

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

**BÁRBARA ALVES DE LIMA**

**ESTUDO DA POLUIÇÃO HÍDRICA DO COMPLEXO  
ESTUARINO DE PARANAGUÁ-PR, CAUSADO PELA PRESENÇA DE  
HPAS, N-ALCANOS E CONTAMINANTES EMERGENTES**

**DISSERTAÇÃO**

**CURITIBA  
2019**

**BÁRBARA ALVES DE LIMA**

**ESTUDO DA POLUIÇÃO HÍDRICA DO COMPLEXO  
ESTUARINO DE PARANAGUÁ-PR, CAUSADO PELA PRESENÇA DE  
HPAS, N-ALCANOS E CONTAMINANTES EMERGENTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito para a obtenção de título de mestre.

Área de concentração: Tecnologias e Processos Ambientais

Orientador: Prof. Dr. Julio Cesar Rodrigues de Azevedo

Co-Orientador: Prof. Dr. Rafael Duarte Kramer

**CURITIBA**

**2019**

#### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

---

Lima, Bárbara Alves de

Estudo da poluição hídrica do complexo estuarino de Paranaguá - PR, causado pela presença de HPAS, N-alcanose contaminantes emergentes [recurso eletrônico] /Bárbara Alves de Lima.-- 2019.

1 arquivo texto (96 f.): PDF; 2,50 MB

Modo de acesso: World Wide Web

Título extraído da tela de título (visualizado em 23 maio 2019)

Texto em português com resumo em inglês

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2019

Bibliografia: f. 67-79

1. Tecnologia ambiental - Dissertações. 2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 3. Compostos orgânicos. 4. Água - Poluição - Paranaguá (PR). 5. Sedimentos fluviais - Paranaguá (PR). 6. Recursos hídricos. 7. Poluição - Paranaguá, Baía de (PR). I.Azevedo, Júlio César Rodrigues de. II.Kramer, Rafael Duarte. III.Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. IV. Título.

---

CDD: Ed. 23 –363.752

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba  
Bibliotecário: Adriano Lopes CRB-9/1429

## TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº121

A Dissertação de Mestrado intitulada: Estudo da poluição hídrica do Complexo Estuarino de Paranaguá – PR causada pela presença de HPAS, N-alcanos e contaminantes emergentes, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Bárbara Alves de Lima**, no dia 27 de março de 2019, 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. Dr. Júlio Cesar Rodrigues de Azevedo - Presidente - UTFPR

Profa. Dra. Maurici Luzia Charnevski Del Monego - UTFPR

Prof. Dr. Cristovão Vicente Scapulatempo Fernandes – UFPR

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 março de 2019.

Aos meus pais e minha avó

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Julio, por ter me dado não só a oportunidade de desenvolver este projeto, como também, ter me permitido errar, corrigir, recomeçar e evoluir sempre. Agradeço pelo exemplo de pessoa, profissional e por toda a sua humanidade, que me trouxe conforto e segurança de seguir sempre em frente.

Ao meu co-orientador, Rafael, por todo o tempo e paciência disponibilizados a mim e, principalmente, por ter me ensinado a importância de fazer muitos brancos.

À Taís, por ter me ensinado do zero os procedimentos e técnicas de laboratório, me assistir, acompanhar e participar do início dessa caminhada. Acima de tudo, muito obrigada pela amizade sincera, pelos cafés, pelas conversas e pelas trilhas sonoras da Disney em dias de extração de emergentes! Muito obrigada!

À Mari Hoppen, que sempre de forma racional e bem humorada, me mostrou diversas luzes no final de cada túnel escuro que eu me encontrei. Agradeço, também, ao professor Marcelo Real Prado, que possibilitou essa amizade e nos encorajou a sermos empreendedoras no mestrado. Muito obrigada!

Às minhas fiéis escudeiras, Luana e Mônica, que sempre se prontificaram a deixar tudo pronto para as análises, além de dividir comigo o peso das responsabilidades e das alegrias. Muito obrigada meninas!

Às minhas companheiras de projeto, Ana e Gesica. Obrigada pela parceria e aventuras (que dariam um bom filme de Indiana Jones) em campo e dentro do LEAQUA.

À todos os integrantes do LEAQUA, obrigada por todo o conhecimento e desenvolvimento.

Aos meus amigos de caminhada, Emy, Cami P., Viny, Sarah, Suellen, Monique, e muitos outros que estiveram comigo nos almoços e cafés que a vida acadêmica proporcionou, sempre acompanhados de boas risadas e apoio mútuo. Muito obrigada pessoal, todo o sucesso para vocês.

Às minhas amigas de longa data, Paty, Cami Barbosa, Cami Souza, Fer Rocha, Fer Bertoldi e Amanda por todo o incentivo e bom humor fora do laboratório.

Um agradecimento especial a minha família. Pai, mãe, vó, meninas, sem vocês me colocando juízo, alegria, apoio, conforto, sem todos os exemplos de ética, moral e dedicação que tive de cada um, eu definitivamente não estaria galgando mais este degrau. Este trabalho é para e por vocês!

À família que ganhei durante esse período e que passou o ano novo me dando café para que eu pudesse finalizar meus compromissos, juntamente ao parceiro que o universo me trouxe. Rafa, família Fussuma/Nawate e amigos, muito obrigada!

À CAPES e ao CNPQ, pela bolsa de estudos e estrutura.

À UTFPR e ao programa de mestrado por terem me fornecido essa oportunidade.

À sociedade, que financiou essa pesquisa e a quem espero estar retribuindo.

A todos os (as) cientistas que antecederam a minha história, e desenvolveram a ciência a tal ponto que eu pudesse também ter a oportunidade de participar dos avanços tecnológicos. Muito obrigada!

*“Ainda há descobertas a serem feitas, mas não serão os computadores que nos dirão o que elas significam, para isso, nós sempre temos que voltar a rocha.”*

Arnold H. Bouma



## RESUMO

Lima, B.A. **Estudo da poluição hídrica do Complexo Estuarino de Paranaguá-PR, causado pela presença de HPAs, n-alcanos e contaminantes emergentes.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 97f. 2019.

Os rios do Sul do Brasil possuem suas águas em situação alarmante em termos de qualidade, sendo alguns já enquadrados em estado crítico. A contaminação de recursos hídricos tem sido uma realidade para diversas áreas brasileiras. O Complexo Estuarino de Paranaguá, pertencente à Bacia Litorânea do Paraná, possui águas classificadas como classe 2 no curso do rio Itiberê, e Salobra classe 1 a partir da zona de mistura, tendo em suas redondezas o Porto de Paranaguá, e um fluxo intenso de barcos que trafegam entre os rios da região, além de sofrer com a urbanização presente no entorno do rio. Dentro desse cenário, o objetivo deste trabalho foi estudar a presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e n-alcanos na água e no sedimento do Complexo Estuarino de Paranaguá, além de algumas classes de contaminantes de interesse emergente na água. Para isso foram realizadas 4 coletas de amostras de água e sedimento em pontos definidos, indo do urbanizado rio Itiberê, caracterizado pela urbanização, até a isolada ponta do Úba, caracterizada por pouca atividade antrópica. Confirmou-se a presença de HPAs em sedimento com predominância pirogênica, entretanto, não houve sinal na água, já que o composto tem característica lipofílica. Os n-alcanos apresentaram picos na água, entretanto, foram mais intensos nas amostras de sedimento, e trouxeram como resultados aportes mistos de contaminação, característicos de área de manguezal. Por fim, os contaminantes emergentes apresentaram maior aglomeração no curso do rio Itiberê, possivelmente, pela urbanização intensa do local.

**Palavras-chave:** Recursos Hídricos. HPA. n-alcanos. Cafeína.

## ABSTRACT

Lima, B.A. **Study of the water pollution of the Paranaguá-PR Estuarine Complex, caused by the presence of PAH, n-Alkanes and emerging contaminants.**

Dissertation Master. Pos-graduated Program in Environmental Science and Technology - Federal Technological University - Paraná. Curitiba, 97p. 2019.

The rivers of the South of Brazil have their alarm conditions in terms of quality, having some of them already been framed in the critical state. Contamination of water resources has been a reality for several Brazilian areas. The Paranaguá Estuary Complex, belonging to the Paraná Coastal Basin, has waters classified as class 2 in the course of the Itiberê river, and brackish water class 1 from the mixing zone, having in its regions the Port of Paranaguá, and an intense flow of boats that travel between the rivers of the region, besides suffering with the urbanization present in the surroundings of the river. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and n-alkanes in the water and sediment of the Paranaguá Estuary Complex, in addition to some classes of contaminants of interest emerging in the water. For this purpose, 4 samples of water and sediments were carried out at selected points, going to the urbanized Itiberê river, characterized by urbanization, up to the tip of the Uba, characterized by a small anthropic activity. The presence of PAH in pyrogenic predominant sediment was confirmed, however, there was no signal in the water, since the compound has the lipophilic function. The last n-alkanes in the water, however, were more intense in the sediment samples, and received as a result the mixed contamination, characteristic of the mangrove area. Finally, the emerging contaminants may be larger than the Itiberê river, possibly due to the intense urbanization of the site.

**Keywords:** Water Resources. PAH. n-alkanes. Caffeine.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural dos fármacos estudados.....	24
Figura 2 - Fórmula estrutural dos reguladores lipídicos.....	25
Figura 3 – Fórmula estrutural dos hormônios estudados.....	26
Figura 4 – Fórmula estrutural dos PCP's e Triclosan.....	27
Figura 5 – Fórmula estrutural da cafeína.....	28
Figura 6 – Estrutura dos 16 HPAs prioritários .....	29
Figura 7 – Pontos de coleta no complexo estuarino de Paranaguá – Paraná.....	36
Figura 8 – Detalhamento das amostragens realizadas até a zona de mistura.....	37
Figura 9 – Detalhamento das amostragens realizadas no curso do rio Itiberê.....	38

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Detalhamento das amostragens realizadas.....	40
Quadro 2 - Contaminantes emergentes – GC-MS/MS.....	42
Quadro 3 - Contaminantes emergentes – HPLC-DAD.....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de precipitação pluviométrica e precipitação da maré .....	46
Tabela 2 – Parâmetros físico-químicos analisados.....	47
Tabela 3 – Razões entre HPAs para distinção da fonte de origem.....	53
Tabela 4 – Somatório de compostos por ponto ( $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ ).....	54
Tabela 5 – Relações de HPAS quantificados em sedimento – Coleta 1.....	54
Tabela 6 – Relações de HPAS quantificados em sedimento – Coleta 2.....	55
Tabela 7 – Relações de HPAS quantificados em sedimento - Coleta 3.....	55
Tabela 8 – Relações de HPAS quantificados em sedimento – Coleta 4.....	55
Tabela 9 – Relações de n-alcanos quantificados em água– Coleta 1.....	58
Tabela 10 – Relações de n-alcanos quantificados em água– Coleta 2.....	59
Tabela 11 – Relações de n-alcanos quantificados em água– Coleta 3.....	59
Tabela 12 – Relações de n-alcanos quantificados em água– Coleta 4.....	59
Tabela 13 – Relações de n-alcanos quantificados em sedimento – Coleta 1.....	61
Tabela 14 – Relações de n-alcanos quantificados em sedimento – Coleta 2.....	61
Tabela 15 – Relações de n-alcanos quantificados em sedimento – Coleta 3.....	62
Tabela 16 – Relações de n-alcanos quantificados em sedimento – Coleta 4.....	62

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAS	Ácido Acetilsalicílico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AS	Ácido Salicílico
BuP	Butilparabeno
BzP	Benzilparabeno
CAF	Cafeína
CEP	Complexo Estuarino de Paranaguá
CET	Cetoprofeno
CO	Condutividade
COLIT	Conselho de Desenvolvimento Territorial do Litoral Paranaense
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DIC	Diclofenaco
E1	Estradiol
E2	Estrona
EE1	Etinilestradiol
EIA	Estudo de Impacto Ambiental
ETE	Estações de Tratamento de Efluente
EtP	Etilparabeno
FEN	Fenofibrato
GEM	Gemfibrozil
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IBU	Ibuprofeno
IPC	Índice Preferencial de Carbono
LC	Limite de Quantificação
LD	Limite de Detecção
MeP	Metilparabeno
Mg	Miligrama
ml	Mililitro
µg	Micrograma
NAP	Naproxeno
NC	Não Coletado
OD	Oxigênio Dissolvido
OMS	Organização Mundial de Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
ORP	Potencial Redox
PAR	Paracetamol
PCP	Produtos de cuidados pessoais
PNAD	Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílio
PRO	Progesterona
PrP	Propilparabeno
S	Salinidade
SUREHMA	Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente
T	Temperatura
TCS	Triclosan

TDS	Sólidos Totais Dissolvidos
TU	Turbidez
UNICEF	Fundo das Nações Unidas para a Infância
USEPA	Agência Americana de Proteção Ambiental

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>21</b>
3.1 RECURSOS HÍDRICOS NO BRASIL.....	21
3.2 CONTAMINANTES EMERGENTES.....	23
3.2.1 Produtos Farmacêuticos.....	24
3.2.2 Hormônios.....	25
3.2.3 Produtos de Cuidado Pessoal.....	26
3.2.4 Cafeína.....	27
3.3 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	28
3.4 N-ALCANOS.....	30
3.5 ESTUDOS PRETÉRITOS.....	30
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
4.1 ÁREA DE ESTUDO.....	33
4.2 AMOSTRAGEM E PRESERVAÇÃO.....	38
4.2.1 Amostragem de Água.....	38
4.2.2 Amostragem de Sedimento.....	39
4.3 ANÁLISE DOS PARÂMETROS QUÍMICOS E FÍSICOS DA ÁGUA.....	41
4.4 EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS PARA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE CONTAMINANTES EMERGENTES.....	42
4.5 EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS PARA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE HPAS E N-ALCANOS.....	43
4.6 PADRÕES E REAGENTES.....	45
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>46</b>
5.1 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS DE NUTRIENTES.....	46
5.2 CONTAMINANTES EMERGENTES.....	50
5.3 CONCENTRAÇÃO DE HPAS E IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE POLUIÇÃO.....	52
5.4 CONCENTRAÇÃO DE N-ALCANOS E IDENTIFICAÇÃO DE FONTES POLUIDORAS .....	57
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>64</b>
<b>7 RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS</b> .....	<b>66</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>67</b>
<b>APÊNDICE A – LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO PARA NUTRIENTES (<math>\mu\text{G.L}^{-1}</math>)</b> .....	<b>80</b>



<b>APÊNDICE B – LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO PARA HPAS E</b>	
<b>CONTAMINANTES EMERGENTES (<math>\mu\text{G.L}^{-1}</math>).....</b>	<b>81</b>
<b>APÊNDICE C – LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO PARA N-ALCANOS (<math>\mu\text{G.L}^{-1}</math>) .....</b>	<b>82</b>
<b>APÊNDICE D – PARÂMETROS MEDIDOS EM CAMPO.....</b>	<b>83</b>
<b>APÊNDICE E – CONCENTRAÇÕES DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM ÁGUA</b>	
<b>(<math>\mu\text{G.L}^{-1}</math>) .....</b>	<b>84</b>
<b>APÊNDICE F – CONCENTRAÇÕES DE HPAS EM ÁGUA (<math>\mu\text{G.L}^{-1}</math>).....</b>	<b>87</b>
<b>APÊNDICE G – CONCENTRAÇÕES DE HPAS EM SEDIMENTO (<math>\mu\text{G.KG}^{-1}</math>).....</b>	<b>89</b>
<b>APÊNDICE H – CONCENTRAÇÕES DE N-ALCANOS EM ÁGUA (<math>\mu\text{G.L}^{-1}</math>) .....</b>	<b>91</b>
<b>APÊNDICE I – CONCENTRAÇÕES DE N-ALCANOS EM SEDIMENTO (<math>\mu\text{G.KG}^{-1}</math>) .....</b>	<b>94</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água é conceituada legalmente como um recurso de direito de todos os cidadãos, sendo um dos bens naturais de maior impacto para a manutenção da vida no planeta (BRASIL, 1997). Segundo Von Sperling (2005), o conceito de qualidade de água é muito mais abrangente do que a caracterização da molécula química, pois a capacidade da água de atuar como solvente permite incorporar diversos tipos de poluentes caracterizando, assim, a qualidade da água.

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a maior parte das doenças do ser humano tem relação direta com a contaminação hídrica. Neste contexto, a qualidade da água está intimamente vinculada às características dos contaminantes dissolvidos, sendo que os poluentes podem ser de fontes naturais ou não, como os provenientes de despejos industriais, domésticos (tratados ou não), rurais (agroquímicos), os quais podem provocar alterações na qualidade da água.

Desta forma, os ecossistemas aquáticos se tornam os compartimentos que podem ser os mais atingidos pelas atividades humanas, pois, principalmente nos países em desenvolvimento, os ambientes aquáticos estão carregados de esgoto sanitário (IDE, 2014).

Por estarem relacionados a praticamente todos os processos químicos e biológicos existentes e, atualmente, com os usos múltiplos para atendimento das necessidades humanas é de extrema necessidade realizar o monitoramento contínuo de águas superficiais para estes compostos, caracterizando o ambiente através de análises diversas, diagnosticando cenários e auxiliando políticas públicas com informações e ajudando a assegurar a qualidade de vida da população.

Reis Filho (2006) afirma em seu estudo sobre estrógenos, que há tempos é necessária uma postura nova do ser humano frente ao meio ambiente, objetivando a preservação da vida, tendo como principal ponto de atenção a saúde, que deixa de ser apenas um direito e passa a ser tornar uma responsabilidade sócio-ambiental.

Dentre a gama de possíveis contaminantes de corpos hídricos encontram-se os contaminantes emergentes, conhecidos por se tratarem de compostos químicos sintéticos ou naturais, não comumente monitorados no meio ambiente, porém, com potencial de interferência considerável no ecossistema. Em grande maioria, estes compostos, quando presentes em corpos hídricos, advêm de atividades metabólicas

humana. Podem ser considerados contaminantes emergentes: produtos farmacêuticos, remédios, hormônios sexuais femininos, cafeína, entre outros.

A cafeína, por exemplo, é um composto emergente comumente encontrado em alimentos como cafés, chás, refrigerantes, e medicamentos como analgésicos e anti-inflamatórios. A presença de cafeína em ambientes naturais é, sobretudo, de fonte antrópica, advinda da excreção humana e, embora não existam estudos que comprovem diretamente efeitos nocivos ao meio ambiente, a sua presença no ambiente representa um forte traçador de atividades humanas na região. (RAIMUNDO, 2007).

No cenário de poluição hídrica, ainda aparecem compostos mais robustos e com grau de toxicidade mais severos, como é o caso dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e os n-alcanos, compostos lipofílicos que tendem a se unir aos sedimentos de rios e estuários, podendo se introduzir no meio ambiente de forma natural ou através de fontes antrópicas como, por exemplo, pela queima de combustíveis.

Assim, considerando o cenário atual de poluição nos rios brasileiros, este estudo visou estudar a presença de HPAs, n-alcanos e algumas classes de contaminantes emergentes no Complexo Estuarino de Paranaguá-PR e verificar, através destas análises, a qualidade dos recursos da região.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como principal objetivo estudar a presença de HPAs, n-alcenos e algumas classes de contaminantes de interesse emergente na água e no sedimento do Complexo Estuarino de Paranaguá-PR.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar e quantificar alguns parâmetros de nutrientes em amostras de água superficial do Complexo Estuarino de Paranaguá;
- Verificar e quantificar, na água, a presença de alguns compostos de interesse emergente como cafeína, fármacos, hormônios e produtos de cuidados pessoais, por meio de análise química dos pontos coletados;
- Verificar e quantificar a presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, n-alcenos nas amostras de água superficial e no sedimento dos pontos coletados;
- Verificar, através das análises realizadas, a qualidade da água do Complexo Estuarino de Paranaguá.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 RECURSOS HÍDRICOS NO BRASIL

A água, pela Lei 9.433/1997 (Política Nacional de Recursos Hídricos), é reconhecida como princípio fundamental e como bem finito e vulnerável. A formação deste conceito implicou na criação de instrumentos adequados ao manejo correto de cada recurso, reconhecendo suas características individuais (BRASIL, 1997). Adicionalmente, tem-se os Comitês de Bacias Hidrográficas, que são inseridos como uma instância de participação direta, composto por usuários e integrantes da administração pública e sociedade civil, auxiliando no processo de gestão dos usos múltiplos das águas.

Neste sentido a Resolução nº 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), e suas devidas atualizações, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes a partir dos valores máximos aceitáveis para descarte de efluentes que contenham compostos químicos que ofereçam algum dano ao meio ambiente.

O estado do Paraná, juntamente com os estados de Minas Gerais, São Paulo, Mato Grosso do Sul, Goiás, Santa Catarina e Distrito Federal, se insere na Região Hidrográfica do Paraná, ocupando 32,1% da região que possui extensão aproximada de 879.873 km<sup>2</sup> de área, sendo a região com maior demanda de água no país, correspondendo a 31% da demanda nacional (ANA, 2017).

