

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

ALESSANDRA HONJO IDE

**PRODUTOS FARMACÊUTICOS E DE HIGIENE PESSOAL NO RIO
IGUAÇU E SEUS AFLUENTES**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CURITIBA
2014**

ALESSANDRA HONJO IDE

**PRODUTOS FARMACÊUTICOS E DE HIGIENE PESSOAL NO RIO
IGUAÇU E SEUS AFLUENTES**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós Graduação em Ciência e
Tecnologia Ambiental da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná.
Orientador: Prof. Dr. Júlio César R. de Azevedo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CURITIBA
2014**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

119 Ide, Alessandra Honjo
Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal no Rio Iguaçu e seus afluentes /
Alessandra Honjo Ide. – 2014.
118 f. : il. ; 30 cm

Orientador: Júlio César Rodrigues de Azevedo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2014.
f. 1036-112.

1. Contaminantes emergentes na água. 2. Análise cromatográfica. 3. Água – Qualidade – Bacias hidrográficas – Iguaçu, Rio (PR e Argentina). 4. Águas residuais – Análise – Curitiba, Região Metropolitana de (PR). 5. Micropoluentes. 6. Físico-química. 7. Tecnologia ambiental – Dissertações. I. Azevedo, Júlio César Rodrigues de, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. III. Título.

CDD (22. ed.) 363.7

Biblioteca Central da UTFPR, Campus Curitiba

TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação nº 26

Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal no rio Iguaçu e seus afluentes

por

Alessandra Honjo Ide

Dissertação apresentada às 9 horas do dia 19 de fevereiro de 2014, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, na área de concentração Tecnologias e Processos Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo (Orientador)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Profa. Dra. Danielle Caroline Scnitzler
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Prof. Dr. Bruno José Gonçalves da Silva
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal do Paraná – UFPR

Visto da Coordenação: _____

Prof. Dr. Thomaz Aurélio Pagioro
Coordenador do PPGCTA

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa”

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais Márcia e Jorge e ao meu irmão Felipe
pelo amor, carinho e apoio em todos os
momentos de minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Ao Júlio, não apenas pela orientação, mas também pela amizade e por ter me dado a grande oportunidade de aprender muito em seu laboratório. Obrigada pela confiança e respeito ao longo desses quatro anos trabalhando juntos!

Ao Rodrigo, pelo amor e paciência, além de toda a ajuda com as atividades do laboratório. Muito obrigada por sempre me mostrar o lado bom das coisas!

A todos da Família LEAQUA: Lu, Nai, Rafa, Mizu, Carla, Eliel, Tais, Alexandre, Luma, Li, pela companhia, apoio e carinho. Obrigada Rodrigo, Lu e Nai em especial pela enorme ajuda nas coletas, por estarem comigo nas madrugadas lendo amostras e nos finais de semana no laboratório!

A CAPES pela bolsa de estudos, ao CNPq projeto número 474900/2011 – 8 e a Fundação Araucária.

A banca, professora Danielle e professor Bruno pelas contribuições.

Ao professores do PPGCTA.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para esta conquista!

RESUMO

IDE, Alessandra Honjo. Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal no rio Iguaçu e seus afluentes. 2014. 119 f. Dissertação de mestrado – Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

A qualidade das águas é atualmente um assunto que tem atraído a atenção de pessoas de todas as áreas, especialmente quanto à contaminação dos ambientes aquáticos pelos chamados poluentes emergentes. Esses contaminantes constituem compostos orgânicos ou inorgânicos, sintéticos ou naturais, contidos nos bens de consumo utilizados por toda população e que tem como destino final os corpos aquáticos. O objetivo deste trabalho foi verificar a presença de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (cafeína, ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, cetoprofeno, naproxeno, genfibrozila, fenofibrato, estradiol, etinilestradiol, estrona, 4-metilbenzilideno cânfora, metoxicinamato de octila e octacrileno) no rio Iguaçu, da nascente até sua foz, e em seus principais afluentes na Região Metropolitana de Curitiba. A determinação dos contaminantes emergentes foi realizada utilizando a extração em fase sólida e cromatografia em fase líquida com detector de arranjo de diodos e cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas. Realizou-se validação da metodologia empregada de acordo com os padrões estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária. O método para extração e quantificação dos 13 compostos mostrou-se eficiente para a determinação de 10 desses analitos nas amostras de água. A cafeína foi o composto mais presente nas amostras; o ácido acetilsalicílico foi o produto farmacêutico encontrado em maiores concentrações; o estradiol, o hormônio sexual feminino detectado com maior frequência e o metoxicinamato de octila, o produto de higiene pessoal mais detectado. Os resultados obtidos neste trabalho indicam grande influência antrópica na bacia do Alto Iguaçu, principalmente devido à presença de esgotos domésticos. Observou-se também que as estações de tratamento de esgoto contribuem com a entrada de nutrientes e contaminantes emergentes que não são eficientemente removidos nos tratamentos utilizados. A falta de saneamento básico impacta negativamente na qualidade das águas do rio Iguaçu, que encontra-se altamente degradado devido a influência dos afluentes da Região Metropolitana de Curitiba.

Palavras-chave: Bacia do Alto Iguaçu. Rio Iguaçu. Micropoluentes. Cromatografia. Esgotos domésticos.

ABSTRACT

IDE , Alessandra Honjo . Pharmaceutical and personal care products in Iguaçu River and its tributaries. 2014. 119 f. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

Water quality is a currently subject that has attracted the attention of people from all areas, especially the contamination of aquatic environments by so-called emerging pollutants. These contaminants are organic or inorganic, natural or synthetic compounds, contained in products used throughout the population and that reach water bodies. With this work, we intended to verify the presence of pharmaceuticals and personal care products (caffeine, acetylsalicylic acid, salicylic acid, ketoprofen, naproxen, gemfibrozil, fenofibrate, estradiol, ethinylestradiol, estrone, 4-methylbenzylidencamphor, octylmethoxycinnamate and octacrilene) in Iguaçu River, from source to mouth, and its major tributaries in the Metropolitan Region of Curitiba. The determination of emerging contaminants was done using solid phase extraction and liquid chromatography with diode array detector and gas chromatography tandem mass spectrometry. Validation of the methodology was conducted in accordance with standards established by the Agência Nacional de Vigilância Sanitária. The method for extraction and quantitation of the 13 compounds proved to be efficient for the determination of 10 of these analytes in water samples. Caffeine was the main compound present in the samples; acetylsalicylic acid was the pharmaceutical product founded in the highest concentrations; estradiol, the female sexual hormone more frequently detected and octylmethoxycinnamate, the personal care product longer detected. The results of this study indicate intense anthropogenic influence in the Upper Iguaçu basin, mainly due to the presence of domestic sewage. It was also observed that the wastewater treatment plants contribute to the entry of nutrients and emerging contaminants that are not efficiently removed in the treatments used. The lack of sanitation has a negative impact on water quality of the Iguaçu river, which is highly degraded due to the influence of the tributaries of the Metropolitan Region of Curitiba.

Keywords: Upper Iguaçu River Basin. Iguaçu River. Micropollutants. Chromatography. Wastewater

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais classes e produtos farmacêuticos estudados	21
Tabela 2. Localização dos pontos de coleta na Bacia do Alto Iguaçu	32
Tabela 3. Localização dos pontos de coleta na Bacia do Iguaçu	38
Tabela 4. Compostos orgânicos emergentes estudados	44
Tabela 5. Análises físicas e químicas realizadas nas amostras de água coletadas .	49
Tabela 6. Massa molar, tempos de retenção, fragmentos e energia de colisão (GC-MS/MS)	57
Tabela 7. Resultados do teste de recuperação para a extração em fase sólida	58
Tabela 8. Curvas analíticas, coeficientes de correlação e sensibilidade (HPLC-DAD)	63
Tabela 9. Limites de detecção e quantificação para os compostos analisados por HPLC-DAD	65
Tabela 10. Curvas analíticas, coeficientes de correlação e sensibilidade (GC-MS/MS)	67
Tabela 11. Limites de detecção e quantificação para os compostos analisados por GC-MS/MS	68
Tabela 12. Concentrações de CAF ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)	70
Tabela 13. Concentrações de AAS ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)	73
Tabela 14. Concentrações de AS ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)	76
Tabela 15. Concentrações de NAP ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)	78
Tabela 16. Concentrações de CET ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)	80
Tabela 17. Concentrações de GEN ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)	81
Tabela 18. Concentrações de FEN ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)	83
Tabela 19. Concentrações de E1 ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)	85

Tabela 20. Concentrações de EET ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)	87
Tabela 21. Concentrações de OMC ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)	89
Tabela 22. Concentrações de OD (mg L^{-1}) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)	91
Tabela 23. Parâmetros físicos e químicos das amostras do rio Iguaçu na coleta realizada em jul/12	110
Tabela 24. Parâmetros físicos e químicos das amostras do rio Iguaçu na coleta realizada em nov/12	111
Tabela 25. Parâmetros físicos e químicos das amostras do rio Iguaçu na coleta realizada em fev/13	112
Tabela 26. Parâmetros físicos e químicos das amostras do rio Iguaçu na coleta realizada em set/13	113
Tabela 27. Parâmetros físicos e químicos das amostras da RMC na coleta realizada em nov/12	113
Tabela 28. Parâmetros físicos e químicos das amostras da RMC na coleta realizada em fev/13	114
Tabela 29. Parâmetros físicos e químicos das amostras da RMC na coleta realizada em set/13	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Pontos de amostragem na bacia do Alto Iguaçu	32
Figura 2. Fotos dos pontos de coleta no rio Atuba (AT1, AT2, AT3 e AT4)	33
Figura 3. Fotos dos pontos de coleta no rio Palmital (PA1, PA2 e PA3).....	34
Figura 4. Foto do ponto de coleta no rio Iraí (IR1)	35
Figura 5. Fotos dos pontos de coleta no rio Belém (BL1, BL2 e BL3)	36
Figura 6. Fotos dos pontos de coleta no rio Barigui (BA1, BA2 e BA3)	37
Figura 7. Pontos de amostragem no rio Iguaçu	38
Figura 8. Fotos dos pontos de coleta no rio Iguaçu (IG1, IG2, IG3 e IG4)	39
Figura 9. Fotos dos pontos de coleta no rio Iguaçu (IG5, IG6, IG7, IG8)	40
Figura 10. Fotos dos pontos de coleta no rio Iguaçu (IG9, IG10, IG11, IG12)	41
Figura 11. Fotos dos pontos de coleta no rio Iguaçu (IG13, IG14, IG15, IG16)	42
Figura 12. Estrutura química dos contaminantes emergentes estudados.....	45
Figura 13. Fluxograma da metodologia empregada na extração dos contaminantes emergentes da água.....	47
Figura 14. Cromatogramas obtidos por HPLC-DAD em comprimento de onda de 200 nm com composição de fase móvel em modo isocrático de 40, 50, 60 e 70% de acetonitrila em água para 8 compostos: cafeína, ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, estradiol, cetoprofeno, naproxeno, etinilestradiol e estrona	53
Figura 15. Cromatogramas obtidos por HPLC-DAD para 8 compostos: cafeína (Tr = 2,54 min), ácido acetilsalicílico (Tr = 3,68 min), ácido salicílico (Tr = 4,24 min), estradiol (6,99 min), cetoprofeno (Tr = 8,01 min), naproxeno (Tr = 8,39 min), etinilestradiol (Tr = 8,94 min) e estrona (Tr = 10,4 min)	54
Figura 16. Cromatogramas obtidos por HPLC-DAD em comprimento de onda de 200 nm com variação de pH para 8 compostos: 1-cafeína, 2-ácido acetilsalicílico, 3-ácido salicílico, 4-cetoprofeno, 5-estradiol, 6-naproxeno, 7-etinilestradiol e 8-estrona	55
Figura 17. Cromatogramas obtidos por HPLC-DAD em comprimento de onda de 200 nm para com variação da vazão fase móvel para 8 compostos: 1-cafeína, 2-ácido acetilsalicílico, 3-ácido salicílico, 4-cetoprofeno, 5-estradiol, 6-naproxeno, 7-etinilestradiol e 8-estrona	56

Figura 18. Cromatograma obtido por GC-MS/MS para 5 compostos: genfibrozila (tr = 12,253 min), 4-metilbenzilideno cânfora (tr = 13,186 min), octilmetoxicinamato (tr = 14,664 min), fenofibrato (tr = 16,096 min) e octacrileno (tr = 16,736 min).....	56
Figura 19. Cromatogramas obtidos por HPLC-DAD em 200 nm para o ponto IG16 na coleta de fev/2013 (em vermelho) e para a mistura de padrões puros na concentração de 5 mg L ⁻¹ (em azul) para 8 compostos: 1-cafeína, 2-ácido acetilsalicílico, 3-ácido salicílico, 4-cetoprofeno, 5-estradiol, 6-naproxeno, 7-etinilestradiol e 8-estrona.....	59
Figura 20. Espectro de absorção obtido por HPLC-DAD para a cafeína (λ_{\max} = 273 nm).....	60
Figura 21. Espectro de absorção obtido por HPLC-DAD para o ácido acetilsalicílico (λ_{\max} = 230 nm).....	60
Figura 22. Espectro de absorção obtido por HPLC-DAD para o ácido salicílico (λ_{\max} = 230 nm).....	61
Figura 23. Espectro de absorção obtido por HPLC-DAD para o cetoprofeno (λ_{\max} = 254 nm).....	61
Figura 24. Espectro de absorção obtido por HPLC-DAD para o naproxeno (λ_{\max} = 230nm).....	62
Figura 25. Espectro de absorção obtido por HPLC-DAD para os hormônios sexuais femininos (estradiol, etinilestradiol e estrona) (λ_{\max} = 280 nm).....	62
Figura 26. Curvas analíticas obtidas com soluções-padrão em HPLC-DAD para os 8 compostos: cafeína (CAF), ácido acetilsalicílico (AAS), ácido salicílico (AS), cetoprofeno (CET), naproxeno (NAP), estradiol (E1), etinilestradiol (EET) e estrona (E2).....	64
Figura 27. Cromatogramas obtidos por GC-MS/MS para o ponto IG16 na coleta de fev/2013 (em vermelho) e para a mistura de padrões puros na concentração de 1 mg L ⁻¹ para 5 compostos: genfibrozila (tr = 12,253 min), 4-metilbenzilideno cânfora (tr = 13,186 min), octilmetoxicinamato (tr = 14,664 min), fenofibrato (tr = 16,096 min) e octacrileno (tr = 16,736 min).....	66
Figura 28. Curvas analíticas obtidas com soluções-padrão em GC-MS/MS para os 5 compostos: genfibrozila, fenofibrato, 4-metilbenzilideno cânfora, octilmetoxicinamato, e octacrileno.....	67
Figura 29. Níveis de precipitação, em mm, em Curitiba durante o período de coletas.....	69

Figura 30. Concentrações de CAF ao longo do rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013).....	71
Figura 31. Variação da concentração de AAS ao longo do rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013).....	74
Figura 32. Variação da concentração de AS ao longo do rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013).....	76
Figura 33. Variação da concentração de NAP ao longo do rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013).....	78
Figura 34. Variação da concentração de CET ao longo do rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013).....	80
Figura 35. Variação da concentração de GEN ao longo do rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013).....	82
Figura 36. Variação da concentração de FEN ao longo do rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013).....	84
Figura 37. Variação da concentração de E1 ao longo do rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013).....	86
Figura 38. Variação da concentração de EET ao longo do rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013).....	87
Figura 39. Variação das concentrações de OD (mg L ⁻¹) no rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013).....	92
Figura 40. Variação das concentrações de N-NH ₃ e CAF no rio Iguaçu em set/2013	93
Figura 41. Variação das concentrações de N-NH ₃ na RMC e a relação com a cafeína na coleta de set/2013 (A: Rio Palmital, B: Rio Atuba, C: Rio Belém e D: Rio Barigui).....	94
Figura 42. Variação das concentrações de P-PO ₄ ³⁻ nos rios da bacia do Iguaçu e a relação com os produtos farmacêuticos na coleta de set/2013 (A: Rio Atuba, B: Rio Belém, C: Rio Barigui e D: Rio Iguaçu)	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAS – Ácido acetilsalicílico
- AINEs – Anti-inflamatórios não esteroidais
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- APA – Área de Preservação Ambiental
- AS – Ácido salicílico
- AT – Rio Atuba
- BA – Rio Barigui
- BL – Rio Belém
- BSTFA – N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida
- C18 – Octadecilsilano
- CAF – Cafeína
- CAS – *Chemical Abstracts Service*
- CET – Cetoprofeno
- CIC – Cidade Industrial de Curitiba
- COD – Carbono Orgânico Dissolvido
- DAD – Detector de Arranjo de Diodos (*Diode Array Detector*)
- E1 – Estradiol
- E2 – Estrona
- EET – Etinilestradiol
- EI – Impacto de elétrons
- ETE – Estação de Tratamento de Esgoto
- FEN – Fenofibrato
- GC – Cromatografia em Fase Gasosa (*Gas Chromatography*)
- GEN – Genfibrozila
- HCl – Ácido clorídrico
- HPLC – Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência (*High Performance Liquid Chromatography*)
- IG – Rio Iguaçu
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
- IR – Rio Iraí
- K_{ow} – Coeficiente de partição octanol/água
- LD – Limite de detecção

LEAQUA – Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental
LLE – Extração líquido-líquido (*Liquid liquid extraction*)
LPME – Microextração em fase líquida (*Liquid Phase Microextraction*)
LQ – Limite de quantificação
MRM – Modo de reação múltipla (*Multiple Reaction Mode*)
MS – Espectrometria de massas (*Mass Spectrometry*)
NAP – Naproxeno
NIPTA – Núcleo Interdisciplinar de Pesquisas em Tecnologias Ambientais
N-NH₃ – Nitrogênio amoniacal
N-NO₂⁻ – Nitrito
N-NO₃⁻ – Nitrato
NTU – Unidades Nefelométricas de Turbidez (*Nephelometric Turbidity Unit*)
OC – Octacrileno
OD – Oxigênio dissolvido
OMC – Octilmetilcinamato
ORP – Potencial Redox (*Oxidation Reduction Potencial*)
PA – Rio Palmital
PET – Politereftalato de etileno
pH – Potencial hidrogeniônico
pK_a – Constante de dissociação ácida
P-PO₄³⁻ – Ortofosfato
RMC – Região Metropolitana de Curitiba
SBSE – Extração sortiva em barra de agitação (*Stir Bar Sortive Extraction*)
SPE – Extração em fase sólida (*Solid phase extraction*)
SPME – Microextração em fase sólida (*Solid phase microextraction*)
TDS – Sólidos Totais Dissolvidos (*Total Dissolved Solids*)
TMCS – Trimetilclorosilano
T_r – Tempo de retenção
UV – Ultravioleta
λ_{max} – Comprimento de onda máximo
4-MBC – 4-metilbenzeldeno cânfora

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	x
1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES	18
3.1.1 Produtos Farmacêuticos	19
3.1.1.1 Fármacos ácidos	22
3.1.1.2 Cafeína	22
3.1.1.3 Estrogênios	23
3.1.2 Produtos de Higiene Pessoal	24
3.1.3 Fontes, Destino e Comportamento no Ambiente	24
3.1.4 Efeitos Ecotoxicológicos	25
3.1.5 Métodos Analíticos	27
3.1.6 Validação da Metodologia	29
4 METODOLOGIA	31
4.1 ÁREA DE ESTUDO: AFLUENTES DO RIO IGUAÇU NA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA	31
4.2 ÁREA DE ESTUDO: RIO IGUAÇU	37
4.3 ATIVIDADES EM CAMPO	42
4.4 ANÁLISES LABORATORIAIS	43
4.4.1 Desenvolvimento do Método Analítico para Extração e Quantificação dos Contaminantes Emergentes	43
4.4.1.1 Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência	48

4.4.1.2 Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas	49
4.4.2 Análises Físicas e Químicas	49
4.4.3 Análise do Carbono Orgânico Dissolvido	50
4.4.4 Validação dos Métodos Cromatográficos	50
4.4.4.1 Curva analítica, Linearidade e Sensibilidade	50
4.4.4.2 Seletividade	51
4.4.4.3 Limites de Detecção e Quantificação	51
4.4.4.4 Eficiência da Extração em Fase Sólida	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO ANALÍTICO	52
5.1.1 Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência	52
5.1.2 Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas ..	56
5.1.3 Eficiência da Extração em Fase Sólida	57
5.2 VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS	59
5.2.1 Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência	59
5.2.1.1 Seletividade	59
5.2.1.2 Curva analítica e sensibilidade	63
5.2.1.3 Limites de Detecção e Quantificação	65
5.2.2 Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas ..	65
5.2.2.1 Seletividade	65
5.2.2.2 Curva analítica e sensibilidade	66
5.2.2.3 Limites de Detecção e Quantificação	68
5.3 DETERMINAÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES	68
5.3.1 Cafeína	69
5.3.2 Produtos Farmacêuticos	72
5.3.2.1 Ácido Acetilsalicílico	73
5.3.2.2 Ácido salicílico	75
5.3.2.3 Naproxeno	77
5.3.2.4 Cetoprofeno	79
5.3.2.5 Genfibrozila	81
5.3.2.6 Fenofibrato	83
5.3.3 Hormônios Sexuais Femininos	84
5.3.3.1 Estradiol	84

5.3.3.2 Etinilestradiol	86
5.3.3.3 Estrona	88
5.3.4 Filtros UV	88
5.3.4.1 Metoxicinamato de octila	89
5.3.4.2 Octacrileno	90
5.3.4.3 4- Metilbenzeldeno cânfora.....	90
5.4 OUTROS PARÂMETROS ANALISADOS NA BACIA DO RIO IGUAÇU	90
6 CONCLUSÕES.....	97
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS ESTUDOS.....	99
REFERÊNCIAS	100
ANEXO	110

1 INTRODUÇÃO

A água, um dos bens naturais de maior importância no planeta, é indispensável para muitas das atividades humanas, tais como abastecimento público e industrial, irrigação agrícola, geração de energia, atividades de lazer e recreação e manutenção da vida aquática. Questões relacionadas à quantidade e à qualidade da água têm chamado a atenção de pessoas de todas as áreas do conhecimento quanto a sua preservação.

Com o aumento populacional e os avanços na indústria, novos produtos são lançados no mercado para suprir a demanda dessa população. São alimentos, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, enfim, bens consumidos por toda a população e que fazem parte da vida moderna. Tais produtos têm em sua composição diferentes substâncias químicas que, em muitas vezes, não passaram por estudos prévios que avaliassem suas consequências no meio ambiente.

Depois de consumidas, essas substâncias químicas farão parte dos esgotos domésticos estando no estado *in natura* ou modificadas, que, tendo recebido tratamentos ou não, terão como destino final os corpos hídricos. Assim, os ecossistemas aquáticos acabam sendo o compartimento mais atingido, não somente pela entrada de esgotos com ou sem tratamentos, mas também devido ao escoamento superficial das águas pluviais, afetando a qualidade de vida da biota e da população que dessa água dependem.

Dentro desse contexto, Togola e Budzinski (2007) mostraram que resíduos de produtos farmacêuticos e seus metabólitos têm sido encontrados em corpos aquáticos de diversos países, principalmente, devido a sua incompleta degradação em estações de tratamento de esgotos.

No Brasil, estudos desenvolvidos por Ghiselli e Jardim (2007) e Raimundo (2007) apontaram a presença de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal e interferentes endócrinos na bacia do Rio Atibaia, em Campinas.

Na Região Metropolitana de Curitiba (RMC), a bacia do Alto Iguaçu, que é o principal manancial da região, também sofre com este problema. Ao passar pela RMC, o Rio Iguaçu recebe alta carga de matéria orgânica e nutrientes de origem industrial, do escoamento difuso e principalmente de esgotos domésticos, apresentando elevados índices de degradação (MENDONÇA, 2004).

Devido à existência de grande número de moradias irregulares nas margens dos rios da bacia do Alto Iguaçu não atendidas pelo sistema de saneamento básico e das deficiências dos sistemas de tratamento de esgotos, estima-se que as águas dessa bacia possam estar contaminadas por diversos micropoluentes.

Estudos desenvolvidos na bacia do Alto Iguaçu (MACHADO, 2010; KRAMER, 2012; IDE et al., 2013; OSAWA, 2013) indicaram a presença de contaminantes emergentes, tais como cafeína, produtos farmacêuticos e hormônios sexuais femininos, em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$.

Em um trabalho realizado por Machado (2010), no Rio Atuba, a concentração de 17β -estradiol chegou a $13,45 \mu\text{g L}^{-1}$, de estrona, $1,80 \mu\text{g L}^{-1}$ e de etinilestradiol, $5,90 \mu\text{g L}^{-1}$. Kramer (2012), em seu estudo, encontrou a concentração de $0,73 \mu\text{g L}^{-1}$ de ibuprofeno e $0,26 \mu\text{g L}^{-1}$ de acetaminofeno no rio Belém e $0,28 \mu\text{g L}^{-1}$ de diclofenaco no rio Iguaçu. Ide et al. (2013) quantificaram cafeína e encontraram a concentração de $97,48 \mu\text{g L}^{-1}$ em amostra de água coletada no Rio Belém e $16,31 \mu\text{g L}^{-1}$ no Rio Iguaçu. Osawa (2013) estudou a ocorrência de fármacos anti-hipertensivos e determinou $4,66 \mu\text{g L}^{-1}$ de concentração de metoprolol no rio Atuba.

Com base nesses estudos realizados anteriormente, nota-se que os níveis de concentração detectados encontram-se na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$, requerendo o desenvolvimento de metodologias eficientes para extração de contaminantes emergentes da água, possibilitando sua quantificação para entender o nível de contaminação da Bacia do rio Iguaçu por micropoluentes, que podem estar afetando a qualidade da água utilizada para o abastecimento público da região.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma metodologia para quantificação de alguns contaminantes emergentes em matriz aquática e aplicá-la em amostras do rio Iguaçu e de seus afluentes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver uma metodologia para extração de 13 contaminantes emergentes (cafeína, ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, cetoprofeno, naproxeno, estradiol, etinilestradiol, estrona, genfibrozila, fenofibrato, 4-metilbenzilideno cânfora, metoxicinamato de octila e octacrileno) em amostra aquosa por meio da extração em fase sólida;
- Otimizar métodos cromatográficos para quantificação desses compostos utilizando cromatografia em fase líquida (HPLC-DAD) e cromatografia em fase gasosa (GC-MS/MS);
- Validar os métodos quanto à curva analítica, linearidade, sensibilidade, seletividade e eficiência da extração em fase sólida;
- Aplicar a metodologia desenvolvida em amostras de água superficial do rio Iguaçu e seus afluentes;
- Caracterizar a região por meio de análises físicas e químicas (oxigênio dissolvido, nitrogênio, fósforo e carbono orgânico dissolvido);
- Avaliar a qualidade das águas da bacia do Iguaçu.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

O termo “contaminantes emergentes” é comumente utilizado para designar compostos que não eram considerados ou detectados no meio ambiente e que agora são mais amplamente encontrados, em matrizes aquáticas, no solo ou no ar e que causam preocupação devido a suspeita de causarem efeitos adversos à biota e à espécie humana, mesmo quando presentes em baixas concentrações no meio ambiente, da ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ (GHISELLI; JARDIM; 2007; STUART et al., 2012; JIANG; ZHOU; SHARMA, 2013).

Os contaminantes emergentes abrangem classes de substâncias como produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, indicadores de atividade antrópica, subprodutos industriais, interferentes endócrinos e drogas ilícitas. Apesar de esses compostos terem se tornado alvo de estudos mais recentemente, sua presença no meio ambiente é antiga, uma vez que fazem parte da composição de produtos consumidos há muito tempo por toda a população (DAUGHTON, 2004; BUCHBERGER, 2011). No entanto, a síntese de novos compostos e a mudança no uso e disposição de substâncias já existentes podem gerar novas fontes de contaminantes emergentes no meio ambiente (STUART et al., 2012).

Diariamente, as indústrias, as práticas agrícolas e a população de maneira geral utilizam água e eliminam em seus efluentes inúmeras substâncias químicas, contribuindo para a entrada de poluentes no meio ambiente, que provocam alterações no ciclo da água e, conseqüentemente, na qualidade dos recursos hídricos existentes (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTMANN, 2011).

Existem atualmente cerca de 81 milhões de substâncias químicas conhecidas registradas no *Chemical Abstracts Service* (CAS). Um grande número dessas substâncias é utilizado pela população no seu dia-a-dia, tais como medicamentos, alimentos, fragrâncias e produtos de limpeza. Com o crescimento populacional e a demanda por novos produtos no mercado, para permitir os padrões de consumo e estilo de vida moderno, ocorre a geração de novas substâncias sem antes serem realizados estudos sobre as conseqüências da presença desses compostos no meio ambiente.

Compostos orgânicos têm sido detectados no meio ambiente há mais de 30 anos atrás (NOVÁK et al., 1973; KEITH, 1976; HIGNITE; AZARNOFF, 1977), porém, a partir da década de 1990, o desenvolvimento de novos materiais para a extração desses analitos da água e o avanço das técnicas analíticas possibilitaram melhor sensibilidade e seletividade na análise de tais compostos (TERNES, 1998; HIRSCH et al., 1999; TERNES et al., 1999; STUMPF et al., 1999). Atualmente, o uso de técnicas hífenadas permite a quantificação simultânea de dezenas de compostos (RODIL et al., 2009; BIZKARGUENAGA et al., 2012; HUNTSCHA et al., 2012; WODE et al., 2012).

Embora a poluição ambiental por contaminantes emergentes seja um assunto conhecido e pesquisado em muitos países, diversas questões relacionadas a sua identificação e quantificação, a elucidação dos mecanismos de transformação em matrizes ambientais, a avaliação dos efeitos biológicos dessas substâncias e de seus produtos de degradação e o desenvolvimento de tecnologias para remoção desses compostos ainda não são totalmente esclarecidos (FATTA; MERIÇ; NIKOLAOU, 2011).

3.1.1 Produtos Farmacêuticos

Dentre os contaminantes emergentes, merece destaque a classe dos produtos farmacêuticos. A presença desses compostos no meio ambiente tem causado preocupação, pois apesar de serem encontrados em concentrações traço, não são realizados testes que verifiquem as consequências da exposição humana a baixas concentrações em longo prazo ou o comportamento dos fármacos em misturas (FATTA; MERIÇ; NIKOLAOU, 2011; BUCHBERGER, 2011).

De acordo com Heberer (2002), estudos envolvendo produtos farmacêuticos foram desenvolvidos em diversos países, como Estados Unidos, Áustria, Canadá, Brasil, Croácia, Inglaterra, Alemanha, Itália, Espanha, dentre outros, obtendo concentrações de 80 fármacos na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ em ambientes aquáticos.

Produtos farmacêuticos possuem características que os diferenciam de outros compostos químicos, tais como polimorfismo, entrada no meio ambiente após ser metabolizado, estrutura química complexa, e possibilidade de sofrer ionização em diferentes sítios da molécula (KÜMMERER, 2010). Desta forma, no meio ambiente,

os fármacos podem sofrer sorção em sedimentos e no material particulado, complexação com metais e com matéria orgânica, oxidação química, fotólise, volatilização e biodegradação (FATTA; MERIÇ; NIKOLAOU, 2011).

Todos os produtos farmacêuticos são bioativos, ou seja, foram sintetizados com a finalidade de produzir um efeito específico em um ser vivo. Por isso, a presença desses compostos em ambientes aquáticos deve causar efeitos tóxicos na biota (TOGOLA E BUDZINSKI, 2007).

Após serem consumidos, os fármacos sofrem mudanças estruturais através do organismo de humanos e animais, gerando então metabólitos. O metabolismo de produtos farmacêuticos raramente é completo e é comum a excreção do composto bioativo juntamente com os metabólitos.

Togola e Budzinski (2007) afirmaram que quando um medicamento é consumido, 80% ou mais da droga pode passar pelo organismo sem ser alterada, ou quando é metabolizada, pode gerar metabólitos ainda mais bioativos que a substância original.

