetros físicos e químicos, nutrientes, matéria orgânica, cafeína e contaminantes emergentes. Essa coleta foi uma inovação, uma vez que ainda não tinha sido feito um estudo envolvendo todos esses analitos, em um rio, durante 24 horas.

Por esse motivo e devido a quantidade de resultados obtidos, essa dissertação foi dividida em quatro capítulos, na forma de artigos, para uma melhor discussão e compreensão dos assuntos. O primeiro capítulo abrange os resultados obtidos na coleta sazonal, tendo como objetivo caracterizar a influência antrópica no rio como um todo. Nesse capítulo foram usados os dados de cafeína e de contaminantes emergentes, analisados tanto por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*), quanto por Cromatografia Gasosa (GC, *Gas Chromatography*).

Os demais capítulos têm como objetivo verificar a influência da ETE Santa Quitéria no rio Barigui, tendo como base os resultados obtidos durante a coleta de 24 h. O que muda de um capítulo para o outro são os parâmetros abordados.

No segundo capítulo consta os resultados das análises físicas e químicas, dos nutrientes, da matéria orgânica e da cafeína. Os resultados dos fármacos e dos hormônios, quantificados por HPLC estão presentes no terceiro capítulo. E no quarto capítulo estão agrupados os resultados dos fármacos e dos produtos de cuidado pessoal (PCP) que foram analisados por GC.

Dessa forma, alguns trechos dos capítulos acabam sendo repetitivos. Para não tornar a leitura cansativa e evitar o autoplagio os textos são distintos entre si,

apesar de em algumas situações apresentarem informações semelhantes, como é o caso dos itens referentes à área de estudo, amostragem e metodologia utilizada.

Sendo assim, pretende-se com essa dissertação alertar a comunidade científica e os órgãos regulamentadores, acerca dos principais riscos dos contaminantes emergentes. Aos pesquisadores, para que haja continuidade desse estudo e a criação de novos, com foco na toxicidade dessas substâncias, no comportamento deles no ambiente, na priorização de compostos e no aprimoramento das técnicas de análise, por exemplo. E às agências regulamentadoras, para que passem a monitorar esses contaminantes e especifiquem limites para seus lançamentos em corpos hídricos.

Além disso espera-se que haja uma maior atenção à coleta e ao tratamento de efluentes, em particular aos domésticos. Sabe-se que não é viável economicamente acrescentar uma etapa extra de tratamento visando apenas a remoção dos contaminantes emergentes, uma vez que ainda há muita deficiência no saneamento básico do Brasil. Entretanto com a melhoria na remoção de nutrientes e matéria orgânica nas estações de tratamento de esgoto, provavelmente haveria uma redução nas concentrações de contaminantes emergentes lançados nos corpos hídricos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral dessa dissertação foi aplicar e adaptar métodos capazes de detectar e quantificar prioritariamente os contaminantes emergentes na água do rio Barigui. E juntamente com outros dados complementares obtidos, caracterizar a influência da ETE Santa Quitéria no rio e a influência antrópica na bacia como um todo, indicando possíveis fontes de entrada de contaminação e apresentando a variação de concentrações obtida.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicar um método capaz de extrair de amostras de água todos os compostos citados abaixo nos dois itens seguintes, por Extração em Fase Sólida (SPE, *Solid Phase Extraction*);
- Aplicar um método capaz de quantificar cafeína, paracetamol, ibuprofeno, diclofenaco, naproxeno, cetoprofeno, ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, estrona, estradiol, etinilestradiol e progesterona, por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*), com Detector de Arranjo de Fotodiodos (DAD, *Diode Array Detector*);
- Aplicar um método capaz de quantificar fenofibrato, genfibrozila, metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno, benzilparabeno triclosan, octocrileno, etilhexil metoxicinamato e 4-metilbenziledeno cânfora, por Cromatografia Gasosa (GC, *Gas chromatography*) com dois detectores de massa acoplados (MS/MS, *Tandem Mass Spectrometry*);

- Realizar análises físicas e químicas da água para melhor entender a contaminação do ambiente e suas possíveis fontes;
- Caracterizar a matéria orgânica por meio de análises de espectroscopia de fluorescência e UV-Vis, a fim de determinar sua principal fonte no ambiente;
- Avaliar os resultados com o auxílio da estatística, como por exemplo, a Correlação de Pearson.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As concentrações dos contaminantes emergentes no ambiente são bem baixas, o que dificulta bastante o estudo dessas substâncias. Porém graças aos avanços tecnológicos já é possível detectar contaminantes abaixo da faixa de ppt (partes por trilhão) (PETROVIĆ et al., 2010). Alguns trabalhos nos Estados Unidos, utilizando amostradores passivos, já detectaram pesticidas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, em rios, na faixa de pg L^{-1} (ALVAREZ et al., 2009) e éteres difenílicos polibromados, em águas de estuário, na faixa de fg L^{-1} (SACKS; LOHMANN, 2012).

Outro desafio das análises ambientais é que elas sempre envolvem matrizes complexas, de difícil manipulação e/ou repleta de interferentes. Cabe então ao pesquisador aprimorar as técnicas analíticas disponíveis ou criar novas, a fim de suprir suas necessidades e superar esses desafios.

3.1 TÉCNICAS DE ANÁLISE

As matrizes ambientais por serem complexas tendem a causar o chamado efeito de matriz, que acaba por mascarar o resultado, impactando nas figuras de mérito da validação do método (LD, LQ, linearidade, precisão e exatidão) (FARRÉ et al., 2012). A matéria orgânica natural é um interferente que pode reduzir a eficiência da extração dos analitos. Ela pode ser reduzida com a filtração da amostra, geralmente com fibra de vidro de $0,45 \mu\text{m}$ ou $0,2 \mu\text{m}$, entretanto pode-se perder compostos de interesse que ficaram nela adsorvidos (FATTA et al., 2007; LOCATELLI, 2011).

Essa e outras etapas, como corrigir o pH, isolar analitos de interesse, purificar extratos e pré-concentrar a amostra, fazem parte da preparação da amostra. Essa é a parte da metodologia analítica mais demorada, mais delicada e mais trabalhosa, que se feita corretamente garante precisão e exatidão para o seu método (FARRÉ et al., 2012; LOCATELLI, 2012).

A purificação de extratos e o isolamento de analitos podem ser feitos de várias formas, entre elas está a clássica extração líquido-líquido, podendo ser assistida por micro-ondas ou por ultrassom. Entretanto são muitas as técnicas inovadoras existentes hoje, elas podem ser baseadas na extração por solvente ou fazer uso de algum material adsorptivo, sais e membranas. Dentre aquelas que utilizam somente solvente, temos Extração por Fluido Supercrítico, Extração por Líquido Pressurizado, Micro Extração Líquido-Líquido Dispersiva (FARRÉ et al., 2012; HERTZOG, 2014). Essa última tem sido bastante utilizada para análise de pesticidas e PCPs, por ser simples, rápida, de baixo custo, de fácil manipulação e usar pouco solvente. Porém tem seu uso limitado pelos solventes compatíveis, que em geral são clorados, que são em sua maioria tóxicos e polares, limitando dessa forma os analitos a serem analisados (PRIMEL et al., 2017).

Na outra classe, sólido-líquido, temos: Dispersão da Matriz em Fase Sólida, a Micro Extração em Fase Sólida, a Extração Sortiva em Barra Magnética, o QuEChERS e a Extração em Fase Sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*) (FARRÉ et al., 2012; HERTZOG, 2014). Esse último método é o mais consolidado e o mais utilizado, sendo recomendado como método oficial por algumas agências internacionais (PRIMEL et al., 2017). O SPE é simples, flexível, possui alta sensibilidade, é passível de automação, rápido, permite a concentração da amostra de 100 a 5000 vezes, pode ser facilmente adaptado para diferentes solventes e sorbentes (JARDIM, 2010; DIMPE; NOMNGONGO, 2016).

Os sorbentes são inúmeros e há sempre novidades, como nanomateriais, polímeros impressos molecularmente, fases de acesso restrito e imunossorventes. Entretanto os sorbentes de grupos orgânicos ligados à sílica e de polímeros são os mais comuns. O cartucho de octadecil (C18) foi muito utilizado, mas atualmente o cartucho do copolímero de N-vinilpirrolidona e divinilbenzeno (HLB, *Hydrophilic-Lipophilic Balance*) tem sido usado mais, por ter caráter hidrofílico e lipofílico, abrangendo uma gama maior de compostos (LOCATELLI, 2011; FARRÉ et al., 2012; RICHARDSON; KIMURA, 2016).

Outra característica interessante dessa técnica é que ela permite além da sua utilização usual *off-line* (independente), sua aplicação *on-line*, ou seja, acoplada e automatizada ao equipamento de separação e quantificação. Porém o uso de SPE possui alguns pontos negativos, como necessitar de equipamento específico

(manifold), alto custo dos cartuchos, elevado tempo de análise, e o fato de usar mais solventes que as novas técnicas de Micro Extração, por exemplo, que estão sendo mais usadas atualmente (JARDIM, 2010; DIMPE; NOMNGONGO, 2016).

Além da preparação da amostra, outra etapa importante é a instrumentação a ser usada. Com o avanço da tecnologia, diversos detectores foram desenvolvidos, e a técnica da cromatografia passou a ser acoplada a eles. As técnicas hífenadas, como foram chamadas, permitiram que os cromatógrafos ficassem mais sensíveis, seletivos e confiáveis, o que possibilitou a quantificação de compostos em baixa concentração. Dessa forma o campo de atuação da técnica aumentou bastante, estando presente na química, em análise de contaminantes ambientais, na medicina, em exames anti-*dopping*, na indústria, em controles de qualidade e pesquisa (FARRÉ et al., 2012).

A cromatografia líquida ainda é a técnica mais utilizada, não mais com detectores de Ultravioleta e sim com detectores de Massa, pois esses permitem uma melhor resolução e economizam tempo de análise. Além dos cromatógrafos líquidos (LC), os gasosos (GC) também utilizam essa técnica, e na verdade foram os primeiros a usarem (LANÇAS, 2009).

A espectrometria de massas (MS, *Mass Spectrometry*) pode ser dividida em 5 módulos: entrada da amostra, fonte de ionização, analisador de massa, detector e sistema de dados. E o que atrasou o uso de detectores de massas em cromatógrafos líquidos foi a fonte de ionização. As fontes de ionização usadas no acoplamento com a cromatografia gasosa são por impacto de elétrons ou por ionização química, que acontecem em baixas pressões. Já na cromatografia líquida, a ionização precisou ser feita à pressão atmosférica, com isso foram utilizadas outras fontes de ionização: *Electrospray*, Ionização Química à Pressão Atmosférica e Ionização por Fótons à Pressão Atmosférica (LANÇAS, 2009).

Além da escolha da fonte de ionização, é necessário determinar qual detector usar. Os detectores, provavelmente foram a parte da espectrometria de massas que menos evoluiu, sendo os principais: Chapas, fotográficas, Detector de Faraday, e os mais usados os Multiplicadores de Elétrons, que apresentam a maior sensibilidade (LANÇAS, 2009).

Entretanto a parte crucial da espectrometria de massas está na escolha dos analisadores de massa. Eles são os responsáveis pela seleção e separação dos íons, por meio da diferença de massa e carga de seus fragmentos. São inúmeros os

analísadores de massas no mercado. Alguns são mais compactos, mas de menor resolução como o Quadrupolo (Q) e os de Captura de Elétrons (*Íon Trap - IT* e *Linear Íon Trap - LIT*). Outro como o Tempo de Vo (*Time-of-Flight - TOF*) apresentam resolução um pouco maior, mas ocupam mais espaço. Já o Orbitrap, os analisadores baseados em Transformadas de Fourier e os baseados em setores elétricos e magnéticos possuem resolução bem maior que os citados acima, são mais complexos e seus preços ainda não são acessíveis (LANÇAS, 2013).

Não bastando a diversidade de cromatógrafos, fontes de ionização, detectores e analisadores de massa, atualmente tem-se utilizado bastante a espectrometria sequencial e a cromatografia multidimensional.

A espectrometria sequencial ou *in tandem* refere-se a junção de dois estágios da espectrometria de massas, que podem ser espaciais ou temporais. Na espacial são 2 ou mais analisadores combinados e usados em sequência; e na temporal é o mesmo analisador mas são usados intervalos de tempo distintos. A essência da técnica consiste em separar e fragmentar o íon de interesse no primeiro estágio, e no segundo estágio analisar os fragmentos para confirmação do analito (VESSECCHI et al.; 2011). Ela ganhou espaço, e se mostrou eficaz quanto a confiabilidade dos resultados, seletividade e sensibilidade de seus resultados, e se tornou a técnica mais empregada atualmente para análise quantitativa de poluentes orgânicos (FATTA et al., 2007; FARRÉ et al., 2012). Os detectores de massa *in tandem* (MS/MS ou MS²), principalmente os acoplados a cromatógrafos líquidos atingem limites de detecção na faixa de pg L⁻¹ e possuem várias combinações, sendo a mais comum o Triplo Quadrupolo (QqQ), que são dois analisadores do tipo Quadrupolo acoplados ao cromatógrafo (LOCATELLI, 2011).

A cromatografia multidimensional é dita de qualquer técnica que utilize 2 ou mais formas de separação de analitos, sendo uma pelo menos cromatografica. O que possibilita que um GC/MS seja caracterizado como uma técnica bidimensional (PRATA; MOGOLLÓN; AUGUSTO, 2016). Sendo assim foi criado o termo, Cromatografia Multidimensional Abrangente, na qual toda amostra deve passar por todos os processos de separação e chegar ao detector e a segunda dimensão não deve interferir na separação da primeira (FARRÉ et al., 2012). Para diferenciar a técnica abrangente das demais utiliza-se o símbolo de multiplicação (x) nas siglas das técnicas (SANTOS NETO, 2007). Alguns exemplos multidimensionais são:

Cromatografia Líquida bidimensional (LC-LC), Cromatografia Gasosa Tridimensional Abrangente (GCxGCxGC), Cromatografia Líquida e Gasosa Bidimensional Abrangente (LCxGC). Além de possibilitar a separação de analitos não separados pelas técnicas comuns, a análise multidimensional abrangente melhora a sensibilidade e a resolução dos picos, tendo bastante aplicação em áreas que trabalham com matrizes complexas como é o caso da petroquímica, da química ambiental e da área biológica (MARRIOTT; SHELLIE, 2002; EDWARDS; MOSTAFA; GÓRECKI, 2011).

Apesar de tantos avanços tecnológicos nessa área, muito ainda pode melhorar, pois quanto mais sensíveis e precisas forem as técnicas analíticas, menores serão as limitações do método, permitindo que outras substâncias, antes não detectadas, passem a ser monitoradas. O tempo de análise pode ser encurtado, a quantidade de amostra e solventes podem ser diminuídos, a preparação da amostra pode ser diminuída ou tornar-se desnecessária, assim como a automação completa do sistema pode ser alcançada. Porém, o mais importante, principalmente para a pesquisa no Brasil, seria a simplificação dos sistemas ou o apoio do governo para viabilizar a utilização dessas tecnologias.

4 ANÁLISE TEMPORAL DE CONTAMINANTES EMERGENTES NO RIO BARIGUI

RESUMO

Os contaminantes emergentes tem sido alvo de diversas pesquisas, pois como são substâncias na maioria das vezes de uso exclusivo antrópico, acabam entrando no ambiente principalmente por efluentes clandestinos, efluentes de estações de tratamento e descartes inadequados de resíduos. A maioria dos rios de Curitiba encontram-se impactados, e esses micro poluentes já são quantificados em diversas matrizes ambientais. O rio Barigui foi estudado nesse trabalho, para isso 3 coletas foram feitas no ano de 2015 (março, junho e novembro), e várias classes desse contaminantes foram analisadas (fármacos, hormônios e produtos de cuidado pessoal) por Cromatografia Líquida e Gasosa. Os hormônios apresentaram baixa detecção, sendo que a estrona não foi quantificada em nenhum ponto amostrado. A cafeína foi a substância encontrada na maior concentração, $5,64 \mu\text{g L}^{-1}$, seguida do metabólito principal do ácido acetilsalicílico, com $2,38 \mu\text{g L}^{-1}$. Os fármacos encontrados nas maiores concentrações foram um dos anti-inflamatórios mais usados no Brasil: paracetamol ($1,38 \mu\text{g L}^{-1}$) e o diclofenaco ($1,40 \mu\text{g L}^{-1}$). A cafeína e o paracetamol apresentaram uma boa correlação positiva de Pearson, indicando uma possível fonte em comum. Os parabens foram detectados em quase todos os pontos, sendo que o metil e o propil foram os mais detectados, entretanto o benzil foi o que apresentou a maior concentração, $1,27 \mu\text{g L}^{-1}$. Com relação aos reguladores lipídicos, foi o fenofibrato que foi encontrado nas maiores concentrações, alcançando $0,85 \mu\text{g L}^{-1}$.

Palavras-chave: Fármacos. Produtos de cuidado pessoal. Hormônios. GC-MS/MS. HPLC-DAD.

4.1 INTRODUÇÃO

Os Contaminantes Emergentes (CEs), micropoluentes ou contaminantes de preocupação emergente (Contaminants of Emerging Concern – CECs), como são chamados, têm sido alvo de vários estudos na área ambiental (YANG, 2017). Segundo Sauv e e Desrosiers (2014) a melhor definió para esses contaminantes   aquela que diz que Contaminantes Emergentes s o substâncias químicas ou outros materiais, naturais ou sint ticos, suspeitos de estarem presente no ambiente ou recentemente descobertos nos compartimentos ambientais, cuja toxicidade e persistência provavelmente seja capaz de alterar o metabolismo de um ser vivo. Sendo assim, a falta de informa es sobre destino e risco delas no ambiente permite que muitas

substâncias continuem classificadas como “emergentes”, mesmo não apresentando risco algum. Ainda segundo os autores, é possível que uma substância já regulamentada volte a ser classificada como “emergente”, caso surjam novas informações que coloquem a toxicidade dela novamente em dúvida.

Entre as classes mais estudadas de emergentes são fármacos, produtos de cuidado pessoal (PCPs) e hormônios, por serem capazes de induzir efeitos fisiológicos em humanos em baixas concentrações (EBELE; ABDALLAH; HARRAD, 2017). E foram essas as classes estudadas nesse trabalho, sendo que todos os compostos e suas respectivas siglas estão dispostos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 -Substâncias monitoradas, suas respectivas classes e siglas

CLASSE	ANALITO	SIGLA
Fármacos		
<i>Anti-inflamatórios não esteroides (AINEs) e analgésicos</i>	Ácido acetilsalicílico	AAS
	Ácido salicílico (metabólito)	AS
	Ibuprofeno	IBU
	Naproxeno	NAP
	Cetoprofeno	CET
	Diclofenaco	DIC
	Paracetamol	PAR
<i>Reguladores Lipídicos</i>	Fenofibrato	FEN
	Genfibrozila	GEN
Hormônios		
<i>Estrogênios</i>	Estrona	E2
	Estradiol	E1
	Etil estradiol	EE2
Produtos de Cuidado Pessoal		
<i>Conservantes</i>	Metilparabeno	MeP
	Etilparabeno	EtP
	Propilparabeno	PrP
	Butilparabeno	BuP
	Benzilparabeno	BzP
<i>Antisséptico</i>	Triclosan	TCS

Essas substâncias podem entrar no ambiente de diferentes formas. E as possíveis rotas de entrada dessas substâncias no meio ambiente estão representadas na Figura 4.1. Além dos efluentes domésticos, os hospitais, as indústrias, a pecuária

e a aquicultura também contribuem bastante com a poluição dos corpos hídricos (LIN; YU; LIN, 2008; ASHFAQ et al., 2017).

Em muitos casos, o solo passa a ser contaminado antes de que esses contaminantes cheguem aos corpos aquáticos. Além da contaminação decorrente, principalmente, das fezes de animais durante tratamentos veterinários, o solo pode ser contaminado pela água de reuso usada para irrigação na agricultura. Outras fontes seriam a disposição inadequada de resíduos, como por exemplo em aterros não controlados, e a utilização de esterco e lodos de estações de tratamento como adubo e fertilizante (BILA; DEZOTTI, 2003; CHEN et al., 2013).

Entretanto a maior entrada desses compostos orgânicos nos rios é devido à excreção humana. Em geral os fármacos são ingeridos, uma parte é absorvida, uma metabolizada e outra excretada de forma inalterada. Já os PCPs, por serem em geral de uso tópico, podem ser absorvidos e metabolizados ou principalmente eliminados na sua forma inalterada (EBELE et al., 2017).

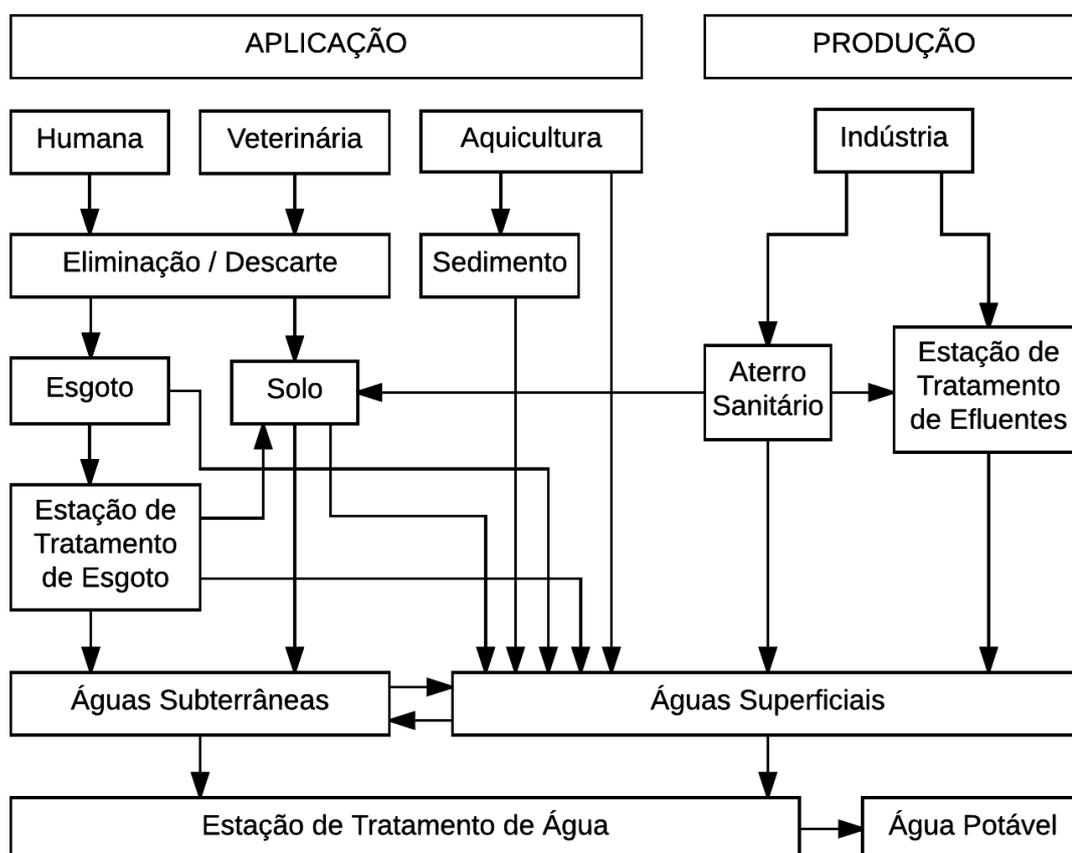


Figura 4.1 - Possíveis rotas dos contaminantes emergentes no ambiente

Fonte: Adaptado de Sodré et al. (2003) e de Bila e Dezotti (2003).

Sendo assim, depois de excretados ou eliminados o destino deles é no fim os corpos aquáticos, diretamente devido as ligações de esgoto clandestinas, ou indiretamente por meio das ETEs, que não possuem capacidade total de remoção desses contaminantes. Geralmente, a porcentagem de remoção da maioria dos CE é bem baixa, o que acaba tornando os efluentes das estações de tratamento uma das principais fontes de contaminação do meio ambiente (PETROVIĆ; GONZALEZ; BARCELÓ, 2003).

O tratamento de efluentes pode ser dividido em tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário. O tratamento preliminar consiste na retirada de sólidos grosseiros. O primário tem a função de remoção dos sólidos em suspensão. O secundário é a etapa responsável pela redução das cargas de matéria orgânica. E o terciário é responsável por completar a remoção de tudo que não foi totalmente removido nas etapas anteriores, sendo assim tem a função de eliminar nutrientes, patógenos, sólidos inorgânicos dissolvidos ou em suspensão, e outros poluentes específicos, como é o caso dos contaminantes emergentes (VON SPERLING, 1996).

Um fator importante, é que no Brasil a maioria das ETEs não possuem tratamento terciário, dessa forma além de não haver a completa remoção de nutrientes, os contaminantes emergentes também não são completamente eliminados. Essa deficiência no tratamento é comprovada pelo simples fato de que poluentes orgânicos quimicamente inalterados e seus metabólitos são encontrados nos corpos hídricos. Além disso, cerca de 30 % dessas substâncias são lipofílicas, o que dificulta na biodegradação, aumentando o potencial para bioacumulação e persistência no ambiente, pois a sedimentação e a transferência para a fase biótica acabam sendo facilitadas (AMÉRICO et al., 2013).

Há muitas pesquisas sobre tratamentos avançados para contaminantes emergentes no Brasil, entretanto há pouca informação a respeito da remoção deles com os sistemas convencionais usados atualmente. Dentre as pesquisas brasileiras, há alguns autores que retrataram que os sistemas anaeróbios são menos eficientes na remoção de emergentes que os aeróbios, e que as remoções foram em média de 30 % a 80 % (BRANDT, 2012; IDE, 2014a; GROSSELI, 2016). Já Pescara (2014) obteve os melhores resultados com sistemas anaeróbios. Os resultados são bastante variados, pois dependem de uma série de fatores, tais como as propriedades físicas

e químicas dos compostos estudados, o pH do meio, o tempo de detenção na estação, a idade do lodo e outros (AQUINO; BRANDT, CHERNICHARO, 2013).

Entretanto, em outros países o estudo está bem mais avançado a cerca dessas tecnologias de tratamento, que poderiam ser aderidas aos nossos sistemas como tratamento terciário, e dessa forma aumentar a eficácia e eficiência das ETEs. Dentre essas tecnologias estão o tratamento por biorreatores com membranas, processos oxidativos avançados (POA's), wetlands, processos de adsorção em carvão ativado, osmose reversa, nanofiltração, desinfecção (PETROVIĆ; GONZALEZ; BARCELÓ, 2003; VERLICCHI et al., 2010). Todavia ainda não há uma técnica ideal, todas possuem prós e contras, o que aumenta a necessidade de investir em pesquisas, afim de encontrar a melhor opção para cada situação.

Uma alternativa recente que vem sendo estudada na Espanha, especificamente no Institut Català de Recerca de l'Aigua em Girona, são os biorreatores fúngicos. Segundo Cruz-Morató et al. (2014), o tratamento com o fungo *Trametes versicolor* foi bem eficiente, removendo totalmente ou parcialmente 48, dos 52 contaminantes emergentes detectados, num efluente hospitalar. Sendo um destaque, a completa remoção do diclofenaco, um composto comprovadamente presente e recalcitrante em estações de tratamento de esgoto.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Área de Estudo

A bacia do Barigui tem 279 km² de extensão, sendo que o rio tem 66 km, e corta as cidades de Almirante Tamandaré, Curitiba e Araucária nessa ordem e no sentido norte-sul. Na cabeceira da bacia encontra-se o aquífero Karst, que é um manancial de abastecimento da região. Os seus principais afluentes da margem direita são: os rios Pacotuba, Tanguá, Uvu, Campo Comprido e Ribeirão dos Muller. E de margem esquerda são: os rios Vila Formosa, Passo do França, Arroio do Andrada, Arroio da Ordem e Arroio Pulador (SUDERHSA, 2002; IAP, 2009).

Por ser uma bacia com bastante probabilidade de alagamentos, vários parques foram criados para amenizar essas cheias e também com o propósito de lazer para os moradores. Entre eles estão o parque Barigui (1,4 km² de área total), o parque Tingui (380 mil m²) e o parque Tanguá (450 mil m²) (MINEROPAR, 2008).

Há predomínio de áreas rurais ao norte da bacia e de ocupações irregulares ao sul, devido as diversas indústrias de Araucária. A região central, em Curitiba, apresenta áreas preponderantemente urbanas, com fins residenciais, comerciais e de serviços. (SUDERHSA, 2002; IAP, 2009).

Estima-se que em 2020 a população na bacia chegue a 860 mil pessoas, entretanto ainda não há tratamento para todo o esgoto produzido. Dados de 2009 informavam que apenas 64 % desse esgoto era tratado, sendo que 82 % dos estabelecimentos possuíam coleta de esgoto (SUDERHSA, 2002; IAP, 2009). As três principais Estações de Tratamento de Esgoto na região são as ETEs São Jorge, Santa Quitéria e CIC Xisto, sendo o rio Barigui o corpo receptor de seus efluentes. Outras informações sobre o projeto delas e o tipo de tratamento que usam estão dispostas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Informações detalhadas das principais ETEs da Bacia do rio Barigui

ETE	São Jorge	Santa Quitéria	CIC Xisto
Município	Almirante Tamandaré	Curitiba	Curitiba
Área (m²)	73.000	26.000	320.000
Inauguração	2003	1998 RALF / 2010 FAD	2002
Vazão Média 2013 (L s⁻¹)	42,82	562,5	710,65
Vazão de projeto (L s⁻¹)	70,00	420,00	490,00
População Atendida (2006)	5.475	148.566	275.922
População de Projeto	40.501	197.954	332.994
RALF	1 de 2000 m ³ TDH 8h	6 de 2000 m ³ TDH 8h	7 de 2000 m ³ TDH 8h
Lagoa	-	-	1 de 134.308 m ³ TDH 3,5 dias
FAD	1 de 70 L s ⁻¹	2 de 280 L s ⁻¹	-
Adensador de lodo	-	1	1

ETE	São Jorge	Santa Quitéria	CIC Xisto
Centrífuga	-	1 de 4 m ³ h ⁻¹	1 de 4 m ³ h ⁻¹
Pátio de lodo (armazenamento)	-	1 com 4 leitos	1 com 8 leitos
Leito de secagem do lodo	8 leitos	-	-
Terreno para expansão	Há	Há	Há

Fonte: SUDERHSA (2007); Campo Largo (2014); Bilotta e Ross (2016); JICA (2016).

RALF: Reator Anaeróbio de Leito Fluidizado; FAD: Flotador de Ar Dissolvido; TDH: Tempo de Detenção Hidráulica

4.2.2 Amostragem

Foram realizadas 3 coletas em três pontos do rio Barigui (BA-1, BA-2 e BA-3), localizados em Almirante Tamandaré, Curitiba e Araucária, respectivamente. Elas aconteceram em 02 de março, 01 de junho e 30 de novembro de 2015.

Foram escolhidos diferentes pontos no rio Barigui, com a finalidade de tornar a amostragem mais representativa e englobar várias realidades. O BA-1 trata-se de local com menor população, à jusante da Estação de Tratamento de Água (ETA) Barigui, aproximadamente 1 km. O BA-2 é em uma região mais populosa, o ponto é localizado dentro do parque Tingui, à jusante da ETE São Jorge (aproximadamente 7 km). O último ponto, BA-3, foi na região da Cidade Industrial, aproximadamente 5 km à jusante da ETE CIC Xisto, e de várias indústrias, entre elas a Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR), a Companhia de Celulose e Papel do Paraná (Cocelpa) e a Novozymes, que trabalha no segmento de enzimas industriais e bioinovação.

Segundo a Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente (SUREHMA), de acordo com a Portaria n. 20 de 12 de maio de 1992 o rio Barigui é enquadrado como sendo classe 2 até o parque Barigui e classe 3 após. Entretanto a Resolução nº 04 do Comitê das Bacias do Alto Iguaçu e Afluentes do Alto Ribeira (COALIAR), de 11 de julho de 2013 mostra que esse enquadramento já foi alterado. O rio Barigui é enquadrado como classe 2 da nascente até a captação de água da Sanepar (7.201.344 N e 672.424 E, UTM), classe 3 até o vertedouro do lago do Parque

Barigui, e classe 4 até sua foz (COALIAR, 2013). Dessa forma, o BA-1 e o BA-2 seriam classe 3 e o BA-3 classe 4.

Na Figura 4.2 é possível visualizar as fotos dos lugares amostrados, as coordenadas dos pontos de coleta estão representadas na Tabela 4.3 e a Figura 4.3 representa a localização deles no mapa da região.



Figura 4.2 - Fotos dos pontos amostrais da coleta sazonal, no Rio Barigui

Tabela 4.3 - Localização dos pontos amostrados no Rio Barigui

Ponto	Município	Distância da nascente	Graus, minutos e segundos		Graus decimais	
			Latitude S	Longitude O	Latitude	Longitude
BA-1	Almirante Tamandaré	1,28 km	25°18'44.2"	49°17'44.5"	-25.312267	-49.295698
BA-2	Curitiba	5,60 km	25°23'21.7"	49°18'18.8"	-25.389351	-49.305222
BA-3	Araucária	32,12 km	25°36'49.3"	49°21'27.2"	-25.613686	-49.357568



Figura 4.3 - Localização dos pontos amostrais da coleta sazonal e da ETEs, no Rio Barigui

As amostras de água foram coletadas utilizando uma garrafa de Van Dorn de teflon, que foram armazenadas em garrafas do tipo âmbar de 1 L. Essas garrafas foram lavadas com Extran 5 % (v/v) e secas na estufa (100 °C), depois foram descontaminadas com 20 mL de acetona e secas novamente na estufa (100 °C). As amostras foram armazenadas em caixas térmicas durante a locomoção até o laboratório.

4.2.3 Análise dos Contaminantes Emergentes

A preparação dos padrões e das amostras para a análise dos contaminantes foram realizadas no Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA) e a etapa cromatográfica ocorreu no Núcleo Interdisciplinar de Pesquisa em Tecnologias Ambientais (NIPTA), ambos na UTFPR.

Os padrões utilizados foram da marca Sigma. Os solventes acetonitrila, metanol, hexano, acetona e acetato de etila foram de grau HPLC da J. T. Baker. A

água ultrapura foi obtida por um sistema purificador Mili-Q®. Foram utilizados cartuchos Supel™- Select HLB SPE da marca Supelco, para o preparo das amostras.

O procedimento analítico para extração, detecção e quantificação da dos contaminantes pode ser visualizado na Figura 4.4.

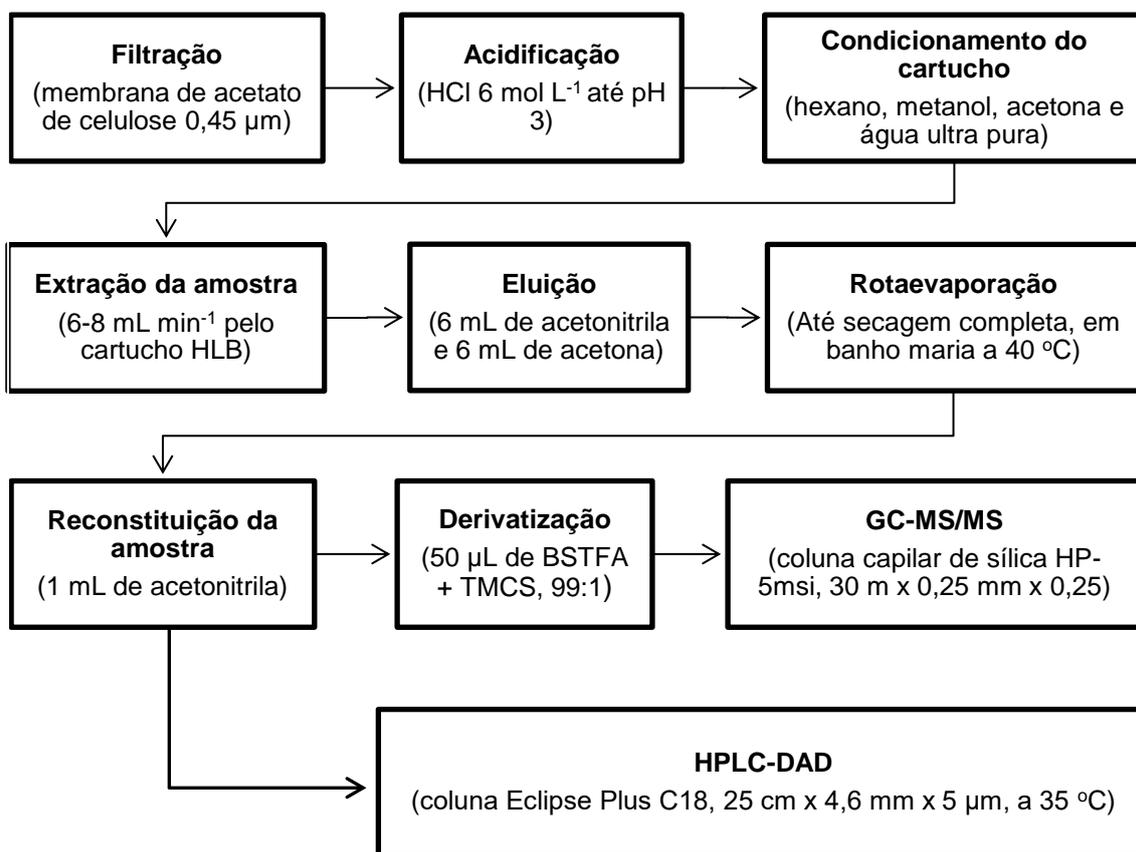


Figura 4.4 - Fluxograma do procedimento analítico para determinar os contaminantes emergentes

Toda a amostra destinada para essa análise foi filtrada, em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm. Após a filtração, cada litro de amostras teve seu pH ajustado para 3 através da adição de ácido clorídrico 6 mol L⁻¹.