Para a gestão dos recursos hídricos no âmbito estadual, o Paraná criou a Política Estadual dos Recursos Hídricos (Lei 12.726/99), tendo em seus princípios a água como um bem de domínio público, limitado, dotado de valor econômico, que tem uso prioritário para consumo humano e dessedentação de animais, de forma descentralizada, com a participação do poder público, usuários e comunidade, proporcionando o uso múltiplo das águas (SEMA, 2018).

Segundo estudo da ANA (2013), as áreas com maior densidade populacional possuem águas em estado mais crítico do que áreas menos adensadas, fato que pode ser atribuído ao despejo de efluentes ou esgotos

domésticos sem tratamento lançados diretamente nos corpos hídricos, estando dentro destas áreas, o Sul do Brasil.

Em função do crescimento acelerado populacional, juntamente com o desenvolvimento industrial e tecnológico, as poucas fontes de água doce estão sendo colocadas em risco, além disso, esses reservatórios estão fortemente ameaçados pela ocupação desenfreada do solo e todo o crescimento que vem acompanhado de processos de poluição, erosão, desertificação e contaminação do lençol freático (MACHADO, 2003).

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS) e o Fundo das Nações Unidas para a Infância (UNICEF), no mundo, em média três em cada dez pessoas não possuem acesso a água potável e nem disponibilidade desse recurso, ou seja, aproximadamente 2,3 bilhões de pessoas. Além disso, em cada dez pessoas, seis estão em situação de carência em termos de saneamento seguro gerenciado, sendo estes, dados alarmante dada a preocupação socioambiental que o mundo vem desenvolvendo na atualidade (WHO, 2018).

Neste cenário, é de extrema importância que os recursos hídricos passem a ser gerenciados com mais cautela e técnica, visando a melhoria de qualidade do meio em que está inserido.

A representação da qualidade da água pode ser obtida através de uma gama de parâmetros detentores de características físicas, químicas e biológicas. Dentre os parâmetros químicos destacam-se: pH, alcalinidade, acidez, dureza, ferro e manganês, cloretos, nitrogênio, fósforo, oxigênio dissolvido, matéria orgânica e micropoluentes (VON SPERLING, 2005).

Com o crescimento populacional, juntamente com o aumento da expectativa de vida da humanidade, acentua-se o volume de dejetos que é necessário despejar em corpos hídricos. Desta forma, a qualidade dos rios é fortemente influenciada, pois se torna sumidouro de atividades humanas. Quando a qualidade da água não é assegurada, acarreta problemas graves de saúde pública, já que os processos de eutrofização são os maiores indicativos de extrapolação da capacidade de suporte do meio (FERREIRA, *et al.*, 2018).

SETTI *et al.* (2001) afirma que por trás de muito dos hábitos poluidores praticados pelo ser humano, está a falta de consciência da finitude de alguns elementos naturais que não se renovam.

Dentro do ciclo de consumo urbano doméstico, uma parcela entregue à população é consumida e outra retorna ao ciclo, para os rios, entretanto, quando há carência ou inadequação no tratamento de esgoto, ocorre a poluição, reduzindo a disponibilidade para jusante (TUCCI, 2017).

Em 2016 a Organização das Nações Unidas (ONU) reconheceu o saneamento básico como um direito humano independente, entretanto, a realidade do Brasil e do mundo para cumprir este direito ainda está caminhando.

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), através da Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílio (PNAD), em 2014, o Brasil possuía 95% do total de seus domicílios com acesso a água, mas somente 56% deles com coleta de esgoto regular (DIEESE, 2016), evidenciando a precariedade atual do abastecimento de esgotamento sanitário regular no Brasil.

### 3.2 CONTAMINANTES EMERGENTES

Embora o relato acerca da presença de substâncias com potencial de interferente endócrino seja antigo, apenas recentemente as pesquisas nesta vertente começou a se intensificar, não apenas visando a quantificação dos compostos, mas também, buscando avaliar as ações no sistema endócrino de animais e seres humanos (GHISELLI, 2006).

Dentre os compostos classificados emergentes, encontram-se diversas classes de fármacos como analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos de uso humano e veterinário, hormônios, esteróides e produtos presentes em protetores solares, produtos de cuidado pessoal, reguladores lipídicos, hormônios sintéticos e outros (RAIMUNDO, 2007; AQUINO, 2013).

A contaminação do meio ambiente causada por estes poluentes tem sido bastante estudada na área ambiental, um dos motivos pelo qual isto ocorre é baixa eficiência no tratamento de efluentes municipais e, também, pelo consumo exacerbado destes compostos (KRAMER *et al.*, 2015).

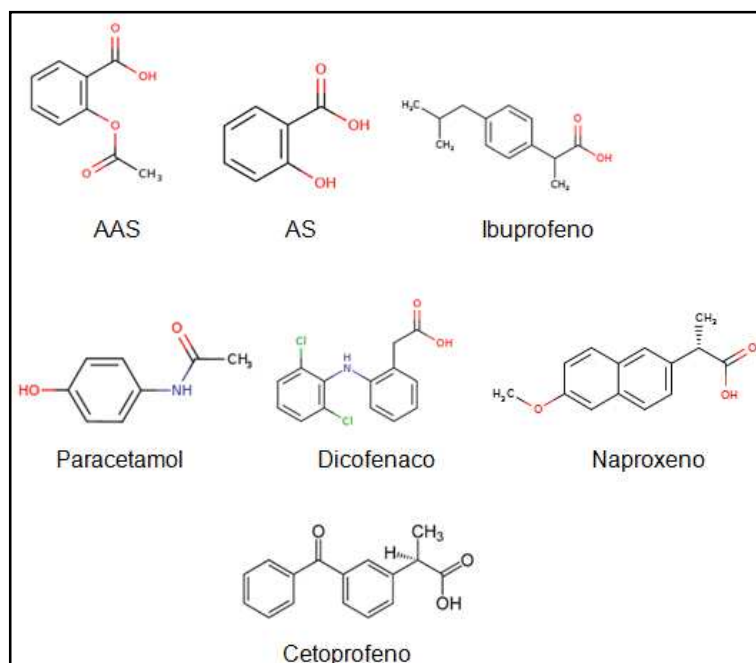
Contaminantes emergentes também estão inseridos no grupo de micro-contaminantes ou micro poluentes, em função das escalas que são encontrados no meio ambiente (AQUINO, 2013).

Estas substâncias ganharam notoriedade, principalmente, porque ainda não se sabe ao certo quais as relações e interferências reais, nem quais concentrações máximas podem causar algum malefício. Muitos dos efeitos podem advir da exposição crônica a esses compostos que ocorrem na ordem de pico ou nanograma, principalmente em matrizes aquáticas, dificultando avaliações que abordem a preservação da vida aquática, dos animais ou saúde humana (MONTAGNER, 2017).

### 3.2.1 Produtos Farmacêuticos

Dentre os principais fármacos comercializados, o Ácido Salicílico (AS), o Ácido Acetilsalicílico (AAS), o Paracetamol, Diclofenaco, Ibuprofeno, Cetoprofeno e Naproxeno são os mais comercializados e consumidos, principalmente, porque não exigem prescrição médica para a obtenção, pois todos estes compostos se encontram na Lista de Medicamentos Isentos de Prescrição, publicada em 2016 pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, classificando-se na modalidade analgésicos e antitérmicos.

São compostos de grande persistência no meio, e há poucas referências sobre sua rota no meio ambiente, entretanto, é de conhecimento que em esgotos domiciliares e de hospitais são encontrados mais facilmente e em maior quantidade, sendo um grande aporte para contaminação aquática (RAIMUNDO, 2007).



**Figura 1 - Fórmula estrutural dos fármacos estudados**  
Fonte: TOXNET (2019)



Outra classe de fármacos muito utilizada pela população são os reguladores lipídicos, como é o caso do Gemfibrozil e Fenofibrato. Esse grupo de fármacos também apresentou aumento de consumo no Brasil, por ser de uso contínuo (MONTAGNER, 2017) e sua função é promover o controle dos níveis de lipídeos no corpo, principalmente para portadores de doenças cardiovasculares.

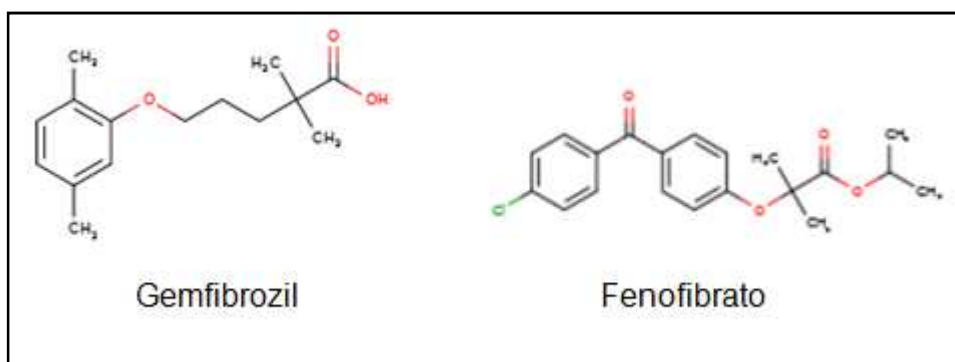


Figura 2 - Fórmula estrutural dos reguladores lipídicos  
Fonte: (TOXNET; 2019)

### 3.2.2 Hormônios

Hormônios são substâncias químicas que tem seu processo de produção e excreção nas glândulas endócrinas e que coordenam o funcionamento do organismo quando lançados no sistema sanguíneo (GHISELLI, 2007).

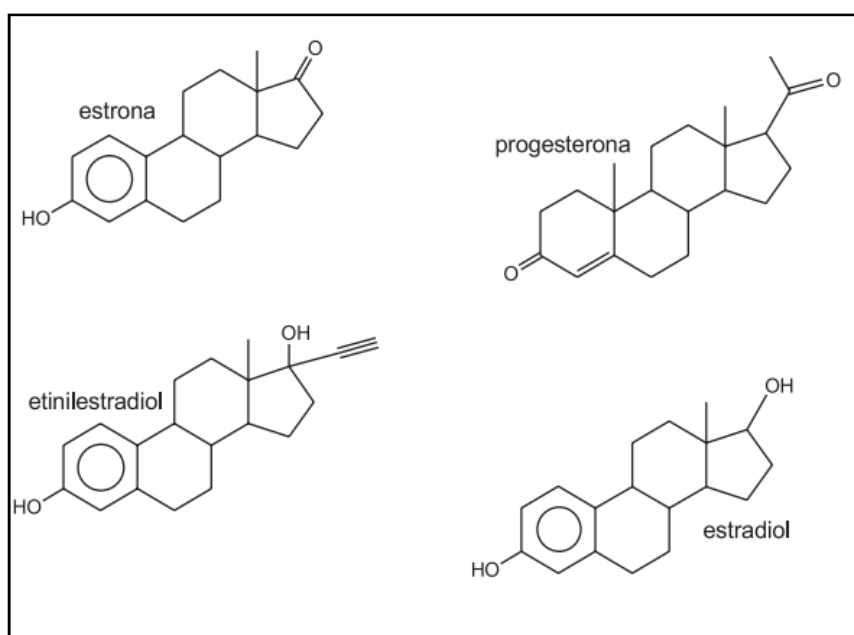
Os hormônios sexuais tem sua produção a partir do colesterol e se dividem em três estratos: hormônios sexuais femininos, ou hormônios estrógenos, hormônios sexuais masculinos, ou hormônios andrógenos e, hormônios da gestação (SOLOMONS, 2000).

O estradiol, a estrona e progesterona são hormônios sexuais femininos produzido naturalmente pelo organismo, sendo que a progesterona exclusiva de mulheres não gestantes, enquanto que o etinilestradiol é um hormônio sintético (REIS FILHO *et al.*, 2006).

Ghiselli (2007) afirma que além de diversos efeitos que estes compostos podem causar no sistema endócrino, há a alteração na síntese e na remoção destes hormônios dos seus respectivos receptores e interações com sistemas multi-hormonais, além de serem capazes de mimetizar os hormônios produzidos naturalmente no organismo ou bloquear os receptores nas células, sendo, portanto,

causadores de processos de extrema complexidade e ainda não foram completamente elucidados.

A estrona e o etinilestradiol já estão classificados como interferentes endócrinos pela Agência Americana de Proteção Ambiental, ou seja, um agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação ou eliminação de hormônios naturais, responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento ou comportamento (USEPA, 1997).



**Figura 3 – Fórmula estrutural dos hormônios estudados**  
 Fonte: Adaptado de GHISELLI (2007)

### 3.2.3 Produtos de Cuidado Pessoal

Os produtos de cuidados pessoais (PCP) estão presentes no cotidiano do ser humano em diversos produtos de uso habitual, como filtros solares, perfumes e outros, e podem ser classificados como desreguladores endócrinos.

São ésteres que tem como característica a boa solubilidade em água. Como fazem parte do uso cotidiano do ser humano, atuando como conservante de produtos (FERNANDES, 2013), tem facilmente seu destino final na água.

Nos últimos anos, a preocupação acerca do comportamento destes elementos detectados na água e no meio ambiente veio aumentando, pois além da capacidade bioativa, são persistentes ao meio e são usados desmedidamente pela população (CALIMAN, 2009).

Este estudo contemplou a análise de cinco parabenos (Metilparabeno, Etilparabeno, Propilparabeno, Butilparabeno e Benzilparabeno), além do antimicrobiano, Triclosan.

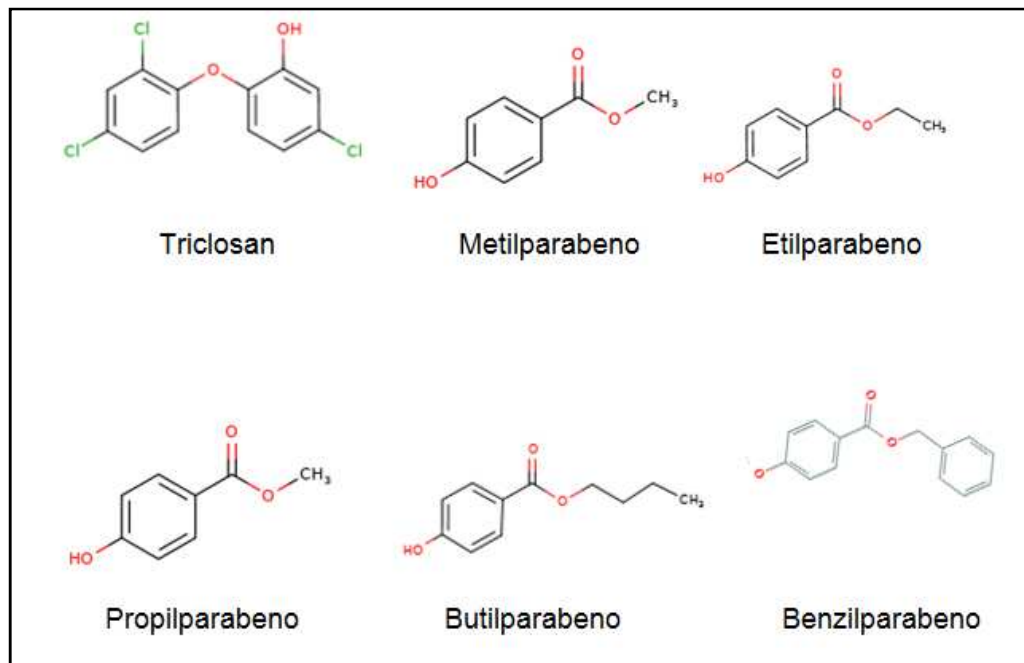


Figura 4 – Fórmula estrutural dos PCP's e Triclosan  
Fonte: TOXNET (2019); PUBCHEM (2019)

### 3.2.4 Cafeína

A cafeína encontrada em corpos hídricos é, na maioria das vezes, advinda do descarte de alimentos e da bebida pura sem consumo. Além disso, estudos mostram que uma pequena fração não absorvida pelo organismo é excretada pela urina, e, por isso, a presença deste composto no meio ambiente é sobretudo de origem antrópica (RAIMUNDO, 2007).

Por ter um curto tempo de meia vida, de 20 a 36 horas (TOXNET, 2019), e estar presente na rotina da população, é utilizada como traçadora de esgotos domésticos e pode indicar contaminação de aporte recente.

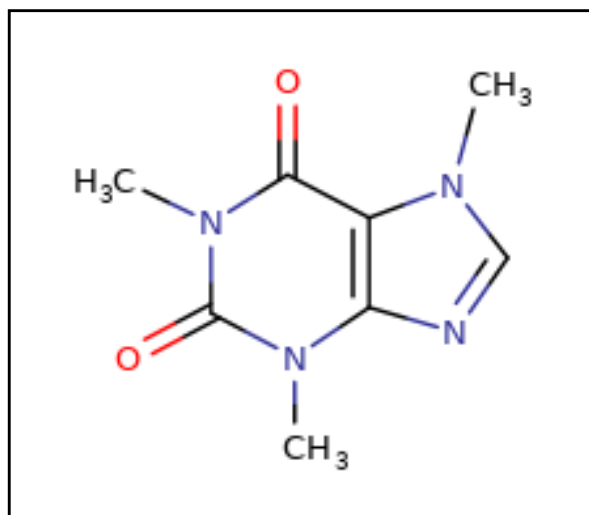


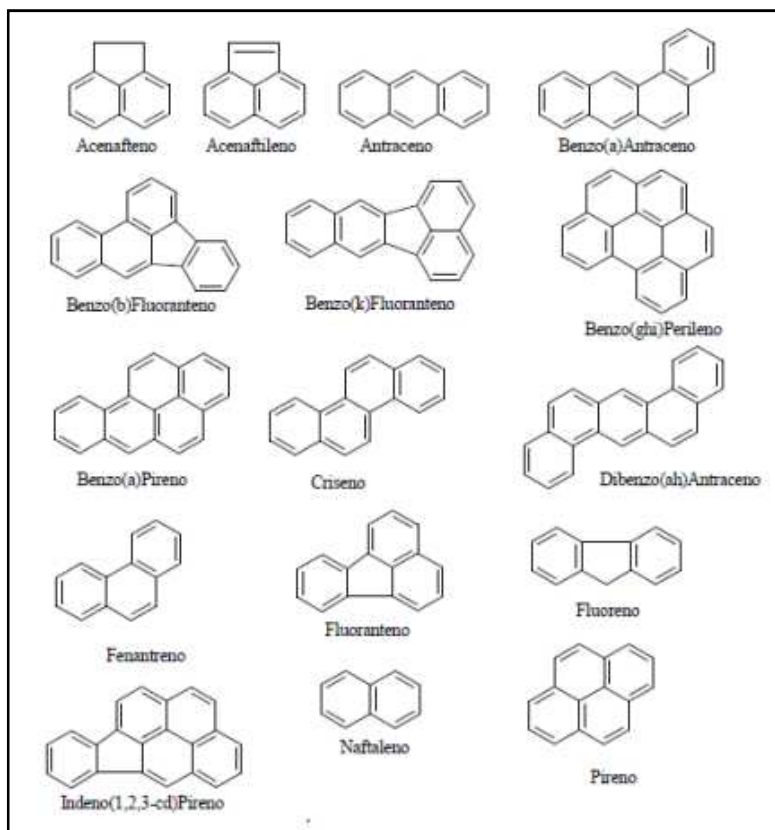
Figura 5 – Fórmula estrutural da cafeína  
Fonte: TOXNET (2019)

### 3.3 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos de cadeias lipofílicas formados a partir da condensação de dois ou mais anéis aromáticos. São classificados como um interferente endócrino pela USEPA, que em 1976 listou esse grupo de elementos como compostos com potencial tóxico para o ser humano, portanto, passível de monitoramento.

Ainda, são definidos como uma classe de compostos químicos que ocorrem comumente na costa, ou ainda, derivado de óleo bruto e gasolina. Podem ser produzidos, também, a partir da queima de carvão, tabaco, cigarro, petróleo, gás, madeira, ou lixo, de forma que suas partículas geralmente estão associadas ao ar (USEPA, 2013).

Os HPAs foram classificados em 16 compostos prioritários pela USEPA, devido à capacidade de toxicidade que apresentam para o ser humano e para o meio em que está inserido, sendo eles a seguir apresentados na Figura 6:



**Figura 6 – Estrutura dos 16 HPAs prioritários**  
**Fonte: EPA (1987)**

Os HPAs podem ser segregados em dois grupos com base no peso da molécula dos compostos, sendo de baixo peso molecular aqueles que possuem de dois a três anéis aromáticos em sua cadeia, e os de altos pesos moleculares compostos por quatro a seis anéis (CELINO *et al.*, 2006).

Os HPAs de baixo peso molecular são: Naftaleno, Fluoreno, Acenafteno, Acenaftileno, Fenantreno e Antraceno, e são característicos por possuírem toxicidade aguda (CELINO *et al.*, 2006)

O restante, Fluoranteno, Pireno, Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Dibenzo[a,h]antraceno, Benzo[a]pireno, Indeno[1,2,3-cd]pireno e Benzo[g,h,i]perileno, possuem alto peso molecular, ou seja, mais de quatro anéis aromáticos, e apresentam potencial carcinogênico e mutagênico (WANG *et al.*, 2016).