Estações de tratamento de esgotos tradicionais utilizam geralmente tratamentos biológicos para remoção da matéria orgânica e nutrientes (LE-MINH et al., 2010). No entanto, tais tratamentos podem não ser suficientes para a degradação dos contaminantes emergentes devido a sua baixa biodegradabilidade (HALLING-SORENSEN et al., 1998; SACHER et al., 2001; GÓMEZ et al., 2007; VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2012). Uma alternativa seria o uso de tratamentos terciários em estações, tais como ozonização, radiação ultravioleta, membranas de filtração e carvão ativado (ANDERSEN et al., 2003).

Outro problema com relação aos fármacos, é que quando não são consumidos, eles são muitas vezes descartados na pia, em vasos sanitários ou então destinados em aterros sanitários comuns, sem ter o tratamento adequado (KUMMERER, 2010).

Além dos produtos farmacêuticos serem um problema por causarem poluição nos ambientes aquáticos, outra consequência é o desenvolvimento de bactérias resistentes a antibióticos devido à presença desses medicamentos na água proveniente de esgotos (BOWER; DAESCHEL, 1999).

Kümmerer (2010) ainda afirma que a contaminação ambiental por produtos farmacêuticos tende a piorar com o passar dos anos, pois com o aumento da

expectativa de vida e, conseqüentemente, aumento populacional, ocorre maior consumo desses produtos.

Mompelat, Bot e Thomas (2009) mostraram que cerca de 160 produtos farmacêuticos e 30 metabólitos têm sido recentemente estudados, divididos em 24 classes. Os grupos mais estudados são: anti-inflamatórios, anticonvulsivantes, antibióticos e reguladores lipídicos os grupos mais estudados (Tabela 1).

Tabela 1. Principais classes e produtos farmacêuticos estudados

Uso terapêutico	Compostos
Antiácidos	Cimetidina e ranitidina
Antianginais	Nifedipina
Antiasmáticos	Albuterol
Antibióticos	Amoxicilina, azitromicina, eritromicina, penicilina, sulfametoxazol, trimetoprim
Anticoagulantes	Varfarina
Anticonvulsantes	Carbamazepina, dilantin, gabapentina, primidona
Antidepressivos	Amitriptilina, diazepam, doxepina, fluoxetina, imipramina, oxazepam
Antidiabéticos	Glibenclamida, metformina
Antifúngicos	Clotrimazol
Antihelmínticos	Ivermectina
Antihipertensivos	Diltiazem, enalapril, valsartana
Antihistamínicos	Difenidramina
Antiinflamatórios	Acetaminofeno, ácido acetilsalicílico, ácido mefenâmico, cetoprofeno, diclofenaco, fenazona, fenoprofeno, ibuprofeno, indometacina, naproxeno, nimesulida
Antineoplásicos	5-fluorouracil, ciclofosfamida, epirubicina, doxorubicina, ifosfamida, metotrexata, tamoxifeno
Betabloqueadores	Atenolol, metopronol, nadolol, pindolol, propranolol, sotalol
Broncodilatadores	Clembuterol, salbutamol, terbutalina
Contraceptivos	Etinilestradiol
Contraste	Gadólínio, iopromida, iomeprol, iohexol, iopamidol, diatrazoato
Diuréticos	Bendroflumetiazida, furosemida
Estimulantes	Anfetamina, cafeína
Estimulantes cardíacos	Digoxina
Hormônios esteroidais	Androstenediona, estradiol, estriol, estrona, progesterona, testosterona
Reguladores lipídicos	Atorvastatina, bezafibrato, clofibrato, fenofibrato, genfibrozila, sinvastatina
Vasodilatadores	Pentofilina

Fonte: Adaptado de Mompelat, Bot e Thomas (2009)

3.1.1.1 Fármacos ácidos

São denominados fármacos ácidos devido à presença do grupo carboxílico em sua molécula. Fazem parte desta classe os anti-inflamatórios não esteroidais e os reguladores lipídicos.

Os anti-inflamatórios não esteroidais possuem amplo espectro de indicações terapêuticas, tais como analgesia, antitermia, antiinflamação, antipirese, profilaxia contra doenças cardiovasculares e são medicamentos utilizados para tratamentos sintomáticos inespecíficos (WANNMACHER; BREDEMEIER, 2004). O uso desses compostos é muito difundido em todo o mundo e continua a crescer, sendo vendido sem prescrição médica. Fazem parte deste grupo medicamentos como ácido acetilsalicílico, paracetamol, ibuprofeno, cetoprofeno, naproxeno, diclofenaco, dentre outros.

Os reguladores lipídicos são medicamentos utilizados no tratamento de distúrbios no metabolismo de lipídios, que podem resultar na elevação do colesterol total, elevação do colesterol associado à lipoproteína de baixa densidade, elevação dos triglicerídeos e/ou diminuição do colesterol ligado à lipoproteína de alta densidade (BRASIL, 2010). Fazem parte deste grupo medicamentos como genfibrozila, fenofibrato, bezafibrato e clofibrato.

3.1.1.2 Cafeína

A cafeína é uma das substâncias mais consumidas em todo o mundo, podendo ser encontrada em alimentos, bebidas, condimentos, cigarros e medicamentos (CHEN et al., 2002). Devido as suas propriedades físico-químicas, tais como sua alta solubilidade em água, baixo coeficiente de partição octanol-água e insignificante volatilidade, a cafeína, após entrar nos ecossistemas aquáticos, tende a permanecer na água (GARDINALI; ZHAO, 2002).

A ocorrência da cafeína em corpos aquáticos indica a presença de esgotos domésticos, uma vez que é um composto cujo consumo é exclusivamente humano (SEILER et al., 1999; FERREIRA, 2005) e tem sido detectada com frequência em diversas áreas de estudo (CHEN et al., 2002; GARDINALI; ZHAO, 2002; WEIGEL;

KUHLMANN; HÜHNERFUSS, 2002; GHISELLI, 2006; PELLER et al., 2006; VERENITCH; LOWE; MAZUMDER, 2006; KURISSERY et al., 2012).

O organismo humano é muito eficiente no metabolismo da cafeína, sendo que somente cerca de 3% do composto original é excretado na urina sem ser metabolizado (GARDINALI; ZHAO, 2002). Porém, a quantidade de cafeína introduzida no meio ambiente é muito maior devido aos descartes de restos de bebidas no efluente doméstico (SEILER et al., 1999).

O tempo de meia-vida estimado para a cafeína no meio ambiente é inferior a 20 horas, sugerindo então a biodegradação como um importante processo no destino desse composto na água (TOXNET, 2013). No entanto, como a entrada de cafeína no meio ambiente é contínua, sua concentração na água não diminui.

3.1.1.3 Estrogênios

Estrogênios, ou hormônios sexuais femininos, são compostos biologicamente ativos sintetizados a partir do colesterol, os quais possuem em sua estrutura o ciclopentanoperidrofenantreno. São responsáveis pelo desenvolvimento de características femininas, essenciais na diferenciação sexual, pré e pós-nascimento, atuam nos sistemas imunológico e cardiovascular, além de influenciarem no comportamento e no metabolismo (RAIMUNDO, 2007; LOPES et al., 2008; MACHADO, 2010). Os estrogênios atuam também nos tecidos reprodutores masculinos, tais como testículos e próstata. No entanto, nos machos, desempenham um papel secundário em relação aos androgênios e seu excesso pode feminizá-los (RAIMUNDO, 2007).

A presença de estrogênios no meio ambiente tem sido investigada devido ao fato de essas substâncias pertencerem a um grupo específico de compostos químicos denominados interferentes endócrinos ou disruptores endócrinos (BILA; DEZOTTI, 2003; SODRÉ et al., 2010).

A Agência Americana de Proteção Ambiental (1997) define um interferente endócrino como “um agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento”.

Os estrogênios podem ter origem natural, como a estrona, o estriol e o estradiol, ou origem sintética, como o etinilestradiol. Esses compostos são as principais fontes de atividade estrogênica em amostras ambientais.

3.1.2 Produtos de Higiene Pessoal

Existem diversas classes de substâncias químicas provenientes de produtos de higiene pessoal que tem como destino final o meio ambiente. Dentre elas, as mais estudadas são: filtros ultravioleta, repelentes de insetos, fragrâncias sintéticas, antimicrobianos e conservantes (BUCKBERGER, 2011).

Os filtros UV orgânicos constituem moléculas com capacidade de absorver a radiação ultravioleta e transformá-las em radiações energéticas inócuas aos seres humanos (BALOGH et al., 2011). São de grande interesse na química ambiental, pois possuem caráter lipofílico e, portanto, possuem potencial para bioacumulação (RODIL; MOEDER, 2008). Além disso, alguns estudos realizados demonstraram que alguns filtros UV apresentam atividade estrogênica em testes *in vitro* e *in vivo* (SCHLUMPF et al., 2001; SCHREURS et al., 2002).

Estes compostos são encontrados não somente em protetores solar, mas também em diversos produtos utilizados diariamente, tais como cremes faciais, loções corporais e produtos para cabelos e podem estar presentes em até 10% da composição (LI et al., 2007).

Os filtros UV podem chegar ao meio ambiente indiretamente por meio de efluentes deficientemente tratados ou diretamente por atividades recreativas na água (DUIRK; BRIDENSTINE; LESLIE, 2013).

3.1.3 Fontes, Destino e Comportamento no Ambiente

Os contaminantes podem chegar até os ambientes aquáticos por meio de fontes pontuais ou difusas. As fontes pontuais são locais de fácil localização, como estações de tratamento de esgotos, fossas sépticas ou mesmo o esgoto bruto. As fontes difusas, por sua vez, costumam ocorrer em áreas extensas e estão

associadas ao escoamento superficial das águas pluviais e lixiviação de compostos do solo.

A ocorrência de fármacos em diversas áreas de estudo (WEIGEL; KALLENBORN; HUHNERFUSS, 2004; GHISELLI, 2006; RAIMUNDO, 2007; MOMPELAT; BOT; THOMAS, 2009; WANG et al., 2011) atesta a não eficiência na remoção desses compostos por estações de tratamento de esgotos (CARBALLA et al., 2007; JONES; VOULVOULIS; LESTER, 2007; GROS et al., 2010), contribuindo para sua persistência no meio ambiente.

Em locais onde a demanda por recursos hídricos é grande, existem captações de água em corpos hídricos receptores de efluentes de estações de tratamento de esgotos, fazendo o reuso da água. Desta forma, se os compostos não são removidos nos processos de tratamento, podem estar presentes na água potável, podendo afetar a saúde humana devido à exposição crônica a essas substâncias (STACKELBERG et al., 2004).

De acordo com Bila e Dezotti (2003), estudos revelaram que a ocorrência de fármacos residuais no meio ambiente pode causar efeitos adversos em organismos aquáticos e terrestres, em qualquer nível da hierarquia biológica, de células a ecossistemas. Porém, ainda não está claro quais organismos são afetados e em que grau (JORGENSEN; HALLING-SORENSEN, 2000).

No entanto, ainda é desconhecido o caminho percorrido por um fármaco no meio ambiente, desde a sua produção até sua total degradação (PEREZ; BARCELÓ, 2007). Os compartimentos ambientais com maior incidência de contaminação são o sedimento e a água, tanto superficial como no subsolo (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009). A possível presença de contaminantes emergentes em águas superficiais e subterrâneas acarreta na necessidade de mais estudos que determinem suas concentrações e seus efeitos tóxicos no meio ambiente.

3.1.4 Efeitos Ecotoxicológicos

O conhecimento da presença dos contaminantes emergentes em águas superficiais, águas subterrâneas e água de consumo humano trouxe a preocupação

sobre os possíveis efeitos tóxicos que esses compostos poderiam causar na biota e na espécie humana.

Estudos ecotoxicológicos têm sido realizados, como mostrou Fent et al. (2006) e Santos et al. (2010), na tentativa de verificar a partir de que concentrações cada produto farmacêutico é capaz de causar efeitos tóxicos nos organismos-teste.

Fent et al. (2006) mostraram que concentrações de 100 mg L⁻¹ de ácido acetilsalicílico são capazes de causar a morte de 50% dos organismos testados. A mesma concentração também apresentou este efeito quando o composto foi o ácido salicílico. Para o naproxeno, a concentração observada foi de 50 mg L⁻¹.

Com relação a efeitos crônicos, Marques et al. (2004) observaram que a partir de 1,8 mg L⁻¹, o ácido acetilsalicílico afetou a reprodução de *Daphnia magna* e *Daphnia longispina*. O genfibrozila, produto farmacêutico utilizado como regulador lipídico, também foi avaliado em testes convencionais de toxicidade com peixes. Este composto foi detectado no plasma sanguíneo dos peixes depois de 14 dias de exposição, em concentração 113 vezes superior a presente na água. Houve redução de 50% da testosterona no plasma desses organismos após exposição de 1,5 e 10 mg L⁻¹ (MIMEAULT et al., 2005).

No entanto, essas pesquisas determinaram a toxicidade sob concentrações muito superiores às encontradas no ambiente natural, que geralmente variam de ng L⁻¹ a µg L⁻¹. Outra questão é que no meio aquático ocorrem inúmeras interações abióticas e bióticas e pouco se sabe sobre os efeitos toxicológicos em baixas concentrações e em longo prazo.

Os hormônios sexuais femininos, por sua vez, causaram efeitos tóxicos mesmo sob baixas concentrações, comparáveis às encontradas nos ambientes aquáticos. Peixes expostos a efluentes de estações de tratamento de esgotos na Inglaterra apresentaram efeitos adversos no sistema reprodutor, como a presença de órgãos femininos e masculinos simultaneamente (JOBILING et al., 1998).

Pawlowski et al. (2004) e Parrot e Blunt (2005) realizaram testes com concentração de etinilestradiol de 1 ng L⁻¹ e observaram diminuição de taxas reprodutivas, diminuição de características masculinas em peixes machos e aumento da população feminina. Sob concentrações maiores desse hormônio (3,5 ng L⁻¹), os peixes se tornaram totalmente feminizados.

Alguns produtos de higiene pessoal, tais como os filtros ultravioleta utilizados em formulações de protetores solar, também foram reportados como causadores de

efeitos adversos na atividade hormonal, em testes *in vivo* e *in vitro*, afetando a reprodução de peixes (CHRISTEN; ZUCCHI; FENT, 2011).

Vale ressaltar também que a maioria dos testes ecotoxicológicos é realizada considerando-se o efeito de um único composto em determinado organismo. No entanto, no meio ambiente, os contaminantes ocorrem em uma mistura complexa de diferentes substâncias, metabólitos e produtos de transformação (SANTOS et al., 2010). Algumas pesquisas (CLEUVERS, 2003; DELORENZO; FLEMING, 2008) mostraram que os efeitos de misturas são diferentes dos efeitos causados por um composto isoladamente, mas dados mais completos ainda são escassos na literatura.

Diariamente, diversos contaminantes emergentes têm como destino os ecossistemas aquáticos em todo o mundo, mas ainda faltam legislações que contemplem a presença desses compostos no meio ambiente. Uma das razões é a falta de dados que caracterizem os níveis de contaminação dos ambientes e de estudos conclusivos sobre efeitos tóxicos crônicos que tais compostos podem causar. Portanto, torna-se necessário o desenvolvimento de mais pesquisas abordando este assunto a fim de compreender melhor a dinâmica desses poluentes no meio ambiente, bem como os níveis seguros de exposição, para tentar preservar a fauna e a flora.

3.1.5 Métodos Analíticos

A detecção e quantificação de micropoluentes em águas naturais, como os fármacos, em níveis traço, só é possível devido aos avanços nas técnicas analíticas ocorridos nas últimas décadas (FATTA et al., 2007). De acordo com Weigel, Kallenborn e Hühnerfuss (2004), a extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction – SPE*) é o método mais utilizado na extração e pré-concentração desses compostos de matrizes ambientais. Para separação, emprega-se normalmente a cromatografia líquida ou gasosa, que, quando acoplada a um ou mais detectores de massas, permite detecções com alta seletividade e sensibilidade (LIN; CHEN; DING, 2005). No caso do uso da cromatografia gasosa, um agente derivatizante normalmente é empregado, devido à existência de diversos grupos funcionais que tornam os compostos altamente polares (TERNES, 2001).

Há vários estudos realizados comparando resultados obtidos com diferentes equipamentos, tanto para cromatografia líquida como para a gasosa, e o uso diferentes detectores (FERRÉ et al., 2001; TERNES, 2001; PETROVIC et al., 2002). Ultimamente, técnicas hífenadas como o uso da cromatografia acoplada à espectrometria de massas (LC-MS, LC-MS/MS, GC-MS e GC-MS/MS) tem sido as mais utilizadas, pois oferecem baixos limites de quantificação e alta seletividade e sensibilidade (FATTA et al., 2007).

Além da instrumentação, é de fundamental importância a etapa de preparo da amostra. Para os fármacos contendo grupos ácidos, como é o caso de alguns compostos desta pesquisa, existentes predominantemente na forma ionizada, torna-se necessária a acidificação da água para que os grupos carboxílicos e hidroxilas estejam protonados (TERNES, 2001; RENEW E HUANG, 2004). A presença de material em suspensão na amostra pode reduzir a eficiência da extração dos compostos. Portanto, é preciso filtrar a água, normalmente em membranas 0,45 µm ou 0,20 µm de fibra de vidro ou acetato de celulose (FATTA et al., 2007).

Vários tipos de extração podem ser empregadas, tais como a microextração em fase sólida (*Solid Phase Microextraction* – SPME), a microextração em fase líquida (*Liquid Phase Microextraction* – LPME), a extração sortiva em barra de agitação (*Stir Bar Sorptive Extraction* – SBSE) e a extração líquido-líquido (*Liquid liquid Extraction* – LLE). No entanto, a extração em fase sólida (SPE) é a mais utilizada (HIRSCH et al., 1998; HIRSCH et al., 1999; KOLPIN et al., 2002).

Na SPE, diferentes fases estacionárias podem ser utilizadas, tais como sílica, alumina, carbono grafitizado, florissil e resinas (SUPELCO, 1998). Dentre os sorbentes, o octadecilsilano, C18, é o mais usado, principalmente em análises multi-resíduo, pois oferece boa recuperação para a maioria dos compostos.

O tipo de extração a ser realizado, bem como o equipamento utilizado para a detecção dos micropoluentes, são escolhas a serem realizadas de acordo com as possibilidades existentes no laboratório. O importante é que, independente da metodologia a ser utilizada, o método deve ser validado para assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos.

3.1.6 Validação da Metodologia

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a validação deve garantir, por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados. Porém, para o caso dos contaminantes emergentes em matrizes aquáticas, não existe ainda uma metodologia padrão que deva ser aplicada, nem legislação que estabeleça níveis de confiança que garantam a preservação da vida aquática (RAIMUNDO, 2007).

No Brasil, existem duas agências credenciadoras que são responsáveis por verificar a competência dos laboratórios de ensaio. A ANVISA e o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). Na Resolução ANVISA número 899, de 29 de maio de 2003, estão apresentados os parâmetros de validação e seus respectivos limites que garantam confiabilidade dos resultados obtidos por determinado método para a determinação de fármacos em produtos farmacêuticos (ANVISA, 2003). A Resolução ANVISA número. 475, de 19 de março de 2002 é aplicada a métodos bioanalíticos para a determinação quantitativa de fármacos e/ou seus metabólitos em matrizes biológicas (ANVISA, 2002). O INMETRO disponibiliza um documento guia, mais abrangente, para o procedimento de validação de métodos analíticos, o INMETRO DOQ-CGCRE- 008, de março de 2003, o qual sugere uma conduta de validação sendo aberto a interpretação e adaptação do analista de acordo com o método a ser usado (INMETRO, 2003).

Segundo ANVISA (2002), os principais parâmetros requisitados para a validação da metodologia são:

- (a) Seletividade e especificidade, capacidade de detectar o analito de interesse na presença de outros componentes da matriz;
- (b) Curva analítica, dados da equação da regressão linear, o coeficiente de correlação e a concentração estimada dos calibradores (soluções-padrão);
- (c) Intervalo de trabalho, faixa que proporciona a determinação do menor e maior valor com exatidão e precisão, dentro da linearidade do método;
- (d) Linearidade, capacidade de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito;

(e) Sensibilidade, capacidade da metodologia em diferenciar duas concentrações próximas de um mesmo analito;

(f) Exatidão, concordância entre o valor real da amostra e o calculado pelo método analítico;

(g) Precisão, avaliação do desvio padrão das medidas de uma mesma amostra por meio da reprodutibilidade e repetitividade.

(h) Limite de detecção, menor concentração do analito passível de detecção;

(i) Limite de quantificação, menor concentração do analito quantificável com exatidão e precisão aceitáveis;

(j) E robustez, medida da capacidade de um método em manter-se inalterado sob pequenas modificações.

Assim, ao atingir todas essas etapas, a metodologia proposta está apta a ser utilizada para a finalidade proposta.

4 METODOLOGIA

4.1 ÁREA DE ESTUDO: AFLUENTES DO RIO IGUAÇU NA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA

A bacia do Alto Iguaçu (Figura 1) faz parte da Bacia do Rio Iguaçu, que integra a bacia do Paraná. A Bacia do Alto Iguaçu tem suas nascentes junto à Serra do Mar, cujo rio principal estende-se por aproximadamente 90 km até o limite da Região Metropolitana de Curitiba, com uma área de drenagem de cerca de 3.000 km². A população pertencente à bacia é de aproximadamente 3 milhões de habitantes, distribuídos em 14 municípios. A bacia em estudo concentra aproximadamente 25% da população total e 30% da população urbana do estado, com baixos índices de atendimento e tratamento de esgoto (PORTO et al., 2007).

A bacia do Alto Iguaçu possui área de 565 km² e está dividida em 26 sub-bacias principais. Na porção leste da bacia encontram-se as nascentes dos afluentes da margem esquerda do Iguaçu. Estes possuem características de qualidade da água mais preservadas com relação aos afluentes da margem direita, pois trata-se de uma região que faz divisa com a Serra do Mar, onde existem áreas de proteção ambiental e, portanto, com menor densidade populacional.

Com relação aos rios formadores da margem direita do Iguaçu, estes cortam a cidade de Curitiba e região metropolitana, recebendo toda a carga proveniente da poluição difusa e de efluentes domésticos e/ou industriais que contribuem para a poluição do rio Iguaçu. Essa região é, portanto, a que necessita de maiores controles e monitoramento dos recursos hídricos e é onde se localizam os pontos de coleta desse estudo.

A Bacia do Alto Iguaçu foi escolhida como área de estudo por possuir diversos mananciais com alto potencial para abastecimento humano, porém vem apresentando elevados índices de degradação e crescente ocupação antrópica, principalmente nas margens dos rios.

Foram estudados no total 14 pontos em afluentes do rio Iguaçu, localizados na bacia do Alto Iguaçu (Figura 1), sendo quatro pontos no Rio Atuba (AT1, AT2, AT3 e AT4), um ponto no Rio Iraí (IR1) três pontos no Rio Palmital (PA1, PA2 e PA3), três pontos no Rio Belém (BL1, BL2 e BL3) e três pontos no Rio Barigui (BA1,

BA2 e BA3). Na Tabela 2 constam as coordenadas de cada ponto amostrado nos diferentes rios.

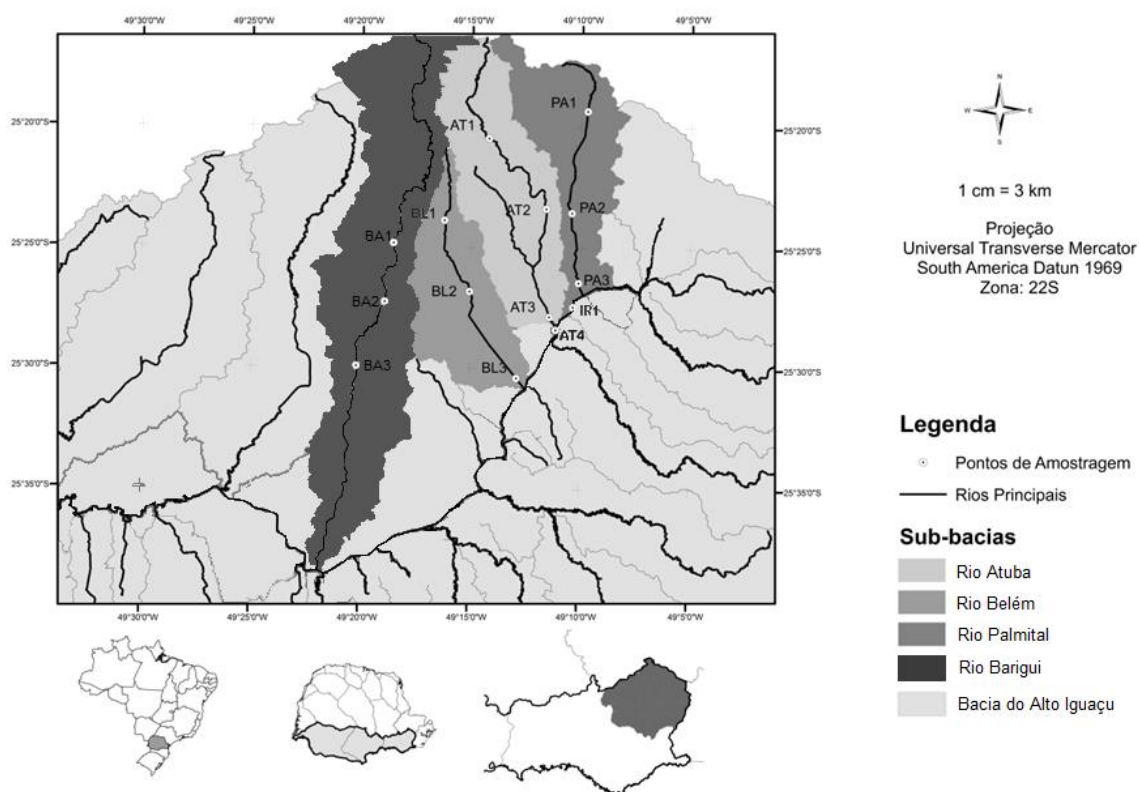


Figura 1. Pontos de amostragem na bacia do Alto Iguaçu
Fonte: Adaptado de SUDERHSA (2000)

Tabela 2. Localização dos pontos de coleta na Bacia do Alto Iguaçu

Ponto	Latitude	Longitude	Município
AT1	25°20'30.99" S	49°14'14.69" O	Almirante Tamandaré
AT2	25°23'25.00" S	49°11'36.60" O	Curitiba
AT3	25°27'53.73" S	49°11'25.56" O	Curitiba
AT4	25°28'25.81" S	49°11'7.90" O	Curitiba
IR1	25°19'21.67" S	49° 9'45.78" O	Pinhais
PA1	25°23'35.06" S	49°10'26.18" O	Colombo
PA2	25°26'28.84" S	49°10'6.43" O	Pinhais
PA3	25°23'55.46" S	49°16'14.44" O	Pinhais
BL1	25°26'51.93" S	49°15'4.10" O	Curitiba
BL2	25°30'26.58" S	49°12'54.22" O	Curitiba
BL3	25°30'26.58" S	49°12'54.22" O	Curitiba
BA1	25°25'52.46" S	49°18'47.51" O	Curitiba
BA2	25°27'54.09" S	49°19'12.81" O	Curitiba
BA3	25°30'53.40" S	49°20'18.56" O	Araucária

A sub-bacia do rio Atuba possui 128,6 km² de área de drenagem e encontra-se altamente degradada, não sendo mais utilizada para captação de água. O rio Atuba possui suas nascentes no município de Colombo, entrando ao norte de Curitiba e percorre 23 km dentro da cidade. Em seu trajeto recebe alta carga de esgotos domésticos devido à ocupação irregular de suas margens e falta de mata ciliar.

A Figura 2 mostra as fotos dos pontos de coleta localizados no rio Atuba. O ponto AT1 localiza-se no município de Almirante Tamandaré e foi o local menos impactado neste rio. O ponto AT2 localiza-se na divisa entre Curitiba e Colombo. O ponto AT3 fica localizado na divisa entre Curitiba e Pinhais. O ponto AT4 fica à jusante da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Atuba-Sul.



Figura 2. Fotos dos pontos de coleta no rio Atuba (AT1, AT2, AT3 e AT4)

Fonte: autoria própria

A sub-bacia do rio Palmital, com 93 km² de área, tem suas nascentes em Colombo e sua foz em Pinhais, no rio Iraí (ANDREOLI et al., 1999). O rio Palmital enfrenta problemas de assoreamento em seu leito, principalmente devido às ocupações irregulares e falta de mata ciliar.

A Figura 3 mostra fotos dos pontos de coleta no rio Palmital. O ponto PA1 localiza-se numa área rural em Colombo, próxima a sua nascente e foi o ponto mais preservado deste rio. O ponto PA2 está localizado em Pinhais, nas proximidades da Vila Zumbi, um aglomerado urbano com mais de 2 mil habitações desprovidas de estrutura de coleta e tratamento de esgoto. O ponto PA3, também em Pinhais, sofre alta influência da urbanização e em períodos de chuva, ocorrem fortes inundações na região.



Figura 3. Fotos dos pontos de coleta no rio Palmital (PA1, PA2 e PA3)

Fonte: autoria própria

A sub-bacia do rio Iraí drena uma área equivalente a 113 km², conta com o reservatório do Iraí, utilizado para abastecimento público de água e para contenção de cheias e possui uma Área de Preservação Ambiental (APA) (ANDREOLI et al., 1999). É um dos rios mais importantes da bacia do Alto Iguaçu, pois após o encontro com o rio Atuba formará o rio Iguaçu. O ponto coletado no rio Iraí, IR1, Figura 4, localiza-se em Pinhais, após a entrada do rio Palmital.



Figura 4. Foto do ponto de coleta no rio Iraí (IR1)

Fonte: autoria própria

O rio Belém é o único rio que possui nascente e foz dentro de Curitiba, passando por 37 bairros, de norte a sul, estando poluído na maior parte do seu trajeto.

A sub-bacia do rio Belém possui 42 km² de extensão e apresenta-se altamente degradada devido a problemas como a falta de esgotamento sanitário e a presença de inúmeras moradias irregulares. O rio Belém foi quase totalmente canalizado para dar espaço a construções no centro de Curitiba.

A Figura 5 mostra fotos dos pontos de coleta no rio Belém. O BL1 foi o ponto de coleta menos impactado neste rio, localizado nas proximidades do Parque São Lourenço. O ponto BL2 fica dentro da Vila das Torres e apresenta poluição por deficiência de esgotamento sanitário, resíduos sólidos e ocupações desordenadas e irregulares. O ponto BL3, localizado próximo ao Parque Náutico, a montante da ETE Belém, encontra-se também muito degradado, após passar pelo centro da cidade de Curitiba e receber esgotos domésticos de diversos bairros.



Figura 5. Fotos dos pontos de coleta no rio Belém (BL1, BL2 e BL3)

Fonte: autoria própria

A bacia do rio Barigui possui uma área de drenagem de 279 km². Suas nascentes estão localizadas no município de Almirante Tamandaré e sua foz situa-se em Araucária, no rio Iguaçu. Possui 66 km de extensão, percorre 18 bairros dentro de Curitiba e sua bacia foi caracterizada pela grande quantidade e diversidade de indústrias, principalmente, devido à Cidade Industrial de Curitiba (CIC). O rio Barigui forma os lagos dos parques Barigui e Tingui, locais em que encontra-se mais preservado.

A Figura 6 mostra fotos dos pontos de amostragem no rio Barigui. O ponto BA1 localiza-se na saída da lagoa do Parque Barigui, sendo o ponto mais preservado deste rio. O ponto BA2 localiza-se a jusante da Estação de Tratamento de Esgoto Santa Quitéria e o ponto BA3 localiza-se na CIC.