Em seguida, as amostras passaram por cartuchos de extração em fase sólida, previamente condicionados com 6 mL de hexano, 6 mL de acetona, 6 mL de metanol e 6 mL de água ultra pura acidificada (pH 3, com ácido clorídrico 6 mol L⁻¹). A vazão de passagem foi em torno de 6 a 8 ml por minuto. Depois de secos, as amostras foram eluídas em balões de fundo chato com 6 mL de acetonitrila e 6 mL de acetona. Foram utilizados cartuchos HLB de 500 mg e de 12 mL para a extração.

Após extraídas as amostras foram rotaevaporadas, a 40 °C em banho maria, e reconstituídas com 1 mL de acetonitrila, sendo a seguir submetidas ao equipamento de ultrassom e condicionadas em vials também devidamente descontaminados, resultando em uma pré concentração de 1000 vezes.

Foram pipetados 200 µL desse extrato em um insert, para derivatização, procedimento necessário para a quantificação de alguns analitos no cromatógrafo gasoso. Primeiramente as amostras foram evaporadas, depois foi adicionado 50 µL de N,O-bis(trimetilsilil) trifluoracetamida (BSTFA) + 1% de trimetilclorossilano (TMCS) em cada insert. A mistura reagiu durante 30 minutos, em estufa a 60°C. Depois de fria, a amostra foi reconstituída com a adição de 150 µL de acetato de etila. Só então as amostras foram analisadas, por cromatografia gasosa e líquida. Toda a preparação das amostras foi adaptada de Locatelli (2011) e Ide (2014).

Foi utilizado um cromatógrafo gasoso com detector de massas *in tandem* (GC-MS/MS), da Agilent Technologies, modelo 7890A. A coluna utilizada foi uma capilar de sílica HP-5msi 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, acoplada a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo (modelo 7000) com amostrador automático (Pal Sampler).

Para a análise dos parabenos, do triclosan e dos reguladores lipídicos foram injetados 1 µL da amostra, no GC-MS/MS, em modo *splitless*. A programação de temperatura do forno foi: 100 °C por 2 min, taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ até 180 °C, 6 °C min⁻¹ até 270 °C e 5 °C min⁻¹ até 310 °C, permanecendo por 3 minutos. A temperatura do injetor foi de 280 °C, a do *transfer line* 280 °C e a do *ion source* 270 °C. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste, com um fluxo constante de 1 mL min⁻¹. A análise de espectroscopia de massa foi realizada utilizando o monitoramento de reação múltipla, sendo que a fragmentação ocorreu por impacto de elétrons em 70 eV. O tempo da análise totalizou em 33,33 minutos. As quebras e os tempos de retenção monitorados e as energias de colisão utilizadas estão dispostas na Tabela 4.4.

Foi utilizado também um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*) da marca Agilent modelo 1260, equipado com uma bomba quaternária de 600 bar, uma coluna octadecilsilano (Eclipse Plus C18) com 5 µm de diâmetro de partícula, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno a 35 °C, e um detector com arranjo de fotodiodos, modelo 1260.

Tabela 4.4 - Especificações usadas no GC-MS/MS

	Tempo de Retenção (min)	Íon Precursor	Íon Produto	Energia de Colisão (eV)
MeP	8,004	224,1	209,1	5
EtP	8,711	238,2	223,1	5
PrP	9,754	252,0	195,0	15
BuP	10,909	266,5	210,0	5
BzP	16,237	300,0	193,1	10
TCS	15,594	362,0	347,0	5
FEN	21,257	273,1	139,0	15
GEN	12,861	194,0	105,0	20

Os comprimentos de onda e os tempos de retenção monitorados no HPLC estão dispostos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Comprimentos de onda e tempos de retenção para cada analito

Método	Contaminante emergente	Sigla	Comprimento de onda	Tempo de retenção (min)
M1	Paracetamol	PAR	254 nm	2,280
	Ibuprofeno	IBU	230 nm	4,060
	Diclofenaco	DIC	230 nm	4,473
M2	Cafeína	CAF	273 nm	2,653
	Ácido acetilsalicílico	AAS	230 nm	3,817
	Ácido salicílico	AS	230 nm	4,340
	Cetoprofeno	CET	254 nm	7,297
	Naproxeno	NAP	230 nm	8,317
	Estrona	E2	280 nm	8,720
	Estradiol	E1	280 nm	9,303
Etinilestradiol	EE2	280 nm	10,813	

Para o paracetamol, o diclofenaco e o ibuprofeno foi utilizada eluição isocrática com fase móvel composta de acetonitrila e água ultrapura acidificada a pH 3,0 (75:25, v/v), foram injetados 5 µL da amostra a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹. Esse método foi chamado de método 1 (M1) e o tempo de análise totalizou 7 minutos. Já o método 2 (M2) inclui cafeína, ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, cetoprofeno, naproxeno, e os hormônios, sendo a fase móvel acetonitrila e água acidificada (1:1, v/v). O tempo de análise totalizou 12 minutos (IDE, 2014b; MIZUKAWA, 2016).

4.3 RESULTADOS

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados utilizando as equações 4.1 e 4.2, sendo que s representa o desvio padrão do sinal do branco e S é a inclinação da curva analítica utilizada.

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (4.1)$$

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (4.2)$$

Os valores de LD para as 11 substâncias analisadas por HPLC ficaram na faixa $0,25 \text{ ng L}^{-1} - 33,71 \text{ ng L}^{-1}$, sendo o menor valor referente ao ácido salicílico e o maior ao ibuprofeno (Tabela 4.6). Raimundo (2007), que também utilizou um HPLC-DAD, obteve limites próximos aos obtidos nesse trabalho para as substâncias em comum.

Já para os 8 compostos analisados no GC a faixa foi de $0,34 \text{ ng L}^{-1} - 7,34 \text{ ng L}^{-1}$, sendo o menor valor do etilparabeno e o maior do metilparabeno. O cromatógrafo gasoso, por ser acoplado a um detector de massa triplo quadrupolo (QqQ, ou MS/MS) permite uma maior sensibilidade para vários compostos. Dessa forma, analisando a média dos valores, percebe-se que os limites do GC-MS/MS foram menores que os do HPLC, como pode ser visto na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Valores de LD e LQ, em ng L^{-1} , para os contaminantes monitorados

Composto	LD	LQ	Composto	LD	LQ
PAR	4,42	14,73	MeP	7,34	24,47
DIC	2,92	9,73	EtP	0,34	1,15
IBU	32,57	108,56	PrP	3,79	12,64
CAF	3,03	10,11	BuP	0,45	1,49
AAS	3,79	12,61	GEN	5,13	17,10
AS	33,71	112,50	TCS	6,87	22,90
CET	5,00	16,68	BzP	2,28	7,59
E1	1,18	3,92	FEN	2,48	8,27
NAP	1,31	4,37			
EE2	5,01	16,69			
E2	0,25	0,84			

Foram monitoradas 19 substâncias, levando em consideração os limites de detecção apresentados anteriormente, apenas a cafeína, o triclosan e o metilparabeno foram detectados em todas as coletas e em todos os pontos. O oposto ocorreu com o ibuprofeno e a estrona, que não foram detectados em nenhum momento da pesquisa. Assim como esperado, no geral, os compostos analisados por GC-MS/MS foram os que apresentaram uma média de detecção maior, 78 %, enquanto por HPLC foi 34 %. Essas e outras informações a respeito da frequência de detecção dos compostos analisados podem ser visualizadas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Frequência de detecção dos analitos, por ponto amostral e por substância

Composto HPLC	Frequência de detecção (%)				Composto GC	Frequência de detecção (%)			
	BA-1	BA-2	BA-3	Total		BA-1	BA-2	BA-3	Total
PAR	33	67	100	67	MeP	100	100	100	100
DIC	0	67	33	33	EtP	33	67	100	67
IBU	0	0	0	0	PrP	67	67	100	78
CAF	100	100	100	100	BuP	67	67	67	67
AAS	33	67	67	56	GEN*	100	50	100	83
AS	67	67	33	56	TCS	100	100	100	100
CET	0	0	33	11	BzP	67	67	67	67
E1	33	0	67	33	FEN	67	67	67	67
NAP	0	0	33	11					
EE2	0	0	33	11					
E2	0	0	0	0					
Total	24	33	45	34	Total	75	73	88	78

* Genfibrozila não foi analisado na coleta 2, de junho/2015

Levando em conta a detecção por coleta (Tabela 4.8) tem-se que a coleta de junho e a de novembro tiveram porcentagem de detecção bem próximas, 66% e 62 %, respectivamente. E coleta de menor detecção foi a de março com 43 %, provavelmente por esse ser um mês mais chuvoso que os demais.

Tabela 4.8 - Frequência de detecção dos analitos, por coleta e por método cromatográfico

Coleta	HPLC-DAD	GC-MS/MS	Total
Março/2015	39%	46%	43%
Junho/2015	39%	92%	66%
Novembro/2015	24%	100%	62%
Total	34%	78%	56%

Dentre as substâncias analisadas por cromatografia líquida estão o acetilsalicílico, e seu metabólito, o ácido salicílico. Ambos tiveram a mesma frequência de detecção (56 %), próximo a detecção nos trabalhos de Ide (2014) e Mizukawa (2016). Com a relação as concentrações obtidas, esperava-se que o AS fosse encontrado em maiores quantidades em todas as coletas, assim como ocorreu na primeira. Pois menos de 5 % do AAS é excretado em sua forma inalterada (JJEMBA, 2006), porque assim que ingerido ele é rapidamente transformado em AS, que depois acaba sendo metabolizado também (ROUHOU; CHAREST-TARDIF; HADDAD, 2015). A proporção de AS excretado depende do pH da urina e aumenta com a dose de AAS. Li et al. (2017), em um estudo com ratos, obtiveram 8 % de AS para uma dose baixa, equivalente a 100mg, e 14 % para uma dose alta, equivalente a 500 mg.

De acordo com a Figura 4.5, as concentrações de AS variaram de $0,39 \mu\text{g L}^{-1}$ até $2,38 \mu\text{g L}^{-1}$, e as de AAS ficaram na faixa $0,13 \mu\text{g L}^{-1}$ a $1,01 \mu\text{g L}^{-1}$, condizendo com alguns trabalhos. Gumbi et al. (2017) obtiveram concentrações de AS variando de $0,823 \mu\text{g L}^{-1}$ até $6,60 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,13 \mu\text{g L}^{-1}$ de AAS, em rios na África do Sul. Lopes et al. (2016), detectaram ácido salicílico em concentrações na faixa de $1,65 \mu\text{g L}^{-1}$ a $4,81 \mu\text{g L}^{-1}$, em rios no Rio de Janeiro.

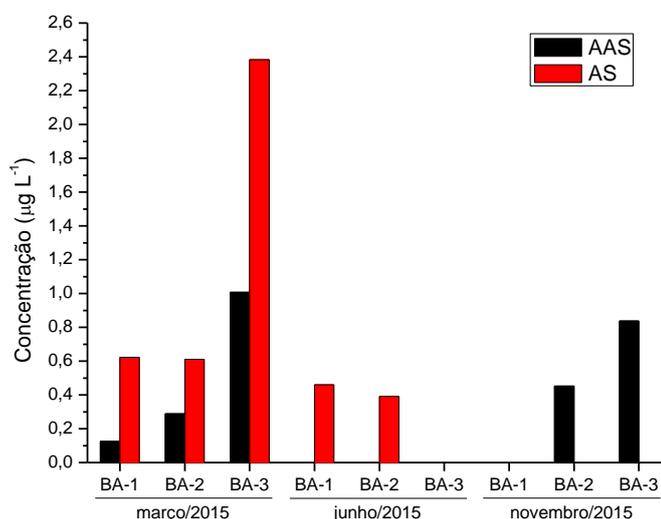


Figura 4.5 - Concentração de ácido salicílico e ácido acetilsalicílico durante o ano de 2015

Outro fato interessante, levantado pelos autores Han e Lee (2017) é que muitos metabólitos podem ser mais prejudiciais do que a sua própria substância de origem. Isso ocorre com o ácido salicílico, seu coeficiente de risco nesse estudo é de 9,3, enquanto o do ácido acetilsalicílico é 1,0. Isso se deve ao fato, de que as

concentrações de exposição do metabólito são em geral maiores e a concentração sem efeito para peixes, dáfias ou algas são menores que a do AAS.

Outra situação esperada era de que as concentrações dos contaminantes emergentes fossem aumentando da nascente até a foz do rio Barigui, uma vez que suas águas recebem esgotos clandestinos e os efluentes de pelo menos 3 ETEs: São Jorge, Santa Quitéria e CIC Xisto. Na Figura 4.5 isso ocorreu na primeira coleta, já na Figura 4.6 a situação se repete para o paracetamol e para a cafeína. A Figura 4.6 também representa uma das melhores correlações de Pearson encontrada nesse trabalho, entre a cafeína e o paracetamol ($0,8865$; $p < 0,001$; $n = 9$). Essa correlação provavelmente indica uma fonte comum desses contaminantes no ambiente.

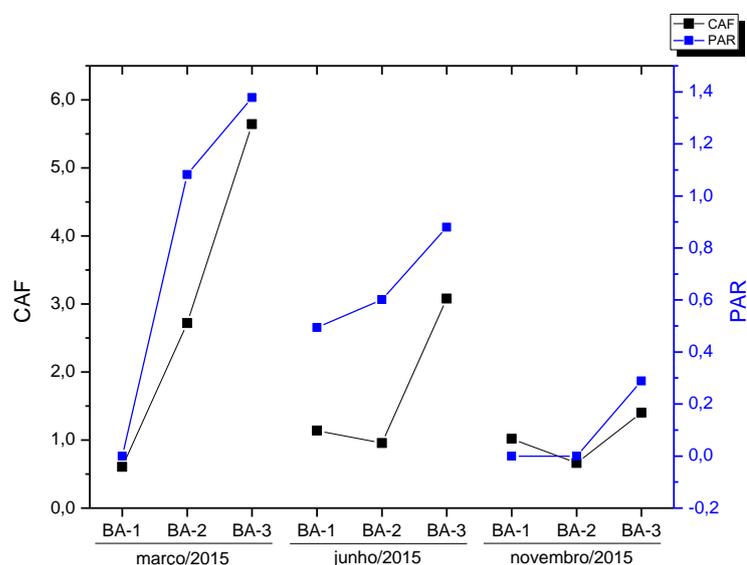


Figura 4.6 - Correlação entre as concentrações de cafeína e paracetamol, durante o ano de 2015

As concentrações de cafeína variaram de $0,61 \mu\text{g L}^{-1}$ a $5,64 \mu\text{g L}^{-1}$, com uma média de $1,91 \pm 1,65 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 4.6). Ide (2014), que estudou o mesmo rio no período de novembro de 2012 até setembro de 2013, obteve concentrações na faixa de $0,88 \mu\text{g L}^{-1}$ a $18,92 \mu\text{g L}^{-1}$, com uma concentração média de $4,91 \pm 5,79 \mu\text{g L}^{-1}$. A concentração de cafeína nos rios brasileiros é normalmente na faixa de ppb (CAMPANHA, 2014; MACHADO et al., 2016). Já em países mais desenvolvidos, como os Estados Unidos, as concentrações são geralmente em ppt, como é possível ver pelos trabalhos de Ferguson et al. (2013) e Bernot et al. (2016), com médias de CAF de 31 ng L^{-1} e 73 ng L^{-1} , respectivamente.

A Figura 4.6 também apresenta a variação da concentração de paracetamol ($0,29 \mu\text{g L}^{-1}$ - $1,38 \mu\text{g L}^{-1}$), que teve frequência de detecção de 67 %. A faixa obtida nesse trabalho ficou acima da obtida por Lopes et al. (2016) no Rio de Janeiro ($0,09 \mu\text{g L}^{-1}$ - $0,14 \mu\text{g L}^{-1}$) e abaixo da obtida por Mizukawa (2016) para outros rios da região de Curitiba ($0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ - $94,68 \mu\text{g L}^{-1}$). Em Portugal, as concentrações foram em ppt, com uma média de $34,4 \text{ ng L}^{-1}$ (PAÍGA et al., 2016).

Os demais CE analisados por cromatografia líquida apresentaram frequência de detecção mais baixas (0% a 33%). Em outros trabalhos, realizados na região e com o mesmo equipamento, as detecções também foram baixas para esses compostos. Mizukawa (2016) obteve, para os fármacos da Tabela 4.9, frequência de detecção de 25 % a 53 % e Ide (2014) para os hormônios no rio Barigui, 0 % a 56 %. Com relação ao Brasil como um todo, Machado et al. (2016) em sua pesquisa não detectou hormônios em nenhum dos estados brasileiros estudados.

Apesar das raras detecções, percebe-se que a maioria das amostras quantificadas foram nos pontos 2 e 3, provavelmente pelo fato de estarem à jusante de duas estações de tratamento de esgotos importantes da bacia, a ETE São Jorge e a ETE CIC Xisto, respectivamente. Devido à dificuldade de remoção de contaminantes orgânicos com sistemas convencionais de tratamento de esgotos, esses pontos tendem a apresentar maiores concentrações de contaminantes emergentes.

Tabela 4.9 – Concentrações de cetoprofeno, naproxeno, estradiol, etinilestradiol, estrona, diclofenaco e ibuprofeno em $\mu\text{g L}^{-1}$

Composto	Março/2015			Junho/2015			Novembro/2015		
	BA-1	BA-2	BA-3	BA-1	BA-2	BA-3	BA-1	BA-2	BA-3
CET	ND	ND	0,60	ND	ND	ND	ND	ND	ND
NAP	ND	ND	ND	ND	ND	0,22	ND	ND	ND
E1	ND	ND	ND	0,89	ND	0,32	ND	ND	0,11
EE2	ND	ND	ND	ND	ND	0,31	ND	ND	ND
E2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DIC	ND	1,40	ND	ND	1,40	ND	ND	ND	0,23
IBU	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Lopes et al. (2016) só detectaram diclofenaco ($0,22 \mu\text{g L}^{-1}$) no arroio Pavuna – RJ. E Kuster e seus colaboradores (2008) detectaram em apenas um ponto na primeira coleta ($1,2 \mu\text{g L}^{-1}$) e em metade dos pontos na segunda, com concentração máxima de $0,24 \mu\text{g L}^{-1}$. Esses dados comprovam a difícil detecção desse

contaminante, e coincidentemente apresentam resultados semelhantes aos dispostos na Tabela 4.9.

Com relação ao cetoprofeno, naproxeno e ibuprofeno, entende-se os valores mais baixos dos dois primeiros, pois são anti-inflamatórios menos utilizados no país, entretanto esperava-se pelo menos a detecção do ibuprofeno, pois esse tem seu uso bastante disseminado. Segundo Mizukawa (2016) o IBU foi o segundo, de sua classe, encontrado nas maiores concentrações ($0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ - $9,87 \mu\text{g L}^{-1}$). Já as concentrações de CET e NAP obtidas para o rio Barigui enquadram-se na faixa obtida pela autora para outros rios da região de Curitiba.

Dentre as substâncias analisadas por cromatografia gasosa, estão os parabenos. Os resultados obtidos estão representados na Figura 4.7, onde é possível visualizar que o metilparabeno (100 %) e o propilparabeno (87 %) foram os dois mais detectados, uma vez que são os mais utilizados e muitas vezes usados em conjunto (PECK, 2006; ZOTOU, SAKLA; TZANAVARAS, 2010).

A Figura 4.7 apresenta os resultados obtidos para os parabenos analisados. O MeP variou de 37 ng L^{-1} a 955 ng L^{-1} , com média de 227 ng L^{-1} . Essa variação se assemelhou a coleta de julho, em rios da Polônia, de Zgoła-Grześkowiak et al. (2016), que obtiveram $36,1 \text{ ng L}^{-1}$ a 466 ng L^{-1} . Além do metilparabeno, as concentrações dos outros parabenos, obtidas por esses pesquisadores poloneses, foram as que mais se aproximaram aos resultados obtidos para o rio Barigui.

O EtP apresentou detecção de 67 %, diferente do ocorrido no trabalho de Santos et al. (2016), no qual a detecção desse parabeno foi entre 6 % e 18 %, aproximadamente. No rio Barigui, o autor conseguiu quantificar apenas uma amostra com concentração aproximada de 300 ng L^{-1} . Entretanto nesse trabalho a maioria das concentrações obtidas para o rio Barigui ficaram abaixo do limite de quantificação, e as duas únicas situações quantificadas foram de 17 ng L^{-1} e 28 ng L^{-1} , bem abaixo do que a encontrada por Santos e seus colaboradores.

A média de PrP no rio Barigui foi de 62 ng L^{-1} , bem inferior à média de 2700 ng L^{-1} para alguns rios de Sidney, na Austrália (EVANS; DAVIES; MCRAE, 2016). Mizukawa (2016) quantificou o butilparabeno na faixa de $0,04$ a $1,09 \mu\text{g L}^{-1}$, em outros rios de Curitiba, ou seja, também encontrou valores superiores aos encontrados nessa pesquisa (29 ng L^{-1} a 64 ng L^{-1})

O benzilparabeno foi o único parabeno encontrado em quantidades maiores que as esperadas, afinal ele não é muito usado no Brasil. A concentração de BzP variou de 11 ng L⁻¹ a 1269 ng L⁻¹, com uma média de 297 ng L⁻¹. Zgoła-Grześkowiak e seus colaboradores (2016), para a mesma coleta que apresentaram concentrações de parabenos semelhantes às do rio Barigui, obtiveram uma faixa de 2,7 ng L⁻¹ a 8,6 ng L⁻¹.

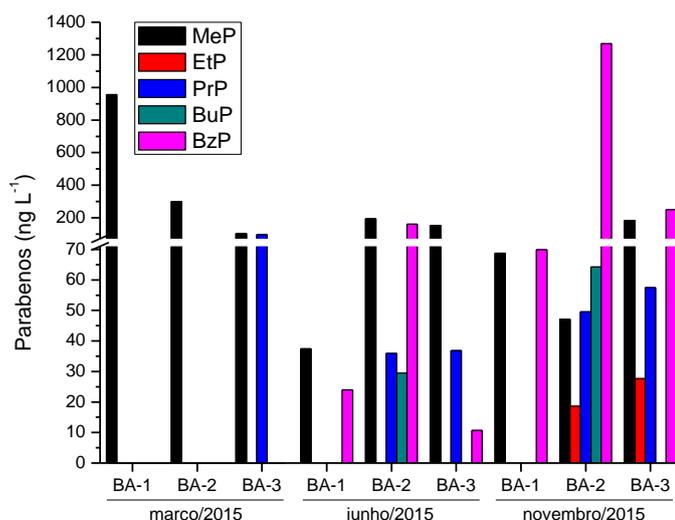


Figura 4.7 - Concentração de parabenos no rio Barigui durante o ano de 2015

A terceira coleta foi a única que todos os parabenos foram detectados, em todos os pontos, entretanto alguns valores ficaram abaixo do limite de quantificação, como é possível ver na Figura 4.7. O final do ano é caracterizado pelo aumento da temperatura, que só volta a baixar próximo ao mês de março, o que pode ser um indicativo no maior consumo de protetores solares nessa época do ano. Além do que nesse período há uma redução das chuvas, quando comparado aos meses de março a julho, possibilitando assim a quantificação de substâncias menos concentradas

As concentrações obtidas para o triclosan, então na Figura 4.8. As duas últimas coletas apresentaram resultado semelhante, com maiores concentrações no ponto BA-2 (677 ng L⁻¹ e 632 ng L⁻¹) e menores no BA-1 (234 ng L⁻¹ e 266 ng L⁻¹). Entretanto em março a concentração no ponto 2 foi a menor de todas, 61 ng L⁻¹. A média de TCS no rio Barigui foi de 410 ng L⁻¹. Nos rios dos Estados Unidos, Bernot e seus colaboradores (2016) obtiveram uma média de 877 ng L⁻¹. Santos et al. (2016) que também estudo o rio Barigui obtiveram concentrações abaixo do limite de detecção até 415 ng L⁻¹.

Os reguladores lipídicos também foram analisados por GC-MS/MS, e seus resultados estão expressos em ng L^{-1} na Figura 4.9. Na primeira coleta só foi quantificado genfibrozila, e a na última só fenofibrato, pois o outro não foi analisado. A média de GEN foi 97 ng L^{-1} , Ide (2014) que estudou o mesmo rio entre novembro de 2012 e setembro de 2013, obteve uma média de $75,3 \text{ ng L}^{-1}$. E para o fenofibrato, a média obtida foi de 44 ng L^{-1} , contra os 295 ng L^{-1} , obtidos nesse trabalho.

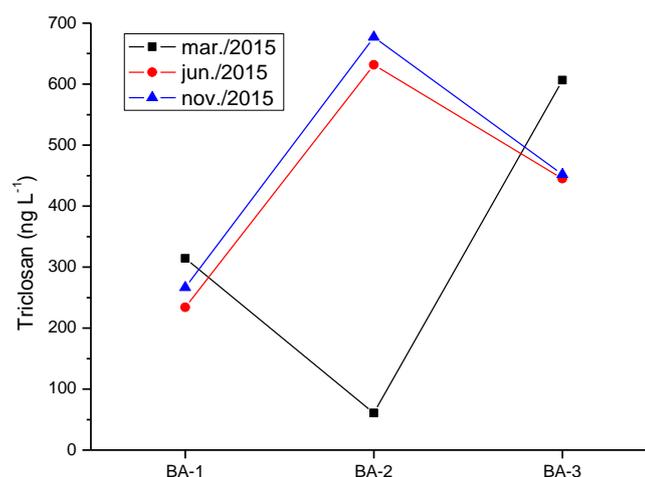


Figura 4.8 - Concentração de triclosan durante o ano de 2015 no rio Barigui

Os valores mais altos de fenofibrato condizem com o fato de que ele é bem mais utilizado que a genfibrozila (DOWNING et al., 2012), sendo assim era esperado estar em maior concentração no ambiente aquático.

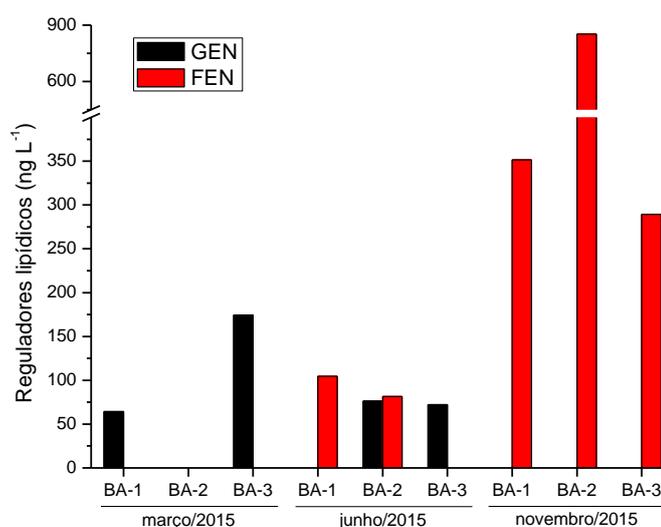


Figura 4.9 - Concentração dos reguladores lipídicos, genfibrozila e fenofibrato, durante o ano de 2015, no rio Barigui

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

Foram detectados os chamados contaminantes emergentes em todos os pontos monitorados do rio Barigui, inclusive no ponto BA-1. Esse ponto é caracterizado por ser próximo a nascente e próximo a captação de água da Sanepar, o que torna a situação ainda mais alarmante.

A frequência de 100 % de detecção da cafeína, por exemplo, caracteriza a constante entrada de esgotos clandestinos e a entrada dos efluentes das três principais estações de tratamento de esgoto da bacia, uma vez que esses micro poluentes são de uso apenas antrópico. A dificuldade de remoção desses contaminantes pelas ETEs, pode ser um dos fatores que expliquem as maiores concentrações de contaminantes emergentes encontrados nos pontos BA-2 e BA-3.

A correlação positiva encontrada da cafeína com o paracetamol indica que a fonte dessas substâncias no meio aquático são similares, possivelmente provenientes do esgoto doméstico. A adição de alguns pontos de amostragem, mais próximos das estações de tratamento, poderiam ajudar a confirmar as fontes.

Com relação a variação das concentrações devido a sazonalidade, não foi possível estabelecer padrões e perceber diferenças significativas entre as campanhas. Entretanto houve um aumento na detecção geral dos compostos e um leve aumento na concentração dos contaminantes analisados por cromatografia gasosa, na última coleta. Isso pode ser resultado de um período de maior estiagem, uma vez que os meses de março a junho são considerados meses chuvosos em Curitiba.

As baixas detecções de alguns analitos são prova das barreiras analíticas, e afirmam a necessidade de aprimorar as técnicas de análise, afim de quantificar concentrações cada vez mais baixas. Além de estudos na parte de validação de metodologias, se faz necessário conhecer o comportamento dessas substâncias nos compartimentos ambientais e o risco que elas causam aos seres vivos.

5 UTILIZAÇÃO DA CAFEÍNA E DA AVALIAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA COMO INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO POR ESGOTOS DOMÉSTICOS, DURANTE MONITORAMENTO DE 24 h NO RIO BARIGUI

RESUMO

São diversos os fatores que influem na qualidade das águas superficiais. Dentre os principais fatores estão a ocupação irregular do solo, descarte inadequado de resíduos, ineficiência e falta de comprometimento com o tratamento de efluentes e com o sistema de coleta de esgoto. Como resultados dessas ações temos aumento da matéria orgânica, nutrientes e diversos contaminantes, que podem causar distúrbios ambientais, tais como a eutrofização, que pode acarretar morte de organismos, além de prejuízos para o ser humano. O monitoramento realizado nesse estudo ocorreu no rio Barigui, sendo amostrados dois pontos, um à montante da Estação de Esgoto Santa Quitéria (ETE) e um ponto à jusante, durante um período de 24 h. Além de algumas das análises convencionais (oxigênio dissolvido, pH, temperatura e nutrientes), foram realizadas análises de espectroscopia UV-Vis e fluorescência, de carbono orgânico e a quantificação da cafeína por cromatografia líquida de alta eficiência. Foi possível observar que o horário das 15 h no ponto à jusante da ETE foi o que apresentou a menor concentração de oxigênio dissolvido ($3,88 \text{ mg L}^{-1}$) e os maiores valores de nitrogênio amoniacal ($9,62 \text{ mg L}^{-1}$), ortofosfato ($0,48 \text{ mg L}^{-1}$) e cafeína ($10,26 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Já às 7 h da manhã no ponto à jusante as concentrações obtidas no ponto BA-J são equiparáveis às obtidas no BA-M nos demais horários. Tanto a cafeína quanto as análises de fluorescência mostraram-se importantes na avaliação da qualidade da água, uma vez que permitem indicar a principal fonte de contaminação, nesse caso esgotos domésticos.

Palavras-chave: HPLC. Fluorescência. MEE. Poluição. Água superficial.

5.1 INTRODUÇÃO

Por muitos séculos, a água foi sinônimo de vida, de pureza e de renovação, porém com a rápida industrialização e com o crescimento demográfico desenfreado houve uma mudança no panorama ambiental. Por se tratar, erroneamente, de um bem renovável, com capacidade de autodepuração, esse elemento essencial para a sobrevivência humana foi totalmente banalizado. O que também pode ser devido à sua ampla distribuição na superfície da Terra, e à falta de preocupação com a qualidade dela. Sendo assim, com o passar dos anos, houve um aumento significativo

no consumo de água e uma diminuição considerável na qualidade da mesma (BRASIL, 2006; CRESTANA; SILVA, 2011).

A falta de conscientização e de condições da população resulta em ocupações irregulares nas encostas de rios, descarte inadequado de resíduos, desgaste do solo, retirada da mata ciliar, ineficiência e falta de comprometimento com o tratamento de efluentes e com o sistema de coleta de esgoto (SODRÉ et al., 2007; MACHADO et al., 2016). Dentre os corpos aquáticos da região de Curitiba que sofrem desse mal, está a Bacia do Barigui, que se encontra bastante degradada, devido às altas cargas de matéria orgânica e de nutrientes provenientes, principalmente, de efluentes domésticos, industriais e estações de tratamento de esgoto, assim como a maioria dos rios da região (ANDREOLI et al., 2000; MENDONÇA, 2004).

Segundo o Instituto Ambiental do Paraná, o rio Barigui é classificado como classe 3 na nascente e fora de classe na foz, variando de poluído a muito poluído (IAP, 2009). Sendo assim, o rio se encontra fora da classe prevista pela Portaria n. 20 de 12 de maio de 1992, da Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente (SUREHMA), que seria classe 2 à montante do parque Barigui e classe 3 à jusante. Tal fato pode ser comprovado com a realização de algumas análises convencionais, como: oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica e química de oxigênio (DBO e DQO), pH, avaliação da concentração de nutrientes e de carbono. Entretanto o monitoramento desses parâmetros isolados não permite estimar as fontes de contaminação no ambiente aquático, apenas auxiliam na caracterização da qualidade do mesmo.

Sendo assim o objetivo desse trabalho foi monitorar por 24 h uma região da bacia do rio Barigui, à montante e à jusante de uma estação de tratamento de esgoto. Foram analisados alguns parâmetros tradicionais indicadores de qualidade, juntamente com um monitoramento mais completo de matéria orgânica, com análises de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e espectroscopia de emissão de fluorescência. Também foi quantificada a concentração de cafeína, que atualmente é considerada um indicador de contaminação antrópica, a fim de correlacionar resultados, para caracterizar a matéria orgânica e identificar possíveis fontes de contaminação.

5.1.1 Parâmetros Físicos e Químicos

A resolução do CONAMA n. 375, de 17 de março de 2005 estabelece limites para alguns parâmetros de qualidade da água, referente a classe do corpo aquático. Entre esses parâmetros abióticos estão o pH, o oxigênio dissolvido e os nutrientes.

O pH, potencial hidrogeniônico, influencia na vida aquática, pois altera a solubilidade e/ou o equilíbrio de diversas substâncias, podendo torná-las mais tóxicas em determinadas situações. Por exemplo, o aumento do pH favorece a formação de amônia molecular, que é mais tóxica que a ionizada. Por esse motivo, o CONAMA n. 357 diferencia os limites para nitrogênio amoniacal total nos ambientes aquáticos. Outro exemplo é referente aos metais, que acabam sendo precipitados em condições básicas, o que reduz a biodisponibilidade deles no ambiente. O pH também interfere na concentração de matéria orgânica e de nutrientes na coluna d'água (ESTEVES, 2011; GONÇALVES; SILVÉRIO; SOARES, 2011; MIZUKAWA, 2012; BARBIERI; MARQUES; BONDIOLI, 2014).

Assim como o pH, o oxigênio está intimamente ligado com a vida dos organismos e também com a solubilidade dos nutrientes, sendo dessa forma é um dos principais gases dos ecossistemas aquáticos. As principais fontes de oxigênio dissolvido são a fotossíntese e a difusão da atmosfera, e o consumo ocorre durante a respiração dos organismos aquáticos, perdas para a atmosfera e pela oxidação tanto de matéria orgânica quanto inorgânica. Outros fatores que afetam na concentração desse gás, são: a temperatura, fluxo da água, pressão atmosférica e as atividades antrópicas (ESTEVES, 2011; KALE, 2016).

Os nutrientes, apesar de serem importantes para o funcionamento da vida aquática, quando estão em excesso se tornam prejudiciais, podendo causar eutrofização. Dentre os nutrientes estão o nitrogênio e o fósforo, que se quantificados corretamente podem indicar poluição doméstica ou agropecuária. (CARMOUZE, 1994; MANUEL, 2014).