Em função da característica lipofílica, esses compostos tendem a se aglomerar no sedimento dos ambientes em que estão inseridos, especialmente em locais anóxicos, pois agem como um repositório onde podem permanecer por anos (READMAN *et al.*, 2002).

A exposição humana aos HPAs pode ocorrer através da inalação de partículas de ar contaminado, pela ingestão de alimentos grelhados ou expostos a partículas de poluição, ou ainda, pelo contato dérmico (USEPA, 2013).

### 3.4 N-ALCANOS

Os n-alcenos são conhecidos também como hidrocarbonetos alifáticos que apresentam cadeias abertas e sem ramificações, com característica hidrofóbica e baixo grau de degradação, que tendem a se aglomerar ao sedimento (SEKI, *et al.*, 2010). São encontrados em diversos compartimentos, inclusive na cera cuticular de algumas plantas, imprimindo as suas características como uma digital (DOVE & MAYES, 1991).

Estes compostos são, geralmente, utilizados para avaliar contaminações orgânicas de compostos derivados de petróleo, permitindo que se crie o contexto de poluição a que o meio está submetido.

Assim como os hidrocarbonetos aromáticos, os alifáticos, através de frações já validadas, como Índice Preferencial de Carbono (IPC), razões de cadeias de alto peso e baixo peso, e razões entre frações específicas, permite verificar se o aporte local pertence à síntese biogênica envolvendo vegetais superiores, ou hidrocarbonetos de origem antropogênica, poluição advinda de petróleo e outros (CELINO *et al.*, 2008), sendo, portanto, um biomarcador saturado eficaz.

Os compostos alifáticos podem variar em quantidade de carbono, entretanto, entende-se por hidrocarbonetos leves, aqueles abaixo da fração n-C<sub>20</sub> da série homóloga, assim como, acima disso, são frações alifáticas de alto peso molecular.

As séries leves são mais facilmente intemperizáveis que os pesados, fato que pode prejudicar a determinação das concentrações nas amostragens e o cálculo das frações que fornecerão o diagnóstico (CELINO *et al.*, 2008,).

### 3.5 ESTUDOS PRETÉRITOS

O estudo da presença de micropoluentes no meio ambiente vem crescendo com o passar dos anos e, em função do desconhecimento em relação as

consequências em longo prazo que estes compostos podem gerar no ecossistema e principalmente, no organismo do ser humano.

As investigações sobre estes poluentes tratam de matrizes ambientais como a água, material particulado, sedimento e outros, com estudos que tratam das características e concentrações dos compostos estudados. Alguns contaminantes emergentes, por exemplo, são utilizados e liberados praticamente inalterados na água, outros possuem potencial de persistência alto seja pela característica do composto ou pelo uso massivo, também podem apresentar capacidade sutis e atuar como desreguladores endócrinos ou mesmo, alguns fármacos de veiculação proibida, como no caso de drogas de abuso (MARTINS et al, 2008; BRAUSCH, 2011; MONTAGNER; JARDIM, 2011; CARACCILO, 2012; FEITOSA et al, 2013; THOMAS, 2014; XUE; KANNAN, 2016; FILLIPE, et al 2016; SANTOS et al, 2016; RICHARDSON; KIMURA, 2017).

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e os n-alcanos que, com o desenvolvimento econômico e o aumento das atividades humanas, tem se tornado comum e, em função deste aumento, tornado o teores das contaminações gradualmente mais sérias. Estes compostos estão presentes em diversos níveis do ecossistema, porém, por terem característica hidrofóbicas, tendem a se aderir à matéria orgânica, ao sedimento ou materiais particulados, e, por possuírem características de toxicidade, capacidade mutagênica, teratogênica e recalcitrância à biodegradação, tornam o estudo destes compostos e destas matrizes, um passo importante na caracterização de doenças crônicas (HONG, 2015; LU, 2018, FOLWELL, 2018), o que torna o estudo dos compartimentos ambientais importantes.

Desta forma, a avaliação das fontes geradoras de poluição a partir de relações entre compostos se tornou uma importante ferramenta para compreender a dinâmica de hidrocarbonetos no ecossistema. As relações possíveis entre os HPAS e n-alcanos, por exemplo, possibilitou Guo (2011) verificar que a poluição de n-alcanos no lago Taihu, na China, é predominantemente antrópica, enquanto que a poluição por HPA era pelo resultado combinado de poluição advinda de petróleo e pela combustão. Assim como, Celino et al (2006) percebeu contribuições de n-alcanos advindos de origem biogênica continental a partir de vegetai superiores, bactérias fotossintéticas comuns de manguezais e óleos lubrificantes no ambiente da Baía de todos os Santos, no Brasil. Mizukawa (2015) observou predomínio de

fontes pirogênicas em relação às petrogênicas, no diagnóstico de HPAs do Sistema Estuarino de Paranaguá, no Brasil.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 ÁREA DE ESTUDO

O estudo foi realizado no Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), localizado no Litoral do estado do Paraná, sistema este integrante da Bacia Litorânea do Paraná. É composto pelo deságue de rios de estuários menores e dividido em cinco Baías: Baía de Antonina, Baía de Paranaguá, Baía das Laranjeiras, Baía de Guaraqueçaba e Baía de Pinheiros (AGUAS PARANÁ, 2017).

Sua abrangência inclui dois expressivos corpos d'água, sendo a baía de Paranaguá e Antonina com 260 km<sup>2</sup> de extensão e a baía de Laranjeiras e Pinheiros com 200 km<sup>2</sup>, e possui conexão com o mar aberto por três canais, sendo o principal junto à ilha do Mel, denominado canal da Galheta. Segundo o Comitê de Bacias Hidrográficas, em 2016 esta bacia possuía área aproximada de 5.600 km<sup>2</sup> e população de 265.000 pessoas.

É regido pelo Comitê da Bacia Litorânea, que tem como área de atuação a Bacia Litorânea, composta total ou parcialmente pelos municípios de Antonina, Guaraqueçaba, Guaratuba, Matinhos, Morretes, Paranaguá, Piraquara, Pontal do Paraná, Quatro Barras, São José dos Pinhais e Tijucas do Sul.

O clima regional é subtropical com alta taxa pluvial durante o verão e moderada no inverno. A temperatura média do ar é de aproximadamente 21°C e o período chuvoso abrange os meses de outubro a março, o que corresponde à primavera e ao verão. O regime de marés é semi-diurno com variações diurnas (LANA *et al.*, 2001).

Segundo o Estudo de Impacto Ambiental (EIA), elaborado pelo Conselho de Desenvolvimento Territorial do Litoral Paranaense (COLIT), a cobertura do entorno do complexo é composta por uma das mais bem preservadas áreas de Mata Atlântica brasileira, principalmente as baías de Guaraqueçaba, Laranjeiras e Pinheiros. O clima da região é classificado como Cfa (temperado com variação de temperatura de -3°C e 18°C, sempre úmido, com chuva durante o ano inteiro e temperatura média de 22°C (COLIT, 2004).

Os estuários do litoral paranaense são o berço de uma grande gama de micro-organismos, fornecendo alimento e habitat para os mesmos, pois, através do transporte de nutrientes e matéria orgânica pela rede de drenagem da bacia até os estuários, criam um mecanismo favorável para o desenvolvimento de produtores primários, e, por consequência, uma cadeia alimentar ativa, além de servir como proteção contra predadores e área de reprodução (ÁGUAS PARANÁ, 2017).

O local estudado apresenta vasta diversidade de ambientes, incluindo planícies de maré, baixios, ilhas, costões rochosos, marismas, rios de maré e manguezais (LANA, 1986).

A planície de maré do CEP é composta, principalmente, por vegetação de manguezal, sendo este um ecossistema costeiro intermediário entre ambientes terrestres e marinhos que representa um fixador de sedimento e transportador de nutrientes, além de atuar como meio de reprodução de diversas espécies marinhas (SEMA, 2017).

O município de Paranaguá, um dos mais influentes e expressivos desta região, possui área de 826,674 km<sup>2</sup> e população estimada em 153.666 pessoas, está inserido entre os rios Emboguaçu, que desemboca a oeste do Porto de Paranaguá, e o Itiberê a leste do porto, ambos classificados como classe 2, até a zona de influência da maré, e a partir deste ponto, as águas salobras são classificadas como Classe 7 pela portaria SUREHMA N°005/89 (IBGE, 2018; SUREHMA, 89). Na revisão da lei para CONAMA 357/05, esta classificação passa a equivalência de águas salobras Classe 1.

Neste contexto, Paranaguá, é detentor de um dos maiores portos do Brasil que tem em suas atividades a exportação de grãos para a América Latina como frente de trabalho. A movimentação de cargas do local é de aproximadamente 19 milhões de toneladas por ano, através de navios de inúmeros lugares do mundo (BARCELOS *et al.*, 2003). Apesar de movimentar a economia do município, o Porto de Paranaguá é uma grande fonte poluidora para a região de manguezal, justamente pelo tráfego intenso de barcos e navios, que resultam em aportes de óleo, metais e outros poluentes.

O abastecimento do local é abrangente e a população dispõe de água tratada e encanada, sendo o município de Paranaguá o mais expressivo dentro da Bacia Litorânea.

Segundo o Relatório de Qualidade da Água, de 2016, elaborado pela CAB Águas de Paranaguá, hoje Paranaguá Saneamento, a qualidade da água em todo o sistema de abastecimento (Estação de Tratamento de água Colônia, Alexandra, Brasília e Encantadas) é realizado através de coletas de água e análises laboratoriais para os parâmetros: Turbidez, Cor, Cloro e Coliformes totais e termotolerantes e, para o ano de 2016, as amostras foram consideradas potáveis, segundo a legislação federal.

Segundo o ÁGUAS PARANÁ (2017), 70% do município trata o esgoto com uma eficiência total de 63%, num total de quatro Estações de Tratamento de Efluentes do tipo Lodo Ativado de aeração prolongada, entretanto ainda existem áreas que utilizam fossas sépticas, principalmente nas áreas rurais.

As Estações de Tratamento de Efluente do município estão localizadas em 4 regiões distintas para atendimento da população, sendo elas ETE Emboguaçu, Samambaia, Nilson Neves e Costeira (CAB ÁGUAS DE PARANAGUÁ, 2017).

Em função da conexão com bacias de drenagem, estes estuários sofrem devido ao deságue de diversos tipos de efluentes, agrotóxicos e sedimentos ocasionados, principalmente, por ação antrópica diretamente relacionada ao uso e ocupação do solo e infraestrutura de saneamento do local (ÁGUAS PARANÁ, 2017).

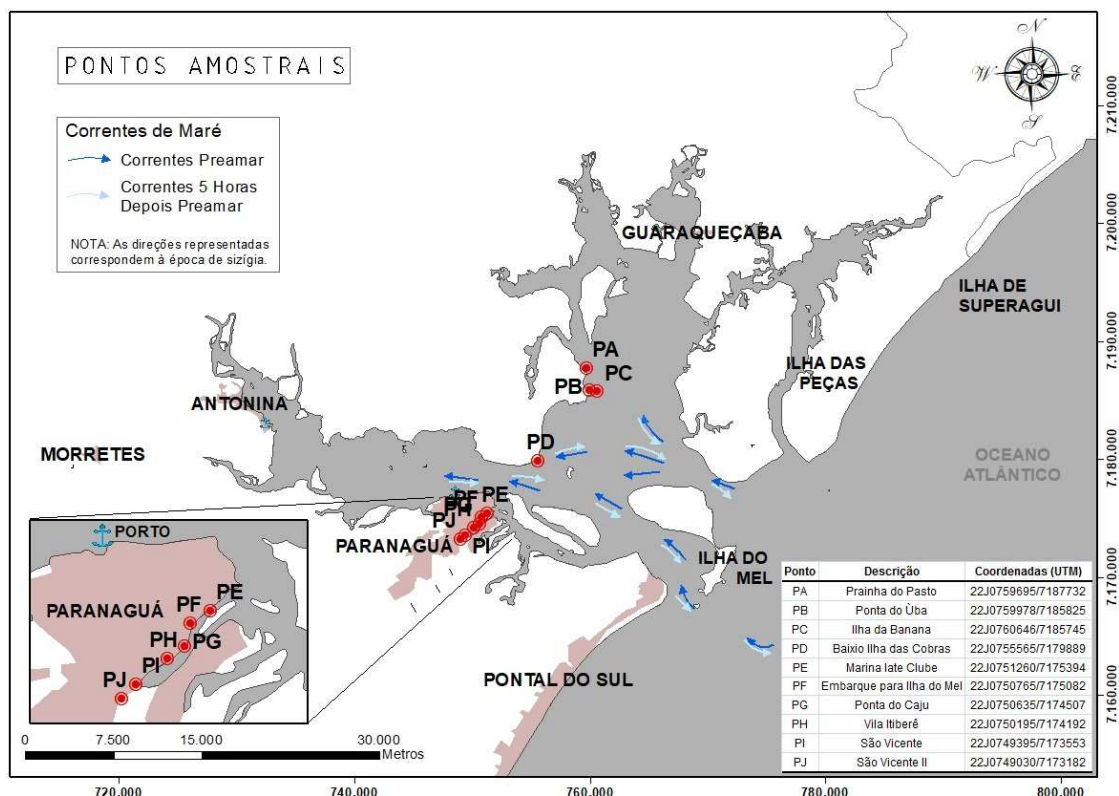
O detalhamento referente à localização geográfica dos pontos amostrados em todas as coletas com suas respectivas coordenadas e nomenclaturas está exposto na Figura 7.

Os pontos PA, PB e PC estão localizados na extremidade oposta ao rio Itiberê, na saída da Baía das Laranjeiras, mais distante das atividades urbanas diretas.

O ponto PD, localizado no centro da baía de Paranaguá, é um baixio situado próximo à Ilha das Cobras e ponto de travessia de barcos para outras regiões do complexo, direcionado entre o Canal da Galheta e o Porto de Paranaguá.

Os pontos PE e PF se localizam, respectivamente, na marina do late Clube de Paranaguá e no embarque para Ilha do mel, pontos de intenso tráfego de veículos marinhos.

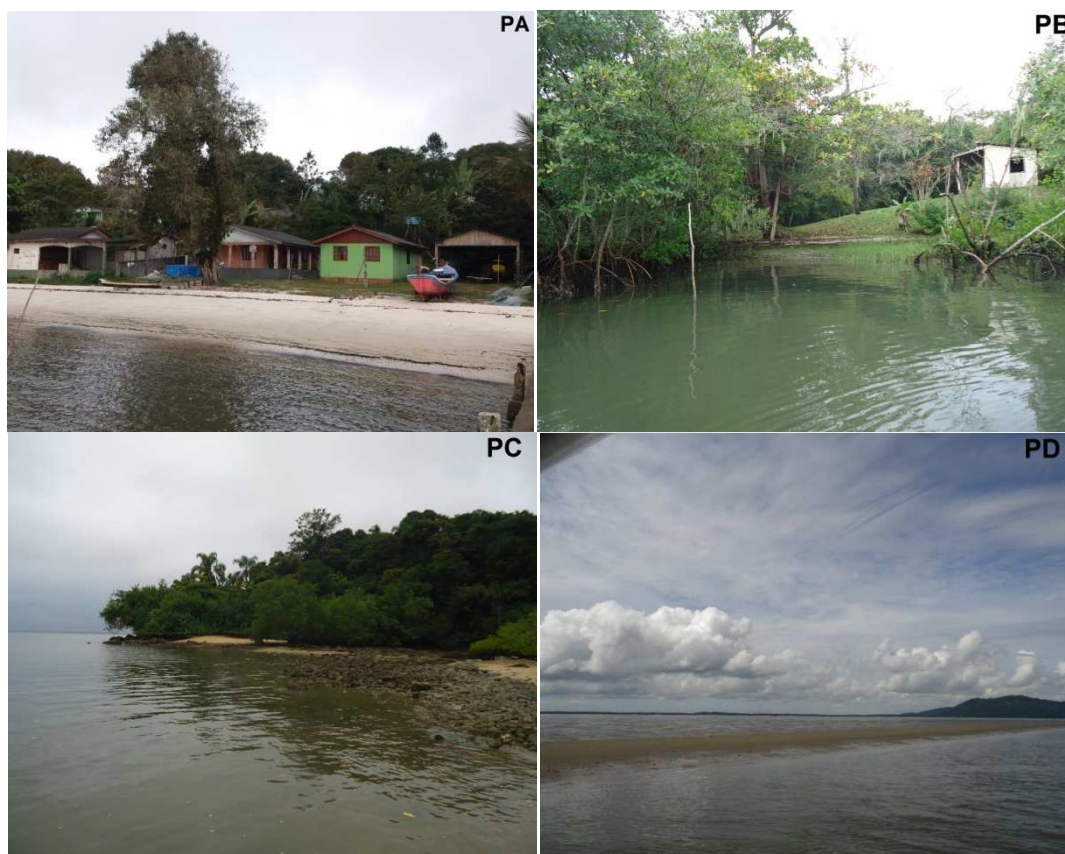
Por fim, os pontos PG, PH, PI e PJ estão dispostos no curso do Rio Itiberê, e caracterizados por abrigar uma parte da cidade com moradias advindas de crescimento desordenado e sem estrutura de saneamento, portanto, mais facilmente sujeitos a diversas atividades exercidas pela comunidade local.



**Figura 7 – Pontos de coleta no complexo estuarino de Paranaguá – Paraná**  
**Fonte: O autor (2019)**

Esta região, por estar submetida ao tráfego intenso de embarcações, sofre riscos de contaminação resultantes do transporte de substâncias nocivas ao ambiente estuarino. É necessário considerar, também, o aumento progressivo nos despejos de efluentes domésticos, em sua maioria sem tratamento (CAB ÁGUAS DE PARANAGUÁ, 2017).

Na Figura 8 é possível visualizar os pontos amostrados durante as quatro coletas que se encontram do início do trajeto até a zona de mistura do rio e do mar, sendo estes pontos menos influenciados por atividades antrópicas intensas.



**Figura 8 – Detalhamento das amostragens realizadas até a zona de mistura**  
**Fonte: O autor (2019)**

Na Figura 9, estão apresentados os pontos amostrados restantes, compreendidos no curso do rio Itiberê. A partir desta região, verifica-se intensa urbanização, em geral, sem planejamento, que é evidenciada pela poluição visível durante o trajeto. Este trecho do rio está submetido à alta atividade humana, principalmente domésticas e veiculação de barcos.



**Figura 9 – Detalhamento das amostragens realizadas no curso do rio Itiberê**  
**Fonte: O autor (2019)**

## 4.2 AMOSTRAGEM E PRESERVAÇÃO

### 4.2.1 Amostragem de Água

A primeira e segunda coletas, realizadas no inverno e primavera de 2017, contemplaram a amostragem de água em oito pontos (PB, PC, PE, PF, PG, PH, PI e PJ) ao longo do Complexo Estuarino de Paranaguá, sendo um ponto no local conhecido como Ilha da Banana, um ponto na localização denominada Ponta do

Úba e cinco pontos ao longo do curso do rio Itiberê. A localização dos pontos foi escolhida em função da representatividade de cada um dentro do contexto de compostos possíveis de serem encontrados, bem como, pelo contexto ambiental em que estão inseridos.

Para a primeira coleta, foram coletadas amostras para nutrientes e contaminantes emergentes em todos os pontos. Optou-se, nesta primeira coleta, por amostrar somente pontos com potencial poluidor por derivados de petróleo para análise de HPAs e n-alcanos, sendo o ponto PH excluído da análise.

A partir da segunda coleta, em função de uma melhor compreensão do curso do rio, optou-se por coletar amostras para todas as classes de contaminantes, em todos os pontos do rio.

Na terceira coleta (verão), foram inseridos novos pontos na análise de água (PA e PD), pontos estes já coletados para sedimento na coleta anterior (C2). Todos os pontos foram coletados, com exceção do ponto PB, em função de um contratempo logístico com a amostra.

Por fim, a quarta coleta, realizada no outono de 2018, contou com a amostragem de todos os pontos.

#### 4.2.2 Amostragem de Sedimento

As amostragens de sedimento seguiram a lógica das amostras de água, sendo coletado sedimento nos mesmos pontos, com exceção do ponto PH, em que não foi possível obter amostras em nenhuma das coletas realizadas. Foram analisados HPAs e n-alcanos no sedimento.

Para a segunda coleta, realizada na primavera de 2017, foram acrescentados dois pontos, o primeiro adjacente à Ponta do Úba, denominada Prainha do Pasto (PA). Este ponto foi adicionado em função de apresentar a possibilidade de atividades de uma pequena comunidade ribeirinha. O segundo ponto adicionado foi escolhido por se encontrar na zona de mistura entre a maré e o rio, além de estar posicionado na direção do Canal da Galheta, tendo a possibilidade de fluxo de grandes embarcações. está localizado próximo à Ilha das Cobras (PD).