Figura 6. Fotos dos pontos de coleta no rio Barigui (BA1, BA2 e BA3)

Fonte: Autoria própria

4.2 ÁREA DE ESTUDO: RIO IGUAÇU

O rio Iguaçu tem sua nascente na Região Metropolitana de Curitiba, da união das águas do rio Iraí com o rio Atuba, sendo o maior rio do estado do Paraná, com 1275 km de extensão (NAHON, 2006).

A bacia do rio Iguaçu abrange, com seus 98 afluentes, 70.799 km², dos quais mais de 57 mil estão em território paranaense e o restante em Santa Catarina. Nas cabeceiras da bacia, onde se situa a área metropolitana de Curitiba, existe grande concentração populacional e atividades industriais, comerciais e de serviços. No interior predomina a agropecuária, com maior destaque para as culturas de soja e trigo, e pastagens (SETTI et al., 2001).

Foram realizadas coletas em 16 pontos no rio Iguaçu, desde sua nascente até a foz, para verificar a influência dos efeitos da urbanização em Curitiba e região metropolitana nas águas do rio Iguaçu (Figura 7).

Na Tabela 3 constam as coordenadas de cada ponto amostrado ao longo do Rio Iguaçu.

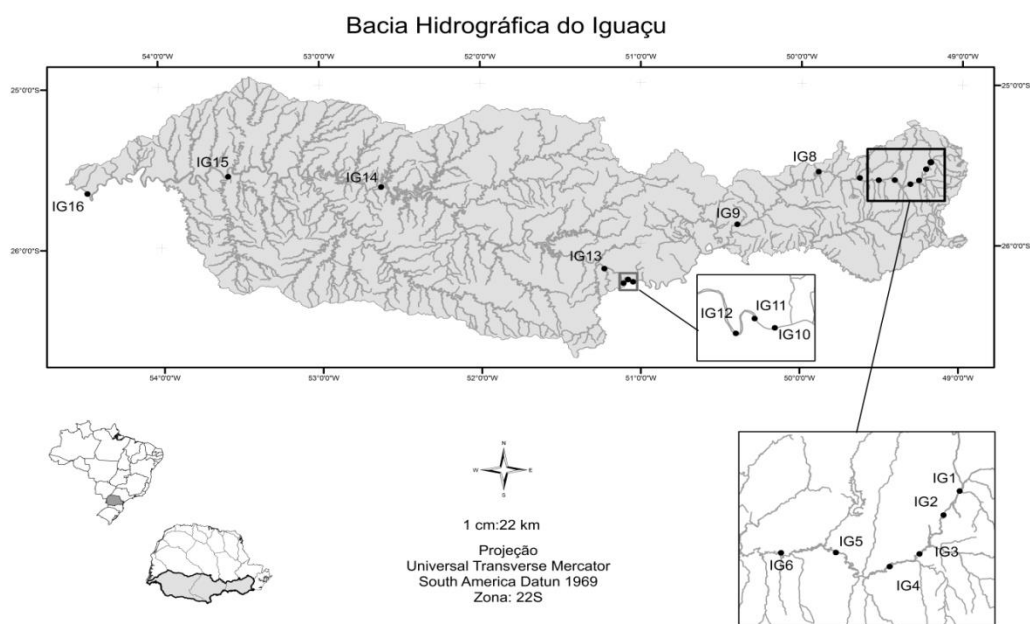


Figura 7. Pontos de amostragem no rio Iguaçu

Fonte: Adaptado de SUDERHSA (2000)

Tabela 3. Localização dos pontos de coleta na Bacia do Iguaçu

Ponto	Latitude	Longitude	Município
IG1	25°29'5.20" S	49°11'25.68" O	Curitiba
IG2	25°31'42.10" S	49°13'8.50" O	São José dos Pinhais
IG3	25°35'57.49" S	49°15'41.61" O	São José dos Pinhais
IG4	25°35'16.83" S	49°37'53.72" O	Fazenda Rio Grande
IG5	25°35'54.33" S	49°24'48.87" O	Araucária
IG6	25°36'1.52" S	49°30'49.63" O	Araucária
IG7	25°35'17.2" S	49°37'53.84" O	Balsa Nova
IG8	25°33'1.15" S	49°53'21.78" O	Porto Amazonas
IG9	25°52'54.5" S	50°23'44.1" O	São Mateus do Sul
IG10	26°15'0.0" S	51°6'33.60" O	União da Vitória
IG11	26°13'25.1" S	51°4'53.92" O	União da Vitória
IG12	26°15'3.28" S	51°6'5.89" O	União da Vitória
IG13	26°10'39.71" S	51°10'26.47" O	Porto Vitória
IG14	25°38'29.88" S	52°37'20.53" O	Saudade do Iguaçu
IG15	25°33'49.68" S	53°34'34.80" O	Realeza
IG16	25°39'11.84" S	54°27'23.65" O	Foz do Iguaçu

O ponto IG1 foi coletado no Marco Zero do rio Iguaçu, local onde este rio nasce, localizado em Curitiba quando as águas do rio Iraí se misturam com as do rio Atuba (Figura 8). Na mesma Figura são mostrados os locais de coleta nos pontos IG2, onde ocorre o deságue do rio Belém no rio Iguaçu em São José dos Pinhais, após a saída do efluente da Estação de Tratamento de Esgoto Belém; IG3, nesse mesmo município, após o despejo do efluente da Estação de Tratamento de Esgoto Padilha-Sul e IG4, na ponte da BR-116, na divisa entre Curitiba e Fazenda Rio Grande.



Figura 8. Fotos dos pontos de coleta no rio Iguaçu (IG1, IG2, IG3 e IG4)

Fonte: Autoria própria

Na Figura 9 constam fotos dos pontos de coleta IG5, IG6, IG7 e IG8. O ponto IG5 localiza-se no Parque das Pontes, em Araucária e sofre influência da Estação de Tratamento de Esgoto Cachoeira, que tem o rio Iguaçu como corpo receptor; o ponto IG6 fica neste mesmo município, no bairro Guajuvira. O ponto IG7 localiza-se no município de Balsa Nova e o IG8, em Porto Amazonas.



Figura 9. Fotos dos pontos de coleta no rio Iguaçu (IG5, IG6, IG7, IG8)

Fonte: Autoria própria

Na Figura 10 constam as fotos dos locais de coleta nos pontos IG9, IG10, IG11 e IG12. O ponto IG9 localiza-se em São Mateus do Sul. Os demais ficam todos em União da Vitória, sendo o IG10 na captação de água para abastecimento público da cidade, o IG11 no centro da cidade e o IG12 após a Estação de Tratamento de Esgoto de União da Vitória.



Figura 10. Fotos dos pontos de coleta no rio Iguazu (IG9, IG10, IG11, IG12)

Fonte: Autoria própria

Na Figura 11 são mostrados os pontos de coleta IG13, IG14, IG15 e IG16. O ponto IG13 localiza-se no município de Porto Vitória. O ponto IG14 fica entre os reservatórios de Salto Segredo e Santiago, o IG15 após o reservatório de Salto Caxias e o IG16, antes do deságue do rio Iguazu no rio Paraná, após as Cataratas do Iguazu.



Figura 11. Fotos dos pontos de coleta no rio Iguaçu (IG13, IG14, IG15, IG16)

Fonte: Autoria própria

4.3 ATIVIDADES EM CAMPO

Para esse estudo foram realizadas três coletas na Bacia do Alto Iguaçu (nov/12, fev/2013 e set/2013) e quatro coletas no rio Iguaçu da nascente até sua foz (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013).

As amostras de água foram coletadas superficialmente utilizando-se uma garrafa de Van Dorn com capacidade para 5 L e armazenadas em garrafas PET de 500 mL para análises físicas e químicas, previamente descontaminadas com solução de HCl 5% v/v. As amostras destinadas a extração dos contaminantes emergentes foram armazenadas em garrafas tipo âmbar com volume de 1 L, previamente descontaminadas com solução de detergente extran 5% v/v.

Depois de coletadas, todas as amostras foram transportadas em caixas térmicas com gelo até o laboratório.

Em campo, foram medidos temperatura da água, concentração de oxigênio dissolvido, saturação de oxigênio, pH, potencial de oxido-redução, resistividade, sólidos totais dissolvidos, salinidade e condutividade elétrica, utilizando uma sonda multiparâmetros marca Hanna modelo HI9828. A turbidez foi medida com o turbidímetro marca Hanna modelo HI98703.

As amostras coletadas no rio Iguaçu, após a Região Metropolitana de Curitiba, tiveram alguns parâmetros analisados em campo (nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato e ortofosfato), no laboratório móvel montado no local de hospedagem durante a viagem. A filtração e a extração em fase sólida dos micropoluentes dessas amostras também foram realizadas em campo.

4.4 ANÁLISES LABORATORIAIS

Todas as análises laboratoriais das amostras coletadas na Região Metropolitana de Curitiba foram realizadas imediatamente após a chegada ao laboratório, desde as análises físicas e químicas às extrações dos micropoluentes.

As análises foram realizadas no Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA) e no Núcleo Interdisciplinar de Pesquisa em Tecnologias Ambientais (NIPTA) da UTFPR.

4.4.1 Desenvolvimento do Método Analítico para Extração e Quantificação dos Contaminantes Emergentes

A etapa de desenvolvimento do método analítico consistiu em adaptar um procedimento de extração capaz de isolar 13 compostos de interesse em matrizes aquáticas de forma simultânea e identifica-los e quantifica-los por cromatografia gasosa ou cromatografia líquida de alta eficiência.

Apesar de existirem diversos artigos publicados com diferentes metodologias de determinação de contaminantes emergentes, não existe nenhum método oficial convalidado para a determinação desses compostos em matrizes aquáticas. Além disso, não foi encontrado na literatura nenhum método que contemplasse a análise

desses 13 compostos, pertencentes a diferentes classes de contaminantes, a partir de uma mesma amostra com único procedimento de extração.

Na Tabela 4 e na Figura 12 constam os compostos emergentes estudados com suas respectivas classes, equipamento utilizado para quantificação e algumas propriedades físico-químicas.

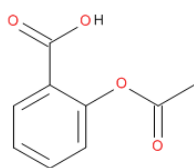
Tabela 4. Compostos orgânicos emergentes estudados

Composto	Sigla	Classe	Quantificação	log K _{ow}	pK _a
Cafeína	CAF	Estimulante	HPLC-DAD	0,01	10,4
Ácido acetilsalicílico	AAS	Analgésico	HPLC-DAD	1,19	3,50
Ácido salicílico	AS	Metabólito	HPLC-DAD	2,25	2,97
Cetoprofeno	CET	Analgésico	HPLC-DAD	3,12	4,50
Naproxeno	NAP	Analgésico	HPLC-DAD	3,18	4,20
Estradiol	E1	Interferente endócrino	HPLC-DAD	3,94	10,6
Etinilestradiol	EET	Interferente endócrino	HPLC-DAD	4,12	10,4
Estrona	E2	Interferente endócrino	HPLC-DAD	3,43	10,5
Genfibrozil	GEN	Regulador lipídico	GC-MS/MS	4,77	4,70
Fenofibrato	FEN	Regulador lipídico	GC-MS/MS	5,19	NE
4-metilbenzilideno cânfora	4-MBC	Filtro UV	GC-MS/MS	5,92	NE
Octilmetoxicinamato	OMC	Filtro UV	GC-MS/MS	5,80	NE
Octocrileno	OC	Filtro UV	GC-MS/MS	6,88	NE

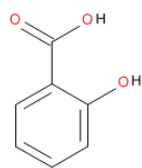
Referências: HANSCH et al., 1995; RODIL E MOEDER, 2008; BEHERA et al., 2009; KASPRZYK-HORDERN et al., 2009; RATOLA et al., 2012. Nota: NE = não existente

As propriedades físico-químicas dos compostos influenciam no seu comportamento no meio ambiente. Substâncias com altos valores de K_{ow}, mais lipofílicas, acumulam-se nos tecidos gordurosos da biota e podem sofrer biomagnificação. O pK_a, ou constante de dissociação, determina a tendência da substância se dissociar no meio aquoso.

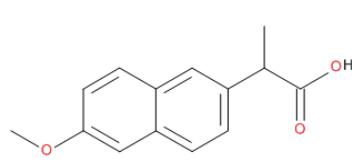
Assim, os contaminantes podem ser divididos em três grandes grupos: os lipofílicos, que possuem alto valor de K_{ow}, como os filtros ultravioleta, os reguladores lipídicos e os hormônios sexuais femininos; os básicos ou não-iônicos, como a cafeína, e os compostos ácidos, que são iônicos, tendem a se dissociar no meio aquoso e apresentam hidrofiliabilidade, como o ácido acetilsalicílico, o naproxeno e o cetoprofeno.



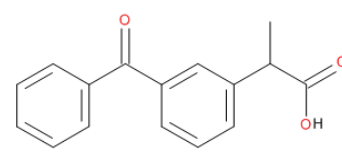
Ácido acetilsalicílico



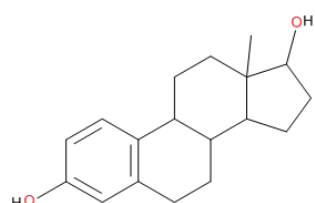
Ácido salicílico



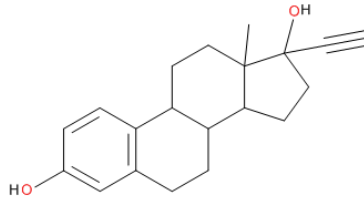
Naproxeno



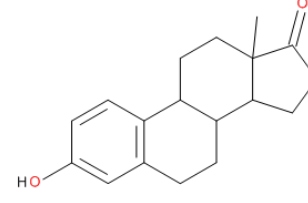
Cetoprofeno



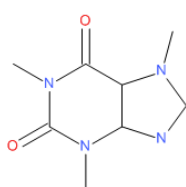
Estradiol



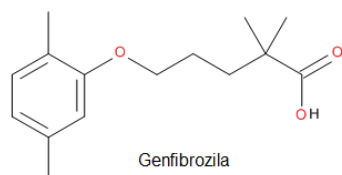
Etinilestradiol



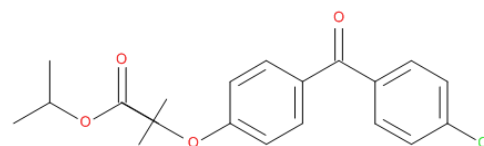
Estrona



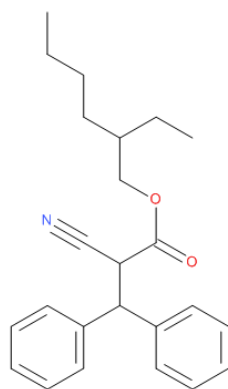
Cafeína



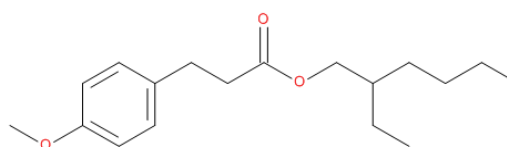
Gemfibrozila



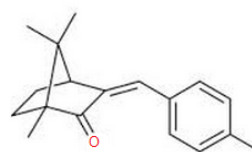
Fenofibrato



Octacrileno



Metoxicinamato de octila



4-metilbenziledeno cânfora

Figura 12. Estrutura química dos contaminantes emergentes estudados

Utilizou-se a SPE como método para extração dos analitos das amostras aquosas. Esta etapa visou não somente a extração dos compostos da água, mas também o isolamento, pré-concentração dos analitos e separação dos compostos de interesse de outras espécies que pudessem interferir na análise.

Utilizou-se uma metodologia capaz de extrair simultaneamente os 13 compostos da água. A Figura 13 mostra o fluxograma resumindo todas as etapas seguidas na metodologia empregada.

Foi utilizado volume de 1,0 litro de amostra para a extração dos compostos orgânicos emergentes. Primeiramente a amostra foi filtrada em membranas de acetato de celulose 0,45 µm para remover o material particulado. Em seguida, o pH foi ajustado para 3 por meio da adição de HCl 6 mol.L⁻¹ com a finalidade de protonar os grupos carboxílicos e hidroxilas dos analitos.

A extração em fase sólida foi realizada utilizando-se cartucho de octadecilsilano, C18, pré-condicionado com 6 mL de hexano, 6 mL de acetato de etila, 6 mL de metanol e 6 mL de água ultrapura com pH ajustado para 3. A etapa de condicionamento dos cartuchos tem como objetivo disponibilizar os sítios ativos da fase sólida para adsorver os analitos da amostra.

As amostras passaram pelos cartuchos com um fluxo de 12 a 15 mL min⁻¹ e na sequência foram secas com nitrogênio gasoso por 10 min. A eluição dos analitos foi realizada com três porções de 4 mL de acetonitrila, recolhidas em balões de fundo redondo. As amostras foram então levadas à secura no rotaevaporador e reconstituídas com 1 mL de acetonitrila, sendo a seguir submetidas ao equipamento de ultrassom por 30 segundos. A partir desse extrato, metade foi destinada a análise por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC-DAD) e a outra metade, a análise por cromatografia em fase gasosa (GC-MS/MS).

As amostras analisadas por cromatografia em fase gasosa foram derivatizadas, uma vez que um dos compostos de interesse, o genfibrozila, não é um composto volátil. A derivatização, que consistiu em uma reação de sililação, foi realizada por meio da adição de 50 µL de N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) + 1% trimetilclorosilano (TMCS) a 100 µL de amostra seca em *inserts* de vidro. Os *vials* com os *inserts* foram mantidos em estufa a 60°C por 30 minutos e em seguida foram adicionados 50 µL de acetato de etila, estando assim prontos para a injeção.

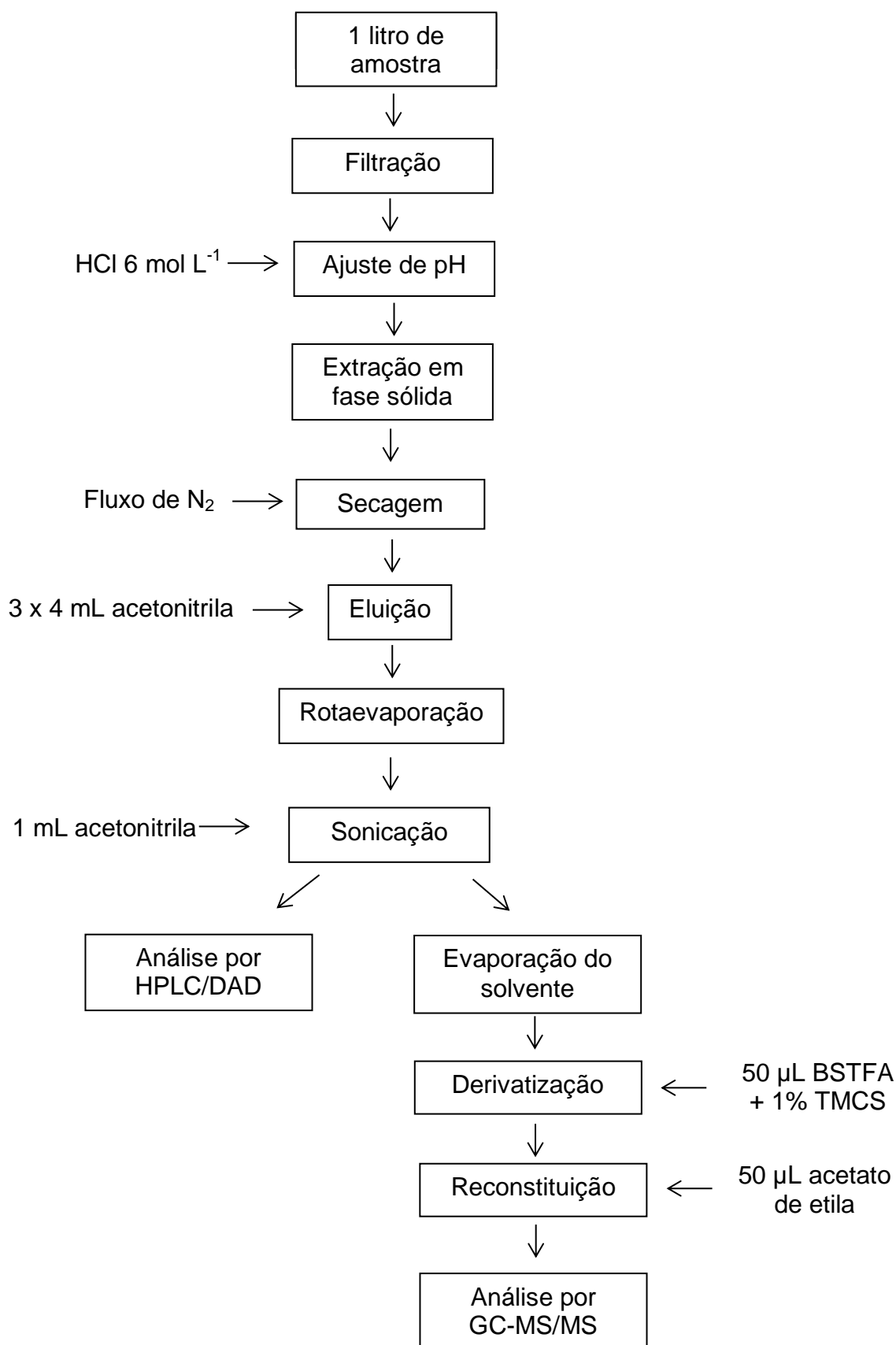


Figura 13. Fluxograma da metodologia empregada na extração dos contaminantes emergentes da água

Foram utilizados dois métodos para identificação e quantificação dos contaminantes emergentes nas amostras aquáticas: a cromatografia em fase líquida e a cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS/MS), dependendo do composto químico e suas características.

Foram utilizados padrões analíticos da marca Sigma Aldrich. As soluções estoque foram preparadas na concentração de 1000 mg L^{-1} , a partir da pesagem de 0,010 g do padrão e dissolução em 10 mL de metanol. Essas soluções foram utilizadas para preparação das curvas analíticas utilizando o método do padrão externo.

4.4.1.1 Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência

A análise de oito contaminantes emergentes extraídos das amostras de água foi realizada por cromatografia em fase líquida em um aparelho Agilent modelo 1260, bomba quaternária de 600 bar, equipado com uma coluna de octadecilsilano (Eclipse Plus C18) com $5 \mu\text{m}$ de diâmetro de poro, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno. Utilizou-se detector com arranjo de fotodiodos, modelo 1260.

No desenvolvimento do método da análise cromatográfica foi avaliada a eficiência da separação dos compostos utilizando como fase móvel acetonitrila e água. Foram estudados a influência do pH da fase móvel, da vazão e do tipo de eluição isocrática.

Para definir o pH a ser utilizado na fase móvel foram avaliados os cromatogramas obtidos com fase móvel sem o ajuste de pH e com o pH ajustado para 3,5. O ácido utilizado para o ajuste do pH foi o ácido clorídrico em solução de concentração 6 mol L^{-1} . A vazão da fase móvel escolhida foi $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, definida a partir da análise dos cromatogramas obtidos com vazões que variaram de 0,8 a $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Utilizou-se eluição isocrática com composição da fase móvel 1:1 entre solução ácida pH 3,5 e acetonitrila. Os comprimentos de onda monitorados foram: 273 nm (cafeína), 230 nm (ácido acetilsalicílico, ácido salicílico e naproxeno), 254 nm (cetoprofeno) e 280 nm (estradiol, etinilestradiol e estrona).

4.4.1.2 Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas

A análise de 5 contaminantes emergentes extraídos das amostras de água foi realizada por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas. A separação por GC-MS/MS foi realizada em uma coluna capilar de sílica HP-5msi (30 m, 0,25 mm, 0,25 μm) em um cromatógrafo a gás modelo 7890A (Agilent Technologies) acoplado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo modelo 7000 com amostrador automático (PAL Sampler).

A programação de temperatura do forno foi de 80 °C por 2 minutos, com aumento de temperatura até 280 °C em uma taxa de 15 °C min^{-1} e permanecendo por 3 minutos, totalizando 18,3 minutos de corrida. A temperatura do injetor foi de 280 °C, a da linha de transferência, 280 °C e a da fonte de íons, 230 °C. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste com um fluxo constante de 1 mL min^{-1} . Foram injetados 1 μL de amostra em modo *splitless*. A análise da espectrometria de massas foi realizada utilizando o monitoramento de reação múltipla, no qual os espectros foram medidos por impacto de elétrons (EI) em 70 eV.

No desenvolvimento do método cromatográfico foram testadas as fragmentações (íons precursores e íons produtos) e as energias.

4.4.2 Análises Físicas e Químicas

Foram realizadas análises de nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato e ortofosfato dissolvido no mesmo dia da coleta utilizando amostras filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45 μm . As metodologias empregadas estão descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) e resumidas na Tabela 5.

Tabela 5. Análises físicas e químicas realizadas nas amostras de água coletadas

Análise	Metodologia	Referência
Nitrogênio amoniacal	4500-NH ₃ F. Método do fenato	APHA (2005)
Nitrito	4500-NO ₂ ⁻ B. Método colorimétrico	APHA (2005)
Nitrato	4500-NO ₃ ⁻ D. Método da redução por Cd	APHA (2005)
Ortofosfato	4500-P E. Método do ácido ascórbico	APHA (2005)

4.4.3 Análise do Carbono Orgânico Dissolvido

Para as análises de carbono orgânico dissolvido, as amostras foram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45 μm e acidificadas por meio da adição de 0,15 mL de H_2SO_4 2,5 mol L^{-1} . A determinação de carbono orgânico dissolvido (COD) foi realizada no analisador de carbono orgânico total – HiPerTOC (Thermo Scientific) com detector de infravermelho não-dispersivo de 15 polegadas, seguindo a metodologia descrita por Thermo (2005). A determinação do carbono total foi feita pelo método da combustão em alta temperatura (1000°C), com um volume analisado de 2,00 mL e fluxo de oxigênio ajustado em 10 mL min^{-1} durante a combustão e 250 mL min^{-1} durante as demais etapas. A determinação do conteúdo de carbono inorgânico foi feita pelo método da acidificação com ácido nítrico. A determinação do carbono orgânico dissolvido foi feita pela subtração da fração inorgânica da fração total (THERMO, 2005).

4.4.4 Validação dos Métodos Cromatográficos

A metodologia empregada para validação do método analítico foi baseada nas Resoluções 475/02 e 899/03 da ANVISA e no DOQ-CGCRE-008/03 do INMETRO.

4.4.4.1 Curva analítica, Linearidade e Sensibilidade

Utilizou-se a padronização externa para a quantificação dos compostos de interesse por cromatografia. Preparou-se uma solução estoque de 1000 mg L^{-1} de cada analito por meio da pesagem do padrão sólido ou por diluição do conteúdo da ampola dos padrões líquidos. A partir dessas soluções estoque foram preparadas uma solução de 50 mg L^{-1} contendo os oito compostos analisados por HPLC-DAD e outra solução de 50 mg L^{-1} contendo os cinco compostos analisados por GC-MS/MS. As soluções de trabalho para as curvas analíticas foram preparadas pela diluição direta destas soluções mais concentradas. As curvas analíticas tiveram concentrações variando de 0,1 a 1,0 mg L^{-1} .

Para a linearidade, foi considerada a resolução 899/03 da ANVISA, que recomenda como critério mínimo um coeficiente de correlação igual a 0,99.

A sensibilidade foi expressa pela inclinação da curva analítica de regressão linear e determinada simultaneamente aos testes de linearidade.

4.4.4.2 Seletividade

A seletividade foi avaliada por meio da comparação do cromatograma da amostra isenta de padrão e do cromatograma obtido pela injeção de uma mistura dos padrões puros para verificar a presença de picos interferentes.

4.4.4.3 Limites de Detecção e Quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram obtidos pelo método sinal-ruído, no qual o LD representa 3 vezes a altura do ruído e o LQ, 10 vezes.

4.4.4.4 Eficiência da Extração em Fase Sólida

A eficiência da extração em fase sólida foi avaliada por meio do teste de recuperação estimado pela análise de amostras adicionadas com quantidades conhecidas dos compostos de interesse e calculada de acordo com a expressão (3):

$$Exatidão = \frac{X_{obtido}}{X_{adicionado}} \times 100 \quad (3)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO ANALÍTICO

5.1.1 Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência

A partir de uma mistura contendo 10 mg L^{-1} de cada um dos analitos de interesse selecionados foi testada a eluição no modo isocrático utilizando acetonitrila e água. Foram empregadas porcentagens de acetonitrila em água de 40, 50, 60 e 70%.

A Figura 14 mostra que 50% de acetonitrila em água foi a melhor composição da fase móvel para separação de todos os compostos. Observou-se que com as demais porcentagens de acetonitrila em água (40%, 60% e 70%), não ocorre completa separação dos picos.

Os cromatogramas mostrados são os de comprimento de onda de 200 nm, pois todos os compostos apresentaram absorvância nesse λ . No entanto, no método desenvolvido são utilizados diferentes comprimentos de onda dependendo do composto. Portanto, nos cromatogramas apresentados em 200 nm não deve ser comparada a detectabilidade entre os analitos.

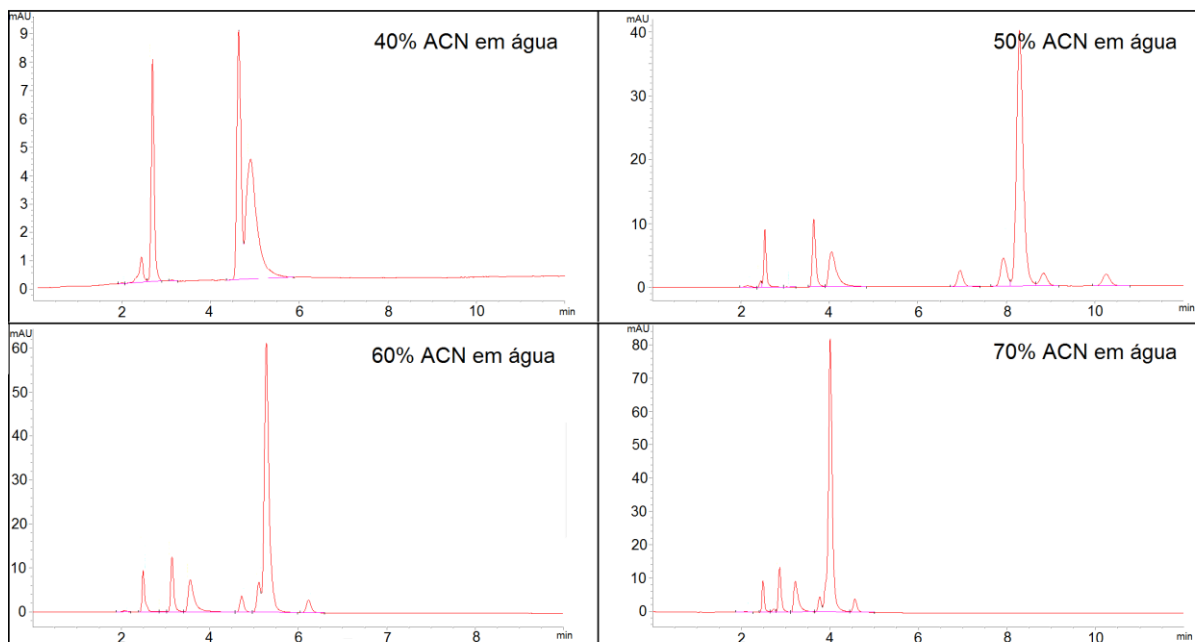


Figura 14. Cromatogramas obtidos por HPLC-DAD em comprimento de onda de 200 nm com composição de fase móvel em modo isocrático de 40, 50, 60 e 70% de acetonitrila em água para 8 compostos: cafeína, ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, estradiol, cetoprofeno, naproxeno, etinilestradiol e estrona

Depois de escolhida a melhor proporção para composição da fase móvel, os padrões foram injetados separadamente para determinação da ordem de eluição dos 8 compostos e do comprimento de onda de maior absorção de cada analito.