O nitrogênio é um dos principais elementos dos ambientes aquáticos, pois sua falta pode ser limitante na produção primária. Esse nutriente está presente nesses ambientes em diversas formas, entre elas o próprio nitrogênio molecular dissolvido, compostos orgânicos e sob a forma dos íons amônio, nitrato e nitrito (ESTEVES, 2011; MIZUKAWA, 2012). O nitrogênio amoniacal é mais abundante em ambientes

anaeróbios e assim como o nitrato é uma das formas de nitrogênio mais importante nesses ecossistemas, pois são facilmente assimiláveis pelos produtores primários. O nitrito é a forma encontrada nas menores concentrações e assim como a amônia é tóxico para os organismos aquáticos e para o homem (ESTEVES, 2011). Essas formas de são muito comuns em rios em regiões agrícolas ou que possuam um grande aporte de efluentes domésticos ou industriais ricos em nitrogênio (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

O fósforo assim como o nitrogênio é essencial para a vida, uma vez que está relacionado à produção de energia primária e com a estrutura celular (MANSOR, 2005). A fonte desse nutriente no ambiente pode ser tanto natural como artificial. Entre os processos naturais estão o intemperismo de rochas, mobilização do sedimento e chuvas e deposição de material particulado. Já os artificiais são principalmente o aporte de efluentes domésticos e industriais não tratados e a deposição de particulados de origem antrópica (ESTEVES, 2011). É geralmente encontrado nos ambientes aquáticos sob a forma de ortofosfato, entretanto são diversos os fatores que interferem na concentração desse nutriente, entre eles: pH, temperatura, densidade populacional de organismos vivos, concentração de oxigênio, estratificação térmica, potencial Redox, concentrações de cátions metálicos, teor de matéria orgânica, precipitações, luminosidade e ventos (ANDREOLI; CARNEIRO, 2005; ROLAND; CESAR; MARINHO, 2005).

5.1.2 Matéria Orgânica

As fontes de carbono nos ambientes aquáticos são diversas, divididas entre orgânicas e inorgânicas. Dentre as orgânicas estão o carbono orgânico dissolvido (COD), que engloba substâncias húmicas e as não húmicas (compostos nitrogenados, lipídeos, carboidratos, vitaminas, enzimas e outros). O COD é importante nos sistemas aquáticos, pois além de fornecer energia para todas as formas de vida, é responsável por precipitar e/ou adsorver tanto nutrientes essenciais quanto contaminantes, como é o caso dos HPAs (ESTEVES, 2011).

Outra classificação, proposta por Zumstein e Buffle (1989), é que a matéria orgânica natural (MON) pode ser dividida em dois grupos: matéria orgânica lábil e a matéria orgânica refratária, a qual pode ser tanto matéria orgânica pedogênica (MORP), quanto aquagênica (MORA). A MORP é caracterizada pela maior proporção do grupo funcional aromático, e geralmente tem origem no solo (alóctone); a MORA possui maior quantidade de cadeias alifáticas, e origina-se da biota aquática (autóctone).

Para estimar as possíveis fontes e estrutura do carbono orgânico no ambiente são empregados diversos métodos. Entre eles está a correlação entre o COD e a absorvância em espectroscopia UV-Vis no comprimento de onda de 254 nm, que indica a presença de substâncias aromáticas, principalmente MORP, como ácidos húmicos e ácidos fúlvicos (KORSHIN; LI; BENJAMIN, 1997; AZEVEDO, 2008; ZHENG et al., 2016).

De acordo com Westerhoff e Anning (2000), normalizando os espectros de absorção em 254 nm (em m^{-1}) com a concentração de carbono orgânico dissolvido (em $mg L^{-1}$) têm-se a absorvância específica na região do ultravioleta (SUVA, *Specific UV Absorbance*). Ou seja, dividindo um pelo outro, podemos por meio dos valores obtidos estimar a fonte do COD. Valores próximos a $1,2 mg L^{-1}$ indicam que a fonte mais provável é a autóctone ou referente a efluentes industriais ou domésticos, entretanto se o valor for próximo a $4,4 mg L^{-1}$ provavelmente, se trata de ácidos fúlvicos.

Outra relação muito utilizada é a normalização da absorvância em 285 nm (em cm^{-1}) pelo COD (em $g L^{-1}$), A_{285} . Esta relação foi proposta por Rostan e Cellot (1995) e indica a composição do COD. Quando o valor for menor que $10 L g^{-1}$ há o predomínio de carbono alifático, entretanto se o valor for próximo a $20 L g^{-1}$ há predominância de ácidos fúlvicos.

Por meio da análise da matriz de excitação-emissão (MEE), resultante dos espectros de emissão em diferentes comprimentos de onda, também é possível determinar a fonte do carbono orgânico. Picos específicos de cada substância (Tabela 5.1), como triptofano, tirosina, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, podem ajudar a caracterizar a estrutura do carbono orgânico dissolvido em uma matriz complexa (COBLE, 1996; BAKER, 2001; BREHM; RICHTER; AZEVEDO, 2012). Parlanti et al. (2000) confirmaram que os compostos semelhantes às proteínas podem ter origem

no metabolismo de algas e organismos marinhos em regiões com interferência antrópica.

Tabela 5.1 – Principais picos de MEE relacionados com a matéria orgânica

Pico	Excitação	Emissão	Possível Fonte
A	260 nm	380-460 nm	Substâncias húmicas terrestres
C	350 nm	420-480 nm	Substâncias húmicas terrestres
M	312 nm	380-420 nm	Substâncias húmicas marinhas
T ₁	275 nm	340 nm	Materiais semelhantes às proteínas (Triptofano)
T ₂	225 nm	340 nm	Materiais semelhantes às proteínas (Triptofano)
B	275 nm	310 nm	Materiais semelhantes às proteínas (Tirosina)

Fonte: Coble (1996); Hudson, Baker e Reynolds (2007).

5.1.3 Cafeína

A cafeína, 1,3,7-trimetilpurina-2,6-diona ou 1,3,7-trimetilxantina (Figura 5.1) é uma substância produzida por mais de 60 espécies de vegetais, podendo ser encontrada em diferentes partes das plantas, sendo as mais conhecidas: grãos de café e cacau, nas folhas do chá, nos frutos do guaraná e na noz-de-cola. Conseqüentemente esse composto está presente em diversos alimentos, bebidas e medicamentos (BARONE; ROBERTS, 1996; EFSA NDA PANEL, 2015).

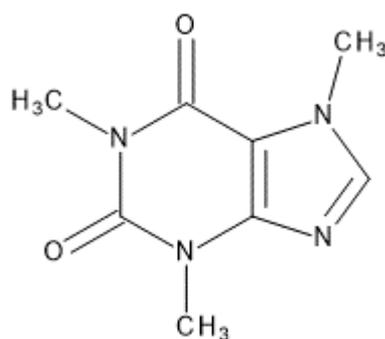


Figura 5.1 - Molécula da cafeína

Esse composto é uma base fraca, solúvel em água (Tabela 5.2), que quando ingerida é praticamente toda absorvida pelo organismo, atingindo concentrações máximas no plasma sanguíneo após 30 a 120 minutos e meia-vida de 3 a 5 horas em

adultos. No fígado ela é fortemente oxidada, e acaba sendo metabolizada. A perda dos radicais metílicos 1, 3 e 7 originam respectivamente, a teobromina (11%), a paraxantina (80%) e a teofilina (4%), e 5 % é referente à hidroxilação do C-8. Apenas 1% da cafeína consumida é excretada na sua forma inalterada, o restante é uma mistura de metilxantinas, ácidos úricos metilados e uracilas acetiladas (AZAMBUJA, 2004; HAKOOZ, 2009; HSDB, 2016).

Tabela 5.2 - Propriedades físicas e químicas da cafeína

	Fórmula Molecular	Massa Molecular	pKa (a 25 °C)	Log Kow	Solubilidade em água (a 25 °C)	Meia-vida (ambiente)
Cafeína	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	194,191 g mol ⁻¹	14,0	-0,07	21,6 g L ⁻¹	± 20 h

Fonte: HSDB (2016).

Apesar de ser uma molécula de rápida degradação, tanto no ambiente aquático (20 h) quanto no corpo humano (5 h), a presença constante dela em compartimentos ambientais pode ser explicada pelo seu alto consumo. O consumo de café torrado e moído no Brasil é de 4,90 kg hab⁻¹ ano⁻¹, equivalente a 81 litros hab⁻¹ ano⁻¹. Ou seja, em média 20,5 milhões de sacas (60 kg) por ano, apenas abaixo da União Europeia (41,6) e dos Estados Unidos (24,4) (ABIC, 2016; ICO, 2016).

Por ser bastante consumido e por esse motivo estar sempre presente no ambiente, esse composto passou a ser muito utilizado em várias partes do mundo como um traçador de contaminação antrópica em diversos compartimentos ambientais, como pode ser visto na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Determinação de cafeína em diversos compartimentos ambientais dispersos pelo mundo

País	Compartimento Ambiental	Faixa de concentração	Fonte
Canadá	Lago	0,005 – 0,077 µg L ⁻¹	KURISSERY et al., 2012
	Sedimento	1300 – 47800 µg kg ⁻¹	
Indonésia	Rio	n.d. – 8900 ng L ⁻¹	DSIKOWITZKY et al., 2016, no prelo
	Mar	n.d. – 100 ng L ⁻¹	
Eslovênia	Lençol freático	n.d. – 18,9 ng L ⁻¹	KOROŠA; AUERSPERGER; MALI, 2016
	Rio	31 – 108,4 ng L ⁻¹	
Japão	Rio	4,4 – 370 ng L ⁻¹	KIGUCHI; SATO; KOBAYASHI, 2016
Austrália	Piscina	n.q. – 1540 ng L ⁻¹	TEO; COLEMAN; KHAN, 2016
Brasil	Água potável	n.d. – 2769 ng L ⁻¹	MACHADO et al., 2016

n.d. = não detectado; n.q. = não quantificado

Além do que, a cafeína apresenta as características necessárias para ser um marcador de poluição, que são: a alta solubilidade em água, um baixo coeficiente octanol-água e uma insignificante volatilidade (FROEHNER et al., 2010).

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Área de Estudo

A Bacia do Rio Iguaçu possui 70.800 km², sendo que aproximadamente 55 mil km² dessa área encontram-se no estado do Paraná, ocupando 28 % do estado. Ela possui alta demanda de recursos hídricos, sendo responsável por 80,43 % da água destinada para abastecimento público do estado (SEMA, 2013). De acordo com a Resolução Nº 49 de 2006, do Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Paraná (CERH / PR), a Bacia do Iguaçu está dividida em 3 Unidades Hidrográficas de Gestão de Recursos Hídricos: Baixo Iguaçu, Médio Iguaçu e Alto Iguaçu.

É uma bacia populosa, com aproximadamente 4,5 milhões de pessoas, sendo que 85,33 % dessas estão concentradas nas cidades, principalmente em Curitiba e Região Metropolitana. Essa região corresponde ao Alto Iguaçu, que engloba os afluentes da Bacia do Alto Ribeira. Essa Unidade Hidrográfica é dividida em 65 sub-bacias, sendo que uma delas corresponde a Bacia do Rio Barigui (SUDERHSA, 2002).

A bacia do Barigui tem 279 km², englobando parte dos municípios de Curitiba, Araucária e Almirante Tamandaré, onde está a nascente do rio Barigui. O rio tem 66 km de extensão e sentido norte-sul, sendo que na cabeceira encontra-se o aquífero Karst, um dos mananciais de abastecimento da região e sua foz desemboca na margem direita do rio Iguaçu, em Araucária. (SUDERHSA, 2002; IAP, 2009).

Há uma estimativa de que em 2020 a bacia seja habitada por aproximadamente 860 mil pessoas. Entretanto em 2009 só havia tratamento de 64 % de todo esgoto produzido, e apenas 82 % dos estabelecimentos possuíam coleta de esgoto (SUDERHSA, 2002; IAP, 2009).

Para o tratamento do esgoto produzido na região há a Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Santa Quitéria. Ela fica localizada na parte central da bacia em Curitiba, que é a região mais populosa por ser bem urbanizada, com várias residências e comércios (SUDERHSA, 2002; IAP, 2009).

A ETE atende 190.000 habitantes e opera com vazão média de 420 L s⁻¹. O tratamento é dividido em duas etapas: tratamento preliminar, para a remoção de sólidos grosseiros, e o tratamento secundário, que consiste na passagem do esgoto por reatores anaeróbios de leito fluidizado (RALFs), com volume de 2.000 m³ e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 8 h. O sistema contém flutuadores para retirar os sólidos suspensos, o lodo biológico não é recirculado e o efluente tratado é despejado no rio Barigui (BILOTTA; ROSS, 2016).

5.2.2 Amostragem

Foi realizada uma coleta no dia 28 de junho de 2016, durante 24 h, com a finalidade de representar todas as horas de um dia. Dois pontos foram monitorados, um à montante da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Santa Quitéria, chamado de BA-M, e outro à jusante, BA-J. A campanha teve início às 7 h do dia 28 e terminou às 5 h do dia seguinte. Foram realizadas amostragens compostas, sendo que em cada período de 2 horas, foram coletadas 3 amostras em intervalos de tempo de 1h, 30 minutos e 30 minutos. Essas três amostras foram misturadas para produzir a amostra composta, resultando em 12 amostras para cada ponto de coleta. Na Tabela 5.4 consta a composição detalhada, com os horários de coleta para o ponto BA-M, sendo que a diferença para o ponto BA-J é um acréscimo de 15 minutos em cada fração, devido ao tempo de coleta e o tempo de locomoção entre um ponto e outro.

Tabela 5.4 - Horário da coleta das frações das amostras compostas

	Amostras											
	BA-M1	BA-M2	BA-M3	BA-M4	BA-M5	BA-M6	BA-M7	BA-M8	BA-M9	BA-M10	BA-M11	BA-M12
Hora de coleta		8:00	10:00	12:00	14:00	16:00	18:00	20:00	22:00	24:00	2:00	4:00
		8:30	10:30	12:30	14:30	16:30	18:30	20:30	22:30	24:30	2:30	4:30
		7:00	9:00	11:00	13:00	15:00	17:00	19:00	21:00	23:00	1:00	3:00

Na Figura 5.2 é possível visualizar as fotos dos lugares amostrados.



Figura 5.2 - Fotos dos pontos amostrados, BA-M e BA-J, no Rio Barigui.

A **Erro! Autoreferência de indicador não válida.** e a Figura 5.3 são referentes a localização deles, como ambos são localizados à jusante do parque Barigui, eles são classificados como classe 3 (SUREHMA, 1992).

Tabela 5.5 - Localização dos pontos amostrados, BA-M e BA-J, no Rio Barigui

Coleta	Ponto	Distância da ETE*	Graus, minutos e segundos		Graus decimais	
			Latitude S	Longitude O	Latitude	Longitude
24 h	BA-M	450 m	25°27'34.6"	49°19'07.4"	-25.459616	-49.318724
	BA-J	150 m	25 °27'54.2"	49°19'13.0"	-25.465046	-49.320268

*Distância aproximada do ponto amostrado até o local de lançamento da ETE Santa Quitéria

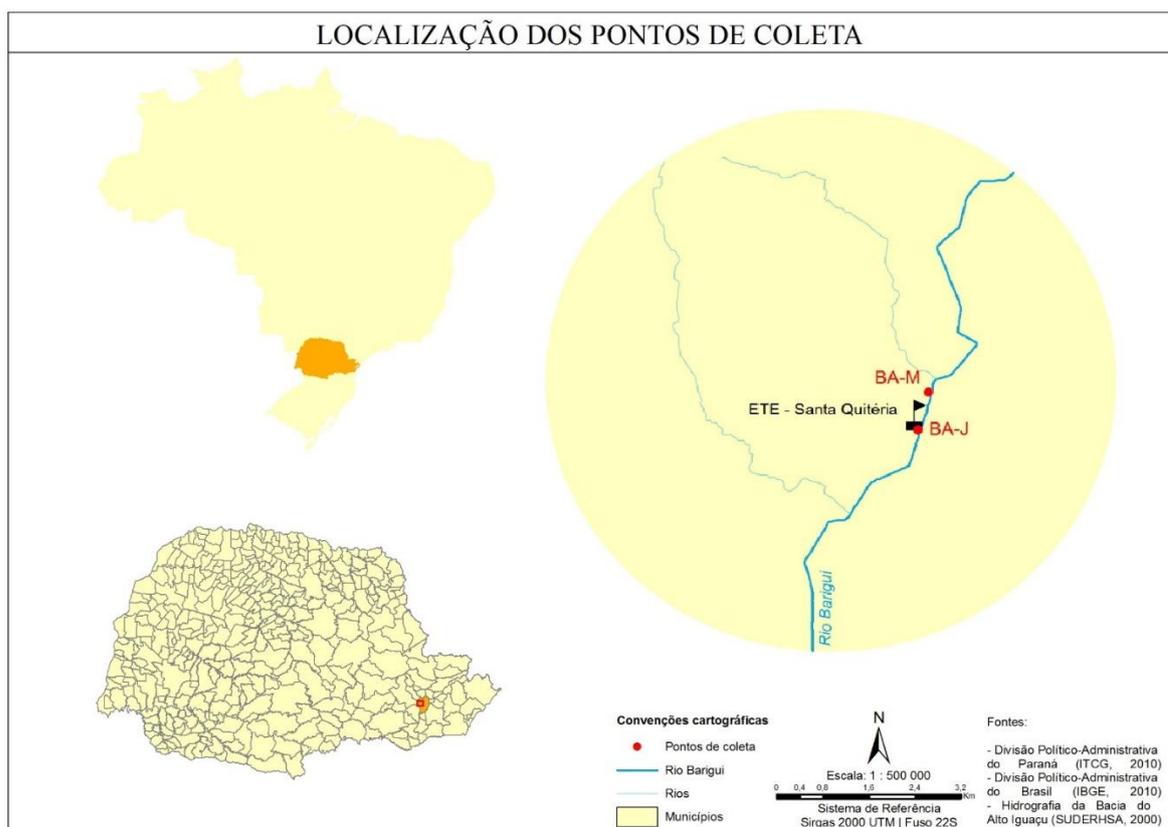


Figura 5.3 - Localização dos pontos amostrados, BA-M e BA-J, e da ETE Santa Quitéria, no Rio Barigui

As amostras de água foram coletadas com uma garrafa de Van Dorn. Foram coletadas frações de 1,3 L em cada horário especificado anteriormente (Tabela 5.4 - , e misturadas em uma garrafa âmbar de 4 L. A mistura das 3 frações compõem uma amostra, exceto para a amostra das 7 h da manhã, que foi coletado o volume total de uma só vez, 3,9 L. As 24 garrafas foram descontaminadas com etanol 5 % (v/v), enxaguadas e secas em estufa (100 °C), posteriormente foram lavadas com 20 mL de acetona e secas em estufa novamente (100 °C).

Para a análise da matéria orgânica, seguiu-se a mesma regra da composição citada anteriormente, porém foram coletadas 3 alíquotas de 15 mL que foram filtradas em campo com uma membrana de nylon de 0,45 µm. As amostras foram condicionadas em frascos âmbar de vidro de 50 mL, previamente calcinados na mufla a 550 °C por 4 h.

Com a sonda multiparâmetros (Hanna, modelo HI9828) foi medido em campo a temperatura da água, saturação de oxigênio, oxigênio dissolvido, pH, condutividade,

sólidos totais dissolvidos, salinidade e potencial de óxido-redução. A turbidez foi medida com o turbidímetro da marca Hanna, modelo, HI98703.

5.2.3 Análise de Nutrientes e Matéria Orgânica

A maioria das análises foram realizadas no Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA), do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi), na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). A determinação de carbono orgânico foi realizada no laboratório de Instrumentação, da UTFPR.

Todas as amostras foram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm e todas as análises foram realizadas em triplicata. As séries de nitrogênio e de fósforo foram efetivadas de acordo com a Tabela 5.6, todas quantificadas por espectroscopia UV-Vis, utilizando um espectrofotômetro Cary 50, da marca Varian.

Tabela 5.6 - Métodos utilizados para a análise dos nutrientes

Análise	Princípio do Método	Fonte
Nitrogênio Amoniacal	Fenato	APHA (2005)
N-Nitrito	N-(1-naftil) etilenodiamina	APHA (2005)
N-Nitrato	Redução por cádmio	APHA (2005)
Ortofosfato	Ácido ascórbico	APHA (2005)

A análise de nitrogênio amoniacal consiste na formação de indofenol, um composto azul, formado a partir da reação da amônia com o hipoclorito e o fenol, catalisada pelo nitroprussiato, quantificado em 640 nm. A análise de nitrito tem como princípio a sua reação com a sulfanilamida em meio ácido que gera um sal que reage com o cloridrato de N-(1-naftil) etilenodiamina (NED) formando um composto de coloração vermelha, que absorve em 543 nm. O nitrato foi reduzido a nitrito por meio de uma coluna de cádmio ativada com uma solução de sulfato de cobre e foi analisado por colorimetria como explicado anteriormente.

A determinação do ortofosfato consiste na reação dele com o molibdato de amônio e com o tartarato de antimônio e potássio, e posterior redução do composto formado pelo ácido ascórbico, originando uma substância com absorção em 880 nm.

Os valores de carbono orgânico dissolvido foram obtidos utilizando-se um analisador de carbono orgânico HiPerTOC, da Thermo Scientific. A caracterização da matéria orgânica foi realizada por espectroscopia de fluorescência e UV-Vis.

Para a análise de fluorescência foi utilizado o aparelho Varian Cary Eclipse, com velocidade de varredura de 240 nm min⁻¹ e fenda de 5 nm. Foram obtidos espectros: de emissão de 250 nm a 600 nm com excitação de 314 nm e 370 nm; espectros sincronizados, com varredura de excitação de 250 a 700 nm ($\Delta\lambda = 18$ nm); espectros de matriz excitação-emissão (MEE) com varredura da emissão de 200 nm a 600 nm e da excitação de 200 a 600 nm. Foi utilizada cubeta de quartzo de 1 cm e água ultra pura como branco.

Os espectros da absorbância na região do ultravioleta e visível foram obtidos na faixa de 200 a 800 nm por espectroscopia utilizando cubeta de quartzo de 1 cm e água ultra pura como branco.

5.2.4 Análise da Cafeína

Os padrões e as amostras foram preparados no LEAQUA e a análise cromatográfica foi no NIPTA, ambos na UTFPR. O padrão de cafeína utilizado foi da marca Sigma. Os solventes utilizados foram de grau HPLC da marca J. T. Baker, sendo eles: acetonitrila, metanol, hexano e acetona. A água ultrapura foi obtida por um sistema purificador Mili-Q[®]. Para o preparo das amostras foram utilizados cartuchos Supel[™]- Select HLB SPE da marca Supelco, com 500 mg de adsorvente e com capacidade de 12 mL em volume.

Um fluxograma com as etapas do procedimento analítico de extração, detecção e quantificação da cafeína pode ser visualizado na Figura 5.4.

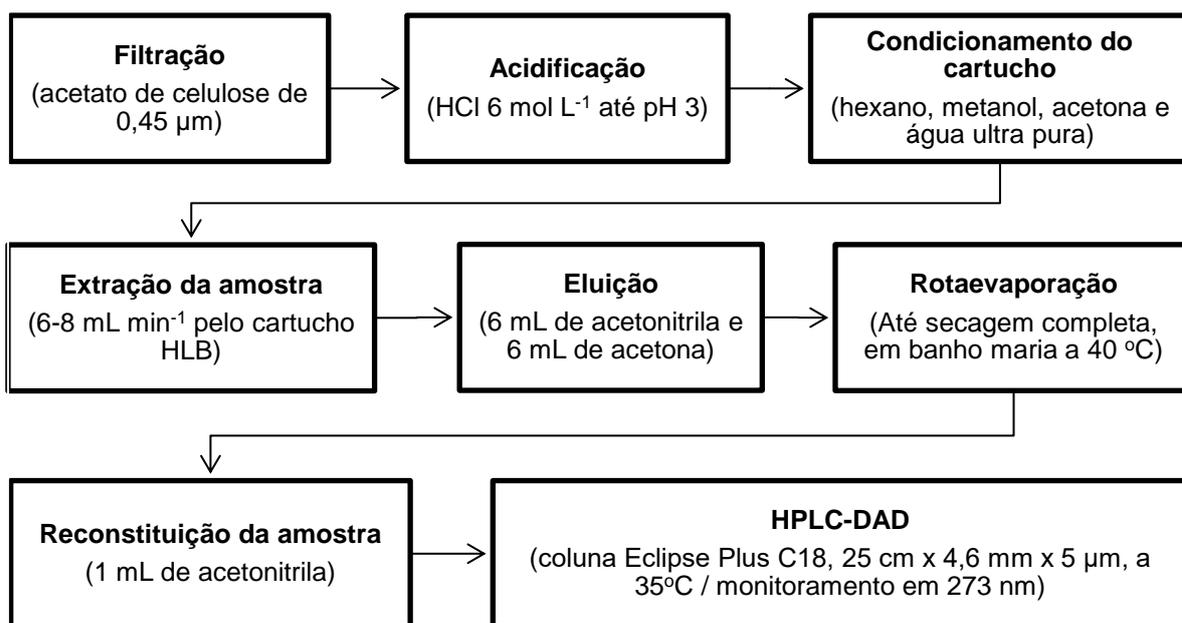


Figura 5.4 - Fluxograma do procedimento analítico para determinar a cafeína

As amostras foram previamente filtradas com membrana de acetato de celulose de 0,45 µm, para depois ter seu pH corrigido para 3 com ácido clorídrico (6 mol L⁻¹).

Um litro de cada amostra passou por um cartucho de extração em fase sólida, com vazão aproximada de 7 mL por minuto. Os cartuchos foram anteriormente condicionados com 6 mL de hexano, 6 mL de acetona, 6 mL de metanol e 6 mL de água ultra pura acidificada, sob as mesmas condições utilizadas nas amostras. Após a passagem das amostras, os cartuchos foram secos a vácuo e as amostras foram eluídas em balões de fundo chato com 6 mL de acetonitrila e 6 mL de acetona.

As amostras foram rotaevaporadas em banho maria (40 °C), e então foram reconstituídas com 1 mL de acetonitrila utilizando ultrassom para redissolução. O extrato foi armazenado em vials descontaminados. Ao final do preparo da amostra, esta teve sua concentração aumentada 1000 vezes.

A cafeína foi quantificada por cromatografia líquida, utilizando um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*) da Agilent modelo 1260, equipado com uma bomba quaternária de 600 bar, uma coluna octadecilsilano (Eclipse Plus C18) com 5 µm de diâmetro de partícula, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno a 35 °C, e um detector com arranjo de fotodiodos (DAD, *Diode Array Detector*), modelo 1260. A fase móvel utilizada foi acetonitrila e água acidificada (1:1, v/v), o comprimento de onda monitorado foi 273 nm e o tempo de corrida cromatográfica foi 12 minutos (IDE, 2014b).

5.3 RESULTADOS

5.3.1 Parâmetros Físicos e Químicos

A coleta de 24 h foi transferida do dia 22, para o dia 28 de junho, pois foi o quinto dia consecutivo sem chuvas, no mês. O dia permaneceu claro e sem chuva, e a variação de temperatura foi ampla, o que influenciou bastante na temperatura da água, que está representada na Figura 5.5. A temperatura no ponto à jusante da ETE foi superior à obtida à montante (de 0,1 a 0,6 °C), provavelmente devido ao processo do tratamento do efluente na ETE.

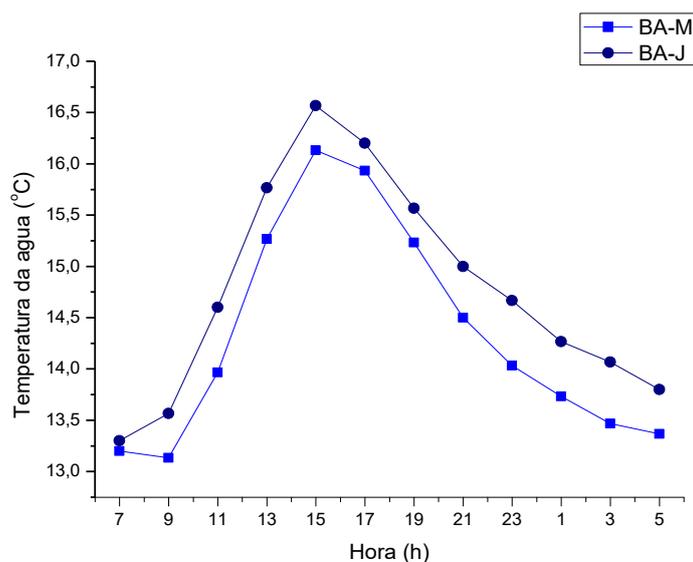


Figura 5.5 - Variação da temperatura da água

Segundo a Resolução n. 357 de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), para um rio considerado classe 3 o oxigênio dissolvido (OD) não pode ser inferior a 4 mg L⁻¹ para nenhuma amostra. Sendo assim, pela Figura 5.6, percebe-se que o valor para OD foi extrapolado em duas amostras à jusante da ETE, a das 15 h com 3,88 mg L⁻¹ e das 19 h com 3,86 mg L⁻¹. Esses valores baixos obtidos à jusante da ETE devem-se ao tipo de tratamento empregado, pois o sistema utilizado, segundo Alves et al. (2004), é o Reator Anaeróbio de Lodo Fluidizado (RALF).

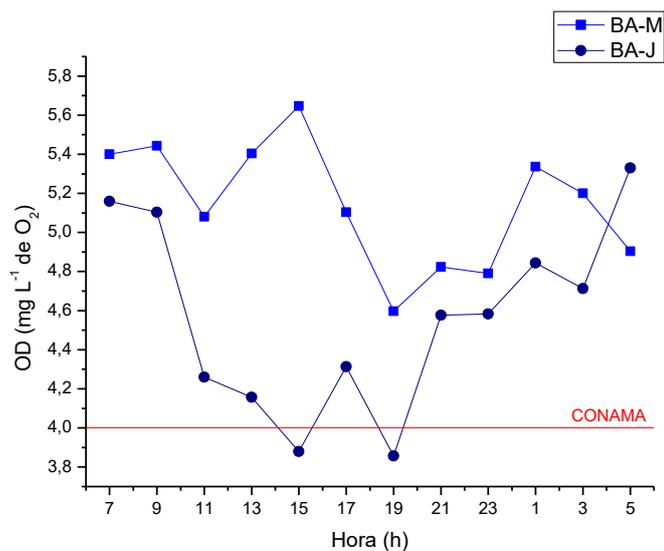


Figura 5.6 - Variação do oxigênio dissolvido

Em termos de nitrogênio amoniacal (N-NH_3 e/ou N-NH_4^+), de acordo com o CONAMA 357, ele não pode ser maior que $13,3 \text{ mg L}^{-1}$ para amostras com pH menor ou igual a 7,5 e $5,6 \text{ mg L}^{-1}$ para amostras com pH entre 7,5 e 8. Tendo em vista os limites estabelecidos pode-se afirmar que todos os pontos à montante da ETE estão de acordo com a norma, pois nenhum deles ultrapassou os $5,6 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 5.7).

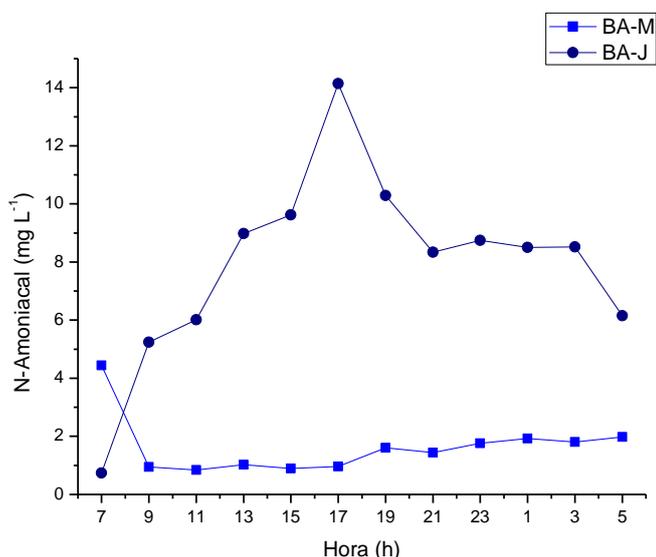


Figura 5.7 – Variação da concentração de nitrogênio amoniacal

A média dos resultados de nitrogênio amoniacal obtidos para o ponto à jusante da ETE durante a campanha de 24 h foi $7,94 \pm 3,24 \text{ mg L}^{-1}$ e à montante foi $1,63 \pm 0,98 \text{ mg L}^{-1}$. Ide (2014b) observou o valor de $10,92 \text{ mg L}^{-1}$ em novembro de 2012, $4,71$

mg L⁻¹ em fevereiro de 2013 e 9,39 mg L⁻¹ em setembro de 2013, na mesma localização do BA-J. Kramer (2012) encontrou $7,80 \pm 4,43$ mg L⁻¹ de média para 3 pontos no rio Barigui, um deles coincide com o BA-J, corroborando assim com os resultados aqui obtidos.

Entretanto para os pontos à jusante (Figura 5.8), devido os diferentes valores de pH das amostras, tornou-se difícil a visualização dos limites para esse parâmetro. As amostras de J3 a J7, que correspondem ao período das 11 h até às 19 h, e a amostra J12, das 5 h, estão fora dos limites do CONAMA para rios de classe 3. Nessas amostras o pH entre 7,5 e 8 e os valores de nitrogênio amoniacal foram superior a 5,6 mg L⁻¹.

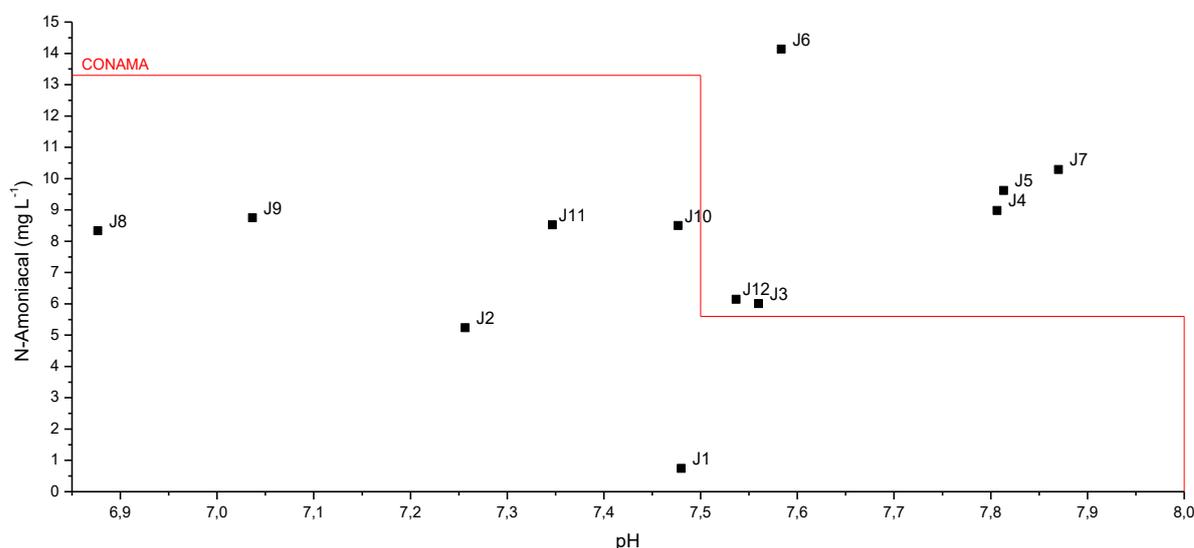


Figura 5.8 - Valores de nitrogênio amoniacal versus pH para os pontos à jusante da ETE

Os pontos amostrais BA-M/J (montante e jusante) ficam entre os pontos de monitoramento do Instituto das Águas do Paraná, o AI60 e o AI61. Ambos já apresentaram violações a norma nesses dois quesitos (OD e N-NH₄⁺) em 2009, além de DBO, fósforo total, surfactantes, cobre, zinco e *Escherichia coli*, comprovando que o rio, nesse trecho, não se enquadra mais na classe 3, e sim no mínimo na classe 4 (IAP, 2009).

Com relação ao ortofosfato (P-PO₄³⁻) as maiores concentrações foram à jusante da ETE, com um máximo em 0,48 mg L⁻¹ às 15h (Figura 5.9). Kramer (2012) obteve uma média de aproximadamente 0,30 mg L⁻¹ no rio Barigui em junho de 2011, visto

que a coleta dele foi no mesmo mês e abrange alguns pontos menos e outros mais impactados. Este valor foi condizente aos encontrados na campanha de 24 h.

Apenas no primeiro ponto, coletado às 7 h da manhã, foi observado concentração maior à montante, o que se repetiu nas análises de carbono orgânico, nitrogênio amoniacal e na maioria dos contaminantes emergentes. Isso deve-se provavelmente pelo fato de que durante a madrugada, como a quantidade de esgoto produzido diminui, a eficiência da ETE aumenta, e ela consegue cumprir com seu propósito, reduzindo consideravelmente a concentração dos parâmetros analisados. Outra suposição seria que nesse horário o volume de esgoto despejado diretamente no rio seja maior, aumentando assim as concentrações obtidas no ponto BA-M.