O Quadro 1 apresenta a explanação do material amostrado e as análises realizadas em cada matriz:



Detalhamento			Água		Sedimento	
Coleta	Data de execução	Estação	Pontos Coletados	Análises Realizadas	Pontos Coletados	Análises Realizadas
C1	07/08/2017	Inverno	PB, PC, PE, PF, PG, PH, PI, PJ	Nutrientes Emergentes HPAs/ n-alcanos/ (exceto PH)	PB, PC, PE, PF, PG, PI, PJ	HPAs n-alcanos
C2	02/11/2017	Primavera	PB, PC, PE, PF, PG, PH, PI, PJ	Nutrientes Emergentes HPAs/ n-alcanos	PA, PB, PC, PD, PE, PF, PG, PI, PJ	HPAs n-alcanos
C3	18/02/2018	Verão	PA, PC, PD, PE, PF, PG, PH, PI, PJ	Nutrientes Emergentes HPAs/ n-alcanos	PA, PB, PC, PD, PE, PF, PG, PI, PJ	HPAs n-alcanos
C4	20/06/2018	Outono	PA, PB, PC, PD, PE, PF, PG, PH, PI, PJ	Nutrientes Emergentes HPAs/ n-alcanos	PA, PB, PC, PD, PE, PF, PG, PI, PJ	HPAs n-alcanos

**Quadro 1 - Detalhamento das amostragens realizadas**  
**Fonte: O autor (2019)**

As amostras de águas superficiais destinadas a análises de nutrientes foram coletadas utilizando garrafas de polietileno (PET) de 500 ml, conservadas a frio até a chegada ao Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA), do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). As amostras foram analisadas no LEAQUA, no Núcleo Interdisciplinar de Pesquisa em Tecnologias Ambientais (NIPTA), laboratório de instrumentação da UTFPR.

Os materiais de coleta e vidrarias utilizados para as análises físicas e químicas da água foram previamente lavados e imersos em solução a 10% de ácido clorídrico (v/v), por 24 horas, e na sequência, lavados abundantemente com água deionizada. As vidrarias volumétricas foram secas em temperatura ambiente, enquanto o restante foi submetido à mufla a 550°C, por 4 horas.

Para a extração de contaminantes emergentes, HPAs e n-alcanos, foram utilizadas duas garrafas de vidro cor âmbar (uma garrafa para cada classe de compostos), previamente descontaminadas com extran 5% (v/v), enxaguadas, secas em estufa e posteriormente mufladas à temperatura de 550°C.

Os sedimentos foram coletados em campo com o auxílio de uma draga de Petersen modificada. Os potes metálicos para coleta de sedimento foram comprados e submetidos à mufla, à temperatura de 400 °C.



Os procedimentos de preparo, descontaminação dos materiais e amostragem foram definidos com base nas NBR's 9897 e 9898 (ABNT, 1987a,1987b).

#### 4.3 ANÁLISE DOS PARÂMETROS QUÍMICOS E FÍSICOS DA ÁGUA

Em campo, com o auxílio da sonda multiparâmetros (Hanna, modelo HI9828/4), foi medido o pH, temperatura (T) da água, salinidade (S), oxigênio dissolvido (OD), % de saturação de OD, condutividade (CO), TDS (Sólidos Totais Dissolvidos) e ORP (Potencial Redox). A turbidez (TU) foi medida com o turbidímetro Hanna, modelo HI98703.

As análises físicas e químicas da água foram realizadas em amostras *in natura* e filtradas utilizando membranas Millipore de éster de celulose, 0,45 µm.

Para a análise de nitrogênio amoniacal, foi utilizado o método do fenato, em que há reação do hipoclorito com o fenol catalisada por nitroprussiato de sódio, gerando um composto de coloração azul intenso denominado indofenol.

O nitrito foi determinado pelo método N-(1-naftil) etilenodiamina, em que há uma reação entre o elemento e a sulfanilamida em meio ácido, gerando um sal que reage com o cloridrato de N-(1-naftil) etilenodiamina e forma um composto de coloração avermelhada.

A quantificação de nitrato foi feita pelo método de redução por cádmio, de forma que o nitrato contido na amostra, após passar por uma coluna formada por cádmio metálico, é reduzido a nitrito. Por fim, o ortofosfato foi quantificado pelo método do ácido ascórbico, através da sua reação com o molibdato de amônio e com tartarato de antimônio e potássio, com redução do composto que é formado pelo ácido ascórbico. E o fósforo total, por digestão ácida.

A metodologia adotada está de acordo com os procedimentos de análise apresentados no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

Foi realizado o branco de amostra, com água ultrapura, em todas as análises realizadas.

Todas as quantificações foram realizadas por espectroscopia UV-Vis, a partir de um espectrofotômetro Cary 50, da marca Varian.

#### 4.4 EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS PARA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Este estudo contou com a análise cromatográfica de 12 compostos por meio de cromatografia líquida de alta eficiência e 8 compostos por meio de cromatografia gasosa, todos extraídos de amostras de matriz aquosa. As metodologias de extração e quantificação dos compostos foram adaptadas de IDE (2014) e MIZUKAWA (2016), conforme quadros 2 e 3, que seguem:

Metodologia	Composto	Sigla	Classe	Quantificação
<b>GC-MS/MS (MIZUKAWA, 2016)</b>	Metilparabeno	MeP	Conservante	GC-MS/MS
	Etilparabeno	EtP	Conservante	GC-MS/MS
	Propilparabeno	PrP	Conservante	GC-MS/MS
	Butilparabeno	BuP	Conservante	GC-MS/MS
	Benzilparabeno	BzP	Conservante	GC-MS/MS
	Triclosan	TCS	Agente bacteriostático	GC-MS/MS
	Fenofibrato	FEN	Regulador lipídico	GC-MS/MS
	Gemfibrozil	GEM	Regulador lipídico	GC-MS/MS

**Quadro 2 - Contaminantes emergentes – GC-MS/MS**  
Fonte: FILIPPE (2018)

Metodologia	Composto	Sigla	Classe	Quantificação
<b>HPLC 1 (IDE, 2014)</b>	Cafeína	CAF	Estimulante	HPLC-DAD
	Ácido acetilsalicílico	AAS	Anti-inflamatório	HPLC-DAD
	Ácido salicílico	AS	Metabólito	HPLC-DAD
	Cetoprofeno	CET	Anti-inflamatório	HPLC-DAD
	Naproxeno	NAP	Anti-inflamatório	HPLC-DAD
	Estradiol	E1	Hormônio esteroidal	HPLC-DAD
	Etinilestradiol	EE1	Hormônio/Contraceptivo	HPLC-DAD
	Estrona	E2	Hormônio esteroidal	HPLC-DAD
<b>HPLC 2 (MIZUKAWA, 2016)</b>	Paracetamol	PAR	Analgésico/Anti-inflamatório	HPLC-DAD
	Diclofenaco	DIC	Anti-inflamatório	HPLC-DAD
	Ibuprofeno	IBU	Anti-inflamatório	HPLC-DAD
	Progesterona	PRO	Hormônio esteroidal	HPLC-DAD

**Quadro 3 - Contaminantes emergentes – HPLC-DAD**  
Fonte: FILIPPE (2018)

Para a extração dos compostos, um litro de amostra foi filtrada em membranas de acetato de celulose 0,45 µm. Em seguida o pH da amostra foi

ajustado para 3,5, através da adição de HCl 6 mol·L<sup>-1</sup>. Realizou-se extração em fase sólida utilizando-se cartucho SPE C18, pré-condicionado com 6 ml de hexano, 6 ml de acetona, 6 ml de metanol e 6 ml de água ultrapura com pH ajustado para 3,5. As amostras passaram pelos cartuchos com um fluxo de aproximadamente 12 a 15 ml·min<sup>-1</sup> que, na sequência, secaram a vácuo.

Para a eluição dos analitos, utilizou-se 6 ml de acetonitrila seguido de 6 ml de acetona separados em balões de fundo redondo, que posteriormente foram levados para secagem em rotaevaporador e, por fim, reconstituídas com 1 ml de acetonitrila, sendo submetidas ao equipamento de ultrassom para completa dissolução dos contaminantes de interesse. Desta forma, a amostra foi pré-concentrada 1000 vezes, para que fosse possível detectar os contaminantes.

Separou-se em *inserts* 200 µl de cada amostra que foram submetidas à derivatização para análise por cromatografia gasosa. Desta forma, evaporou-se o volume separado e na sequência foram adicionados 20 µL do derivatizante (BSTFA + 1% TMCS) em temperatura de 60°C, por 30 minutos. Após esta etapa, foram adicionados 180 µL de acetato de etila para a reconstituição da amostra e posterior leitura no equipamento.

As amostras analisadas por cromatografia em fase líquida contaram com cromatógrafo Agilent modelo 1260 de bomba quaternária de 600 BAR com coluna de octadecilsilano (Eclipse Plus C18), de 5µm de diâmetro de poro, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno e arranjo de fotodiodo (DAD).

Para as amostras submetidas à cromatografia gasosa, utilizou-se equipamento GC-MSMS - 7890<sup>a</sup>, da Agilent Technologies, contendo coluna capilar de sílica HP-5msi (30 m, 0,25 mm, 0,25 µm), acoplado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo modelo 7000 com amostrador automático (PAL Sampler).

#### 4.5 EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS PARA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE HPAs E N-ALCANOS

Esta etapa consistiu em analisar os 16 HPAs prioritários da USEPA, sendo eles Acenafteno, Acenaftileno, Naftaleno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Criseno, Benzo(a)antraceno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(b)fluoranteno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Benzo(g,h,i)perileno, Benzo(a)pireno,

Dibenzo(a,h)antraeno. Contemplou, também, a análise de n-alcanos de cadeias carbônicas que incorporam desde o n-C10 ao n-C30, em matriz aquática e sedimentar.

Para a análise dos compostos em matriz aquática, adaptou-se a metodologia de Kramer (2016), em que 1 litro de amostra de cada ponto foi filtrado em membrana de acetato e celulose 0,45 µg e acidificadas em pH 3,5 com ácido clorídrico 6 mol.L<sup>-1</sup>, e passado em cartucho C-18 (Agilent) previamente condicionado com uma sequência de 6 ml de hexano, 6 ml de acetona, 6 ml de metanol e água acidificada.

Após esta etapa, eluiu-se a amostra com 10ml de uma mistura de acetonitrila e metanol (1:1), e, em seguida, a amostra foi rotaevaporada e recuperada com 1ml de acetato de etila. As análises de esteróis não foram contempladas neste estudo.

Para a análise dos compostos no sedimento, foi necessária a liofilização das amostras anterior ao início da extração.

Para tanto, utilizou-se a metodologia adaptada de Mater *et al* (2004), que consiste na pesagem de 10 g de sedimento em um béquer com posterior adição de 20 ml de hexano a ser submetido a ultrassom por um período de 20 minutos, reservando o sobrenadante em um balão de fundo chato. Repetiu-se este procedimento para 20 ml de uma mistura (1:1) de hexano e diclorometano, e posteriormente 20 ml de diclorometano, apenas. Após a mistura dos sobrenadantes, o material foi levado para rotaevaporação em 45°C e recuperado em 3 ml de hexano.

O material produzido passou por uma coluna cromatográfica, previamente ativada com 10 ml de hexano e composta por 1g de sílica, 1g de alumina e 0,5g de sulfato de sódio previamente ativados em mufla à 550°C, por um período de 4 horas.

Após a passagem da amostra pela coluna, foi adicionado 10 ml de hexano e a alíquota foi reservada para os n-alcanos. Na sequência adicionou-se 10 ml de diclorometano, reservados para HPAs, e por fim, passou-se 10 ml de uma mistura de acetato de etila e metanol (3:1) para leitura de esteróis. Os dados e resultados de esteróis não foram contemplados neste estudo.

As amostras foram rotaevaporadas e recuperadas em 1 ml de hexano para posterior leitura por cromatografia gasosa.

Para as análises de HPAs e n-alcanos, em matriz aquosa e sedimentar, utilizou-se equipamento GC-MSMS - 7890<sup>a</sup>, da Agilent Technologies, contendo

coluna capilar de sílica HP-5msi (30 m, 0,25 mm, 0,25  $\mu$ m), acoplado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo modelo 7000 com amostrador automático (PAL Sampler).

#### 4.6 PADRÕES E REAGENTES

Todos os padrões, solventes (grau HPLC) e reagentes utilizados foram adquiridos da Sigma Aldrich, incluindo o derivatizante BSTFA (1%TMCS). Foi utilizada, também, água ultrapura advinda do equipamento Milipore® para a realização das análises.

Por fim, utilizou-se cartuchos SPE AgilentSampliQ – 1000 mg – C-18 (6ml), adquiridos da Agilent.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS DE NUTRIENTES

A temperatura durante o período de coletas variou seguindo o padrão das estações do ano em que foram coletadas, tendo os valores 20,71°C e 20,41°C para as campanhas de inverno e outono, bem como 23,96°C e 26,72°C nas campanhas de primavera e verão, respectivamente.

Percebe-se que as coletas C1 e C3 obtiveram resultados de turbidez muito próximos, enquanto que na coleta C2 o valor aumentou consideravelmente. A última coleta, C4, apresentou os menores valores em relação às outras. Os resultados dos parâmetros coletados em campo podem ser vistos no Apêndice D deste estudo.

A tabela 1 mostra os valores de precipitação pluviométrica, bem como, os dados de variação da maré nos dias de coleta:

**Tabela 1 – Valores de precipitação pluviométrica e precipitação da maré**

Precipitação média (mm) 7 dias antes da coleta	Coleta 1	0
	Coleta 2	7,2
	Coleta 3	6,9
	Coleta 4	6,4
Precipitação (mm) 24h antes da coleta	Coleta 1	0
	Coleta 2	2,7
	Coleta 3	7
	Coleta 4	0
Precipitação (mm) no momento da coleta	Coleta 1	0
	Coleta 2	0
	Coleta 3	0
	Coleta 4	0
Variação da Maré (m)	Coleta 1	-0,2 a 0,9
	Coleta 2	-0,2 a 1,2
	Coleta 3	0,0 a 1,3
	Coleta 4	0,4 a 1,7

Fonte: Adaptado de ÁGUASPARANÁ (2017); ÁGUASPARANÁ (2018); BDMEP (2017); BDMEP (2018)

Nenhuma das coletas sofreu influência de precipitação no momento da amostragem, entretanto, no dia anterior aos eventos, houve precipitação na segunda e terceira coletas (C2 e C3). Considerando as precipitações dos sete dias anteriores das coletas C2, C3 e C4, pode-se dizer que a terceira coleta (C3) foi a mais úmida. Em contrapartida, a primeira coleta (C1) foi a mais seca. Os dados de precipitação se mostram importantes pois podem interferir na diluição dos compostos estudados.

Foi observado que em todos os pontos de coleta a salinidade do ambiente se manteve em valores altos, por se tratar de um ambiente misto entre mar e rio o resultado é aceitável.

Alguns parâmetros físico-químicos calculados para os compostos seguem expostos na Tabela 2:

**Tabela 2 – Parâmetros físicos e químicos analisados**

(continua)

Parâmetro	Coleta	PA	PB	PC	PD	PE	PF	PG	PH	PI	PJ
COD	1	NC	8,14	5,07	NC	8,41	6,65	2,94	12,6	7,96	5,11
	2	NC	10,6428	7,5728	NC	10,9128	9,1528	5,4428	15,1028	10,4628	7,6128
	3	13,0012	NC	15,2822	13,4058	3,0967	3,0967	15,6325	16,6244	17,7071	17,1029
	4	7,6697	8,831	11,104	7,154	9,5755	10,1893	10,0859	14,5161	9,7988	23,9812
OD	1	NC	5,25	5,72	NC	5,2	3,6	4,78	2,95	2,48	3,2
	2	NC	5,7	6,18	NC	6,06	5,27	6,34	4,6	3,48	3,25
	3	7,06	NC	7,2	7,19	5,76	4,37	5,49	5,53	4,45	4,46
	4	10,05	8,65	9,55	10,84	9,15	9,14	7,5	5,71	5,95	5,78
NH <sub>3</sub>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LQ	0,08	<LQ	0,1958	0,1757	0,1139
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ
	3	<LD	NC	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1495
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
NO <sub>3</sub>	1	NC	<LQ	<LQ	NC	0,0342	0,0328	0,046	0,0742	0,0858	0,0825
	2	NC	0,0761	0,0764	NC	0,1316	0,0898	0,0968	0,1475	0,1866	0,2065
	3	<LD	NC	<LD	0,011	0,0383	0,0178	0,0122	0,0207	0,0331	0,0338
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
NO <sub>2</sub>	1	NC	0,1151	0,1175	NC	0,1196	0,1259	0,1176	0,1314	0,1312	0,1335
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	0,01	NC	0,0112	0,0257	0,0188	0,0191	0,0189	0,0175	0,0195	0,0241
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0066	<LD	<LD	<LD	<LD

NC = Não coletado

Fonte: O Autor (2019)

Tabela 2 – Parâmetros físicos e químicos analisados

											(conclusão)
Parâmetro	Coleta	PA	PB	PC	PD	PE	PF	PG	PH	PI	PJ
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ
	2	NC	0,0243	0,0777	NC	0,0675	0,0329	0,0384	0,0676	0,0828	<LQ
	3	<LD	NC	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0595
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>P-Total</b>	1	NC	<LQ	<LQ	NC	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	0,0806	0,0744
	2	NC	<LQ	0,0947	NC	0,0938	0,1027	<LQ	0,0707	<LQ	<LQ
	3	<LD	NC	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

NC = Não coletado

Fonte: O Autor (2019)

A partir dos dados obtidos, foi possível observar que as concentrações encontradas nos pontos PA, PB, PC e PD para Carbono Orgânico Dissolvido (COD) ultrapassam o valor permitido pela legislação federal, que estabelece limites mínimos para manutenção da qualidade da água (CONAMA 357/05), de até 3 mg/L em águas salobras Classe I em todas as coletas. Os pontos restantes seguem a mesma escala de grandeza, entretanto, não há limites na legislação para rios Classe II.

De mesma forma, o oxigênio dissolvido ao longo dos pontos coletados durante as 4 coletas, em comparação com o CONAMA 357/05, encontra-se em valores elevados em algumas amostragens. Nota-se que alguns pontos do rio Itiberê apresentam quadro que merece atenção, já que é um elemento limitante no meio.

Percebe-se que, de uma forma geral, os ambientes com menos atividade humana (PA a PD) possuíram valores mais altos que o restante do rio durante as 4 coletas. As áreas com maior adensamento populacional e com menor infra estrutura urbana (PH, PI e PJ) apresentaram comportamento oposto, demonstraram menores valores em relação aos outros pontos em todas as coletas. Estes mesmos pontos apresentaram em quase todas as amostragens valores menores do que a legislação federal admite para a classificação de rio Classe 2 e águas salobras Classe 1 (não inferior a 5 mg.L<sup>-1</sup>). O ponto PF apresentou valores abaixo do estabelecido por lei nas coletas C1 (3,6000 mg.L<sup>-1</sup>) e C3 (4,3700 mg.L<sup>-1</sup>). O ponto seguinte, PG, apresentou concentração abaixo do estabelecido na coleta C1 (4,7800 mg.L<sup>-1</sup>).



enquanto que o ponto PH expôs este cenário nas coletas C1 (2,9500 mg.L<sup>-1</sup>) e C3 (4,6000 mg.L<sup>-1</sup>). Por fim, os pontos PI e PJ apresentaram este quadro nas coletas C1 (2,4800 mg.L<sup>-1</sup> e 3,2000 mg.L<sup>-1</sup>), na coleta C2 (3,4800 mg.L<sup>-1</sup> e 3,2500 mg.L<sup>-1</sup>) e na coleta C3 (4,4500 mg.L<sup>-1</sup> e 4,4600 mg.L<sup>-1</sup>).

Em áreas de maior densidade demográfica, maior a chance de efluentes lançados diretamente no corpo hídrico e, por consequência, menores as concentrações de oxigênio dissolvido no ambiente pela dificuldade do rio de sofrer autodepuração que agrava em períodos de estiagem, como é o caso da coleta C1, em que todos os pontos coletados obtiveram seus valores de OD reduzidos.

Além disso, há uma forte influência do ambiente de mangue característico do local, que pode consumir grande parte do OD na decomposição da matéria orgânica.

O Nitrogênio Amoniacal foi verificado na primeira coleta, nos pontos PF, PH, PI e PJ, sendo o PJ um ponto em que houve reincidência de aporte de nitrogênio amoniacal na terceira coleta. Os valores encontrados ficaram abaixo da exigência do CONAMA 357/05 para águas salobras Classe 1 (pontos PA a PD) e rios Classe 2 (PE a PI). Dentro dos pontos coletados no rio Itiberê, a localização dos pontos de aporte de nitrogênio amoniacal estão sob maior influência de atividades domésticas humanas, em função da urbanização do local, sendo esta uma das possíveis fontes de aporte de nitrogênio amoniacal advindo de esgotos clandestinos. Não foi encontrado traço de nitrogênio amoniacal nos ambientes de água salobra.

As demais coletas não apresentaram traços de nitrogênio amoniacal acima dos limites de detecção e quantificação.

As concentrações de nitrito nos pontos estudados foram presentes nas coletas C1 e C3, além do ponto PF da quarta coleta em que se verificam valores mais intensos conforme adentra o perímetro urbano do rio.