Os picos de cada analito estão representados na Figura 15. Os hormônios sexuais femininos foram analisados em uma mistura. Nesta Figura, os picos já estão apresentados em seus respectivos comprimentos de onda máximos de absorção. O teste para escolha de cada comprimento de onda foi realizado simultaneamente a determinação dos tempos de retenção. Os comprimentos de onda selecionados foram: 273 nm para cafeína; 230 nm para o ácido acetilsalicílico, o ácido salicílico e o naproxeno; 254 nm para o cetoprofeno e 280 nm para os três hormônios sexuais femininos (estradiol, etinilestradiol e estrona).

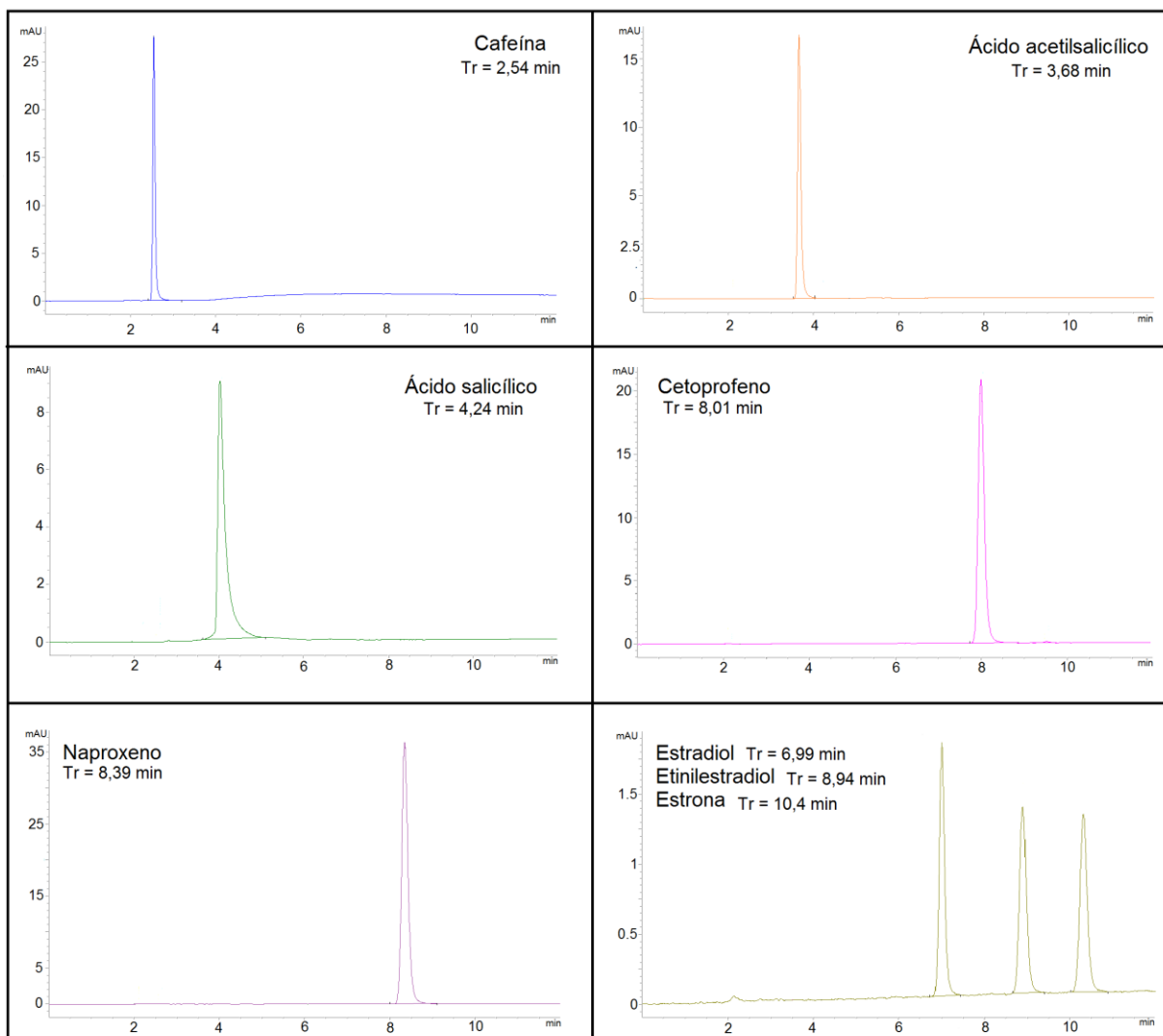


Figura 15. Cromatogramas obtidos por HPLC-DAD para 8 compostos: cafeína (Tr = 2,54 min), ácido acetilsalicílico (Tr = 3,68 min), ácido salicílico (Tr = 4,24 min), estradiol (6,99 min), cetoprofeno (Tr = 8,01 min), naproxeno (Tr = 8,39 min), etinilestradiol (Tr = 8,94 min) e estrona (Tr = 10,4 min)

De acordo com Raimundo (2007), normalmente utiliza-se fase móvel com pH ajustado para próximo de 3 na análise de fármacos ácidos. Por isso, esse parâmetro foi testado na separação dos oito compostos usando o modo de eluição isocrático com 50 % de acetonitrila e vazão $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Na Figura 16 constam as duas situações e observou-se que houve melhora na resolução dos picos com o uso da fase móvel acidificada, especialmente, para os fármacos ácidos, como ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, naproxeno e cetoprofeno. Isso ocorre devido a protonação dos compostos ácidos, transformando-os em sua forma não ionizada.

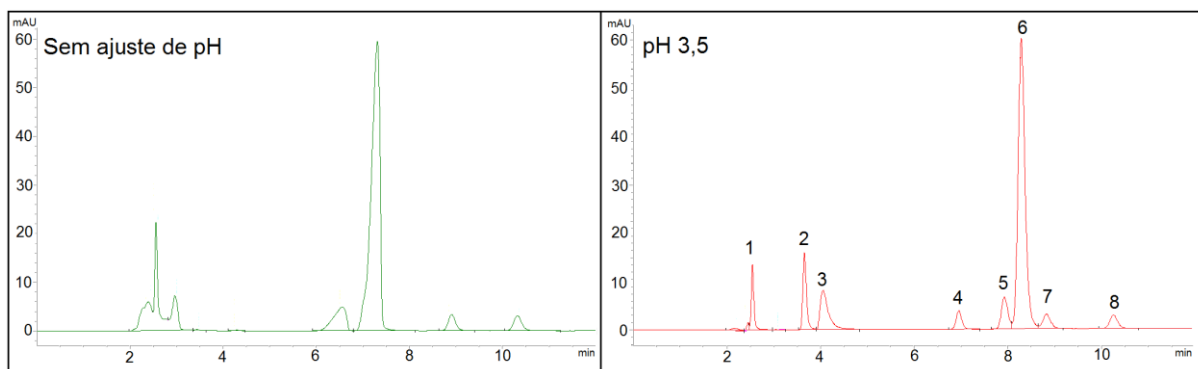


Figura 16. Cromatogramas obtidos por HPLC-DAD em comprimento de onda de 200 nm com variação de pH para 8 compostos: 1-cafeína, 2-ácido acetilsalicílico, 3-ácido salicílico, 4-cetoprofeno, 5-estradiol, 6-naproxeno, 7-etinilestradiol e 8-estrona

Com o uso de fase móvel sem ajuste de pH, o ácido acetilsalicílico e o ácido salicílico foram eluídos junto com a cafeína, logo no início do cromatograma, formando uma banda. Com o uso da fase móvel ácida, esses fármacos ficaram mais retidos na coluna e foram eluídos separadamente após o tempo de retenção da cafeína. Ajustando-se o pH da fase móvel para 3,5 houve melhora também na definição dos picos do cetoprofeno e do naproxeno, que se tornaram mais finos e mais simétricos.

Outro teste realizado foi a escolha da melhor vazão da fase móvel para eluição de todos os compostos. A mistura contendo os 8 analitos foi analisada em vazões de $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Optou-se por adotar a vazão de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, pois como mostrado na Figura 17, à vazão de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ aumentou o tempo de corrida, sem influenciar na qualidade dos picos. Como a vazão de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ foi satisfatória para a separação de todos os picos. Não foram testadas vazões maiores que para evitar aumento de pressão na coluna cromatográfica.

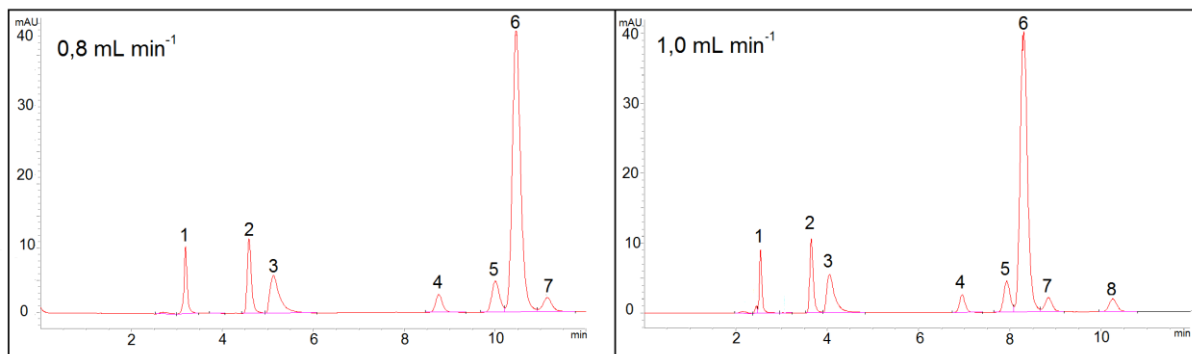


Figura 17. Cromatogramas obtidos por HPLC-DAD em comprimento de onda de 200 nm para com variação da vazão fase móvel para 8 compostos: 1-cafeína, 2-ácido acetilsalicílico, 3-ácido salicílico, 4-cetoprofeno, 5-estradiol, 6-naproxeno, 7-etinilestradiol e 8-estrona

5.1.2 Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas

O método cromatográfico utilizado no GC-MS/MS para análise de produtos farmacêuticos e filtros UV foi baseado no estudo de Liu et al. (2011). Este método foi testado para três filtros UV (4-metilbenzilideno, octilmetoxicinamato e octacrileno) e foram inseridos mais dois compostos na corrida: genfibrozila e fenofibrato, ambos medicamentos utilizados como reguladores lipídicos.

A Figura 18 mostra o cromatograma obtido por GC-MS/MS para os 5 compostos.

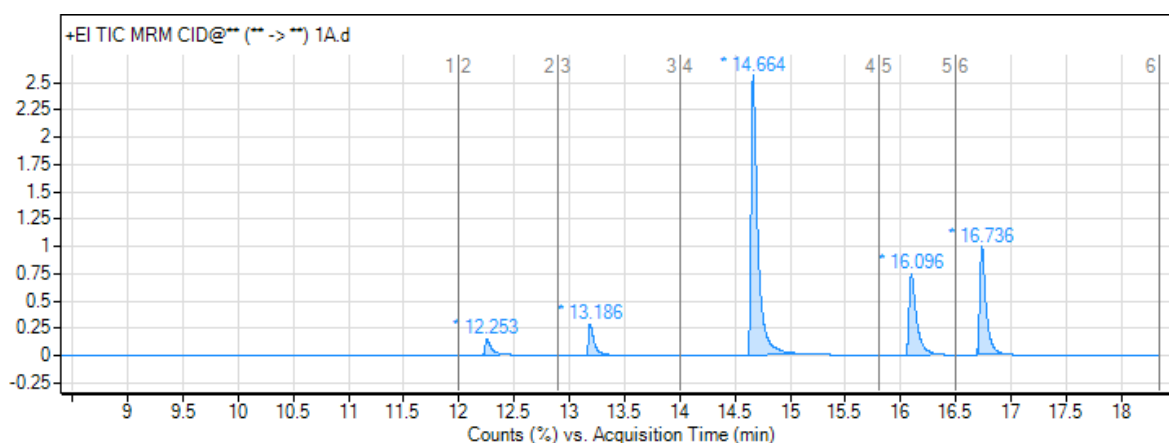


Figura 18. Cromatograma obtido por GC-MS/MS para 5 compostos: genfibrozila (tr = 12,253 min), 4-metilbenzilideno cânfora (tr = 13,186 min), octilmetoxicinamato (tr = 14,664 min), fenofibrato (tr = 16,096 min) e octacrileno (tr = 16,736 min)

Durante o desenvolvimento do método foram testados os íons precursores e íons produtos para identificação de cada composto e a energia de colisão, que estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Massa molar, tempos de retenção, fragmentos e energia de colisão (GC-MS/MS)

Composto	Massa molar (g mol ⁻¹)	T _r (min)	Íon precursor	Íon produto	Energia de colisão (eV)
GEN	250,33	12,253	194	105,1	20
4-MBC	254,37	13,186	211,1	169,1	10
OMC	290,40	14,664	178	161,1	15
FEN	360,83	16,096	273,2	138,9	15
OC	361,48	16,736	249	204,1	15

GEN = genfibrozila, 4-MBC = 4-metilbenzelandeno cânfora, OMC = octilmetoxicinamato, FEN = fenofibrato e OC = octacrileno

O cromatógrafo gasoso utilizado possui analisador de massa do tipo triplo quadrupolo, portanto, após a ionização, no primeiro quadrupolo foram selecionados os íons de determinada m/z, chamados de íons precursores. O íon precursor passou pelo segundo quadrupolo, a célula de colisão, onde ocorreram novas fragmentações e no terceiro quadrupolo foram selecionados os íons de interesse, os íons produtos. Os íons precursores e os íons produtos foram característicos de cada composto, uma vez que cada molécula possui um padrão de fragmentação diferente. Dessa forma, mesmo compostos que co-eluem podem ser identificados e quantificados por GC-MS/MS.

Para cada composto analisado, podem existir diferentes fragmentações características. Porém, optou-se por utilizar no método a fragmentação que gera íons mais estáveis e com melhor sinal. A escolha da energia de colisão também influencia na qualidade do sinal do íon monitorado.

5.1.3 Eficiência da Extração em Fase Sólida

Testou-se a eficiência da extração em fase sólida dos 13 analitos através de cartucho de 6 mL contendo 1000 mg de octadecilsilano. Foram realizadas duas extrações separadas: uma para os compostos destinados a análise por HPLC-DAD e outra extração para os compostos injetados no GC-MS/MS.

Para os analitos do primeiro grupo foram preparadas 5 concentrações diferentes de soluções padrão, em água ultrapura, variando de 1,0 a 10,0 µg L⁻¹. Para os analitos do segundo grupo foram preparadas 5 concentrações de soluções padrão, em água ultrapura, variando de 0,2 a 1,0 µg L⁻¹.

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos no teste de recuperação.

Tabela 7. Resultados do teste de recuperação para a extração em fase sólida

Composto	Eficiência (%)
CET	78,4±5,1
NAP	84,9±3,4
E1	93,0±1,4
EET	99,2±3,8
E2	95,1±3,8
GEN	120,4±4,4
FEN	86,1±5,7
4-MBC	96,6±6,7
OMC	77,5±2,2
OC	98,1±6,6

CET = cetoprofeno, NAP = naproxeno, E1 = estradiol, EET = etinilestradiol, E2 = estrona, GEN = genfibrozila, 4-MBC = 4-metilbenzelideno cânfora, OMC = octilmetoxicinamato, FEN = fenofibrato e OC = octacrileno

O sorbente utilizado na extração apresentou melhores valores de recuperação para analitos de caráter lipofílico. Moléculas pequenas e muito polares como a cafeína, o ácido acetilsalicílico e o ácido salicílico apresentaram valores muito inferiores de recuperação. Isso já era esperado devido à fase sólida utilizada ser de caráter apolar. No entanto, o octadecilsilano apresentou porcentagem de recuperação satisfatória para 10 dos 13 compostos estudados e como a análise realizada envolveu a determinação de compostos pertencentes a classes diferentes e, portanto, com características químicas muito distintas, tornou-se difícil obter alta eficiência de recuperação para todos os compostos.

5.2 VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

5.2.1 Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência

5.2.1.1 Seletividade

A seletividade foi avaliada por meio da comparação dos picos dos analitos de interesse em uma amostra do Rio Iguaçu (IG16), próximo à sua foz, ou seja, sem a presença dos contaminantes emergentes e amostra com o padrão puro (5 mg L^{-1}). Na Figura 19 constam os cromatogramas obtidos da mistura dos padrões (em azul) e o cromatograma da amostra (em vermelho).

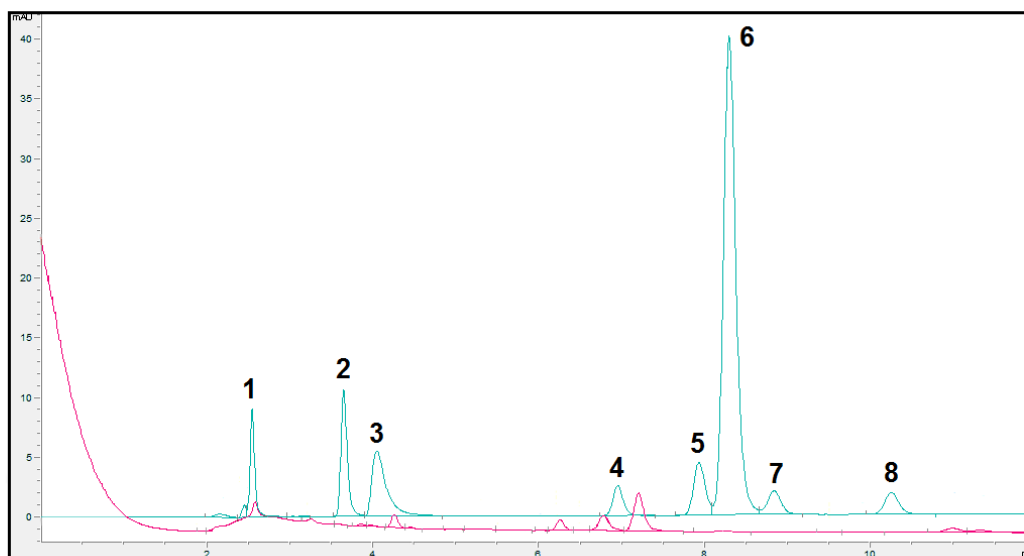


Figura 19. Cromatogramas obtidos por HPLC-DAD em 200 nm para o ponto IG16 na coleta de fev/2013 (em vermelho) e para a mistura de padrões puros na concentração de 5 mg L^{-1} (em azul) para 8 compostos: 1-caféina, 2-ácido acetilsalicílico, 3-ácido salicílico, 4-cetoprofeno, 5-estradiol, 6-naproxeno, 7-etinilestradiol e 8-estrona

Observou-se a presença de alguns picos na amostra próximos aos tempos de retenção do cromatograma da mistura de padrões quando utilizado o comprimento de onda de 200 nm, dificultando a determinação dos analitos. Por isso, para quantificação dos compostos de interesse nas amostras foram utilizados os cromatogramas obtidos com absorção nos comprimentos característicos de cada composto, reduzindo o número de picos interferentes.

As Figuras 20 a 25 mostram os espectros obtidos para cada analito, utilizados para a escolha do comprimento de onda de absorção máxima de cada composto.

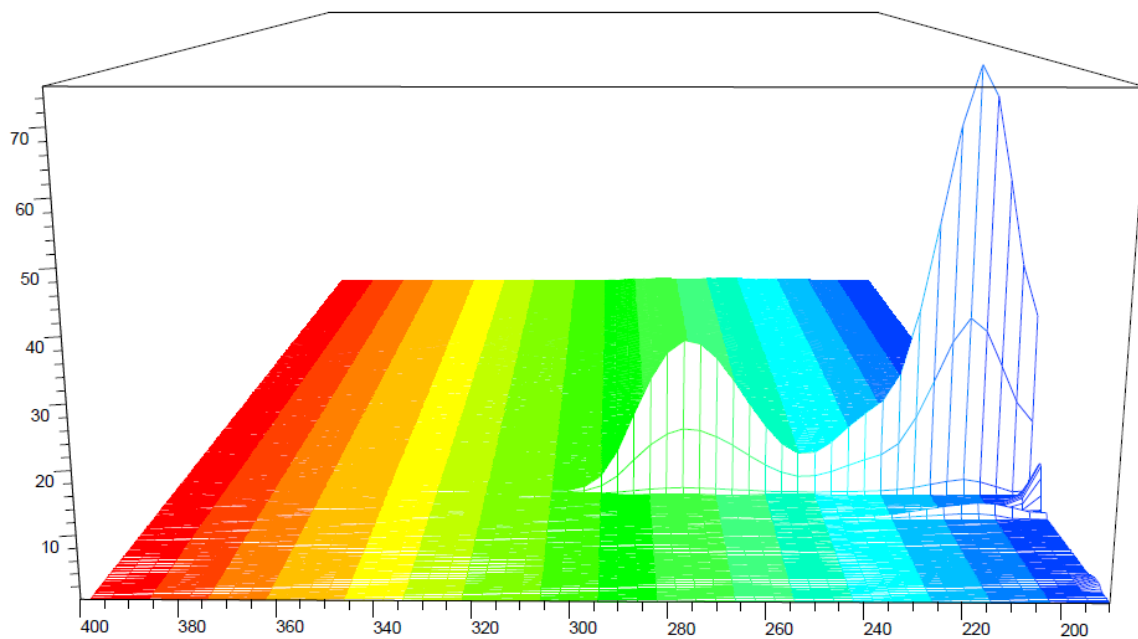


Figura 20. Espectro de absorção obtido por HPLC-DAD para a cafeína ($\lambda_{\max} = 273 \text{ nm}$)

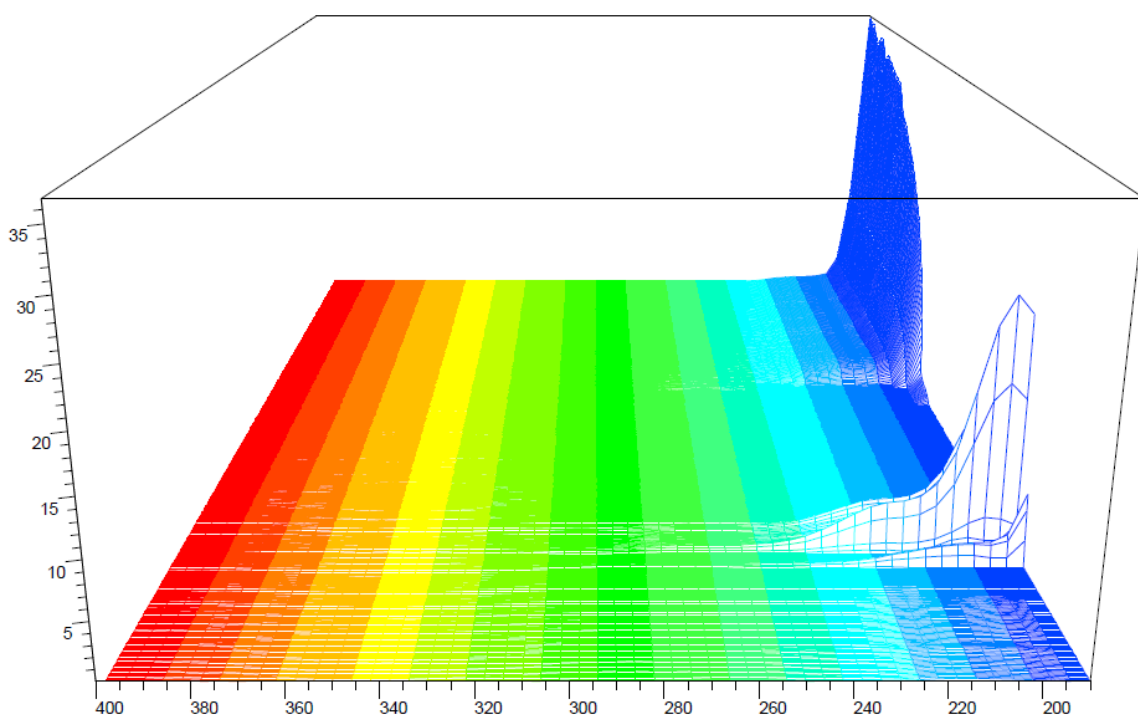


Figura 21. Espectro de absorção obtido por HPLC-DAD para o ácido acetilsalicílico ($\lambda_{\max} = 230 \text{ nm}$)

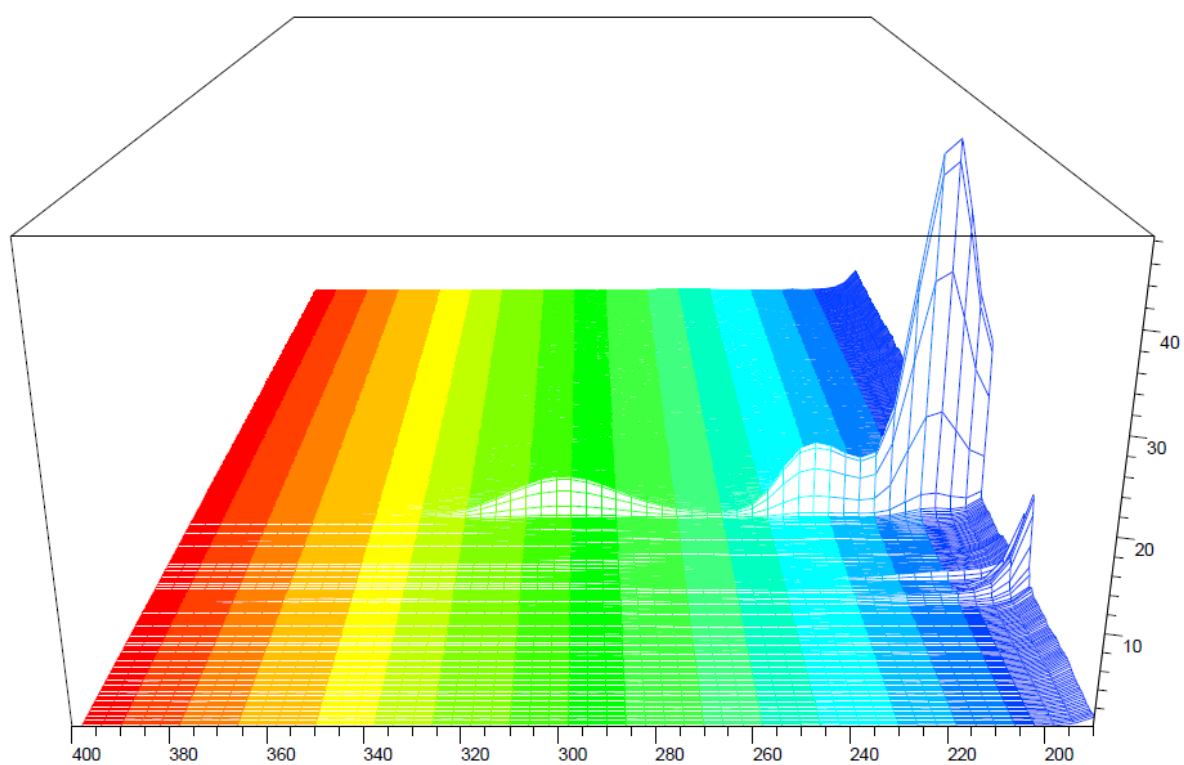


Figura 22. Espectro de absorção obtido por HPLC-DAD para o ácido salicílico ($\lambda_{\max} = 230 \text{ nm}$)

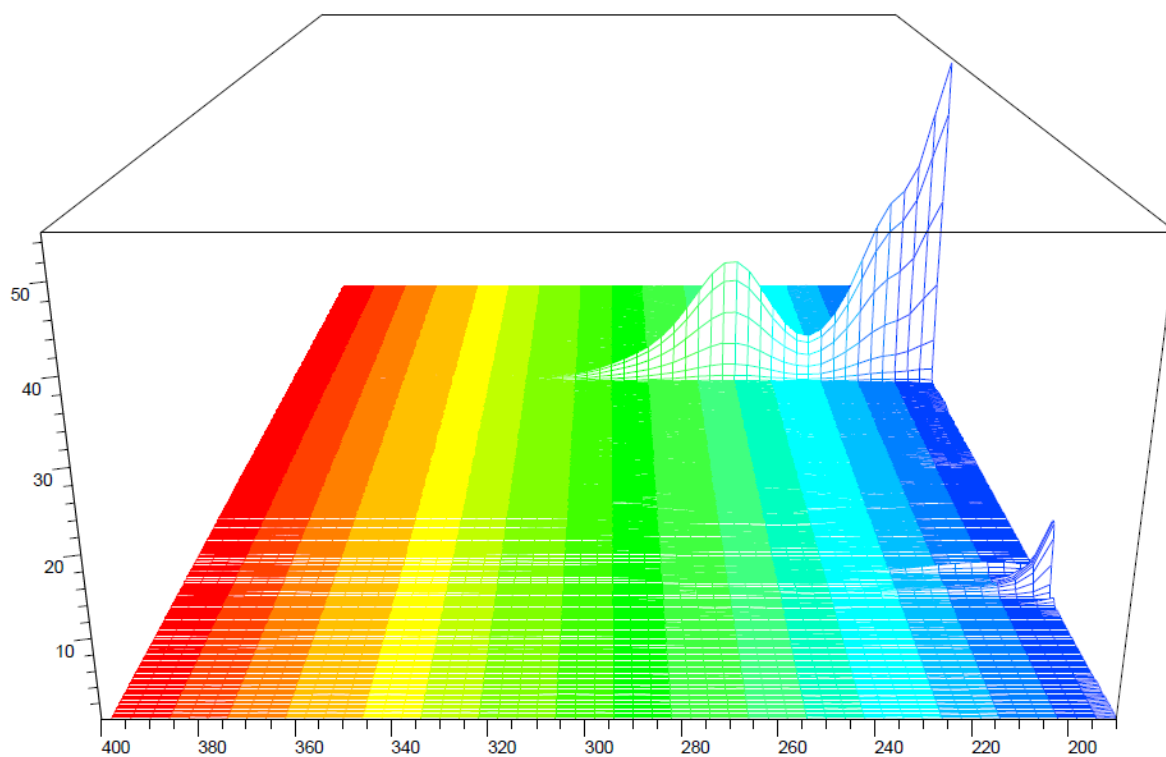


Figura 23. Espectro de absorção obtido por HPLC-DAD para o cetoprofeno ($\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$)

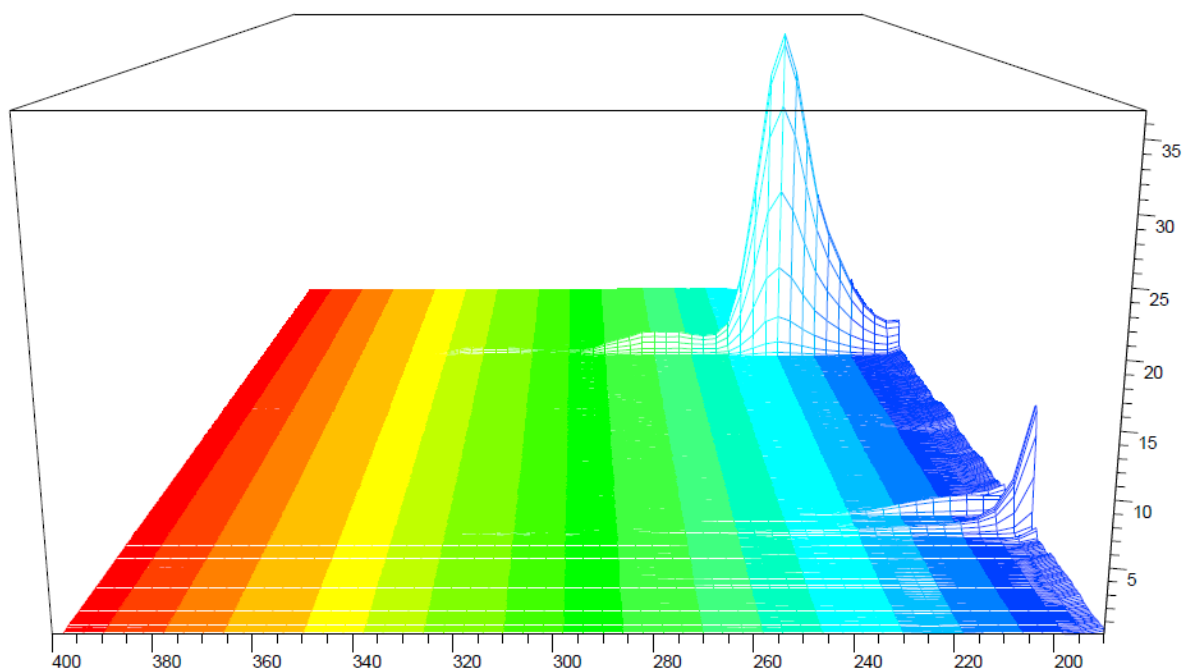


Figura 24. Espectro de absorção obtido por HPLC-DAD para o naproxeno ($\lambda_{\max} = 230\text{nm}$)

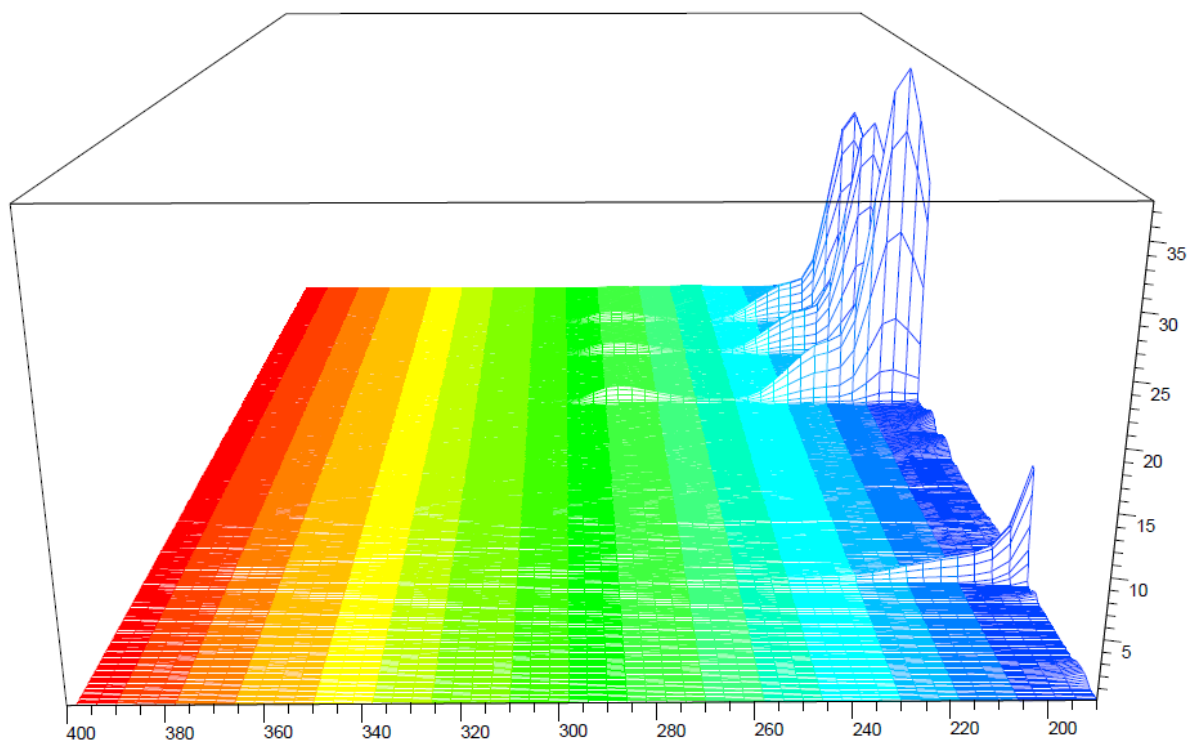


Figura 25. Espectro de absorção obtido por HPLC-DAD para os hormônios sexuais femininos (estradiol, etinilestradiol e estrona) ($\lambda_{\max} = 280\text{ nm}$)

5.2.1.2 Curva analítica e sensibilidade

A sensibilidade foi expressa pela inclinação da curva analítica. A Tabela 8 mostra a equação da regressão linear, o coeficiente de correlação e a sensibilidade para os oito compostos analisados.