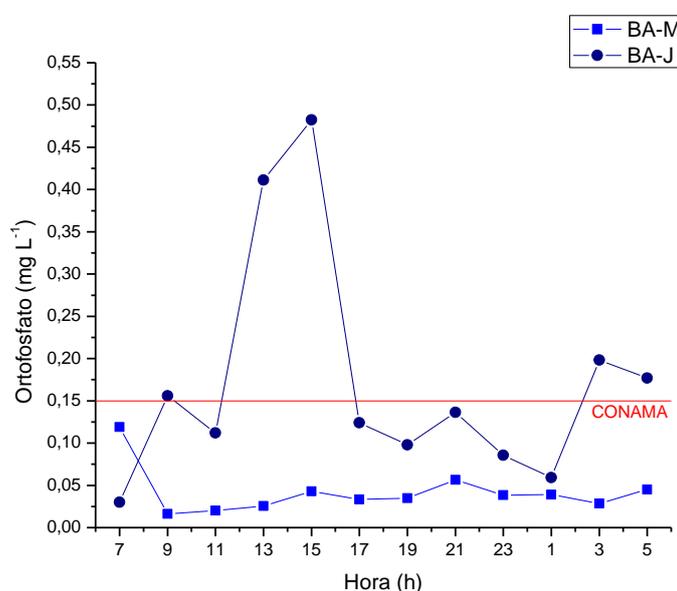


Figura 5.9 – Variação da concentração do ortofosfato

Segundo o CONAMA, o limite para fósforo total em um ambiente lótico de água doce e de classe 3 é $0,15 \text{ mg L}^{-1}$. Apesar dessa análise não ter sido feita, percebe-se que apenas com o resultado de ortofosfato esse valor já foi extrapolado em 5 amostras, J2, J4, J5, J11 e J12, que correspondem às 9 h, 13 h, 15 h, 3 h e 5 h, respectivamente. Além do que, num ambiente aquático, diversas outras formas além da fração inorgânica dissolvida, desse nutriente, podem estar presentes, entre elas há o fósforo orgânico e inorgânico particulado (partículas maiores que $1,6 \mu\text{m}$) e o fósforo orgânico dissolvido (originário da degradação da matéria orgânica e da excreção de

organismos planctônicos), além de fosfinas e outras formas mais instáveis (ROLAND; CESAR; MARINHO, 2005; ESTEVES, 2011).

Na Figura 5.10 constam as concentrações do íon nitrito. Este foi o único contaminante que apresentou o padrão oposto aos demais, pois os maiores resultados obtidos foram encontrados à montante da ETE. Isso ocorreu por dois aspectos: 1) devido ao tratamento anaeróbico adotado na ETE, onde o meio se torna redutor e o nitrito acaba sendo convertido para nitrogênio amoniacal, o que também explica o aumento dessa fração; 2) à montante por ter mais oxigênio dissolvido, o N-amoniacal é oxidado a nitrato, tendo o nitrito como intermediário e neste caso, maior concentração. Outro indicativo disso é que o nitrogênio amoniacal e o nitrito apresentaram correlação negativa ($r = -0,74$; $p < 0,0001$; $n = 24$).

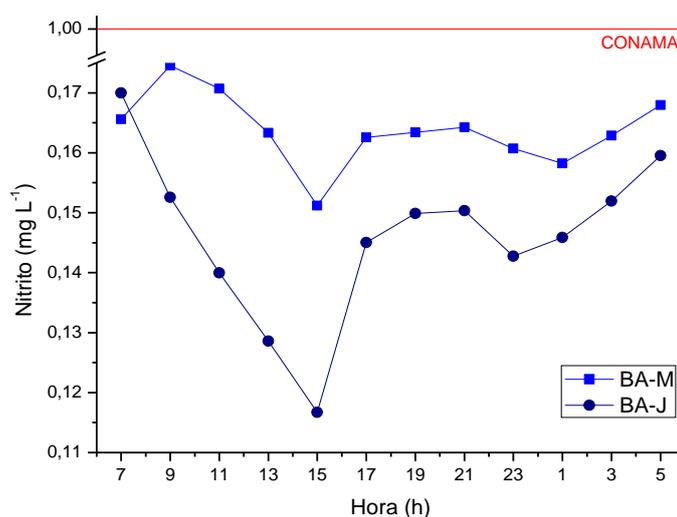


Figura 5.10 – Variação da concentração de nitrito

A média de todas as concentrações de nitrito obtidas na coleta de 24 h foi $0,155 \pm 0,014 \text{ mg L}^{-1}$, valor que está dentro do limite de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ proposto pelo CONAMA, para rios classe 3. O valor obtido também condiz com o resultado obtido por Kramer et al. (2015) de $0,17 \pm 0,04 \text{ mg L}^{-1}$ para o mesmo rio. Entretanto a média deles foi composta por 4 coletas em 2011, de 4 pontos amostrais, analisados em triplicata, sendo que um dos pontos corresponde ao BA-J e os demais foram dois pontos à montante e um à jusante.

5.3.2 Matéria Orgânica

Os valores das variações das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) constam na Figura 5.11. Diferente da maioria dos outros parâmetros analisados, a concentração de COD não aumentou significativamente no ponto à jusante (BA-J), comparado ao ponto à montante (BA-M). Isso ocorreu possivelmente pelo fato da ETE apresentar uma certa eficiência na remoção da matéria orgânica, provavelmente resultando na queda da concentração para $15,37 \pm 0,34 \text{ mg L}^{-1}$ às 9h. Contudo o maior valor obtido também foi à jusante, $27,19 \pm 0,09 \text{ mg L}^{-1}$ às 19 h, o que, provavelmente, foi resultado de um aporte de esgoto na ETE com alta carga de matéria orgânica em relação as demais horas amostradas.

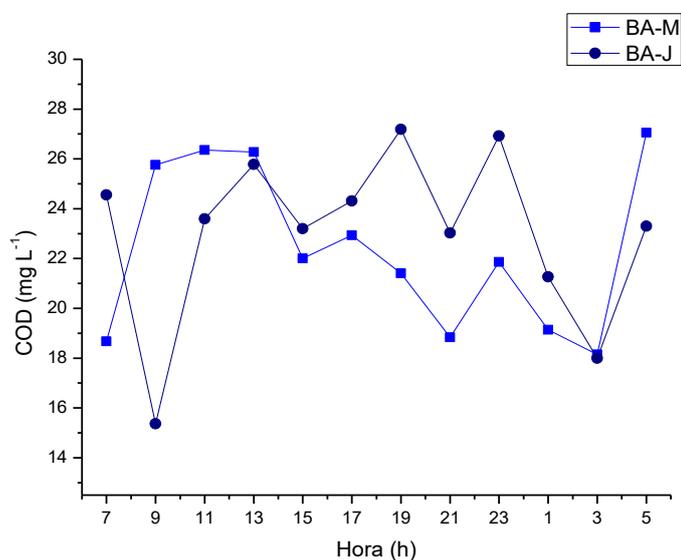


Figura 5.11 – Variação na concentração de COD

Kramer (2012) obteve uma média de $16,21 \pm 13,81 \text{ mg.L}^{-1}$ de COD durante suas campanhas em 2011 para o ponto BA3, que possui a mesma localização que o BA-J. Segundo o autor, esse foi o maior valor obtido para o rio Barigui, relacionando com a presença da ETE aos resultados, uma vez que analisou outros rios com as mesmas influencias.

A Figura 5.12 apresenta a variação da absorvância em 254 nm pelo COD nas amostras de água do rio Barigui. Os baixos valores de absorvância em 254 nm e os valores de COD indicam que a matéria orgânica dissolvida foi predominante de carbono orgânico mais lábil, pois se houvesse predominância de substâncias húmicas, as absorvâncias, em 254 nm, seriam maiores. O mesmo foi observado por

Bem et al. (2013), que estudou a bacia do rio Barigui, analisando dois pontos no lago do parque Barigui.

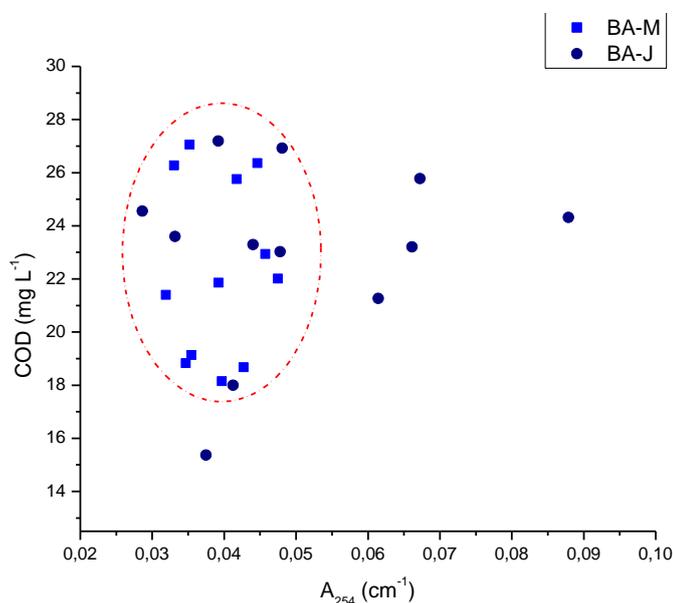


Figura 5.12 – Variação da absorvância em 254 nm em função do COD

Outras relações foram determinadas a fim de estimar a origem da matéria orgânica dissolvida (Tabela 5.7). Para facilitar a discussão dos resultados foram feitas médias para cada período amostrado: O período da manhã engloba as amostras das 5, 7, 9 e 11 h, o da tarde 13, 15, 17 e 19 h e o da noite 21, 23, 1 e 3 h.

Tabela 5.7 – Valores médios das relações entre absorvância e COD

Ponto	Período	COD mg L ⁻¹	SUVA ₂₅₄ L mg ⁻¹ m ⁻¹	A ₂₈₅ /COD L g ⁻¹	FR _{450/500}	Fonte Provável Predominante
BA-M	Manhã	24,46 ± 3,89	0,17 ± 0,04	1,33 ± 0,33	1,77 ± 0,42	Alóctone antrópico
	Tarde	23,16 ± 2,17	0,17 ± 0,04	1,30 ± 0,30	1,72 ± 0,36	Alóctone antrópico
	Noite	19,49 ± 1,63	0,19 ± 0,02	1,41 ± 0,12	1,62 ± 0,11	Alóctone antrópico
BA-J	Manhã	21,70 ± 4,26	0,17 ± 0,06	1,25 ± 0,43	1,69 ± 0,09	Alóctone antrópico
	Tarde	25,12 ± 1,74	0,26 ± 0,09	1,93 ± 0,69	1,92 ± 0,13	Alóctone antrópico
	Noite	22,30 ± 3,72	0,23 ± 0,05	1,64 ± 0,34	2,01 ± 0,41	Alóctone antrópico

Os valores de $SUVA_{254}$ obtidos na coleta de 24 h foram bem mais baixos do que os obtidos por Bem, Azevedo e Fernandes (2011) para o mesmo rio, entretanto como os valores obtidos foram mais próximos a $1,2 \text{ mg L}^{-1}$, pode-se afirmar que, provavelmente o carbono orgânico dissolvido predominante desse rio seja de origem autóctone ou de efluentes domésticos.

Todos os valores encontrados para A_{285} foram abaixo de 10 L g^{-1} , o que indica uma maior quantidade de cadeias alifáticas, característico de matéria orgânica lábil, provavelmente, originária da produção primária e/ou de efluentes domésticos. Kramer et al. (2015) obtiveram valores que variaram de aproximadamente 2 L g^{-1} até 14 L g^{-1} de A_{285}/COD para o rio Barigui em 4 coletas. O valor de 2 L g^{-1} foi referente a junho de 2011, que coincide com o mês da coleta de 24 h. Outros parâmetros obtidos pelos autores também foram bem próximos ao obtido nessa pesquisa, tais como carbono orgânico, ortofosfato e a razão $FR_{450/500}$, o que pode indicar relação com a sazonalidade.

Com relação ao FR, apenas os períodos da tarde e noite, do ponto à jusante da ETE tiveram valores acima de 1,8, indicando predominância de COD autóctone ou alóctone antrópico. Os demais valores ficaram entre 1,5 e 1,8, o que provavelmente indica uma composição de fontes diferentes, mas com predominância de fonte alóctone, como efluentes domésticos. Na Figura 5.13 constam a variação do FR com o horário amostrado, enfatizando que a maioria dos pontos à jusante ficaram acima da linha do 1,8, e à montante tem a maioria dos pontos na faixa de transição.

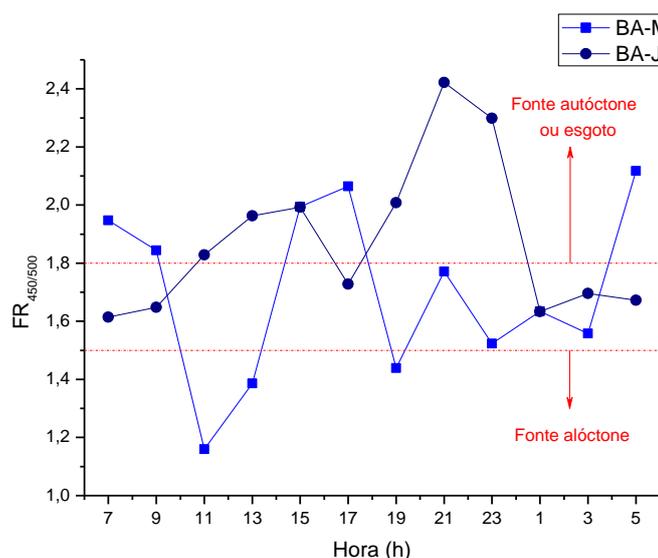


Figura 5.13 – Variação das razões de $FR_{450/500}$

Tanto, Bem et al. (2013) quanto Kramer et al. (2015) obtiveram resultados de $FR_{450/500}$ próximos a 1,9 para o rio Barigui. Para Kramer et al. (2015) esse valor foi apenas para a coleta de junho, sendo que nas demais amostragens obtiveram valores na faixa intermediária, entre 1,5 e 1,8.

Nos espectros da matriz de excitação-emissão é possível visualizar 5 picos, tanto nas amostras à jusante, quanto à montante. Na Figura 5.14 consta o espectro da amostra referente às 15 h. Dois picos são semelhantes ao do triptofano (T e T_2) e um ao da tirosina (B). As bandas A e C são referentes às substâncias húmicas terrestres. As bandas da tirosina e do triptofano são características de matéria orgânica mais lábil de moléculas mais simples, parecidas com proteínas, comumente de origem autóctone e alóctone antropogênica, como as existentes em esgotos domésticos. Os picos do triptofano foram os que mais acentuaram na amostra à jusante da ETE, devido ao grande aporte dessas substâncias por efluentes domésticos, e a não completa remoção dessas substâncias na estação de tratamento de esgoto.

Entretanto há também um acréscimo no pico das substâncias húmicas, o que indica uma possível complexação durante o tratamento, transformando substâncias mais lábeis em substâncias mais refratárias ou aumentando sua concentração, pois permanecem compostos refratários que não são removidos no processo.

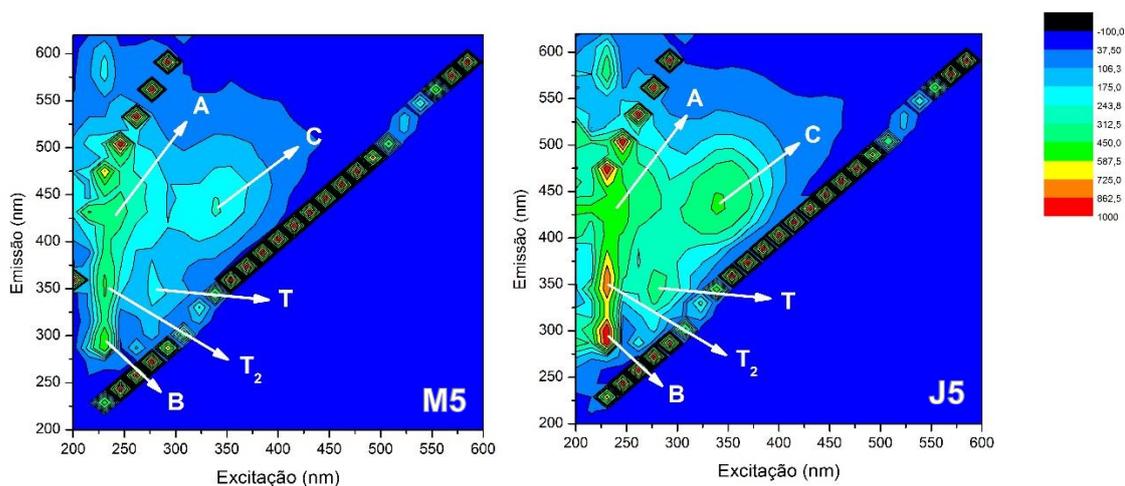


Figura 5.14 - Matrizes de excitação e emissão para as amostras BA-M5 e BA-J5

5.3.3 Cafeína

O tempo de retenção da cafeína foi de 2,653 min, e seus limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram $3,03 \text{ ng L}^{-1}$ e $10,11 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente. Esses dois últimos valores foram determinados a partir da equação 5.1 e 5.2, sendo que s representa o desvio padrão do sinal do branco e S é o coeficiente angular da curva analítica, que está representada pela Figura 5.15.

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (5.1)$$

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (5.2)$$

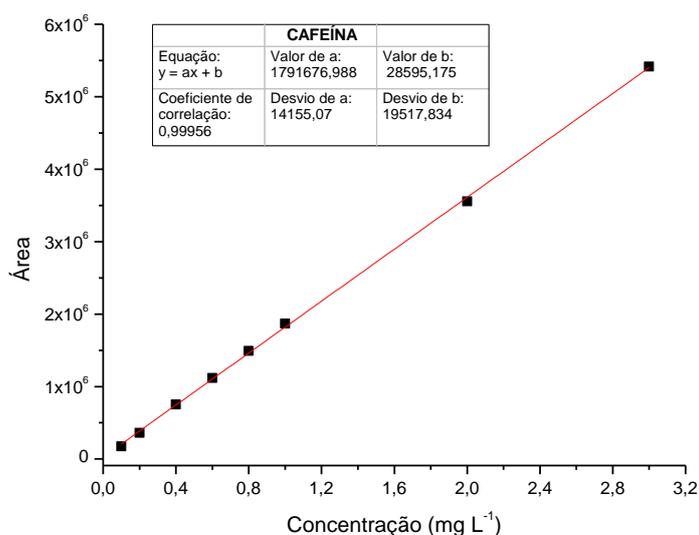


Figura 5.15 - Curva analítica da cafeína

A concentração média da cafeína no ponto à montante da ETE foi $2,50 \pm 1,11 \mu\text{g L}^{-1}$ e à jusante $6,05 \pm 2,63 \mu\text{g L}^{-1}$. Machado et al. (2016) obtiveram concentração média de $3,54 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 7$) para esse composto, referente as cidades de São Paulo ($n = 3$), Porto Alegre ($n = 2$) e Belo Horizonte ($n = 2$). A maior concentração encontrada foi $18,83 \mu\text{g L}^{-1}$ na represa Billings em São Paulo. A maior concentração encontrada nesse trabalho foi $10,26 \mu\text{g L}^{-1}$, no ponto J5, referente às 15 h, à jusante da ETE (Figura 5.16), estando dentro da faixa de concentração encontrada em outros lugares.

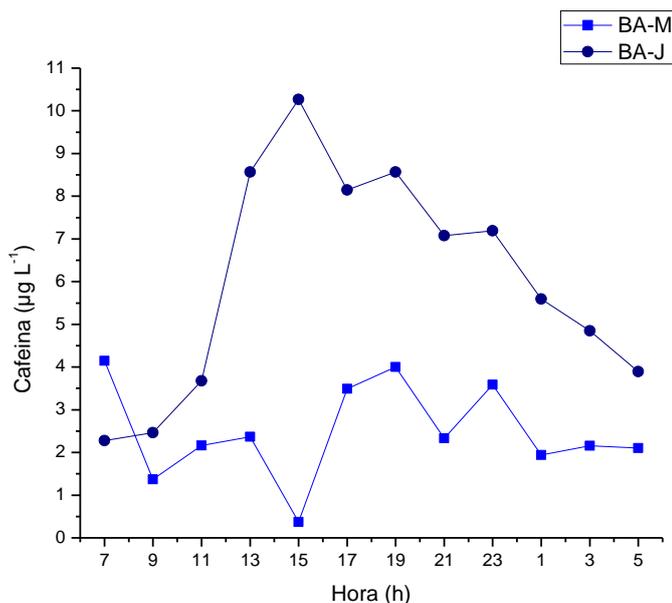


Figura 5.16 – Variação da concentração de cafeína

As concentrações de cafeína encontradas em rios no Brasil encontram-se na maioria das vezes na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ (FROEHNER et al., 2010; IDE, 2014b; MONTAGNER et al., 2014) entretanto em países como os Estados Unidos, apesar do consumo desses estimulante ser maior, as concentrações encontradas estão na maioria das vezes na faixa de ng L^{-1} , alguns exemplos são os estudos de Ferguson et al. (2013) e Bernot et al. (2016).

Outro fator interessante, é que a remoção da cafeína em estações de tratamento pelos métodos convencionais aeróbicos e anaeróbicos ficam em torno de 90 % a 100 %. Estes resultados foram observados tanto no Brasil, nos estudos de Froehner et al. (2011), Ide (2014a) e Pescara (2014), quanto no exterior, nos trabalhos de Deblonde, Cossu-Leguille e Hartemann (2011), Gao et al. (2016) e Subedi et al. (2017). Os resultados obtidos à jusante da ETE neste estudo, comprovam que não houve 100 % de degradação da cafeína nesse caso.

Na Figura 5.16 também é possível ver que o horário das 7 h da manhã foi o único em que a concentração no ponto BA-M foi superior à do BA-J. Neste caso, há duas hipóteses, um maior aporte de efluentes clandestinos, que explica um valor maior para o BA-M1 e/ou uma maior remoção de cafeína na ETE, o que explica um valor menor para o BA-J1. Descontando o TDH da estação, tem-se que amostra coletada às 7 h é referente ao efluente gerado a partir das 23 h, sendo assim, provavelmente a eficiência de remoção de cafeína tenha aumentado, pois no período da madrugada o

volume de produção de efluentes é menor e as concentrações de cafeína são provavelmente mais baixas.

A Figura 5.17 representa a capacidade da cafeína de servir como marcador de contaminação humana. O estimulante apresentou forte correlação positiva com o nitrogênio amoniacal ($r = 0,87$; $p < 0,0001$; $n = 24$), o que indica que possuem a mesma fonte, no caso esgotos sanitários. Segundo Mota e Von Sperling (2009) essa é a principal fonte desse nutriente no ambiente, além do uso de fertilizantes nitrogenados. Outras fortes correlações de Pearson foram encontradas entre a cafeína e: o ortofosfato ($r = 0,7112$; $p < 0,0001$; $n = 24$); a absorvância UV-Vis em 254 nm ($r = 0,6649$; $p < 0,0001$; $n = 24$); o oxigênio dissolvido ($r = -0,8485$; $p < 0,0001$; $n = 24$) e o nitrito ($r = -0,7779$; $p < 0,0001$; $n = 24$). Além da presença constante de cafeína, estas correlações confirmam que a contaminação encontrada no rio Barigui, em termos de matéria orgânica e nutrientes, seja de origem antrópica, principalmente provenientes de esgotos domésticos, tratados ou não.

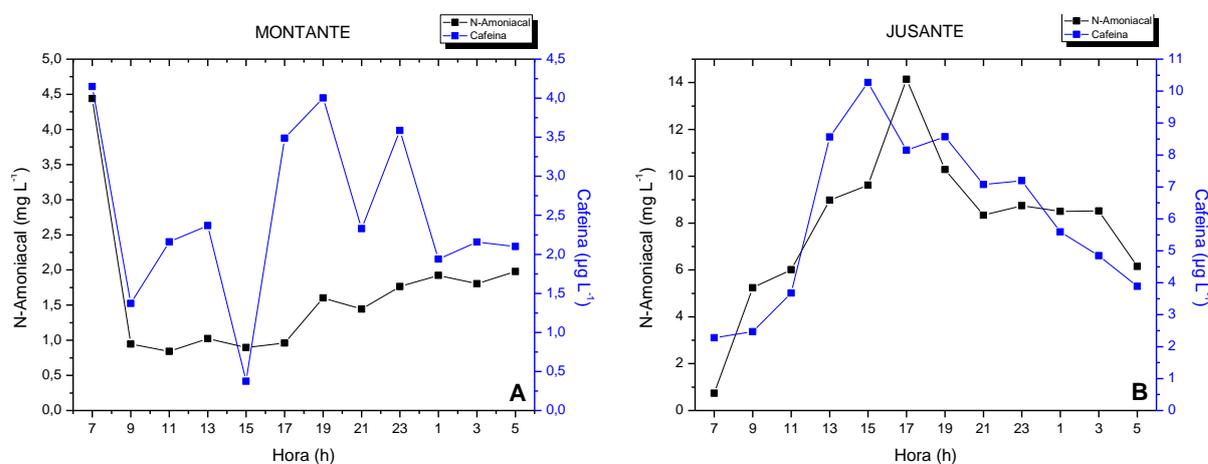


Figura 5.17 – Correlação das concentrações de cafeína e nitrogênio amoniacal

5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

O rio Barigui encontra-se bastante degradado na região estudada, estando fora da classe 3, enquadrada pela SUREHMA, a qual pode estar relacionada a maior concentração de nitrogênio amoniacal ($14,14 \text{ mg L}^{-1}$) e a baixa concentração de oxigênio ($3,86 \text{ mg L}^{-1}$ de O_2). Também foi observado que os valores das relações de

matéria orgânica e a presença da cafeína indicam que um dos motivos da degradação do rio, foi devido ao lançamento de esgoto irregular e/ou o seu tratamento inadequado. Outro fator que comprova essa fonte em comum de contaminação, foi a forte correlação entre nitrogênio amoniacal e a cafeína ($r = 0,87$; $p < 0,0001$; $n = 24$), assim como a da cafeína com os outros parâmetros estudados.

O ponto à jusante da Estação de Tratamento de Esgoto estava mais contaminado, principalmente no período da tarde. O horário das 15 h foi o que apresentou os maiores picos para a maioria das substâncias analisadas. Provavelmente, como durante a madrugada a produção de esgoto é menor, a amostra coletada às 7 h apresentou resultados mais satisfatórios, com concentrações abaixo às encontradas à montante para o mesmo horário. Por isso e pelos dados encontrados na literatura, pode se perceber que apesar do sistema anaeróbio de tratamento da ETE ser suficiente para tratar tais contaminantes, o volume de esgoto destinado ao tratamento é provavelmente superior ao suportado pela estação. O que pode ser devido ao aumento da carga, provenientes dos picos de usos nas residências, caracterizando assim que o tempo de retenção não foi suficiente para a degradação de alguns compostos. Outra possível explicação para essa inversão, ocorrida às 7 h, pode ser devido ao aumento de esgoto sem tratamento lançado diretamente no rio, ocasionando assim um aumento na concentração à montante.

Tanto a cafeína quanto os parâmetros de avaliação da matéria orgânica se mostraram bastante úteis para a obtenção de respostas mais detalhadas com relação à origem da contaminação e com menos chance de apresentar resultados inconclusivos no monitoramento. Por meio de técnicas espectroscópicas de UV-Vis e fluorescência e da quantificação do carbono orgânico dissolvido foi possível estimar se a matéria orgânica foi de fonte autóctone ou alóctone, e se sua estrutura era mais complexa e recalcitrante, ou mais simples, sendo assim mais lábil. Já a análise da cafeína teve resultados mais específicos, sua presença no ambiente indicou contaminação antrópica recente, uma vez que a meia vida desse composto é baixa. Entretanto a ausência desse analito não é sinônimo de ambiente livre de despejos domésticos, e por esse motivo se faz necessário o monitoramento com outros parâmetros (nutrientes, oxigênio dissolvido, matéria orgânica) para averiguar se não há contaminação mais antiga.

Apesar de não existirem estudos que comprovem que as concentrações de cafeína encontradas nos ambientes aquáticos façam mal à saúde dos organismos que ali vivem, ou até mesmo a saúde humana, muitas outras substâncias encontradas nesses compartimentos são comprovadamente tóxicas. Por isso há a necessidade de aprofundar os estudos nessa área, a fim de conhecer as substâncias, seus metabólitos e os riscos que elas causam, para então adicioná-las na legislação, e limitar o lançamento delas nos corpos hídricos.

A ETE Santa Quitéria influencia diretamente na qualidade do rio Barigui, e necessita melhorar seu tratamento de esgoto para que a remoção de nutrientes, matéria orgânica e cafeína sejam maiores. Entretanto, sabe-se que a apesar da ETE ser considerada uma fonte pontual de contaminação, se ela não estivesse presente, a qualidade da água seria muito pior, uma vez que existiriam diversas fontes difusas e todo o esgoto seria lançado diretamente no corpo hídrico.

6 MONITORAMENTO DE FÁRMACOS E HORMÔNIOS NO RIO BARIGUI DURANTE 24 h

RESUMO

Contaminantes emergentes (CEs) têm sido o foco de diversas pesquisas atualmente, pois são substâncias potencialmente tóxicas e não monitoradas pelos órgãos públicos. Sendo assim, é importante conhecermos as substâncias existentes nos ambientes aquáticos e como suas concentrações variam ao longo de um dia. O rio Barigui foi o local escolhido para esse estudo, em dois pontos amostrais, um antes (BA-M) e um depois (BA-J) da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) Santa Quitéria. O monitoramento teve início no dia 28 de junho de 2016 às 7 h e terminou às 5h do dia seguinte, sendo que os contaminantes foram analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, com Detector de Arranjo de Fotodiodos. Apenas a estrona, o estradiol e o etinilestradiol não foram detectados em nenhum horário. O diclofenaco só foi detectado à jusante, e os demais CEs apresentaram concentração média maior à jusante do que à montante da ETE. As maiores concentrações encontradas foram do ácido salicílico e do paracetamol, $31,85 \mu\text{g L}^{-1}$ e $11,28 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BA-J e $8,56 \mu\text{g L}^{-1}$ e $6,34 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BA-M, respectivamente. Todos os fármacos apresentaram correlações positivas entre si, exceto com o naproxeno. A melhor correlação foi entre o paracetamol e o ácido salicílico ($r = 0,9434$; $p < 0,0001$; $n = 24$), comprovando que os esgotos domésticos foram sua principal fonte. Os resultados indicaram também que o horário das 15 h no ponto BA-J foi o mais preocupante, pois foi referente ao esgoto produzido nas primeiras horas da manhã (7 h). Esse horário provavelmente é o que gera o maior volume de esgoto, aumentando a carga desses contaminantes na ETE e diminuindo assim, sua eficiência de remoção para esses contaminantes. Sendo assim, é importante estudar os mecanismos de degradação desses compostos e melhorar e ampliar a capacidade de tratamento de esgotos nas cidades.

Palavras-chave: Paracetamol. AINEs. Estrogênios. HPLC. Contaminantes emergentes.

6.1 INTRODUÇÃO

Após a Segunda Guerra Mundial e a Revolução Industrial a contaminação de corpos hídricos se intensificou devido à larga produção industrial. Com o passar do tempo, o consumismo aumentou significativamente, o que acarretou em uma maior necessidade de diversificação de produtos, aumentando a diversidade de

xenobióticos, entre eles os contaminantes emergentes, nos compartimentos ambientais (SODRÉ et al., 2007; CRESTANA; SILVA, 2011).

Contaminantes emergentes são substâncias potencialmente tóxicas, muitas usadas há tempo, porém descobertas recentemente no ambiente. São compostos não regulamentados e que eram classificados como de baixo risco ambiental pelo fato de serem encontrados em concentrações consideradas baixíssimas, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a pg L^{-1} . Entretanto, mesmo em pequenas concentrações, efeitos de algumas dessas substâncias no ambiente já são conhecidos, dentre eles estão: resistência de bactérias e a toxicidade crônica aos seres vivos, como a perturbação no sistema endócrino dos organismos (BILA; DEZOTTI, 2003; PETROVIĆ; GONZALEZ; BARCELÓ, 2003; SODRÉ et al., 2007; MOREIRA; GONÇALVES, 2013).

Contaminantes emergentes é um tema considerado atual para a área ambiental, entretanto a presença deles no ambiente é recorrente de um problema antigo. Dentre os compostos estudados e encontrados em águas estão os pesticidas, retardantes de chama, produtos de cuidado pessoal, aditivos da gasolina, fármacos e hormônios (BARCELÓ, 2003), sendo esses dois últimos grupos os estudados nessa pesquisa.

Além do consumo excessivo e da eliminação desses compostos na forma ativa, algumas outras características acabam tornando a ameaça maior ainda para o ambiente, tais como dificuldade de remoção em estações de tratamento de efluentes, baixa biodegradabilidade, lipofilicidade, toxicidade e interferência endócrina (BILA; DEZOTTI, 2003; BROWN, 2004; KUMMERER, 2004; BELL et al., 2011).

Outro fator que justifica a importância desse estudo foi o desafio analítico de aplicar métodos capazes de determinar as baixas concentrações dos contaminantes emergentes encontrados em corpos hídricos, pois dependem de equipamentos de alta sensibilidade e preparações de amostras mais minuciosas.

Só assim, é possível conhecer a real situação dos rios, e a partir disso realizar estudos de toxicidade, degradação e tratamento desses compostos, tanto em amostras de águas superficiais, quanto em outras matrizes, como efluentes, água de consumo humano e água subterrâneas.

6.1.1 Fármacos

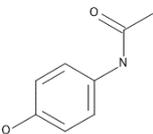
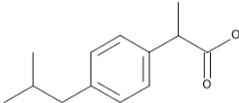
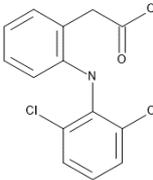
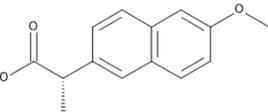
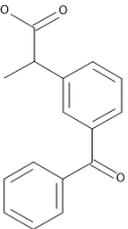
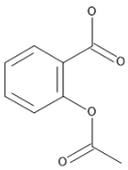
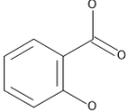
Segundo a Federação Nacional dos Farmacêuticos, FENAFAR (2015), o Brasil está entre os maiores consumidores de medicamentos do mundo, ocupando a sexta posição em 2013, com um faturamento na ordem de R\$ 58 bilhões, e estima-se que alcançará a quarta posição em 2017.

Os fármacos monitorados nesse trabalho foram o ácido acetilsalicílico (AAS), e seu metabólito o ácido salicílico (AS), ibuprofeno (IBU), naproxeno (NAP), cetoprofeno (CET), diclofenaco (DIC) e o paracetamol (PAR). As propriedades físicas e químicas de cada um deles constam na Tabela 6.1.

O paracetamol, ou acetaminofeno como é conhecido nos Estados Unidos, é o analgésico mais utilizado no mundo e está presente em diversos medicamentos, entre eles os usados para gripe e dengue. É indicado para os pacientes que não podem fazer tratamento com anti-inflamatórios não esteroides, uma vez que não é tóxico ao sistema gastrointestinal, aos pacientes com asma brônquica, úlcera péptica, hemofilia, crianças menores de 12 anos, grávidas e lactantes. Entretanto esse fármaco é extremamente tóxico ao fígado, quando usado regularmente e em altas doses, acima de 4 g dia⁻¹ (JÓŹWIAK-BEBENISTA; NOWAK, 2013; BLIEDEN et al., 2014; ENNIS et al., 2016).

Os demais, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno, naproxeno, cetoprofeno e o diclofenaco, são classificados como anti-inflamatórios não esteroides (AINEs). Essa classe é utilizada amplamente com a finalidade de aliviar a dor, a febre e controlar inflamações. Assim como o paracetamol, são altamente prescritos, porém como não necessitam de receita médica, são muito consumidos em caso de automedicação (CASTEL-BRANCO et al., 2013; ULLAH et al., 2016).

Tabela 6.1 - Propriedades físicas e químicas dos fármacos monitorados

	Estrutura	Fórmula	Massa Molar (g mol ⁻¹)	pKa *	Log K _{ow}	Sol. em H ₂ O (mg L ⁻¹) *
PAR		C ₈ H ₉ NO ₂	151,163	9,38	0,46	1,4x10 ⁴
IBU		C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206,28	4,91	3,97	2,1x10
DIC		C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296,15	4,15	4,51	2,37
NAP		C ₁₄ H ₁₄ O ₃	230,26	4,15	3,18	1,59x10
CET		C ₁₆ H ₁₄ O ₃	254,28	4,45	3,12	5,1x10 ***
AAS		C ₉ H ₈ O ₄	180,16	3,49	1,19	4,6x10 ³
AS		C ₇ H ₆ O ₃	138,12	2,98 **	2,26	2,24x10 ³

Fonte: HSDB (2016); PUBCHEM (2016).