O nitrito, que, representa uma fase intermediária entre a amônia e o nitrato, e é encontrado em baixas concentrações em ambientes oxigenados, enquanto que se torna comum em ambientes anóxicos. Em geral, a concentração de nitritos quando comparada à concentração de nitrogênio amoniacal e de nitratos é baixa, exceto em lagos poluídos o valor de nitrito pode assumir faixas significativas (ESTEVES, 1998). No estudo realizado, este elemento esteve abaixo dos valores exigidos pelo CONAMA 357 (Água salobra Classe I: 0,40 mg/L e água doce Classe 2: 1mg/L) em todos os pontos coletados.

O nitrato foi encontrado em concentrações abaixo dos limites máximos

permitidos para o CONAMA 357 ( $0,4\text{mg.L}^{-1}$  em águas Salobras Classe 1 e  $10\text{mg.L}^{-1}$  em águas doces Classe 2), sendo que foi quantificado nos pontos PB e PC da segunda coleta, no ponto PD na terceira, e nos pontos restantes nas coletas C1, C2 e C3.

O ortofosfato e o fósforo total foram encontrados em maior quantidade e, distribuídos entre os pontos, na coleta C2. Os pontos PA a PD não ultrapassaram o limite máximo de  $0,124\text{mg.L}^{-1}$ , permitido pela legislação para águas salobras. Entretanto, os pontos PI e PJ, na coleta C1 e os pontos PE, PF, PH, PI e PJ, na coleta C2 apresentaram concentrações maiores do que limite máximo estipulado pelo CONAMA 357 para rios Classe 2 ( $0,05\text{mg.L}^{-1}$ ). Cabe lembrar que estes pontos se encontram no curso do rio Itiberê, com forte atividades humanas e uso intenso de produtos fosfatados, como detergentes.

## 5.2 CONTAMINANTES EMERGENTES

Foi verificada a presença de alguns contaminantes de interesse emergente em água em pontos estudados no decorrer das quatro coletas realizadas neste estudo. A tabela contendo todos os compostos emergentes estudados se encontra no Apêndice E para melhor visualização.

O ponto PA apresentou concentrações apenas na terceira coleta, dos compostos Gemfibrozil, Paracetamol e Ácido Salicílico ( $2,6232\text{ }\mu\text{g. L}^{-1}$ ,  $0,1184\text{ }\mu\text{g. L}^{-1}$  e  $0,2033\text{ }\mu\text{g. L}^{-1}$ ). Estes valores se justificam pelo ponto estar localizado junto a uma comunidade ribeirinha que pode fazer uso destes fármacos de utilidade corriqueira, que são comercializados sem a necessidade de prescrição médica e com valor acessível ao quadro social existente na região.

Já no ponto PB, adjacente ao ponto PA, as concentrações de contaminantes emergentes ocorreram na primeira coleta (Diclofenaco e Etilnilestradiol) e quarta coleta (Gemfibrozil, Fenofibrato, Paracetamol, Diclofenaco, Ibuprofeno, Ácido Salicílico e Etilnilestradiol), provavelmente um aporte pontual recente, em função do tempo de meia vida dos compostos encontrados nas análises.

O ponto PC, localizado na Ilha da Banana, foi o único a não apresentar traços de contaminantes emergentes, o que já era esperado, pois é o ponto mais isolado e sem indícios de atividades humanas domésticas.

Foi apontado concentrações de produtos de cuidados pessoais apenas no ponto PD, na terceira coleta realizada, com valores de  $4,8366 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Metilparabeno) e  $0,3941 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Triclosan). O PD foi o primeiro ponto a apontar presença de cafeína no meio (Coleta C3 -  $0,0713 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), indicando um possível despejo recente. Como o ponto PD está na transição entre ambiente urbano, porto de Paranaguá e mar aberto, é possível que o aporte possa ter vindo através de uma descarga pontual ou pelo fluxo da maré, deslocando a contaminação de outras localizações.

Do ponto PE até o ponto PJ houve grande variação da presença de contaminantes emergentes, sendo que o PE apresentou concentrações de Paracetamol (coletas C1, C2 e C3) variando de  $0,1599$  a  $1,3690 \mu\text{g.L}^{-1}$ , além de Cetoprofeno e Cafeína na coleta C2, Ácido Salicílico na coleta C3, Fenofibrato e Progesterona na coleta C4, e Naproxeno (C2 e C4).

O ponto PF dispôs em sua gama de compostos um valor alto comparado à escala de contaminantes apresentados de Gemfibrozil na coleta C4 ( $9,9124 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), além de Fenofibrato, Paracetamol, Diclofenaco, Ibuprofeno, Progesterona, Ácido Salicílico, Naproxeno, Cafeína, Estradiol e Estrona nas outras coletas.

Os pontos PG, PH, PI e PJ apresentaram disposição de compostos presentes na gama de elementos quantificados semelhante à do ponto PF, com uma pequena variação, entretanto, no evento da coleta, para estes pontos, o Paracetamol foi o contaminante de interesse emergente mais persistente.

Observa-se que por estes pontos estarem inseridos no rio Itiberê, onde inicia o processo de urbanização que ocorreu de forma irregular, sem planejamento e sem infraestrutura de saneamento, tendo uma grande parte das moradias de entorno do rio despejando rejeitos a céu aberto numa realidade que se perpetua até hoje, a aparição destes contaminantes na água é justificável. Desta forma, é possível perceber uma tendência em alguns compostos como Paracetamol, Diclofenaco, fármacos de uso comum, contínuo, financeiramente acessível e livre de prescrição médica, Progesterona, e Estrona, hormônios sexuais femininos e Cafeína, uma das bebidas mais recorrentes e traçadora de possível aporte de esgoto, apresentarem um incremento no valor da concentração conforme saem dos pontos de água salobra e adentram o curso do rio.

O ambiente analisado está submetido a diversas situações com capacidade de mascarar os resultados como a grande diluição dos compostos ou o efeito das marés, que é diferente quando a maré se encontra alta ou baixa e ainda, em caso de

preamar, sofre a influência de diluições através de água marítima, já que o local estudado é misto, enquanto em caso de maré vazante há a influência da área de manguezal, com aumento de compostos como carbono orgânico dissolvido, por exemplo.

Embora não seja possível afirmar que a origem dos compostos emergentes é de despejos irregulares de esgoto, a presença dos compostos que são de uso exclusivo humano, unido à infra estrutura do local é um forte indício dessa realidade. O Plano Diretor do município de Paranaguá destaca os bairros Ilha dos Valadares, Ponta do Caju e Vila Nilson Neves, áreas estas que coincidem com os pontos coletados no curso do rio Itiberê, como localidades caracterizadas pela irregularidade de ocupação e ausência de Infra estrutura necessária à qualidade de vida da comunidade residente, além de se tratarem de áreas com grande potencial de risco ambiental (PDDI, 2007).

### 5.3 CONCENTRAÇÃO DE HPAS E IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE POLUIÇÃO

Foram identificados hidrocarbonetos aromáticos no sedimento do CEP, nas quatro coletas realizadas. As concentrações encontradas podem ser verificadas nos Apêndices F e G deste estudo.

As concentrações totais de hidrocarbonetos aromáticos obtiveram grande variação entre os pontos, bem como, entre as coletas realizadas, tendo seu valor máximo no ponto PE (9662,4963  $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ ) na segunda coleta, como também coletas em que não houve a detecção de nenhum composto nos pontos (PA, PD, PE e PI), como na coleta C4.

É notável, também, entre as relações possíveis deste composto, que há predominância de cadeias pesadas (4 a 6 anéis), o que indica a maior probabilidade dos compostos possuírem origem da combustão de combustíveis fósseis em alta temperaturas .

As fontes mais comuns de HPAs em ambientes estuarinos estão relacionadas com a entrada de petróleo por pequenos aportes de óleo advindo do tráfego marinho de barcos e efluentes industriais, além de fontes pirolíticas como a queima da biomassa, carvão, petróleo e derivados (BET *et al*, 2015). Uma das

formas de diferenciação de HPAs originados por combustão de HPAs de origem petrogênica é a utilização de índices derivados de cálculos razões das concentrações dos compostos analisados (SILVA, 2004), como, por exemplo, a relação entre hidrocarbonetos de alto e baixo peso molecular, que indica a predominância ou não de compostos com menos facilidade de degradação.

As considerações, razões e avaliações acerca das relações de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos foram baseadas na pesquisa realizada por MIZUKAWA (2012), conforme tabela 3:

**Tabela 3 – Razões entre HPAs para distinção da fonte de origem**

Razões	Valores	Origem	Referências
LMW/HMW	> 1	Petrogênica	SOCLO <i>et al</i> (2000); ROCHER <i>et al</i> (2004); WANG <i>et al</i> (2006)
	< 1	Pirogênica	
An/(Fen+Na)	> 0,1	Pirogênica	YANG (2000); MAGI <i>et al</i> (2002); YUNKER <i>et al</i> (2002)
	< 0,1	Petrogênica	
Fl/(Fl+Pir)	> 0,5	Pirogênica	YUNKER <i>et al</i> (2002); ZHANG <i>et al</i> (2004); LI <i>et al</i> (2006)
	< 0,4	Petrogênica	
	0,4 -0,5	Não há distinção de fonte	
BaA/(BaA+Cri)	> 0,35	Combustão de petróleo e biomassa	YUNKER <i>et al</i> (2002); ZHANG <i>et al</i> (2004); LI <i>et al</i> (2006)
	< 0,20	Petrogênica	
	0,20 - 0,35	Não há distinção de fonte	
Incd/(Incd+BghiP)	> 0,5	Combustão de biomassa	YUNKER <i>et al</i> (2002)
	< 0,20	Petrogênica	
	0,20 - 0,50	Combustão de combustíveis líquidos	

**Fonte: Adaptado de MIZUKAWA (2012)**

Desta forma, fez-se o somatório das concentrações dos hidrocarbonetos totais detectados em sedimento em cada ponto estudado. Os valores referente ao somatório de hidrocarbonetos totais, por ponto, está descrito na tabela 4:

**Tabela 4 – Somatório de compostos por ponto ( $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ )**

Ponto	$\Sigma$ HPAs
PA	12,2770
PB	639,5251
PC	1299,7183
PD	2,7167
PE	9662,4963
PF	2622,5424
PG	41,4786
PI	1857,3884
PJ	129,1224

Fonte: O Autor (2019)

Através do somatório total de HPAs em cada ponto, percebe-se a predominância destes compostos em pontos de grande circulação de barcos, sendo o maior volume encontrado no ponto PE, Marina do late Clube de Paranaguá ( $9662,4963 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ), possivelmente pela atividade desempenhada na área, que envolve residência e manutenção destes veículos por longo prazo. A região do curso do rio Itiberê também apresentou valores consideráveis para o somatório dos hidrocarbonetos (PF:  $2622,5424 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ; PI:  $1857,3884 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ).

Foi realizada a razão entre o somatório das concentrações de compostos de baixo (até três anéis aromáticos) e alto (quatro a seis anéis aromáticos) peso molecular para os compostos analisados, além de outras relações conforme pode ser observado a seguir:

**Tabela 5 – Relações de HPAs quantificados em sedimento – Coleta 1**

Composto	C1						
	PB	PC	PE	PF	PG	PI	PJ
$\Sigma$ HPAs	360,8730	3,7173	1,0104	1250,4440	13,9009	1797,8560	104,1034
HPAs (2-3 anéis)	2,3872	2,7184	1,0104	6,3545	-	3,4545	2,1723
HPAs (4-6 anéis)	358,4859	0,9989	-	1244,0900	13,9009	1794,4010	101,9311
LMW/HMW	0,0067	2,7215	-	0,0051	-	0,0019	0,0213
BaA/(BaA+Cri)	0,3886	-	-	0,3254	0,4784	0,3826	0,4563
IncdP/(incdp+BghiP)	0,2232	-	-	0,2847	-	0,3032	0,3391
Ant/(Ant+Fen)	-	-	-	0,4005	-	-	-
Fl/(Fl+Pir)	0,5942	-	-	0,6388	-	0,6830	-

Fonte: O Autor (2019)

**Tabela 6 – Relações de HPAs quantificados em sedimento – Coleta 2**

Composto	C2								
	PA	PB	PC	PD	PE	PF	PG	PI	PJ
ΣHPAs	8,4986	207,0266	1266,457	2,6668	9530,352	293,2550	20,0002	52,2989	20,1699
HPAs (2-3 anéis)	0,1266	5,8548	7,7701	0,35	86,9628	1,6592	0,1531	0,3107	0,1159
HPAs (4-6 anéis)	8,372	201,1718	1258,687	2,3168	9443,389	291,5958	19,847	51,9882	20,054
LMW/HMW	0,0151	0,0291	0,0062	0,1511	0,0092	0,0057	0,0077	0,006	0,0058
BaA/(BaA+Cri)	0,9116	0,3465	0,2483	0,4860	0,3355	0,372	0,2232	0,5153	0,9102
IncdP/(incdp+BghiP)	-	0,416	0,3687	-	0,3488	0,3417	-	-	-
Ant/(Ant+Fen)	-	0,5465	0,4468	-	0,4901	-	-	-	-
Fl/(Fl+Pir)	0,2209	0,6411	0,6489	-	0,6413	0,6981	0,1241	-	-

Fonte: O Autor (2019)

**Tabela 7 – Relações de HPAs quantificados em sedimento - Coleta 3**

Composto	C3								
	PA	PB	PC	PD	PE	PF	PG	PI	PJ
ΣHPAs	3,7785	71,5048	29,5419	0,0499	131,1344	1078,3140	6,2431	7,2337	3,1410
ΣHPAs (2-3 anéis)	0,9391	2,6347	5,6190	-	2,6315	4,4681	1,5943	0,3366	-
ΣHPAs (4-6 anéis)	2,8394	68,8701	23,9228	0,0499	128,5029	1073,8460	4,6488	6,8972	3,1410
LMW/HMW	0,3307	0,0383	0,2349	-	0,0205	0,0042	0,3429	0,0488	-
BaA/(BaA+Cri)	0,7727	0,5755	0,6298	-	0,3951	0,3717	0,6288	-	-
IncdP/(incdp+BghiP)	-	-	-	-	0,2952	0,1427	-	-	-
Ant/(Ant+Fen)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fl/(Fl+Pir)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: O Autor (2019)

**Tabela 8 – Relações de HPAs quantificados em sedimento – Coleta 4**

Composto	C4								
	PA	PB	PC	PD	PE	PF	PG	PI	PJ
ΣHPAs	-	0,1207	0,0026	-	-	0,5296	1,3344	-	1,7082
ΣHPAs (2-3 anéis)	-	0,1207	0,0026	-	-	0,5296	-	-	-
ΣHPAs (4-6 anéis)	-	-	-	-	-	-	1,3344	-	1,7082
LMW/HMW	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BaA/(BaA+Cri)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IncdP/(incdp+BghiP)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ant/(Ant+Fen)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fl/(Fl+Pir)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: O Autor (2019)

O ponto PC, Ilha da Banana, foi o único a apresentar a razão entre HPAs de baixo e alto peso molecular acima de um ( $C1 - 2,7215 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ), indicando aporte petrogênico como fonte precursora de contaminação, o que pode indicar um aporte pontual de contaminação por combustíveis fósseis e petróleo, e por se tratar de um predomínio de cadeias pesadas, apontar para uma contaminação antiga. Entretanto, este ponto, nas coletas que sucederam (C2 e C3), apresentou resultados que apontam predominância das fontes pirogênicas, assim como, para todos os outros pontos em que o cálculo foi possível. Em função de a coleta C4 ter apresentado resultados para poucos hidrocarbonetos por ponto, não foi possível avaliar a origem da fonte através da relação entre seus pesos moleculares.

Na relação do Benzo(a)antraceno e Criseno, os resultados apresentados variaram entre a possibilidade de contaminação através da combustão de petróleo ou biomassa (Coleta C1: PB, PF, PI, PJ; Coleta C2: PA, PD, PF, PI, PJ; Coleta C3: PA, PB, PC, PE, PF, PG) e fontes sem distinção (Coleta C1: PF; Coleta C2: PB, PC, PE, PG).

A relação entre Indeno(1,2,3-cd)pireno e Benzo(g,h,i)perileno, dois compostos de cadeia de alto peso molecular, apresentou resultados apontando para fontes de contaminação advindas da queima de combustíveis líquidos como gasolina, óleo diesel, óleo combustível e outros (ANP, 2019) para todos os pontos em que esta relação foi possível (Coleta C1: PB, PF, PI e PJ; Coleta C2: PB, PC, PE e PF; Coleta C3: PE). Entretanto, o ponto PF na terceira coleta, apresentou fonte petrogênica como originadora de poluição.

A relação Antraceno e Fenantreno apresentou poucos resultados, em função dos compostos com menos anéis aromáticos estarem menos frequentes neste estudo, pois são mais facilmente degradados no meio. Entretanto, nas amostras em que a relação foi possível (Coleta 1: PF; Coleta 2: PB, PC, PE), as fontes apontadas foram classificadas como pirogênicas.

Por fim, a relação Fluoranteno e Pireno demonstrou que a maioria dos pontos possui origem pirogênica, com exceção dos pontos PA e PG, na segunda coleta, que se apresentaram como fonte indefinida e petrogênica, respectivamente.

A coleta C4 apresentou presença de Acenafileno, composto de baixo peso molecular, nos pontos PB ( $0,1207 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ), PC ( $0,0026 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ) e PF ( $0,5296 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ), e o Benzo(a)antraceno, composto de cadeia longa, nos pontos PG ( $1,3344 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ) e PJ ( $1,7082 \mu\text{g.Kg}^{-1}$ ).



Num cenário geral, as fontes predominantes nos pontos amostrados é de origem pirogênica que, geralmente, advém da combustão incompleta de combustíveis como o carvão, óleo, através de aquecimentos residenciais, transporte de veículos, tráfego de barcos, atividades de recreação marítima, e outros.

Para os compostos que apresentaram baixos limites de detecção e quantificação, bem como, os compostos que não apresentaram resultado para as respectivas frações, não foi possível realizar avaliação quanto a origem da contaminação no meio ambiente.

O cenário de contaminação por HPAs no Complexo de Paranaguá permite observar que mesmo os pontos considerados fora da influência direta do meio urbano apresentam valores que remetem à atividade humana diretamente ligada à qualidade do recurso hídrico, como é o caso dos pontos PC e PB. Uma das justificativas a este contexto é o fluxo de barcos que trafegam naquela região, não como ponto final, mas como trajeto a outras regiões como a Ilha de Guaraqueçaba, Ilha das Peças e outros pontos turísticos do litoral paranaense. Outra possível causa desse aporte é o fluxo das marés, que traz do continente contaminantes que vão se aglomerando ao sedimento com o passar do tempo.

Não foram detectadas concentrações de hidrocarbonetos aromáticos na água em nenhum ponto de nenhuma coleta realizada, possivelmente porque, em função de serem compostos apolares, portanto hidrofóbicos, há uma tendência que este elemento se acomode nas partículas sólidas dos ambientes a que está submetido (CELINO *et al*, 2006).

#### 5.4 CONCENTRAÇÃO DE N-ALCANOS E IDENTIFICAÇÃO DE FONTES POLUIDORAS

As análises de n-alcenos foram realizadas contemplando a cadeia carbônica que abrange n-C10 ao n-C30. A quantificação deste composto em água pode ser consultada no Apêndice H deste estudo.

Para a identificação das possíveis fontes de contaminação dos compostos estudados, foram gerados índices de relevância, sendo que, dentre tantos, este estudo contemplou três deles. O primeiro é o Índice Preferencial de Carbono (IPC), proposto por Bray e Evans (1961), utilizado com o objetivo de diferenciação da

matriz de contaminação, e pode indicar presença de hidrocarbonetos depositados no meio ambiente através de fontes antrópicas (<1), principalmente advinda de petróleo, ou ainda, através da síntese biogênicas a partir de plantas superiores continentais (>4). Valores intermediários (entre 1 e 4) representam fonte indefinida de deposição dos compostos no meio (MEDEIROS e BÍCEGO, 2004<sup>a</sup>; CELINO *et al*, 2008).

O segundo índice de diferenciação de matriz poluidora é a razão LMW/HMW, que se utiliza da divisão entre compostos alifáticos de baixo peso molecular (n-C13 ao n-C20) por compostos de alto peso molecular (n-C21 ao n-c30), sendo que, para valores abaixo de 1 (um), sugere-se um forte indicativo de n-alcenos advindos pela presença de plantas vasculares, animais marinhos e bactérias presentes do sedimento (WANG *et al.*, 2006), valores próximos a 1 (um) indicam fontes de plâncton ou ainda, de fontes petrogênicas (GEARING *et al.*, 1976) e valores acima de 2 (dois) podem indicar a presença de óleos recentes (COMMENDATORE *et al.*, 2000).

Por fim, o último índice tratado neste estudo, diz respeito à razão entre n-C29 e n-C17, utilizada para avaliar a predominância de hidrocarbonetos de origem biogênica marinha ou continental (CELINO *et al*, 2008). Este índice propõe que valores acima de 1 (um) condizem a elementos de fonte continental, e índices menores que 1 (um), apontam para fontes aquáticas (LÊ DRÉU *et al*, 1997).