Tabela 8. Curvas analíticas, coeficientes de correlação e sensibilidade (HPLC-DAD)

Composto	Curva analítica	Coeficiente de correlação (r^2)	Sensibilidade
CAF	Área = 12,81 Conc + 0,28	0,9976	12,81
AAS	Área = 10,60 Conc + 0,24	0,9980	10,60
AS	Área = 10,86 Conc - 0,18	0,9944	10,86
CET	Área = 17,03 Conc - 0,16	0,9982	17,03
NAP	Área = 66,6 Conc + 0,04	0,9972	66,6
E1	Área = 0,76 Conc + 0,004	0,9964	0,76
EET	Área = 1,74 Conc + 0,07	0,9962	1,74
E2	Área = 1,74 Conc + 0,06	0,9977	1,74

CAF = cafeína, AAS = ácido acetilsalicílico, AS = ácido salicílico, CET = cetoprofeno, NAP = naproxeno, E1 = estradiol, EET = etinilestradiol e E2 = estrona

Como recomendado pela resolução 899/03 da ANVISA, todas as curvas analíticas (Figura 26) apresentaram coeficiente de correlação mínimo igual a 0,99. Observou-se que o naproxeno foi o composto que apresentou melhor sensibilidade, enquanto que os hormônios sexuais femininos (estradiol, etinilestradiol e estrona) apresentaram sensibilidade inferior em relação aos demais compostos.

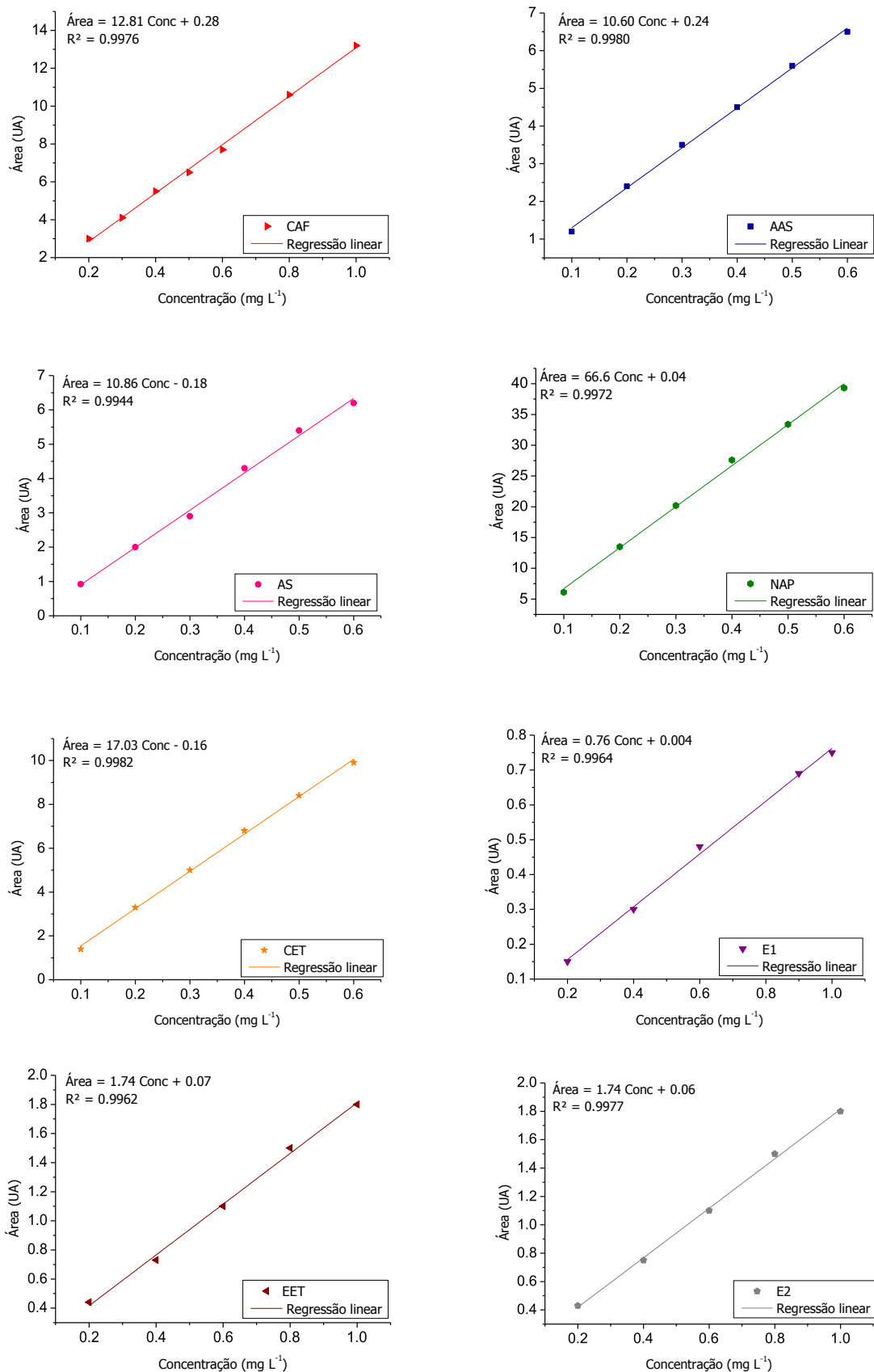


Figura 26. Curvas analíticas obtidas com soluções-padrão em HPLC-DAD para os 8 compostos: cafeína (CAF), ácido acetilsalicílico (AAS), ácido salicílico (AS), cetoprofeno (CET), naproxeno (NAP), estradiol (E1), etinilestradiol (EET) e estrona (E2)

5.2.1.3 Limites de Detecção e Quantificação

Os valores dos limites de detecção e de quantificação do método utilizado no HPLC-DAD constam na Tabela 9.

Os limites de quantificação obtidos foram considerados satisfatórios para análise desses compostos em amostras de água. Para alguns compostos, os LQ foram menores que os obtidos por outros estudos realizados utilizando o mesmo tipo de detecção: Santos et al. (2005) obteve LQ de 220 ng L⁻¹ para cafeína e Patrolecco et al. (2013) obteve LQ de 50 ng L⁻¹ para o cetoprofeno, 60 ng L⁻¹ para o naproxeno e 800 ng L⁻¹ para a estrona.

Tabela 9. Limites de detecção e quantificação para os compostos analisados por HPLC-DAD

Composto	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)
CAF	8,2	27,4
AAS	36,1	120,4
AS	33,7	112,5
CETO	5,0	16,6
NAP	9,5	31,6
E1	25,4	84,8
EET	48,2	160,7
E2	26,7	89,0

CAF = cafeína, AAS = ácido acetilsalicílico, AS = ácido salicílico, CET = cetoprofeno, NAP = naproxeno, E1 = estradiol, EET = etinilestradiol e E2 = estrona

5.2.2 Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas

5.2.2.1 Seletividade

A seletividade foi analisada por meio da comparação dos picos dos analitos de interesse em amostra do Rio Iguaçu, próximo à sua foz, ou seja, sem a presença dos compostos de origem antrópica e amostra com o padrão puro (1 mg L⁻¹).

Na Figura 27 constam os cromatogramas obtidos da mistura dos padrões (em azul) e o cromatograma da amostra (em vermelho). Observou-se a presença de interferentes nos picos do octilmetoxicinamato e do octacrileno. Esses compostos

são utilizados também na composição de plásticos, além da indústria de cosméticos, e a presença desses picos em uma amostra desprovida de contaminação por atividades antrópicas, provavelmente, deveu-se à contaminação pelos materiais utilizados no procedimento de extração dos analitos das amostras. Para provar esta afirmação, foi realizada a extração em fase sólida de 1 L de água ultrapura, em triplicata, e a área dos picos interferentes permaneceu constante. Sendo assim, a partir dos cromatogramas das amostras, foi realizada subtração da área dos picos interferentes para a quantificação desses dois compostos.

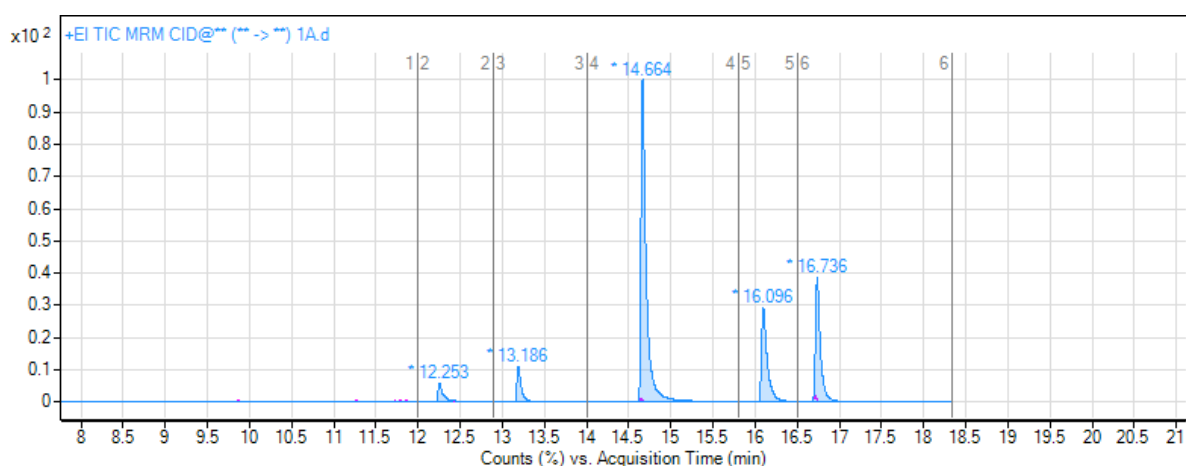


Figura 27. Cromatogramas obtidos por GC-MS/MS para o ponto IG16 na coleta de fev/2013 (em vermelho) e para a mistura de padrões puros na concentração de 1 mg L⁻¹ para 5 compostos: genfibrozila (tr = 12,253 min), 4-metilbenzilideno cânfora (tr = 13,186 min), octilmetoxicinamato (tr = 14,664 min), fenofibrato (tr = 16,096 min) e octacrileno (tr = 16,736 min)

5.2.2.2 Curva analítica e sensibilidade

A sensibilidade foi expressa pela inclinação da curva analítica. Na Tabela 10 constam as equações das regressões lineares, o coeficiente de correlação e a sensibilidade para os cinco compostos analisados. Como recomendado pela resolução 899/03 da ANVISA, todas as curvas analíticas dos padrões (Figura 28), apresentaram coeficiente de correlação mínimo igual a 0,99. Observou-se que o octilmetoxicinamato e o fenofibrato apresentaram melhor sensibilidade, enquanto o genfibrozila, o octacrileno e o 4-metilbenzilideno cânfora apresentaram sensibilidade inferior.

Tabela 10. Curvas analíticas, coeficientes de correlação e sensibilidade (GC-MS/MS)			
Composto	Curva analítica	Coeficiente de correlação (r^2)	Sensibilidade
GEN	$y = 854559x + 5153$	0,9979	854559
4-MBC	$y = 351722x + 1696$	0,9989	351722
OMC	$y = 2317354x + 40535$	0,9992	2317354
FEN	$y = 1773867x + 13803$	0,9972	1773867
OC	$y = 655320x + 84288$	0,9922	655320

GEN = genfibrozila, 4-MBC = 4-metilbenzilideno cânfora, OMC = octilmetoxicinamato, FEN = fenofibrato e OC = octacrileno

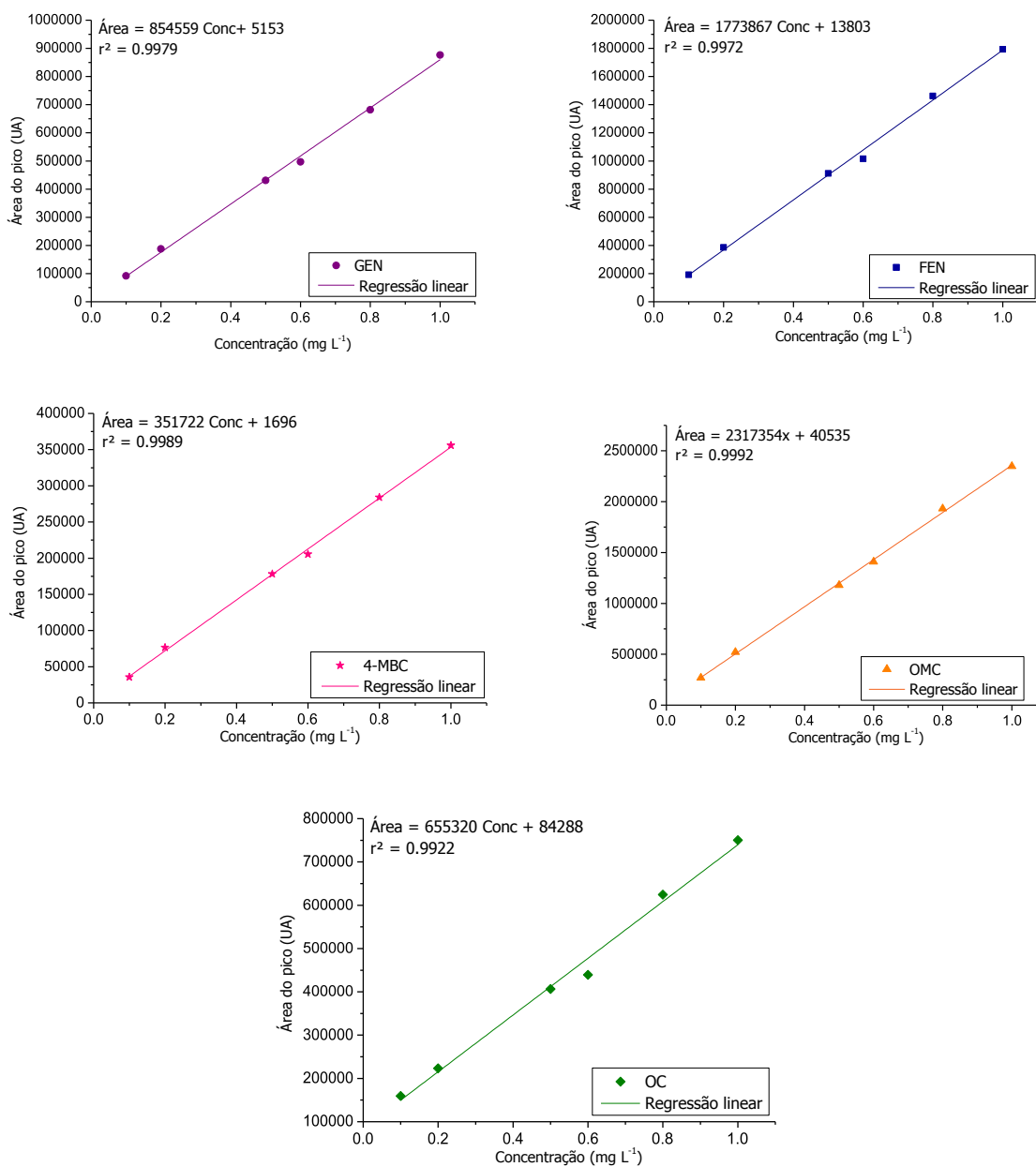


Figura 28. Curvas analíticas obtidas com soluções-padrão em GC-MS/MS para os 5 compostos: genfibrozila, fenofibrato, 4-metilbenzilideno cânfora, octilmetoxicinamato, e octacrileno

5.2.2.3 Limites de Detecção e Quantificação

Os valores dos limites de detecção e de quantificação do método utilizado no GC-MS/MS estão expressos na Tabela 11.

Tabela 11. Limites de detecção e quantificação para os compostos analisados por GC-MS/MS

Composto	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)
GEN	0,92	3,0
FEN	0,77	2,6
4-MBC	0,33	1,1
OMC	2,0	7,0
OC	1,4	4,5

GEN = genfibrozila, 4-MBC = 4-metilbenzelideno cânfora, OMC = octilmetoxicinamato, FEN = fenofibrato e OC = octacrileno

Os valores obtidos de LD e LQ para GC-MS/MS foram muito inferiores que os obtidos por HPLC-DAD, fato que pode ser justificado pela alta sensibilidade do uso de detectores de massa.

Os limites de quantificação foram comparáveis a outros estudos que utilizaram o mesmo tipo de detecção. Liu et al. (2011) obteve LQ de 1,7 ng L⁻¹ para o 4-MBC, 2,3 ng L⁻¹ para o OMC e 11,3 ng L⁻¹ para o OC.

5.3 DETERMINAÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES

Na Figura 29 são apresentados os níveis de precipitação (mm) em Curitiba no período de jul/2012 a set/2013. Normalmente, na nossa região, o inverno é caracterizado como um período seco e o verão, chuvoso. No entanto, nos últimos anos isso tem mudado e a Figura 29 mostra que nos meses de junho e julho ocorreram chuvas intensas e constantes em Curitiba.

As chuvas influenciam na concentração dos contaminantes emergentes nos ambientes aquáticos, pois em períodos de maior precipitação ocorre diluição dos compostos devido ao aumento da vazão dos rios. Dentre as campanhas amostrais realizadas, apenas em fev/2013 houve chuva na coleta e durante toda a semana

anterior. Em set/2013 foi o período de maior estiagem, com baixo nível dos rios amostrados.

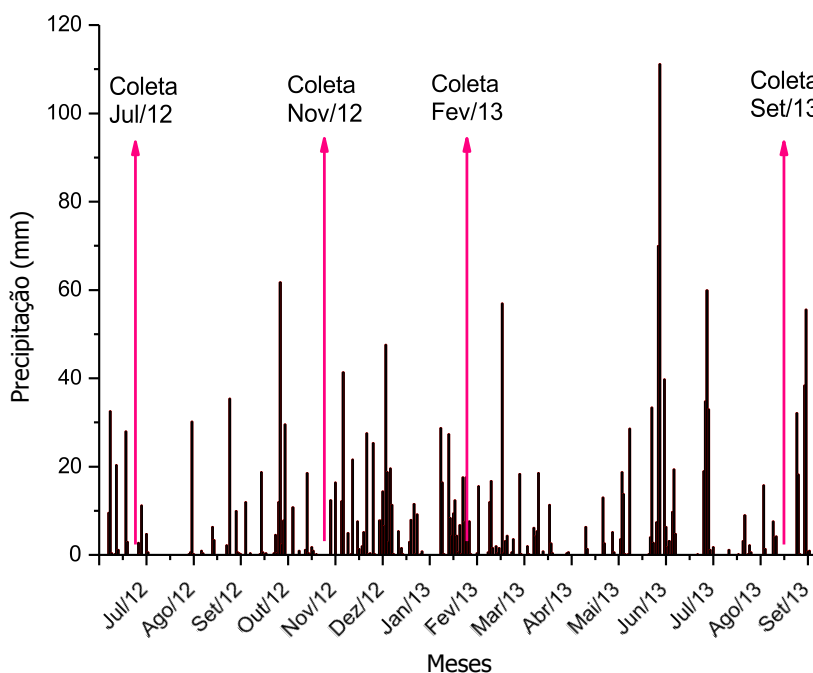


Figura 29. Níveis de precipitação, em mm, em Curitiba durante o período de coletas

5.3.1 Cafeína

A cafeína foi o composto detectado com maior frequência, estando presente em 100% das amostras analisadas na bacia do Alto Iguaçu (Tabela 12). A concentração de cafeína variou de 0,07 $\mu\text{g L}^{-1}$ no ponto PA1 na segunda coleta a 59,81 $\mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BL2 na primeira campanha amostral. As concentrações de cafeína obtidas nas três coletas realizadas nos rios da Região Metropolitana de Curitiba constam na Tabela 12.

A cafeína é comumente utilizada como indicador de atividade antrópica em ambientes naturais, uma vez que a sua presença está diretamente relacionada com a entrada de despejos domésticos não tratados. Considerando este aspecto, foi observada a presença de esgotos em todos os rios da RMC.

A cafeína foi detectada tanto em período de estiagem (nov/2012 e set/2013) como no período de maior pluviosidade (fev/2013), sendo as maiores concentrações observadas na primeira campanha amostral.

Tabela 12. Concentrações de CAF ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)

Ponto	Nov/2012	Fev/2013	Set/2013
PA1	0,10	0,07	0,14
PA2	6,01	0,66	1,66
PA3	4,66	0,41	0,09
IR	3,66	0,28	2,72
AT1	0,66	0,38	0,67
AT2	12,44	1,18	4,82
AT3	22,32	2,36	3,45
AT4	2,24	0,60	1,45
BL1	0,10	1,25	0,46
BL2	59,81	18,94	5,16
BL3	20,46	0,762	5,51
BA1	1,61	0,980	0,88
BA2	2,14	3,92	4,72
BA3	8,65	18,92	2,39

No rio Palmital, as menores concentrações foram observadas no ponto PA1, que apresentou pouca contaminação por cafeína, pois este ponto está localizado próximo à nascente deste rio, numa região rural, estando mais preservado. O ponto PA2 apresentou as maiores concentrações, uma vez que recebe esgotos não tratados de um grande aglomerado urbano localizado em suas proximidades, a Vila Zumbi. O ponto PA3 encontrou-se também bastante impactado devido a forte urbanização no município de Pinhais.

O rio Atuba apresentou as maiores concentrações de cafeína nos pontos AT2 e AT3. Apesar de o ponto AT4 estar localizado à jusante de uma estação de tratamento de esgotos, esta ETE, provavelmente, consegue remover parte da cafeína, pois foram observadas menores concentrações no ponto AT4 que no ponto AT3, localizado à montante da ETE.

O rio Belém foi o ambiente que apresentou maior degradação em relação aos demais pontos amostrados, principalmente no ponto BL2, localizado dentro da Vila Torres, um aglomerado urbano desprovido de tratamento de esgotos. O ponto BL1, localizado nas proximidades do Parque São Lourenço, apresentou menor contaminação em termos de cafeína no rio Belém, mas à medida que este rio percorre a cidade, recebe grande carga de esgotos domésticos que podem ser confirmadas pelas maiores concentrações encontradas no seu percurso.

O Rio Barigui também apresentou altas concentrações de cafeína, principalmente no ponto BA3, localizado na Cidade Industrial de Curitiba. O ponto BA1 apresentou menor contaminação por localizar-se na saída da lagoa do Parque Barigui, uma região onde o rio apresentou-se mais preservado.

A Figura 30 mostra as concentrações de cafeína obtidas nas coletas realizadas no rio Iguaçu em todo o seu percurso, desde sua nascente, até sua foz.

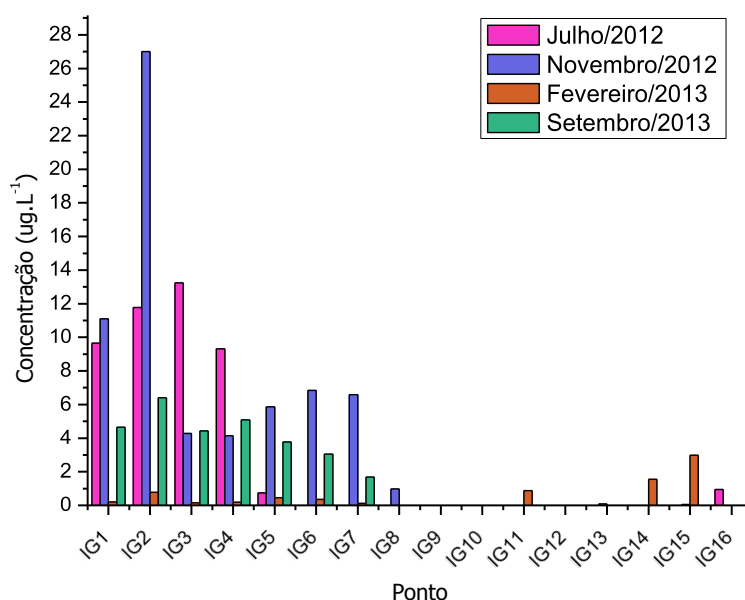


Figura 30. Concentrações de CAF ao longo do rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013)

As maiores concentrações de cafeína no rio Iguaçu foram encontradas nos pontos IG1 a IG4, que sofrem maior influência da população da RMC. A maior concentração observada foi no ponto IG2, na coleta de nov/2013. O ponto IG2 localiza-se logo após a entrada do rio Belém no rio Iguaçu, justificando assim seu estado de degradação.

Observou-se que ao longo de seu percurso ocorreu redução da contaminação por cafeína, pois a densidade populacional diminui, a vazão do rio e a sua capacidade de autodepuração aumentam, fazendo com que ocorra, provavelmente a diluição/decomposição deste contaminante emergente (cafeína).

Raimundo (2007) realizou estudo semelhante em Campinas e obteve concentração máxima de cafeína superior às obtidas no presente estudo, chegando a $127 \mu\text{g L}^{-1}$ na bacia do rio Atibaia.

Santana (2013), em estudo realizado no Lago Paranoá, em Brasília, encontrou concentrações de cafeína variando de $0,013$ a $0,228 \mu\text{g L}^{-1}$. No entanto, como a área de estudo foi um lago, torna-se difícil a comparação de resultados com o presente estudo.

A cafeína já chegou a ser detectada em amostras de água para consumo humano no Brasil, como mostra Santana em seu estudo realizado em Brasília, em concentrações variando de $0,002$ a $0,016 \mu\text{g L}^{-1}$. Não existem estudos que comprovem que a presença da cafeína na água potável possa causar algum efeito na saúde humana, mesmo porque as concentrações deste estimulante presente em alimentos e bebidas são muito superiores às concentrações de cafeína na água. Porém, o que chama a atenção é que a presença de cafeína na água tratada leva a crer que outras substâncias, possivelmente tóxicas, possam estar também presentes na água de consumo humano. Por isso, torna-se necessário que sejam realizadas maiores investigações no sentido de avaliar a presença ou não de outros contaminantes e seus efeitos.

Em estudos em outros locais do mundo, a cafeína já foi detectada em altas concentrações em águas de rios da Espanha, como mostrado por Valcárcel et al. (2011), que obteve $132 \mu\text{g L}^{-1}$ de cafeína no rio Manzanares em Madrid.

Nos Estados Unidos, as concentrações de cafeína foram bem menores, provavelmente, porque os tratamentos de esgoto empregados são mais eficientes e problemas com saneamento básico são menos comuns. Gardinali e Zhao (2002) obtiveram concentração máxima de $0,041 \mu\text{g L}^{-1}$ no rio Miami e Peller et al. (2006) encontrou o máximo de $0,196 \mu\text{g L}^{-1}$ de cafeína em águas superficiais na Flórida.

5.3.2 Produtos Farmacêuticos

Foram analisados 5 fármacos e um metabólito neste trabalho: ácido acetilsalicílico, ácido salicílico, naproxeno, cetoprofeno, genfibrozila e fenofibrato.

5.3.2.1 Ácido Acetilsalicílico

Foi observado que alguns pontos dos rios apresentaram concentrações de ácido acetilsalicílico (Tabela 13) nas coletas realizadas na Região Metropolitana de Curitiba. O AAS foi detectado em 55% das amostras da RMC, em concentrações variando de 0,12 $\mu\text{g L}^{-1}$ no ponto PA2 em nov/2012 a 18,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ no ponto AT4 nesta mesma coleta e em alguns pontos, como PA1 e IR, não foi detectado em nenhuma das coletas.

Tabela 13. Concentrações de AAS ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)

Ponto	Nov/2012	Fev/2013	Set/2013
PA1	< LD	< LD	< LD
PA2	0,12	< LD	1,40
PA3	0,21	< LD	< LD
IR	< LD	< LD	< LD
AT1	0,14	< LD	0,66
AT2	0,58	< LD	3,81
AT3	0,50	< LD	< LD
AT4	18,7	2,57	3,41
BL1	0,16	< LQ	0,33
BL2	< LD	8,57	< LD
BL3	2,26	< LD	< LD
BA1	0,19	< LD	0,51
BA2	2,12	< LQ	2,26
BA3	0,20	< LD	1,63

*LD = 36,1 ng L^{-1} e LQ = 120,4 ng L^{-1}

As maiores concentrações de AAS foram quantificadas nos pontos AT4 e BL2. O ponto AT4, por estar localizado à jusante de uma estação de tratamento de esgotos, está sujeito à presença de diversos contaminantes emergentes, uma vez que o tratamento empregado nem sempre é eficiente para sua completa remoção.