* a 25 °C; ** a 20 °C; *** a 22 °C

6.1.2 Hormônios

Os hormônios podem ser derivados tanto de proteínas, como de esteroides. Quando são formados a partir de esteroides são classificados como hormônios

esteroidais, e possuem como cadeia principal o ciclopentanoperidrofenantreno (Figura 6.1).

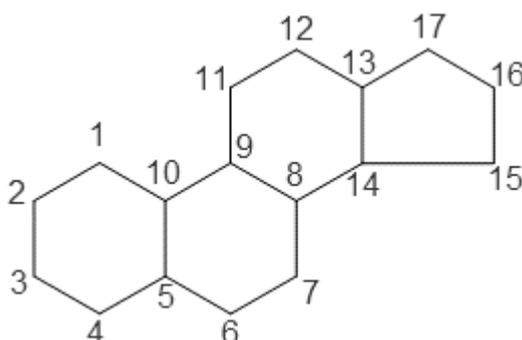


Figura 6.1 - Estrutura dos esteroides

Dentre eles estão os estrogênios, os hormônios femininos responsáveis pela formação das características secundárias, relacionadas ao crescimento, desenvolvimento e comportamento. Os principais são o 17β -estradiol, a estrona e o estriol. Além dos hormônios naturais, o 17α -etinilestradiol, estrogênio sintético, vem sendo muito utilizado, principalmente com a finalidade de contracepção e reposição hormonal (SODRÉ et al., 2007; MACHADO, 2010).

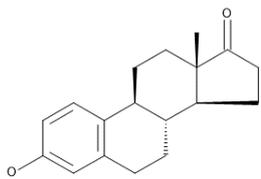
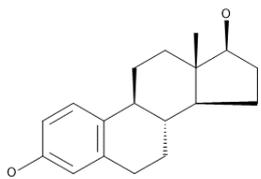
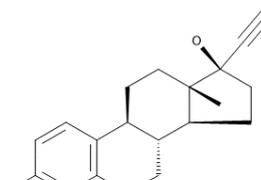
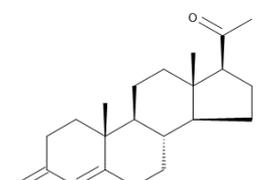
Há também os progestogênios, muito conhecidos como os hormônios de gravidez. A progesterona é o principal exemplo, responsável pelas mudanças na gravidez, entre elas o desenvolvimento das membranas fetais e das glândulas mamárias. Ele é produzido desde a puberdade pelo corpo lúteo e durante a gravidez pela placenta, e as quantidades produzidas dependem da faixa etária e do período menstrual (RAIMUNDO, 2007; RAIMUNDO, 2011).

Os hormônios são classificados como interferentes endócrinos (IE) que são agentes exógenos que interferem na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação dos hormônios naturais do corpo, que são responsáveis por manter a homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento (CRISP et al., 1997).

Os interferentes endócrinos são substâncias, naturais ou sintéticas, não classificadas pela sua natureza química e sim pelo efeito biológico que causam. Sendo assim a presença delas no ambiente pode trazer sérios problemas para o ecossistema, principalmente levando à extinção muitas espécies (RAIMUNDO, 2007). Por essa razão foram monitorados nesse trabalho a estrona (E2), o estradiol (E1), o

etinilestradiol (EE2) e a progesterona (PGT). As propriedades físicas e químicas desses hormônios são citadas na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 - Propriedades físicas e químicas dos hormônios monitorados

	Estrutura	Fórmula	Massa Molar g mol ⁻¹	pKa*	Log K _{ow}	Sol. em H ₂ O (mg L ⁻¹)**
E2		C ₁₈ H ₂₂ O ₂	270,37	10,34	3,13	30
E1		C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272,38	10,46	4,01	3,90
EE2		C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296,40	10,40	3,67	11,3 ***
PGT		C ₂₁ H ₃₀ O ₂	314,46	18,92 VT	3,87	8,81

Fonte: Hurwitz e Liu (1977); HSDB (2016); DRUGBANK (2016).

* a 23±2 °C; ** a 25 °C; *** a 27 °C; VT = valor teórico

6.1.3 Comportamento dos Contaminantes Emergentes

A medicação e a excreção humana e animal são os principais responsáveis pelo aporte de fármacos e hormônios nos corpos hídricos. A entrada desses contaminantes, em geral, ocorre por meio de efluentes domésticos e hospitalares, uma vez que os seres humanos tendem a excretar, nas fezes e na urina, parte dos medicamentos consumidos na sua forma ativa e os hormônios produzidos naturalmente em excesso (CRESTANA; SILVA, 2011; AMÉRICO et al., 2013; SAUVÉ; DESROSIERS, 2014). A Tabela 6.3 apresenta uma média dos valores diários

excretados pelos humanos. Essa estimativa consta no trabalho de Johnson, Belfroid e Di Corcia (2000).

Tabela 6.3 - Valores diários (μg) excretados de estrogênios por pessoa

Categoria	Estrona	Estradiol	Estriol	Etinilestradiol
Homens	3,9	1,6	1,5	-
Mulheres em período fértil regular	8	3,5	4,8	-
Mulheres na menopausa	4	2,3	1	-
Mulheres Grávidas	600	259	6000	-
Mulheres sob contracepção	-	-	-	35

Fonte: Johnson, Belfroid e Di Corcia (2000).

A excreção dos princípios ativos e dos hormônios podem ocorrer de forma inalterada ou metabolizada. A porcentagem de eliminação dos fármacos na forma ativa varia de substância para substância, pois dependem de sua estrutura, do tratamento, do organismo. Para o ibuprofeno, por exemplo, apenas 15 % do que foi ingerido, é eliminado na forma original, enquanto aproximadamente 70 % é excretado em forma de metabólitos (WEIGEL et al., 2004). Os hormônios são excretados como conjugados solúveis, entretanto são facilmente hidrolisados retomando sua estrutura original, e as quantidades excretadas também variam muito, pois dependem da idade, saúde, tempo de gestação, dieta (RAIMUNDO, 2011).

Outras formas de carreamento dessas substâncias seriam a remoção da medicação tópica durante o banho e o descarte inapropriado de medicamentos vencidos e fora de uso. Já com a medicação e a excreção hormonal animal essas substâncias também acabam sendo eliminadas nas fezes e na urina, sendo lixiviados para o solo e corpos hídricos diretamente (BROWN, 2004; KUMMERER, 2004; BRANCO, 2007; CARVALHO et al., 2009; REGITANO; LEAL, 2010).

Como comentado anteriormente, o maior aporte de contaminantes emergentes no ambiente é decorrente da entrada de efluentes domésticos tratados ou não. Isso se deve também ao fato de que há uma deficiência na remoção desses compostos durante o tratamento de efluentes. As substâncias são em sua maioria complexas, o que dificulta sua degradação. A eficiência do tratamento depende das propriedades físicas e químicas do poluente (solubilidade, volatilidade, biodegradabilidade) e dos parâmetros operacionais da estação de tratamento de esgoto (pH, temperatura, tempo de retenção) (FARRÉ et al., 2008; MELO et al., 2009; TIWARI et al., 2016 no prelo).

Algumas simples informações como solubilidade e o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), já auxiliam bastante no tratamento. Valores de log de K_{ow} menores que 2,5 e alta solubilidade indicam baixa capacidade de sorção, e valores superiores a 4 juntamente com baixa solubilidade significam alto potencial de sorção. Entretanto, a maioria das substâncias estudadas nesse trabalho tem K_{ow} no intervalo de 2,5 e 4 (Tabela 6.1 e Tabela 6.2), sendo assim possuem um comportamento mediano, podendo ser encontradas no lodo, mas também na água (FROEHNER; MACENO, 2010; FROEHNER et al., 2011). Segundo Mes, Zeeman e Lettinga (2005) os estrogênios são rapidamente adsorvidos pelo lodo na primeira meia hora, e depois disso a sorção se torna mais lenta, e depois de 1 hora ela decai constantemente.

Além disso, essas características físicas e químicas também acabam interferindo no destino dessa substância quando chegam aos compartimentos ambientais. A lipofilicidade, por exemplo, dificulta a biodegradação, aumentando o potencial para bioacumulação e persistência no ambiente, pois a sedimentação e a transferência para a fase biótica acabam sendo facilitadas (AMÉRICO et al., 2013). Outros destinos comuns dos contaminantes emergentes são a fotodegradação, biodegradação e a sorção. Entretanto a sorção acaba apenas aprisionando temporariamente o poluente e os demais processos acabam na maioria das vezes transformando-o em subprodutos, sem realizar a mineralização propriamente dita (EBELE; ABDALLAH; HARRAD, 2017 no prelo; KOUMAKI; MAMAI; NOUTSOPOULOS, 2017). Sendo assim, o metabólito pode ser ainda mais tóxico que a molécula original. De acordo com Li e Lin (2015), a mistura de contaminantes no ambiente, sob incidência da luz solar, é mais tóxica do que cada um individualmente.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1 Área de Estudo

Este estudo foi realizado no rio Barigui, pertencente a Bacia do Rio Iguaçu, que possui 70.800 km² e atende 4,5 milhões de pessoas, principalmente concentradas

nas cidades de Curitiba e Região Metropolitana. Essa bacia é dividida em 65 sub-bacias, sendo que uma delas corresponde a Bacia do Rio Barigui (SUDERHSA, 2002; SEMA, 2013).

O rio Barigui tem uma extensão de 66 km e corta a cidade de Curitiba no sentido norte-sul. Sua foz é no município de Araucária e sua nascente no município de Almirante Tamandaré, onde fica o aquífero Karst, um dos mananciais de abastecimento da região (SUDERHSA, 2002).

A população da bacia está estimada para 860 mil pessoas para o ano de 2020. Este número de habitantes necessita de um grande consumo de água e gera uma grande quantidade de efluentes domésticos. Porém, ainda não há tratamento para todo o esgoto gerado. Em 2009, apenas 64 % era tratado, sendo que 82 % dos estabelecimentos possuíam coleta de esgoto (SUDERHSA, 2002; IAP, 2009).

À montante e à jusante da bacia do Barigui há predomínio de áreas rurais. No centro da bacia, por ser na região de Curitiba, as áreas são preponderantemente urbanas, com fins residenciais, comerciais e de serviços. Ao Sul predomina a ocupação industrial, e conseqüentemente construções regulares e irregulares, tanto para moradia quanto para comércio e pequenas indústrias. E ao norte a maioria das áreas são rurais com pequenas moradias (SUDERHSA, 2002; IAP, 2009).

Na região central encontra-se a Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Santa Quitéria. Ela tem capacidade para atender 190.000 habitantes, e para isso sua vazão média de trabalho é de 420 L s^{-1} . Ela opera com reatores anaeróbios de leito fluidizado (RALF), com volume de 2.000 m^3 e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 8 h. Além disso, possui tratamento preliminar para retirada de sólidos grosseiros e flotadores para retirar os sólidos suspensos. Não há recirculação de lodo nessa unidade e o efluente tratado tem como destino o rio Barigui (BILOTTA; ROSS, 2016).

6.2.2 Amostragem

No dia 28 de junho de 2016 foi feita uma amostragem com duração de 24 h, a fim de representar as variações dos contaminantes durante um dia. Foi realizada a coleta em apenas dois pontos, um à montante da Estação de Tratamento de Esgoto

(ETE) Santa Quitéria (BA-M) e outro à jusante (BA-J), ambos classificados como classe 3, segundo a SUREHMA (1992), por serem localizados após o parque Barigui.

A coleta começou às 7 h do dia 28 e terminou às 5 h do dia 29. A amostragem foi composta, resultando em uma amostra para cada duas horas. Foram 3 coletas de água em intervalos de tempo de 1h, 30 minutos e 30 minutos, que foram misturadas para produzir a amostra composta. No total foram obtidas 12 amostras por ponto. Os horários de cada coleta para o ponto BA-M estão detalhados na Tabela 6.4, para conhecer os horários para o ponto BA-J basta acrescentar 15 minutos em cada fração, pois foi esse o tempo de coleta e locomoção entre um ponto e outro.

Tabela 6.4 - Horário da coleta das frações das amostras compostas

	Amostras											
	BA-M1	BA-M2	BA-M3	BA-M4	BA-M5	BA-M6	BA-M7	BA-M8	BA-M9	BA-M10	BA-M11	BA-M12
Hora de coleta		8:00	10:00	12:00	14:00	16:00	18:00	20:00	22:00	24:00	2:00	4:00
		8:30	10:30	12:30	14:30	16:30	18:30	20:30	22:30	24:30	2:30	4:30
		7:00	9:00	11:00	13:00	15:00	17:00	19:00	21:00	23:00	1:00	3:00

As fotos dos pontos de coleta estão na Figura 6.2, as coordenadas dos pontos de coleta estão na Tabela 6.5 e a Figura 6.3 é um mapa da região com a localização dos pontos amostrais.

Tabela 6.5 - Localização dos pontos amostrados, BA-M e BA-J, no Rio Barigui

Coleta	Ponto	Distância da ETE*	Graus, minutos e segundos		Graus decimais	
			Latitude S	Longitude O	Latitude	Longitude
24 h	BA-M	450 m	25°27'34.6"	49°19'07.4"	-25.459616	-49.318724
	BA-J	150 m	25 °27'54.2"	49°19'13.0"	-25.465046	-49.320268

*Distância aproximada do ponto amostrado até o local de lançamento da ETE Santa Quitéria



Figura 6.2 - Fotos dos pontos amostrados, BA-M e BA-J, no Rio Barigui

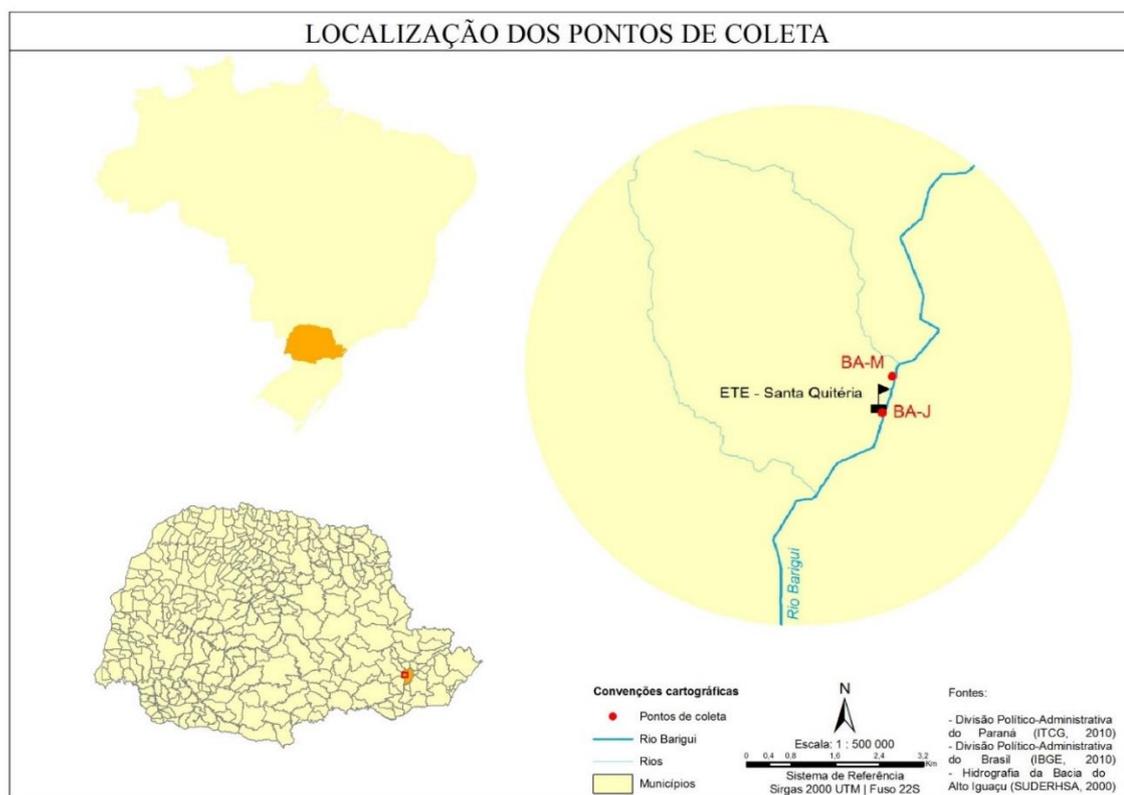


Figura 6.3 - Localização dos pontos amostrados, BA-M e BA-J, e da ETE Santa Quitéria, no Rio Barigui

Foi utilizada uma garrafa de Van Dorn para coletar as amostras de água. Doze garrafas âmbar de 4 L foram descontaminadas para cada ponto de coleta, com extran 5 % (v/v), enxaguadas, secas em estufa (100 °C), lavadas com 20 ml de acetona e secadas novamente em estufa (100 °C). Três frações de 1,3 L cada foram misturadas, para compor cada amostra. Apenas a amostra das 7 h da manhã, teve seu volume total (3,9 L) coletado uma só vez. As garrafas foram descontaminadas

6.2.3 Análise dos Contaminantes Emergentes

6.2.3.1 Extração dos Contaminantes Emergentes

A Figura 6.4 representa todas as etapas do procedimento analítico utilizado para a análise dos contaminantes emergentes, sendo eles: paracetamol, diclofenaco, ibuprofeno, ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, cetoprofeno, naproxeno, estrona, etinilestradiol, progesterona e estradiol.

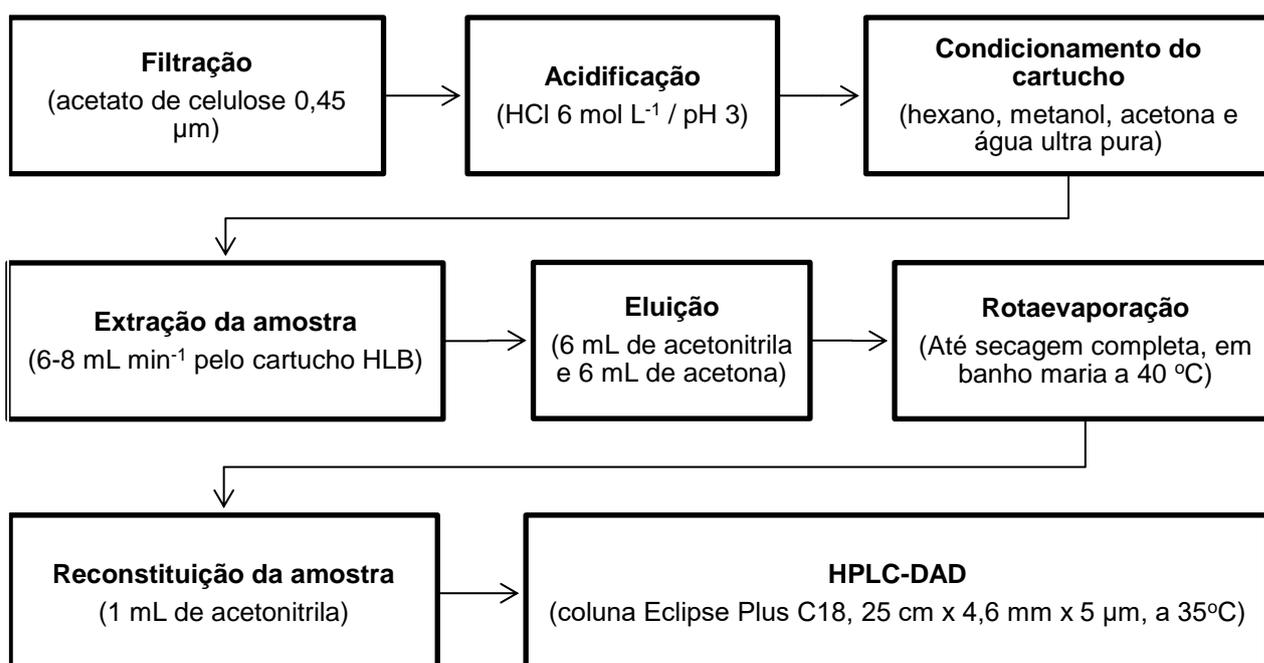


Figura 6.4 - Fluxograma do procedimento analítico para determinar os contaminantes emergentes por HPLC-DAD

Foram utilizados padrões cromatográficos da Sigma. Todos os solventes utilizados foram de grau HPLC. A acetonitrila, o metanol, o hexano e a acetona foram da J. T. Baker. Foi utilizado água ultrapura Mili-Q®. Foram utilizados cartuchos Supel™-Select HLB SPE da marca Supelco, de 500 mg de sorbentes e 12 mL de capacidade. Todo o procedimento analítico ocorreu na UTFPR. As amostras e os padrões foram preparados no LEAQUA e a análise cromatográfica foi NIPTA.

A primeira etapa de preparo da amostra foi a filtração de um litro de amostra com membrana de acetato de celulose de 0,45 µm, em seguida foi corrigido o pH para 3 utilizando ácido clorídrico 6 mol L⁻¹.

Os cartuchos SPE foram condicionados com 6 mL de hexano, 6 mL de acetona, 6 mL de metanol e 6 mL de água ultra pura também acidificada, para então passar a amostra. A vazão de passagem foi em torno de 6 a 8 mL por minuto. Os cartuchos foram secos à vácuo e os analitos foram eluídos para balões de fundo chato utilizando 6 mL de acetonitrila e 6 mL de acetona.

Todos os extratos passaram por um rotaevaporador, a 40 °C em banho maria, até a completa secagem. Depois foram reconstituídos com 1 mL de acetonitrila, resultando em um pré concentração de 1000 vezes, sonicados, e armazenados em vials descontaminados.

Os analitos foram separados por um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*), modelo 1260, com um detector de arranjo de fotodiodos (DAD, *Diode Array Detector*), modelo 1260, da Agilent. O equipamento possui uma bomba quaternária de 600 bar, uma coluna octadecilsilano (Eclipse Plus C18) com 5 µm de diâmetro de partícula, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno. A coluna foi utilizada na temperatura de 35 °C durante toda a análise.

Foram utilizados dois métodos cromatográficos, o primeiro foi chamado de método 1 (M1) e o segundo de método 2 (M2), em ambos foram injetados 5 µL da amostra a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹, e todos os comprimentos de onda monitorados estão presentes na Tabela 6.6.

No M1 foi utilizada eluição isocrática com fase móvel de acetonitrila e água ultrapura acidificada a pH 3,0 (75:25, v/v) e o tempo da corrida foi de 7 minutos (MIZUKAWA, 2016). E os contaminantes analisados por esse método foram o paracetamol, o diclofenaco, o ibuprofeno e a progesterona.

No M2 a fase móvel foi acetonitrila e água acidificada (1:1, v/v) e o tempo de análise foi 12 minutos (IDE, 2014). Os analitos quantificados por esse método foram o ácido acetilsalicílico, o ácido salicílico, o cetoprofeno, o naproxeno, a estrona, o estradiol e o etinilestradiol.

Tabela 6.6 - Comprimentos de onda monitorados para cada analito

Método	Contaminante emergente	Sigla	Comprimento de onda
M1	Paracetamol	PAR	254 nm
	Ibuprofeno	IBU	230 nm
	Diclofenaco	DIC	230 nm
	Progesterona	PGT	240 nm
M2	Ácido acetilsalicílico	AAS	230 nm
	Ácido salicílico	AS	230 nm
	Cetoprofeno	CET	254 nm
	Naproxeno	NAP	230 nm
	Estrona	E2	280 nm
	Estradiol	E1	280 nm
	Etinilestradiol	EE2	280 nm

6.3 RESULTADOS

Os cromatogramas de todos os analitos monitorados nesse trabalho estão representados na Figura 6.5. Cada pico se refere a um padrão de 5 ppm de cada um dos contaminantes. As indicações da substância e do tempo de retenção também estão dispostas na Figura 6.5.

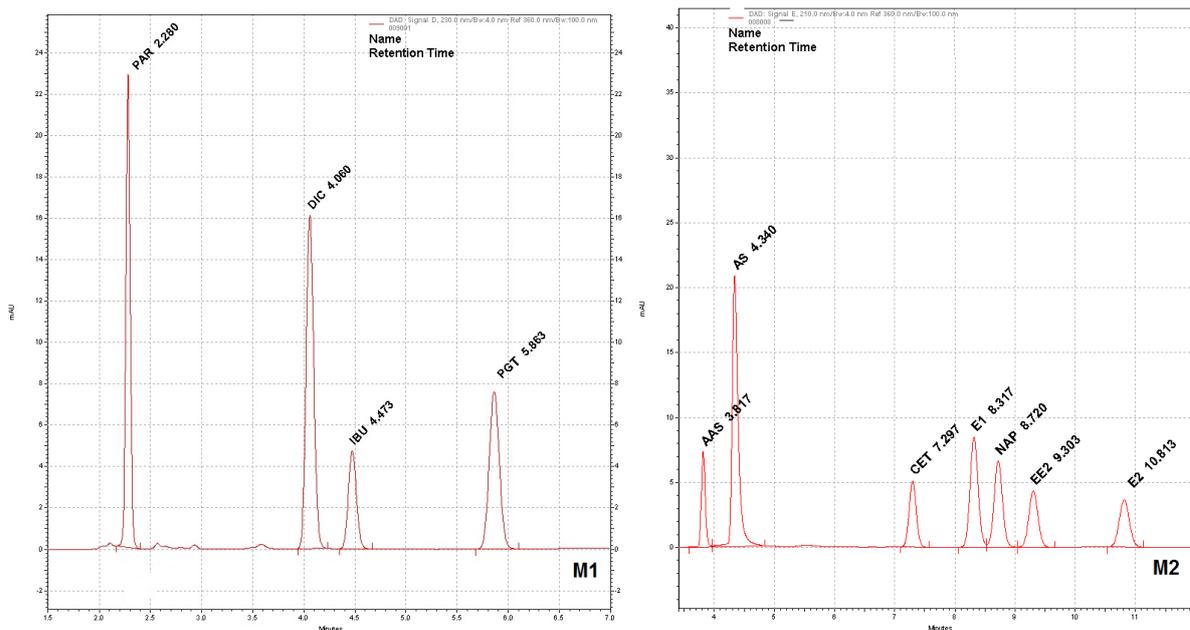


Figura 6.5 – Cromatogramas dos analitos em 210 nm para o M1 e 230 nm para o M2

Além da seletividade obtida com a separação de todos os picos, todas as substâncias apresentaram boa linearidade como é possível visualizar na Figura 6.6 e na Tabela 6.7, que apresentam as curvas analíticas obtidas.

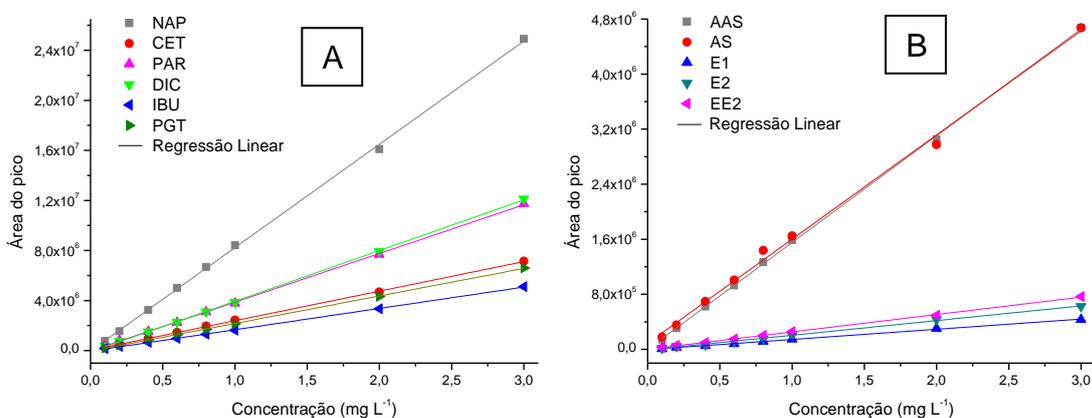


Figura 6.6 - Curvas analíticas dos contaminantes monitorados

Outro fato que pode ser analisado com base na Figura 6.6 e na Tabela 6.7, é a sensibilidade do método. A sensibilidade é dada por meio da inclinação da reta (coeficiente angular) quanto mais inclinada a reta, ou maior o coeficiente angular, melhor a sensibilidade. Por essa razão que na Figura 6.6 há dois gráficos, no gráfico

B estão as substâncias que apresentaram menor sensibilidade e no A as maiores. Sendo a de menor sensibilidade a estrona, e a de maior o naproxeno.

Tabela 6.7 – Curvas analíticas e coeficiente de correlação de cada analito

Composto	Curva analítica	Coeficiente de Correlação
AAS	Área = $1,55145 \times 10^6$ Conc. + 1096,56501	0,99967
AS	Área = $1,51426 \times 10^6$ Conc. + 86910,43499	0,99654
CET	Área = $2,36158 \times 10^6$ Conc. + 27862,38363	0,99966
NAP	Área = $8,25729 \times 10^6$ Conc. - 26960,82504	0,99941
E1	Área = $1,47762 \times 10^5$ Conc. - 3588,57945	0,99834
E2	Área = $2,13440 \times 10^5$ Conc. - 8997,18299	0,99794
EE2	Área = $2,52478 \times 10^5$ Conc. + 832,06902	0,99942
PAR	Área = $3,89345 \times 10^6$ Conc. - 26673,17175	0,99968
DIC	Área = $4,0502 \times 10^6$ Conc. - 110114,72713	0,99968
IBU	Área = $1,70392 \times 10^6$ Conc. - 37061,49438	0,9997
PGT	Área = $2,19926 \times 10^6$ Conc. - 31306,77849	0,99977

Na Tabela 6.8 consta os tempos de retenção (TR) e os mínimos valores detectáveis e quantificáveis para o método utilizado. Os menores LD e LQ foram da estrona (E2), e os maiores do ácido salicílico (AS).

Tabela 6.8 – Valores de TR, em min, LD e LQ, em ng L⁻¹, para os contaminantes monitorados

Composto	Método	Tempo de retenção (min)	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)
PAR	M1	2,28	4,42	14,73
DIC	M1	4,06	2,92	9,73
IBU	M1	4,47	32,57	108,65
PGT	M1	5,86	25,65	85,51
AAS	M2	3,82	3,79	12,61
AS	M2	4,34	33,71	112,50
CET	M2	7,30	5,00	16,68
E1	M2	8,32	1,18	3,92
NAP	M2	8,72	1,31	4,37
EE2	M2	9,30	5,01	16,69
E2	M2	10,81	0,25	0,84

Esses valores foram determinados pela equação 6.1 e 6.2, sendo que s representa o desvio padrão do sinal do branco e S é o coeficiente angular da curva analítica.

$$LD = 3,3 \times \frac{S}{S} \quad (6.1)$$

$$LQ = 10 \times \frac{S}{S} \quad (6.2)$$

Dos 11 contaminantes analisados, 7 foram detectados a montante e 8 à jusante, as médias de detecção foram 50 % e 67 %, respectivamente. As maiores concentrações determinadas foram no horário das 15 h (para metade das substâncias) e as menores foram às 7 h, no ponto à jusante da ETE. No ponto à montante, por sua vez apresentou concentrações bem mais baixas e vários compostos não foram detectados. As informações detalhadas podem ser observadas na Tabela 6.9.

Tabela 6.9 - Frequência de detecção e maiores e menores concentrações obtidas para os contaminantes emergentes em cada ponto de amostragem

CE	Frequência de detecção (%)		Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) Montante				Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) Jusante			
	BA-M	BA-J	Hora	Min.	Hora	Máx.	Hora	Min.	Hora	Máx.
AAS	100	100	9 h	0,03	7 h	0,45	7 h	0,10	9 h	1,65
AS	100	100	9 h	0,23	7 h	8,56	7 h	2,43	15 h	31,85
NAP	67	100	*	< LD	23 h	1,09	5 h	0,22	15 h	0,92
CET	17	92	*	< LD	17 h	0,20	7 h	< LD	19 h	0,26
PAR	100	100	9 h	2,02	7 h	6,34	7 h	2,1	15 h	11,28
DIC	0	92	*	< LD	*	< LD	*	< LD	15 h	0,47
IBU	67	100	*	< LD	13 h	0,59	7 h	0,38	11 h	1,31
PGT	100	58	*	< LQ	5 h	0,13	*	< LD	19 h	0,53
E1	0	0	*	< LD	*	< LD	*	< LD	*	< LD
E2	0	0	*	< LD	*	< LD	*	< LD	*	< LD
EE2	0	0	*	< LD	*	< LD	*	< LD	*	< LD

*concentração obtida em mais de um horário

Com relação às concentrações obtidas, as maiores foram de $8,56 \mu\text{g L}^{-1}$ à montante e $31,85 \mu\text{g L}^{-1}$ à jusante para o ácido salicílico, seguidas de $6,34 \mu\text{g L}^{-1}$ e $11,28 \mu\text{g L}^{-1}$ do paracetamol, comprovando o uso frequente desses compostos pela população.

Comparando o ácido acetilsalicílico e o ácido salicílico, têm-se que as concentrações do AS variaram aproximadamente de 3 a 30 vezes mais que as do AAS. O ácido acetilsalicílico teve $0,23 \mu\text{g L}^{-1}$ de média no ponto BA-M e $1,02 \mu\text{g L}^{-1}$ no

BA-J (Figura 6.7). Ide (2014) obteve concentrações que variaram de 0,19 até 2,26 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o mesmo rio.

Como o AS é metabólico do AAS, é normal encontrá-lo no ambiente em concentrações maiores. O ácido acetilsalicílico quando ingerido é rapidamente hidrolisado, quando em meio aquoso, para ácido salicílico, sendo assim o mesmo acontece quanto o AAS chega inalterado no meio ambiente (ZAUGG et al., 2001; HUBER et al., 2016). Sendo assim, o aporte de AS nas estações de tratamento de esgoto é provavelmente majoritário, quando comparado ao de AAS.

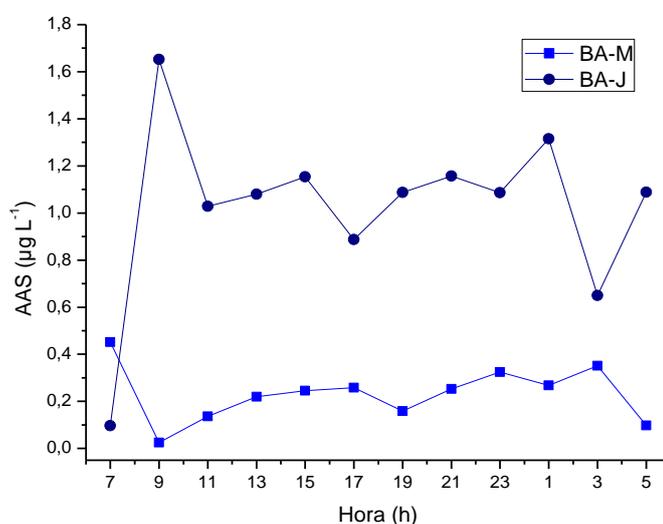


Figura 6.7 - Variação das concentrações de AAS

Apesar da remoção, através do tratamento de efluentes, desses compostos serem alta em outros países, o AS foi encontrado em baixas concentrações em efluentes de ETE e em concentrações um pouco maiores em efluentes hospitalares (TERNES, 1998; GUMBI et al., 2016; HUBER et al., 2016; PAÍGA et al., 2016; PAÍGA; SANTOS; DELERUE-MATOS, 2017). Esse e outros metabólitos também foram encontrados em maiores concentrações que seus precursores, o que comprova a importância de analisá-los, pois podem representar o verdadeiro cenário de contaminação (FARRÉ et al., 2008).

No Brasil, Lopes et al. (2016) encontraram ácido salicílico em alguns arroios e rios do Rio de Janeiro, variando de 1,65 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 4,81 $\mu\text{g L}^{-1}$, o que condiz com o resultado obtido à montante da ETE Santa Quitéria neste estudo, que foi 2,75 $\mu\text{g L}^{-1}$. A média da concentração obtida à jusante foi 14,98 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 6.8 – Variação das

concentrações de AS), o que corresponde a aproximadamente a metade do encontrado em afluentes de ETE na Espanha e em Portugal (MARTÍN et al., 2012; PAÍGA; SANTOS; DELERUE-MATOS, 2017).