As frações calculadas para n-alcenos em água estão dispostas nas tabelas a seguir:

**Tabela 9 – Relações de n-alcenos quantificados em água– Coleta 1**

	C1							
	PB	PC	PE	PF	PG	PH	PI	PJ
Σ n-alc	-	-	-	-	0,3542	-	-	-
Σ nC13-nC20	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ nC21-nC31	-	-	-	-	0,3542	-	-	-
LMW/HMW	-	-	-	-	-	-	-	-
n-c29/n-c17	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ n-alc pares	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ n-alc ímpares	-	-	-	-	0,3542	-	-	-
IPC	-	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: O Autor (2019)

**Tabela 10 – Relações de n-alcenos quantificados em água– Coleta 2**

	C2							
	PB	PC	PE	PF	PG	PH	PI	PJ
Σ n-alc	0,0663	0,1891	0,2233	0,1192	0,4854	0,4235	0,2144	0,2524
Σ nC13-nC20	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ nC21-nC31	0,0663	0,1891	0,2233	0,1192	0,4854	0,4235	0,2144	0,2524
LMW/HMW	-	-	-	-	-	-	-	-
n-c29/n-c17	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ n-alc pares	0,0663	0,1891	0,2233	0,1192	0,4854	0,4235	0,2144	0,2524
Σ n-alc ímpares	-	-	-	-	-	-	-	-
IPC	-	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: O Autor (2019)

**Tabela 11 – Relações de n-alcenos quantificados em água– Coleta 3**

	C3								
	PA	PC	PD	PE	PF	PG	PH	PI	PJ
Σ n-alc	1,0180	19,3473	37,1687	5,7546	21,9837	1,1817	9,7461	36,0588	24,5753
Σ nC13-nC20	-	-	12,4964	-	10,0290	-	-	14,3007	6,9476
Σ nC21-nC31	1,0180	12,3089	24,6723	2,4640	11,9547	1,1817	4,6136	-	-
LMW/HMW	-	-	0,5065	-	0,8389	-	-	-	-
n-c29/n-c17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ n-alc pares	0,2625	11,9890	19,9956	4,0334	13,7555	0,4294	5,5463	23,4745	14,7259
Σ n-alc ímpares	0,7555	7,3583	17,1731	1,7212	8,2282	0,7524	4,1998	12,5843	9,8494
IPC	2,8778	0,6138	0,8588	0,4267	0,5982	1,7522	0,7572	0,5361	0,6688

Fonte: O Autor (2019)

**Tabela 12 – Relações de n-alcenos quantificados em água– Coleta 4**

	C4									
	PA	PB	PC	PD	PE	PF	PG	PH	PI	PJ
Σ n-alc	36,8960	60,9195	36,6642	58,9246	61,7124	24,5973	41,5070	33,6935	54,8461	35,8823
Σ nC13-nC20	19,8315	45,9723	27,8038	25,2071	32,7666	12,5120	27,3198	10,3577	31,4547	18,3039
Σ nC21-nC31	17,0645	14,9472	8,8605	-	28,9458	12,0853	14,1872	23,3358	-	-
LMW/HMW	1,1621	3,0757	3,1380	-	1,1320	1,0353	1,9257	0,44439	-	-
n-c29/n-c17	-	0,0655	0,0631	0,0878	0,0665	-	-	-	0,0961	-
Σ n-alc pares	28,4841	42,0949	17,1195	40,8197	40,6223	21,4635	38,8475	21,7738	40,5724	24,9745
Σ n-alc ímpares	8,4119	18,8245	19,5447	18,1049	21,0901	3,1338	2,6596	11,9197	14,2737	10,9078
IPC	0,2953	0,4472	1,1417	0,4435	0,5192	0,1460	0,0685	0,5474	0,3518	0,4368

Fonte: O Autor (2019)

A coleta C1 apresentou concentração na fração n-C25, no ponto PG ( $0,3542 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), por se tratar de uma cadeia alifática ímpar de alto peso molecular, é possível que este valor tenha sido originado pela vegetação superior típica das áreas de manguezal (LÊ DRÉU *et al.*, 1997).

A segunda coleta apresentou concentração de compostos apenas na fração n-C24, nos pontos PB, PC, PD, PE, PF, PG, PH e PI, ou seja, todos os pontos coletados neste evento, variando de  $0,0663 \mu\text{g.L}^{-1}$  (PB) a  $0,4854 \mu\text{g.L}^{-1}$  (PG).

As concentrações de n-alcenos em água foram mais significativas a partir da terceira coleta, sendo que, os maiores valores de somatório total de compostos alifáticos neste evento foram nos pontos PD ( $37,1687 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e PI ( $36,0588 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e na coleta C4, os pontos PE ( $61,7124 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e PB ( $60,9195 \mu\text{g.L}^{-1}$ ).

Os compostos de maior peso molecular foram mais comuns nas coletas C1, C2 e C3, isso pode ser justificado pelo fato de que as cadeias mais leves terem maior degradabilidade em relação às pesadas, fazendo com que permaneçam por menos tempo no ambiente (CELINO *et al.*, 2008).

Considerando isto, a razão entre os compostos de baixo e alto peso molecular (LMW/HMW) demonstra realidades variadas, levando em conta que a possibilidade de cálculo só aconteceu a partir da terceira coleta em água, pois a primeira coleta apresentou a maioria de seus resultados abaixo dos limites, e a segunda coleta contemplou apenas a presença do n-C24.

Este índice, para a terceira coleta, apresentou resultados para os pontos PD (LMW/HMW=0,5065) e PF (LMW/HMW=0,8389), fazendo referência a uma concentração de elementos advindos de plantas superiores, característica de ambiente de manguezal, ou ainda, de animais marinhos e bactérias presentes no sedimento. Esta classificação ocorreu também na quarta coleta, no ponto PH (LMW/HMW=0,4439). A quarta coleta apresentou também outras duas possibilidades de fontes de contaminação, sendo os pontos PA, PE, PF e PG locais onde a predominância da contaminação, no evento da amostragem, foi advinda de fontes de petróleo com índices variando de 1,0353 a 1,9257. Por fim, os pontos PB e PC apresentaram relações consideradas altas, acima de 3, apontando aportes de óleo recente, possivelmente advindos do tráfego de barcos e embarcações que predominam na região.

O IPC calculado para os pontos no curso do rio mostrou predominância de aportes petrogênicos nas coletas C3 e C4, sendo todos os pontos classificados com

essa matriz poluidora, exceto PA (IPC = 2,8778) e PG (1,7522) na terceira coleta, e ponto PC (1,1417) na quarta, que apresentaram origem mista de fontes poluidoras, sem possibilidade de distinção no evento das coletas.

A última relação a ser apresentada é a relação de n-C29 e n-C17, proposto por Lê Dréau *et al* (1997), possibilitou verificar a predominância de fontes de hidrocarbonetos biogênicos aquáticos e marinhos como origem de hidrocarbonetos alifáticos nos pontos PB, PC PD, PE e PI, todos pertencentes à coleta C4.

Em sedimento, as concentrações para n-alcenos foram mais expressivas e os resultados quantificados podem ser vistos no nos Apêndice I deste estudo. Os índices calculados para as relações de determinação da fonte poluidora, seguem nas tabelas 13 a 16.

**Tabela 13 – Relações de n-alcenos quantificados em sedimento – Coleta 1**

	C1						
	PB	PC	PE	PF	PG	PI	PJ
Σ n-alc	4917,5870	5185,6495	4250,7485	4487,2799	1779,7613	5286,1501	2805,6068
Σ nC13-nC20	578,9928	514,0970	214,9670	551,6369	702,2063	512,6459	198,2613
Σ nC21-nC30	4338,5943	4671,5525	4035,7815	3935,6431	1054,1576	4773,5042	2607,3455
LMW/HMW	0,1335	0,1100	0,0533	0,1402	0,6661	0,1074	0,0760
n-c29/n-c17	43,4415	10,3012	75,5134	14,2699	13,3256	29,4300	56,5881
Σ n-alc pares	1870,1794	1950,9269	1266,2017	1567,9298	1114,8582	2403,2135	936,3208
Σ n-alc ímpares	3047,4076	3234,7225	2984,5468	2919,3501	664,9032	2882,9366	1869,2860
IPC	1,6295	1,6580	2,4357	1,8619	0,5964	1,1996	1,9964

Fonte: O Autor (2019)

**Tabela 14 – Relações de n-alcenos quantificados em sedimento – Coleta 2**

	C2								
	PA	PB	PC	PD	PE	PF	PG	PI	PJ
Σ n-alc	188,8008	4438,3697	2189,8438	6601,2471	613,3664	4865,5784	1371,4688	6689,4808	2297,8657
Σ nC13-nC20	-	967,0737	602,8679	1832,8003	382,9015	1042,2668	699,3285	1519,3869	922,9549
Σ nC21-nC30	188,8008	2450,0733	1480,6195	3638,9412	163,6561	2917,8337	537,9159	4117,0084	1052,6431
LMW/HMW	-	0,3947	0,4072	0,5037	2,3397	0,3572	1,3001	0,3691	0,8768
n-c29/n-c17	-	45,3774	10,0554	-	1,3262	5,8249	14,0708	9,4399	16,0970
Σ n-alc pares	188,8008	1256,1141	855,2192	2609,5899	352,0098	1882,5756	867,2607	2893,9117	1376,1192
Σ n-alc ímpares	-	3182,2556	1334,6246	3991,6483	261,3565	2983,0028	504,2081	3795,5691	921,7465
IPC	-	2,5334	1,5606	1,5296	0,7425	1,5845	0,5814	1,3116	0,6698

Fonte: O Autor (2019)

**Tabela 15 – Relações de n-alcenos quantificados em sedimento – Coleta 3**

	C3								
	PA	PB	PC	PD	PE	PF	PG	PI	PJ
Σ n-alc	553,8468	8254,1083	794,5472	5024,8148	7608,5653	8403,8142	4317,4995	3893,0159	1586,8271
Σ nC13-nC20	167,3177	1523,0246	152,7534	1460,5263	1129,2942	1205,5102	476,5508	1591,6015	441,2573
Σ nC21-nC30	70,1481	4910,5143	641,7938	2112,6656	4555,7395	5870,5015	1765,7917	1532,1366	727,9342
LMW/HMW	2,3852	0,3102	0,2380	0,6913	0,2479	0,2054	0,2699	1,0388	0,6062
n-c29/n-c17	-	-	-	-	-	7,8395	5,4252	30,0915	13,8394
Σ n-alc pares	429,2718	3476,1959	598,8787	1991,0595	3355,1518	3996,6261	2682,9527	2489,2196	1077,6251
Σ n-alc ímpares	124,5749	4777,9124	195,6685	3033,7553	4253,4136	4407,1881	1634,5468	1403,7963	509,2020
IPC	0,2902	1,3745	0,3267	1,5237	1,2677	1,1027	0,6092	0,5640	0,4725

Fonte: O Autor (2019)

**Tabela 16 – Relações de n-alcenos quantificados em sedimento – Coleta 4**

	C4								
	PA	PB	PC	PD	PE	PF	PG	PI	PJ
Σ n-alc	3054,0079	6391,8299	8825,0858	6537,1886	4791,1040	6640,2282	7578,4865	4034,9219	6738,4134
Σ nC13-nC20	807,3086	1134,0722	2025,3798	1736,3040	1335,8017	2104,2661	2046,5491	751,3390	768,6367
Σ nC21-nC30	1657,1179	3096,9914	4716,0952	2911,3128	2373,1636	2665,9548	3295,8858	1746,1330	3411,0886
LMW/HMW	0,4872	0,3662	0,4295	0,5964	0,5629	0,7893	0,6209	0,4303	0,2253
n-c29/n-c17	7,2698	19,5785	-	7,1415	19,4429	-	3,4929	3,3603	14,8479
Σ n-alc pares	1141,2805	3172,8986	4239,0120	2839,6085	1711,9625	3049,5657	3433,1092	2145,4616	3927,4432
Σ n-alc ímpares	1912,7274	3218,9313	4586,0738	3697,5801	3079,1416	3590,6625	4145,3773	1889,4603	2810,9702
IPC	1,6759	1,0145	1,0819	1,3021	1,7986	1,1774	1,2075	0,8807	0,7157

Fonte: O Autor (2019)

O ponto de maior somatório de hidrocarbonetos alifáticos quantificados ocorreu no ponto PC, na quarta coleta, no valor de 8825,0858  $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ , e o menor ocorreu no ponto PA, na segunda coleta, com o traço de um único composto de cadeia pesada (n-C26), no valor de 188,8008  $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ .

Nas amostras coletadas, foi mais comum a presença de cadeias pesadas em relação às leves, sugerindo predominância de hidrocarbonetos advindos de plantas superiores, animais marinhos e bactérias sedimentares, exceto nos pontos PE (Coleta C2) e PA (Coleta C3) em que o índice indica possibilidade de derramamento de óleos frescos no local, e PG (Coleta C2) e PI (Coleta C3) que apontam fontes de petróleo recente como referência de contribuição de hidrocarbonetos alifáticos para o meio.

A relação de IPC calculada para os pontos amostrados realidades que variaram entre fontes advindas de petróleo e fontes mistas de hidrocarbonetos. desta forma, não foi possível definir a fonte de poluição nos pontos PB, PC, PE, PF, PI e PJ da coleta C1, já que os valores de IPC calculados apontavam origens mistas de deposição dos compostos, enquanto que o ponto PG (IPC = 0,5964), apontou aportes advindos de fontes petrogênicas.

As coletas C2 (pontos PE, PG e PJ), C3 (pontos PA, PC, PG, PI e PJ) e C4 (pontos PI e PJ) apresentaram índices de IPC que apontam contaminação advinda de fontes derivadas de petróleo. Nos pontos restantes de tais coletas, as fontes originária de n-alcenos é considerada mista.

Os pontos PB, PD e PF apresentaram valores de IPC entre um e quatro em todas as coletas, indicando, portanto, nestes pontos, há diversas fontes originárias de n-alcenos no meio.

Por fim, a razão n-C29/n-C17 apresentou resultados maiores que 1 (um) em todos os pontos estudados sendo valores muito mais altos do que o índice, com destaque para os pontos PE (C1) com índice de 75,5134, e PJ (C1) com índice de 56,5881, PB (C2), com índice de 45,3774 e PI (C3), com índice de 30,0915, sugerindo que a fonte de origem dos hidrocarbonetos alifáticos é do meio continental, e recente, com provável relação à vegetação de manguezal (CELINO *et al.*, 2008).

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Essa dissertação teve como objetivo estudar a poluição no Complexo Estuarino de Paranaguá, através de análises de contaminantes emergentes e hidrocarbonetos, e, com os dados, avaliar a situação em que se encontra o recurso hídrico.

As amostras de água para nutrientes apontaram, através dos valores obtidos para Oxigênio Dissolvido, uma certa preocupação em relação aos pontos inseridos no curso do rio Itiberê, pois estão abaixo do valor estabelecido em lei, além da compostos que podem indicar descarte irregular de esgoto, como o fósforo total, comprometendo a qualidade do local.

Quanto aos contaminantes emergentes, de uma forma geral, apresentaram algumas concentrações no curso do rio que, num olhar mais abrangente, permite avaliar, embora não seja possível afirmar, a possibilidade de despejos irregulares de esgoto, pois tratam-se de compostos de uso exclusivamente humano e, foram encontrado em sua maioria, no curso do rio Itiberê, caracterizado por ocupação irregular.

Foi possível perceber, também, que na relação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, houve uma predominância de fontes pirogênicas em relação às petrogênicas, enquanto que os hidrocarbonetos alifáticos apresentaram diversas fontes de deposição de material orgânico, como petrogênica, presença de plantas superiores, juntamente com outras fontes mistas, o que é comum de região de manguezais.

A partir dos resultados obtidos neste estudo, concluiu-se que o Complexo Estuarino de Paranaguá apresenta traços de contaminantes em água, e em sedimento, sendo que em sedimento, os resultados foram mais expressivos e representativos.

Verifica-se, também, que a dinâmica de marés a que o Complexo está submetido tem uma grande participação na diluição de alguns compostos, mas também, no carreamento de contaminantes da parte urbana para dentro do Complexo, como ocorreu com os contaminantes de interesse emergentes, por exemplo.



Percebeu-se, por fim, que o Complexo Estuarino de Paranaguá, apesar de ainda preservar algumas características naturais de conservação, já apresenta sinais de deteriorização e influência da presença de contaminantes em função das práticas massivas características da urbanização e das atividades portuárias.

## 7 RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Após as avaliações realizadas por este estudo, verificou-se outras possibilidades para estudos futuros, como oportunidades de ampliar a compreensão da área estudada. Desta forma, recomenda-se que sejam realizadas análises dos compostos emergentes no sedimento do Complexo Estuarino de Paranaguá. Outra grande fonte de informações a serem desbravadas são as outras matrizes disponíveis para análises de HPAs, n-alcanos e contaminantes emergentes, como o biofilme, a vegetação de entorno do corpo hídrico, a água subterrânea e os animais, em especial, animais de utilização para consumo ou de interesse comercial já que a região é caracterizada pelo comércio de animais marinhos.

Seria interessante, neste caso, dar continuidade ao monitoramento destes compostos na região, criando uma série temporal em termos de contaminação dos recursos, que podem auxiliar em programas de gestão e na elaboração de políticas públicas e sanitárias futuras.

## REFERÊNCIAS

\_\_\_\_\_. Política estadual de recursos hídricos. Disponível em: <<http://www.aguasparana.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=200>>. Acesso em: 3 mai. 2017.

\_\_\_\_\_. Programa de Desenvolvimento do Setor Água – INTERÁGUAS. Disponível em: <<http://interaguas.ana.gov.br/Paginas/Programa.aspx>>. Acesso em: 5 mai. 2017.

\_\_\_\_\_. Região hidrográfica do Paraná. Disponível em: <<http://www2.ana.gov.br/Paginas/portais/bacias/parana.aspx>>. Acesso em: 5 mai. 2017.

Aboul-Kassim, T.A.T.; Simoneit, B.R.T. 1995. Petroleum hydrocarbon fingerprinting and sediment transport assessed by molecular biomarker and multivariate statistical analyses in the eastern Harbour of Alexandria, Egypt. *Marine Pollution Bulletin*, 30 (1): 63 – 73.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA. **Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil: 2013**. Brasília: ANA, 2013. Disponível em: <<http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2013/conjunturaRecursosHidricos.pdf>>. Acesso em: 5 mai. 2017.

ÁGUAS DE PARANAGUÁ. **Relatório 2016 da Qualidade da Água**. Disponível em: <<http://www.cabaguasdeparanagua.com.br/site/>>. Acesso em: 8 mai. 2017.

ÁGUAS PARANÁ – Instituto das Águas do Paraná. **Plano da bacia hidrográfica litorânea**. Disponível em: <[http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/LITORANEA/Plano\\_de\\_bacia/P01\\_Caracterizacao\\_Geral\\_Rev00.pdf](http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/LITORANEA/Plano_de_bacia/P01_Caracterizacao_Geral_Rev00.pdf)>. Acesso em: 2 mai. 2017.

ÁGUAS PARANÁ – Instituto das Águas do Paraná. **Sistema de Informações Hidrológicas**. Disponível em: <<http://www.aguasparana.pr.gov.br/pagina-264.html>>. Acesso em: 5 nov. 2018.

APHA- American Public Health Association. Standard **Methods for the examination of water and wastewater**. 21 ed., Washington. D.C., 2005.

APHA; AWWA; WPC – American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20 th Ed., 1998.

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. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 18, n. 3, p. 187-204, jul./set. 2013.

BANCO DE DADOS METEOROLÓGICOS PARA ENSINO E PESQUISA – **BDMEP**. Disponível em <<http://www.inmet.gov.br/projetos/rede/pesquisa/>>. Acesso em 20.dez.2018

BARBIERI, E., De Almeida Marques, H.L., Bondioli, A.C.V., Campolim, M.B., Ferrarini, 786 A.T., 2014. **Concentrações do nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato em áreas de engorda de ostras no município de Cananeia-SP**. Mundo da Saude 38, 105–115. 788

BAUDISCH, S. K. **Quantificação de contaminantes emergentes e biomonitoramento da macrofauna bêntica em rios de mananciais da alta bacia do altíssimo Iguaçu**. 2017. 171 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Curitiba, 2017.

BEM, C. C.. **Bioindicadores de contaminação ambiental** – estratégia de monitoramento para a Gestão de Recursos Hídricos. 2013. 53 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Curitiba, 2013.

BEM, C. C.; AZEVEDO, J. C. R.; BRAGA, M. C. B. Aplicação e análise dos índices de estado trófico - IET: estudo de caso do lago do Barigui. In: XVIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2009, Campo Grande. **Recursos Hídricos e Sustentabilidade**. Campo Grande : ABRH, 2009. v. 1. p. 1-8.

BET, R..Bícego.M.C.Martins..2015. Sedimentary hydrocarbos and sterols in a South Atlantic estuarine/shallow continental shelf transitional environment under oil terminal and grain port influences. **Mar. Pollut. Bull.** 95, 183-194.

BOEHM, P.D.; REQUEJO, A.G. **Overview of the recent sediment hydrocarbon geochemistry of Atlantic and Gulf coast outer continental shelf environments. Estuarine, Coastal and Shelf Science.** V.23, p. 29–58, 1986

BORSOI, Z. M. F.; TORRES, S. D. A. A política de recursos hídricos no Brasil. **Revista do BNDES**, v.4, nº 8, p. 143-165, dez de 1997. Disponível em: <<http://rash.apanela.com/tf/IEEE/rev806.pdf>>. Acesso em: 2 mai. 2017.