O ponto BL2, por sua vez, apresentou alta concentração de AAS e isso pode ser justificado pela forte densidade populacional nesse ponto, que não possui coleta adequada ou tratamento eficiente de esgotos, além de conexões clandestinas.

A Figura 31 mostra a variação da concentração de AAS ao longo do rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas.

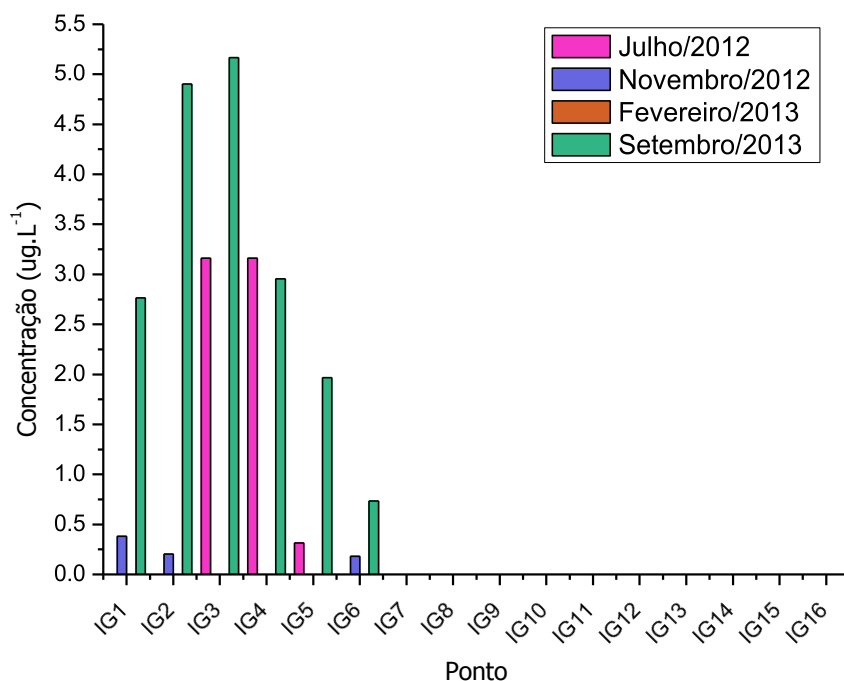


Figura 31. Variação da concentração de AAS ao longo do rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013)

As maiores concentrações de ácido acetilsalicílico foram quantificadas na última coleta realizada (set/2013), que foi caracterizada por um período de estiagem. Os pontos mais afetados pela contaminação por AAS foram o IG2 (4,9 µg L⁻¹ na coleta de set/2013), ponto no qual o rio Iguaçu recebe as águas do rio Belém, que entra com alta carga de esgotos domésticos e o IG3, em São José dos Pinhais, que apresentou concentração de 5,2 µg L⁻¹, também na coleta de set/2013. Este ponto (IG3) sofre influência da ETE Padilha-Sul.

Na campanha amostral realizada em fev/2013, o AAS não foi detectado em nenhum dos pontos no rio Iguaçu, pois a coleta ocorreu em um período chuvoso, que pode ter provocado diluição desse composto.

O ponto mais distante do rio Iguaçu no qual foi detectado o AAS (IG6) localiza-se em Araucária, no bairro Guajuvira. Após este ponto, o aumento da vazão do rio e sua autodepuração podem estar contribuindo que este composto não esteja sendo detectado nestes pontos.

O AAS é um composto de fácil degradação no meio ambiente e sua presença na bacia do Iguaçu mostra o quanto degradado encontram-se as águas desse rio, uma vez que a entrada de esgotos domésticos foi praticamente constante.

Raimundo (2007) estudou a presença de AAS na bacia do rio Atibaia, em Campinas e obteve concentrações variando de $0,48 \mu\text{g L}^{-1}$ (período de chuvas) a $20,96 \mu\text{g L}^{-1}$ (durante a estiagem). Os resultados obtidos no presente estudo são comparáveis com os obtidos por Raimundo (2007).

Em outras áreas de estudo no mundo, o AAS foi quantificado em concentrações bem inferiores. Moldovan (2006) obteve concentração máxima de $0,038 \mu\text{g L}^{-1}$ de AAS no rio Somes, na Romênia. Kasprzyk-Hordern, Dinsdale e Guwy (2008), na Inglaterra, obtiveram concentrações máximas de AAS de $0,036 \mu\text{g L}^{-1}$ no rio Ely e $0,013 \mu\text{g L}^{-1}$ no rio Taff. Kuster et al. (2008), em estudo realizado na bacia do rio Llobregat, na Espanha, obteve concentração máxima de $0,050 \mu\text{g L}^{-1}$ de AAS.

Dessa forma, esses resultados justificam novamente a necessidade de melhoria no sistema de coleta e tratamento de esgotos em nosso país.

5.3.2.2 Ácido salicílico

O ácido salicílico é o principal metabólito do ácido acetilsalicílico, sendo a porcentagem excretada variando de 2 a 30% (MARTINDALE, 1999). A proporção excretada do composto original, segundo Jjemba (2006), é inferior a 5%.

A Tabela 14 mostra as concentrações de ácido salicílico obtidas nas amostras coletadas na RMC. O AS foi detectado em 33% das amostras, com concentrações variando de $0,11 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BA1 em nov/2012 a $1,55 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BL2 em fev/2013.

A Figura 32 mostra a variação da concentração de AS ao longo do rio Iguaçu, da nascente até sua foz e comprova o efeito da alta densidade populacional da Região Metropolitana de Curitiba no rio Iguaçu, uma vez que a presença deste produto farmacêutico ocorre até o ponto IG7, que marca o final da RMC.

Tabela 14. Concentrações de AS ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)

Ponto	Nov/2012	Fev/2013	Set/2013
PA1	< LD	< LD	< LD
PA2	< LD	< LD	0,67
PA3	0,24	< LD	< LD
IR	< LD	< LD	0,21
AT1	0,31	< LD	< LD
AT2	< LD	0,52	< LD
AT3	0,25	< LD	< LD
AT4	1,18	< LD	< LD
BL1	< LD	0,12	< LD
BL2	< LD	1,55	< LD
BL3	0,70	< LD	0,43
BA1	0,11	< LD	< LD
BA2	< LD	< LQ	< LD
BA3	0,21	< LD	< LD

*LD = $33,7 \text{ ng L}^{-1}$ e LQ = $112,8 \text{ ng L}^{-1}$

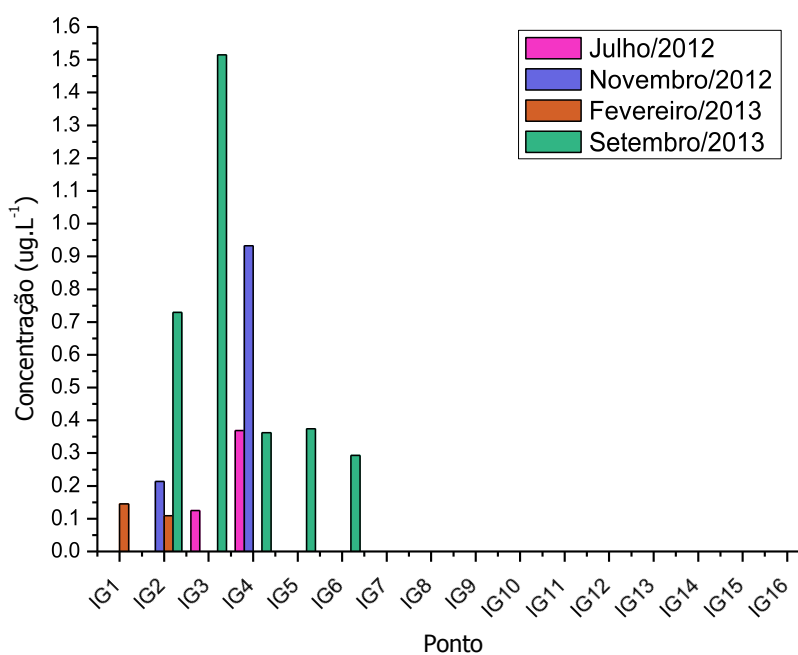


Figura 32. Variação da concentração de AS ao longo do rio Iguazu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013)

O AS foi detectado em todas as coletas em pelo menos um ponto de amostragem. Assim como o AAS, a contaminação no rio Iguaçu por este composto atingiu até o ponto IG6. As maiores concentrações de AS detectadas foram nos pontos IG2 ($0,73 \mu\text{g L}^{-1}$ na coleta realizada em nov/2013), IG3 ($1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ na coleta de nov/2013) e IG4 ($0,93 \mu\text{g L}^{-1}$ na coleta de nov/2013). Os pontos IG2 e IG3 sofrem influência de ETEs e o ponto IG4 encontra-se bastante impactado ao receber a carga de esgoto proveniente do município de Fazenda Rio Grande.

Concentração semelhante de AS ($1,4 \mu\text{g L}^{-1}$) foi detectada na Polônia, porém em afluentes de estações de tratamento de esgoto (MIGOSWKA et al., 2012). Em águas superficiais, o AS foi quantificado por Verenitch, Lowe e Mazumder (2006), no Canadá, em concentração máxima de $0,37 \mu\text{g L}^{-1}$. Kasprzyk-Hordern, Dinsdale e Guwy (2008), na Inglaterra, obtiveram concentrações máximas de $0,30 \mu\text{g L}^{-1}$ de AS no rio Taff e $0,23 \mu\text{g L}^{-1}$ no rio Ely.

5.3.2.3 Naproxeno

O NAP foi detectado em 50% das amostras coletadas na RMC, em concentrações variando de $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BL3 em fev/2013 a $0,64 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BL2 na mesma campanha amostral. O Rio Palmital foi o único rio aonde não foi detectado naproxeno em nenhuma coleta ou ponto. Os demais rios da RMC amostrados apresentaram pelo menos um ponto com a presença deste fármaco (Tabela 15).

A Figura 33 apresenta os resultados obtidos na análise de naproxeno nas águas superficiais do rio Iguaçu em todo seu percurso amostrado. O naproxeno foi detectado em todas as coletas em pelo menos um dos pontos amostrados. A coleta realizada em set/2013 apresentou as maiores concentrações deste fármaco no rio Iguaçu, chegando a contaminação até o ponto IG7, em Balsa Nova. Por problemas técnicos, nesta coleta a amostragem foi realizada somente até o ponto IG7. Provavelmente se fossem coletadas amostras em mais pontos deste rio, observar-se-iam os efeitos da presença de esgotos domésticos mais adiante.

A maior concentração observada no rio Iguaçu foi no ponto IG2, na última coleta ($0,34 \mu\text{g L}^{-1}$). Isso ocorreu, possivelmente, devido à entrada do rio Belém no rio Iguaçu. O rio Belém, pouco antes de desaguar no rio Iguaçu, recebe o efluente

da ETE Belém, que talvez não apresente tratamento eficiente na remoção deste fármaco.

Tabela 15. Concentrações de NAP ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)

Ponto	Nov/2012	Fev/2013	Set/2013
PA1	<LD	<LD	<LD
PA2	<LQ	<LD	<LQ
PA3	<LD	<LD	<LD
IR	<LD	<LD	0,08
AT1	<LD	<LD	<LQ
AT2	<LD	<LQ	0,18
AT3	<LD	<LD	0,24
AT4	0,18	0,34	0,42
BL1	<LD	0,04	0,07
BL2	0,38	0,64	0,52
BL3	<LD	0,04	0,58
BA1	<LD	0,25	<LD
BA2	<LD	0,30	<LD
BA3	0,06	0,26	<LD

*LD = $9,5 \text{ ng L}^{-1}$ e LQ = $31,6 \text{ ng L}^{-1}$

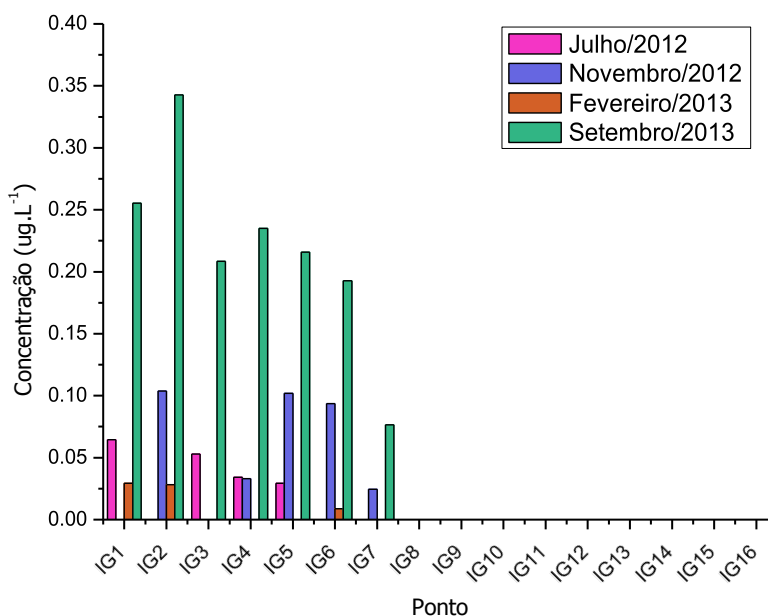


Figura 33. Variação da concentração de NAP ao longo do rio Iguazu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013)

O naproxeno, no primeiro estudo sobre ocorrência de produtos farmacêuticos no Brasil, foi quantificado por Stumpf et al. (1999), no rio Paraíba do Sul, no Rio de Janeiro, em concentrações variando de 0,01 a 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$. As concentrações deste fármaco encontradas no presente estudo foram maiores, provavelmente devido ao fato de Stumpf et al. (1999) terem realizado o estudo há 14 anos. Com o aumento populacional e o aumento na expectativa de vida, o consumo de fármacos tende a aumentar.

Em outros países, no entanto, as concentrações de naproxeno detectadas foram bastante inferiores que as obtidas neste estudo. Togola e Budzinski (2008) encontraram concentração máxima de 0,009 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cetoprofeno em águas superficiais na França. Kasprzyk-Hordern, Dinsdale e Guwy (2008), na Inglaterra, detectaram concentrações máximas de 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais do rio Taff e 0,11 $\mu\text{g L}^{-1}$ no rio Ely. Migowska et al. (2012) quantificou o naproxeno na Polônia e obteve concentração máxima de 0,24 $\mu\text{g L}^{-1}$ no rio Wierzyca. Provavelmente isto tenha ocorrido pelo fato de nestas regiões a coleta e tratamento de esgotos serem mais eficientes que na nossa região.

5.3.2.4 Cetoprofeno

O cetoprofeno foi detectado em 38% das amostras coletadas na RMC, estando presente em concentrações variando de 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BA1 em set/2013 a 2,54 $\mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BL2 em fev/2013. Na Tabela 16 constam os resultados obtidos da determinação do cetoprofeno nos pontos localizados na RMC.

Nos pontos localizados a jusante de estações de tratamento de esgotos (AT4 e BA2), o cetoprofeno foi detectado nas três campanhas amostrais realizadas, sugerindo que este composto não está sendo eficientemente removido nos tratamentos empregados, sendo então as ETEs importantes fontes de contaminação dos rios por este produto farmacêutico. No ponto BL2, o cetoprofeno também foi detectado nas três coletas, pois recebe grande carga de esgoto ao passar pelo centro de Curitiba e apresenta-se altamente degradado.

Tabela 16. Concentrações de CET ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)

Ponto	Nov/2012	Fev/2013	Set/2013
PA1	< LD	< LD	< LD
PA2	< LD	< LD	< LD
PA3	< LD	< LD	< LD
IR	< LD	< LD	0,10
AT1	< LD	< LD	< LD
AT2	< LD	< LD	0,32
AT3	< LD	< LD	< LD
AT4	1,52	0,28	0,77
BL1	< LD	< LD	< LD
BL2	0,55	2,54	0,49
BL3	< LD	< LD	0,78
BA1	< LD	0,32	0,09
BA2	0,41	0,20	0,37
BA3	< LD	0,55	0,10

*LD = $5,0 \text{ ng L}^{-1}$

Na Figura 34 são apresentadas as concentrações de cetoprofeno obtidas da análise das amostras coletadas no rio Iguaçu.

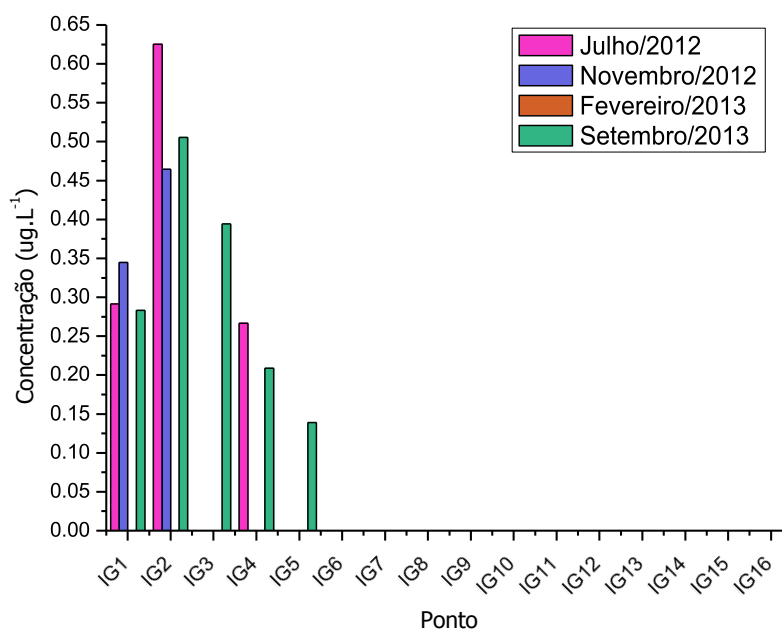


Figura 34. Variação da concentração de CET ao longo do rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013)

O cetoprofeno não foi detectado em nenhum ponto de amostragem na coleta realizada em fevereiro. As maiores concentrações foram obtidas no ponto IG2, dentre as quatro coletas, atingindo $0,62 \mu\text{g L}^{-1}$ na coleta de jul/2013. Assim como o naproxeno, o cetoprofeno pode não estar sendo eficientemente removido no tratamento da ETE Belém, que deságua seu efluente no rio Belém pouco antes deste encontrar com o rio Iguaçu.

Em estudos realizados em outros países, o cetoprofeno foi detectado em concentrações bem inferiores às obtidas no presente estudo, com máxima de $0,014 \mu\text{g L}^{-1}$ no rio Taff e $0,012 \mu\text{g L}^{-1}$ no rio Ely (KASPRZYK-HORDERN, DINSDALE E GUWY; 2008). Migowska et al. (2012), na Polônia, obtiveram concentração máxima de $0,025 \mu\text{g L}^{-1}$ no rio Wierzyca.

5.3.2.5 Genfibrozila

O genfibrozila foi detectado em 76% das amostras coletadas na RMC, com concentração máxima de $0,217 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BL2. Na Tabela 17 constam os resultados obtidos na determinação do genfibrozila nas amostras coletadas na RMC.

Tabela 17. Concentrações de GEN ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)

Ponto	Nov/2012	Fev/2013	Set/2013
PA1	< LD	< LD	< LD
PA2	< LD	0,009	< LD
PA3	< LD	< LD	< LD
IR	< LD	< LD	0,001
AT1	0,002	0,017	0,017
AT2	0,009	0,001	0,028
AT3	0,034	0,005	0,024
AT4	0,105	0,168	0,110
BL1	0,004	0,027	0,018
BL2	0,125	0,217	0,078
BL3	0,084	0,010	0,072
BA1	0,001	0,122	0,003
BA2	0,054	0,193	< LD
BA3	0,037	0,136	0,056

*LD = $0,92 \text{ ng L}^{-1}$

As maiores concentrações de genfibrozila foram obtidas nos pontos AT4 e BL2, confirmando a influência antrópica nesses ambientes devido à presença de esgotos domésticos não tratados.

A Figura 35 mostra a variação das concentrações de genfibrozila ao longo do rio Iguazu nas quatro coletas realizadas.

Observa-se que as maiores concentrações ocorreram nos pontos IG1 e IG2, provavelmente devido à influência das ETEs Atuba-Sul e Belém.

Em estudos realizados em outros países, as concentrações de genfibrozila foram inferiores às obtidas neste estudo. No Canadá, Verenitch et al. (2006) obtiveram concentrações variando de 3,9 a 18,4 ng L⁻¹ em águas superficiais de rios com influência de estações de tratamento de esgoto. Na Espanha, López-Serna, Petrovic e Barceló (2012) obtiveram média de 60,4 ng L⁻¹ de genfibrozila no rio Ebro e 113 ng L⁻¹ em seus afluentes.

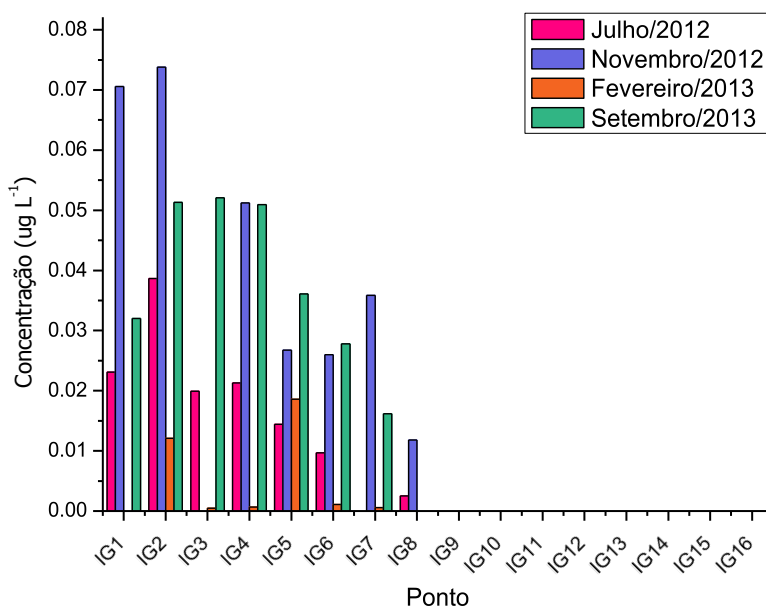


Figura 35. Variação da concentração de GEN ao longo do rio Iguazu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013)

5.3.2.6 Fenofibrato

O fenofibrato esteve presente acima do limite de detecção em 26% das amostras coletadas na RMC, com concentrações variando de 0,001 $\mu\text{g L}^{-1}$ no ponto AT2 na coleta realizada em set/2013 a 0,395 $\mu\text{g L}^{-1}$ no ponto AT4 na campanha de nov/2012.

Na Tabela 18 constam as concentrações de fenofibrato obtidas na análise das amostras coletadas na RMC.

Assim como os resultados obtidos para os demais fármacos, foram observadas as maiores concentrações nos pontos AT4 e BL2, podendo-se enfatizar, que provavelmente, o estado de degradação nestes pontos dos rios seja devido a influência das ETEs Atuba e Belém.

Tabela 18. Concentrações de FEN ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)

Ponto	Nov/2012	Fev/2013	Set/2013
PA1	< LD	< LD	< LD
PA2	< LD	< LD	< LD
PA3	< LD	< LD	< LD
IR	< LD	< LD	< LD
AT1	0,004	< LD	< LD
AT2	< LD	< LD	0,001
AT3	< LD	< LD	< LD
AT4	0,395	0,176	0,181
BL1	< LD	< LD	< LD
BL2	0,069	0,069	0,038
BL3	< LD	< LD	< LD
BA1	< LD	< LD	< LD
BA2	0,030	< LD	< 0LD
BA3	< LD	0,065	0,037

*LD = 0,77 ng L^{-1}

A Figura 36 mostra a variação da concentração de fenofibrato ao longo do rio Iguaçu durante as coletas realizadas. O fenofibrato foi mais detectado na coleta realizada em set/2013 devido ao maior período de estiagem e por ter sido detectado no rio Iguaçu até o ponto IG6.

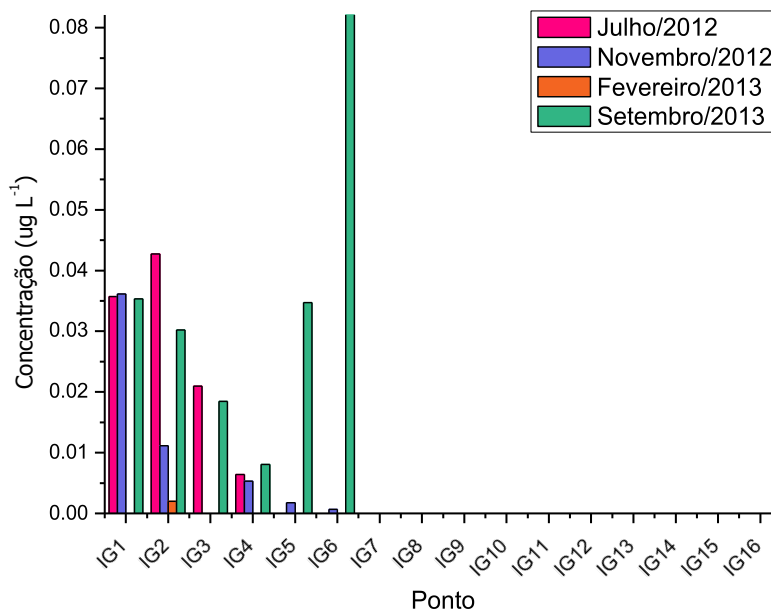


Figura 36. Variação da concentração de FEN ao longo do rio Iguazu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013)

5.3.3 Hormônios Sexuais Femininos

Os hormônios sexuais femininos analisados foram o estradiol, o etinilestradiol e a estrona.

5.3.3.1 Estradiol

O estradiol foi o hormônio sexual feminino detectado com maior frequência (48% das amostras) na RMC, com concentrações chegando a $5,88 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BL2 em fev/2013.

A maior presença deste hormônio em relação aos demais se explica pelo fato de que o estradiol, além de ser produzido naturalmente, também é sintetizado por indústrias farmacêuticas na fabricação de medicamentos de reposição hormonal.

Na Tabela 17 constam as concentrações de estradiol determinadas nas três coletas realizadas no rio Iguazu.

Tabela 19. Concentrações de E1 ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)

Ponto	Nov/2012	Fev/2013	Set/2013
PA1	ND	ND	ND
PA2	2,84	ND	0,76
PA3	ND	ND	ND
IR	0,73	ND	ND
AT1	ND	ND	0,63
AT2	0,16	ND	1,55
AT3	ND	ND	0,40
AT4	0,14	ND	4,52
BL1	0,53	ND	ND
BL2	0,32	5,88	1,24
BL3	0,89	ND	1,54
BA1	0,28	0,78	ND
BA2	1,53	ND	ND
BA3	0,26	0,85	ND

*LD = 25,4 ng L⁻¹

Além do ponto BL2, observou-se alta concentração de estradiol também no ponto AT4, localizado na saída do efluente da ETE Atuba, e o estradiol, sendo uma molécula complexa, pode não estar sendo removido completamente no tratamento de esgoto empregado.

A Figura 37 mostra a variação das concentrações de estradiol quantificadas no rio Iguaçu em cada coleta realizada.

O estradiol foi detectado em pelo menos um ponto em cada coleta, sendo as maiores concentrações obtidas nos pontos IG1 (1,26 $\mu\text{g L}^{-1}$ na coleta realizada em set/2013) e IG2 (1,42 $\mu\text{g L}^{-1}$ na mesma coleta). Ambos esses pontos no rio Iguaçu possuem influências de ETES.

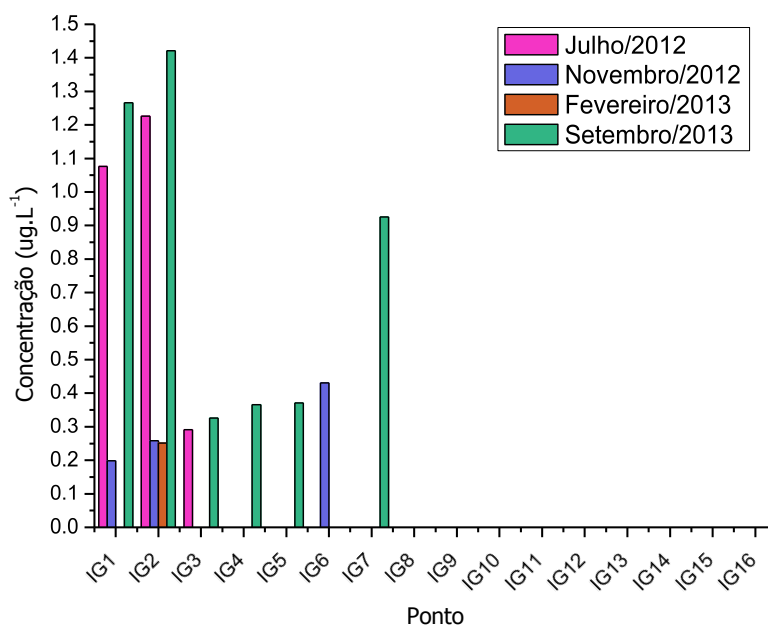


Figura 37. Variação da concentração de E1 ao longo do rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013)

Em Campinas, na bacia do rio Atibaia, o estradiol foi encontrado em concentrações variando de 0,11 a 6,81 $\mu\text{g L}^{-1}$ (RAIMUNDO, 2007), valores estes comparáveis aos obtidos no presente estudo.

5.3.3.2 Etinilestradiol

O etinilestradiol foi detectado em apenas 19% das amostras coletadas na RMC, em concentrações variando de 0,67 $\mu\text{g L}^{-1}$, no ponto AT2 em set/2013, a 1,59 $\mu\text{g L}^{-1}$ no ponto PA2 em nov/2012. As maiores concentrações de etinilestradiol foram encontradas na coleta realizada em fev/2013, que ocorreu no período de estiagem.

A Tabela 18 mostra os resultados obtidos nas três coletas realizadas na RMC.

Tabela 20. Concentrações de EET ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)

Ponto	Nov/2012	Fev/2013	Set/2013
PA1	< LD	< LD	< LD
PA2	1,59	< LD	1,38
PA3	< LD	< LD	0,72
IR	< LD	< LD	1,11
AT1	< LD	< LD	< LD
AT2	< LD	< LD	0,67
AT3	< LD	< LD	0,80
AT4	< LD	< LD	< LD
BL1	< LD	0,72	< LD
BL2	< LD	< LD	< LD
BL3	< LD	< LD	< LD
BA1	< LD	< LD	< LD
BA2	< LD	< LD	< LD
BA3	0,71	< LD	< LD

*LD = $48,2 \text{ ng L}^{-1}$

A Figura 38 apresenta as concentrações de etiniltradiol quantificadas ao longo do rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas.

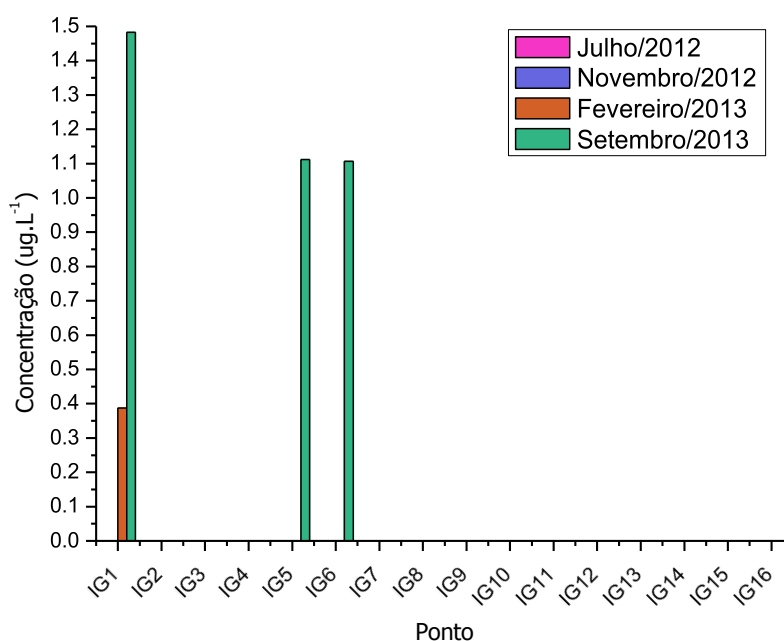


Figura 38. Variação da concentração de EET ao longo do rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013)

O etinilestradiol foi detectado em apenas duas coletas no rio Iguaçu, no ponto IG1 (0,39 $\mu\text{g L}^{-1}$ em fev/2013 e 1,48 $\mu\text{g L}^{-1}$ em set/2013), IG5 (1,11 $\mu\text{g L}^{-1}$ em set/2013) e IG6 (1,10 $\mu\text{g L}^{-1}$ em set/2013).