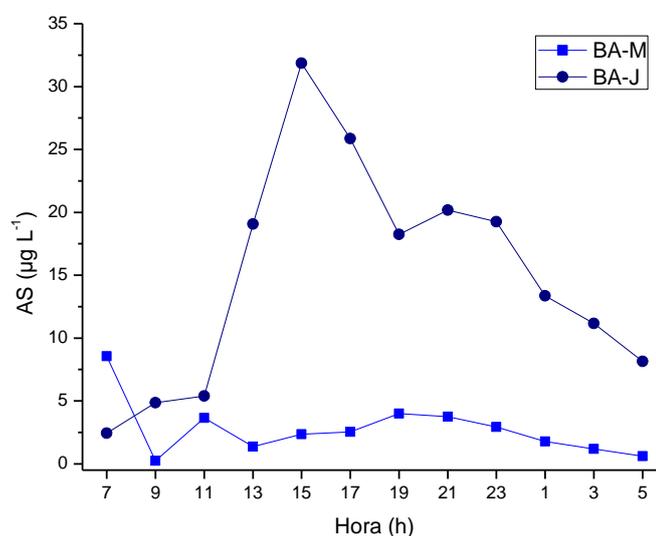


Figura 6.8 – Variação das concentrações de AS

A Figura 6.9 representa a variação das concentrações obtidas para todos os contaminantes nos dois pontos amostrais, utilizando um gráfico de caixas (*box plot*). O ácido salicílico e o paracetamol foram as substâncias que apresentaram as maiores variações nas concentrações. Esse fato pode ser exemplificado pela altura das caixas ou pelas amplitudes inter-quartis: 2,44 e 13,77 para o AS; e 1,11 e 6,30 para o PAR (Tabela 6.10).

Tabela 6.10 - Valores das amplitudes inter-quartis (AIQ) dos analitos

Composto	Amplitude Inter-quartil (AIQ)	
	Montante	Jusante
AAS	0,13	0,26
AS	2,44	13,77
NAP	0,42	0,31
CET	0,09	0,11
PAR	1,11	6,30
DIC	-	0,07
IBU	0,36	0,32
PGT	0,02	0,17

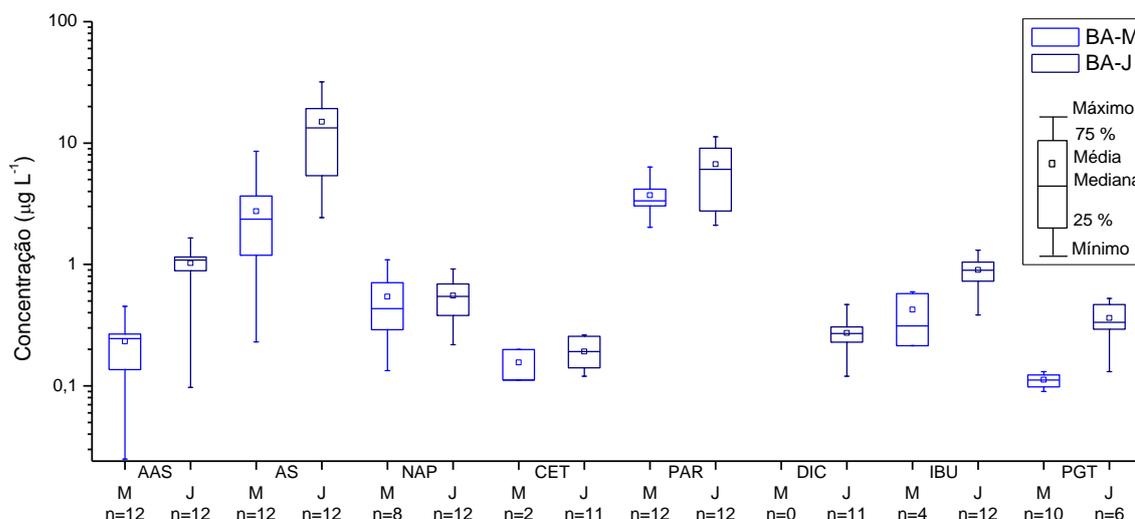


Figura 6.9 - Variação da concentração dos CEs em todos os pontos e horários amostrados

O paracetamol, apresentou uma média de $3,71 \mu\text{g L}^{-1}$ à montante e $6,69 \mu\text{g L}^{-1}$ à jusante. Campanha et al. (2015) obtiveram um valor semelhante em São Carlos (SP), em um ponto à jusante de uma ETE, $3,67 \mu\text{g L}^{-1}$, e uma média maior para um ponto que recebe a maior parte do esgoto não tratado da cidade, $13,50 \mu\text{g L}^{-1}$.

O diclofenaco foi o contaminante que apresentou a distribuição dos dados mais simétrica, com mediana de $0,27 \mu\text{g L}^{-1}$, bem no centro da caixa. Só foi detectado no ponto a jusante, e a concentração média foi de $0,27 \mu\text{g L}^{-1}$. Lopes et al. (2016) encontraram um valor médio de $0,22 \mu\text{g L}^{-1}$ para um dos 5 rios que analisaram e nos demais rios não foi possível detectar, assim como o ocorreu no ponto à montante da ETE. As maiores médias determinadas por Campanha et al. (2015) foram $0,11 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,23 \mu\text{g L}^{-1}$, em rios que possuem entrada de esgotos tratados e não tratados, respectivamente.

O cetoprofeno foi detectado apenas em dois horários à montante e as concentrações obtidas foram próximas às obtidas à jusante, totalizando em uma média de $0,17 \mu\text{g L}^{-1}$. Esse valor fica dentro do intervalo encontrado por Ide (2014), para esse contaminante no mesmo rio, $0,09 \mu\text{g L}^{-1} - 0,55 \mu\text{g L}^{-1}$.

O naproxeno, assim como o cetoprofeno, apresentou médias de montante e jusante bem próximas, $0,54 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,55 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Esses valores foram condizentes ao $0,54 \mu\text{g L}^{-1}$ encontrado por Campanha et al. (2015) no rio Monjolinho, em São Carlos (SP), num ponto amostral depois de uma ETE.

A progesterona foi o único hormônio detectado, presente em 100 % das amostras à montante e 58 % à jusante. Entretanto em vários horários as concentrações foram abaixo do limite de quantificação, essa dificuldade de quantificação também foi percebida por Montagner e Jardim (2011), que de 4 campanhas no rio Atibaia (SP) só conseguiram quantificar a PGT na última, obtendo $0,195 \mu\text{g L}^{-1}$. Esse valor é próximo aos obtidos para o rio Barigui, $0,11 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BA-M e $0,36 \mu\text{g L}^{-1}$ no BA-J.

Ide (2014), também não detectou estrona e nem etinilestradiol em nenhuma das coletas realizadas para o ponto BA2, no rio Barigui, que coincide com a localização do ponto BA-J, estudado na coleta de 24 h. Só detectou estradiol na coleta de novembro de 2012, o que comprova mais uma vez a dificuldade de detecção de hormônios em águas superficiais. Campanha et al. (2015) conseguiu quantificar os hormônios na maioria de suas campanhas, sendo que a maior concentração encontrada para a estrona foi 19 ng L^{-1} .

Foi empregada a Correlação de Pearson para verificar possíveis relações entre os contaminantes emergentes. Todos os compostos apresentaram correlações positivas entre si, exceto com o naproxeno e a progesterona. A melhor correlação encontrada entre os contaminantes monitorados foi entre o paracetamol e o ácido salicílico com um coeficiente de 0,9434 ($p < 0,0001$; $n = 24$), que pode ser visualizada na Figura 6.10. Essas correlações comprovam a fonte em comum deles no ambiente, os esgotos domésticos *in natura* ou tratados, uma vez que são substâncias exclusivas de uso antrópico.

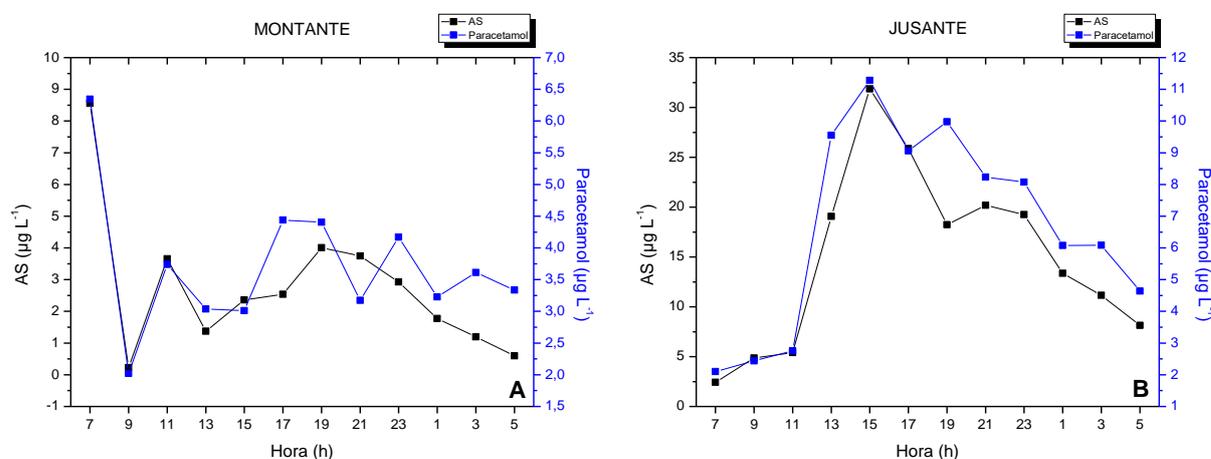


Figura 6.10 - Correlação entre as concentrações de ácido salicílico e de paracetamol

As maiores concentrações encontradas à jusante foram no ponto J5, referentes às 15 h, para esses dois compostos e também para o naproxeno e o diclofenaco. Descontando o tempo de detenção hidráulica da ETE Santa Quitéria, que foi de aproximadamente 8 h, temos que a concentração obtida foi referente ao esgoto lançado às 7 h da manhã. Horário que a maior parte da população acorda, supre suas necessidades biológicas e faz a higiene diária, para ir para o trabalho. Percebe-se também que as maiores concentrações obtidas à montante são no ponto M1, referente também ao horário das 7 h, assim como o obtido para o AAS. O que confirma essa hipótese, uma vez que as concentrações obtidas à montante não tem interferência da ETE e sim, têm como fonte mais provável lançamentos clandestinos de esgoto.

6.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

Variações encontradas ao longo do dia, com maiores concentrações de contaminantes no ponto BA-J, indicam provavelmente que a eficiência da estação de tratamento de esgoto acaba sendo reduzida nos horários de pico. Entretanto alguns picos de compostos encontrados às 15 h, como por exemplo o AS ($31,85 \mu\text{g L}^{-1}$) e o PAR ($11,28 \mu\text{g L}^{-1}$) no ponto à jusante da ETE, indicam que esse foi o horário mais crítico. Este horário representou o esgoto produzido nas primeiras horas da manhã, que provavelmente têm maior aporte de contaminantes emergentes, uma vez que é referente ao horário que a maioria das pessoas suprem suas necessidades fisiológicas e fazem sua higiene pessoal.

Os fármacos foram detectados na maioria dos casos, o que indica uma contaminação antrópica constante. A existência de substâncias que causam interferência endócrina, como a progesterona ($0,525 \mu\text{g L}^{-1}$), já tornam a situação bastante alarmante, uma vez que ainda não é conhecido os seus efeitos ecotoxicológicos nessas condições.

O problema de contaminação dos corpos aquáticos no Brasil é real e bastante preocupante, uma vez que a água que bebemos depende da qualidade dos nossos mananciais. O estudo, sendo assim, mostra o quão contaminado está o rio Barigui,

havendo a necessidade dos órgãos competentes de melhorar a fiscalização, ampliar a rede coletora de esgoto e aprimorar as estações de tratamento.

Pesquisas na área são importantes e necessárias para melhor compreender o comportamento desses contaminantes emergentes no ambiente, seus processos de degradação, seus efeitos ecotoxicológicos e melhorar as eficiências nas ETEs.

7 MONITORAMENTO DE FÁRMACOS E PRODUTOS DE CUIDADO PESSOAL DURANTE 24 h NO RIO BARIGUI

RESUMO

Contaminantes emergentes são substâncias novas ou não, que estão presentes no meio ambiente, e que a pouco tempo foram descobertas e começaram a ser monitoradas. São substâncias não regulamentadas e que possuem alto potencial de risco para a saúde, principalmente pelo fato de serem pouco estudadas nas condições que se encontram: em matrizes complexas, misturadas com muitos outros compostos e em concentrações baixas (ppm, ppb). O rio monitorado, rio Barigui, recebe em suas águas o efluente da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Santa Quitéria, além de, provavelmente, descartes clandestinos de resíduos. Dois pontos foram monitorados durante 24 h em junho de 2016, um à jusante (BA-J) da ETE e um à montante (BA-M). Foram monitorados os 5 principais parabenos, o triclosan, 3 filtros UV e 2 reguladores lipídicos por Cromatografia Gasosa com Detectores de Massa *in tandem*, sendo que quase todos foram 100 % das vezes detectados no ponto BA-J. A maioria dos compostos apresentaram correlação positiva entre si, sendo que a melhor foi entre o metilparabeno e o propilparabeno (0,9493; $p < 0,0001$; $n = 24$). As maiores concentrações obtidas foram no ponto BA-J, na maioria das vezes no horário das 15 h, que é referente ao esgoto produzido pela população nas primeiras horas da manhã. As maiores concentrações foram do octocrileno, seguido do metilparabeno e do triclosan, 1017 ng L⁻¹, 462 ng L⁻¹ e 420 ng L⁻¹, respectivamente. Os produtos de cuidado pessoal estudados são interferentes endócrinos, o que já torna a situação bastante preocupante. Faz-se necessário uma atenção maior para esses contaminantes, pelos órgãos públicos competentes e pelas empresas responsáveis pelo saneamento das cidades. Faltam pesquisas na área, a fim de se conhecer a real situação de nossos rios e o comportamento dos contaminantes emergentes, como também o real risco que podem apresentar a biota destes ambientes aquáticos.

Palavras-chave: Parabenos. Triclosan. Reguladores lipídicos. GC-MS/MS. Contaminantes emergentes.

7.1 INTRODUÇÃO

O termo contaminante emergente pode ser facilmente interpretado como sendo uma substância nova, nunca antes presente no ambiente, entretanto esse não é o correto significado. Com a finalidade de tornar o termo mais específico, ele está sendo alterado para *contaminant of emerging concern* (CEC), no qual o interesse ou preocupação é emergente, e não o contaminante em si. Afinal, o que foi recentemente

descoberto é o risco dessas substâncias, encontradas no meio ambiente (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014).

Entretanto no Brasil esse termo ainda não foi aderido, sendo assim nessa pesquisa será usado contaminante emergente (CE), com o significado de substâncias que existem há décadas ou não, que não eram ou ainda não são monitoradas. Compostos que são encontrados na faixa de ppb (partes por bilhão) até ppt (partes por trilhão), o que dificulta a realização de estudos toxicológicos e a sua própria detecção (GHISELLI; JARDIM, 2007; LOCATELLI, 2011).

São cerca de 129 milhões de substâncias químicas registradas no Chemical Abstracts Service (CAS), sendo que esse número aumenta rapidamente, aproximadamente 15 mil substâncias são registradas todos os dias (SCHNOOR, 2014; CAS, 2017). Essas substâncias são distribuídas em classes como é possível ver na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 - Classes e exemplos de contaminantes emergentes

CLASSES	EXEMPLOS
Fármacos	
Antibióticos	Trimetopim, eritromicina, lincomicina, sulfametoxazol
Anti-inflamatórios	Ibuprofeno, acetaminofeno, ácido acetilsalicílico, diclofenaco
Ansiolíticos e antidepressivos	Diazepam
Reguladores lipídicos	Bezafibrato, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico
β-bloqueadores	Metoprolol, propranolol, timolol
Contrastes de raio-X	Iopromida, iopamidol, diatrizoato
Esteroides	
Hormônios	Estradiol, estrona, estriol, etinilestradiol
Esteróis	Colesterol, coprostanol, campesterol
Produtos de cuidado pessoal	
Fragrâncias	Almíscares policíclicos, almíscares macrocíclicos, nitro-almíscares
Filtros UV	Benzofenona, 4-metilbenzilideno cânfora
Repelentes	N,N-dimetil-meta-toluamida
Antissépticos	Triclosan, o-benzil p-clorofenol
Surfactantes e metabólitos	Alquilfenóis, alquilfenóis-etoxilados, alquilfenóis-carboxilados
Retardantes de chama	Éteres difenílicos polibromados, tris(2-cloroetil)fosfato
Agentes e aditivos industriais	Agentes quelantes (EDTA), sulfonatos aromáticos
Aditivos de gasolina	Alquil éteres, éter metil-terc-butílico
Produtos de desinfecção	Triometanos, haloacetnitrilas

Fonte: Adaptado de Barceló (2003).

São classificados como emergentes adoçantes, toxinas excretadas por algas e cianobactérias, plastificantes, nanomateriais, príons e microorganismos. Comprovando que não são apenas substâncias químicas consideradas emergentes (RICHARDSON; TERNES, 2014).

7.1.1 Produtos de Cuidado Pessoal

Produtos de Cuidado Pessoal (PCP) é uma classe de contaminantes emergentes bastante abrangente, incluindo fragrâncias, filtros UV, repelentes, preservativos, em alguns casos, antissépticos, surfactantes e muitas outras substâncias presentes em sabonetes, desodorantes, perfumes, maquiagens, cremes.

O Brasil é um dos países que mais consome produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos. Entretanto, com a crise que o país vem enfrentando ocorreu queda de 8 % em relação ao ano anterior, e acabou passando de terceira para a quarta posição, no cenário mundial. O faturamento em 2015 foi de R\$ 42,6 bilhões, apenas abaixo dos Estados Unidos, China e Japão, nessa ordem (ABIHPEC, 2016).

A origem dessas substâncias no ambiente provém de descartes inadequados e principalmente pela eliminação no banho, lavando roupas e louças. Ao contrário dos fármacos, os PCP são eliminados na sua forma inalterada, pois sua aplicação é em geral cutânea. Devido à alta lipofilicidade desses compostos, eles acabam sendo adsorvidos no sedimento dos rios. Já nas estações de tratamento de esgotos a maior parte fica aderida ao lodo. (TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004).

Dentre os PCPs estão os parabenos, alquil ésteres do ácido p-hidroxibenzóico, que são muito utilizados como preservativos em produtos de cuidado pessoal, assim como em fármacos e em alimentos. Atualmente são sete parabenos utilizados para essa finalidade: metilparabeno (MeP), etilparabeno (EtP), propilparabeno (PrP), butilparabeno (BuP), benzilparabeno (BzP), isopropilparabeno e isobutilparabeno, e apenas os dois últimos não foram estudados nesse trabalho. Geralmente são usados misturados, pois possuem efeito sinérgico, sendo o metil e o propil os mais usados (SONI; CARABIN; BURDOCK, 2005; BRAUSCH; RAND, 2011). As estruturas e algumas propriedades desses compostos estão representadas na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 - Propriedades físicas e químicas dos PCPs monitorados

	Estrutura	Fórmula	Massa Molar (g mol ⁻¹)	pKa *	Log K _{ow}	Sol. em H ₂ O (mg L ⁻¹) *
MeP		C ₈ H ₈ O ₃	152,15	8,4	1,96	2,50x10 ³
EtP		C ₉ H ₁₀ O ₃	166,17	8,34	2,47	8,85x10 ²
PrP		C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180,20	7,91	3,04	5,00x10 ²
BuP		C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194,23	8,47	3,57	2,07x10 ² **
BzP		C ₁₄ H ₁₂ O ₃	228,247	n.e.	3,70 ^a	23,0 ^a
TCS		C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	289,54	7,9	4,76	10,0 **
4-MBC		C ₁₈ H ₂₂ O	254,373	n.e	4,25 ^b	16,3 ^b
EHMC		C ₁₈ H ₂₆ O ₃	290,403	n.e	5,80 ^b	0,156 ^b
OC		C ₂₄ H ₂₇ NO ₂	361,485	n.e	6,88 ^b	0,004 ^b

Fonte: HSDB (2017); ^a Dobbins et al. (2009); ^b Moeder et al. (2010).

* a 25 °C; ** a 20 °C; n.e. = não encontrado

Outra classe de compostos que fazem parte dos PCPs são os filtros UV, substâncias usadas geralmente em cosméticos, porém também estão presentes em tecidos, produtos ópticos, produtos agrícolas e para proteção contra as radiações UV.

São divididos em dois grupos: orgânicos ou físicos, cujo mecanismo de ação é a reflexão da radiação (dióxido de titânio e o óxido de zinco); e os químicos ou orgânicos, que possuem o propósito de absorver a radiação (3-benzofenona e octocrileno) (SERPONE; DONDI; ALBINI, 2007; DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2009; FENT; ZENKER; RAPP, 2010).

Os filtros orgânicos, possuem em sua estrutura pelo menos uma cadeia aromática, conjugada a uma carbonila com uma ramificação lateral com diferentes insaturações, o que permite a absorção de radiações nas faixas de 280-315 nm (UVB) e/ou 315-400 nm (UVA). Entretanto é raro um filtro UV que consiga absorver UVA e UVB, sendo assim são geralmente usados em conjunto, para ampliar a faixa de proteção (DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2009; RICHARDSON, 2012). Os compostos estudados nesse trabalho foram o octocrileno (OC), etilhexil metoxicinamato (EHMC) e o 4-metilbenzeldeno cânfora (4-MBC), suas propriedades físicas e químicas constam na Tabela 7.2.

O Triclosan (TCS) ou Irgasan, 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol, é um bactericida de amplo espectro, tóxico para as algas, também comum em produtos de cuidado pessoal (PECK, 2006; MONTAGNER et al., 2014). Ele também foi estudado nesse trabalho e suas propriedades também constam na Tabela 7.2. No Brasil seu uso ainda é permitido, como pode ser visto na Tabela 7.3, entretanto nos Estados Unidos, em junho de 2016, a venda de produtos de higiene contendo triclosan e mais 18 compostos antissépticos foi proibida (FDA, 2016).

Todos os PCPs que fazem parte desse estudo têm seu uso restrito em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes, no Brasil. E os limites para o uso dessas substâncias foram expostos na Tabela 7.3.

Os parabenos, o triclosan e os filtros UV podem ser considerados pseudo permanentes, pois o lançamento deles é constante e em concentrações significativas. Os filtros UV por serem mais hidrofóbicos, tendem a bioacumular em sedimentos, e até mesmo nos organismos. Como é o caso do estudo de Valle-Sistac e colaboradores (2016) que retrata a bioacumulação de parabenos e filtros UV em placentas humanas na Espanha, o que torna o problema mais preocupante, uma vez que essas substâncias apresentam potencial para serem interferentes endócrinos (PECK, 2006; BOBERG et al., 2010).

Tabela 7.3 - Limite permitido para o uso de alguns PCPs no Brasil

Substâncias	Concentração máxima permitida	Resolução da ANVISA
Parabenos	0,4 % para uso individual 0,8 % para uso da mistura	RDC nº 162 11 de setembro de 2001
Triclosan	0,3 %	RDC nº 162 11 de setembro de 2001
4-metilbenziledeno cânfora	4 %	RDC nº 47 16 de março de 2006
Etilhexil metoxicinamato	10 %	RDC nº 47 16 de março de 2006
Octocrileno	10 %	RDC nº 47 16 de março de 2006

Fonte: ANVISA (2001); ANVISA (2006).

Interferentes endócrinos são substâncias que apresentam atividade hormonal, sendo capaz de interferir no sistema endócrino dos seres vivos, prejudicando vários processos, tais como reprodução, desenvolvimento e comportamento (CRISP et al., 1997),

7.1.2 Fármacos

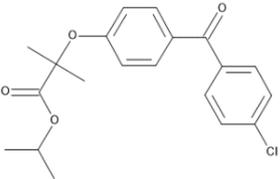
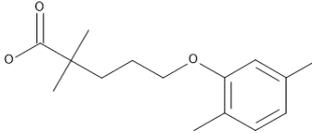
O Brasil, em 2013, ocupava a sexta posição no ranking mundial de consumo de medicamentos, com um faturamento na ordem de R\$ 58 bilhões. A previsão para o ano de 2017 é que o país alcance a quarta posição, abaixo apenas dos Estados Unidos, Japão e China (FENAFAR, 2015).

Segundo o levantamento bibliográfico feito por Santos et al. (2010), referente aos artigos publicados de 1997 até 2009, a classe de reguladores lipídicos é a terceira mais encontrada nos compartimentos aquáticos (12 %), ficando atrás, apenas, dos anti-inflamatórios não esteroidais (16 %) e dos antibióticos (15 %). Reguladores lipídicos correspondem aos medicamentos indicados para tratar hiperlipidemias, ou seja, para diminuir o nível de colesterol e triglicérides no sangue, e são divididos em dois grupos: estatinas e fibratos (QUEIROZ, 2011).

Os fibratos ou derivados do ácido fíbrico além de reduzir os triglicérides, reduzem as lipoproteínas de baixa densidade (Low Density Lipoprotein, LDL) e aumentam as lipoproteínas de alta densidade (High Density Lipoprotein, HDL). Essa

propriedade é conhecida a mais de 30 anos, entretanto seu mecanismo de ação ainda não é totalmente conhecido (MILLER; SPENCE, 1998; STAELS et al., 1998; XAVIER, 2005; ABOURBIH et al., 2009). Eles são largamente prescritos, principalmente o bezafibrato, genfibrozila e fenofibrato, e conseqüentemente correspondem a classe mais detectada no ambiente (CERMOLA et al., 2005; SANTOS et al., 2010). Os fármacos estudados nesse trabalho foram o fenofibrato (FEN) e o genfibrozila (GEN), e algumas de suas propriedades químicas e físicas constam na Tabela 7.4.

Tabela 7.4 - Propriedades físicas e químicas dos fármacos monitorados

	Estrutura	Fórmula	Massa Molar (g mol ⁻¹)	pKa *	Log K _{ow}	Sol. em H ₂ O (mg L ⁻¹) *
FEN		C ₂₀ H ₂₁ ClO ₄	360,83	n.e.	5,19	0,42
GEN		C ₁₅ H ₂₂ O ₃	250,33	4,5	4,77	11,0

Fonte: HSDB (2017).

* a 25 °C; n.e.= não encontrado

7.2 MATERIAIS E MÉTODOS

7.2.1 Área de Estudo

A bacia do Barigui engloba parte dos municípios de Almirante Tamandaré, Curitiba e Araucária, sendo da sua nascente até sua foz, respectivamente. O rio tem mais de 60 km de extensão e desemboca diretamente no rio Iguaçu. Os rios Pacotuba, Tanguá, Uvu, Campo Comprido e Ribeirão dos Muller são os principais afluentes de margem direita. E os rios Vila Formosa, Passo do França, Arroio do Andrada, Arroio da Ordem e Arroio Pulador são os de margem esquerda (SUDERHSA, 2002; IAP, 2009).

Vários parques fazem parte dessa bacia, sendo os parques Barigui, Tingui e Tanguá, os principais. O parque Barigui é um símbolo da cidade de Curitiba, tem 1,4 km² de área total, e o lago tem 230 mil m². O parque foi criado em 1972, com o objetivo de conter as inundações frequentes nas regiões mais baixas da cidade. O parque Tingui tem 380 mil m² e foi criado em 1994 com o intuito de proteger o vale do Barigui, de enchentes e ocupação irregular do solo. O parque Tanguá tem 450 mil m², foi inaugurado em 1996 com o mesmo objetivo dos outros, proteger o rio Barigui e também com o propósito de lazer para os moradores (MINEROPAR, 2008).

A bacia é bem diversificada, ao norte há predomínio de áreas rurais, a região central é caracterizada pela alta urbanização e ao sul há muitas ocupações desordenadas e muitas vezes irregulares, devido ao polo industrial da região. Além de agricultura, o solo dessa bacia é utilizado para pecuária e extração mineral (SUDERHSA, 2002; IAP, 2009).

Para o tratamento do esgoto produzido nessa região central, existe a Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Santa Quitéria. Essa ETE tem atendido 190.000 habitantes e tem operado com vazão média de 420 L s⁻¹. Seu tratamento consiste em tratamento preliminar e secundário. Este último conta com reatores anaeróbios de leito fluidizado (RALF), com volume de 2.000 m³ e tempo de retenção hidráulica (TDH) de 8 h. E todo o efluente tratado é despejado no rio Barigui (BILOTTA; ROSS, 2016).

7.2.2 Amostragem

A coleta de 24 horas começou às 7 h do dia 28 de junho de 2016 e terminou às 5 h do dia seguinte. Foram monitorados 2 pontos no entorno da ETE Santa Quitéria, um à montante (BA-M) e outro à jusante (BA-J). A amostragem foi composta, ou seja, para cada amostra foram feitas 3 coletas de água (1,3 L cada), que em seguida foram misturados para composição da amostra (3,9 L). Essas frações foram coletadas em intervalos de 1h, 30 minutos e 30 minutos. Como resultado foi obtido 1 amostra a cada 2 h, totalizando em 12 amostras para cada ponto. Na Tabela 7.5 estão os horários detalhados de cada coleta para o ponto BA-M. Para conhecer os horários de coleta do

BA-J deve-se acrescentar 15 minutos aos valores tabelados. Esse intervalo é referente ao tempo de coleta e o tempo de locomoção entre um ponto e outro.

Tabela 7.5 - Horário da coleta das frações das amostras compostas

	Amostras											
	BA-M1	BA-M2	BA-M3	BA-M4	BA-M5	BA-M6	BA-M7	BA-M8	BA-M9	BA-M10	BA-M11	BA-M12
Hora de coleta		8:00	10:00	12:00	14:00	16:00	18:00	20:00	22:00	24:00	2:00	4:00
		8:30	10:30	12:30	14:30	16:30	18:30	20:30	22:30	24:30	2:30	4:30
	7:00	9:00	11:00	13:00	15:00	17:00	19:00	21:00	23:00	1:00	3:00	5:00

Os lugares amostrados podem ser visualizados na Figura 7.1, a Tabela 7.6 apresenta as coordenadas dos pontos, assim com a distância de cada um até a ETE. A Figura 7.2 é referente a posição de cada ponto no mapa da região, e por serem localizados após o parque Barigui, ambos são classificados como classe 3 de acordo com a SUREHMA (1992).



Figura 7.1 - Fotos dos pontos amostrados, BA-M e BA-J, no Rio Barigui

Tabela 7.6 - Localização dos pontos amostrados no Rio Barigui

Coleta	Ponto	Distância da ETE*	Graus, minutos e segundos		Graus decimais	
			Latitude S	Longitude O	Latitude	Longitude
24 h	BA-M	450 m	25°27'34.6"	49°19'07.4"	-25.459616	-49.318724
	BA-J	150 m	25 °27'54.2"	49°19'13.0"	-25.465046	-49.320268

*Distância aproximada do ponto amostrado até o local de lançamento da ETE Santa Quitéria

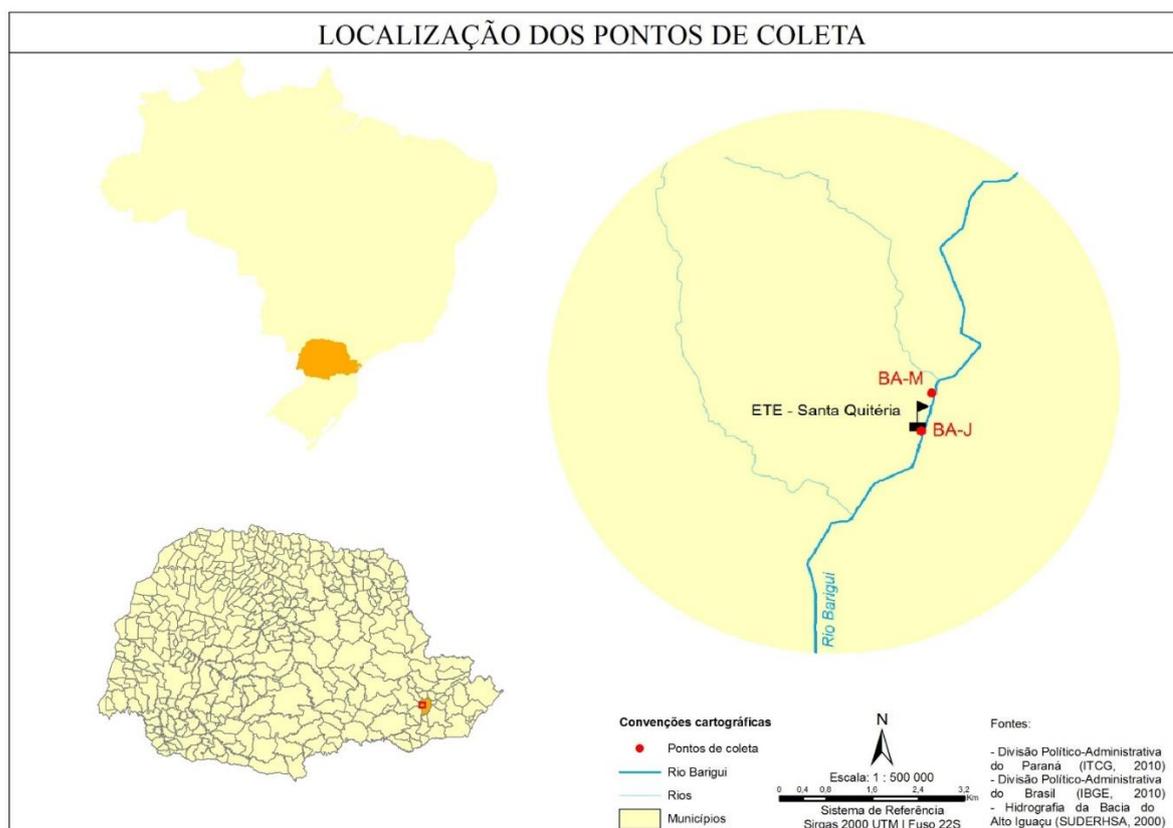


Figura 7.2 - Localização dos pontos amostrados, BA-M e BA-J, e da ETE Santa Quitéria, no Rio Barigui

As amostras de água foram coletadas com uma garrafa de Van Dorn e condicionadas e garrafas âmbar de 4 L, uma para cada amostra composta. Essas garrafas foram descontaminadas com extran 5 % (v/v) e enxaguadas. Depois de secadas em estufa a 100 °C, elas foram lavadas com 20 ml de acetona e secas novamente em estufa.

7.2.3 Análise dos Contaminantes Emergentes

As análises foram realizadas no LEAQUA e no NIPTA, ambos localizados na UTFPR. Foram utilizados padrões Sigma, solventes J. T. Baker e cartuchos SPE Supelco. Os solventes usados foram acetonitrila, metanol, hexano, acetona e acetato de etila de grau HPLC e a água foi purificada com um sistema Mili-Q®. Foi utilizado cartuchos Supel™ - Select HLB SPE com capacidade de 12 mL e com 500 mg de sorbente.

O procedimento analítico para extração, detecção e quantificação dos contaminantes emergentes está simplificado na Figura 7.3. Os contaminantes estudados foram o 4-metilbenzeleno cânfora, octilmetoxicinamato, octocrileno, metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno, benzilparabeno, triclosan, fenofibrato e genfibrozila.

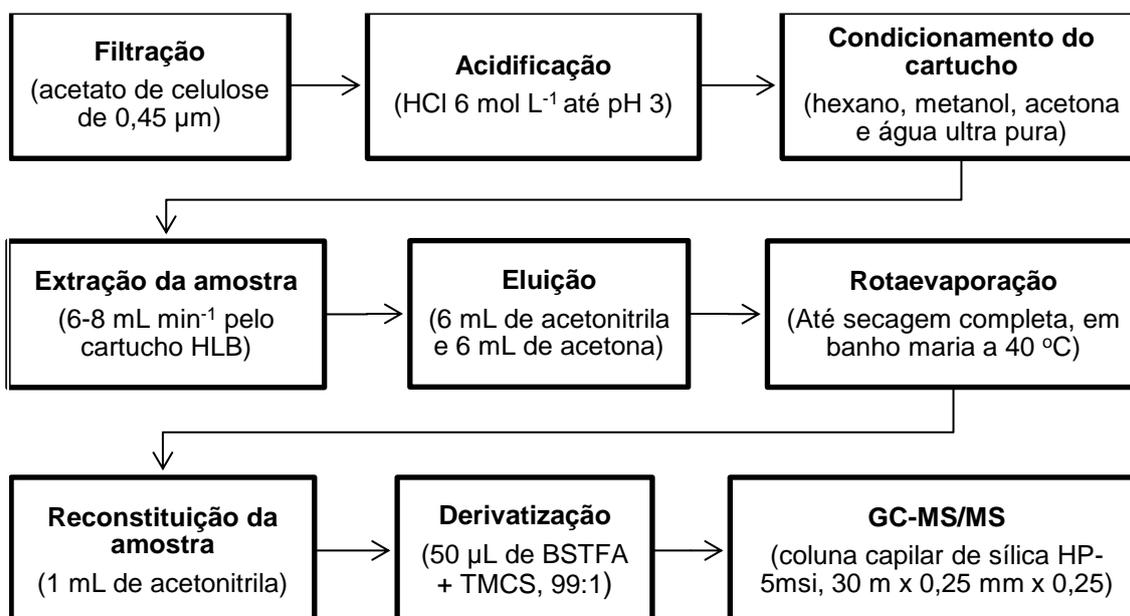


Figura 7.3 - Fluxograma do procedimento analítico para determinar os contaminantes emergentes por GC-MS/MS

Primeiramente um litro de cada amostra foi filtrado, com membrana de acetato de celulose de 0,45 µm, depois eles tiveram o pH corrigido para 3, utilizando ácido clorídrico 6 mol L⁻¹.