BRAGA, S. M.; SANTOS, I.; FERNANDES, C. V. S.. **Monitoramento Automático da Qualidade da Água** - Uma visão crítica para a Bacia do Rio Barigui. In: XV Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2003, Curitiba. Desafios à Gestão da Água no Limiar do Século XXI (CD-ROM). Porto Alegre: ABRH, 2003. v. 1. p. 1-10.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais. Publicado no D.O.U. n.53, de 18/03/2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 8 mai. 2017.

BRASIL. Lei 9433, 8 de janeiro de 1997. Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2013. Disponível em <<http://www.planalto.gov.br/ccivil03/leis/L9433.htm>>. Acesso em: 7 mai. 2017.

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. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.018>>. Acesso em 17 abr.2019.

BRAY, E. E. e EVANS, E. D. Distributions of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta.** V. 22, p. 2–15, 1961.

CAB ÁGUAS DE PARANAGUÁ. Apresentação. Paranaguá, 2011. Disponível em: <<http://www.cabaguasdeparanagua.com.br/sobre-a-cab/>>. Acesso em: 12 set. 2017.

CALIMAN, F. A.; GAVRILESCU, M. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment—a review. **CLEAN—Soil, Air, Water**, v. 37, n. 4-5, p. 277-303, 2009.

CARACCILO, A. B.; PATROLECCO, L.; LENOLA, M. DI; BATTAGLIA, A.; GRENNI, P. Degradation of emerging pollutants in aquatic ecosystems. **Chemical Engineering Transactions**, v. 28, p. 37–42, 2012.

CARREIRA, R. et al . **Distribuição de coprostanol (5beta(H)-coleston-3beta-ol) em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara**: indicador da poluição recente por esgotos domésticos. *Quím. Nova*, São Paulo , v. 24, n. 1, p. 37-42, Feb. 2001. Available from <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422001000100008&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000100008&lng=en&nrm=iso)>. access on 20 Nov. 2018.

CELINO, J.J. & Queiroz, A.F.S. 2006. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da Baía de Todos os Santos, Bahia. **Revista da Escola de Minas**, 59(3): 265-270.

CELINO, J.J. et al. Fonte e distribuição de hidrocarbonetos do petróleo nos sedimentos da Baía de Todos os Santos, Bahia. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, Itajaí, v. 12, n. 1, p. 31-38, set. 2008. ISSN 1983-9057. Disponível em: <<https://siaiap32.univali.br/seer/index.php/bjast/article/view/285>>. Acesso em: 10 jan. 2019. doi:<http://dx.doi.org/10.14210/bjast.v12n1.p31-38>.

COMITÊ DE BACIAS HIDROGRÁFICAS. Paraná. Disponível em: <<http://www.cbh.gov.br/DataGrid/GridParana.aspx>>. Acesso em: 8 set. 2017.

COMMENDATORE, M.G., ESTEVES, J.I., COLOMBOS, J.C. Hydrocarbons in coastal Sediments of Patagonia, Argentina: Levels and probable sources. **Marine Pollution Bulletin**. V. 40, p.989–998, 2000.

CONSELHO DE DESENVOLVIMENTO TERRITORIAL DO LITORAL PARANAENSE – COLIT. **Estudo de Impacto Ambiental do Porto de Paranaguá**. 2004. Disponível em: [http://www.colit.pr.gov.br/arquivos/File/vol III analise integ.pdf](http://www.colit.pr.gov.br/arquivos/File/vol%20III%20analise%20integ.pdf) Acesso em: 12 jun. 2018.

DEPARTAMENTO INTERSINDICAL DE ESTATÍSTICA E ESTUDOS SOCIOECONOMICOS – DIEESE. **Relatório de Atividades. 2016**. Disponível em: <https://www.dieese.org.br/materialinstitucional/2016/relativ16.pdf> Acesso em: 15 jul. 2018.

DOVE, H.; MAYES, R.W. The use of plant wax alkanes as marker substances in studies of the nutrition of herbivores: a review. **Australian Journal of Agricultural Research**, v.42, p.913-952, 1991.

ESTEVES, F. D. A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência/FINEP, 1998. 602

FEITOSA, R. S.; SODRE, F. F.; MALDANER, A. O. Drogas de abuso em águas naturais e residuárias urbanas: ocorrência, determinação e aplicações forenses. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 36, n. 2, p. 291-305, 2013. Available from <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422013000200016&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013000200016&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 21 abr.2019

FERNANDES, J. P. dos S. et al. Estudo das relações entre estrutura e atividade de parabenos: uma aula prática. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 36, n. 6, p. 890-893, 2013. Available from <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422013000600026&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013000600026&lng=en&nrm=iso)>. Access on 10 nov. 2018.

FERREIRA, E. M. et al. Área de preservação permanente em processo de revegetação com espécies arbóreas e adubos verdes. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 2, p. 243-252, Mar. 2018. Available from <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-41522018000200243&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522018000200243&lng=en&nrm=iso)>. Access on 05 Nov. 2018.

FILIPPE, T. C. **Cafeína, fármacos, hormônios e produtos de cuidados pessoais no rio Palmital - PR**. 2018. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Curitiba, 2018.

FILIPPE, T. C. et al. **Contaminantes emergentes no rio Barigui–Curitiba (PR)**. In: Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 10., Porto Alegre, 2016. p. 1-11

FOLWELL, B. D.; MCGENITY, T.J.; WHITBY, C. 2016. Biofilm and planktonic bacterial and fungal communities transforming high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons. **Appl Environ Microbiol** 82:2288–2299.

doi:10.1128/AEM.03713-15. Disponível em:  
<<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4959499/>> Acesso em 23.abr.2019

GEARING, P.; GEARING, J.; LYTLE, T.F.; LYTLE, J. Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. V. 40, p. 1005–1017, 1976.

GHISELLI, G.. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. 2006. 211 p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2006. Disponível em:  
<<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/249644>> Acesso em: 28 dez. 2018

GUO, J. X.; FANG, J. The distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in Water of Taihu Lake. **Procedia Environmental Science**. 12. (2012) 258-264. 2011 International Conference on Environmental Science and Engineering (ICESE, 2011). 2011.

HANNA INSTRUMENTS – HI 9828. Manual de instalações. Brasil, 2012

HONG, Y.; WETZEL, D.; PULSTER, E. L.; HULL, P.; REIBLE, D.; HWANG, H. M.; BOUWER, E. (2015). Significant spatial variability of bioavailable PAHs in water column and sediment porewater in the Gulf of Mexico 1 year after the Deepwater Horizon oil spill. **Environmental Monitoring and Assessment**, 187(10).doi:10.1007/s10661-015-4867-x. Disponível em:  
<<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10661-015-4867-x>>. Acesso em 01.mai.2019

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2008**. Disponível em:  
<<https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pnsb/tabelas>>. Acesso em: 6 fev. 2018.

IDE, A. H. **Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal no Rio Iguaçu e seus afluentes**. 2014. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal



do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2014.

KRAMER, R. D. **Bacia hidrográfica do Alto Iguaçu: caracterização física e química e determinação de diclofenaco, ibuprofeno e paracetamol.** 2012. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2012.

KRAMER, R. D.; MIZUKAWA, A.; IDE, A. H.; MARCANTE, L. O.; DOS 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.

LANA, P.C. et al. **The subtropical estuarine complex of Paranaguá Bay, Brazil.** In: Coastal Marine Ecosystems of Latin America, U. Seeliger, and B. Kjerfve(eds), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg. P. 131-145, 2001.

LANA, P.C. **Macrofauna bêntica de fundos não consolidados da Baía de Paranaguá (Paraná).** Nerítica, Curitiba, v. 1, n. 3, p. 79-89, 1986.

LE DRÉAU, Y.; JACQUOT, F.; DOUMENQ, P.; GUILIANO, M.; BERTRAND, J. C.; MILLE, G. 1997. **Hydrocarbon balance of a site which had been highly and chronically contaminated by petroleum wastes of a refinery (from 1956 to 1992).** Marine Pollution Bulletin, 34 (6): 456 – 468

LU, L.; WANG, Z.; PEI, J. (2018). Sources and contamination characteristics of PAHs in environmental media in a karst underground river system (southern China). **Hydrogeology Journal**, 26(7), 2315–2325.doi:10.1007/s10040-018-1814-2.

MACHADO, C. J. S. Recursos hídricos e cidadania no Brasil: limites, alternativas e desafios. **Ambient. soc.** Campinas , v. 6, n. 2, p. 121-136, Dec. 2003 . Available from <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1414-753X2003000300008&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1414-753X2003000300008&lng=en&nrm=iso)>. Access on 10 out. 2018.

MAGALHAES JR., A. **Variáveis e desafios do processo decisório no contexto dos Comitês de Bacia Hidrográfica no Brasil.** Ambiente & Sociedade, Campinas,

n. 8, p. 21-48, jun. 2001. Disponível em:  
<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1414-753X2001000800003&lang=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1414-753X2001000800003&lang=pt)>. Acesso em: 8 dez. 2018.

MAGI, E.; BIANCO, R.; IANNI, C.; Di CARRO, M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. **Environmental Pollution**. V. 119, p. 91–98, 2002

MARCANTE, L. J. O.. **Ambientes aquáticos da Bacia do Rio Iguaçu: aspectos físicos, químicos e cianotoxinas**. 2013. 143 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2013.

MARTINI, L. C. P.; LANNA, A. E. Medidas compensatórias aplicáveis à questão da poluição hídrica de origem agrícola. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v.6, n.4, jul-set/2001. Disponível em:  
<[http://produtordeagua.ana.gov.br/Portals/0/DocsDNN6/documentos/Artigo%20-%20Medidas%20compensat%C3%B3rias%20a%20agricultores\\_ABRH.pdf](http://produtordeagua.ana.gov.br/Portals/0/DocsDNN6/documentos/Artigo%20-%20Medidas%20compensat%C3%B3rias%20a%20agricultores_ABRH.pdf)>. Acesso em: 3 mai. 2018.

MARTINS, C. C. et al . Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da baía de Santos, São Paulo. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 31, n. 5, p. 1008-1014, 2008 . Available from  
<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422008000500012&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000500012&lng=en&nrm=iso) > Acesso em 17.abr.2019.

MATER, L.; ALEXANDRE, M. R.; HANSEL, F. A.; MADUREIRA, L. A. S. Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 5, p. 725-734, 2004.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO M. C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. São Sebastião, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. V. 49, p. 761–769, 2004a.

MIZUKAWA, A. **Avaliação de contaminantes emergentes na água e sedimento na Bacia do Alto Iguaçu/PR**. 166f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos

Hídricos e Ambiental) - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

MIZUKAWA, A.; SANTOS, M. M.; IDE, A. H.; AZEVEDO, J. C. R. Distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos estuarinos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 4, p. 1019-1028, 2015

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.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, Set. 2017. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422017000901094&lng=pt&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422017000901094&lng=pt&nrm=iso)>. Acesso em: 02 out. 2018.

PARANÁ. Secretaria Estadual do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **A importância das baías e manguezais do sul do Brasil**. Disponível em: <<http://www.meioambiente.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=129>>. Acesso em: 8 set. 2018.

PLANO DIRETOR DE DESENVOLVIMENTO INTEGRADO DE PARANAGUÁ – PDDI PARANAGUÁ. **Análises temáticas e diagnóstico**. Volume I. 2007. Universidade Federal do Paraná. Disponível em< [http://www.paranagua.pr.gov.br/plano\\_diretor/+%20PLANO%20DIRETOR/PDF/PDDI%20-%20Volume%20I-%20An%20lise%20e%20Diagn%20stico.pdf](http://www.paranagua.pr.gov.br/plano_diretor/+%20PLANO%20DIRETOR/PDF/PDDI%20-%20Volume%20I-%20An%20lise%20e%20Diagn%20stico.pdf)>. Acesso em 30.mai.2018.

PUBCHEM; **Open ChemistryDatabase**, PubChemCompound. Disponível em <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>>. Acesso em: 05 jan. 2019.

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

READMAN, J. ., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.-P., Catinni, C., & Mee, L. . (2002). Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, 44(1), 48–62.doi:10.1016/s0025-326x(01)00189-8

REIS FILHO, Ricardo Wagner; ARAUJO, Juliana Coutinho de; VIEIRA, Eny Maria. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 29, n. 4, p. 817-822, July 2006 . Available from <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422006000400032&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000400032&lng=en&nrm=iso)>. access on 1 fev. 2019.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Emerging environmental contaminants: challenges facing our next generation and potential engineering solutions. **Environmental Technology and Innovation**, v. 8, p. 40–56, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2017.04.002>> Acesso em 27.abr. 2019

ROCHER, V.; AZIMI, S.; MOILLERON, R.; CHEBBO, G. Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the Le Marais' catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins. **Science of the Total Environment**. V. 323, p.107–122, 2004.

SALGADO, L. D., Meister Luz Marques, A. E., Kramer, R. D., Garrido de Oliveira, F., Moretto, S. L., Alves de Lima, B., ... Silva de Assis, H. C. (2018). **Integrated assessment of sediment contaminant levels and biological responses in sentinel fish species *Atherinella brasiliensis* from a sub-tropical estuary in south Atlantic**. Chemosphere. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.11.204

SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná. Sanepar em números. Disponível em: <<http://site.sanepar.com.br/a-sanepar/sanepar-em-numeros>>. Acesso em: 3 fev. 2018.

SETTI, A. A; LIMA, J. E. F. W.; CHAVES, A. G. M.; PEREIRA, I. C. **Introdução ao gerenciamento de recursos hídricos** Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, Superintendência de Estudos e Informações Hidrológicas 2001. 207

SILVA, A. M; SHCULZ, H. E; CAMARGO, P. B. **Erosão e hidrossedimentologia em bacias hidrográficas**. 1ed. São Carlos-SP:Rima, 2004.

SILVA, C. P. **Caracterização dos manguezais do Complexo Estuarino de Paranaguá a partir de imagens spot**. 2011. 33 f. Monografia. Universidade Federal do Paraná. Pontal do Paraná. 2011.

SILVA, G. S.; JARDIM, W. F. Um novo índice de qualidade das águas para proteção da vida aquática aplicado ao Rio Atibaia, região de Campinas/Paulínia - SP. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 689-694, 2006.

SILVEIRA, M. P. **Aplicação do biomonitoramento para avaliação da qualidade da água em rios Jagariúna**. Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, v.36, mar. 2004. Disponível em: <[http://www.cnpma.embrapa.br/download/documentos\\_36.pdf](http://www.cnpma.embrapa.br/download/documentos_36.pdf)> Acesso em: 6 out. 2017.

SOCLO, H. H.; GARRIGUES, P. H.; EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments : case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 5, p. 387-396, 2000

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica. 7ª ed. LCT: Rio de Janeiro, 2000.**

THERMO ELECTRON CORPORATION – HiperToc, Pre-Installation Guide, Netherlands, 2005.

THOMAS, K. V.; SILVA, F. M. A.; LANGFORD, K. H.; SOUZA, A. D. L.; NIZZETO, L.; WAICHMAN, A. V. Screening for selected human pharmaceuticals and cocaine in the urban streams of Manaus, Amazonas, Brazil. **Journal of the American Water Resources Association**, v. 50, n. 2, p. 302-308, 2014.

TOXNET – Toxicology Data Network. Disponível em <[toxnet.nlm.nih.gov](http://toxnet.nlm.nih.gov)>. Acesso em: 20 abr. 2018.

TUCCI, C. (2008). Águas urbanas . Estudos Avançados, 22(63), 97-112. Recuperado de <http://www.revistas.usp.br/eav/article/view/1029>

U.S. EPA. Report on the 2013 U.S. Environmental Protection Agency (EPA) **International Decontamination Research and Development Conference** .

**Research Triangle Park, NC**, November 05 - 07, 2013. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-14/210, 2014.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3005A**: acid digestion of waters for total recoverable or dissolved metals. Revision 1. Washington: USEPA, 1992. 5p. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3005a.pdf>> Acesso em: 14 out. 2017.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3050B**: acid digestion of sediments, sludges, and soils. Revision 2. Washington: USEPA, 1996. 12p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em: 14 out. 2017.

USEPA. **Special** report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis. 120 p. 1997.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005. 452 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias; v.1). Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=1pxhLVxVFHoC&oi=fnd&pg=PA15&dq=qualidade+das+%C3%A1guas&ots=ChGwB9-E0n&sig=nxm5kF9EUgH6SH-oawGyJIH8JXs#v=onepage&q=qualidade%20das%20%C3%A1guas&f=false>>. Acesso em: 6 mai. 2018.

WANG X-C, SUN S, MA H-Q, LIU Y. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. **Marine Pollution Bulletin**. V. 52, p.129–138, 2006

WANG X-C, SUN S, MA H-Q, LIU Y. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. **Marine Pollution Bulletin**. V. 52, p.129–138, 2006.

WHO – World Health Organization. **Guidance on Sanitation and Health**. Geneva. 2018. Licença: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. Disponível em:

<<https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/274939/9789241514705-eng.pdf?ua=1>>. Acesso em 01.jan.2019.

XUE, J.; KANNAN, K. Accumulation profiles of parabens and their metabolites in fish, black bear, and birds, including bald eagles and albatrosses. **Environment International**, v. 94, p. 546–553, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412016302331>>. Acesso em 01 mai 2019.

YANG, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. **Environmental Pollution**. V. 108, p. 163-171, 2000

YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, H.R.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**. V.33, n.4, p. 489–515, 2002.

ZHANG, Z.; HUANG, J.; YU, G.; HONG, H. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. **Environmental Pollution**. V.130, p.249–261, 2004.

**APÊNDICE A – LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO PARA  
NUTRIENTES ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )**

Classe	Composto	C1		C2		C3		C4	
		LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
Nutrientes	NH <sub>3</sub>	0,0210	0,0637	0,1801	0,5457	0,0416	0,1261	0,0181	0,0548
	NO <sub>3</sub>	0,0093	0,0281	0,0028	0,0084	0,0015	0,0044	0,0020	0,0062
	NO <sub>2</sub>	0,0005	0,0014	0,0006	0,0017	0,0002	0,0006	0,0003	0,0010
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,0280	0,0849	0,0055	0,0167	0,0141	0,0427	0,0413	0,1252
	P-Total	0,0230	0,0697	0,0226	0,0684	0,0213	0,0645	0,0098	0,0296



**APÊNDICE B – LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO PARA  
HPAs E CONTAMINANTES EMERGENTES ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )**

Classe	Composto	LD	LQ
HPAs	Naftaleno	17,4595	58,1984
	Fluoreno	7,7159	25,7195
	Acenaftaleno	7,0011	23,3370
	Acenaftileno	1,5149	5,0495
	Fenantreno	18,7548	62,5159
	Antraceno	16,8256	56,0853
	Fluoranteno	2,2294	7,4314
	Pireno	0,7929	2,6430
	Benzo[a]antraceno	5,4821	18,2736
	Criseno	4,8413	16,1375
	Benzo[b]fluoranteno	11,8681	39,5605
	Benzo[k]fluoranteno	18,6218	62,0727
	Dibenzo[a,h]antraceno	56,1745	187,2482
	Benzo[a]pireno	30,3101	101,0336
	Indenol[1,2,3-cd]pireno	8,7589	29,1962
	Benzo[g,h,i]perileno	73,1604	243,8680
Emergentes	Butilparabeno	0,4495	1,4984
	Propilparabeno	0,1175	0,3917
	Etilparabeno	0,0922	0,3074
	Metilparabeno	0,2005	0,6683
	Gemfibrozil	0,0116	0,0387
	Triclosan	0,1178	0,3928
	Benzilparabeno	0,0541	0,1803
	Fenofibrato	0,0721	0,2403
	Paracetamol	0,0140	0,0490
	Diclofenaco	0,0032	0,0100
	Ibuprofeno	0,0160	0,0560
	Progesterona	0,0120	0,0410
	Ácido Acetilsalicílico	0,0230	0,0780
	Ácido Salicílico	0,0340	0,1140
	Naproxeno	0,0010	0,0035
	Cetoprofeno	0,0023	0,0076
	Cafeína	0,0120	0,0400
	Estradiol	0,0250	0,0850
Estinilestradiol	0,0270	0,0890	
Estrona	0,0210	0,0700	

**APÊNDICE C – LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO PARA N-  
ALCANOS ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )**