Raimundo (2007) obteve concentrações de etinilestradiol variando de 0,11 a 4,39 $\mu\text{g L}^{-1}$ em Campinas, concentrações superiores às obtidas no presente estudo.

5.3.3.3 Estrona

A estrona foi o hormônio sexual feminino menos detectado dentre todos os pontos e coletas realizadas. Não foi detectado em nenhum ponto na RMC, sendo apenas encontrado no ponto IG2 na segunda coleta realizada no rio Iguaçu (nov/2012), com concentração de 0,95 $\mu\text{g L}^{-1}$. A estrona foi menos detectada em relação aos demais hormônios sexuais femininos estudados devido ao fato de ser um estrógeno de ocorrência apenas natural.

Raimundo (2007) obteve resultado semelhante em seu estudo realizado em Campinas, onde não foi obtida concentração de estrona superior a 0,016 $\mu\text{g L}^{-1}$, estabelecido com limite de detecção.

5.3.4 Filtros UV

Foram analisados três compostos utilizados como filtros ultravioleta: metoxicinamato de octila, octacrileno e metilbenzeldeno cânfora. Estes analitos foram menos detectados quando comparados aos outros compostos estudados neste trabalho e isso pode ser justificado pela maior lipofilicidade dos filtros uv ($\log K_{ow}$ entre 5,19 e 6,88) e menor tendência a permanecerem dissolvidos na água. A análise do sedimento provavelmente indicaria concentrações superiores destes compostos.

5.3.4.1 Metoxicinamato de octila

Dentre os três filtros ultravioleta analisados neste estudo, o metoxicinamato de octila foi o mais detectado, com concentração máxima de $0,373 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto BL2 na coleta realizada em fev/2013.

A Tabela 21 mostra as concentrações obtidas deste composto nos rios da RMC.

Tabela 21. Concentrações de OMC ($\mu\text{g L}^{-1}$) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)

	nov/12	fev/13	set/13
PA1	< LD	< LD	< LD
PA2	< LD	0,003	< LD
PA3	0,006	0,009	< LD
IR1	< LD	< LD	< LD
AT1	0,018	< LD	< LD
AT2	0,002	< LD	< LD
AT3	0,007	< LD	< LD
AT4	0,004	0,001	0,007
BL1	0,001	< LD	< LD
BL2	0,373	0,016	0,048
BL3	0,029	< LD	0,008
BA1	0,002	< LD	< LD
BA2	< LD	< LD	< LD
BA3	< LD	< LD	0,053

*LD = $2,09 \text{ ng L}^{-1}$

No rio Iguaçu, o ponto mais distante em que o metoxicinamato de octila foi detectado foi o IG7. As maiores concentrações foram observadas na coleta realizada em set/2013 (período de estiagem) e na campanha de fev/2013 (período chuvoso) não foi detectado em nenhum ponto deste rio. A maior concentração obtida foi no ponto IG2 ($0,025 \mu\text{g L}^{-1}$) em set/2013.

5.3.4.2 Octacrileno

O octacrileno foi detectado em apenas um ponto (BL2 na coleta de nov/2012) dentre todas as amostras coletadas no rio Iguaçu e seus afluentes da Região Metropolitana de Curitiba, com concentração de $0,202 \mu\text{g L}^{-1}$.

5.3.4.3 4- Metilbenzelideno cânfora

O metilbenzelideno cânfora foi determinado em apenas três pontos dentre todas as amostras coletadas: nos pontos AT4 ($0,020 \mu\text{g L}^{-1}$) e BL2 ($0,001 \mu\text{g L}^{-1}$) na coleta realizada em fev/2013 e no ponto IG6 ($0,135 \mu\text{g L}^{-1}$) na campanha de set/2013.

As maiores concentrações obtidas no presente estudo encontram-se superiores aos valores obtidos em outros países. Rodil e Moeder, em estudo realizado na Alemanha, obtiveram concentrações de 4-MBC de $0,015 \mu\text{g L}^{-1}$ no rio Parthe e $0,005 \mu\text{g L}^{-1}$ no rio Elsterbecken. Na Espanha, Gago Ferrero et al. (2013) obtiveram $0,013 \mu\text{g L}^{-1}$ de 4-MBC no rio Llobregat.

5.4 OUTROS PARÂMETROS ANALISADOS NA BACIA DO RIO IGUAÇU

No Anexo deste trabalho encontram-se disponíveis todos os resultados das análises físicas e químicas realizadas nas amostras do rio Iguaçu, da nascente até sua foz, e em seus afluentes da Região Metropolitana de Curitiba.

A Tabela 22 mostra as concentrações de oxigênio dissolvido nas amostras coletadas nos afluentes do rio Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba. Foram observadas maiores concentrações na coleta realizada em fev/2013, período de maior pluviosidade.

As menores concentrações foram obtidas no rio Belém, no segundo ponto amostrado nesse rio, no qual a concentração de OD ficou próxima a $0,0 \text{ mg L}^{-1}$ em todas as coletas, chegando a anoxia na coleta de nov/2012.

No ponto PA1 foram medidas as maiores concentrações de OD, sendo este o ponto mais preservado dentre todos os locais amostrados na RMC, pois se localiza próximo a nascente do rio.

Tabela 22. Concentrações de OD (mg L^{-1}) nos pontos amostrados em rios da RMC nas três coletas realizadas (nov/2012, fev/2013 e set/2013)

	nov/12	fev/13	set/13
PA1	6.89	7.09	6.72
PA2	2.90	6.25	4.41
PA3	3.40	6.13	5.80
IR1	2.56	4.90	3.34
AT1	4.57	5.83	4.30
AT2	1.45	5.19	4.03
AT3	3.20	2.30	2.61
AT4	2.81	2.40	4.10
BL1	2.65	4.21	4.83
BL2	0.00	0.48	0.63
BL3	0.10	5.15	0.63
BA1	3.20	3.67	6.48
BA2	2.60	4.26	3.81
BA3	0.98	2.32	2.74

* mg L^{-1}

De acordo com a Resolução CONAMA 375/05 (BRASIL, 2005), para rios classe 2, como é o caso dos rios Iraí, Palmital, Atuba, Belém no ponto BL1 e Barigui no ponto BA1, a concentração de OD deve ser superior a 5 mg L^{-1} . No entanto, esses rios encontram-se fora de classe na maioria das amostragens. Para rios classe 3, como os rios Belém e Barigui nos pontos 2 e 3, a concentração mínima de OD é de 4 mg L^{-1} e estes ambientes também se encontram fora de classe em quase todas as amostragens.

Baixos valores de oxigênio dissolvido são consequência da entrada de grandes quantidades de matéria orgânica nesses ambientes, provenientes provavelmente de esgotos domésticos sem tratamento ou deficientemente tratados. Os microorganismos presentes na água, ao degradarem a matéria orgânica, consomem o oxigênio dissolvido do meio, reduzindo então sua concentração no ambiente.

A Figura 39 mostra a variação das concentrações de oxigênio dissolvido ao longo do rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas, lembrando que na coleta de set/2013 foi realizada amostragem apenas até o ponto IG7.

Observam-se concentrações inferiores a 5 mg L^{-1} em todos os pontos do rio Iguaçu localizados na Região Metropolitana de Curitiba (IG7) e em todas as campanhas amostrais. Nota-se que a partir do ponto IG8, em Porto Amazonas, a concentração de OD aumenta significativamente devido ao aumento da vazão do rio, menor influência da urbanização e o fato desta região apresentar oxigenação da água por pequenas quedas/pedras existentes no rio.

Por meio das concentrações de oxigênio dissolvido obtidas, observou-se que o rio Iguaçu, na Região Metropolitana de Curitiba, apresentou-se altamente degradado, corroborando com os resultados obtidos da análise de contaminantes emergentes.

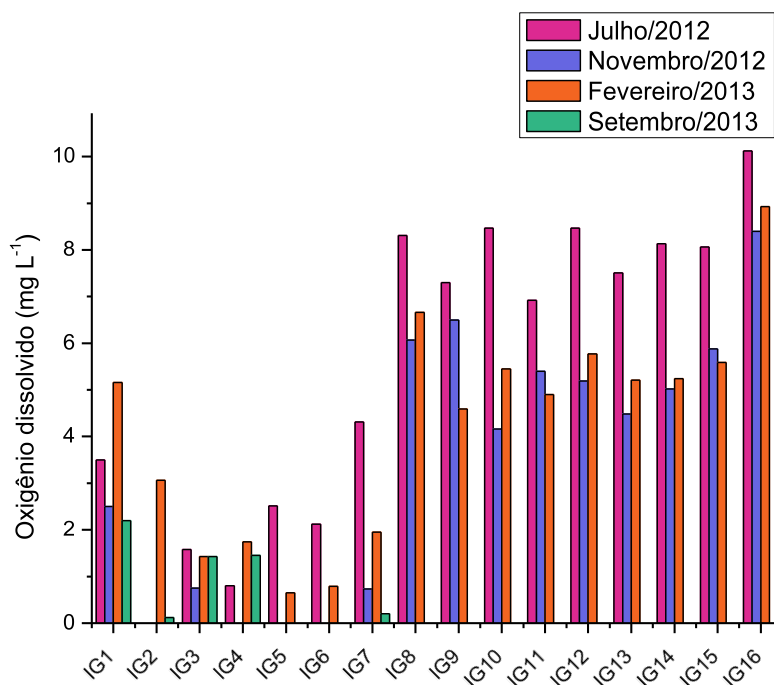


Figura 39. Variação das concentrações de OD (mg L^{-1}) no rio Iguaçu nas quatro coletas realizadas (jul/2012, nov/2012, fev/2013 e set/2013)

As concentrações de nitrogênio amoniacal na bacia rio Iguaçu indicaram também grande influência antrópica nos ambientes amostrados e são condizentes com os resultados obtidos para cafeína, como mostrado na Figura 40, referente à coleta realizada em set/2013.

O nitrogênio amoniacal é um importante parâmetro de classificação de águas naturais, utilizado na constituição de índices de qualidade da água, principalmente pelo fato de sua presença estar relacionada a esgotos domésticos, uma vez que é o composto formado pela hidrólise da ureia na água.

Assim como a cafeína, a maior concentração de nitrogênio amoniacal no rio Iguaçu foi obtida no ponto IG2, provavelmente devido à entrada das águas do rio Belém, ocasionando um aumento da poluição no rio Iguaçu nesse ponto. Ao longo do rio Iguaçu, as concentrações de nutrientes e também dos contaminantes emergentes vão diminuindo devido ao efeito da diluição desses poluentes pelo aumento da vazão do rio.

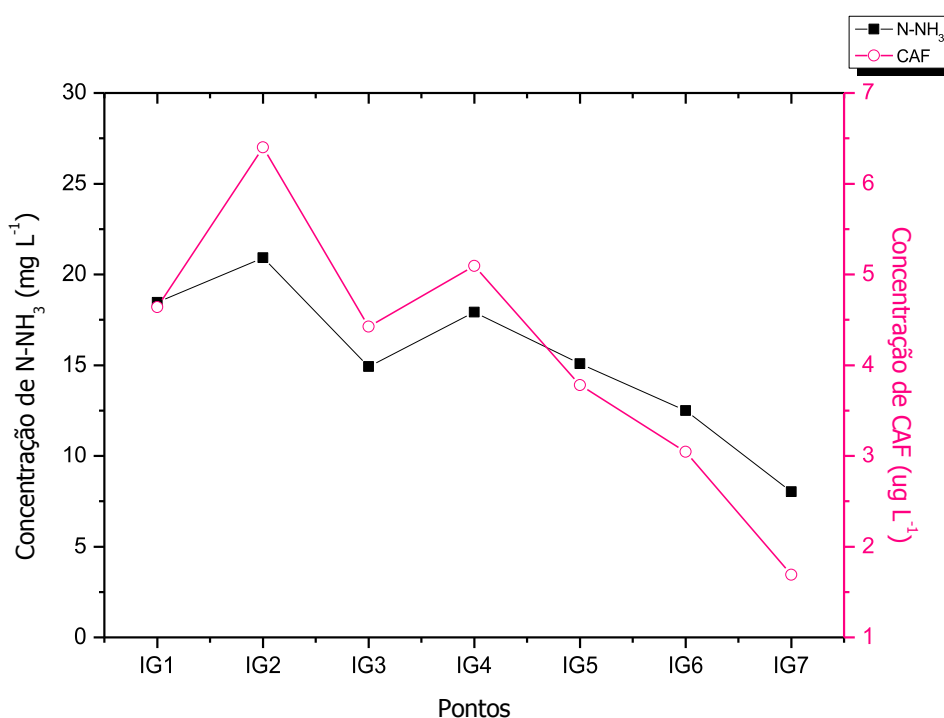


Figura 40. Variação das concentrações de N-NH₃ e CAF no rio Iguaçu em set/2013

O nitrogênio amoniacal é um composto tóxico, sendo que uma concentração de 5 mg L⁻¹ pode causar efeitos tóxicos em peixes. De acordo com a legislação, para pH até 7,5 a concentração máxima permitida para rios classe 2 é de 3,7 mg L⁻¹ (BRASIL, 2005) e no rio Iguaçu, na coleta de set/2013, foram observadas concentrações maiores que o valor máximo permitido até o ponto IG7 (Figura 40).

A relação entre nitrogênio amoniacal e cafeína também foi obtida nos rios da RMC, como mostrado na Figura 41, referente à coleta realizada em set/2013.

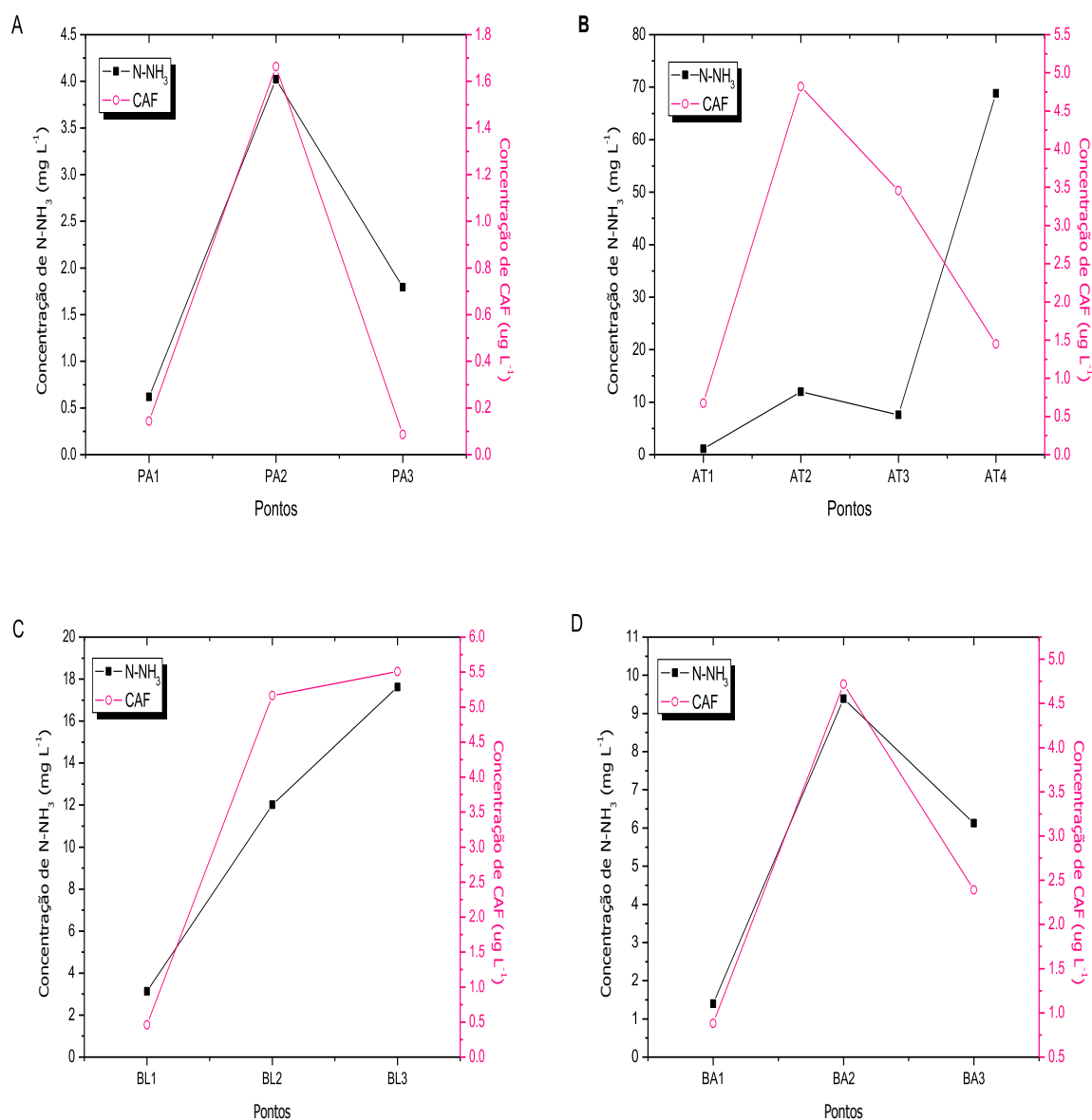


Figura 41. Variação das concentrações de N-NH₃ na RMC e a relação com a cafeína na coleta de set/2013 (A: Rio Palmital, B: Rio Atuba, C: Rio Belém e D: Rio Barigui)

Na RMC, as maiores concentrações de nitrogênio amoniacal foram observadas no ponto AT4, chegando a $68,8 \pm 6,8 \text{ mg L}^{-1}$ na coleta de set/2013. Este ponto está localizado à jusante da ETE Atuba-Sul, que utiliza o sistema RALF (Reator Anaeróbico de Leito Fluidizado) para tratamento do esgoto. No entanto, o tratamento anaeróbico não é eficiente na remoção de nitrogênio amoniacal, contribuindo assim com a poluição do rio Atuba devido ao aporte de grandes concentrações deste composto. Este foi o único ponto no qual a concentração de cafeína não acompanha a tendência da concentração de nitrogênio amoniacal, como

representado na Figura 41, uma vez que a cafeína é um composto facilmente degradado em estações de tratamento de esgoto.

O rio Belém foi também um ambiente que apresentou altas concentrações de nitrogênio amoniacal. Em set/2013, as concentrações de N-NH_3 chegaram a $12,0 \pm 0,6 \text{ mg L}^{-1}$ no ponto BL2 e $17,6 \pm 1,4 \text{ mg L}^{-1}$ no ponto BL3.

Outro parâmetro analisado nas amostras coletadas foi o ortofosfato. O fósforo está presente em águas naturais, principalmente, devido às descargas de esgotos domésticos. A matéria orgânica fecal e os detergentes constituem nas principais fontes de ortofosfato para os ecossistemas aquáticos.

A Figura 42 mostra as concentrações de ortofosfato presentes nos pontos amostrados na bacia do Iguazu na coleta de set/2013, bem como a relação do fósforo com os produtos farmacêuticos, indicando que ambos, possivelmente, sejam da mesma origem (esgotos domésticos).

Assim como o nitrogênio amoniacal, as maiores concentrações de ortofosfato foram observadas nos pontos AT4 ($4,18 \pm 0,11 \text{ mg L}^{-1}$), devido a influência da ETE Atuba-Sul, e nos pontos BL2 ($0,87 \pm 0,02 \text{ mg L}^{-1}$) e BL3 ($1,01 \pm 0,02 \text{ mg L}^{-1}$).

A Resolução CONAMA 357/05 estabelece como limite máximo permitido $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ de fósforo total em rios classe 2 e $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ em rios classe 3. Desta forma, esses ambientes encontram-se também fora do enquadramento para este parâmetro, uma vez que a concentração de fósforo total foi ainda maior que o valor para ortofosfato.

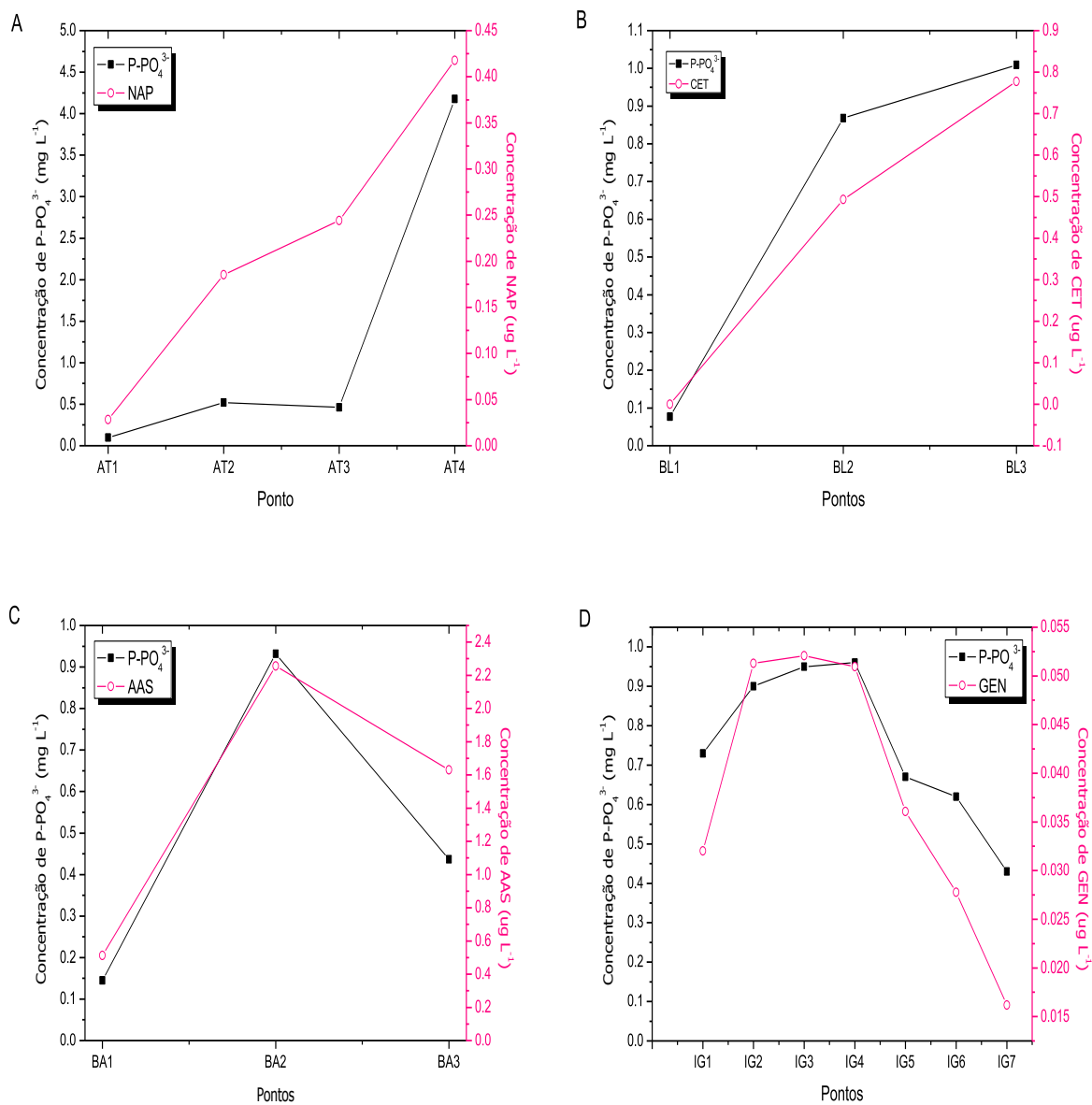


Figura 42. Variação das concentrações de P-PO₄³⁻ nos rios da bacia do Iguçu e a relação com os produtos farmacêuticos na coleta de set/2013 (A: Rio Atuba, B: Rio Belém, C: Rio Barigui e D: Rio Iguçu)

6 CONCLUSÕES

Com este trabalho sobre a ocorrência de contaminantes emergentes em amostras ambientais, pretendeu-se contribuir para o entendimento de um tema ainda pouco abordado no Brasil e o conhecimento do estado de degradação em que se encontram importantes rios para a Região Metropolitana de Curitiba e para o próprio estado do Paraná.

O procedimento analítico utilizado para extração dos analitos da água, SPE, bem como os métodos cromatográficos empregados, HPLC-DAD e GC-MS/MS, foram satisfatórios para a detecção e quantificação de 10 compostos de interesse em amostras de água (cetoprofeno, naproxeno, estradiol, etinilestradiol, estrona, genfibrozila, fenofibrato, 4-metilbenzilideno cânfora, metoxicinamato de etila e octacrileno). Para 3 compostos (cafeína, ácido acetilsalicílico e ácido salicílico), a extração em fase sólida, utilizando octadecilsilano como sorvente, não apresentou boas recuperações.

Os resultados obtidos na validação dos métodos cromatográficos proporcionaram confiabilidade dos mesmos e, a sensibilidade e a seletividade dos métodos utilizados tornaram possível a quantificação dos analitos em níveis traço nas diversas amostras coletadas. Dessa forma, o método proposto poderá servir como base para futuros monitoramentos desses compostos em outras amostras aquáticas.

Dentre os compostos estudados, a cafeína foi o contaminante mais presente nas amostras coletadas, servindo assim como indicador de atividade antrópica. O ácido acetilsalicílico foi o produto farmacêutico detectado em maiores concentrações e o estradiol, o hormônio sexual feminino obtido com maior frequência nos pontos de coleta.

As concentrações dos contaminantes estudados foram comparáveis com outros estudos realizados no Brasil. Porém, quando comparadas com concentrações desses mesmos poluentes em outros países, são sempre superiores. Com isso, percebeu-se que a falta de saneamento básico, como coleta e tratamentos mais eficientes, é um grave problema em nosso país, necessitando maior atenção.

Sendo assim, são necessários mais estudos que avaliem a presença desses e outros compostos, em outros tipos de amostras, tais como água de consumo humano, bem como seus efeitos no meio ambiente. Posteriormente, torna-se

importante a criação de uma legislação que trate sobre a presença desses novos contaminantes nos ecossistemas aquáticos com a finalidade de evitar riscos à saúde humana, principalmente, se esses compostos estiverem presentes também na água potável.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS ESTUDOS

O tema contaminantes emergentes ainda é um assunto pouco explorado no Brasil. Dessa forma, para futuros estudos, o método analítico desenvolvido neste trabalho poderá ser utilizado para avaliar a presença desses compostos em outras áreas de estudos do país, bem como em outros tipos de amostras aquosas, tais como afluentes e efluentes de estações de tratamento de água e esgoto, água de consumo humano e água subterrânea.

Outro ponto a ser explorado é a realização de testes com outros tipos de sorventes, a fim de aumentar a eficiência de extração de compostos mais polares da água, como a cafeína e o ácido acetilsalicílico.

Estudos ecotoxicológicos também devem ser conduzidos, tendo como base as concentrações dos contaminantes emergentes presentes nos ambientes aquáticos. Adicionalmente, devem ser levados em conta os possíveis efeitos causados pela mistura de diferentes poluentes, como ocorre no meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- ANDERSEN, H.; SIEGRIST, H.; HALLING-SORENSEN, B.; TERNES, T. Fate of Estrogens in a Municipal Sewage Treatment Plant. **Environmental Science e Technology**, v. 37, n. 18, p. 4021-4026, 2003.
- ANDREOLI, C. V.; DALARMI, O.; LARA, A. I.; RODRIGUES, E. M.; ANDREOLI, F. N. Os mananciais de abastecimento do sistema integrado da Região Metropolitana de Curitiba. **Sanare**, v. 12, n. 12, 1999.
- ANVISA; Agência Nacional de Vigilância Sanitária; Resolução - RE no 475, de 19 de março de 2002.
- ANVISA; Agência Nacional de Vigilância Sanitária; Resolução - RE no 899, de 29 de maio de 2003.
- BALOGH, T. S.; PEDRIALI, C. A.; BABY, A. R.; VELASCO, M. V. R.; KANEKO, T.M. Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. **Anais Brasileiros de Dermatologia e Sifilografia**, v. 86, p. 732-742, 2011.
- BEHERA, S. K.; KIM, H. W.; OH, J.; PARK, H. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4351-4360, 2011.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.
- BIZKARGUENAGA, E.; ROS, O.; IPARRANGUIRRE, A.; NAVARRO, P.; VALLEJO, A.; USOBIAGA, A.; ZULOAGA, O. Solid-phase extraction combined with large volume injection-programmable temperature vaporization-gas chromatography-mass spectrometry for the multiresidue determination of priority and emerging organic pollutants in wastewater. **Journal of Chromatography A**, v. 1247, p. 104-117, 2012.
- BOWER, C. K.; DAESCHEL, M. A. Resistance responses of microorganisms in food environments. **International Journal of Food Microbiology**, v. 50, p. 33-44, 1999.
- BRASIL. **Formulário terapêutico nacional 2010**. Rename 2010. Ministério da Saúde, Secretaria da Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos, Departamento de Assistência Farmacêutica e Insumos Estratégicos, 2. Ed. Brasília:Ministério da Saúde, 2010.
- BRASIL. Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. Classificação de corpos d'água e diretrizes ambientais. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em 30 dez 2013.

BUCHBERGER, W. W. Current approaches to trace analysis of pharmaceuticals and personal care products in the environment. **Journal Of Chromatography A**, v. 1218, p. 603-618, 2011.

CHEN, Z.; PAVELIC, P.; DILLON, P.; NAIDU, R. Determination of caffeine as a tracer of sewage effluent in natural waters by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode-array detection. **Water Research**, v. 36, p. 4830-4838, 2002.

CHRISTEN, V.; ZUCCHIA, S.; FENT, K. Effects of the UV-filter 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) on expression of genes involved in hormonal pathways in fathead minnows (*Pimephales promelas*) and link to vitellogenin induction and histology. **Aquatic Toxicology**, v. 102, p. 167–176, 2011.

CLEUVERS, M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. **Toxicology Letters**, v. 142, p. 185-194, 2003.

DAUGHTON, C. G. Non-regulated water contaminants: emerging research. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 24, p. 711-732, 2004.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, p. 442-448, 2011.

DELORENZO, M. E.; FLEMING, J. Individual and mixture effects of selected pharmaceuticals and personal care products on the marine phytoplankton species *Dunaliella tertiolecta*. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 54, p. 203-210, 2008.

DUIRK, S. E.; BRIDENSTINE, D. R.; LESLIE, D. C. Reaction of benzophenone UV filters in the presence of aqueous chlorine: Kinetics and chloroform formation **Water Research**, v. 47, p. 579-587, 2013.

FATTA, D.; MERIÇ, S.; NIKOLAOU, A. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 399, p. 251-275, 2011.

FATTA, D.; NIKOLAOU, A.; ACHILLEOS, A.; MERIÇ, S. Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 6, 2007.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, p. 122–159, 2006.

FERRÉ, M.; FERRER, I.; GINEBREDÀ, A.; FIGUERAS, M.; OLIVELLA, L.; TIRAPU, L.; VILANOVA, M.; BARCELÓ, D. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography-mass spectrometry: methods for preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. **Journal Of Chromatography A**, v. 938, p. 187-197, 2001.