Todas as amostras passaram por cartuchos de extração em fase sólida com vazão de 6 a 8 mL por minuto. Estes cartuchos foram previamente condicionados com 6 mL de hexano, 6 mL de acetona, 6 mL de metanol e 6 mL de água ultra pura acidificada, na mesma condição da amostra.

Depois que todas as amostras passaram pelos cartuchos, elas foram secadas a vácuo, e as amostras foram eluídas em balões de fundo chato com 6 mL de acetonitrila e 6 mL de acetona.

Todo o extrato extraído foi secado completamente em um rotaevaporador a 40 °C em banho maria. A reconstituição da amostra foi feita com 1 mL de acetonitrila e sonicação. No final do procedimento as amostras foram concentradas 1000 vezes.

As amostras passaram por mais uma etapa, a derivatização. Para derivatizar, foi necessário pipetar 200 µL da amostra em um insert e evaporá-la. Após seca, foi adicionado 50 µL de N,O-bis(trimetilsilil) trifluoracetamida (BSTFA) + 1% de trimetilclorossilano (TMCS) no insert. A mistura reagiu durante 30 minutos, em estufa a 60°C. Depois de fria, a amostra foi reconstituída com a adição de 150 µL de acetato de etila. A preparação da amostra foi adaptada de Locatelli (2011) e Ide (2014).

As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa com detector de massas *in tandem* (GC-MS/MS), o modelo do cromatógrafo é o 7890A e do detector triplo quadrupolo é o 7000, da Agilent Technologies. A programação do equipamento foi feita com as condições cromatográficas presentes na Tabela 7.7 e o tempo de análise foi de 33,33 minutos.

Tabela 7.7 – Condições cromatográficas da análise por GC-MS/MS

Temperatura do injetor	280 °C
Volume de injeção	1 µL
Modo de injeção	<i>Splitless</i>
Coluna capilar	Sílica HP-5 msi 30 m x 0,25 µm
Gás de arraste	He
Fluxo do gás	1 mL min ⁻¹
Rampa de aquecimento	100 °C por 2 min; 15 °C min ⁻¹ até 180 °C; 6 °C min ⁻¹ até 270 °C; 5 °C min ⁻¹ até 310 °C por 3 min.
Temperatura do <i>transfer line</i>	280 °C
Temperatura do <i>ion source</i>	270 °C
Fragmentação	Impacto de elétrons (70 eV)
Aquisição de dados	Monitoramento de reação múltipla (MRM)

7.3 RESULTADOS

Os cromatogramas de todas as substâncias estudadas estão representados na Figura 7.4, assim como a identificação dos picos e os tempos de retenção para cada contaminante.

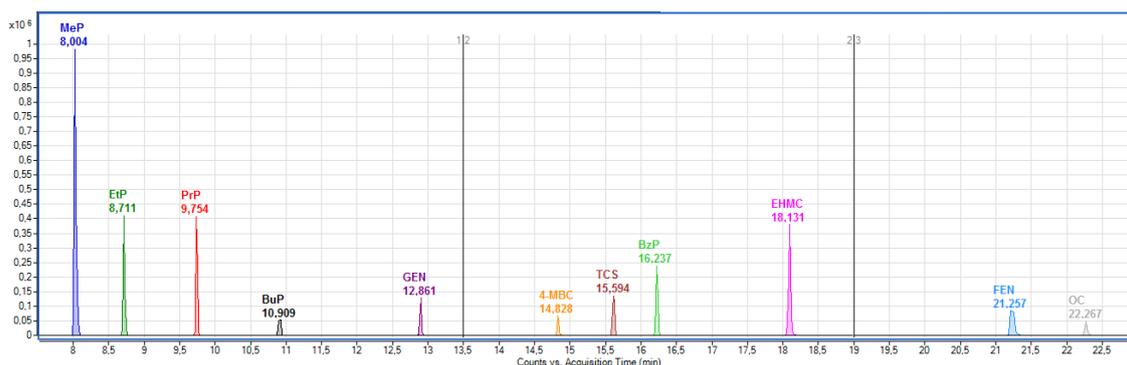


Figura 7.4 - Cromatogramas dos contaminantes emergentes estudados

As quebras, energias de colisão e tempos de retenção usados para quantificação dos contaminantes estão contemplados da Tabela 7.8.

Tabela 7.8 - Especificações usadas no GC-MS/MS

	Tempo de Retenção (min)	Íon Precursor	Íon Produto	Energia de Colisão (eV)
MeP	8,004	224,1	209,1	5
EtP	8,711	238,2	223,1	5
PrP	9,754	252,0	195,0	15
BuP	10,909	266,5	210,0	5
BzP	16,237	300,0	193,1	10
TCS	15,594	362,0	347,0	5
FEN	21,257	273,1	139,0	15
GEN	12,861	194,0	105,0	20
4-MBC	14,828	211,1	169,1	10
EHMC	18,131	178,0	161,1	15
OC	22,267	249,0	204,1	15

A linearidade e as faixas de trabalho podem ser visualizadas na Figura 7.5, que apresenta as curvas analíticas utilizadas.

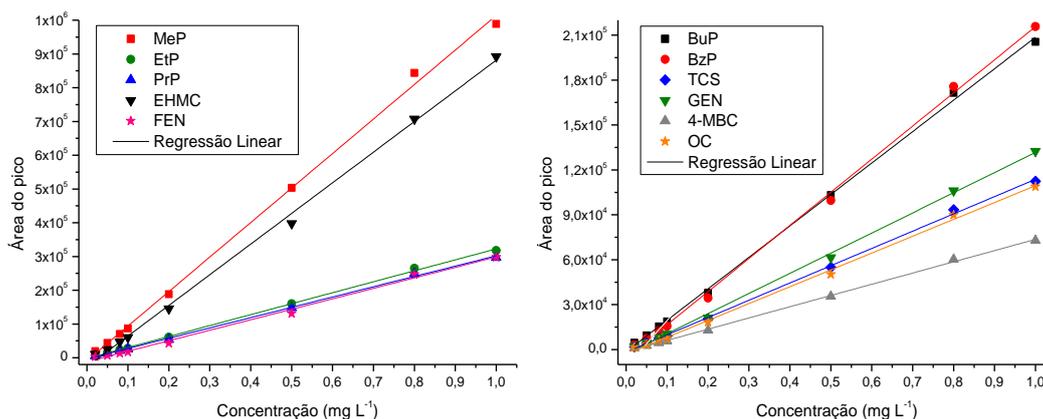


Figura 7.5 - Curvas analíticas dos contaminantes monitorados

Na Tabela 7.9 constam as curvas analíticas e os coeficientes de correlação. O coeficiente angular foi considerado indicador da sensibilidade do método, sendo assim, percebeu-se que esse foi bastante sensível para todos os contaminantes estudados. O mais sensível foi o metilparabeno ($1,02236 \times 10^6$) e o de menor sensibilidade foi o 4-metilbenzideno cânfora ($7,49838 \times 10^4$).

Tabela 7.9 - Curvas analíticas e coeficiente de correlação dos analitos

Composto	Curva analítica	Coefficiente de Correlação
MeP	Área = $1,02236 \times 10^6$ Conc. - 8383,62961	0,99779
EtP	Área = $3,24584 \times 10^5$ Conc. - 2009,51999	0,99889
PrP	Área = $3,05171 \times 10^5$ Conc. - 3131,45126	0,99851
BuP	Área = $2,10029 \times 10^5$ Conc. - 1428,32926	0,99882
BzP	Área = $2,21242 \times 10^5$ Conc. - 5562,67303	0,99793
TCS	Área = $1,15409 \times 10^5$ Conc. - 1693,70998	0,99879
FEN	Área = $3,10356 \times 10^5$ Conc. - 11593,64633	0,99493
GEN	Área = $1,34596 \times 10^5$ Conc. - 2930,30876	0,99836
4-MBC	Área = $7,49838 \times 10^4$ Conc. - 1385,70845	0,99893
EHMC	Área = $9,08026 \times 10^5$ Conc. - 26446,17786	0,99778
OC	Área = $1,12533 \times 10^5$ Conc. - 3062,64905	0,99765

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) estão dispostos na Tabela 7.10 e foram calculados utilizando as equações 7.1 e 7.2.

$$LD = 3,3 \times \frac{S}{S} \quad (6.1)$$

$$LQ = 10 \times \frac{S}{S} \quad (6.2)$$

Sabendo que, s representa o desvio padrão do sinal do branco e S é a inclinação da curva analítica.

Os melhores resultados foram para o etilparabeno (0,34 ng L⁻¹ para o LD e 1,15 ng L⁻¹ para o LQ) e os maiores limites foram para o metilparabeno (7,34 ng L⁻¹ de LD e 24,47 ng L⁻¹ de LQ).

Tabela 7.10 - Valores de LD e LQ, em ng L⁻¹, para os contaminantes monitorados

Composto	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)
MeP	7,34	24,47
EtP	0,34	1,15
PrP	3,79	12,64
BuP	0,45	1,49
GEN	5,13	17,10
4-MBC	2,17	7,22
TCS	6,87	22,90
BzP	2,28	7,59
EHMC	6,45	21,49
FEN	2,48	8,27
OC	3,80	12,80

Tendo os valores de LD e LQ foi possível calcular a frequência de detecção para cada substância, tanto no ponto à montante da ETE, quanto no ponto à jusante. A detecção foi no geral de 100 % no ponto BA-J, exceto para o fenofibrato (17 %) e o benzilparabeno, que foi detectado (8 %), mas não foi quantificado em nenhum dos horários de ambos os pontos (Tabela 7.11).

As concentrações obtidas foram na faixa de ng L⁻¹, sendo que os valores mais altos, para cada contaminante, estão dispostos na Tabela 7.11. No ponto BA-M os maiores valores encontrados foram de madrugada (1 h e 3 h) e de manhã (7 h). Já no ponto BA-J foram no período da tarde (15 h e 19 h).

Tabela 7.11 - Frequências de detecção e maiores concentrações obtidas para os analitos estudados em cada ponto amostrado

CE	Frequência de detecção (%)		Concentração Máxima (ng L ⁻¹)			
	BA-M	BA-J	Hora	BA-M	Hora	BA-J
MeP	100	100	15 h	133	15 h	462
EtP	100	100	7 h	18	13 h	50
PrP	100	100	21 h	39	15 h	117
BuP	100	100	3 h	18	21 h	33
BzP	8	8	3 h	< LQ	19 h	< LQ
TCS	100	100	7 h	181	15 h	420
FEN	25	17	23 h	22	19 h	49
GEN	58	100	7 h	28	19 h	58
4-MBC	92	100	7 h	17	15 h	32
EHMC	92	100	1 h	84	15 h	289
OC	92	100	1 h	420	15 h	1017

Os três filtros UV analisados, 4-metilbenzilideno cânfora (4-MBC), octilmetoxicinamato (OMC) e octocrileno (OC), apresentaram o pico das 15 h, no ponto à jusante da ETE (Figura 7.6). Considerando que o TDH do RALF foi de aproximadamente 8 h, esse efluente analisado foi resultado do esgoto produzido nas primeiras horas da manhã.

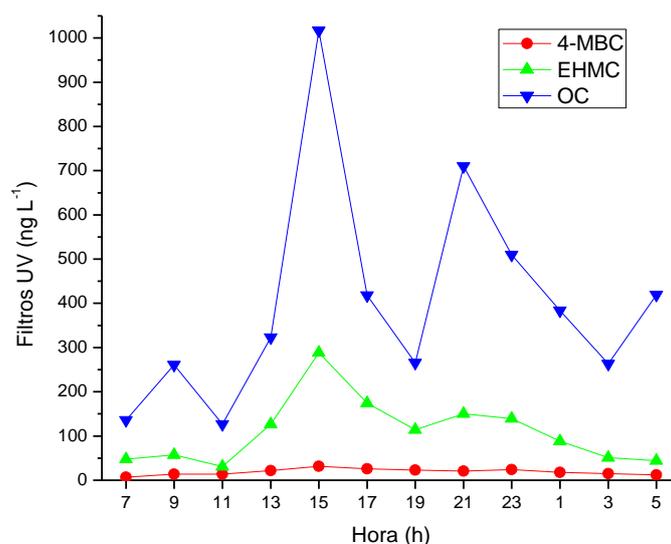


Figura 7.6 – Variação das concentrações dos filtros UV estudados no ponto BA-J

Outro pico visível à jusante foi às 21 h, referente ao esgoto produzido no horário de almoço, e o terceiro, apenas para o octocrileno, é referente ao produzido no período

da noite. Três picos fora do horário comercial, indicando os horários mais procurados para a realização da higiene pessoal e cuidado com o corpo.

Entretanto para as amostras à montante percebeu-se picos em horários diferentes, às 7 h, 19 h e 1 h da manhã, que provavelmente são horário mais próximos do lançamento dessas substâncias no corpo hídrico, pois não dependem da estação, somente da distância do lançamento e da vazão. Sendo assim, a partir da vazão e de um estudo mais específico, seria possível localizar fontes pontuais clandestinas de esgoto.

Na Figura 7.7 é possível ver que o octocrileno (OC) apresentou as maiores concentrações, seguido do etilhexil metoxicinamato (EHMC) e por último, o 4-metilbenzeleno cânfora (4-MBC). O mesmo aconteceu na pesquisa de Vila e colaboradores (2016), na qual as concentrações de 4-MBC foram todas abaixo do LD, as de EHMC foram de <LD até $0,036 \text{ ng L}^{-1}$, e as de octocrileno ficaram entre $0,035 \text{ ng L}^{-1}$ e 323 ng L^{-1} . Além de comprovar o maior uso desses dois últimos filtros UV, no Brasil a concentração máxima permitida para o 4-MBC em produtos de higiene pessoal e cosméticos é menor que a metade permitida para os demais filtros estudados, o que já acaba limitando seu consumo (ANVISA, 2006).

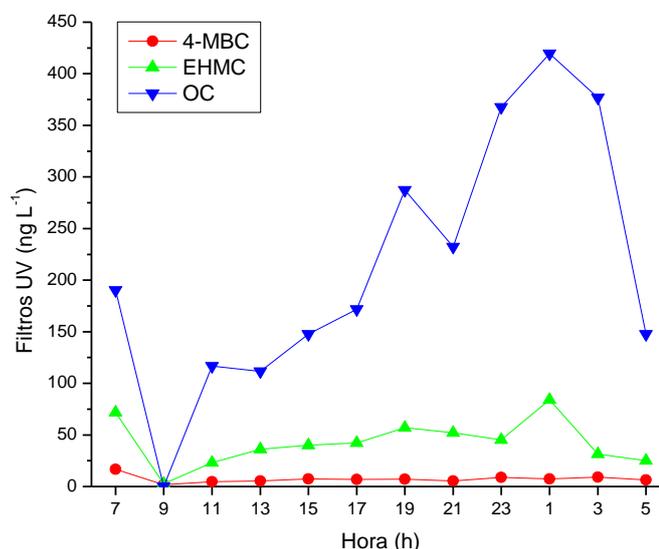


Figura 7.7 - Variação das concentrações dos filtros UV estudados no ponto BA-M

Ide (2014) dos três filtros UV, detectou apenas o EHMC no rio Barigui, com concentração de 2 ng L^{-1} num ponto à montante dos pontos estudados nesse trabalho, e 53 ng L^{-1} à jusante. Segundo a autora, as baixas concentrações encontradas podem

ser justificadas devido à maior lipofilicidade desses compostos quando comparados com a cafeína e o ácido acetilsalicílico, por exemplo que possuem log Kow bem mais baixos. Sendo assim, esses compostos tendem a permanecer no sedimento ou no material em suspensão.

Com relação aos parabenos analisados, o metilparabeno (MeP) foi o que apresentou as maiores concentrações, como pode ser visto na Figura 7.8 e na Figura 7.9, seguido do propilparabeno (PrP). Já o benzilparabeno (BzP) só foi detectado as 3 h da manhã no ponto BA-M e às 19 h no ponto BA-J, mas as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção. Provavelmente isso ocorreu por não ele ser muito utilizado na indústria de cosméticos e produtos de uso pessoal no Brasil (SANTOS et al., 2016). O mesmo ocorreu na pesquisa de Fumes e Lanças (2017).

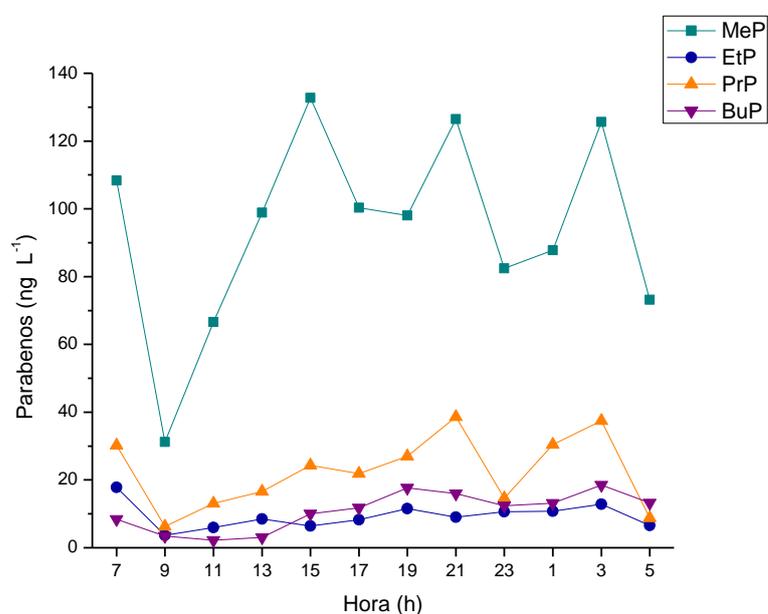


Figura 7.8 – Variação das concentrações dos parabenos estudados no ponto BA-M

No ponto à jusante da ETE as concentrações dos parabenos foram maiores, em torno de 2,26 vezes, quando comparadas as concentrações obtidas no ponto à montante. Indicando que a estação de tratamento tem dificuldade de tratar tais compostos. Terasaki, Takemura e Makino (2012) e Zgoła-Grześkowiak et al. (2016) também estudaram rios que provavelmente possuem influência de estações de tratamento de esgotos e lançamentos de esgotos clandestinos. No Japão, as concentrações foram 5,4 ng L⁻¹ para o metilparabeno e <LQ até 22 ng L⁻¹ para o propilparabeno (TERASAKI; TAKEMURA; MAKINO, 2012). Na Polônia, no verão, as

concentrações de metilparabeno foram de 36 a 466 ng L⁻¹ e de propilparabeno de 9 até 144 ng L⁻¹ (ZGOŁA-GRZEŚKOWIAK et al.; 2016).

Assim como os filtros UV, o MeP e o PrP apresentaram dois picos bem definidos no ponto BA-J. Um às 15 h e outro às 23 h, referentes aos horários 7 h e 15 h, respectivamente, nos quais provavelmente houve uma maior eliminação dessas substâncias (Figura 7.9).

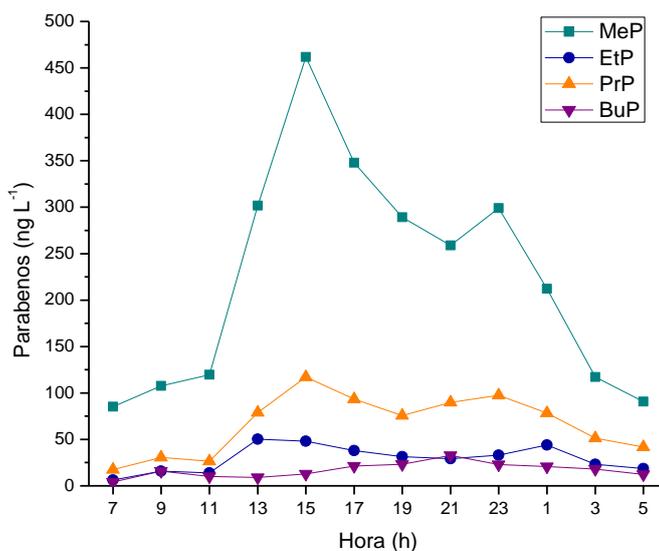


Figura 7.9 -Variação das concentrações dos parabenos estudados no ponto BA-J

Os parabenos são usados na maioria em conjunto, para acrescer o efeito de preservação nos produtos, o metilparabeno e o propilparabeno são os mais utilizados (PECK, 2006; ZOTOU, SAKLA; TZANAVARAS, 2010). Essas duas substâncias apresentaram o melhor coeficiente de correlação ($r = 0,9493$; $p < 0,0001$; $n = 24$), provavelmente por serem provenientes de uma fonte comum no meio ambiente, os efluentes domésticos, como pode ser visualizado na Figura 7.10.

Quase todos os contaminantes estudados apresentaram boas correlações positivas entre si, exceto o benzilparabeno e o fenofibrato, pois foram os que tiveram menos frequência de detecção. O triclosan (TCS) apresentou correlação de 0,9250 ($p < 0,0001$; $n = 24$) com o metilparabeno, que pode estar relacionado com o fato de serem bastante utilizados e muitas vezes presentes nos mesmos produtos.

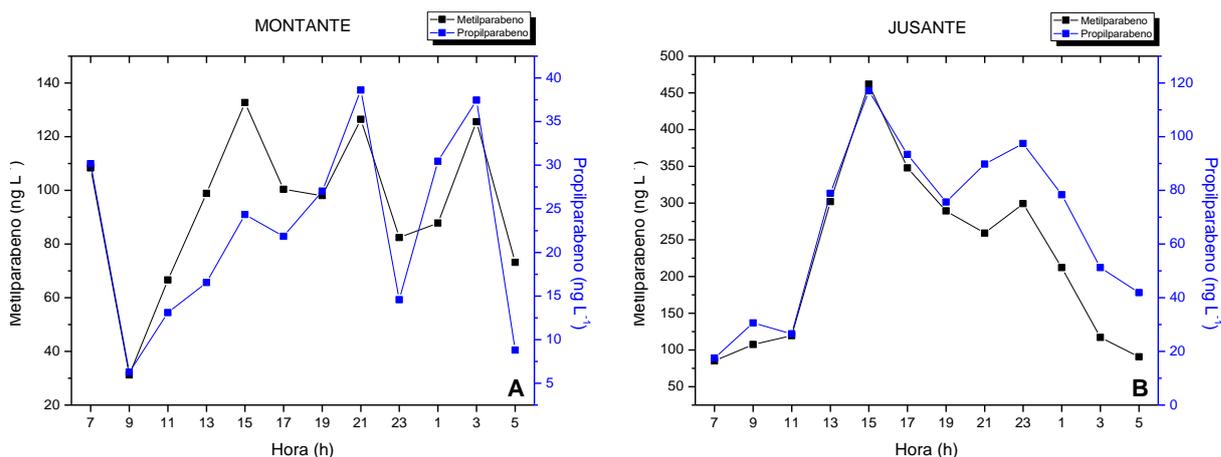


Figura 7.10 - Correlação entre as concentrações de metiparabeno e do propilparabeno

O TCS atingiu o valor máximo de 417 ng L^{-1} (Figura 7.11), valor bem próximo ao encontrado por Santos et al. (2016) em junho de 2012, 415 ng L^{-1} , no mesmo ponto estudado nesse trabalho. Esse fato, chama a atenção não só pela proximidade dos valores encontrados, mas também por ter sido realizada no mesmo mês. Já para os meses de setembro e novembro de 2011 e abril de 2012, os valores foram em torno de 200 ng L^{-1} .

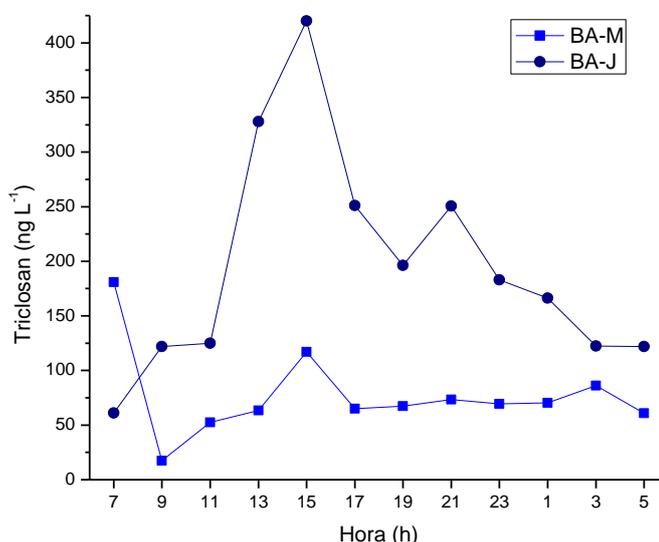


Figura 7.11 – Variação da concentração de triclosan

Outro fato que se repetiu com quase todos os compostos analisados, foi que a concentração das 7 h da manhã à montante foi superior à encontrada para o mesmo horário no ponto à jusante. Isso se dá provavelmente porque o volume de esgoto produzido nas primeiras horas do dia é bem menor do que o produzido no início da

manhã, dessa forma a eficiência de remoção desses contaminantes acabam sendo aumentadas e a concentração deles no rio é diluída. Ou maior pode ser o lançamento clandestino às 7 h, o que tende a aumentar a concentração no ponto à montante.

Dentre os reguladores lipídicos analisados, o fenofibrato (FEN) foi quantificado em apenas 2 amostras de cada ponto de coleta: no ponto a montante às 23 h (22 ng L⁻¹) e 5 h (19 ng L⁻¹), e no ponto a jusante às 19 h (49 ng L⁻¹) e à 1 h (24 ng L⁻¹). A genfibrozila teve 92 % de detecção à jusante e 58 % à montante, entretanto nesse caso só duas amostras foram quantificadas (17 %). Sua variação durante o dia está representada na Figura 7.12.

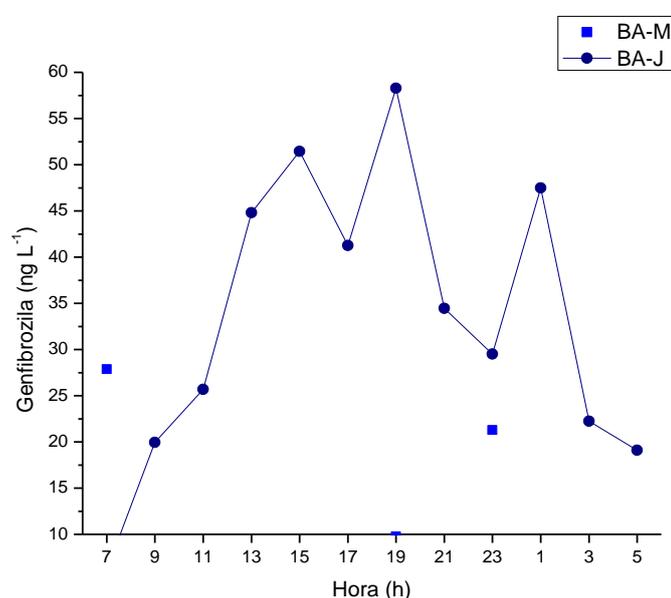


Figura 7.12 – Variação das concentrações de genfibrozila

As concentrações médias foram 25 ± 5 ng L⁻¹ para o ponto à montante da ETE e 36 ± 14 ng L⁻¹ para o ponto à jusante, valores próximos aos encontrados em outros trabalhos. Ide (2014) obteve 54 ng L⁻¹ de genfibrozila e 30 ng L⁻¹ de fenofibrato para a coleta de novembro de 2012, e 193 ng L⁻¹ e < LD em fevereiro de 2013, para a mesma localização do BA-J. Na Itália, no rio Tiber que também tem interferência antrópica, num ponto à jusante de uma estação de tratamento de esgoto, a concentração de genfibrozila foi de 78 ± 13 ng L⁻¹ (GRENNI et al., 2016).

7.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

A maioria dos contaminantes tiveram altas frequências de detecção, principalmente no ponto à jusante da ETE, comprovando que a contaminação é constante. O fato de a maioria das substâncias terem apresentado correlações fortes e positivas, demonstra também que a fonte delas no ambiente pode ter sido comum, sendo ela a entrada de esgoto clandestino e efluentes de estações de tratamento de água e esgoto.

Além de as maiores concentrações terem sido encontradas no ponto à jusante da ETE, um fato que chamou a atenção foi que os maiores valores foram na maioria dos casos às 15 h. Descontando as 8 h de TDH da estação, têm-se que essas amostras são referentes ao esgoto produzido entre às 6 h e 7 h da manhã, horário que a maioria das pessoas levanta para ir trabalhar ou estudar.

Outro comportamento que merece relevância, foi às concentrações mais altas às 7 h da manhã no ponto BA-M, resultante do esgoto produzido nas primeiras horas da manhã, o mais impactante no ambiente. O interessante nesse horário foi que as concentrações à jusante foram inferiores às encontradas à montante, provavelmente devido ao baixo volume de esgoto que passa pela ETE durante a madrugada. Com um volume menor, a eficiência de remoção de contaminantes da estação acaba aumentando e o efluente lançado acaba diluindo a concentração dessas substâncias no rio. Outra suposição seria que o volume de esgoto clandestino lançado no rio é superior nesse horário, o que ocasiona um aumento nas concentrações à montante.

O mais preocupante foi que as maiores concentrações encontradas foram dos compostos ditos interferentes endócrinos. A concentração máxima do octocrileno foi 1017 ng L^{-1} , do metilparabeno foi 462 ng L^{-1} e do triclosan foi 420 ng L^{-1} . Apesar de as concentrações encontradas estarem na faixa de ppt, como esses contaminantes estão constantemente presentes no ambiente, a contaminação passa a ser crônica, e os efeitos tardam a aparecer. Mas quando aparecem podem até causar a extinção de várias espécies que ali vivem.

Cabe aos órgãos públicos regulamentar lançamentos de efluentes, impondo limites de tolerância, e fiscalizar o cumprimento da lei, assim como as empresas de saneamento ampliar a coleta de esgoto e aprimorar seus sistemas de tratamento, para abranger essa classe de contaminantes. Assim como, se faz necessário, mais pesquisas na área para melhor entendermos o comportamento dessas substâncias no meio ambiente, e os riscos reais que elas podem vir a causar no futuro.

8 CONCLUSÃO

O rio Barigui encontra-se degradado da nascente até a foz, extrapolando em algumas ocasiões os limites dos parâmetros usados para sua classificação. Sendo assim, está fora da classe prevista pelo Comitê das Bacias do Alto Iguaçu e Afluentes do Alto Ribeira (COALIAR, 2013) e conseqüentemente a prevista pela portaria da Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente (SUREHMA, 1992).

Em todos os capítulos foram feitas correlações de Pearson e todas elas se mostraram fortes e positivas, o que indica uma fonte comum no ambiente. Como os contaminantes emergentes apresentaram boas relações entre si, e a cafeína se relacionou bem com o nitrogênio amoniacal, pode-se dizer que provavelmente essa fonte provém de efluentes domésticos, tratados ou não.

Com a coleta de 24 h foi possível perceber que a contaminação é maior à jusante da ETE – Santa Quitéria, sendo esta uma fonte pontual de poluentes. A estação aparentemente não possui capacidade para tratar todo o esgoto destinado, concentrando e despejando-o regularmente no rio. Os horários de maior produção de efluentes tendem a sobrecarregar ainda mais o tratamento.

As variações nas concentrações foram mais intensas durante às 24 horas do dia 28 de junho de 2016 do que durante o ano de 2015. Contudo, para melhor análise, seria necessário que o mesmo ponto tivesse sido estudado nas duas situações. Também não é possível avaliar uma variação sazonal com apenas três pontos amostrais e três coletas, para isso seria necessária pelo menos mais uma coleta. E para melhor avaliar a influência das ETEs presentes na bacia, um ponto amostral deveria ser acrescentado logo após cada uma delas.

Entretanto, a concentração de contaminantes no rio seria muito maior sem as Estações de Tratamento de Esgoto, pois com sua ausência os efluentes seriam lançados diretamente nos corpos hídricos. A identificação da entrada de poluentes se tornaria mais complicada, uma vez que a fonte seria classificada como difusa.

Apesar dos tratamentos existentes não terem como foco a remoção de contaminantes emergentes, o aumento de sua eficácia resultaria em concentrações menores desses poluentes lançados nos corpos hídricos.

Além disso, outras ações precisam acontecer para que haja melhoria na qualidade das águas, como investimento contínuo e aprimoramento dos processos de tratamento e das ETEs, criação de leis que limitem o lançamento de CEs nos corpos aquáticos e fiscalização eficaz. Entretanto isso só poderá ser alcançado com a conscientização da população, sendo esse o maior desafio.

Com esse trabalho foi possível perceber a dificuldade de analisar os contaminantes emergentes. As baixas concentrações em que são encontrados dificultam sua detecção. As matrizes em que estão inseridos são complexas, o que resulta em interferências. Os métodos analíticos ainda possuem diversas etapas, o que tende a aumentar o erro da análise. O avanço tecnológico na área existe, entretanto, a instrumentação para a análise desses poluentes ainda é inviável economicamente no país.

Com relação a metodologia de análise, estudos direcionados para automatização, redução de volumes de solventes e amostras, redução ou eliminação da etapa de preparo, assim como a criação ou adaptação de procedimentos mais viáveis economicamente, poderiam avançar bastante a pesquisa de tais compostos. Outros estudos necessários são referentes a toxicidade, ao destino dessas substâncias no ambiente, e formas de tratamento adequadas.

Infelizmente, a pesquisa no Brasil depende muito do investimento e incentivo do governo. Sendo assim, espera-se que haja, por sua parte, aumento no interesse pelos temas ambientais.

REFERÊNCIAS

ABIC, Associação Brasileira da Indústria de Café. **Indicadores da indústria de café no Brasil – 2015**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira da Indústria de Café. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=61#5103>>. Acesso em: 29 set. 2016.

ABIHPEC, Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. **Setor brasileiro de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos sofre queda real de 8% em 2015**. São Paulo: Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. Disponível em: <<https://www.abihpec.org.br/2016/04/setor-brasileiro-de-higiene-pessoal-perfumaria-e-cosmeticos-sofre-queda-real-de-8-em-2015/>>. Acesso em: 07 out. 2016.

ABOURBIH, S.; FILION, K. B.; JOSEPH, L.; SCHIFFRIN, E. L.; RINFRET, S.; POIRIER, P.; PILOTE, L.; GENEST, J.; EISENBERG, M. J. Effect of fibrates on lipid profiles and cardiovascular outcomes: a systematic review. **The American Journal of Medicine**, v. 122, n. 10, p. 962. e1-962. e8, 2009.

ALVAREZ, D. A.; CRANOR, W. L.; PERKINS, S. D.; SCHROEDER, V. L.; IWANOWICZ, L. R.; CLARK, R. C.; GUY, C. P.; PINKNEY, A. E.; BLAZER, V. S.; MULLICAN, J. E. Reproductive health of bass in the Potomac, USA, drainage: part 2. Seasonal occurrence of persistent and emerging organic contaminants. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 28, n. 5, p. 1084-1095, 2009.

ALVES, H. B.; MOCHIDA, G. A.; CRUZ, G. J. G.; DUMA, M.; GOMES, C. S. Precipitação química e cloração para combate a maus odores em estações de tratamento de esgoto anaeróbias. **Sanare: Revista Técnica da Sanepar**, v. 21, n. 21, p. 19-32, 2004.

AMÉRICO, J. H. P.; TORRES, N. H.; AMÉRICO, G. H. P.; CARVALHO, S. L. Ocorrência, destino e potenciais impactos dos fármacos no ambiente. **SaBios: Revista de Saúde e Biologia**, v. 8, n. 2, p. 59-72, 2013.

ANDREOLI, C. V.; CARNEIRO, C. **Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados**. Curitiba, Sanepar Finep, 2005.