Classe	Composto	Curva de 0 à 0,8		Curva de 0,8 à 10	
		LD	LQ	LD	LQ
n- alcanos	n-C10	5,6050	18,6835	1,9193	6,3978
	n-C11	9,8181	32,7270	3,6732	12,2441
	n-C12	28,1076	93,6919	10,2549	34,1829
	n-C13	0,8227	2,7423	0,3458	1,1526
	n-C14	0,1907	0,6355	0,0903	0,3010
	n-C15	0,9960	3,3201	0,6524	2,1745
	n-C16	0,0446	0,1485	0,0308	0,1026
	n-C17	1,2040	4,0132	1,4843	4,9478
	n-C18	0,2149	0,7164	0,3518	1,1728
	n-C19	2,1649	7,2163	1,2519	4,1731
	n-C20	0,5433	1,8110	0,3165	1,0551
	n-C21	0,3368	1,1227	0,1772	0,5905
	n-C22	0,3019	1,0063	0,1565	0,5217
	n-C23	0,2259	0,7529	0,1040	0,3466
	n-C24	0,8554	2,8514	0,3342	1,1139
	n-C25	0,3204	1,0681	0,1025	0,3416
	n-C26	0,1599	0,5331	0,0436	0,1455
	n-C27	2,3703	7,9010	0,4492	1,4975
	n-C28	1,5579	5,1929	0,2050	0,6833
	n-C29	4,3067	14,3556	0,4070	1,3566
n-C30	71,8911	239,6369	4,9849	16,6163	

### APÊNDICE D – PARÂMETROS MEDIDOS EM CAMPO

Parâmetro (Unidade)	Coleta	PA	PB	PC	PD	PE	PF	PG	PH	PI	PJ
Temperatura (°C)	1	NC	21,2	19,1	NC	20,96	20,3	20,8	21,3	21	21,04
	2	NC	23,7	23,9	NC	23,98	23,7	24,2	24,1	24,1	24
	3	26,76	NC	26,73	26,79	27,43	25,67	26,56	26,62	27,01	26,92
	4	20,24	20,34	20,16	20,43	20,48	20,47	20,52	20,51	20,49	20,5
pH	1	NC	7,61	7,5	NC	8,7	7,98	7,6	7,1	7,9	8,08
	2	NC	8,6	8,06	NC	9,17	7,88	8,8	8,3	8,3	8,51
	3	8,66	NC	8,29	7,92	8,15	7,58	8,12	7,21	7,8	7,31
	4	8,55	8,08	8,29	8,27	8,23	7,51	8,23	8,01	8,02	7,97
Condutividade (µS s-2)	1	NC	49,68	49,22	NC	51,13	45,8	49,88	44,76	43	42,8
	2	NC	47,3	46,9	NC	47,66	47,03	48	40	35,4	33,5
	3	37,68	NC	37,12	37,97	36,63	37,56	36,66	35,77	31,41	30,74
	4	51,72	51,75	51,8	51,93	53,16	49,98	53,17	53,05	53,18	53,05
Turbidez (NTU)	1	NC	8,30	14,10	NC	3,95	20,30	8,61	16,40	9,32	10,30
	2	NC	126,00	68,30	NC	27,60	9,65	10,30	9,52	10,80	12,70
	3	11,80	NC	11,90	50,30	19,50	14,10	14,40	8,77	19,90	9,83
	4	2,50	1,66	3,11	2,19	2,95	54,60	1,95	1,64	1,56	1,97
% Sat OD	1	NC	71,50	55,30	NC	70,50	45,80	64,00	39,00	32,20	35,50
	2	NC	80,50	87,40	NC	86,60	74,40	90,30	63,00	61,00	43,00
	3	98,90	NC	100,50	101,50	81,30	60,10	77,20	79,10	62,90	63,30
	4	135,80	117,20	129,10	147,10	125,10	122,90	102,70	78,10	81,40	79,10
Salinidade	1	NC	35,40	35,50	NC	36,01	33,68	35,80	31,40	30,10	30,30
	2	NC	31,60	31,26	NC	31,81	31,47	31,90	25,90	22,80	21,40
	3	23,85	NC	23,45	25,46	23,09	23,79	23,13	22,51	19,50	18,30
	4	37,92	37,86	38,06	37,93	38,90	36,29	38,87	38,78	38,90	38,78
TDS (g/L)	1	NC	26,70	26,80	NC	27,69	25,30	27,01	24,09	23,3	23,9
	2	NC	24,20	23,96	NC	24,35	24,11	24,40	20,30	18,10	17,05
	3	18,84	NC	18,56	19,99	18,32	18,78	18,33	17,88	15,71	14,83
	4	28,43	28,39	28,52	28,43	29,08	27,34	29,06	29,00	29,08	29,00
ORP	1	NC	-148,00	-142,00	NC	-125,00	-135,00	-136,00	-140,20	-121,00	-109,00
	2	NC	60,60	59,00	NC	51,90	68,80	54,30	57,00	61,00	60,30
	3	71,00	NC	72,20	95,70	68,90	86,70	68,30	-7,00	-42,30	-30,60
	4	-49,60	-42,00	-50,50	-49,40	-47,00	-38,90	-38,40	-39,00	-37,30	-36,50

**APÊNDICE E – CONCENTRAÇÕES DE CONTAMINANTES  
EMERGENTES EM ÁGUA ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )**

(continua)

Parâmetro	Coleta	PA	PB	PC	PD	PE	PF	PG	PH	PI	PJ
<b>Butilparabeno</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Propilparabeno</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LQ	NC	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	NC	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Etilparabeno</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
	2	NC	<LQ	<LQ	NC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	3	<LQ	NC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Metilparabeno</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	NC	<LQ	4,8366	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Gemfibrozil</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	2,6232	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,2643	<LD	<LD
	4	<LD	1,4246	<LD	<LD	<LD	9,9124	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Triclosan</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LQ	NC	<LQ	0,3941	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Benzilparabeno</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	3	<LQ	NC	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LD
	4	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD
<b>Fenofibrato</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,2624
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	0,2626	<LD	0,2624	0,2633	0,2675	0,263	0,2658	<LD	0,2679



(conclusão)

Parâmetro	Coleta	PA	PB	PC	PD	PE	PF	PG	PH	PI	PJ
<b>Estradiol</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	0,2273	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,113	<LD	<LQ	<LD	<LD
<b>Etinilestradiol</b>	1	NC	0,106	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0954
	2	NC	<LD	<LQ	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
	3	<LD	NC	<LD	0,1476	<LD	<LD	<LD	0,0953	<LD	<LD
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	0,1268	<LD	0,3622
<b>Estrona</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	0,9724	<LD	<LD	<LD	<LQ
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
	3	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	8,4941	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	<LD	<LD	0,0939	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD







**APÊNDICE G – CONCENTRAÇÕES DE HPAs EM SEDIMENTO ( $\mu\text{g.Kg}^{-1}$ )**

(continuação)

<b>Parâmetro</b>	<b>Coleta</b>	<b>PA</b>	<b>PB</b>	<b>PC</b>	<b>PD</b>	<b>PE</b>	<b>PF</b>	<b>PG</b>	<b>PI</b>	<b>PJ</b>
<b>Naftaleno</b>	1	NC	2,3872	2,7184	NC	1,0104	3,8428	<LD	3,2393	2,1723
	2	0,1266	2,2782	2,4552	0,35	6,9707	1,3592	0,1531	0,3107	0,1159
	3	0,9391	2,533	5,619	<LD	2,4514	4,4007	1,5943	0,3366	<LD
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Fluoreno</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Acenafteno</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Acenaftileno</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	0,4195	<LD	0,2152	<LD
	2	<LD	<LD	<LD	<LD	2,1068	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	0,1017	<LD	<LD	0,1801	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	0,1207	0,0026	<LD	<LD	0,5296	<LD	<LD	<LD
<b>Fenantreno</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	1,2542	<LD	<LD	<LD
	2	<LD	1,6221	2,9402	<LD	39,7147	0,3	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Antraceno</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	0,838	<LD	<LD	<LD
	2	<LD	1,9545	2,3746	<LD	38,1705	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,0674	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Fluoranteno</b>	1	NC	3,8827	<LD	NC	<LD	33,7382	<LD	20,3847	<LD
	2	0,8881	12,0709	16,8316	<LD	576,8106	4,8748	0,3257	<LD	<LD
	3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Pireno</b>	1	NC	2,6516	<LD	NC	<LD	19,08	<LD	9,4607	<LD
	2	3,1333	6,7569	9,1034	<LD	322,5982	2,1083	2,2995	<LD	<LD
	3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Benzo(a)antraceno</b>	1	NC	37,39	0,9989	NC	<LD	66,1873	5,4516	442,706	10,4636
	2	1,8815	19,7106	27,1885	1,126	987,1002	28,6629	2,188	7,8542	1,0938
	3	1,0774	4,2741	1,4233	<LD	9,7227	3,2493	1,0955	1,1088	0,9536
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,3344	<LD	1,7082



## APÊNDICE H – CONCENTRAÇÕES DE N-ALCANOS EM ÁGUA ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )

(continua)

Parâmetro	Coleta	PA	PB	PC	PD	PE	PF	PG	PH	PI	PJ
n-C10	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	NA	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-C11	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	NA	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-C12	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	NA	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-C13	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	NA	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-C14	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	NA	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
	3	<LD	NC	0,6367	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ
	4	<LQ	1,29	0,7925	<LQ	0,4833	0,3994	0,4484	<LD	<LQ	<LQ
n-C15	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	NA	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
	4	<LD	<LD	3,309	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-C16	1	NC	<LQ	<LD	NC	<LD	<LD	<LQ	NA	<LQ	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	NC	0,0748	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LD
	4	4,1542	6,6229	9,8841	0,5534	2,7844	12,1126	3,3472	0,5289	1,9682	0,3723
n-C17	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	NA	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	14,5367	13,8182	6,0144	14,3175	<LD	<LD	<LD	7,5699	<LD
n-C18	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	NA	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD

(continua)

Parâmetro	Coleta	PA	PB	PC	PD	PE	PF	PG	PH	PI	PJ
<b>n-C19</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	NA	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	NC	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>n-C20</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	NA	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LQ	NC	6,1887	12,4964	3,1599	10,029	<LD	5,1045	14,3007	6,9476
	4	15,6773	23,5186	<LD	18,6393	15,1815	<LD	23,5242	9,8288	21,9165	17,9316
<b>n-C21</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	NA	<LD	<LD
	2	NC	<LQ	<LQ	NC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD
	3	<LD	NC	<LQ	<LQ	<LQ	1,2507	<LD	<LQ	<LQ	<LD
	4	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LD
<b>n-C22</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	NA	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD
	3	<LD	NC	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LD
	4	1,3433	1,7223	<LD	<LD	1,2307	1,8239	1,3663	<LQ	1,6798	0,6151
<b>n-C23</b>	1	NC	<LQ	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	NA	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	NC	7,3583	14,0606	1,7212	6,0449	<LD	2,818	12,5843	9,8494
	4	7,6371	1,774	<LD	10,7274	4,1527	<LD	0,7937	11,9197	4,0207	10,1288
<b>n-C24</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	NA	<LD	<LD
	2	NC	0,0663	0,1891	NC	0,2233	0,1192	0,4854	0,4235	0,2144	0,2524
	3	0,2625	NC	0,4464	0,6496	0,7428	<LD	0,4294	0,4139	0,6292	0,6605
	4	1,3612	1,3958	<LD	<LD	3,2173	5,5815	1,3919	1,8135	<LD	<LD
<b>n-C25</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	0,3542	NA	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	0,7555	NC	<LD	3,1125	<LD	0,9326	0,7524	1,3818	<LD	<LD
	4	<LD	1,5612	1,5452	0,8352	1,6678	2,026	1,0721	<LD	1,9555	0,779
<b>n-C26</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	NA	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	NC	4,5042	6,8497	<LQ	3,7265	<LD	<LD	8,5445	7,1177
	4	5,054	2,6765	<LD	15,0948	6,8616	<LD	7,6912	3,9803	3,9627	5,2052
<b>n-C27</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LQ	NA	<LD	<LD
	2	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
	4	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD



**APÊNDICE I – CONCENTRAÇÕES DE N-ALCANOS EM SEDIMENTO**  
( $\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$ )

(continua)

Parâmetro	Coleta	PA	PB	PC	PD	PE	PF	PG	PI	PJ
<b>n-C10</b>	1	NC	<LQ	<LD	NC	<LQ	<LD	23,3974	<LQ	<LQ
	2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	134,2244	39,6627	168,2986
	3	262,15	483,3843	<LD	402,0564	525,996	190,5156	1667,937	496,5958	309,2236
	4	155,6534	1740,166	640,207	696,2126	91,5582	624,2136	779,8615	961,3695	2296,654
<b>n-C11</b>	1	NC	<LQ	<LQ	NC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	2	<LD	958,2376	<LD	1059,064	<LD	851,6651	<LQ	949,1235	102,6644
	3	54,231	1216,443	<LQ	868,5292	1311,468	1078,311	339,5388	272,682	108,412
	4	295,3278	296,4155	1343,79	996,5562	912,91	1154,031	1368,015	486,5115	163,437
<b>n-C12</b>	1	NC	<LD	<LD	NC	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	2	<LD	62,9853	106,3563	70,4421	66,8087	53,8128	<LD	64,2992	51,3046
	3	<LD	120,742	<LD	181,0374	86,068	58,976	67,6813	<LQ	<LQ
	4	138,6001	124,1843	99,6135	196,803	77,6705	91,7631	88,1756	89,5689	98,597
<b>n-C13</b>	1	NC	8,2673	7,7419	NC	8,1286	8,1416	7,8937	8,2287	8,1455
	2	<LD	117,0832	66,7703	140,9996	<LD	102,6643	56,9658	126,0583	158,8686
	3	9,0495	287,9092	7,6471	366,6276	183,1111	122,764	131,6977	60,9778	42,0741
	4	200,3782	536,6215	142,7341	422,8565	132,9154	222,1586	237,3319	89,3376	225,073
<b>n-C14</b>	1	NC	19,6485	7,0923	NC	20,2084	22,1418	15,3791	17,2259	29,443
	2	<LD	99,4064	84,9306	123,0337	50,1653	22,04	22,8154	74,1531	44,4815
	3	4,0343	93,1465	3,5935	119,689	85,981	51,2602	42,5669	21,3243	54,0459
	4	121,3813	166,7894	151,0026	140,3238	108,798	137,0155	183,3455	71,7941	134,1883
<b>n-C15</b>	1	NC	11,9508	9,047	NC	<LD	7,8163	6,3605	8,4079	8,3009
	2	<LD	189,4878	53,2374	377,5721	45,9935	178,5766	27,9812	251,5862	23,584
	3	6,6284	402,2817	5,4345	328,8607	234,7965	164,3637	<LD	<LD	<LD
	4	128,0944	<LD	281,7259	316,4169	232,3087	327,9023	280,7376	48,5175	<LD
<b>n-C16</b>	1	NC	34,9215	18,8053	NC	15,3017	39,9401	9,4441	44,1272	16,4024
	2	<LD	48,3595	37,0224	26,135	8,0752	45,1355	28,0502	50,2847	33,4964
	3	10,0966	68,2282	<LD	80,2341	30,4001	55,0319	<LD	21,4655	50,0659
	4	39,0871	49,4124	88,7408	50,2312	57,3939	34,8449	147,0647	55,4226	70,6858
<b>n-C17</b>	1	NC	20,2708	88,5075	NC	12,2072	58,7155	10,6991	30,0425	13,5653
	2	<LD	18,7873	52,2807	<LD	58,7835	115,524	8,5156	87,1231	14,1319
	3	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LD	118,4987	43,2007	13,0206	7,6955
	4	62,3841	37,3397	<LD	82,4089	33,1918	<LD	172,3003	60,2465	53,8323

(continua)

Parâmetro	Coleta	PA	PB	PC	PD	PE	PF	PG	PI	PJ
<b>n-C18</b>	1	NC	107,2697	61,6599	NC	13,5073	80,0366	3,4136	121,0608	12,8075
	2	<LD	442,6377	120,7881	1069,719	55,8284	456,3007	<LD	739,1915	22,7467
	3	1,219	420,0337	<LD	393,2565	395,7654	438,7782	51,6897	54,0688	9,115
	4	146,2391	167,9879	1140,851	426,6608	581,0592	1184,688	608,1347	156,6219	112,1555
<b>n-C19</b>	1	NC	237,5899	195,3183	NC	66,7663	224,2675	45,2493	158,6168	68,831
	2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	52,2442	<LD
	3	8,1906	77,2991	36,8487	49,9165	66,9092	95,9298	116,7536	76,1364	12,0478
	4	60,033	87,5951	87,15	123,4798	67,4615	71,994	190,5675	171,6351	106,986
<b>n-C20</b>	1	NC	139,0742	125,9247	NC	78,8477	110,5774	603,7668	124,9361	40,7656
	2	<LD	51,3119	187,8384	95,3407	164,0556	122,0256	555,0004	138,7458	625,6459
	3	128,0993	174,1262	99,2297	121,942	132,331	158,8838	90,6422	1344,608	266,2129
	4	49,7114	88,3262	133,1749	173,9259	122,6731	125,6632	227,067	97,7637	65,7159
<b>n-C21</b>	1	NC	397,9594	443,3865	NC	277,3444	456,6589	198,636	243,3139	134,6961
	2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	3	4,6741	225,5301	4,7109	141,5436	224,3408	363,5307	241,3067	117,7609	24,5366
	4	160,702	230,263	243,6694	355,8786	114,9535	199,0623	386,3552	385,0426	257,7998
<b>n-C22</b>	1	NC	184,7607	202,2412	NC	112,7495	98,2487	61,9577	167,182	74,2766
	2	<LD	70,1025	<LD	80,937	7,0766	182,657	63,5127	146,3038	62,1608
	3	5,7854	144,7728	<LD	69,5109	94,6908	246,3222	101,2893	66,542	42,7735
	4	54,487	99,3905	86,9194	150,5252	86,681	89,6607	223,386	123,7951	105,7994
<b>n-C23</b>	1	NC	251,9592	269,0124	NC	364,0137	205,3226	58,1283	420,3863	207,1676
	2	<LD	179,6836	227,8274	276,7398	78,6219	392,2928	126,0462	415,0742	160,9308
	3	6,767	271,5506	<LD	88,7706	201,7076	465,3912	132,5933	75,9549	41,1204
	4	96,501	277,978	298,303	180,374	137,7947	141,3281	291,2066	132,2097	231,3219
<b>n-C24</b>	1	NC	336,9254	396,8332	NC	216,5784	267,9453	74,144	383,1648	149,3997
	2	<LD	<LD	<LD	60,9623	<LD	210,3691	<LD	152,1328	57,6605
	3	7,8171	297,9002	141,4318	100,9106	221,5545	424,0992	159,5084	104,1803	66,6253
	4	74,6039	180,806	214,7647	137,0128	110,7758	124,6818	255,6564	152,0053	164,7656
<b>n-C25</b>	1	NC	595,6313	623,7742	NC	665,9979	545,5636	82,5938	651,3988	258,4404
	2	<LD	345,368	108,493	500,4786	<LD	389,2058	71,2923	529,6808	109,9256
	3	7,9837	560,1404	<LD	207,7073	481,0325	542,9848	183,7577	159,5897	67,4301
	4	191,0442	492,2881	560,2205	262,5562	327,112	331,4911	353,9723	139,1821	408,2352
<b>n-C26</b>	1	NC	277,2686	290,063	NC	226,8714	257,1955	73,8591	424,2251	165,0668
	2	188,8008	<LD	<LD	243,6493	<LD	73,2492	63,6576	255,5675	97,5678
	3	10,0701	417,6794	<LD	117,2987	286,7984	387,7029	162,9353	102,5484	71,143
	4	86,441	152,6009	396,5353	155,1116	127,6718	169,4514	200,2573	122,6678	225,5674
<b>n-C27</b>	1	NC	643,1835	686,2021	NC	668,2845	574,9995	112,7704	478,3883	402,5029
	2	<LD	521,0912	300,3151	655,9217	<LD	280,159	93,5868	562,2464	124,1602
	3	10,9063	697,8305	<LD	373,5602	632,2766	526,4479	211,3266	235,8644	99,3844
	4	264,7401	529,3758	682,1771	368,5314	475,1477	449,991	263,0617	174,3296	564,9864

(conclusão)

Parâmetro	Coleta	PA	PB	PC	PD	PE	PF	PG	PI	PJ
<b>n-C28</b>	1	NC	435,0069	448,8708	NC	347,3659	377,4298	114,4573	530,9991	205,9312
	2	<LD	253,2834	100,6192	440,241	<LD	293,1608	<LD	341,6297	105,5421
	3	<LD	531,0003	131,7877	206,2774	441,9615	548,6899	174,5061	148,058	100,7242
	4	142,9475	208,2496	598,2404	217,4266	190,5136	249,6923	250,0673	136,4819	356,2297
<b>n-C29</b>	1	NC	880,5953	911,7326	NC	921,8043	837,8647	142,572	884,1533	767,6363
	2	<LD	852,517	525,7007	980,8729	77,9576	672,9152	119,8203	822,4325	227,4809
	3	16,1443	1038,928	141,0274	608,2397	917,7716	928,9664	234,3716	391,8096	106,5011
	4	453,5225	731,0545	946,3034	588,5215	645,346	692,7045	601,8297	202,4481	799,2987
<b>n-C30</b>	1	NC	335,3039	399,4365	NC	234,7716	314,4146	135,0391	590,2926	242,2278
	2	<LD	228,0276	217,6641	399,1385	<LD	423,8249	<LD	891,9407	107,2144
	3	<LD	725,1823	222,836	198,8466	1053,605	1436,366	164,1967	129,8284	107,6956
	4	132,1287	194,985	688,9619	495,3748	157,1674	217,8916	470,0933	177,9708	297,0844