FERREIRA, A. P. Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems. **Caderno de Saúde Pública**, v. 21, n. 6, p. 1884-1892, 2005.

GAGO-FERRERO, P.; MASTROIANNI, N.; DÍAZ-CRUZ, M.; BARCELÓ, D. Fully automated determination of nine ultraviolet filters and transformation products in natural waters and wastewaters by on-line solid phase extraction–liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1294, p. 106-116, 2013.

GARDINALI, P. R.; ZHAO, X. Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry (LC–APCI–MS). **Environmental Technology**, v. 28, p. 521-528, 2002.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação de interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. 190p. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

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

GÓMEZ, M. J., MARTÍNEZ BUENO, M. J., LACORTE, S., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., AGUERA, A. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. **Chemosphere**, v. 66, p. 993–1002, 2007.

HALLING-SORENSE, B.; NIELSEN, S. N.; LANZKI, P. F.; INGERSLEV, F.; LÜTZHOFT, H. C. H.; JORGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A review. **Chemosphere**, v. 26, n. 2, p. 357-393, 1998.

HANSCH, C. et al. Exploring QSAR – Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants, American Chemical Society, Washington, DC (HSDB/188), 1995.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, p. 5-17, 2002.

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants : chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. **Life Sciences**, v. 20, p. 337-342, 1977.

HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p.109-118, 1999.

HUNTCHA, S.; SINGER, H. P.; MCARDELL, C. S.; FRANK, C. E.; HOLLENDER, J. Multiresidue analysis of 88 polar organic micropollutants in ground, surface and wastewater using online mixed-bed multilayer solid-phase extraction coupled to high

performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1268, p. 74-83, 2012.

IDE, A. H.; CARDOSO, F. D.; SANTOS, M. M.; KRAMER, R. D.; MIZUKAWA, A.; AZEVEDO, J. C. R. Utilização da cafeína como indicador de contaminação por esgotos domésticos na bacia do Alto Iguaçu. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 18, n. 2, p. 201-211, 2013.

INMETRO; Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**; DOQ-CGCRE-008, março de 2003.

JJEMBA, P. K. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 63, p. 113–130, 2006.

JIANG, J.; ZHOU, Z.; SHARMA, V. K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 292-300, 2013.

JOBLING, S.; NOLAN, M.; TYLER, C. R.; BRIGHTY, G.; SUMPTER, J. P. Widespread sexual disruption in wild fish. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 2498–2506, 1998.

JORGENSEN, S. E.; HALLING-SORENSEN, B. Drugs in the environment. **Chemosphere**, v. 40, n. 7, p. 691-699, 2000.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. **Water Research**, v. 42, p. 3498-3518, 2008.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters, **Water Research**, v. 43, p. 363–380, 2009.

KEITH, L. H. Recent advances in the identification and analysis of organic pollutants in water. **Life Sciences**, v. 19, p. 1931-1936, 1976.

KRAMER, R. D. **Bacia hidrográfica do rio Iguaçu: caracterização física e química e determinação de diclofenaco, ibuprofeno e paracetamol**. 122p. Dissertação (Mestrado em Ciências) Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

KUMMERER, K. Pharmaceuticals in the Environment. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 35, p. 57, 2010.

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

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

LE-MINH, N.; KHAN, S. J.; DREWES, J. E.; STUETZ, R. M. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. **Water Research**, v. 44, p. 4295-4323, 2010.

LI, W.; MA, Y.; GUO, C.; HU, W.; LIU, K.; WANG, Y.; ZHU, T. Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant. **Water Research**, v. 41, p.3506-3512, 2007.

LIN, W.; CHEN, H.; DING, W. Determination of pharmaceutical residues in water by solid-phase extraction and large-volume on-line derivatization with gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1065, p. 279-285, 2005.

LIU, Y.; YING, G.; SHAREEF, A.; KOOKANA, R. S. Simultaneous determination of benzotriazoles and ultraviolet filters in ground water, effluent and biosolid samples using gas chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 5328-5335, 2011.

LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R. de; SOUZA, J. B. G. de; MOURA, J. A. de. Hormônios estrogênicos no ambiente e eficiência das tecnologias de tratamento para remoção em água e esgoto. **RBRH - Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. v. 13, n.4, p. 123-130, 2008.

LÓPEZ-SERNA R.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Occurrence and distribution of multi-class pharmaceuticals and their active metabolites and transformation products in the Ebro River basin (NE Spain). **Science of the Total Environment**, v. 440, p. 280-289, 2012.

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

MARTINDALE. **Martindale: The complete drug reference**. Pharmaceutical Press, London, 33^a ed, 1999.

MARQUES, C.R., ABRANTES, N., GONCALVES, F. Life-history traits of standard and autochthonous cladocerans. I. Acute and chronic effects of acetylsalicylic acid. **Environmental Toxicology**, v. 19, p. 518–526, 2004.

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

MIMEAULT, C., WOODHOUSE, A.J., MIAO, X.-S., METCALFE, C.D., MOON, T.W., TRUDEAU, V.L. The human lipid regulator, gemfibrozil bioconcentrates and reduces testosterone in the goldfish, *Carassius auratus*. **Aquatic Toxicology**, v. 73, p. 44–54, 2005.

MIGOWSKA, N.; CABAN, M.; STEPNOVSKI, P.; KUMIRSKA, J. Simultaneous analysis of non-steroidal anti-inflammatory drugs and estrogenic hormones in water and wastewater samples using gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography with electron capture detection. **Science of the Total Environment**, v. 441, p. 77-88, 2012.

MOLDOVAN, Z. Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. **Chemosphere**, v. 64, p. 1808-1807, 2006.

MOMPELAT, S.; BOT, B. L.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment International**, v. 35, p. 803-814, 2009.

NAHON, I. M. **Sistema de apoio à análise de outorga de lançamento de efluentes para a variável demanda bioquímica de oxigênio: estudo de caso da Bacia do Alto Iguaçu**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

NOVÁK, J.; ZLUTICKY, J.; KUBELKA, V.; MOSTECKY, J. Analysis of organics constituents present in drinking water. **Journal of Chromatography**, v. 76, p. 45-50, 1973.

OSAWA, R. A. **Determinação de fármacos anti-hipertensivos na bacia do Iguaçu**. 83p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

PARROTT, J. L.; BLUNT, B. R. Life-cycle exposure of fathead minnows (*Pimephales promelas*) to an ethinylestradiol concentration below 1 ng/L reduces egg fertilization success and desmasculinizes males, **Environmental Toxicology**, v. 20, p. 131–141, 2005.

PATROLECCO, L.; ADEMOLLO, N.; GRENNI, P.; TOLOMEI, A.; CARACCILO, A. B.; CAPRI, S. Simultaneous determination of human pharmaceuticals in water samples by solid phase extraction and HPLC with UV-fluorescence detection. **Microchemical Journal**, v. 107, p. 165-171, 2013.

PAWLOWSKI, S.; VAN AERLE, R.; TYLER, C. R.; BRAUNBECK, T. Effects of 17 β -ethinylestradiol in a fathead minnow (*Pimephales promelas*) gonadal recrudescence assay. **Ecotoxicology Environmental Safety**, v. 57, p. 330–345, 2004.

PELLER, K. A.; OPSAHL, S. P.; CHANTON, J. P. Tracking anthropogenic inputs using caffeine, indicator bacteria, and nutrients in rural freshwater and urban marine

systems. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 24. p. 7616-7622, 2006.

PEREZ, S.; BARCELO, D. Application of advanced MS techniques to analysis and identification of human and microbial metabolites of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 494-514, 2007

PETROVIC, M.; ELJARRAT, E.; ALDA, M. J. L.; BARCELO, D. Recent advances in the mass spectrometry analysis related to endocrine disrupting compounds in environmental samples. **Journal of Chromatography A**, v. 974, p. 23-51, 2002.

PORTO, M. F. A. ; MASINI, L. F. ; BRANDÃO, J. L. C. ; FERNANDES, C. S. **Bacias Críticas: Bases Técnicas para a definição de Metas Progressivas para seu Enquadramento e a Integração com os demais Instrumentos de Gestão**. Curitiba: UFPR – Departamento de Hidráulica e Saneamento, 2007.

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

RATOLA, N.; CINCINELLI, A.; ALVES, A.; ATHANASIOS, K. Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 239, p.1-18, 2012.

RENEW, J. E.; HUANG, C. Simultaneous determination of fluoroquinolone, sulfonamide, and trimethoprim antibiotics in wastewater using tandem solid phase extraction and liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1042, p. 113-121, 2004.

RODIL, R.; MOEDER, M. Development of a method for the determination of UV filters in water samples using stir bar sorptive extraction and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1179, p. 81-88, 2008.

RODIL, R.; QUINTANA, J. B.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; PRADA-RODRIGUEZ, D. Multi-residue analytical method for the determination of emerging pollutants in water by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 2958-2969, 2009.

SACHER, F.; LANGE, F. T.; BRAUCH, H.; BLANKENHORN, I. Pharmaceuticals in groundwaters: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. **Journal of Chromatography A**, v. 938, p. 199-210, 2001.

SANTANA, J. S. **Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal**. 118p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E.; CALLEJÓN, M. Simultaneous determination of pharmaceutically active compounds in wastewater samples by solid phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array and fluorescence detectors. **Analytica Chimica Acta**, v. 550, p. 116-122, 2005.

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

SCHLUMPF, M., COTTON, B., CONSCIENCE, M., HALLER, V., STEINMANN, B., LICHTENSTEIGER, W. In vitro and in vivo estrogenicity of UV screens. **Environmental Health Perspective**, v. 109, p. 239–244, 2001.

SCHREURS, R., LANSER, P., SEINEN, W., VAN DER BURQ, B. Estrogenic activity of filters determined by an in vitro reporter gene assay and an in vivo transgenic zebrafish assay. **Archives of Toxicology**, v. 76, p. 257–261, 2002.

SEILER, R. L.; ZAUGG, S. D.; THOMAS, J. M.; HOWCROFT, D. L. Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste water contamination in wells. **Ground Water**, v. 37, n. 3, p. 405-410, 1999.

SETTI, A. A.; LIMA, J. E. F. W.; CHAVES, A. G. de M.; PEREIRA, I. C. **Introdução ao Gerenciamento de Recursos Hídricos**. Agência Nacional de Energia Elétrica. Agencias Nacionais de Aguas, 3a ed., Brasília, 2001.

SODRÉ, F. F.; PESCARA, I. C.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 92-98, 2010.

STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; HENDERSON, A. K.; REISSMAN, D. B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. **Science of the Total Environment**, v. 329, p. 99-113, 2004.

STUART, M.; LAPWORTH, D.; CRANE, E.; HART, A. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 416, p.1-21, 2012.

STUMPF, M.; TERNES, T.; WILKEN, R. D.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 135-141, 1999.

SUDERHSA – Instituto das Águas do Paraná. Site <<http://www.aguasparana.pr.gov.br>>. Acesso em 13 mar 2013.

SUPELCO. **Guide to Solid Phase Extraction**, 1998.

THERMO ELECTRON CORPORATION. **HiPerTOC User's Guide Version 1.5.1**, 2005.

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

TERNES, T.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R. D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 81-90, 1999.

TERNES, T. A. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 20, n. 8, 2001.

TOGOLA, A.; BUDZINSKI, H. Analytical development for analysis of pharmaceuticals in water samples by SPE and GC-MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, p. 627-635, 2007.

TOGOLA, A.; BUDZINSKI, H. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1177, p. 150-158, 2008.

TOXNET, **Toxicology Data Network**. Site <toxnet.nlm.nih.gov>. Acesso em 13 mar 2013.

USEPA. **Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis**. Washington, 1997. Disponível em: <http://www.epa.gov> (acesso em julho de 2013).

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. **Science of the Total Environment**, v. 429, p. 123-155, 2012.

VERENITCH, S. S.; LOWE, C. J.; MAZUMDER, A. Determination of acidic drugs and caffeine in municipal wastewaters and receiving waters by gas chromatography–ion trap tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1116, p. 193-203, 2006.

WANG, C.; SHI, H.; ADANS, C. D.; GAMAGEDARA, S.; STAYTON, I.; TIMMONS, T.; MA, Y. Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Water Research**, v. 45, p. 1818-1828, 2011.

WANNMACHER, L.; BREDEMEIER, M. Antiinflamatórios não esteroides: uso indiscriminado de inibidores seletivos de ciclooxigenase-2. **Uso racional de medicamentos: temas selecionados**, v. 1, n. 2, 2004.

WEIGEL, S.; KALLENBORN, R.; HUHNERFUSS, H. Simultaneous solid-phase extraction of acidic, neutral and basic pharmaceuticals from aqueous samples at

ambient (neutral) pH and their determination by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1023, p. 183-195, 2004.

WEIGEL, S.; KUHLMANN, J.; HÜHNERFUSS, H. Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea. **The Science of the Total Environment**, v. 295, p. 131-141, 2002.

WODE, F.; REILICH, C.; VAN BAAR, P.; DÜNNBIER, U.; JEKEL, M.; REEMTSMA, T. Multiresidue analytical method for the simultaneous determination of 72 micropollutants in aqueous samples with ultra-high performance liquid chromatography–high resolution mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1270, p. 118-126, 2012.

ANEXO

Neste Anexo (Tabelas 23 a 29) encontram-se os resultados de todas as análises físicas e químicas realizadas nas amostras de água superficial coletadas no rio Iguaçu e em seus principais afluentes localizados na Região Metropolitana de Curitiba.

Tabela 23. Parâmetros físicos e químicos das amostras do rio Iguaçu na coleta realizada em jul/12

Jul/12	T H ₂ O (°C)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Condutividade (μS s ⁻²)	Turbidez (NTU)	ORP (mV)	TDS (mg L ⁻¹)	Resistividade (Ω m)	N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	P-PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	COD (mg L ⁻¹)
IG1	15.2	6.79	3.50	257	49.1	-28.9	0.158	0.0032	8.92±1.12	0.03±0.01	1.24±0.01	0.49±0.01	28.19±0.70
IG2	15.9	8.46	0.00	307	33.9	-130.0	0.185	0.0027	10.44±1.03	0.03±0.01	1.00±0.01	0.70±0.02	34.95±0.52
IG3	15.2	8.07	1.58	186	70.3	-96.3	0.114	0.0044	6.41±0.57	0.04±0.01	0.55±0.01	0.50±0.01	23.76±1.28
IG4	14.9	8.48	0.80	146	34.0	-96.1	0.091	0.0055	4.63±0.18	0.02±0.01	0.50±0.01	0.37±0.01	19.10±0.01
IG5	14.4	7.35	2.51	143	52.2	-100.0	0.090	0.0056	4.77±0.65	0.05±0.01	0.86±0.01	0.24±0.01	17.93±0.18
IG6	14.0	7.03	2.12	127	44.6	35.5	0.080	0.0062	3.74±0.24	0.05±0.01	0.62±0.01	0.16±0.01	17.06±0.22
IG7	14.5	7.28	4.31	110	62.1	54.0	0.069	0.0073	2.85±0.19	0.06±0.01	0.69±0.01	0.09±0.01	14.77±0.28
IG8	14.4	8.09	8.31	88	60.2	-74.9	0.055	0.0092	1.90±0.38	0.08±0.01	1.26±0.01	0.10±0.01	9.00±0.34
IG9	13.0	7.41	7.30	49	47.3	-63.0	0.032	0.0157	0.60±0.11	0.03±0.01	0.99±0.01	ND	5.13±0.02
IG10	11.7	8.58	8.47	10	53.2	-85.1	0.007	0.0750	0.08±0.01	0.01±0.01	0.58±0.01	ND	2.72±0.12
IG11	11.5	8.30	6.92	9	45.0	-106.6	0.006	0.0820	0.08±0.01	0.01±0.01	0.65±0.01	ND	5.95±0.05
IG12	11.7	8.80	8.47	9	58.8	-86.6	0.006	0.0810	0.07±0.01	0.01±0.01	0.66±0.01	ND	2.79±0.24
IG13	11.3	8.62	7.51	9	33.1	-66.7	0.006	0.0860	0.07±0.01	0.01±0.01	0.62±0.01	ND	2.72±0.09
IG14	17.3	7.34	8.13	3	-	-17.3	0.002	0.2800	ND	ND	0.32±0.01	ND	2.03±0.16
IG15	17.7	7.51	8.06	3	3.8	-29.2	0.020	0.3100	ND	ND	0.37±0.01	ND	1.74±0.20
IG16	17.1	9.27	10.10	2	7.3	-29.1	0.001	0.4300	ND	ND	0.34±0.01	ND	2.16±0.22

*ND = não detectado

Tabela 24. Parâmetros físicos e químicos das amostras do rio Iguçu na coleta realizada em nov/12

Nov/12	T H ₂ O (°C)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Condutividade (μS s ⁻²)	Turbidez (NTU)	ORP (mV)	TDS (mg L ⁻¹)	Resistividade (Ω m)	N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	P-PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	COD (mg L ⁻¹)
IG1	21.5	7.51	2.50	354	48.4	19.7	0.189	0.0026	9.23±0.16	0.06±0.01	0.57±0.02	1.51±0.04	13.01
IG2	21.0	7.46	0.00	363	45.9	-91.0	0.196	0.0026	8.73±0.83	0.03±0.01	0.21±0.01	1.33±0.02	16.56
IG3	20.5	7.77	0.75	199	48.3	-25.7	0.109	0.0046	10.40±0.16	0.04±0.01	0.51±0.01	0.55±0.01	11.47
IG4	21.0	7.30	0.00	178	46.6	-25.3	0.096	0.0052	7.65±1.94	0.03±0.01	0.30±0.01	0.55±0.01	10.2
IG5	21.2	7.46	0.00	242	60.3	-67.7	0.131	0.0038	10.72±1.48	0.03±0.01	0.22±0.01	0.63±0.01	11.45
IG6	21.7	7.32	0.00	-	71.3	-108.5	0.144	0.0034	13.80±1.50	0.03±0.01	0.24±0.01	1.44±0.02	10.83
IG7	23.2	7.94	0.73	279	18.6	24.6	0.145	0.0034	6.46±0.24	0.05±0.01	0.47±0.01	0.53±0.01	13.51
IG8	24.1	7.70	6.07	218	30.1	68.0	0.111	0.0450	2.82±0.05	0.58±0.01	7.29±0.01	0.29±0.01	9.02
IG9	23.9	7.13	6.50	74	81.1	12.2	0.038	0.0131	0.13±0.02	0.03±0.01	3.14±0.02	0.06±0.01	3.92
IG10	24.5	7.19	4.16	43	51.7	129.8	0.022	0.0235	0.24±0.01	0.01±0.01	1.86±0.01	0.09±0.01	6.46
IG11	24.4	7.49	5.40	40	35.1	104.2	0.020	0.0244	0.27±0.02	0.01±0.01	1.78±0.01	0.09±0.02	9.96
IG12	25.5	6.87	5.19	38	41.7	13.0	0.019	0.0258	0.07±0.01	0.01±0.01	1.77±0.01	0.10±0.01	7.35
IG13	24.8	6.72	4.48	53	39.4	268.7	0.027	0.0187	0.09±0.02	0.01±0.01	1.65±0.01	0.13±0.05	5.25
IG14	21.6	7.02	5.02	8	10.0	56.8	0.004	0.1230	ND	ND	0.28±0.02	0.01±0.01	7.11
IG15	22.6	7.26	5.88	11	5.6	6.3	0.006	0.0860	ND	ND	0.26±0.02	ND	9.48
IG16	25.4	7.60	8.40	17	13.9	70.6	0.009	0.0580	ND	ND	0.20±0.01	ND	1.26

*ND = não detectado

Tabela 25. Parâmetros físicos e químicos das amostras do rio Iguaçu na coleta realizada em fev/13

Fev/13	T (°C)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Condutividade (μS s ⁻²)	Turbidez (NTU)	ORP (mV)	TDS (mg L ⁻¹)	Resistividade (Ω m)	N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	P-PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	COD (mg L ⁻¹)
IG1	24.1	7.05	5.16	156	180.0	204.0	0.101	-	0.59±0.02	0.16±0.01	3.76±0.10	0.20±0.01	6.76±0.53
IG2	25.5	7.01	3.06	267	115.0	171.0	0.174	-	1.34±0.04	0.22±0.01	7.42±0.04	0.30±0.01	7.32±0.22
IG3	24.8	7.37	1.43	105	78.0	37.5	0.053	0.0095	0.54±0.03	0.12±0.01	2.58±0.07	0.12±0.01	7.96±0.22
IG4	24.4	7.42	1.74	98	84.6	40.0	0.050	0.0101	0.51±0.03	0.11±0.01	1.91±0.02	0.15±0.01	9.28±0.10
IG5	23.8	7.78	0.65	112	106.0	6.8	0.057	0.0087	0.68±0.10	0.13±0.01	2.09±0.08	0.17±0.01	9.17±0.26
IG6	24.6	7.50	0.79	125	118.0	25.2	0.063	0.0080	0.69±0.07	0.13±0.01	2.35±0.02	0.17±0.03	8.21±0.01
IG7	24.3	7.81	1.95	114	81.4	23.9	0.058	0.0086	0.50±0.03	0.12±0.01	1.68±0.01	0.14±0.01	7.39±0.07
IG8	24.0	8.22	6.66	78	172.0	62.8	0.400	0.0127	0.68±0.10	0.19±0.01	3.67±0.10	0.16±0.01	5.42±0.18
IG9	23.0	8.25	4.59	53	107.0	49.8	0.028	0.0181	0.15±0.01	0.08±0.01	2.17±0.03	0.09±0.01	7.48±0.10
IG10	23.4	7.84	5.45	34	96.9	46.2	0.017	0.0289	0.13±0.01	0.07±0.01	1.41±0.02	0.06±0.01	-
IG11	23.3	7.36	4.90	33	93.9	-	-	0.0303	0.14±0.01	0.07±0.01	1.50±0.01	0.06±0.01	26.07±1.18
IG12	23.3	-	5.77	44	92.8	66.9	0.023	0.0216	0.17±0.01	0.08±0.01	1.41±0.03	0.07±0.01	7.66±0.34
IG13	23.3	8.35	5.21	21	90.8	81.5	0.012	0.0424	0.17±0.01	0.07±0.01	1.21±0.02	0.08±0.01	15.14±0.55
IG14	25.8	7.28	5.24	18	77.2	154.6	0.009	0.0561	0.07±0.01	0.01±0.01	1.10±0.02	ND	7.03±0.30
IG15	25.2	7.67	5.59	17	14.3	23.4	0.008	0.0361	0.09±0.01	0.01±0.01	1.15±0.02	ND	4.48±0.13
IG16	25.5	7.68	8.93	12	17.8	0.9	0.006	0.0860	0.15±0.01	0.01±0.01	1.40±0.02	ND	6.04±0.16

*ND = não detectado

Tabela 26. Parâmetros físicos e químicos das amostras do rio Iguçu na coleta realizada em set/13

Set/13	T H ₂ O (°C)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Condutividade (μS s ⁻²)	Turbidez (NTU)	ORP (mV)	TDS (mg L ⁻¹)	Resistividade (Ω m)	N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	P-PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	COD (mg L ⁻¹)
IG1	16.1	6.94	2.20	382	43.8	99.5	0.230	0.0022	18.45±0.48	0.10±0.01	0.98±0.10	0.73±0.01	20.94
IG2	16.6	7.03	0.12	445	44.2	96.1	0.270	0.0019	20.92±1.45	0.08±0.01	0.71±0.03	0.90±0.02	22.34
IG3	16.0	7.70	1.43	374	59.8	98.3	0.220	0.0023	14.92±1.64	0.05±0.01	0.34±0.03	0.95±0.03	20.26
IG4	16.5	6.87	1.45	348	46.2	96.5	0.210	0.0024	17.92±2.11	0.04±0.01	0.27±0.07	0.96±0.01	18.06
IG5	16.2	7.08	0.00	373	37.9	101.8	0.220	0.0022	15.07±1.65	0.06±0.01	0.52±0.04	0.67±0.02	19.87
IG6	15.8	7.00	0.00	315	33.1	93.0	0.190	0.0026	12.50±1.80	0.04±0.01	0.32±0.06	0.62±0.01	15.82
IG7	15.6	7.14	0.20	233	58.4	99.7	0.140	0.0030	8.03±0.68	0.04±0.01	0.47±0.04	0.43±0.01	15.57

Tabela 27. Parâmetros físicos e químicos das amostras da RMC na coleta realizada em nov/12

Nov/12	T H ₂ O (°C)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Condutividade (μS s ⁻²)	Turbidez (NTU)	ORP (mV)	TDS (mg L ⁻¹)	Resistividade (Ω m)	N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	P-PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)
IR1	20.9	4.57	2.56	170	56.4	52.9	0.092	0.0054	4.26±0.19	0.06±0.01	0.65±0.01	0.53±0.05
PA1	16.3	9.12	6.89	126	24.3	40.1	0.076	0.0066	0.23±0.01	0.02±0.01	1.15±0.01	0.02±0.01
PA2	17.7	8.68	2.90	204	19.5	17.9	0.180	0.0042	7.30±0.24	0.12±0.01	1.13±0.03	0.45±0.04
PA3	18.8	8.04	3.40	228	23.6	49.5	0.129	0.0039	6.25±0.13	0.09±0.01	0.68±0.01	0.79±0.02
AT1	18.4	6.81	4.40	491	63.7	-155.1	0.280	0.0018	0.36±0.01	0.14±0.01	4.43±0.02	0.26±0.01
AT2	16.4	8.68	4.57	192	46.7	51.3	0.115	0.0043	3.54±0.23	0.27±0.01	3.68±0.02	0.64±0.01
AT3	17.6	8.00	1.45	230	16.9	27	0.133	0.0037	4.50±0.05	0.12±0.01	1.28±0.01	0.77±0.02
AT4	21.0	8.29	3.20	259	16.7	26	0.140	0.0036	23.07±0.60	0.06±0.01	0.27±0.01	3.02±0.06
BL1	18.1	8.55	2.65	194	30.4	31.1	0.112	0.0045	3.27±0.20	0.18±0.01	2.46±0.02	0.27±0.01
BL2	21.5	8.76	0.00	437	77.6	-174.7	0.234	0.0021	16.48±0.86	0.09±0.01	0.54±0.01	2.06±0.08
BL3	21.4	7.95	0.10	298	32.6	-56.4	0.160	0.0031	10.94±0.65	0.06±0.01	0.32±0.01	1.11±0.03
BA1	19.8	7.82	3.20	231	28.3	64.3	0.128	0.0039	2.74±0.16	0.33±0.01	4.28±0.05	0.16±0.01
BA2	19.9	8.01	2.60	285	31.2	-68.3	0.158	0.0032	10.92±0.87	0.29±0.01	3.35±0.05	0.82±0.01
BA3	19.1	8.25	0.98	275	20.7	23.1	0.153	0.0030	10.50±0.61	0.20±0.01	1.93±0.01	0.64±0.01

Tabela 28. Parâmetros físicos e químicos das amostras da RMC na coleta realizada em fev/13

Fev/13	T H ₂ O (°C)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Condutividade (μS s ⁻²)	Turbidez (NTU)	ORP (mV)	TDS (mg L ⁻¹)	Resistividade (Ω m)	N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	P-PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)
IR1	22.2	7.12	4.90	108	202	214	0.085	-	0.48±0.03	0.10±0.01	2.60±0.14	0.14±0.01
PA1	21.6	7.06	7.09	151	132	221	0.098	-	0.11±0.01	0.09±0.01	1.59±0.30	0.09±0.01
PA2	21.5	6.05	6.25	135	193	236	0.088	-	0.32±0.01	0.14±0.01	2.39±0.07	0.14±0.01
PA3	23.3	7.09	6.13	133	190	232	0.087	-	0.43±0.01	0.15±0.01	2.80±0.06	0.11±0.01
AT1	21.7	8.19	5.83	246	57	22.6	0.130	0.0038	0.41±0.06	0.18±0.01	4.40±0.81	0.20±0.03
AT2	21.9	6.05	5.19	267	335	268	0.173	-	1.33±0.15	0.24±0.01	6.79±0.07	0.22±0.03
AT3	23.7	7.05	2.30	156	224	224	0.162	-	0.86±0.08	0.28±0.01	10.14±0.06	0.24±0.03
AT4	23.2	7.39	2.40	453	68.9	-112.3	0.234	0.0021	8.74±0.29	0.08±0.01	0.61±0.04	0.36±0.01
BL1	23.8	8.32	4.21	226	55.5	-28	0.115	0.0043	2.00±0.19	0.38±0.01	6.29±0.13	0.34±0.02
BL2	27.8	7.04	0.48	247	54	175	0.246	-	13.99±0.74	0.34±0.01	0.48±0.04	0.62±0.01
BL3	25.7	7.00	5.15	272	11.5	176	0.174	-	5.74±0.48	0.29±0.01	5.33±0.10	0.17±0.01
BA1	20.9	7.51	3.67	197	615	-15.3	0.110	0.0047	0.56±0.01	0.17±0.01	-	0.02±0.01
BA2	21.6	7.62	4.26	232	478	-17.4	0.120	0.0049	4.71±0.14	0.22±0.01	-	0.09±0.01
BA3	23.9	8.32	2.32	299	105	-42	0.153	0.0033	4.00±0.14	0.30±0.01	5.33±0.12	0.11±0.02

Tabela 29. Parâmetros físicos e químicos das amostras da RMC na coleta realizada em set/13

Set/13	T H ₂ O (°C)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Condutividade (μS s ⁻²)	Turbidez (NTU)	ORP (mV)	TDS (mg L ⁻¹)	Resistividade (Ω m)	N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	P-PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	COD (mg L ⁻¹)
IR1	15.3	7.22	3.34	267	21.4	96.5	0.160	0.0031	6.24±0.99	0.12±0.01	0.92±0.05	0.31±0.01	17.64
PA1	13.6	7.68	6.72	162	12.1	117.1	0.100	0.0048	0.62±0.01	0.03±0.01	0.89±0.02	0.06±0.01	15.84
PA2	14.4	7.38	4.41	233	13.1	103.5	0.150	0.0034	4.02±0.07	0.10±0.01	0.97±0.13	0.22±0.01	17.96
PA3	15.5	7.12	5.80	107	10.4	94.3	0.070	0.0076	1.79±0.14	0.01±0.01	0.27±0.02	0.04±0.01	11.29
AT1	14.1	7.54	4.30	293	32.4	103.7	0.190	0.0027	1.10±0.04	0.15±0.01	3.39±0.79	0.10±0.01	8.30
AT2	14.7	7.45	4.03	338	19.6	106.7	0.210	0.0024	11.98±0.04	0.15±0.01	2.13±0.17	0.52±0.01	18.40
AT3	16.5	7.31	2.61	336	18.2	99.8	0.200	0.0025	7.56±0.41	0.15±0.01	1.64±0.03	0.46±0.01	20.19
AT4	17.8	6.63	4.10	809	124	87.1	0.470	0.0011	68.84±6.80	0.07±0.01	0.55±0.03	4.18±0.10	30.71
BL1	15.1	7.25	4.83	238	21	71.3	0.170	0.0034	3.13±0.13	0.25±0.01	3.38±0.51	0.08±0.01	4.74
BL2	14.9	7.19	0.63	329	20.6	94.7	0.200	0.0025	12.01±0.63	0.23±0.01	1.67±0.02	0.87±0.02	10.62
BL3	16.2	7.09	2.63	436	30.9	95.8	0.260	0.0020	17.62±1.37	0.08±0.01	0.75±0.03	1.01±0.02	6.40
BA1	15.8	7.79	6.48	289	53.3	177.5	0.180	0.0028	1.40±0.01	0.14±0.01	1.18±0.01	0.14±0.01	3.97
BA2	16.2	7.36	3.81	395	49.4	48.5	0.240	0.0021	9.39±0.03	0.11±0.01	0.87±0.01	0.93±0.13	3.94
BA3	16.7	7.35	2.74	367	26.4	33.4	0.220	0.0023	6.13±0.14	0.17±0.01	1.30±0.01	0.44±0.15	3.23