ANDREOLI, C. V.; DALARMI, O.; LARA, A. I.; ANDREOLI, F. N. Limites ao Desenvolvimento da Região Metropolitana de Curitiba, Impostos pela Escassez de Água. In: Simpósio Brasileiro De Engenharia Sanitária E Ambiental (SILUBESA). 9., 2000. **Anais...** Porto Seguro, p.185-195, 2000.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução – RDC nº 47, de 16 de março de 2006**. Disponível em: <<http://www.vigilanciasanitaria.sc.gov.br/index.php/download/category/126-cosmeticos?download=992:resolucao-rdc-n-47-2006-lista-de-filtros-ultravioleta-permitidos>>. Acesso em: 24 out. 2016.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução – RDC nº 162 de 11 de setembro de 2001**. Disponível em: <<http://www.vigilanciasanitaria.sc.gov.br/index.php/download/category/126-cosmeticos?download=996:resolucao-rdc-n-29-2012-lista-de-conservantes-permitidas-em-cosmeticos>>. Acesso em: 08 out. 2016.

APHA; AWWA; WPC, American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21 ed., 2005.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.

ASHFAQ, M.; NOOR, N.; SAIF-UR-REHMAN, M.; SUN, Q.; MUSTAFA, G.; NAZAR, M. F.; YU, C. P. Determination of commonly used pharmaceuticals in hospital waste and their ecological risk assessment. **CLEAN–Soil, Air, Water**, 2017. No prelo.

AZAMBUJA, C. R. **O uso de recursos ergogênicos farmacológicos por praticantes de musculação das academias de Santa Maria, RS**. 2004. 101 f. Monografia (Especialização em Ciências do Movimento Humano) – Programa de Pós-Graduação em Ciências do Movimento Humano, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.

AZEVEDO, J. C. R.; TEIXEIRA, M. C.; SANTOS, A. M.; LEANDRINI, J. A.; PAGIORO, T. A. Caracterização espectroscópica da matéria orgânica dissolvida da planície de inundação do Alto Rio Paraná. **Oecologia Brasiliensis**, v. 12, n. 1, p. 66-77, 2008.

BAKER, A. Fluorescence Excitation-Emission Matrix Characterization of some Sewage-Impacted Rivers. **Environmental Science and Technology**, v. 35, p. 948-953, 2001.

BARBIERI, E.; MARQUES, H. L. D. A.; BONDIOLI, A. C.; Campolim, M. B.; Ferrarini, A. T. Concentrações do nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato em áreas de engorda de ostras no município de Cananeia-SP. **O Mundo da Saúde**, v. 38, n. 1, 105-115, 2014.

BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, 2003

BARONE, J. J.; ROBERTS, H. R. Caffeine consumption. **Food and Chemical Toxicology**, v. 34, n.4, p. 119-129, 1996.

BELL, K. Y.; WELLS, M. J. M.; TRAEXLER, K. A.; PELLEGRIN, M. L.; MORSE, A.; BRANDY, J. Emerging pollutants. **Water Environment Research**, v. 83, n. 10, p. 1906-1984, 2011.

BEM, C. C.; AZEVEDO, J. C. R.; FERNANDES, C. V. S. Avaliação Das Características Da Matéria Orgânica Em Uma Bacia Urbana – Estudo de caso da Bacia do rio Barigui. In: XXI **Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos SBRH**, 2011, Brasília. XXI SBRH. Porto Alegre: ABRH, 2011.

BEM, C. C.; KNAPIK, H. G.; FERNANDES, C. V. S.; BRAGA, M. C. B.; AZEVEDO, J. C. R. Características da Matéria Orgânica — Estudo Comparativo de Padrões de Espectrometria de Fluorescência e UV-Vis de Rio e Lago em Bacias Urbanizadas. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 18, n. 1, p. 135-147, 2013.

BERNOT, M. J.; BECKER, J. C.; DOLL, J.; LAUER, T. E. A national reconnaissance of trace organic compounds (TOCs) in United States lotic ecosystems. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 422-433, 2016.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BILOTTA, P.; ROSS, B. Z. L. Estimativa de geração de energia e emissão evitada de gás de efeito estufa na recuperação de biogás produzido em estação de tratamento de esgotos. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 275-282, 2016.

BLIEDEN, M.; PARAMORE, L. C.; SHAH, D.; BEN-JOSEPH, R. A perspective on the epidemiology of acetaminophen exposure and toxicity in the United States. **Expert review of clinical pharmacology**, v. 7, n. 3, p. 341-348, 2014.

BOBERG, J.; TAXVIG, C.; CHRISTIANSEN, S.; HASS, U. Possible endocrine disrupting effects of parabens and their metabolites. **Reproductive toxicology**, v. 30, n. 2, p. 301-312, 2010.

BRANCO, N. M. C. **Descarte seguro de resíduos de medicamentos no âmbito domiciliar: um desafio a ser enfrentado**. 2007. 29 f. Projeto (Especialista em Informação Científica e Tecnológica em Saúde) – Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2007.

BRANDT, E. M. F. **Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores UASB seguidos de pós tratamento)**. 2012. 143 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância e Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. Brasília: Ministério da Saúde, 2006.

BRAUSCH, J. M.; RAND, G. M. A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity. **Chemosphere**, v. 82, n. 11, p. 1518-1532, 2011.

BREHM, F. A.; RICHTER, L.; AZEVEDO, J. C. R. Aplicação dos espectros de emissão de fluorescência para avaliar as principais fontes matéria orgânica dissolvida. In: Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental (AIDIS), 33., 2012, Salvador. **Anais...** Salvador, v. 1, p. 1-9, 2012.

BROWN, K. D. **Pharmaceutically Active Compounds in Residential and Hospital Effluent, Municipal Wastewater, and the Rio Grande in Albuquerque, New Mexico**. Professional Project (Master of Water Resources degree) - Water Resources Program, University of New Mexico, Albuquerque, 2004.

CAMPANHA, M. B.; AWAN, A. T.; DE SOUSA, D. N.; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. **Environmental science and pollution research**, v. 22, n. 10, p. 7936-7947, 2015.

CAMPO LARGO. **Plano Municipal de Saneamento Básico / Produto 2.2 – Diagnóstico da Situação do Saneamento Básico**. Prefeitura de Campo Largo, 2014.

CARMOUZE, J.P. **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos - Fundamentos teóricos, métodos de estudo e análise químicas**. São Paulo: Editora Edgar Blucher, FAPESP, 1994.

CARVALHO, E. V.; FERREIRA, E.; MUCINI, L.; SANTOS, C. Aspectos legais e toxicológicos do descarte de medicamentos. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 22, n. 1-2, p. 1-8, 2009.

CAS, Chemical Abstracts Service. **CAS Content**. Disponível em: <<https://www.cas.org/content>>. Acesso em 18 abr. 2017.

CASTEL-BRANCO, M. M.; SANTOS, A. T.; CARVALHO, R. M.; CARAMONA, M. M.; SANTIAGO, L. M.; FERNANDEZ-LLIMOS, F.; FIGUEIREDO, I. V. As bases farmacológicas dos cuidados farmacêuticos: o caso dos AINEs. **Acta Farmacêutica Portuguesa**, v. 2, n. 2, p. 19-27, 2013.

CERH, Conselho Estadual de Recursos Hídricos. **Resolução nº 49, de 20 de dezembro de 2006**. Curitiba, 2006. Disponível em: <<http://www.recursohidricos.pr.gov.br>>. Acesso em: 08 out. 2016.

CERMOLA, M.; DELLAGRECA, M.; IESCE, M. R.; PREVITERA, L.; RUBINO, M.; TEMUSSI, F.; BRIGANTE, M. Phototransformation of fibrate drugs in aqueous media. **Environmental Chemistry Letters**, v. 3, n. 1, p. 43-47, 2005.

CHEN, W.; XU, J.; LU, S.; JIAO, W.; WU, L.; CHANG, A. C. Fates and transport of PPCPs in soil receiving reclaimed water irrigation. **Chemosphere**, v. 93, n. 10, p. 2621-2630, 2013.

COALIAR, Comitê das Bacias do Alto Iguaçu e Afluentes do Alto Ribeira. **Resolução nº 04, de 11 de julho de 2013**. Disponível em: <http://www.recursohidricos.pr.gov.br/arquivos/File/CERH_-_22_RO/resolucao_enquadramento_coaliar.pdf>. Acesso em 29 mar. 2017.

COBLE, P.G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation – emission matrix spectroscopy. **Marine Chemistry**, 51, 325-346, 1996.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 08 out. 2016.

CRESTANA, G. B.; SILVA, J. H. Fármacos residuais: panorama de um cenário negligenciado. **Revista Internacional de Direito e Cidadania**, n. 9, p. 55-65, fevereiro, 2011.

CRISP, T. M.; CLEGG, E. D.; COOPER, R. L.; ANDERSON, D. G.; BAETCKE, K. P.; HOFFMANN, J. L.; MORROW, M. S.; RODIER, D. J.; SCHAEFFER, J. E.; TOUART, L. W.; ZEEMAN, M. G.; PATEL, Y. M.; WOOD, W. P. Special report on environmental endocrine disruption: An effects assessment and analysis. **Washington DC: US Environmental Protection Agency**, 1997.

CRUZ-MORATÓ, C.; LUCAS, D.; LLORCA, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; GORGA, M.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D.; VICENT, T.; SARRÀ, M.; MARCO-URREA, E. Hospital wastewater treatment by fungal bioreactor: Removal efficiency for pharmaceuticals and endocrine disruptor compounds. **Science of the Total Environment**, v. 493, p. 365–376, 2014.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. **International journal of hygiene and environmental health**, v. 214, n. 6, p. 442-448, 2011.

DI ROCCO, M.; MOLONEY, M.; O'BEIRNE, T.; EARLEY, S.; BERENDSEN, B.; FUREY, A.; DANAHER, M. Development and validation of a quantitative confirmatory method for 30 β -lactam antibiotics in bovine muscle using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1500, p. 121-135, 2017.

DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D. Chemical analysis and ecotoxicological effects of organic UV-absorbing compounds in aquatic ecosystems. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 6, p. 708-717, 2009.

DIMPE, K. M.; NOMNGONGO, P. N. Current sample preparation methodologies for analysis of emerging pollutants in different environmental matrices. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 82, p. 199-207, 2016.

DOBBINS, L. L.; USENKO, S.; BRAIN, R. A.; BROOKS, B. W. Probabilistic ecological hazard assessment of parabens using *Daphnia magna* and *Pimephales promelas*. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 28, n. 12, p. 2744-2753, 2009.

DOWNING, Nicholas S.; ROSS, J. S.; JACKEVICIUS, C. A.; KRUMHOLZ, H. M. How Abbott's Fenofibrate Franchise Avoided Generic Competition. **Archives of internal medicine**, v. 172, n. 9, p. 724, 2012.

DRUGBANK, DrugBank Database [Internet]. Edmonton (AB): Canadian Institutes of Health Research, Alberta Innovates - Health Solutions, The Metabolomics Innovation Centre (CAN). Disponível em: <<https://www.drugbank.ca/>> Acesso em: 30 jan. 2017

DSIKOWITZKY, L.; STRÄTER, M.; ARIYANI, F.; IRIANTO, H. E.; SCHWARZBAUER, J. First comprehensive screening of lipophilic organic contaminants in surface waters of the megacity Jakarta, Indonesia. **Marine Pollution Bulletin**, 2016. No prelo.

EBELE, A. J.; ABDALLAH, M. A. E.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, 2017. No prelo.

EDWARDS, M.; MOSTAFA, A.; GÓRECKI, T. Modulation in comprehensive two-dimensional gas chromatography: 20 years of innovation. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 401, n. 8, p. 2335-2349, 2011.

EFSA NDA PANEL, European Food Safety Authority Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies. Scientific Opinion on the safety of caffeine. **EFSA Journal**, v. 13, n. 5, 120 p., 2015.

ENNIS, Z. N.; DIDERIKSEN, D.; VÆGTER, H. B.; HANDBERG, G.; POTTEGÅRD, A. Acetaminophen for chronic pain: a systematic review on efficacy. **Basic & clinical pharmacology & toxicology**, v. 118, n. 3, p. 184-189, 2016.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 3 Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

EVANS, W. A.; DAVIES, P. J.; MCRAE, C. The occurrence of methyl, ethyl, propyl, and butyl parabens in the urban rivers and stormwaters of Sydney, Australia. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 2, n. 4, p. 733-742, 2016.

FARRÉ, M.; KANTIANI, L.; PETROVIĆ, M.; PÉREZ, S.; BARCELÓ, D. Achievements and future trends in the analysis of emerging organic contaminants in environmental samples by mass spectrometry and bioanalytical techniques. **Journal of chromatography A**, v. 1259, p. 86-99, 2012.

FARRÉ, M.; PÉREZ, S.; KANTIANI, L.; BARCELÓ, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 11, p. 991-1007, 2008.

FATTA, D.; ACHILLEOS, A.; NIKOLAOU, A.; MERIC, S. Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 515-533, 2007.

FDA, Food and Drug Administration. **FDA issues final rule on safety and effectiveness of antibacterial soaps**. 2016. Disponível em: <<http://www.fda.gov/NewsEvents/Newsroom/PressAnnouncements/ucm517478.htm>> . Acesso em: 08 out. 2016.

FENAFAR, Federação Nacional dos Farmacêuticos. (2015). O Consumo de Medicamentos no Brasil - a tênue linha entre o remédio e o veneno, por Rilke Novato. Disponível em: <http://www.fenafar.org.br/fenafar/crf/item/7966-o-consumo-de-medicamentos-no-brasil-at%C3%AAnue-linha-entre-o-rem%C3%A9dio-e-o-veneno-por-rilke-novato*>. Acesso em: 13 mai. 2015.

FENT, K.; ZENKER, A.; RAPP, M. Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 5, p. 1817-1824, 2010.

FERGUSON, P. J.; BERNOT, M. J.; DOLL, J. C.; LAUER, T. E. Detection of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in near-shore habitats of southern Lake Michigan. **Science of the Total Environment**, v. 458, p. 187-196, 2013.

FROEHNER, S.; MACENO, M. Assessment of bioaccumulation of biphenyls in the trophic chain of a coastal area of Parana, Brazil. **Environmental monitoring and assessment**, v. 164, n. 1-4, p. 189-198, 2010.

FROEHNER, S.; PICCIONI, W.; MACHADO, K. S.; AISSE, M. M. Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 216, n. 1-4, p. 463-471, 2011.

FROEHNER, S.; SOUZA, D. B.; MACHADO, K. S.; ROSA, E. C. Tracking anthropogenic inputs in Barigui River, Brazil using biomarkers. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 210, n. 1-4, p. 33-41, 2010.

FUMES, B. H.; LANÇAS, F. M. Use of graphene supported on aminopropyl silica for microextraction of parabens from water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1487, p. 64-71, 2017.

GAO, J.; HUANG, J.; CHEN, W.; WANG, B.; WANG, Y.; DENG, S.; YU, G. Fate and removal of typical pharmaceutical and personal care products in a wastewater treatment plant from Beijing: a mass balance study. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 10, n. 3, p. 491-501, 2016.

GARRISON, A. W.; POPE, J. D.; ALLEN, F. R. In Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water; Keith, C. H., ed. Ann Arbor Science: Michigan, 1976, p. 517-566

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

GONÇALVES, C.; SILVÉRIO, P. F.; SOARES, A. Comparação entre níveis de nitrogênio amoniacal e amônia não-ionizável em amostras de água subterrânea. In: Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo (CIMAS), 2., 2011, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Águas Subterrâneas, 2011.

GRENNI, P.; PATROLECCO, L.; ADEMOLLO, N.; DI LENOLA, M.; CARACCILO, A. B. Assessment of gemfibrozil persistence in river water alone and in co-presence of naproxen. **Microchemical Journal**, 2016.

GROSSELI, G. M. **Contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto aeróbia e anaeróbia**. 2016. 139 f. Tese (Doutorado em Ciências - Química Analítica) - Centro De Ciências Exatas E De Tecnologia, Universidade Federal De São Carlos, São Carlos, 2016.

GUMBI, B. P.; MOODLEY, B.; BIRUNGI, G.; NDUNGU, P. G. Detection and quantification of acidic drug residues in South African surface water using gas chromatography-mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 168, p. 1042-1050, 2017.

HAKOOZ, N. M. K. Caffeine metabolic ratios for the in vivo evaluation of CYP1A2, N-acetyltransferase 2, xanthine oxidase and CYP2A6 enzymatic activities. **Current Drug Metabolism**, v. 10, n. 4, p. 329-338, 2009.

HAN, E. J.; LEE, D. S. Significance of metabolites in the environmental risk assessment of pharmaceuticals consumed by human. **Science of The Total Environment**, 2017. No prelo.

HARSHIT, D.; CHARMY, K.; NRUPESH, P. Organophosphorus pesticides determination by novel HPLC and spectrophotometric method. **Food Chemistry**, v. 230, p. 448-453, 2017.

HEFFERNAN, A. L.; GÓMEZ-RAMOS, M. M.; GAUS, C.; VIJAYASARATHY, S.; BELL, I.; HOF, C.; MUELLER, J. F.; GÓMEZ-RAMOS, M. J. Non-targeted, high resolution mass spectrometry strategy for simultaneous monitoring of xenobiotics and endogenous compounds in green sea turtles on the Great Barrier Reef. **The Science of the total environment**, v. 599, p. 1251, 2017.

HERTZOG, G. I. **Avaliação da técnica de Dispersão da Matriz em Fase Sólida assistida por Vórtex para análise de fármacos em peixes**. 2014. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Química Tecnológica e Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2014.

HSDB, Hazardous Substances Data Bank [Internet]. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US). Disponível em: < <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>>. Acesso em: 28 set. 2016.

HUBER, S.; REMBERGER, M.; KAJ, L.; SCHLABACH, M.; JÖRUNSDÓTTIR, H. Ó.; VESTER, J.; ARNÓRSSON, M.; MORTENSEN, I.; SCHWARTSON, R.; DAM, M. A first screening and risk assessment of pharmaceuticals and additives in personal care products in waste water, sludge, recipient water and sediment from Faroe Islands, Iceland and Greenland. **Science of The Total Environment**, v. 562, p. 13-25, 2016.

HUDSON, N.; BAKER, A.; REYNOLDS, D. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters - A review. **River Research and Applications**, v. 23, n. 6, p. 631-649, 2007.

HURWITZ, A. R.; LIU, S. T. Determination of aqueous solubility and pKa values of estrogens. **Journal of pharmaceutical sciences**, v. 66, n. 5, p. 624-627, 1977.

IAP, Instituto Ambiental do Paraná. **Monitoramento da Qualidade das Águas dos rios da Bacia do Alto Iguaçu, na região metropolitana de Curitiba, no período de 2005 a 2009**. Curitiba: IAP, 2009.

ICO, International Coffee Organization. **World coffee consumption**. London: International Coffee Organization. Disponível em: <<http://www.ico.org/prices/new-consumption-table.pdf>>. Acesso em: 29 set. 2016.

IDE, A. H. **Ocorrência e avaliação da remoção de produtos farmacêuticos por duas estações de tratamento de esgotos.** 2014. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Tecnológica) – Departamento de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014a.

IDE, A. H. **Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal no Rio Iguaçu e seus afluentes.** 2014. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014b.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.

JICA, Agência de Cooperação Internacional do Japão. **Projeto para a melhoria da operação e manutenção dos sistemas de água e esgoto.** Paraná: JICA, 2013.

JJEMBA, P. K. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 63, n. 1, p. 113-130, 2006.

JOHNSON, A. C.; BELFROID, A.; DI CORCIA, A. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. **Science of the Total Environment**, v. 256, n. 2, p. 163-173, 2000.

JÓŹWIAK-BEBENISTA, M.; NOWAK, J. Z. Paracetamol: mechanism of action, applications and safety concern. **Acta poloniae pharmaceutica**, v. 71, n. 1, p. 11-23, 2013.

KALE, V. S. Consequence of Temperature, pH, Turbidity and Dissolved Oxygen Water Quality Parameters. **International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology**, v. 3, n. 8, 2016.

KIGUCHI, O.; SATO, G.; KOBAYASHI, T. Source-specific sewage pollution detection in urban river waters using pharmaceuticals and personal care products as molecular indicators. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 22, p. 22513-22529, 2016.

KOROŠA, A.; AUERSPERGER, P.; MALI, N. Determination of micro-organic contaminants in groundwater (Maribor, Slovenia). **Science of The Total Environment**, v. 571, p. 1419-1431, 2016.

KORSHIN, G. V.; LI, C. W.; BENJAMIN, M. M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory. **Water Research**, v. 31, n. 7, p. 1787-1795, 1997.

KOUMAKI, E.; MAMAIS, D.; NOUTSOPOULOS, C. Environmental fate of non-steroidal anti-inflammatory drugs in river water/sediment systems. **Journal of hazardous materials**, v. 323, p. 233-241, 2017.

KRAMER, R. D. **Bacia hidrográfica do Alto Iguaçu: Caracterização física e química e determinação de diclofenaco, ibuprofeno e paracetamol**. 2012. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

KRAMER, R. D.; MIZUKAWA, A.; IDE, A. H.; MARCANTE, L. O.; SANTOS, M. M.; AZEVEDO, J. C. R. Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20 n. 3, p. 657 – 667, 2015.

KUMMERER, K. Resistance in the environment. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 54, p. 311-320, 2004.

KURISSERY, S.; KANAVILLIL, N.; VERENITCH, S.; MAZUMDER, A. Caffeine as an anthropogenic marker of domestic waste: a study from Lake Simcoe watershed. **Ecological Indicators**, v. 23, p. 501-508, 2012.

KUSTER, M.; ALDA, M. J. L.; HERNANDO, M. D.; PETROVIC, M.; MARTÍN-ALONSO, J.; BARCELÓ, D. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). **Journal of hydrology**, v. 358, n. 1, p. 112-123, 2008.

LANÇAS, Fernando M. A cromatografia líquida moderna e a espectrometria de massas: Finalmente “compatíveis”? II. A escolha do analisador de massas. **Scientia Chromatographica**, v. 5, p. 27-46, 2013.

LANÇAS, Fernando Mauro et al. A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: finalmente “compatíveis”. **Scientia chromatographica**, v. 1, n. 2, p. 35-61, 2009.

LI, J. P.; GUO, J. M.; SHANG, E. X.; ZHU, Z. H.; LIU, Y.; ZHAO, B. C.; TANG, Z. S.; DUAN, J. A. Quantitative determination of five metabolites of aspirin by UHPLC–MS/MS coupled with enzymatic reaction and its application to evaluate the effects of aspirin dosage on the metabolic profile. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, v. 138, p. 109-117, 2017.

LI, S.W.; LIN, A.Y.C. Increased acute toxicity to fish caused by pharmaceuticals in hospital effluents in a pharmaceutical mixture and after solar irradiation. **Chemosphere**, v. 139, p. 190-196, 2015.

LIN, A. Y. C.; YU, T. H.; LIN, C. F. Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: risk to aqueous environments in Taiwan. **Chemosphere**, v. 74, n. 1, p. 131-141, 2008.

LOCATELLI, M. A. F. **Avaliação da presença de antibióticos e drogas ilícitas na bacia do Rio Atibaia**. 2011. 191 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

LOPES, V. S. A.; RIENTE, R. R.; Da SILVA, A. A.; TORQUILHO, D. F.; CARREIRA, R. S.; MARQUES, M. R. C. Development of a solid-phase extraction system modified for preconcentration of emerging contaminants in large sample volumes from rivers of the lagoon system in the city of Rio de Janeiro, Brazil. **Marine pollution bulletin**, v. 110, n. 1, p. 572-577, 2016.

MACHADO, K. C.; GRASSI, M. T.; VIDAL, C.; PESCARA, I. C.; JARDIM, W. F.; FERNANDES, A. N.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V.; SANTANA, J. S.; CANELA, M. C.; NUNES, C. R. O.; BICHINHO, C. M.; SEVERO, F. J. R. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 138-146, 2016.

MACHADO, K. S. **Determinação de hormônios sexuais femininos na Bacia do Alto Iguaçu, Região Metropolitana de Curitiba-PR**. 2010. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

MANSOR, M. T. C. **Potencial de poluição de Águas Superficiais por Fontes não Pontuais de Fósforo na Bacia Hidrográfica do ribeirão do Pinhal, Limeira, SP**. 2005. 189 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade de Campinas, Campinas, 2005.

MANUEL, J. Nutrient pollution: A persistent threat to waterways. **Environmental Health Perspectives**, v. 122, n. 11, p. A304, 2014.

MARRIOTT, P.; SHELLIE, R. Principles and applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 9, p. 573-583, 2002.

MARTÍN, J.; CAMACHO-MUÑOZ, D.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. **Journal of hazardous materials**, v. 239, p. 40-47, 2012.

MCKNIGHT, D. M.; BOYER, E. W.; WESTERHOFF, P. K.; DORAN, P. T.; KULBE, I.; ANDERSEN, D. T. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. **Limnology and Oceanography**, v. 46, n. 1, p. 38-48, Jan 2001.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química nova**, p. 188-197, 2009.

MENDONÇA, F. Riscos, vulnerabilidade e abordagem socioambiental urbana: uma reflexão a partir da RMC e de Curitiba. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, n. 10, p. 139-148, 2004.

MES, T.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. Occurrence and fate of estrone, 17 β -estradiol and 17 α -ethynylestradiol in STPs for domestic wastewater. **Reviews in environmental science and bio/technology**, v. 4, n. 4, p. 275, 2005.

MILLER, D. B.; SPENCE, J. D. Clinical pharmacokinetics of fibric acid derivatives (fibrates). **Clinical pharmacokinetics**, v. 34, n. 2, p. 155-162, 1998.

MINEROPAR. Minerais do Paraná. **Geoturismo em Curitiba**. Curitiba, 122 p., 2008.

MIZUKAWA, A. **Avaliação de contaminantes emergentes na água e sedimento na Bacia do Alto Iguaçu/PR**. 2016. 185 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

MIZUKAWA, A. **Avaliação de hidrocarbonetos no litoral do Paraná, através de análises de HPAs e n-alcanos no sedimento e de alguns parâmetros abióticos**

na água. 2012. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

MOEDER, M.; SCHRADER, S.; WINKLER, U.; RODIL, R. At-line microextraction by packed sorbent-gas chromatography–mass spectrometry for the determination of UV filter and polycyclic musk compounds in water samples. **Journal of chromatography A**, v. 1217, n. 17, p. 2925-2932, 2010.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1452-1462, 2011.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F.; VON DER OHE, P. C.; UMBUZEIRO, G. A. Occurrence and potential risk of triclosan in freshwaters of São Paulo, Brazil—the need for regulatory actions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 3, p. 1850-1858, 2014.

MOREIRA, J. C.; GONÇALVES, E. S. Contaminantes Emergentes. **Revista de Química Industrial**, n. 738, p. 4-13, 2013.

MOTA, F. S. B.; VON SPERLING, M. **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção**. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

PAÍGA, P.; SANTOS, L. H.; DELERUE-MATOS, C. Development of a multi-residue method for the determination of human and veterinary pharmaceuticals and some of their metabolites in aqueous environmental matrices by SPE-UHPLC–MS/MS. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 135, p. 75-86, 2017. No prelo.

PAÍGA, P.; SANTOS, L. H.; RAMOS, S.; JORGE, S.; SILVA, J. G.; DELERUE-MATOS, C. Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation. **Science of The Total Environment**, v. 573, p. 164-177, 2016.

PARLANTI, E.; WÖRZ, K.; GEOFFROY, L.; LAMOTTE, M. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 12, p. 1765-1781, 2000.

PECK, A. M. Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 386, n. 4, p. 907-939, 2006.

PESCARA, I, C. **Ocorrência e remoção de contaminantes emergentes por tratamentos convencionais de água e esgoto**. 2014. 167f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

PETROVIĆ, M.; FARRÉ, M.; DE ALDA, M. L.; PEREZ, S.; POSTIGO, C.; KÖCK, M.; RADJENOVIC, J.; GROS, M.; BARCELÓ, D. Recent trends in the liquid chromatography–mass spectrometry analysis of organic contaminants in environmental samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 25, p. 4004-4017, 2010.

PETROVIĆ, M.; GONZALEZ, S.; BARCELÓ, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 685–696, 2003.

PRATA, P.S.; MOGOLLÓN, N. G. S.; AUGUSTO, F. Técnicas Cromatográficas Multidimensionais na Investigação de Metabólitos Secundários. **Scientia Chromatographica**, v. 8, n. 4, p. 209-229, 2016.

PRIMEL, E. G.; CALDAS, S. S.; MARUBE, L. C.; ESCARRONE, A. L. V. An overview of advances in dispersive liquid-liquid microextraction for the extraction of pesticides and emerging contaminants from environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, 2017. No prelo.

PUBCHEM, PubChem Compound Database [Internet]. Bethesda (MD): National Library of Medicine, National Center for Biotechnology Information (USA). Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=5934766>> Acesso em: 30 jan. 2017

QUEIROZ, F. B. **Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de fármacos e perturbadores endócrinos em amostras de esgoto utilizando extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas**. 2011. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

RAIMUNDO, C. C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. 2011. 203 f. Tese

(Doutorado em Química). Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia**. 2007. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

REGITANO, J. B.; LEAL, R. M. P. Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal brasileira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 601-616, 2010.

RICHARDSON, S. D. Environmental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 2, p. 747-778, 2012.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues **Analytical Chemistry**, v. 88, p. 546-582, 2016.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 86, p. 2813-2848, 2014.

ROLAND, F.; CESAR, D.; MARINHO, M. **Lições de Limnologia**. São Carlos: RiMa, 2005.

ROSTAN, J. C.; CELLOT, B. On the use of UV spectroscopy to assess dissolved organic carbon origin variations in the upper Rhône River. **Aquatic Sciences**, v. 57, n. 1, p. 70-80, 1995.

ROUHO, M. C.; CHAREST-TARDIF, G.; HADDAD, S. In vivo effects of naproxen, salicylic acid, and valproic acid on the pharmacokinetics of trichloroethylene and metabolites in rats. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, v. 78, n. 11, p. 671-684, 2015.

SACKS, V. P.; LOHMANN, R. Freely dissolved PBDEs in water and porewater of an urban estuary. **Environmental pollution**, v. 162, p. 287-293, 2012.

SANTOS NETO, A. J. **Cromatografia Líquida Multidimensional e Espectrometria de Massas em Tandem para Análise Direta de Fármacos em Fluidos Biológicos: da escala convencional à miniaturizada**. 2007. 217 f. Tese

(Doutorado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAÚJO, A. N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of hazardous materials**, v. 175, n. 1, p. 45-95, 2010.

SANTOS, M. M.; BREHM, F. A.; FILIPPE, T. C.; KNAPIK, H. G.; AZEVEDO, J. C. R. Occurrence and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil: a problem of emerging compounds in an emerging country. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 21, n. 3, p. 603-617, 2016.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 1, p. 1-7, 2014.

SCHNOOR, J. L. Re-Emergence of Emerging Contaminants. **Environmental Science & Technology**, v. 48, p. 11019-11020, 2014.

SEMA, Secretaria de Estado de Meio Ambiente. **Bacias Hidrográficas do Paraná: série histórica**. 2. Ed. Curitiba, 2013.

SERPONE, N.; DONDI, D.; ALBINI, A. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products. **Inorganica Chimica Acta**, v. 360, n. 3, p. 794-802, 2007.

SODRÉ, F.; LOCATELLI, M.; MONTAGNER, C.; JARDIM, W. Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais. **Caderno temático**, v. 6, 2007.

SONI, M. G.; CARABIN, I. G.; BURDOCK, G. A. Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). **Food and chemical toxicology**, v. 43, n. 7, p. 985-1015, 2005.

STAELS, B.; DALLONGEVILLE, J.; AUWERX, J.; SCHOONJANS, K.; LEITERSDORF, E.; FRUCHART, J. C. Mechanism of action of fibrates on lipid and lipoprotein metabolism. **Circulation**, v. 98, n. 19, p. 2088-2093, 1998.

SUBEDI, B.; BALAKRISHNA, K.; JOSHUA, D. I.; KANNAN, K. Mass loading and removal of pharmaceuticals and personal care products including psychoactives,

antihypertensives, and antibiotics in two sewage treatment plants in southern India. **Chemosphere**, v. 167, p. 429-437, 2017.

SUDERHSA, Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. **Plano Diretor de Drenagem para a Bacia do Rio Iguazu na Região Metropolitana de Curitiba**. Ed. final. Curitiba: SUDERHSA, v. 4 (Capacidades do Sistema Atual e Medidas de Controle de Cheias), tomo 4.9 (Modelagem das Linhas de Inundação da Bacia do Rio Barigui), 2002.

SUDERHSA, Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. **Plano das Bacias do Alto Iguazu e Afluentes do Alto Ribeira – Relatório de Diagnóstico**. Curitiba: SUDERHSA, Capítulo 7 - Demandas, p. 59-68, 2007.

SUREHMA, Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente. **Portaria n. 20, de 12 de maio de 1992**. Disponível em: <<http://www.recursoshidricos.pr.gov.br/arquivos/File/enquadramento-b-iguacu.pdf>>. Acesso em: 27 out. 2016.

TEO, T. L.; COLEMAN, H. M.; KHAN, S. J. Occurrence and daily variability of pharmaceuticals and personal care products in swimming pools. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 7, p. 6972-6981, 2016.

TERASAKI, M.; TAKEMURA, Y.; MAKINO, M. Paraben-chlorinated derivatives in river waters. **Environmental chemistry letters**, v. 10, n. 4, p. 401-406, 2012.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water research**, v. 32, n. 11, p. 3245-3260, 1998.

TERNES, T. A.; JOSS, A.; SIEGRIST, H. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 20, p. 392A–399A, 2004.

TIWARI, B.; SELLAMUTHU, B.; OUARDA, Y.; DROGUI, P.; TYAGI, R.D., BUELNA, G. Review on Fate and Mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. **Bioresource Technology**, 2016. No prelo.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

ULLAH, N.; HUANG, Z.; SANAEI, F.; RODRIGUEZ-DIMITRESCU, A.; ALDAWSARI, F.; JAMALI, F.; BHARDWAJ, A.; ISLAM, N. U.; VELAZQUEZ-MARTINEZ, C. A.

NSAIDs do not require the presence of a carboxylic acid to exert their anti-inflammatory effect—why do we keep using it?. **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**, v. 31, n. 6, p. 1018-1028, 2016.

VALLE-SISTAC, J.; MOLINS-DELGADO, D.; DÍAZ, M.; IBÁÑEZ, L.; BARCELÓ, D.; DÍAZ-CRUZ, M. S. Determination of parabens and benzophenone-type UV filters in human placenta. First description of the existence of benzyl paraben and benzophenone-4. **Environment international**, v. 88, p. 243-249, 2016.

VERLICCHI, P.; GALLETTI, A.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. **Journal of Hydrology**, v. 389, p. 416 - 428, 2010.

VESSECCHI, R.; LOPES, N. P.; GOZZO, F. C.; DÖRR, F. A.; MURGU, M.; LEBRE, D. T.; ABREU, R.; BUSTILLOS, O. V.; RIVEROS, J. M. Nomenclaturas de espectrometria de massas em língua portuguesa. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1875-1887, 2011.

VILA, M.; LAMAS, J. P.; GARCIA-JARES, C.; DAGNAC, T.; LLOMPART. Ultrasound-assisted emulsification microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of UV filters in water. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 530-539, 2016.

WEIGEL, S.; BERGER, U.; JENSEN, E.; KALLENBORN, R.; THORESEN, H.; HÜHNERFUSS, H. Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. **Chemosphere**, v. 56, n. 6, p. 583-592, 2004.

WESTERHOFF, P.; ANNING, D. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. **Journal of Hydrology**, v. 236, n. 3-4, p. 202-222, 2000.

XAVIER, H. T. Pharmacology of fibrates. **Arquivos brasileiros de cardiologia**, v. 85, p. 15-16, 2005.

YANG, G. C. C. Global challenges and solutions of emerging contaminants: An editorial overview and beyond. **Chemosphere**, v. 168, p. 1222–1229, 2017.

ZAUGG, S.; ZHANG, X.; SWEEDLER, J.; THORMANN, W. Determination of salicylate, gentisic acid and salicyluric acid in human urine by capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection. **Journal of**

Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, v. 752, n. 1, p. 17-31, 2001.

ZGOŁA-GRZEŚKOWIAK, A.; JESZKA-SKOWRON, M.; CZARCZYŃSKA-GOŚLIŃSKA, B.; GRZEŚKOWIAK, T. Determination of Parabens in Polish River and Lake Water as a Function of Season. **Analytical Letters**, v. 49, n. 11, p. 1734-1747, 2016.

ZHENG, L.; SONG, Z.; MENG, P.; FANG, Z. Seasonal characterization and identification of dissolved organic matter (DOM) in the Pearl River, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 8, p. 7462-7469, 2016

ZOTOU, A.; SAKLA, I.; TZANAVARAS, P. D. LC-determination of five paraben preservatives in saliva and toothpaste samples using UV detection and a short monolithic column. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, v. 53, n. 3, p. 785-789, 2010.

ZUMSTEIN, J.; BUFFLE, J. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. **Water research**, v. 64, p. 41-59, 1989.